

HVG-Mitteilung Nr. 2088

Untersuchungsergebnisse zur Hg-Bestimmung in Glas

L. Meckel, Schott, Mainz, R. Ullmann, Osram, München

Bericht aus dem Unterausschuss Glasanalyse des FA I der DGG

Quecksilber zählt selbst in Spurenkonzentrationen unzweifelhaft zu den toxischen Elementen, folglich gibt es verschiedene Gesetze und Verordnungen, die quasi die ‚Abwesenheit‘ von Quecksilber und seinen Verbindungen zwingend vorschreiben – so auch in der ‚Packaging-Order‘ - die in Verpackungsmaterialien, und somit auch in Glasflaschen, eine Höchstgrenze an Schwermetall-Konzentrationen (z.B.: Pb, Cr(VI), Hg, Cd) vorschreibt. Jeder Glasfachmann weiß, dass im Glas unter ‚normalen‘ Umständen wegen des hohen Dampfdruckes kein Quecksilber vorhanden sein kann – aber der Glas-Analytiker hat die Pflicht, dies auch eindeutig nachzuweisen.

Aus dem Umweltbereich, vor allem für die Abwasseruntersuchungen, sind einige sehr empfindliche Methoden bekannt, so z.B. die Kaltdampf-AAS und auch die Heiß-extraktions-AAS mit ihren Nachweisempfindlichkeiten bis in den unteren µg/kg-Bereich. Diese Methoden können aber nicht ungeprüft für die Analyse von Hg in Gläsern eingesetzt werden. Es sind dazu die speziellen Aufschlussverfahren sowie die Austreibung des Quecksilbers bei der Heißextraktion auf Verlustfreiheit bzw. Vollständigkeit zu überprüfen. Interessant ist auch die Prüfung der Möglichkeiten, Hg mit instrumentellen Feststoff-Methoden, z.B. der XRF, innerhalb der üblichen Routineanalysen in diesen Konzentrationsbereichen mit zu erfassen. Der Unterausschuss Glasanalyse im FA I der DGG hat deshalb einen Ringversuch zur Hg-Bestimmung in Glas durchgeführt, dessen Ergebnisse hier vorgestellt werden.

Versuchsmaterial war ein unbehandeltes Recycling-Glas aus ausgebrannten Leuchtstofflampen mit oberflächennahem bzw. anhaftendem Hg. Gläser mit zertifizierten Hg-Konzentrationen sind nicht bekannt. Aus dem TC2 der ICG lag ein Vergleichsglas vor, in das mit großem Aufwand Hg eingeschmolzen werden konnte. Zugelassen waren alle hausinternen Verfahren - folgende wurden von den beteiligten Laboratorien eingesetzt:

1. Bestimmung mit der Kaltdampf-AAS nach einem oxidierenden Aufschluss (Zusatz von Dichromat) mit Flusssäure/Perchlorsäure in geschlossenen Gefäßen bei 100 °C, Reduktion der Hg-Ionen in der Aufschlusslösung mit Sn(II)-Chlorid-Lösung oder Borhydrid-Lösung zu elementarem Hg, Austreiben des Hg aus der Probelösung mit Inert-Gas und Anreicherung an einem Gold-Netz [6]. Thermische Freisetzung des angereicherten Quecksilbers und Überführung in eine Messzelle des Atom-Absorptions-Spektrometers, Bestimmung mittels AAS bei einer spezifischen Wellenlänge von 253,7 nm gegen Blindwert- und Kalibrierlösungen bekannten Gehaltes [1, 2]. Als Nachweisgrenze wurden 0,1 mg Hg/kg Glas ermittelt.
2. Extraktion des Quecksilbers aus dem Feststoff (ohne chemischen Aufschluss) bei ca. 750°C in einem Ni-Schiffchen im Sauerstoff-Strom, Anreicherung des Hg aus dem Gasstrom an einem Goldnetz und anschließende Überführung in die AAS-Messzelle [3].

3. Bestimmung des Hg-Gehaltes aus einer Glas-Aufschlusslösung (Flusssäure, Salpetersäure, Salzsäure) mittels ICP-OES (Plasma-Emission-Spektrometrie) gegen entsprechende Blindwert- und Kalibrierlösungen. Die Nachweisgrenze wird mit 7 mg Hg/kg Glas angegeben.
4. Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)
Es wurde versucht, die Nachweisempfindlichkeit mittels Standardaddition zu verbessern.
5. Totalreflexions-XRF (TXRF)
Dabei wird die feingemahlene Probe mit Triton-Lösung und einem internen Standard (Selen-Lösung) suspendiert und die Suspension auf einem Quarzglassträger im Exsikkator aufgetrocknet und mit der Totalreflexions-XRF gemessen [4]. Als Nachweisgrenze wurden mit dieser Methode 0,20 mg/kg Hg ermittelt.

Folgende Laboratorien haben an dem Ringversuch teilgenommen:

HVG/DGG, Offenbach

LECO, Mönchengladbach

OSRAM GmbH, München

PANalytical, Hamburg

Röntec GmbH, Berlin

SCHOTT AG, Mainz

Zentrum für Glas- und Umweltanalytik, Unterpörlitz

Nach dem Abschluss und der Auswertung des Ringversuches wurden die in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse erzielt. \bar{x}_i bedeutet den Mittelwert, s_i die Labor-Standardabweichung, n die Anzahl der Bestimmungen der einzelnen Laboratorien. Labor 1 wurde nicht in die Berechnung des Gesamt-Mittelwertes \bar{X} und die Gesamt-Standardabweichung S einbezogen. Die unter der Rubrik ‚Methode‘ angegebenen Nummern entsprechen denen in der Kurzbeschreibung der oben aufgeführten Methoden.

Auf den ersten Blick sind damit, mit Ausnahme der XRF, alle aufgeführten Methoden zur Hg-Bestimmung in Glas geeignet. Bei der Untersuchung des TC2-Glases (mit ‚eingebundenem‘ Hg) gibt es allerdings mit der Feststoff-Heißextraktions-AAS deutliche Minderbefunde gegenüber den nasschemischen Methoden.

Ergebnisse Ringversuch UA-Glasanalyse				
Hg-Bestimmung in Glas aus Leuchtstofflampen				
Labor	Hg [mg/kg]			
Lfd. Nr.	X_i	Si	n	Methode
1	12*			4
2	2,6			3
3	2,8	0,3	10	2
4	2,9	0,3	7	1
4	2,2			2
5	2,4	0,12		1
6	2,5	0,073	6	1
7	2,2	0,3		5
X	2,5 mg/kg Hg (ohne Labor 1)			
S	0,28			

Tabelle 1: Ergebnisse Hg-Ringversuch. * wurde nicht in die Berechnung des Gesamtmittelwertes X und der Gesamtstandardabweichung S einbezogen.

Während in dem internationalen Ringversuch in diesem Glas 1,1 mg/kg (ppm) gefunden wurde (in diesem Glas lag der Anteil von in HNO_3 löslichem Hg nur bei ca. 10%, dagegen in dem Recycling-Glas bei ca. 80%), war die Heißextraktion offenbar nicht vollständig, so dass mit dieser schnellen (ca. 5 min) Methode in diesem Glas nur 0,48 mg/kg gemessen werden konnten [5]. Die Pyrolysetemperatur von 750 °C reicht nicht aus, um das Quecksilber vollständig aus dem Glas-Netzwerk freizusetzen. Auch der Zusatz von Modifier war bisher wenig erfolgreich. Abhilfe könnte ein Reaktionsofen mit höheren Temperaturen schaffen.

Fazit: In der alltäglichen Routineanalytik ist die Hg-Bestimmung in Gläsern mit den chemischen Methoden nach Aufschluss und Messung mit der Kaltdampf-AAS mit ausreichender Präzision und Empfindlichkeit möglich. Die Überprüfung der Einhaltung der Packaging-Order kann auch mit der ICP-OES erfolgen – wobei der untere Anwendungsbereich der ICP-OES für die ‚extreme‘ Spurenbestimmung von Hg bekanntermaßen nicht ausreicht. (Mit der ICP-MS oder anderen Kopplungstechniken werden allerdings wesentlich niedrigere Nachweisgrenzen erzielt).

Literatur

- [1] E. Guadagnino et. al.: A collaborative study for the determination of mercury in glass packaging by cold vapour atomic sorption spectrometry (A report of TC2 "Chemical Durability and Analysis)
- [2] Arbeitsanweisung SCHOTT AG: Bestimmung von Hg in Glas
- [3] LECO: Mercury Analyzer AMA 254
- [4] H. Stosnach, Röntec: Persönliche Notiz
- [5] R. Eiden, SCHOTT AG: Laborinterne Notiz
- [6] P. Elmer: Flow Injection Mercury Analyzer FIMS/FIAS 400 (Bestimmung ohne Anreicherung an Goldnetz mit verlängerter Küvette und starker Hg-Linienquelle möglich)