

Möglichkeiten und Grenzen der  
HPLC-ICP-MS Kopplung  
für die Analyse von Monomethylquecksilber  
in Sedimenten

---

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES EINES DOKTORS

DER NATURWISSENSCHAFTEN

– DR.RER.NAT.–

VORGELEGT VON CLAUDIA HELLMANN (GEB. KOWALCZYK)

GEBOREN

IN RECKLINGHAUSEN

ANGEWANDTE ANALYTISCHE CHEMIE

FAKULTÄT CHEMIE DER UNIVERSITÄT DUISBURG-ESSEN

CAMPUS ESSEN

# DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT  
DUISBURG  
ESSEN

*Offen im Denken*

ub

universitäts  
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

**DOI:** 10.17185/duepublico/78107

**URN:** urn:nbn:de:hbz:465-20230425-075126-9

Alle Rechte vorbehalten.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2015 bis November 2022 im Arbeitskreis von Prof. Dr. O. J. Schmitz in der Angewandten Analytischen Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 16.03.2023

Gutachter: Prof. Dr. Oliver. J. Schmitz  
PD Dr. Ursula Telgheder

Vorsitzender: Prof. Dr. Georg Jansen

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Möglichkeiten und Grenzen der HPLC-ICP-MS Kopplung für die Analyse von Monomethylquecksilber in Sedimenten“

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe sowie alle Stellen, die wörtlich oder inhaltlich übernommen wurden, als solche gekennzeichnet sind. Des Weiteren versichere ich, dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, 03.11.2022

---

Claudia Hellmann

## Danksagung

Danken möchte ich in erster Linie Herrn Prof. Dr. Oliver J. Schmitz für die Betreuung und hilfreiche Unterstützung während der Promotion sowie die Möglichkeit, meine Arbeit innerhalb eines hochwertig ausgestatteten Labors durchführen zu können.

Einen weiteren Dank richte ich an PD Dr. Ursula Telgheder für die durchgehend schöne Zusammenarbeit und die Übernahme des Koreferates.

An dieser Stelle möchte ich mich zunächst bei allen bedanken, die mich während meiner Promotion, insbesondere während der Praxisphase und bei der Anfertigung der Dissertation unterstützt und motiviert haben. Dabei danke ich vor allem dem gesamten Arbeitskreis der AAC für die schöne gemeinsame Zeit und den vielen inspirierenden Gesprächen. Besonders danken möchte ich meinen Bürokollegen Amela, Christian, Julia, Timo, Lidia sowie Martin. Was wäre eine Promotion ohne wundervolle Kollegen. In diesem Zusammenhang möchte ich mich besonders bei Julia und Lidia für die fachliche Unterstützung beim Einbau und Verwenden des Schaltventils bedanken. Ein weiterer Dank gebührt Christian Lipok sowie Florian Metzelder, die mir die Grundlagen zum Packen von Säulen nähergebracht und mir wertvolle Empfehlungen gegeben haben.

Weiterhin danke ich den zahlreichen helfenden Händen Jenny, Miriam, Jule, Gina, Paul, Kristina und Richel, die mit ihrer Hilfe einen besonderen Beitrag zu meiner Arbeit geleistet haben.

Ein besonderer Dank gilt der Bundesanstalt für Gewässerkunde in Koblenz für die finanzielle Unterstützung während des Projektes und dem interessanten Blick hinter die Kulissen.

Ein weiterer Dank geht an den Arbeitskreis TESLA von Prof. Feldmann am Kings College der University of Aberdeen, welche mir einen wertvollen Einblick in deren Arbeit sowie hilfreichen Anregungen für meine Arbeit gegeben haben.

Weiterhin danke ich Agilent für die Bereitstellung der Messsysteme und die hilfreiche Einweisung durch Karsten Husemann sowie Hermann Benoelken.

Danken möchte ich darüber hinaus Prof. Dr. Steffen Witzleben von der Hochschule

Bonn-Rhein-Sieg für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Ich danke besonders meiner Familie, die mich immer unterstützt und stetig motiviert hat, meinen Weg weiterzugehen. Meine letzten Worte widme ich meinem Ehemann. Ich danke dir für deine unendliche Geduld und Unterstützung. Besonders in den fordernden Momenten hast du mir unaufhörlich den Rücken gestärkt.

Für meinen Ehemann



*Hindernisse und Schwierigkeiten sind Stufen, auf denen wir in die Höhe steigen.*

*– Friedrich Nietzsche –*

## Abstract

The speciation of mercury in sediments is a topic that has occupied analysts since the environmental disaster in Minamata. Not least due to the threat of climate change, mercury is still of great importance, which makes speciation indispensable for the assessment of the state of the environment. Speciation can be divided into several sections, which are defined by sample storage, extraction, enrichment, measurement methodology and quality control. It could be shown that each step for the analysis of monomethylmercury in sediments has to be considered critically and can decide about the success of speciation. This thesis dealt with the possibilities and limitations of HPLC-ICP-MS as a coupling technique for the analysis of monomethylmercury in sediments. Due to the absence of the need for derivatization and the enormous variety of separation methods, HPLC has many advantages and, in combination with the special properties of ICP-MS, forms a powerful coupling technique. Thiol compounds, which include L-cysteine, 2-mercaptoethanol and APDC, are common substances that are used frequently in the speciation of mercury. It has been shown that thiol compounds have a special position in the analysis of monomethylmercury and their specific choice can make quantification easier or more difficult. The extraction of sediments is a particularly critical step in the analysis of mercury species, especially monomethylmercury.

This is due to the fact that the monomethylmercury concentration is only 0.1 - 1 % of the total mercury content, so sediments must be treated with special care. In the present work, some methods used in the literature have been listed and critically discussed. For the extraction of sediments mainly acidic, alkaline or distillative methods are used. However, acid extraction is the most common method and is used in different variations. Based on the methods collected, three were determined for comparison. The methods included selective and non-selective approaches, but it could be shown that selective extractions including dichloromethane led to significantly better results. With these, recoveries between 82 and 94 % could be achieved and contamination of the measuring system could be minimized. As already mentioned, the concentration of monomethylmercury in sediments is extremely low, which makes a suitable enrichment method after extraction necessary. Based on this, a preconcentration column based on thiol silica and thioureasilica was manufactured and initially connected offline to the measuring system. A review of the preconcentration method resulted in a quantification

limit of 22 ng/L for monomethylmercury. In order to enable a measuring method that was as automated as possible, an online enrichment method was subsequently developed, optimized and checked with suitable reference material. For the analysis of the reference material ERM-CC580 by means of Online-SPE-HPLC-ICP-MS recoveries between 82 and 101 % could be achieved. Based on the results obtained, it could thus be shown that the developed online enrichment method in combination with HPLC-ICP-MS is suitable for the analysis of monomethylmercury in sediments and leads to satisfactory recoveries. The analysis by HPLC-CV-AFS is another common technique for the speciation of mercury. Based on the analysis of suitable reference material, recoveries between 91 and 96 % could be determined. In view of the results, it can therefore be concluded that the coupling technique corresponds to a powerful alternative for the analysis of monomethylmercury in sediments.

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b> Biochemischer Zyklus von Quecksilber (übernommen und angepasst von [29, 30] ), reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature .....	4
<b>Abbildung 2:</b> Analytisches Interesse an der jeweiligen Matrix während der letzten Jahre (übernommen und angepasst von [34], [30]), reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature .....	5
<b>Abbildung 3:</b> Aufbau eines herkömmlichen ICP-MS-Systems (übernommen und angepasst mit Genehmigung von Agilent Technologies).....	6
<b>Abbildung 4:</b> Aufbau einer Kopplung zwischen HPLC und ICP-MS (übernommen mit Genehmigung von Agilent Technologies).....	12
<b>Abbildung 5:</b> Fraktionierung von Quecksilberspezies (übernommen von [236], [30]), reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature .....	15
<b>Abbildung 6:</b> Mögliche Sequenz einer Extraktion von Quecksilberspezies (übernommen von [215], [30]), reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature	19
<b>Abbildung 7:</b> EIC (m/z 202) eines Mixstandards mit einer Konzentration von 50 µg/L, analysiert ohne Anreicherung mit 1) Hg <sup>2+</sup> und 2) CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> .....	31
<b>Abbildung 8:</b> EIC (m/z 202) einer Probe (Referenzmaterial ERM-CC580) extrahiert nach [212] und analysiert ohne Anreicherung. Ermittelte Konzentration von 9,24 mg/L für 1) Hg <sup>2+</sup> und 5,25 µg/L für 2) CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> . .....	31
<b>Abbildung 9:</b> EIC (m/z 202) eines Mixstandards (10 µg/L ≅ 0,2 µg on column, angesäuert) analysiert ohne Anreicherung mit der Messmethode 2-Mercaptoethanol (Tabelle 6). Mit 1) CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> und 2) Hg <sup>2+</sup> .....	34
<b>Abbildung 10:</b> EIC (m/z 202) einer Realprobe extrahiert mit der selektiven Extraktion nach Nevado et al. [329] (siehe Tabelle 19 im Anhang). Analysiert ohne Anreicherung mit der Messmethode 2-Mercaptoethanol (Tabelle 6). Mit 1) CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> und 2) Hg <sup>2+</sup> ...	34
<b>Abbildung 11:</b> EIC (m/z 202) eines Mixstandards (10 µg/L ≅ 0,2 µg on column, angesäuert) analysiert ohne Anreicherung mit der Messmethode APDC (Tabelle 6). Mit 1) CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> und 2) Hg <sup>2+</sup> .....	34
<b>Abbildung 12:</b> EIC (m/z 202) einer Realprobe extrahiert mit der selektiven Extraktion nach Le Roux et al. [330] (siehe Abschnitt 5.5.2). Analysiert ohne Anreicherung mit der Messmethode APDC (Tabelle 6). Mit 1) CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> und 2) Hg <sup>2+</sup> . .....	34
<b>Abbildung 13:</b> Aufbau der Anreicherungssäule und Darstellung der Flussrichtung (schwarze Pfeile).....	38

<b>Abbildung 14:</b> Einbau der Anreicherungssäule in das Messsystem .....	39
<b>Abbildung 15:</b> EIC (m/z 202) des Blindwertes von angereichertem Reinstwasser (angesäuert mit HCl, pH 2-3).....	39
<b>Abbildung 16:</b> EIC (m/z 202) eines angereicherten Mixstandards (angesäuert mit HCl, pH 2-3) 10 ng/L $\pm$ 0,1 ng on column) mit 1) CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> und 2) Hg <sup>2+</sup> .....	40
<b>Abbildung 17:</b> EIC (m/z 202) von Probe 1 (selektive Extraktion mit anschließender Anreicherung von ERM-CC580 nach Brombach et al. [212]), mit 1) CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> und 2) Hg <sup>2+</sup> , 92 % Wiederfindung für CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> . .....	43
<b>Abbildung 18:</b> EIC (m/z 202) von Probe 2 (selektive Extraktion mit anschließender Anreicherung von ERM-CC580 nach Brombach et al. [212]), mit 1) CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> und 2) Hg <sup>2+</sup> , 92 % Wiederfindung für CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> . .....	43
<b>Abbildung 19:</b> EIC (m/z 202) von Probe 3 (selektive Extraktion mit anschließender Anreicherung von ERM-CC580 nach Brombach et al. [212]), mit 1) CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> und 2) Hg <sup>2+</sup> , 94 % Wiederfindung für CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> . .....	44
<b>Abbildung 20:</b> Wiederfindungsraten des Referenzmaterials (ERM-CC580) extrahiert mittels selektiver Extraktion nach Brombach et al. [212]. Drei extrahierte Proben jeweils einmal mit Anreicherung analysiert (n=1). Der festgelegte Toleranzbereich für Wiederfindungsraten (blaue Linie entspricht Werten zwischen 80 und 120 %. .....	44
<b>Abbildung 21:</b> EIC (m/z 202) von Probe 1 (selektive Extraktion von ERM-CC580 nach Le Roux et al. [330]), mit 1) CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> und 2) Hg <sup>2+</sup> .....	45
<b>Abbildung 22:</b> EIC (m/z 202) von Probe 2 (selektive Extraktion von ERM-CC580 nach Le Roux et al. [330]), mit 1) CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> und 2) Hg <sup>2+</sup> .....	46
<b>Abbildung 23:</b> EIC (m/z 202) von Probe 3 (selektive Extraktion von ERM-CC580 nach Le Roux et al. [330]), mit 1) CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> und 2) Hg <sup>2+</sup> .....	46
<b>Abbildung 24:</b> Wiederfindungsraten des Referenzmaterials (ERM-CC580) extrahiert nach der Methode von Le Roux et al. [330]. Drei extrahierte Proben jeweils dreimal ohne Anreicherung analysiert (n=3). Der festgelegte Toleranzbereich für Wiederfindungsraten (blaue Linien) entspricht Werten zwischen 80 und 120 %. ....	46
<b>Abbildung 25:</b> EIC (m/z 202) der ersten Messung (Probe 1, nicht-selektive Extraktion mit anschließender Anreicherung von ERM-CC580 nach Brombach et al. [212]), mit 1) CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> und 2) Hg <sup>2+</sup> , 78 % Wiederfindung für CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> .....	47
<b>Abbildung 26:</b> EIC (m/z 202) der zweiten Messung (Probe 2, nicht-selektive Extraktion mit anschließender Anreicherung von ERM-CC580 nach Brombach et al. [212]), mit 1) CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> und 2) Hg <sup>2+</sup> , 79 % Wiederfindung für CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> .....	48

<b>Abbildung 27:</b> EIC (m/z 202) der dritten Messung (Probe 3, nicht-selektive Extraktion mit anschließender Anreicherung von ERM-CC580 nach Brombach et al. [212]), mit 1) CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> und 2) Hg <sup>2+</sup> , 75 % Wiederfindung für CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> .....	48
<b>Abbildung 28:</b> Wiederfindungsraten des Referenzmaterials (ERM-CC580) extrahiert mittels nicht-selektiver Extraktion nach Brombach et al. [212]. Drei extrahierte Proben jeweils einmal mit Anreicherung analysiert (n=1). Der festgelegte Toleranzbereich für Wiederfindungsraten (blaue Linien) entspricht Werten zwischen 80 und 120 %. ....	48
<b>Abbildung 29:</b> Instrumenteller Aufbau für die Entwicklung einer Online-Anreicherung (links: 1100 Series HPLC mit binärer Pumpe von Agilent Technologies, rechts: 1260 Prime II HPLC mit eingebautem Flexible Cube von Agilent Technologies). ....	51
<b>Abbildung 30:</b> Innenansicht des Flexible Cube mit eingebautem 8-Port Ventil. a) Spritzenpumpe (ganz links im Bild), b) Niederdruckventil, c) 8-Port Ventil mit d) eingebauter Anreicherungssäule. ....	51
<b>Abbildung 31:</b> Schematische Darstellung der Schaltung für die Online-Anreicherung, Position 1: Anreicherung und Vorbereitung der Trennsäule. ....	52
<b>Abbildung 32:</b> Schematische Darstellung der Schaltung für die Online-Anreicherung, Position 2: Elution der Probe und Reinigung der Spritzenpumpe. ....	52
<b>Abbildung 33:</b> EIC (m/z 202) der zweifachen Online-Anreicherung eines Standards (Monomethylquecksilber, 45 ng/L, ohne Säure) innerhalb einer Messung. Analysiert unter Verwendung von Methanol, mit 1) Systempeak und 2) Standard (CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> )....	53
<b>Abbildung 34:</b> EIC (m/z 202) der zweifachen Online-Anreicherung eines Standards (Monomethylquecksilber, 45 ng/L, ohne Säure) innerhalb einer Messung. Analysiert unter Verwendung von Acetonitril, mit 1) Systempeak, 2) Standard (CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> ) und 3) Kontamination (Hg <sup>2+</sup> ). Peakfläche Signal 2 (CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> , erste Anreicherung): 4639,24; Peakfläche Signal 2 (CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> , zweite Anreicherung): 4074,63.....	55
<b>Abbildung 35:</b> Kalibration mit angereicherten Monomethylquecksilberstandards (n = 1) unter Verwendung der entwickelten Online-SPE-HPLC-ICP-MS-Kopplung. ....	56
<b>Abbildung 36:</b> Ergebnis der Online-Anreicherung von Standard (45 ng/L, angesäuert mit HCl pH 2-3) und Probe innerhalb einer Messung. EIC (m/z 202) von Probe 1 (ERM-CC580), mit 1) Systempeak, 2) Standard (CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> ), 3) CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> aus Probe, 4) Hg <sup>2+</sup> .57	
<b>Abbildung 37:</b> Ergebnis der Online-Anreicherung von Standard (45 ng/L, angesäuert mit HCl pH 2-3) und Probe innerhalb einer Messung. EIC (m/z 202) von Probe 2 (ERM-CC580), mit 1) Systempeak, 2) Standard (CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> ), 3) CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> aus Probe, 4) Hg <sup>2+</sup> .58	

<b>Abbildung 38:</b> Ergebnis der Online-Anreicherung von Standard (45 ng/L, angesäuert mit HCl pH 2-3) und Probe innerhalb einer Messung. EIC (m/z 202) von Probe 3 (ERM-CC580), mit 1) Systempeak, 2) Standard (CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> ), 3) CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> aus Probe, 4) Hg <sup>2+</sup> .	58
<b>Abbildung 39:</b> EIC (m/z 187) Rheniumspur eines Blindwertes (angesäuertes Reinstwasser, HCl, pH 2-3).	58
<b>Abbildung 40:</b> EIC (m/z 202) Quecksilberspur eines Blindwertes (angesäuertes Reinstwasser, HCl, pH 2-3).	58
<b>Abbildung 41:</b> Wiederfindungsraten des Referenzmaterials (ERM-CC580) extrahiert mit der selektiven Extraktionsmethode nach Brombach et al. [212]. Drei extrahierte Proben (1-3) jeweils zweimal mittels Online-SPE-HPLC-ICP-MS analysiert. Der festgelegte Toleranzbereich für Wiederfindungsraten (blaue Linien) entspricht Werten zwischen 80 und 120 %.	59
<b>Abbildung 42:</b> Instrumenteller Aufbau der Online-SPE-CV-AFS für die Analyse von Quecksilber, Eigentum der TESLA-Arbeitsgruppe von Prof. Jörg Feldmann (King's College, University of Aberdeen).	61
<b>Abbildung 43:</b> Quecksilberspur eines mittels SPE-HPLC-CV-AFS analysierten Blindwertes (Reinst-wasser mit 1 % konz.HCl versetzt (v/v)).	62
<b>Abbildung 44:</b> Signal für Monomethylquecksilber eines Standards (50 ppt) gemessen mittels SPE-HPLC-CV-AFS.	62
<b>Abbildung 45:</b> Signal für Monomethylquecksilber eines Standards (200 ppt) gemessen mittels SPE-HPLC-CV-AFS.	62
<b>Abbildung 46:</b> Quecksilberspur einer mittels SPE-HPLC-CV-AFS analysierten Probe (Ref 1.1) mit 1) CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> und 2) Hg <sup>2+</sup> .	62
<b>Abbildung 47:</b> Quecksilberspur einer mittels SPE-HPLC-CV-AFS analysierten Probe (Ref 2.1) mit 1) CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> und 2) Hg <sup>2+</sup> .	62
<b>Abbildung 48:</b> Quecksilberspur einer mittels SPE-HPLC-CV-AFS analysierten Probe (Ref 3.1) mit 1) CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> und 2) Hg <sup>2+</sup> .	62
<b>Abbildung 49:</b> Wiederfindungsraten des Referenzmaterials (ERM-CC580) extrahiert mit der selektiven Extraktionsmethode nach Brombach et al. [212]. Drei extrahierte Proben (1-3), jeweils zweimal mittels Online-SPE-HPLC-CV-AFS analysiert. Der festgelegte Toleranzbereich für Wiederfindungsraten (blaue Linien) entspricht Werten zwischen 80 und 120 %.	63

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> Auszug typischer spektraler Interferenzen in Sedimenten .....	9
<b>Tabelle 2:</b> Auszug aus der in der Literatur verwendeten HPLC-Methoden für die Trennung von Quecksilberspezies [30], reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature.....	13
<b>Tabelle 3:</b> Extraktion von Sedimenten durch unterschiedliche Verfahren (übernommen von [30]), reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature .....	16
<b>Tabelle 4:</b> SPE-Methoden für die Analyse von Quecksilberspezies aus Sedimenten und biologischen Proben (modifiziert nach [30]), reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature .....	21
<b>Tabelle 5:</b> Parameter für die chromatographische Trennung von $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ und $\text{Hg}^{2+}$ unter Verwendung von L-Cystein. (Die Messungen erfolgten mithilfe einer HPLC der 1100 Serie sowie einer 7500 ICP-MS von Agilent Technologies).....	31
<b>Tabelle 6:</b> Parameter für die chromatographische Trennung von $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ und $\text{Hg}^{2+}$ unter Verwendung von 2- Mercaptoethanol und APDC (Die Messungen erfolgten mittels 1260 Prime II HPLC sowie 7900 ICP-MS von Agilent Technologies).....	33
<b>Tabelle 7:</b> Messbedingungen 1260 Prime II HPLC für die Offline-Anreicherung .....	39
<b>Tabelle 8:</b> Für die Experimente festgelegte Extraktionsmethoden.....	41
<b>Tabelle 9:</b> Messbedingungen 1260 Prime II HPLC für die Analyse von Proben, extrahiert nach Brombach et al. [212] inklusive Anreicherung sowie nach Le Roux et al. [330] ohne Anreicherung. Im letzten Fall wurde statt einem Anreicherungs volumen von 10 mL ein Injektionsvolumen von 20 $\mu\text{L}$ gewählt. ....	42
<b>Tabelle 10:</b> Gegenüberstellung von HPLC-Parametern für die Analyse von Monomethylquecksilber mittels Online-SPE-HPLC-ICP-MS.....	54
<b>Tabelle 11:</b> Messparameter für die Analyse von ERM-CC580 mittels Online-SPE-HPLC-ICP-MS .....	56
<b>Tabelle 12:</b> Messparameter für die Analyse von Quecksilber mittels Online-SPE-HPLC-CV-AFS.....	61
<b>Tabelle 13:</b> Konzentrationsniveaus von Quecksilber in unterschiedlichen Sedimenten [30], reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature .....	I
<b>Tabelle 14:</b> Verwendete Referenzmaterialien für die Speziierung von Quecksilber in Sedimenten [30], reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature .....	I

<b>Tabelle 15:</b> HPLC-Methoden für die Trennung von Quecksilberspezies [30], reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature .....	II
<b>Tabelle 16:</b> Gängige Kopplungstechniken für die Speziierung von Quecksilber [30], reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature .....	II
<b>Tabelle 17:</b> Analytische Leistung relevanter Methoden für die Speziierung von Quecksilber in Sedimenten.....	II
<b>Tabelle 18:</b> ICP-MS-Parameter für die Analyse von Quecksilberspezies mittels Poroshell C18 und L-Cystein .....	III
<b>Tabelle 19:</b> Extraktion nach Nevado et al. (2008) für die Analyse von Monomethylquecksilber .....	IV
<b>Tabelle 20:</b> ICP-MS-Parameter für die Analyse von Quecksilberspezies mittels Poroshell C18 und 2-Mercaptoethanol .....	IV
<b>Tabelle 21:</b> ICP-MS-Parameter für die Analyse von Quecksilberspezies mittels Zorbax Eclipse Plus C18 und APDC in Methanol .....	V
<b>Tabelle 22:</b> Messbedingungen 7900 ICP-MS für die Offline-Anreicherung.....	V
<b>Tabelle 23:</b> Messbedingungen 7900 ICP-MS für die Analyse von Proben, extrahiert nach Brombach et al. [212].....	VI
<b>Tabelle 24:</b> ICP-MS-Parameter für die Online-Anreicherung unter Verwendung von APDC in Methanol .....	VI
<b>Tabelle 25:</b> OpenLab Zeitprogramm für die Online-Anreicherung mittels Flexible Cube, Messmethode Methanol. Position 1 (1→3), Position 2 (1→7). Channel A1/B1 wurde lediglich für Standards, Channel B2 für Proben und A2/B1 für Reinstwasser verwendet. ....	VII
<b>Tabelle 26:</b> ICP-MS-Parameter für die Online-Anreicherung unter Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel .....	VII
<b>Tabelle 27:</b> OpenLab Zeitprogramm für die Online-Anreicherung mittels Flexible Cube, Messmethode Acetonitril. Position 1 (1→3), Position 2 (1→7). Channel A1/B1 wurde lediglich für Standards, Channel B2 für Proben und A2/B1 für Reinstwasser verwendet. ....	VIII

## Abkürzungsverzeichnis

---

<b>ACN</b>	Acetonitril
<b>APDC</b>	Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat
<b>BG</b>	Bestimmungsgrenze
<b>CRM</b>	Zertifiziertes Referenzmaterial ( <i>engl. certified Reference Material</i> )
<b>DCM</b>	Dichlormethan
<b>EIC</b>	Extrahiertes Ionenchromatogramm ( <i>engl. extracted ion chromatogram</i> )
<b>ERM</b>	Europäisches Referenzmaterial ( <i>engl. european Reference Materials</i> )
<b>FLPE</b>	Fluoriertes Polyethylen
<b>HF</b>	Hochfrequenz (RF, <i>engl. radio frequency</i> )
<b>HPLC</b>	Hochleistungsflüssigchromatographie
<b>IAEA</b>	International Atomic Energy Agency
<b>ICP-MS</b>	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
<b>IRMM</b>	Institute for Reference Materials and Measurements
<b>MeOH</b>	Methanol
<b>Min</b>	Minuten
<b>MS</b>	Massenspektrometrie
<b>NWG</b>	Nachweisgrenze
<b>PE</b>	Polyethylen
<b>PEEK</b>	Polyetherketon
<b>PET</b>	Polyethylenterephthalat
<b>PTFE</b>	Polytetrafluorethylen
<b>rpm</b>	Drehzahl ( <i>engl. revolutions per minute</i> )
<b>SPE</b>	Festphasenextraktion ( <i>engl. solid phase extraction</i> )

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Analytik von Quecksilberverbindungen und deren Spezies .....</b>	<b>3</b>
2.1	Toxikologie von Quecksilberverbindungen .....	3
2.2	Vorkommen von Quecksilber .....	4
2.3	Grundlagen der Induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie.....	6
2.3.1	Theorie und Aufbau .....	6
2.3.2	Spektrale Einflüsse in der Massenspektrometrie .....	8
2.3.3	Nicht-Spektrale Einflüsse .....	10
2.3.4	Korrekturen von Interferenzen .....	10
2.4	Kopplungstechniken .....	11
2.4.1	HPLC-ICP-MS.....	11
2.4.2	Anforderungen an die chromatographische Trennung mittels HPLC ....	12
2.5	Probenvorbereitung .....	13
2.5.1	Lagerung und Vorbehandlung von Sedimentproben.....	13
2.5.2	Extraktionsverfahren .....	14
2.5.3	Probenvorbereitung und Anreicherung .....	19
2.6	Qualitätskontrolle mit geeignetem Referenzmaterial .....	21
<b>3</b>	<b>Motivation und Zielsetzung .....</b>	<b>23</b>
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>25</b>
4.1	Geräte und Materialien .....	25
4.1.1	Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie.....	25
4.1.2	Flüssigchromatographisches System .....	25
4.1.3	Software.....	26
4.1.4	Verbrauchsmaterialien .....	26
4.1.5	Material für die Herstellung der Anreicherungssäule .....	27
4.2	Chemikalien.....	27

4.3	Standards und Referenzmaterial .....	28
4.4	Kalibration des ICP-MS .....	28
4.5	Auswahl und Reinigung von Probengefäßen .....	28
4.6	Handhabung von Standards und Proben .....	28
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>30</b>
5.1	Methodenentwicklung HPLC .....	30
5.1.1	Einfluss von Thiolverbindungen auf die chromatographische Trennung von CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> und Hg <sup>2+</sup> in Sedimenten.....	30
5.2	Methodenentwicklung ICP-MS .....	36
5.2.1	Auswahl eines Standards für die Korrektur mittels online internal standard (ISTD) correction.....	36
5.3	Anreicherung .....	37
5.3.1	Herstellung der Anreicherungsäule .....	37
5.3.2	Anreicherung mittels Offline-SPE.....	38
5.4	Extraktionsmethoden.....	40
5.5	Beurteilung von Extraktionsmethoden für die Analyse von Monomethylquecksilber in Sedimenten.....	41
5.5.1	Selektive Extraktion nach Brombach et al. (2015) .....	42
5.5.2	Selektive Extraktion nach Le Roux et al. (2016) .....	44
5.5.3	Nicht-selektive Extraktion nach Brombach et al. (2015).....	47
5.5.4	Zusammenfassung und Fazit zu den verwendeten Extraktionsmethoden .....	49
5.6	Entwicklung einer Online-Anreicherung für die Kopplung mittels HPLC-ICP-MS .....	50
5.6.1	Instrumenteller Aufbau für die Entwicklung einer Online-Anreicherung	50
5.6.2	Methodenentwicklung .....	52
5.6.3	Analyse von ERM-CC580 mittels Online-SPE-HPLC-ICP-MS.....	55
5.7	Analyse von Monomethylquecksilber mittels Online-SPE-HPLC-CV-AFS ..	60

5.7.1	Theorie HPLC-CV-AFS.....	60
5.7.2	Analyse von ERM-CC580 mittels Online-SPE-HPLC-CV-AFS .....	60
	<b>Ausblick.....</b>	<b>64</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>66</b>
<b>7</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>I</b>
<b>8</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>i</b>

## Einleitung

### 1 Einleitung

Mit Ausstrahlung des Kinofilms „Minamata“ im Frühjahr 2021, wird an das Ausmaß der Umweltkatastrophe im gleichnamigen Ort Minamata (Japan) in den 50er-Jahren erinnert. Diese stellt die Folge eingeleiteter quecksilberhaltiger Industrieabwässer in die Bucht von Minamata dar, welche Tausende Menschen zu schwer geschädigten Opfern gemacht hat [1, 2]. Ausschlaggebend für die körperlichen Schädigungen der Minamata-Opfer war die Quecksilberspezies Methylquecksilber. Dieses verfügt über eine besonders hohe Affinität zu Thiolgruppen und ist somit in der Lage, an unterschiedliche Körperstellen zu binden, sich dort anzureichern und sich negativ auf den Organismus auszuwirken [3, 4]. Quecksilber, insbesondere Methylquecksilber, ist seit her ein ständiges Diskussionsthema und wurde von der Weltgesundheitsorganisation (WHO) als eine von zehn Substanzen kategorisiert, die in der Lage sind, die öffentliche Gesundheit zu bedrohen [5].

Infolgedessen ist die Analytik von Quecksilber, insbesondere im Hinblick auf die Spezierung, von außerordentlicher Wichtigkeit und führte zu einem ausgeprägten Interesse, was sich anhand der analysierten Matrizes sowie der Anzahl an Publikationen aufzeigen lässt. Obwohl das Hauptaugenmerk auf biologischen Proben, Wasser und aquatischen Organismen liegt, hat das Interesse für Sedimente in den letzten Jahren erheblich zugenommen.

Sedimente gelten als Indikatoren des Umweltzustandes, wodurch anthropogenes Handeln aufgezeigt werden kann. Durch spezielle Einflüsse, wie beispielsweise einer Temperaturveränderung kann die Mobilität von Quecksilberspezies beeinflusst werden und infolgedessen ein Herauslösen dieser aus dem Sediment hervorgerufen werden [6]. Folglich entsprechen Sedimente einer ständigen Quelle für Quecksilber in Oberflächengewässern [7]. Permafrost ist Boden, der für mindestens zwei aufeinanderfolgende Jahre bei 0 °C oder weniger eingefroren ist [8]. Durch das Einfrieren wird ein bakterieller Zerfall verhindert, wodurch vorhandenes Quecksilber eingeschlossen wird. Infolge des Klimawandels und den daraus resultierenden Temperaturveränderungen kommt es jedoch zu einem Schmelzen des Permafrosts, wodurch große Mengen an eingeschlossenem Quecksilber freigesetzt werden können [8, 9]. Dies führt zu einem besonderen Interesse an Sedimenten, welches in den letzten Jahren dramatisch zugenommen hat. Sedimente verfügen über eine Vielfalt an Quecksilberspezies,

## Einleitung

welche in einer besonderen Verteilung gegenwärtig sind. Während in Fischen hauptsächlich  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  präsent ist [10-13], macht dies in Böden und Sedimenten nur etwa 0,1-1 % des gesamten Quecksilbers [14] aus. Im Gegenteil dazu herrscht ein relativ hohes Vorkommen an anorganischem Quecksilber vor, was insbesondere bei der Analyse von Methylquecksilber in Sedimenten zu besonderen Herausforderungen führt.

Um dem entgegenzuwirken, ist die Verwendung einer leistungsstarken Messtechnik in Kombination mit einer effektiven Probenvorbereitung von wesentlicher Bedeutung. Eine in der Literatur häufig verwendete Messtechnik für die Analyse von Monomethylquecksilber in Sedimenten ist die Kopplung aus HPLC und ICP-MS. Die Vorteile der HPLC (Vielzahl an Trennmethoden, fehlende Derivatisierung) in Kombination mit den Eigenschaften der ICP-MS (Multielementanalyse, Isotopenverdünnungsanalyse, niedrige Nachweisgrenzen) [15-18] führen zu einer leistungsstarken Kopplungstechnik für die Speziierung von Metallen, insbesondere Quecksilber. Die besondere Herausforderung liegt nun in der Wahl einer passenden Probenvorbereitung, welche in Kombination mit der HPLC-ICP-MS eine verlässliche Quantifizierung von Monomethylquecksilber in Sedimenten gewährleisten kann.

In diesem Zusammenhang beschreibt die vorliegende Arbeit alle erforderlichen Aspekte, welche für eine erfolgreiche Quantifizierung von Monomethylquecksilber in Sedimenten mittels HPLC-ICP-MS notwendig sind und zeigt die Möglichkeiten und Grenzen dieser Vorgehensweise auf.

Aufgrund des stetig wachsenden Interesses an Monomethylquecksilber in Sedimenten kommt es zudem zu einer steigenden Anzahl an Veröffentlichungen, welche die Wahl einer Messmethodik erschwert. Hinzukommt, dass trotz zahlreicher Veröffentlichungen auf diesem Gebiet keine einheitliche Methode für die Quantifizierung von Monomethylquecksilber in Sedimenten vorliegt. Daher bedarf die Methodik der Quecksilberspeziierung in Sedimenten einer Verbesserung und würde von einem standardisierten Ansatz profitieren. Aufgrund dessen liegt ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit darin, bestehende Methoden zu vergleichen und miteinander zu verknüpfen, sodass eine robuste und verlässliche Methode für die Quantifizierung von Monomethylquecksilber in Sedimenten entsteht. Die in dieser Arbeit festgelegte Methode wird im Anschluss mit geeignetem Referenzmaterial überprüft und mit einer alternativen Kopplungstechnik verglichen.

## 2 Analytik von Quecksilberverbindungen und deren Spezies

### 2.1 Toxikologie von Quecksilberverbindungen

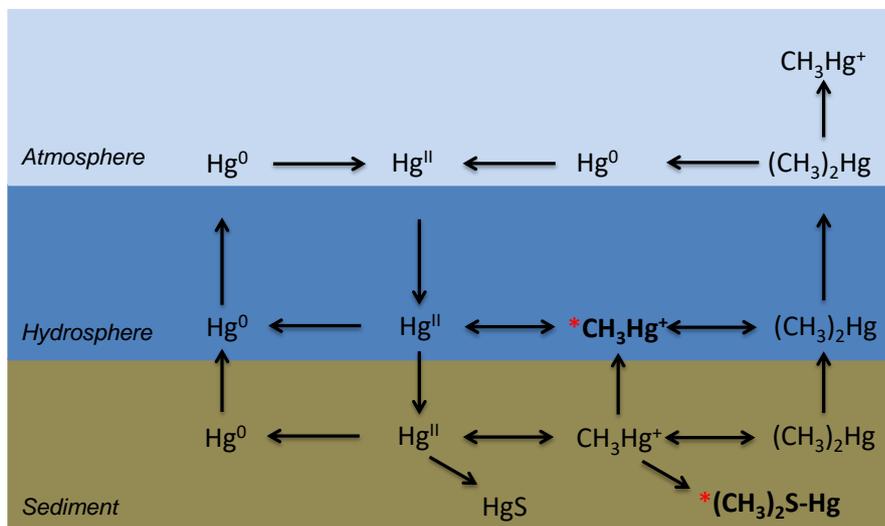
Das Vorkommen von Quecksilber kann grundsätzlich in drei Kategorien eingeteilt werden, indem zwischen elementarem Quecksilber  $\text{Hg}(0)$ , anorganischem Quecksilber  $\text{Hg}(\text{II})$ ,  $\text{Hg}(\text{I})$  und verschiedenen Formen des organischen Quecksilbers  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ,  $\text{EtHg}^+$ ,  $\text{PhHg}^+$  unterschieden wird [15, 19]. Elementares Quecksilber ist eines der Elemente, welches bei Raumtemperatur einen flüssigen Aggregatzustand aufweist. Der Hauptaufnahmeweg für diese Spezies erfolgt über die Lunge, da  $\text{Hg}(0)$  aufgrund des niedrigen Dampfdrucks bei Raumtemperatur schnell verdampft. Nach der Resorption kann es sowohl die Blut-Hirn-Schranke als auch die Plazenta passieren und sich letztendlich im gesamten Organismus ausbreiten [20, 21]. Anorganische Quecksilberverbindungen können in den Oxidationsstufen (I) und (II) vorliegen, wobei  $\text{Hg}(\text{I})$ , das häufig als Kalomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) vorliegt, schlecht wasserlöslich ist und daher als weniger gefährlich eingestuft wird [21]. Während die Aufnahme über die Lunge und den Verdauungstrakt variabel ist, ist die dermale Aufnahme irrelevant [22]. Friberg et al. zeigten, dass nur 8 % des dermal applizierten Quecksilberchlorids in fünf Stunden absorbiert werden konnten [23]. Da bereits in kleinen Mengen ein sehr hohes Risikopotenzial besteht, ist organisches Quecksilber von besonderem Interesse. Während Ethylquecksilber sehr schnell zu  $\text{Hg}^{2+}$  [24] abgebaut wird, haben  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  spezielle Eigenschaften, was sie zu einer großen Bedrohung macht.  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  hat einen besonderen Einfluss auf die Verteilung von organischem Quecksilber in der Umwelt, was durch dessen Flüchtigkeit, Wasserunlöslichkeit und nicht vorhandene Affinität zu Thiolgruppen (-SH) erklärt werden kann [21]. Im Gegensatz dazu zeigt das  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  eine hohe Affinität zu Thiolgruppen. Da es sich hierbei um häufige Komponenten in Proteinen handelt, findet sich das  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  an den gesamten Körperbindungsstellen. Es wird z.B. von der Aminosäure L-Cystein durch die Zellmembran geleitet [3, 4]. Die Toxizität von organischen Quecksilberverbindungen kann durch eine Reihe von Ereignisketten erklärt werden. Die Verteilung des resorbierten Quecksilbers erfolgt über das Blut in die unterschiedlichen Gewebe. Obwohl praktisch in allen Geweben organisches Quecksilber aufgenommen werden kann, liegt allein der Anteil im Gehirn bei etwa 10 % der gesamten Konzentration. Grund hierfür ist die höhere Affinität von organischem Quecksilber wie  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  zum Gehirn, welche wiederum zu

## Analytik von Quecksilberverbindungen und deren Spezies

irreversiblen Schäden des zentralen Nervensystems führt [21]. Dies lässt sich auf Mechanismen zurückführen, welche im Gehirn hervorgerufen werden. Eine Exposition mit  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  führt unter anderem zur Hemmung der Proteinsynthese, Störung der Neurotransmitterfunktion, oxidativem Stress sowie exzitotoxischen Mechanismen [25]. Letzteres kann zur Schädigung von Nervenzellen und letztendlich zur Apoptose von Neuronen führen. Aufgrund dessen kommt es bei einer Exposition mit organischen Quecksilberverbindungen zu ähnlichen Symptomen wie bei der Amyotrophen Lateralsklerose (ALS) [26] oder Morbus Parkinson [27]. Die Resorptionswege von  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  sind vielfältig, was bedeutet, dass sie zusätzlich zur oralen und inhalativen Aufnahme von der intakten Haut aufgenommen werden können [28].

### 2.2 Vorkommen von Quecksilber

Durch anthropogene (industrielle-, sowie Verbrennungsprozesse, Goldproduktion etc.) oder natürliche (Vulkane etc.) Einflüsse gelangt Quecksilber in die Umwelt und führt zu einem biogeochemischen Kreislauf, der die Verteilung der Quecksilberspezies in den jeweiligen Umweltbereichen beschreibt (Abbildung 1).



\* Deposition in water organisms (Fish, mussels)

**Abbildung 1: Biochemischer Zyklus von Quecksilber (übernommen und angepasst von [29, 30]), reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature**

Während  $\text{Hg}(0)$  vorwiegend in der Atmosphäre vorkommt, ist  $\text{Hg}^{2+}$  die dominierende Spezies im Wasser. Dies lässt sich durch die hohe Konzentration an Salzen (wie Chloriden) erklären, die die Oxidation von  $\text{Hg}(0)$  zu  $\text{Hg}^{2+}$  unterstützt, sowie durch das

## Analytik von Quecksilberverbindungen und deren Spezies

Vorhandensein von Sulfiden, die die Methylierung stören [31, 32]. Nach dem Prinzip der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB) wird Quecksilber in dieser Hinsicht für die Bildung von Komplexen mit schwefelhaltigen Liganden oder organischem Material bevorzugt [33]. Aufgrund der Tatsache, dass Sedimente eine natürliche Quelle dieser Komponenten sind, besitzen sie die Fähigkeit, Schwermetalle zu binden. In Böden und Sedimenten lässt sich eine Vielfalt an Spezies finden. Im Gegensatz zu anderen Kompartimenten liegt jedoch eine andere Verteilung der Spezies vor.

Für die Umwandlungsprozesse in diesem Gefüge sind hauptsächlich das Vorhandensein von organischem Material sowie die Temperatur verantwortlich. Während in Fischen hauptsächlich  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  gefunden wird [10-13], macht dieses in Böden und Sedimenten nur etwa 0,1-1 % des gesamten Quecksilbers [14] aus. Im Gegensatz dazu liegt ein relativ hoher Gehalt an anorganischem Quecksilber vor, was zu Problemen bei der Analyse von Quecksilberspezies in Sedimenten führt. Sedimente stellen eine besondere Sammelstelle für eine Reihe von Metallen dar, welche durch Veränderung der Bedingungen wie pH-Wert oder Salzkonzentration, welche die Löslichkeit, Mobilität und Bioverfügbarkeit beeinflussen, aus dem Sediment herausgelöst werden können [6]. Infolgedessen sind Sedimente unter anderem eine ständige Quelle von Quecksilber in Oberflächengewässern [7]. Dies führt zu einem erheblichen Interesse an Sedimenten, welches in den letzten Jahren dramatisch zugenommen hat. Abbildung 2 zeigt die in den letzten Jahrzehnten untersuchten Gefüge [34].

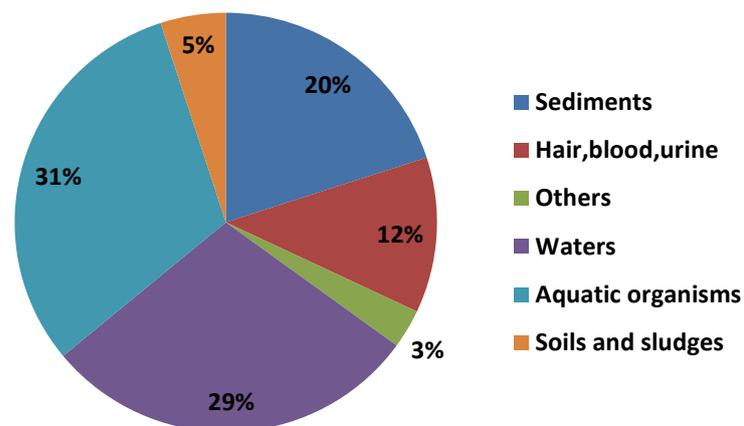
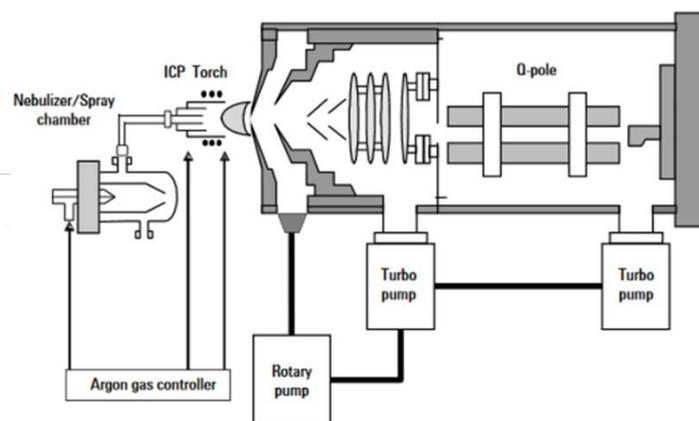


Abbildung 2: Analytisches Interesse an der jeweiligen Matrix während der letzten Jahre (übernommen und angepasst von [34], [30]), reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature

### 2.3 Grundlagen der Induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie

#### 2.3.1 Theorie und Aufbau

Die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) ist seit ihrer Kommerzialisierung in den 80er-Jahren zweifellos die mit am schnellsten wachsende Spurenelementtechnik, die heute verfügbar ist. Ein Hauptgrund für das beispiellose Wachstum der ICP-MS ist ihre Fähigkeit, schnelle Multielementbestimmungen im Ultraspurenbereich durchzuführen. In Abbildung 3 wird der Aufbau eines ICP-MS grafisch dargestellt.



**Abbildung 3: Aufbau eines herkömmlichen ICP-MS-Systems (übernommen und angepasst mit Genehmigung von Agilent Technologies)**

Die Probe, die normalerweise in flüssiger Form vorliegen muss, wird mit einer peristaltischen Pumpe in einen Zerstäuber geleitet, wo es mit Argongas in ein feines Aerosol umgewandelt wird. Die feinen Tröpfchen des Aerosols, die nur 1-2 % der Probe ausmachen, werden mithilfe einer Sprühkammer von größeren Tröpfchen getrennt. Das feine Aerosol tritt dann aus dem Austrittsrohr der Sprühkammer aus und wird über einen Probeninjektor in die Plasmafackel (Torch) transportiert. Die Entstehung des Plasmas ist das Resultat einer Abfolge von Prozessen, die im Folgenden näher beschrieben werden. Zunächst wird ein tangentialer (spiralförmiger) Argongasstrom zwischen dem äußeren und dem mittleren Rohr der Plasmafackel geleitet. Eine wassergekühlte Lastspule, welche in der Regel aus Kupfer besteht, umgibt das obere Ende der Fackel und ist gleichzeitig an einen HF-Generator (Hochfrequenz-Generator) angeschlossen. Abhängig von der Probe wird eine spezifische HF-Leistung an die Spule

## **Analytik von Quecksilberverbindungen und deren Spezies**

angelegt (in der Regel 750 – 1500 W), wodurch innerhalb der Spule ein Wechselstrom zu schwingen beginnt. Die Rate dieses Wechselstroms entspricht dabei der Frequenz des Generators. Bei kommerziellen ICP-Generatoren beträgt diese Hochfrequenz entweder 27,12 oder 40,68 MHz. Diese HF-Oszillation des Stroms in der Spule verursacht ein intensives elektromagnetisches Feld im oberen Bereich der Fackel. Während Argongas durch den Brenner strömt, wird ein Hochspannungsfunke an das Gas angelegt, wodurch einige Elektronen aus den Argonatomen herausgelöst werden. Diese Elektronen, die im Magnetfeld aufgefangen und beschleunigt werden, kollidieren anschließend mit weiteren Argonatomen, wodurch noch mehr Elektronen herausgelöst werden. Diese kollisionsinduzierte Ionisierung des Argons setzt sich in einer Kettenreaktion fort und zerlegt das Gas in Argonatome, Argonionen sowie Elektronen, eine sogenannte ICP-Entladung entsteht. Diese Entladung wird in der Fackel und in der Lastspule aufrechterhalten, da die HF-Energie durch den induktiven Kopplungsprozess kontinuierlich auf sie übertragen wird. Die Energie, die zur Erzeugung von Argonionen in diesem Prozess erforderlich ist, beträgt etwa 15,8 eV. Das Probenaerosol wird dann durch eine dritte Röhre, den so genannten Probeninjektor, in das Plasma eingeführt. [35] Die feinen Tröpfchen des Aerosols werden dort rasch getrocknet, zersetzt, verdampft, atomisiert sowie für die anschließende Trennung im Massenfilter ionisiert.

Nachdem die Ionen im Plasma erzeugt wurden, werden sie über eine Schnittstelle (Interface), welches mit einer mechanischen Vakuumpumpe auf einem Vakuum von 1-2 Torr gehalten wird, in das Massenspektrometer geleitet. Das Interface besteht in der Regel aus zwei metallischen Konen, die als Sampler- und Skimmerkone bezeichnet werden und jeweils eine kleine Öffnung (0,6 - 1,2 mm) aufweisen, durch die die Ionen zur Ionenoptik gelangen, wo sie zum Massenfilter geleitet werden. Das Interface ist eines der kritischsten Bereiche eines ICP-Massenspektrometers, da die Ionen effizient vom Plasma, das sich bei Atmosphärendruck (760 Torr) befindet, zum Analysatorbereich des Massenspektrometers, der sich bei etwa  $10^{-6}$  Torr befindet, transportiert werden müssen.

Nachdem die Ionen erfolgreich aus dem Interface extrahiert wurden, werden sie durch eine Reihe elektrostatischer Linsen, die sogenannte Ionenoptik, in die Hauptvakuumkammer geleitet. Das Betriebsvakuum in diesem Bereich wird mit einer Turbomolekularpumpe auf etwa  $10^{-3}$  Torr gehalten. Es gibt viele verschiedene Ausführungen des

## **Analytik von Quecksilberverbindungen und deren Spezies**

ionenoptischen Bereichs, aber sie erfüllen die gleiche Funktion, nämlich den Ionenstrahl elektrostatisch auf die Massenfilter zu fokussieren und gleichzeitig zu verhindern, dass Photonen, Partikel und neutrale Spezies den Detektor erreichen. Der Ionenstrahl, der alle Analyt- und Matrixionen enthält, verlässt die Ionenoptik und gelangt nun in das Herzstück des Massenspektrometers, die Massenseparationseinrichtung, die mit einer zweiten Turbomolekularpumpe auf ein Betriebsvakuum von etwa  $10^{-6}$  Torr gehalten wird. Die gängigsten Massenfilter bei der ICP-MS sind der Quadrupol (Single- und Triple-Quadrupol) [36-39], das Sektorfeld [40-42] sowie das Flugzeitmassenspektrometer (TOF, *eng. Time of flight*) [43, 44]. Durch seine einfache Handhabung, vergleichsweise günstige Anschaffung sowie Robustheit, bleibt der Single-Quadrupol der am häufigsten in der ICP-MS verwendete Massenfilter. Alle Massenfilter dienen dem Zweck, Analytione eines bestimmten Masse-Ladungs-Verhältnisses zum Detektor passieren zu lassen und alle Nicht-Analyten-, Stör- und Matrix-Ionen herauszufiltern.

Der abschließende Prozess ist die Umwandlung der Ionen in ein elektrisches Signal mittels eines Ionendetektors. Das heute am häufigsten verwendete System wird als diskreter Dynodendetektor bezeichnet, der eine Reihe von Metaldynoden entlang der Länge des Detektors enthält. Wenn ein Ion aus dem Quadrupol austritt, wird es auf die erste Dynode abgelenkt wodurch Sekundärelektronen freigesetzt werden. Die entstandenen Elektronen werden anschließend zur nächsten Dynode beschleunigt, wo sie weitere Elektronen erzeugen. Dieser Vorgang wiederholt sich an jeder Dynode, wodurch ein Elektronenimpuls erzeugt wird, der schließlich vom Vervielfacher aufgefangen wird. Dieses elektronische Signal wird dann vom Datenverarbeitungssystem auf herkömmliche Weise verarbeitet und mithilfe von ICP-MS-Kalibrierstandards in die Analytkonzentration umgewandelt. [35, 45]

### **2.3.2 Spektrale Einflüsse in der Massenspektrometrie**

Spektrale Einflüsse, auch Interferenzen genannt, sind bei der Analyse mittels ICP-MS besonders präsent und führen nicht selten zu besonderen Herausforderungen für den Anwender. Diese Störungen entstehen durch die Überlagerung des Messsignals mehrerer Ionen mit einem identischen Masse zu Ladungsverhältnisses ( $m/z$ ). Die bekanntesten Interferenzen können dabei in drei Hauptgruppen unterteilt werden: polyatomare Interferenzen (Klusterionen), Interferenzen durch doppelgeladene Ionen sowie durch Isobare. Das Auftreten polyatomarer Interferenzen entsteht durch die Kombination unterschiedlicher Atome. Häufiger Auslöser ist das verwendete Plasmagas,

## Analytik von Quecksilberverbindungen und deren Spezies

eingetragene Raumluft sowie organische Lösungsmittel. Des Weiteren können Matrixbestandteile der Probe eine Ursache darstellen. Doppeltgeladene Ionen sind eine weitere Störquelle und werden mit den Ionisationsbedingungen im Plasma in Verbindung gebracht [45]. Hierbei werden die Signale des zweifach geladenen Ions mit denen eines einfach geladenen mit halber Masse überlagert. Grund hierfür ist das Messverfahren des Massenspektrometers, welches das Masse-zu-Ladung-Verhältnis erfasst. Isobare Interferenzen entstehen durch die Existenz stabiler Isotope unterschiedlicher Elemente mit gleichen Massen. Das Vorkommen unterschiedlicher Isotope eines Elementes erlaubt jedoch das Ausweichen auf ein alternatives Isotop, wodurch eine isobare Interferenz unterbunden werden kann. Tabelle 1 veranschaulicht einige Beispiele für das Auftreten von spektralen Interferenzen.

Tabelle 1: Auszug typischer spektraler Interferenzen in Sedimenten

Analyt	Interferenz [46, 47]
<b>Polyatomare Interferenzen (Klusterionen)</b>	
$^{51}\text{V}^+$	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$ ,
$^{52}\text{Cr}^+$	$^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ , $^{36}\text{S}^{16}\text{O}^+$
$^{55}\text{Mn}^+$	$^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$ , $^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}^+$
$^{56}\text{Fe}^+$	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ , $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$
$^{75}\text{As}^+$	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ , $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$
$^{202}\text{Hg}^+$	$^{186}\text{W}^{16}\text{O}^+$
<b>Isobare Überlagerungen</b>	
$^{40}\text{Ar}^+$	$^{40}\text{Ca}^+$
$^{58}\text{Ni}^+$	$^{58}\text{Fe}^+$
$^{64}\text{Zn}^+$	$^{64}\text{Ni}^+$
$^{116}\text{Sn}^+$	$^{116}\text{Cd}^+$
$^{158}\text{Gd}^+$	$^{158}\text{Dy}^+$
<b>Doppeltgeladene Ionen</b>	
$^{66}\text{Zn}^+$	$^{132}\text{Ba}^{2+}$
$^{69}\text{Ga}^+$	$^{138}\text{Ba}^{2+}$
$^{27}\text{Al}^+$	$^{54}\text{Cr}^{2+}$ , $^{54}\text{Fe}^{2+}$
$^{39}\text{K}^+$	$^{78}\text{Se}^{2+}$
$^{95}\text{Mo}^+$	$^{190}\text{Pt}^{2+}$

### **2.3.3 Nicht-Spektrale Einflüsse**

Neben spektralen Überlagerungen nehmen die nicht-spektralen Einflüsse eine besondere Stellung ein. Hierbei handelt es sich um physikalische Störungen, welche durch Matrixbestandteile ausgelöst werden. In der Regel handelt es sich um Einflüsse auf den Probentransport sowie die Ionisierung. In den Proben enthaltene Salze oder Säuren führen zu besonderen Herausforderungen, da sie zum einen großen Einfluss auf die Tropfengröße nehmen und zum anderen zu Ablagerungen auf den Konen führen. Beides führt unweigerlich zu einer Unterdrückung des Messsignals, wobei Letzteres im schlimmsten Fall zu einer Blockade des Messsystems führen kann. Organische Lösungsmittel, die häufig bei Kopplungstechniken oder Probenvorbereitungen zum Einsatz kommen, sind eine weitere Herausforderung, da sie in der Lage sind, die Plasmatemperatur herabzusetzen und so die Ionisierung zu beeinflussen [46]. Das Einbringen von organischen Lösungsmitteln hat neben einem abkühlenden Effekt noch einen weiteren entscheidenden Einfluss. Die Anwesenheit von Kohlenstoff kann sich auch als nicht-spektrale Interferenz bemerkbar machen und sich unterschiedlich auf Analyten auswirken. Während es bei schwer ionisierbaren Elementen wie Quecksilber zu einer Signalerhöhung kommt, führt es bei leicht ionisierbaren Elementen zu Signalunterdrückungen. Laut Literatur kann dies auf eine veränderte Ionenpopulation, ausgelöst durch einen Ladungstransfer zwischen Kohlenstoff ( $C^+$ ) und den Analytatomen, im Plasma zurückgeführt werden [48]. Allerdings konnte der Prozess bisher noch nicht vollständig geklärt werden [49]. Im Falle von Quecksilber kann die Zugabe von organischen Lösungsmitteln somit eine Signalverbesserung hervorrufen, allerdings führt im Umkehrschluss eine hohe Konzentration an Kohlenstoff im Plasma zu Ablagerungen in Form von Ruß [50].

### **2.3.4 Korrekturen von Interferenzen**

Es gibt zahlreiche Möglichkeiten, um Interferenzen zu minimieren und somit das Risiko für falsche Ergebnisse gering zu halten. Für die Begrenzung von spektralen Interferenzen werden häufig geänderte Plasmabedingungen in Form von kaltem Plasma (cool Plasma), der Einsatz von Kollisionszellen oder mathematische Korrekturen in Erwägung gezogen. Eine weitere Möglichkeit ist die Nutzung einer höher auflösenden Technik. Auch wenn die genannten Techniken über wesentliche Vorteile verfügen, sind sie nicht für jede Anwendung geeignet oder bringen weitere Herausforderungen mit sich. Die Verwendung von kaltem Plasma ist nicht für Anwendungen mit

## **Analytik von Quecksilberverbindungen und deren Spezies**

Quecksilber geeignet, ebenso sind mathematische Berechnungen häufig kompliziert. Auch der Einsatz von Kollisionszellen ist nicht frei von Herausforderungen, da es zu anderen Interferenzen kommen kann. Im Falle von nicht-spektralen Interferenzen wird häufig Gebrauch von einem internen Standard gemacht.

Eine Methode, die sich als Korrektur für beide Typen von Interferenzen etabliert hat, ist die Abtrennung des Analyten von der Matrix. Obwohl dieser Weg mit einem erhöhten Arbeitsaufwand verbunden ist, können viele analytische Herausforderungen im Vorfeld verringert oder gar verhindert werden. Die Abtrennung der Matrix kann sowohl während der Extraktion als auch innerhalb eines Anreicherungs-schrittes erfolgen. Unterschiedliche Methoden werden in den Abschnitten Extraktion (2.5.2) und Anreicherung (2.5.3) erläutert.

## **2.4 Kopplungstechniken**

### **2.4.1 HPLC-ICP-MS**

Aufgrund der besonderen Fähigkeiten als Detektionsmethode (Möglichkeit zur Messung verschiedener Isotope, niedrige Nachweisgrenzen, großer linearer Bereich sowie Anwendung der Isotopenverdünnung) [15-18] hat das ICP-MS im Laufe der Jahre an Popularität gewonnen, was auch durch die hohe Anzahl an Veröffentlichungen bestätigt werden kann [15, 30, 36, 51-195]. Trotz der positiven Eigenschaften kann das ICP-MS in seinem grundlegenden Design keine Auskunft über die Oxidationsstufe eines Metalls oder die Bindung an ein Biomolekül gewähren. Die fehlende Kenntnis über die Erscheinungsform eines Elementes, veranlasste die Forschung zur Verwendung einer Kombination aus chromatographischer Trennvorrichtung und ICP-MS [45]. Das ICP-MS bietet insbesondere in Kombination mit der HPLC ein breites Spektrum an möglichen Analysemethoden. Ein exemplarischer Aufbau der Kopplung ist in Abbildung 4 dargestellt. Im Vergleich zu anderen Kopplungsarten führt die Kombination aus HPLC (einfache Probenvorbehandlung, keine Derivatisierung erforderlich, verschiedene Trennmethode(n)) und ICP-MS als Detektionstechnik zu einer leistungsstarken Kopplungstechnik für die Spezierung von Metallen, insbesondere Quecksilber.

## Analytik von Quecksilberverbindungen und deren Spezies

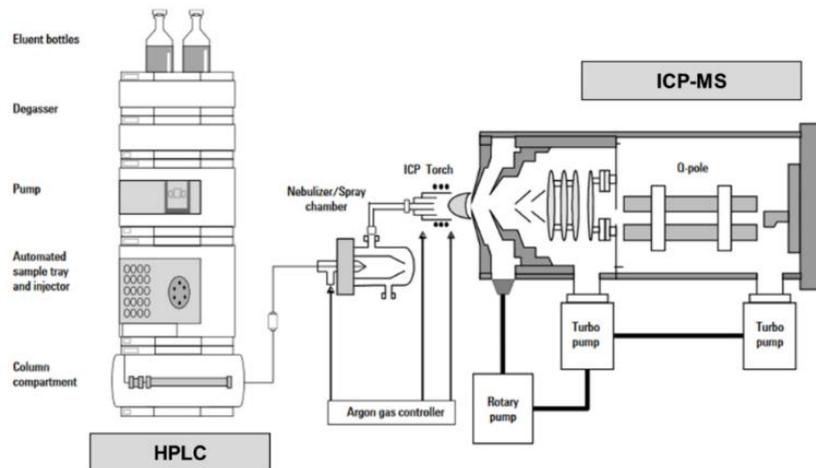


Abbildung 4: Aufbau einer Kopplung zwischen HPLC und ICP-MS (übernommen mit Genehmigung von Agilent Technologies)

### 2.4.2 Anforderungen an die chromatographische Trennung mittels HPLC

Die Verwendung der HPLC als Trenntechnik für die Spezierung von Quecksilber bietet aufgrund der hohen Variabilität von stationärer und mobiler Phase einen breiten Anwendungsbereich und wird infolgedessen besonders häufig als schnelle, effiziente und derivatisierungsfreie Methode eingesetzt. In der Literatur findet man bereits zahlreiche Methoden für die Spezierung von Quecksilber. Ein Auszug an HPLC-basierten Trenntechniken in Kombination mittels ICP-MS als Detektionseinheit wird in Tabelle 2 abgebildet.

Die in der Literatur erwähnten HPLC-Methoden zur Spezierung von Quecksilber basieren auf der Umkehrphasen-Chromatographie (RP, *engl. reversed phase*), unter Verwendung von C18- [51, 52] oder C8-Phasen [196, 197]. Um eine gute Trennung mittels RP-Phasen zu erreichen, sind organische Lösungsmittel wie Methanol oder Acetonitril ein wichtiger Bestandteil in vielen mobilen Phasen. Es konnte gezeigt werden, dass der Methanolgehalt einen entscheidenden Einfluss auf die Trennung von Quecksilberspezies hat [198].

## Analytik von Quecksilberverbindungen und deren Spezies

Tabelle 2: Auszug aus der in der Literatur verwendeten HPLC-Methoden für die Trennung von Quecksilberspezies [30], reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature

Matrix	Stationäre Phase	Mobile Phase	Detektion	Ref.
Wasser und Sediment	C18	Methanol/(2,5 mM L-Cystein; 12,5 mM (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , 0,05 % Trimethylamin, pH 7,0)	ICP-MS	[52]
Sediment	C8	0,5 % 2-Mercaptoethanol in 5 % CH <sub>3</sub> OH, pH 5,3	ICP-MS	[197]
Sediment	C18	2,5 mM L-Cystein, 12,5 mM (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ; 0,05 % Trimethylamin; pH 7,0	ICP-MS	[52]
Sediment	C18	Acetonitril/Wasser (65:35), 0,5 mM Natriumpyrrolidindithiocarbamat, Ammoniumacetat pH 5,5	ICP-MS	[199]

Wie bereits in Abschnitt 2.3.3 erwähnt, muss bei der Verwendung des ICP-MS berücksichtigt werden, dass das Einbringen organischer Lösungsmittel zur Instabilität des Plasmas und Ablagerungen auf den Konen [200, 201] führt, wodurch häufigere Reinigungsverfahren notwendig sind und Interferenzen die Folge sein können. Die Verwendung von Sauerstoff als zusätzliches Gas hat sich in diesen Fällen etabliert [202, 203]. Durch die Zugabe wird nicht nur die Stabilität des Plasmas aufrechterhalten sowie eine Verringerung von Ablagerungen ermöglicht [204], gleichzeitig können bessere Bestimmungsgrenzen und weniger Interferenzen erwartet werden [205].

Eine weitere Schlüsselrolle bei der Spezierung von Quecksilber haben schwefelhaltige Additive wie 2-Mercaptoethanol [197, 206, 207], L-Cystein [208-211] oder Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat (APDC) [212-214]. Abhängig von dem eingesetzten Additiv in der mobilen Phase kommt es zu einer Änderung der Elutionsreihenfolge von Hg<sup>2+</sup> und CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>, welche sich insbesondere bei der Analyse von Sedimenten vorteilhaft auf die Quantifizierung von CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> auswirken kann [214, 215]. Die genauen Mechanismen und Auswirkungen werden in Abschnitt 5.1.1 erläutert.

## 2.5 Probenvorbereitung

### 2.5.1 Lagerung und Vorbehandlung von Sedimentproben

Für die Spezierung von Quecksilber ist ein spezielles Vorgehen hinsichtlich der Probenahme, Lagerung und Vorbehandlung der Proben notwendig. Diese werden in der Regel in Behältern aus Kunststoff [216, 217], Glas [218], PTFE oder Edelstahl [219]

## **Analytik von Quecksilberverbindungen und deren Spezies**

gelagert. Yu et al. [220] empfehlen die Verwendung von PTFE, FLPE, PET, Pyrex-Glas und Quarz zur Lagerung der Proben. Sie weisen auch darauf hin, dass bei der Verwendung von PE-Behältern [221-224] ein Quecksilberverlust zu befürchten ist, da sie den Speziesabbau fördern. Aus diesem Grund sollten Teflonbehälter bevorzugt werden, welche die Adsorption an der Oberfläche verringern und die Stabilität der Spezies erhöhen [225]. Trotz der Argumente, die gegen die Verwendung von PE-Behältern für die Spezierung von Quecksilber sprechen, haben sich mit Säure gereinigte PE-Behälter durchgesetzt [226-229], da sie eine stabilisierende Wirkung auf die Quecksilberspezies haben [220, 225, 230]. Grundsätzlich erfordert es eine gründliche Reinigung aller Komponenten, die mit der Probe in Kontakt kommen. Es werden unterschiedliche Reinigungsverfahren durchgeführt, unter anderem mit Königswasser oder Salpetersäure. In besonderen Fällen kann außerdem das Arbeiten in speziellen Reinräumen erforderlich sein. Um jegliche Kontamination zu vermeiden, sollte die Probe so früh wie möglich nach der Entnahme analysiert oder an einem dunklen Ort bei niedrigen Temperaturen (Kühlschrank) gelagert werden [15]. In der Literatur wird auch berichtet, dass eine Vorbehandlung der Probe mit Säuren das Risiko einer Methylierung minimieren kann [231]. Häufig verwendete Säuren sind dabei  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HCl}$ , wobei Untersuchungen zeigen, dass Salpetersäure bevorzugt werden sollte [220]. Weiterhin ist es ratsam, frisch entnommene Sedimentproben für den Transport mit einer Wasserschicht zu bedecken [229]. Nach Durchsicht der Literatur wird offensichtlich, dass über die Behandlung der Proben nach der Probenahme und vor der Analyse (z. B. Sieben, Trocknen, Homogenisieren) immer noch wenig Informationen verfügbar sind. Da diese Schritte auch im Hinblick auf die Herstellung von Referenzmaterial von besonderer Bedeutung sind, sollte ihnen mehr Aufmerksamkeit geschenkt werden. Aufgrund der genannten Einflussfaktoren muss bei der Wahl des richtigen Lagerungs- und Vorbehandlungsverfahrens sehr sorgfältig vorgegangen werden. [15]

### **2.5.2 Extraktionsverfahren**

Die Extraktion ist der erste wesentliche Schritt für die Untersuchung von Quecksilberspezies. Sie unterscheidet sich je nach Matrix und stellt vor allem bei der Untersuchung von Sedimenten eine große Herausforderung dar. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Konzentration von Methylquecksilber in den Sedimenten weniger als 1 % des Gesamtquecksilbergehaltes beträgt [232]. Die Herausforderung besteht darin, eine adäquate Extraktion zu finden, die eine hohe Wiederfindung ohne Verluste oder Konversion ermöglicht. Wenn Sedimente untersucht werden, muss die Mobilität der

## Analytik von Quecksilberverbindungen und deren Spezies

interessierenden Spezies berücksichtigt werden, da diese einen Einfluss auf die zu wählende Extraktionsmethode hat. Abbildung 5 gibt einen Überblick über die verschiedenen Spezies und deren Eigenschaften.

Bei der Speziierung von Quecksilber wird zwischen zwei Ansätzen unterschieden: sequenziell und nicht-sequenziell. Bei der sequenziellen Extraktion besteht das Hauptziel darin, den Gesamtmetallgehalt auf Basis der Löslichkeiten der einzelnen Spezies in unterschiedlichen Lösungsmitteln in mehrere definierte Gruppen (Fraktionen) aufzuspalten [33, 233, 234].

Im Idealfall enthält jeder Schritt der sequenziellen Extraktion nur eine bestimmte Spezies. Eine solche Vorgehensweise ist jedoch fragwürdig, da zum einen mehrere Spezies innerhalb eines Extraktionsschrittes extrahiert werden können und zum anderen eine Readsorption der Elemente zu befürchten ist [235]. Aus diesem Grund wird in der Literatur die Extraktion mit einer einzigen Reagenz bevorzugt [33], weshalb im Folgenden nur diese Art der Extraktion diskutiert wird.

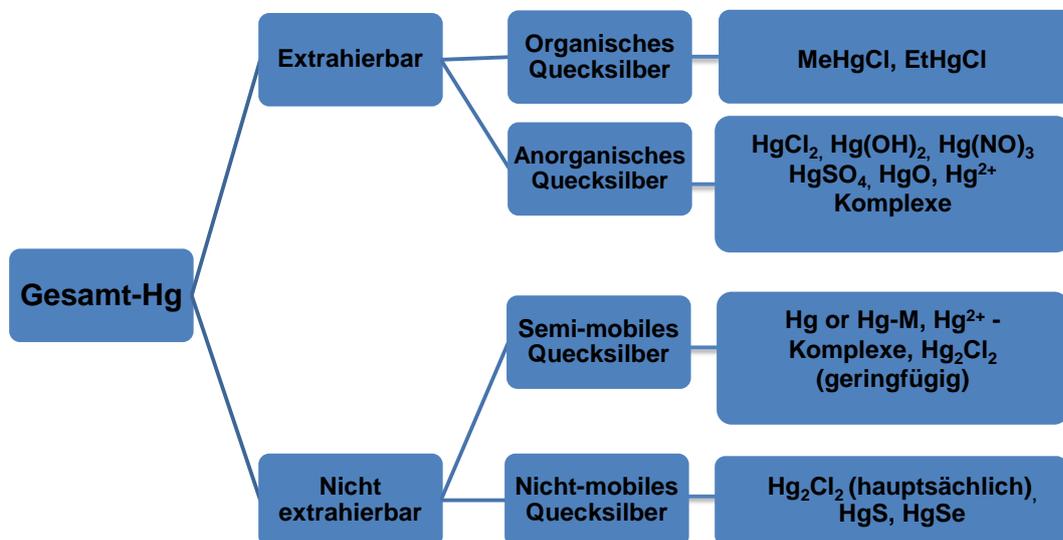


Abbildung 5: Fraktionierung von Quecksilberspezies (übernommen von [236], [30]), reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature

In der Literatur lassen sich eine große Anzahl verschiedener Extraktionsverfahren finden, die sich in saure [197, 212, 237-245] und alkalische Extraktion [232, 246-248] sowie Destillation [232, 237, 249, 250] unterteilen lassen. Bei der Auswahl des am

## Analytik von Quecksilberverbindungen und deren Spezies

besten geeigneten Extraktionsverfahrens muss die Erzeugung von Artefakten berücksichtigt werden. Artefakte sind unbeabsichtigte Umwandlungen einer Spezies in eine andere, die durch die Probenahme, Extraktions- oder Trennmethode verursacht werden können [251].

Obwohl die Anwendung der Destillation zu guten Wiederfindungen für  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  in Sedimenten führt [250] sowie Matrixeffekte reduziert [252], werden bei der Analyse von Proben mit einem  $\text{Hg}^{2+}$ -Gehalt von  $\geq 2 \mu\text{g/g}$  im Vergleich zu anderen Extraktionsmethoden mehr Artefakte gebildet [232, 249]. Wenn der Gehalt des anorganischen Quecksilbers unter dem angegebenen Grenzwert liegt, ist die Destillation immer noch eine nützliche Methode [249]. Aufgrund des Auftretens einer geringen Artefaktbildung sowie guter Wiederfindungen [237] wird die Extraktion mittels Säuren besonders häufig eingesetzt. Neben der mikrowellenunterstützten [238, 239, 253] und der ultraschallunterstützten Extraktion [212], die zur Erhöhung der Geschwindigkeit und Effizienz der Extraktion [253, 254] eingesetzt werden, wird auch die Verwendung von organischen Lösungsmitteln häufig beschrieben [236, 237, 240, 246, 249, 255]. Tabelle 3 zeigt einen Auszug der in der Literatur beschriebenen Extraktionsmethoden.

**Tabelle 3: Extraktion von Sedimenten durch unterschiedliche Verfahren (übernommen von [30]), reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature**

Reagenzien	Probe	Probenmenge	Messverfahren	Wiederfindung für $\text{CH}_3\text{Hg}^+$	Ref.
<b>Saure Extraktion</b>					
4 M $\text{HNO}_3$	CRM BCR 580 <sup>(a)</sup>	1,0 g	HPLC-ICP-MS	$97,3 \pm 2,7 \%$	[238]
2 M $\text{HNO}_3$	Sediment	1,0 g	Et-CT-GC-QFAAS <sup>(b)</sup>	$\emptyset 97 \%$	[239]
50 % $\text{H}_2\text{SO}_4$ , BrCl, 10 % NaCl	Sediment	0,2 – 0,5 g	CV-AFS	80-90 % <sup>(g)</sup>	[242]
Konz. $\text{CH}_2\text{O}_2$	Sediment	k.A. <sup>(h)</sup>	Et-GC-CVAFS <sup>(c)</sup>	<10 %	[237]
9 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 0,2 mL of 20% KCl	Sediment	0,5-1,0 g	Et-GC-CVAFS <sup>(c)</sup>	$90,4 \pm 11,4 \%$	[237]
25 % $\text{CuSO}_4$ in 6 M HCl	Sediment	0,2-0,5 g	GC-AFS	95,5 %	[243]
<b>Saure Extraktion unter Verwendung von organischen Lösungsmitteln</b>					
18 % KBr, 5 % $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 M $\text{CuSO}_2$ , $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Sediment	0,5 g	GC-CVAFS	$88,1 \pm 11,9 \%$	[237]
5 % $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 M $\text{CuSO}_4$ , $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 18 % KBr	Sediment	0,5 g	Et-GC-CVAFS <sup>(c)</sup>	$98,2 \pm 15,3 \%$	[237]
HCl, Toluol	CRM BCR 580 <sup>(a)</sup>	2,0 g	CGC-ECD <sup>(d)</sup>	$88 \pm 5 \%$	[245]

## Analytik von Quecksilberverbindungen und deren Spezies

0,03 M CuSO <sub>4</sub> , 0,38 M KBr in 5 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Toluol	CRM BCR 580 <sup>(a)</sup>	2-3 g	GC-MIPAES <sup>(e)</sup>	98 ± 6 %	[240]
2 % HCl + 10 % Ethanol	CRM BCR 580 <sup>(a)</sup>	1,0-2,0 g	HPLC-ICP-MS	98,1 ± 8,4 %	[236]
Konz.HCl (37 %), CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CRM BCR 580 <sup>(a)</sup>	0,050 g	HPLC-CVAFS	87,5 ± 6,3 %	[212]
<b>Alkalische Extraktion</b>					
25 % KOH/MeOH	Sediment	1,0 g	Et-GC-CVAFS <sup>(c)</sup>	118,9 ± 8,6 %	[237]
25 % KOH/MeOH, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Sediment	k.A. <sup>(h)</sup>	Et-GC-CVAFS <sup>(c)</sup>	101,5 ± 3,0 %	[237]
25 % KOH/MeOH, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Konz.HCl	CRM BCR 580 <sup>(a)</sup>	0,25 g	HPLC-UV-CV- AFS	93,6 ± 1,8 %	[256]
<b>Extraktion mit schwefelhaltigen Additiven</b>					
HCl, Toluol, cys- tein, acetat	CRM BCR 580 <sup>(a)</sup>	0,2 g	CGC-ECD	88 ± 5 %	[257]
0,5 % 2-mercaptoethanol	CRM BCR 580 <sup>(a)</sup>	0,2 g	HPLC-ICP-MS	92 ± 3 %	[197]
Citratpuffer, Dithi- zon in CHCl <sub>3</sub> , Nat- riumnitrit/Säuremi- schung, Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 0,05 M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	Sediment	5 g	HPLC-AFS	80 %	[258]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NaCl, To- luol, Thiosulfat	CRM BCR 580 <sup>(a)</sup>	0,2 mg	CGC-CVAAS <sup>(f)</sup>	85 %	[245]
7,6 % HCl, 10 % 2- mercaptoethanol, 10 % Ammoniak	CRM BCR 580 <sup>(a)</sup>	1 g	HPLC-ICP-MS	102 ± 5 %	[206]

<sup>(a)</sup>Sediment Referenzmaterial

<sup>(b)</sup>Ethylation-cryogenic trapping-gas chromatographic quartz furnace atomic absorption spectrometry

<sup>(c)</sup>Ethylation-cryogenic trapping-gas chromatographic quartz furnace atomic fluorescence spectrometry

<sup>(d)</sup>Capillary gas chromatography- electron capture detection

<sup>(e)</sup>Gas chromatography- microwave induced plasma atomic emission spectrometry

<sup>(f)</sup>Capillary gas chromatography-cold vapour atomic absorption spectrometry

<sup>(g)</sup>Wiederfindung von aufgestockten Sedimenten

<sup>(h)</sup>keine Angabe

Bei der Extraktion mit Säuren muss das richtige Verfahren berücksichtigt werden. Horvat et al. [250] haben festgestellt, dass die reine Extraktion mit HCl nicht ausreicht, um CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> quantitativ aus dem Sediment zu lösen. Es konnte auch gezeigt werden, dass eine Zersetzung von CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> oberhalb von 4 M HCl stattfindet. Hintelmann et al. [259] stellten fest, dass die Extraktion mit HCl auch zur Artefaktbildung führt. Bloom et al. [237] konnten zeigen, dass eine Kombination von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KBr, CuSO<sub>4</sub> zu einer guten Isolierung von Methylquecksilber aus Sedimenten führt, ohne dass Artefakte gebildet werden. Einige Jahre später wurde empfohlen, Salpetersäure für die Extraktion zu wählen, da im Vergleich zu anderen Säuren eine bessere Wiederfindung von CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> beobachtet werden konnte [238, 249, 251] und es zu keinen Störungen bei der Analyse

## Analytik von Quecksilberverbindungen und deren Spezies

mittels ICP-MS kommt [239]. Rahman et al. zeigten zudem den Einfluss unterschiedlicher Salpetersäurekonzentrationen auf die Extraktionseffizienz beider Spezies. Während eine Erhöhung der Säurekonzentration zu einer besseren Wiederfindung von  $\text{Hg}^{2+}$  führt, wurde bei  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  eine Verringerung beobachtet. Es wurde angenommen, dass eine Konzentration von maximal 4 M verwendet werden sollte, um für beide Spezies das beste Ergebnis zu erzielen.

Neben der sauren und destillativen Extraktion werden in der Literatur auch Methoden für die alkalische Extraktion erwähnt. Insbesondere wurde die Verwendung von KOH-Methanol [260] und Tetramethylammoniumhydroxid [261] für die Extraktion von Methylquecksilber aus Sedimenten und biologischen Proben beschrieben. Während diese Methode für biologische Proben besonders gut funktioniert, treten bei der Extraktion von Sedimenten Hürden auf, die mit dem Vorhandensein von organischem Material, Sulfiden und Eisen in Verbindung gebracht werden können [250].

Abbildung 6 beschreibt mögliche Wege für die Speziierung von Quecksilberspezies mittels HPLC-ICP-MS. Grundsätzlich kann die Speziierung von Quecksilber in Sedimenten auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen. Während bei der einfacheren Variante die Probe nach alkalischer oder saurer Extraktion und Neutralisation direkt gemessen wird (blaue Linie), wird bei der zweiten Variante (rote Linie) nach der ersten Extraktion ein zusätzlicher organischer Extraktionsschritt durchgeführt, der zu einer höheren Rückgewinnung des Methylquecksilbers führen soll.

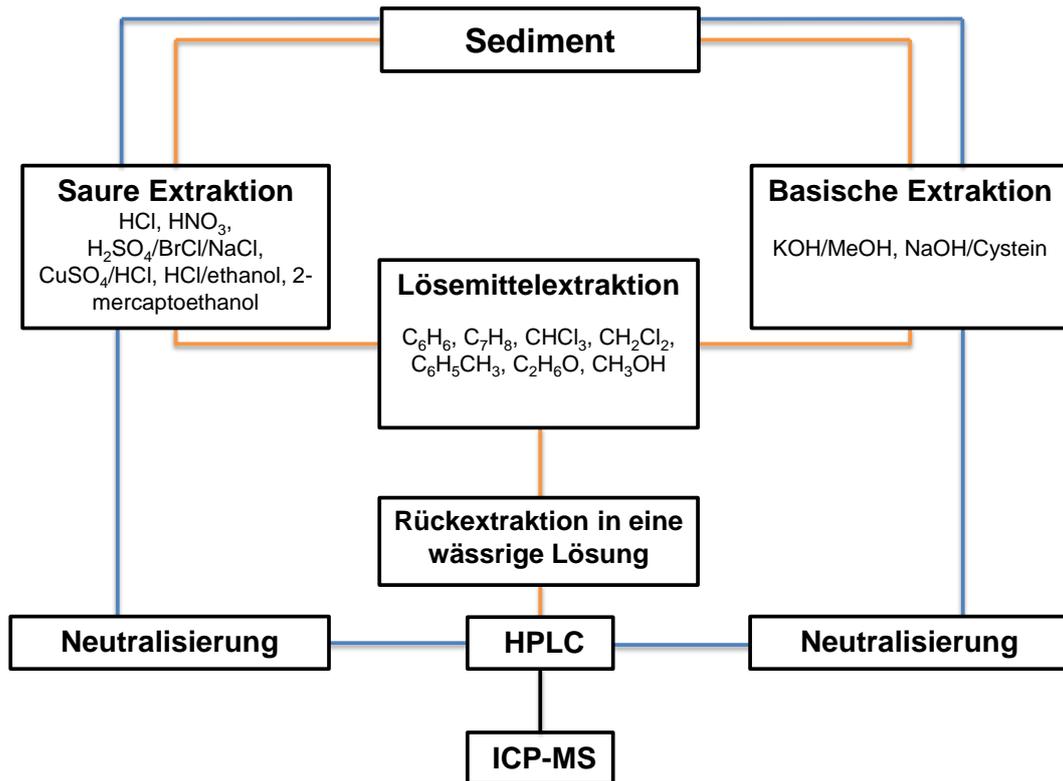


Abbildung 6: Mögliche Sequenz einer Extraktion von Quecksilberspezies (übernommen von [215], [30]), reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature

### 2.5.3 Probenvorbereitung und Anreicherung

Die Probenvorbereitung dient dazu unerwünschte oder störende Komponenten zu entfernen, eine Probe anzureichern oder die Probenmatrix anzupassen, um die darauffolgende Analyse zu erleichtern und das Messsystem vor Verunreinigungen zu schützen. Aufgrund des geringen Gehalts an Monomethylquecksilber in Sedimenten ist trotz des Einsatzes empfindlicher Messinstrumente die Verwendung einer geeigneten Anreicherungsmethode erforderlich. Jagtap et al. [197] konnten zeigen, dass der hohe Gehalt an Hg<sup>2+</sup> eine vorherige Trennung beider Spezies erforderlich macht, da es sonst bei der Bestimmung beider Spezies zu besonderen Herausforderungen kommen kann [197]. In der Literatur findet man eine Reihe von möglichen Anreicherungsmethoden, wie die Festphasenextraktion (solid phase extraction, SPE) [51, 262-308], die Festphasenmikroextraktion (solid phase microextraction, SPME) [264, 287, 309-313], die Flüssigphasenmikroextraktion (liquid-phase microextraction, LPME) [219, 312, 314], die dispersive Flüssig-Flüssig-Mikroextraktion (dispersive liquid-liquid microextraction,

## **Analytik von Quecksilberverbindungen und deren Spezies**

DLLME) [17, 196, 315], die auf Hohlfasern basierende Flüssig-Flüssig-Mikroextraktion [52, 315] und auch die Purge and Trap-Extraktion (P&T) [53, 316]. Die Festphasenextraktion (SPE) ist eine besonders beliebte Technik, bei welcher unterschiedliche Bestandteile der Probe aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften getrennt oder angereichert werden. Bei diesem Vorgehen werden die Zielanalyten mittels einer festgelegten Methodik auf einem stationären Material adsorbiert und mit einem geeigneten Lösungsmittel eluiert, wodurch eine effektive Aufarbeitung der Probe erfolgt [219].

In der Regel wird bei diesem Vorgehen zwischen der traditionellen, manuellen (offline) sowie automatischen (online) SPE unterschieden. Obwohl die manuelle SPE sehr einfach umzusetzen ist, zeichnet sich dieses Verfahren jedoch durch eine besonders zeitintensive und fehlerbehaftete Handhabung aus. Im Gegensatz dazu besticht die Online-SPE durch die Möglichkeit der Automatisierung sowie verringerter Fehleranfälligkeit, weshalb sie besonders häufig Anwendung findet. Durch die Nutzung eines Schaltventils wird die Probe nacheinander aufgegeben, gewaschen und für die anschließende Analyse auf die Trennsäule eluiert, wodurch die Aufarbeitungszeit verringert sowie der Probendurchsatz erhöht werden kann. Das Funktionsprinzip des Schaltventils und der instrumentelle Aufbau einer Online-Anreicherung werden in Abschnitt 5.6.1 thematisiert.

Um die Anreicherung von Quecksilberspezies zu optimieren, sind thiolhaltige Reagenzien wie Dithizon, L-Cystein, 2-Mercaptoethanol oder Natriumthiosulfat besonders etabliert. Tabelle 4 zeigt einen Ausschnitt über mögliche SPE-Anwendungen für Quecksilberspezies in Sedimenten und biologischen Proben. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass trotz der hohen Anzahl an Anreicherungsverfahren nur wenige für die Analyse von Sedimenten zur Verfügung stehen.

## Analytik von Quecksilberverbindungen und deren Spezies

Tabelle 4: SPE-Methoden für die Analyse von Quecksilberspezies aus Sedimenten und biologischen Proben (modifiziert nach [30]), reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature

Stationäre Phase	Vorbehandlung mit funktionellen Gruppen	Elution	Detektionsmethode	Probe	Ref.
Thiol/Thiourea auf Silica	-SH	75 % Methanol, 1,5 mM Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat	LC-CV/AFS	Urin, Sediment, biologisches Gewebe	[212]
Watte	-SH	1M HCl, 1M NaCl or 6 M HCl, gesättigt NaCl; 0,1 % CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	LC-ICP/MS	Boden und Sedimente	[238]
RP18	-	Methanol, 14 mmolL <sup>-1</sup> 2-mercaptoethanol	LC-CV/AFS	Sedimente, Zoobenthos, Flusswasser	[262]
RP18 mit ODS	-	0,5 mM Ammoniumacetat	LC-ICP/MS	Nadeln, Moos, Blätter, Boden, Sediment, Nahrungsmittel	[199]

### 2.6 Qualitätskontrolle mit geeignetem Referenzmaterial

Ein Referenzmaterial ist laut der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) eine Substanz oder ein Material mit einer angemessenen Homogenität, bei dem gewisse Merkmale genau festgelegt sind, sodass es zur Kalibrierung von Messgeräten sowie zur Bewertung von Messverfahren angewendet werden kann [317].

Die Überprüfung von Speziierungsmethoden für Quecksilber in Sedimenten stellt jedoch nach wie vor eine große Herausforderung für die Analytik dar, was wiederum auf die schwierigen Analysebedingungen, die unterschiedlichen Spezieskonzentrationen, die Vergleichbarkeit der Methoden, das verfügbare Referenzmaterial sowie die Artefaktbildung zurückzuführen ist [318]. Während es eine Reihe von Referenzmaterialien für Meeresproben wie Fisch oder Muscheln gibt, mangelt es insbesondere für Sedimente an zertifiziertem Material. Für Sedimente gibt es aktuell nur zwei verfügbare Referenzmaterialien (ERM-CC580 und AIAE-405), wobei Letzteres nur für Methylquecksilber und nicht für den Gesamtquecksilbergehalt zertifiziert ist. Zudem ist der Gehalt an Methylquecksilber mit 5,4 ng/kg sehr gering, was bei vielen Messmethoden

## **Analytik von Quecksilberverbindungen und deren Spezies**

zu weiteren Hürden führen kann. In Tabelle 14 (Anhang) ist eine Sammlung an Referenzmaterialien abgebildet. Folglich gibt es nur ein nützliches Referenzmaterial (ERM-CC580) für die Speziierung von Quecksilber in Sedimenten. Zahlreiche Publikationen, die sich mit der Herkunft und Charakterisierung dieses Referenzmaterials befassen, sind bereits in der Literatur zu finden [257, 319]. Fabbri et al. [319], die sich intensiv mit der Charakterisierung dieses Referenzmaterials beschäftigt haben, konnten zeigen, dass das für die Herstellung des Referenzmaterials verwendete Sediment einen hohen Schwefelgehalt aufweist. Dementsprechend kommen sie zu dem Schluss, dass das freigesetzte Quecksilber mit dem verfügbaren Schwefel einen Komplex bildet, wodurch HgS entsteht, welches nicht beweglich ist und daher im Sediment inaktiv bleibt. Dies deutet darauf hin, dass das verwendete Referenzmaterial ERM-CC580 einen geringen Gehalt an extrahierbarem Quecksilber aufweist [319]. Diese Tatsache sollte bei der Anwendung verschiedener Extraktionsverfahren berücksichtigt werden. Da sich die Sedimente zum Teil voneinander unterscheiden, stellt sich hier die Frage, ob die Analyse eines Referenzmaterials für die Aussage über die Qualität des Messverfahrens ausreicht. In diesem Zusammenhang verwenden viele Arbeitsgruppen Sedimente, die künstlich mit Quecksilberstandards aufgestockt werden. Dieser Ansatz führt jedoch zu weiteren Unsicherheiten über die Qualität der entwickelten Extraktionsmethoden, da sich mit Quecksilber versetztes Sediment bei der Extraktion anders verhält als natürlich vorkommendes Sediment [253]. Unter diesen Umständen sollten diese Methoden mit Bedacht gewählt werden.

### 3 Motivation und Zielsetzung

Sedimente dienen als Indikator des Umweltzustandes, indem sie in der Lage sind, anthropogene Einflüsse aufzeigen zu können. Durch Veränderung des pH-Wertes, der Salzkonzentration oder der Temperatur, welche Einfluss auf die Löslichkeit, Mobilität und Bioverfügbarkeit nehmen, können unterschiedliche Spezies aus dem Sediment herausgelöst werden [6]. Infolgedessen entsprechen Sedimente einer permanenten Quelle von Quecksilber in Oberflächengewässern [7], wodurch das Interesse in den letzten Jahren erheblich zugenommen hat. Aufgrund der besonders gesundheits-schädlichen Eigenschaften von Monomethylquecksilber ist vor allem dessen Nachweis von besonderem Interesse. Das hohe Vorkommen an anorganischem Quecksilber in Gegenwart von Monomethylquecksilber im Spurenbereich stellt eine besondere Eigenschaft von Sedimenten dar und kann während der Speziierung von Quecksilber zu erheblichen Herausforderungen führen.

Die Extraktion entspricht dem ersten kritischen Schritt bei der Analytik von Quecksilberspezies und sollte mit Bedacht ausgewählt werden. In diesem Zusammenhang sollen in der folgenden Arbeit unterschiedliche Extraktionsverfahren diskutiert und miteinander verglichen werden. Aufgrund der genannten Herausforderungen ist ein wesentliches Ziel dieser Arbeit die Entwicklung einer Online-Anreicherung, welche in Kombination mit dem HPLC-ICP-MS-System als leistungsstarke Methode für die Quantifizierung von Monomethylquecksilber in Sedimenten verwendet werden kann. Hierfür soll im ersten Schritt zunächst eine HPLC-Methode entwickelt sowie optimiert und in diesem Zusammenhang der Einfluss von Thiolverbindungen diskutiert werden. Zur besseren Quantifizierung von Monomethylquecksilber ist die Nutzung einer Anreicherungs-methode unerlässlich. In dieser Arbeit soll diesbezüglich eine Anreicherungs-säule hergestellt werden, welche als Grundlage für die Entwicklung der Online-Anrei-cherung dienen soll. Im Anschluss soll diese in das HPLC-ICP-MS-System implemen-tiert und die entwickelte Online-SPE-HPLC-ICP-MS-Methode mit geeignetem Referenzmaterial überprüft werden.

Obwohl die Kopplung aus HPLC und ICP-MS eine leistungsstarke Technik für die Speziierung von Quecksilber darstellt, werden in der Literatur unterschiedliche Techniken erwähnt. Das HPLC-CV-AFS beschreibt eine weitere etablierte Messtechnik für die Speziierung von Quecksilber. Um die Leistungsfähigkeiten beider Techniken

## **Motivation und Zielsetzung**

aufzuzeigen, sollen in diesem Zusammenhang Analysen mittels Online-SPE-HPLC-CV-AFS durchgeführt und die Ergebnisse mit denen der entwickelten Online-SPE-HPLC-ICP-MS verglichen werden.

### 4 Experimenteller Teil

#### 4.1 Geräte und Materialien

##### 4.1.1 Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie

Agilent 7500ce ICP-MS, Agilent Technologies Inc., Singapore, ausgestattet mit:

- Sprühkammer mit Temperaturüberwachung
- Shield Torch System (STS) für eine verbesserte Empfindlichkeit sowie Interferenzentfernung
- Oktopol – Reaktionssystem - Technologie (ORS) für die Beseitigung von Matrix-Interferenzen
- Probensammlerkonus, Nickel, für Applikationen ohne Sauerstoffzusatz
- Skimmer-Konus, Nickel, für Applikationen ohne Sauerstoffzusatz

Agilent 7900 ICP-MS, Agilent Technologies Inc., Singapore, ausgestattet mit:

- Druckregler für Sauerstoff
- Aufgabekit für organische Lösungsmittel
- Probensammlerkonus, Platin, zur Analyse organischer Lösemittel mit Sauerstoff/Argon-Gemisch
- Skimmer-Konus, Platin, zur Analyse organischer Lösemittel mit Sauerstoff/Argon-Gemisch
- Probensammlerkonus, Nickel, für Applikationen ohne Sauerstoffzusatz
- Skimmer-Konus, Nickel, für Applikationen ohne Sauerstoffzusatz

**Anmerkung: Die 7500ce ICP-MS wurde während der Promotion durch das leistungsstärkere 7900 ICP-MS von Agilent Technologies ausgetauscht, weshalb die vorliegende Dissertation Analysenergebnisse beider Systeme beinhaltet.**

##### 4.1.2 Flüssigchromatographisches System

Agilent 1100, Agilent Technologies Inc., Waldbronn (Deutschland), bestehend aus folgenden Komponenten:

## Experimenteller Teil

- Pumpe: Binary pump (G1312A), Agilent Technologies Inc., Waldbronn (Deutschland)
- Autosampler: ALS Autosampler (8G1329A)
- Externer Säulenofen: CO2 Echotherm™, Torrey Pines Scientific

Agilent 1260 Prime II, Agilent Technologies Inc., Waldbronn (Deutschland), bestehend aus folgenden Komponenten:

- 1290 Infinity Flexible Cube Solvent Management Modul (G4227A)
- Multicolumn Thermostat: 1260 Prime II (G7116A)
- Multisampler: 1260 Prime II (G7167A)
- 8-Port Ventil: 2Pos/4Port duo valve (G4236A)

**Anmerkung: Die HPLC der 1100 Serie wurde während der Promotion durch die leistungsstärkere 1260 Prime II von Agilent Technologies ausgetauscht, weshalb die vorliegende Dissertation Analyseenergebnisse beider Systeme beinhaltet.**

### 4.1.3 Software

- MassHunter 4.4 Workstation Software for 7900 ICP-MS, Version C.01.04 (G7201C), Agilent Technologies Inc., Agilent Technologies Inc., Waldbronn (Deutschland)
- OpenLAB CDS, Acquisition, 2.3.0.443, Agilent Technologies Inc., Waldbronn (Deutschland)

### 4.1.4 Verbrauchsmaterialien

- HPLC-Vials 1,5 mL, Klarglasfläschen mit Schraubgewinde, 9 mm, Thermo Scientific™, Schwerte (Deutschland)
- Schraubkappen für Kurzgewindeflaschen, blau, mit PTFE-Septa, WICOM, Heppenheim (Deutschland)
- Glasvials, N24, 40 mL, klar, flat bottom; 27,5 x 57 mm, Macherey-Nagel, Düren (Deutschland)
- Schraubkappen, N24, Silikon weiß/PTFE beige, closed top, Macherey-Nagel, Düren (Deutschland)
- Pipettenspitzen (gelb), 20-200 µL und (blau), 100-1000 µL, Brand, Wertheim (Deutschland)

## Experimenteller Teil

- Pipettenspitzen, Finntip™, 1-10 mL, Thermo Scientific™, Schwerte (Deutschland)
- Cellstar® Röhren, 50 mL, PP, Greiner Bio-one, Kremsmünster (Österreich)
- Einmalspritzen 5 mL, BD Discardit™ II exzentrisch, Becton Dickinson GmbH, Heidelberg (Deutschland)
- Einwegkanüle Sterican®; 0,60 x 80 mm, B.Braun, Melsungen (Deutschland)
- Spritzenvorsatzfilter cellulose acetat, Minisart® 0,2 µm, 26 mm, Sartorius stedim biotech, Göttingen (Deutschland)

### 4.1.5 Material für die Herstellung der Anreicherungssäule

- SiliaMetS® Thiourea, 40-63 µm; 1,19 mmol/g, SiliCycle Inc., Québec (Kanada)
- SiliaMetS® Thiol, 40-63 µm; 1,38 mmol/g, SiliCycle Inc., Québec (Kanada)
- Leeres Säulenrohr mit Gewinde M8, Edelstahl, 15x4,6 mm, VDS optilab Chromatographie Technik GmbH, Berlin (Deutschland)
- Edelstahlsiebe 3 µm, VDS optilab Chromatographie Technik GmbH, Berlin (Deutschland)
- Glasfilter, VDS optilab Chromatographie Technik GmbH, Berlin (Deutschland)
- PTFE-Ringdichtungen, VDS optilab Chromatographie Technik GmbH, Berlin (Deutschland)
- Fittingadapter, stainless steel, VDS optilab Chromatographie Technik GmbH, Berlin (Deutschland)
- Säulenkopf, M16, VDS optilab Chromatographie Technik GmbH, Berlin (Deutschland)
- Kupplungsmutter, M16, VDS optilab Chromatographie Technik GmbH, Berlin (Deutschland)

## 4.2 Chemikalien

- Reinstwasser, Sartorius Stedim arium pro VF, Göttingen (Deutschland)
- Salpetersäure: 65 % Analytical reagent grade, Fisher Scientific GmbH, Schwerte (Deutschland)
- Salzsäure: Rotipuran Supra 35 %, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe (Deutschland)
- Methanol: Optima LC/MS grade, Fisher Scientific GmbH, Schwerte (Deutschland)
- Acetonitril: HiPerSolv CHROMANORM, LC-MS grade, VWR; Leuven (Belgien)

## Experimenteller Teil

- 2-Mercaptoethanol: p.a.  $\geq 99\%$ , Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe (Deutschland)
- L-Cystein:  $\geq 98\%$ , Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe (Deutschland)
- APDC: 99%, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen (Deutschland)

### 4.3 Standards und Referenzmaterial

- $\text{Hg}^{2+}$ : Mercury(II)chloride, Acros organics, New Jersey (USA)
- $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ : Methylmercury(II)chloride, 99%, Strem chemicals, Newport, MA, (USA)
- Rhenium: 1 g/L in Salpetersäure (1M), Bernd Kraft GmbH, Duisburg (Deutschland)
- Referenzmaterial: ERM CC-580, ERM-CC580 ESTUARINE SEDIMENT (Hg, methylmercury), Geel (Belgien)
- Tuninglösung ICP-MS, je 1  $\mu\text{g/l}$  Li, Mg, Y, Ce, Tl und Co in 2 %  $\text{HNO}_3$ , Agilent Technologies Inc., Santa Clara (USA)

### 4.4 Kalibration des ICP-MS

Um die Funktionsfähigkeit des ICP-MS zu gewährleisten, wurde täglich vor der Messung eine Überprüfung des Systems (System Tune) durchgeführt. Mittels einer erworbenen Tuninglösung, bestehend aus den Elementen Li, Mg, Y, Ce, Tl und Co in 2 %  $\text{HNO}_3$ , konnten so das Linsensystem, Gasströme sowie weitere Parameter überprüft und sowohl automatisch als auch manuell korrigiert werden.

### 4.5 Auswahl und Reinigung von Probengefäßen

Für die Herstellung von Standards und Proben wurden geeignete Gefäße aus Polypyrolen verwendet und in einer 10%igen HCl-Lösung (v/v) gelagert. Vor dem Einsatz der Gefäße wurden diese mit Reinstwasser gespült und luftgetrocknet.

### 4.6 Handhabung von Standards und Proben

Für die Herstellung der  $\text{Hg}^{2+}$ -Stammlösung wurden 69 mg Quecksilber(II)chlorid in 50 mL Reinstwasser aufgelöst und mit 1 % HCl (v/v) versetzt. Für die  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ -Stammlösung wurden 58 mg Methylquecksilber(II)chlorid in 50 mL Methanol aufgelöst. Alle Zwischenverdünnungen wurden mit Reinstwasser verdünnt und ebenfalls mit 1 % HCl (v/v) versetzt. Die benötigten Standardlösungen wurden täglich durch geeignete Verdünnungen mit Reinstwasser hergestellt. Für die Analyse von ERM-CC580 erfolgte eine regelmäßige Ermittlung des Wassergehaltes. Hierfür wurden 500 mg je Charge

## **Experimenteller Teil**

eingewogen und im Ofen bei 105 °C für etwa 4 h bis zur Massenkonstanz getrocknet. Der ermittelte Wassergehalt diente im Anschluss als Korrekturfaktor für die Berechnung des tatsächlichen Quecksilbergehaltes im verwendeten Referenzmaterial. Alle verwendeten Stammlösungen, Zwischenverdünnungen sowie Referenzmaterialien wurden fest verschlossen und im Kühlschrank gelagert.

# 5 Ergebnisse und Diskussion

## 5.1 Methodenentwicklung HPLC

Die Quantifizierung von Monomethylquecksilber stellt die Analytik immer noch vor besondere Herausforderungen. Grund hierfür ist der geringe Anteil an  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  in Sedimenten, welcher lediglich 0,1 – 1 % des Gesamtquecksilbers entspricht. Eine weitere Besonderheit ist der hohe Gehalt an anorganischem Quecksilber, welcher die Quantifizierung weiter beeinträchtigt. Um eine Quantifizierung dennoch möglich zu machen, müssen geeignete Strategien entwickelt werden, wobei die hohe Affinität von Quecksilber zu Thiolgruppen in diesem Zusammenhang von großem Nutzen ist. Die Fähigkeit von L-Cystein [320-323], 2-Mercaptoethanol [29, 262, 324] oder APDC [212, 213] Komplexe mit anorganischen und organischen Quecksilberspezies zu bilden, ist bekannt und wird bei Trenn- oder Extraktionsverfahren eingesetzt. Im Folgenden wird der Einfluss unterschiedlicher Thiolverbindungen auf die chromatographische Trennung von Quecksilberspezies aufgezeigt.

### 5.1.1 Einfluss von Thiolverbindungen auf die chromatographische Trennung von $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ und $\text{Hg}^{2+}$ in Sedimenten

L-Cystein, 2-Mercaptoethanol und Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat (APDC) sind gängige Thiolverbindungen, welche bei der Quecksilberspezifizierung häufig als Zusatz in mobilen Phasen eingesetzt werden. Gründe hierfür sind neben einer Verhinderung von Adsorptionseffekten auch eine verbesserte Peakform sowie Auflösung [214, 215]. Aufgrund des in Abschnitt 5.1 erwähnten Verhältnisses von  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  zu  $\text{Hg}^{2+}$  ist es bei der Analyse von Sedimenten ausschlaggebend, dass  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  vor  $\text{Hg}^{2+}$  eluiert, da nur so eine erfolgreiche Quantifizierung von  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  in Sedimenten gewährleistet werden kann [215]. Durch die Wahl einer Thiolverbindung kann gezielt Einfluss auf die Elutionsreihenfolge der Spezies genommen werden, was sich durch die Bildung von Komplexen mit unterschiedlichen Ladungen und deren Interaktion mit der stationären Phase erklären lässt. Die Zugabe von L-Cystein als Additiv in der mobilen Phase kann bei der Quantifizierung von  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  in Sedimenten zu einer besonderen Herausforderung führen. Während die Trennung von Standards mit einem gleichen Verhältnis von  $\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  grundsätzlich funktioniert (Abbildung 7), kommt es bei der Analyse von Realproben aufgrund des hohen Anteils an anorganischem Quecksilber zu

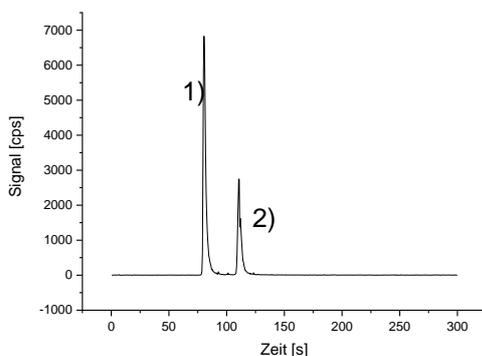
## Ergebnisse und Diskussion

erschweren Bedingungen (siehe Abbildung 8). In diesem Fall wurde das Referenzmaterial mit einer nicht-selektiven Extraktion nach Brombach et al. [212] extrahiert und ohne Anreicherung mit den in Tabelle 5 aufgeführten Bedingungen analysiert.

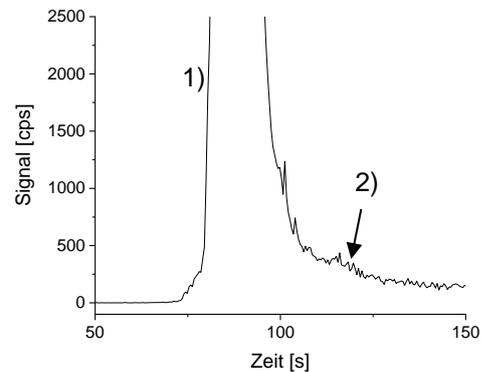
Es lässt sich gut erkennen, dass es aufgrund des hohen Anteils an  $\text{Hg}^{2+}$  und dessen Tailing zu einer Beeinträchtigung der Auflösung kommt, wodurch die Peakintegration stark eingeschränkt ist und häufig zu einer fehlerhaften Quantifizierung führt [325]. Spurenkomponenten wie  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  können so unmöglich quantifiziert werden, wodurch eine Elutionsumkehr neben anderen Parametern von großem Nutzen wäre.

**Tabelle 5: Parameter für die chromatographische Trennung von  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  und  $\text{Hg}^{2+}$  unter Verwendung von L-Cystein. (Die Messungen erfolgten mithilfe einer HPLC der 1100 Serie sowie einer 7500 ICP-MS von Agilent Technologies).**

HPLC-Parameter	
Trennsäule	Poroshell (100x4,6)mm; 2,7 $\mu\text{m}$
Mobile Phase	1 g/L L-Cystein (pH 3), 4 % Methanol
Elution	Isokratisch
Fluss	0,1 mL/min
Injektionsvolumen	20 $\mu\text{L}$
Messzeit	20 min



**Abbildung 7: EIC ( $m/z$  202) eines Mixstandards mit einer Konzentration von 50  $\mu\text{g/L}$ , analysiert ohne Anreicherung mit 1)  $\text{Hg}^{2+}$  und 2)  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ .**



**Abbildung 8: EIC ( $m/z$  202) einer Probe (Referenzmaterial ERM-CC580) extrahiert nach [212] und analysiert ohne Anreicherung. Ermittelte Konzentration von 9,24 mg/L für 1)  $\text{Hg}^{2+}$  und 5,25  $\mu\text{g/L}$  für 2)  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ .**

Jagtap et al. [215] konnten zeigen, dass die Verwendung von 2-Mercaptoethanol oder L-Cystein als Additiv in der mobilen Phase eine Änderung der Elutionsreihenfolge von  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  sowie  $\text{Hg}^{2+}$  zur Folge hat, was unter anderem durch die unterschiedlichen  $\text{pK}_s$ -

## Ergebnisse und Diskussion

Werte der gebildeten Komplexe erklärt werden kann. Während bei einem schwach sauren pH-Wert (5.3) die 2-Mercaptoethanolkomplexe von  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  sowie  $\text{Hg}^{2+}$  neutral sind ( $\text{pK}_s(\text{CH}_3\text{Hg}^+)$ : 15,83 und  $\text{pK}_s(\text{Hg}^{2+})$ : 15,13), weisen die L-CysteinKomplexe bei der Spezies eine leicht positive Ladung auf ( $\text{pK}_s(\text{CH}_3\text{Hg}^+)$ : 7,09 und  $\text{pK}_s(\text{Hg}^{2+})$ : 7,32), welche zu einer früheren Elution von  $\text{Hg}^{2+}$  führen. Jagtap et al. [215] konnten außerdem zeigen, dass sich die Ladungen der gebildeten Komplexe hierbei lediglich auf die Retentionszeiten von  $\text{Hg}^{2+}$  auswirkten. Bei Verwendung von 2-Mercaptoethanol kommt es demnach zu einer späteren, bei L-Cystein hingegen zu einer früheren Elution von  $\text{Hg}^{2+}$ . Während sich die Retentionszeiten von  $\text{Hg}^{2+}$  je nach zugesetztem Additiv verändern, kann bei  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  keine Veränderung beobachtet werden. Aufgrund der gleichbleibenden Retentionszeiten kann davon ausgegangen werden, dass die Interaktion der  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ -Komplexe mit der stationären Phase (C18) über die Methylgruppen erfolgt [215].

2-Mercaptoethanol gilt trotz seines Nutzens für die Analyse von Quecksilber laut der EU-Chemikalienverordnung (EG) Nr. 1272/2008 [326] als akut toxisch und gefährdet die menschliche Gesundheit sowie die aquatische Umwelt. Aufgrund seiner hohen aquatischen Toxizität ist es in der Wassergefährdungsklasse 3 als sehr gefährlich eingestuft [327]. APDC ist ein weiterer Chelatbildner, der mit zahlreichen Metallen über einen weiten pH-Bereich stabile Chelatkomplexe bildet und häufig bei Anreicherungen zum Einsatz kommt [328]. Es wurde erstmals 1955 von Malissa und Schoffmann untersucht [328] und wird laut der EU-Chemikalienverordnung (EG) Nr. 1272/2008 als nicht gefährdend eingestuft [326].

Bei Verwendung von APDC eluiert  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , wie im Falle von 2-Mercaptoethanol, vor  $\text{Hg}^{2+}$  [214]. Carneado et al. [214] führen die geringere Affinität von  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ -2-Mercaptoethanol sowie  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ -APDC-Komplexen zu C18-Phasen darauf zurück, dass  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  mit APDC sowie 2-Mercaptoethanol jeweils einen 1:1-Komplex bildet, während  $\text{Hg}^{2+}$  mit beiden Thiolverbindungen einen 1:2-Komplex eingeht und somit eine größere Wechselwirkung mit der C18-Phase aufweist. Aufgrund der späteren Retentionszeitverschiebung von  $\text{Hg}^{2+}$  bei Verwendung von 2-Mercaptoethanol oder APDC, sind diese Thiolverbindungen bei der Analyse von  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  in Sedimenten vorzuziehen, da eine bessere Quantifizierung von  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  ermöglicht wird. Im Folgenden wird jeweils eine Methode mit 2-Mercaptoethanol sowie APDC vorgestellt und die chromatographischen Ergebnisse beurteilt. In Tabelle 6 sind die Parameter für die

## Ergebnisse und Diskussion

chromatographische Trennung beider Messmethoden abgebildet. Die ICP-Parameter beider Methoden sind in Tabelle 20 (Anhang) und Tabelle 21 (Anhang) aufgelistet. Für die Gegenüberstellung beider Messmethoden wurde zunächst ein Mixstandard bestehend aus beiden Spezies und im Anschluss eine Realprobe analysiert. Für die Realproben wurden jeweils selektive Extraktionsverfahren ausgewählt. In beiden Fällen handelt es sich um eine saure Extraktion mit anschließender Extraktion mittels Dichlormethan. Die genauen Bedingungen der Extraktionsverfahren sind in Abschnitt 5.5.2 sowie Tabelle 19 (Anhang) näher beschrieben. In Abbildung 9 bis Abbildung 12 sind die Ergebnisse beider Messmethoden abgebildet. Zunächst fällt auf, dass die Trennung der Spezies mittels der Messmethode 2-Mercaptoethanol zu besonderen Herausforderungen bei der Analyse von Realproben führt. Trotz der Elution von Monomethylquecksilber vor  $\text{Hg}^{2+}$  ist eine Quantifizierung von  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  erschwert. Die Messmethode APDC beinhaltet einen hohen Gehalt an Methanol, welcher sich positiv auf die Messzeit beider Quecksilberspezies auswirkt. Allerdings führt ein hoher Organikanteil, wie bereits in Abschnitt 2.3.3 erläutert, zu Störungen der Plasmatemperatur sowie Rußbildung, welche wiederum nicht-spektrale Interferenzen hervorrufen können. Um dennoch eine hohe chromatographische Flexibilität zu gewährleisten, wird ein zusätzliches Gas in Form eines Sauerstoff/Argon-Gemisches (20/80) in das ICP-MS eingeleitet.

**Tabelle 6: Parameter für die chromatographische Trennung von  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  und  $\text{Hg}^{2+}$  unter Verwendung von 2-Mercaptoethanol und APDC (Die Messungen erfolgten mittels 1260 Prime II HPLC sowie 7900 ICP-MS von Agilent Technologies).**

<b>Parameter</b>	<b>Methode 2-Mercaptoethanol</b>	<b>Methode APDC</b>
Trennsäule	Poroshell C18 (100 x 2,1 mm; 2,7 $\mu\text{m}$ )	Zorbax Eclipse Plus C18 (50 x 4,6 mm; 1,8 $\mu\text{m}$ )
Mobile Phase	1 % 2-Mercaptoethanol, Methanol (97/3)	1,5 mM APDC in 75 % Methanol
Elution	Isokratisch	Isokratisch
Fluss	0,2 mL/min	1 mL/min
Injektionsvolumen	20 $\mu\text{L}$	20 $\mu\text{L}$
Messzeit	15 min	10 min

## Ergebnisse und Diskussion

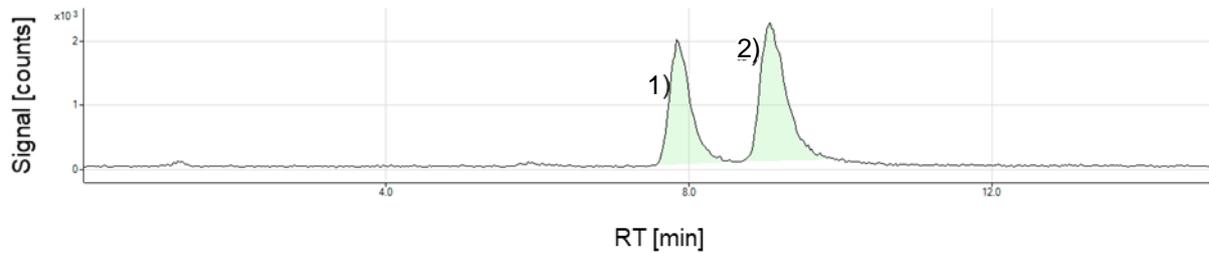


Abbildung 9: EIC (m/z 202) eines Mixstandards (10 µg/L ± 0,2 µg on column, angesäuert) analysiert ohne Anreicherung mit der Messmethode 2-Mercaptoethanol (Tabelle 6). Mit 1) CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> und 2) Hg<sup>2+</sup>.

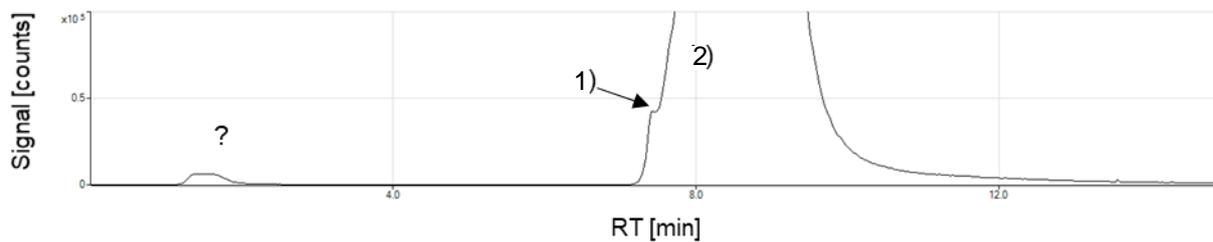


Abbildung 10: EIC (m/z 202) einer Realprobe extrahiert mit der selektiven Extraktion nach Nevado et al. [329] (siehe im Anhang). Analysiert ohne Anreicherung mit der Messmethode 2-Mercaptoethanol (Tabelle 6). Mit 1) CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> und 2) Hg<sup>2+</sup>.

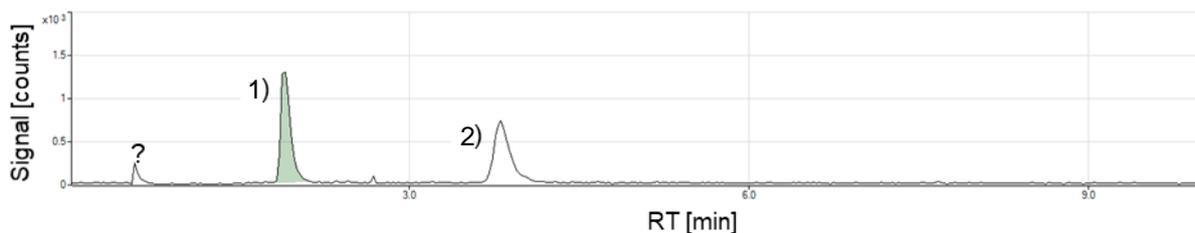


Abbildung 11: EIC (m/z 202) eines Mixstandards (10 µg/L ± 0,2 µg on column, angesäuert) analysiert ohne Anreicherung mit der Messmethode APDC (Tabelle 6). Mit 1) CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> und 2) Hg<sup>2+</sup>.

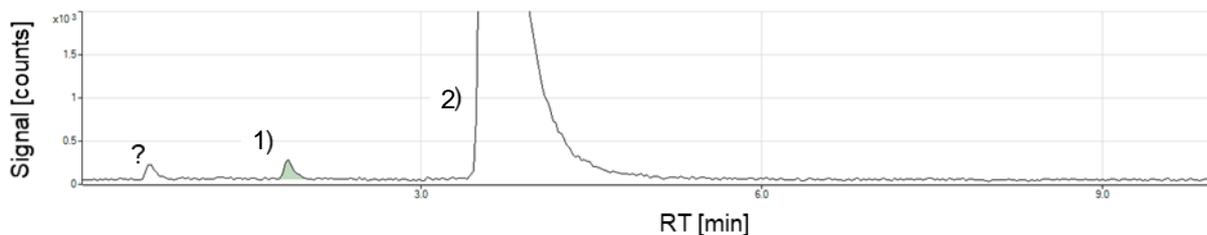


Abbildung 12: EIC (m/z 202) einer Realprobe extrahiert mit der selektiven Extraktion nach Le Roux et al. [330] (siehe Abschnitt 5.5.2). Analysiert ohne Anreicherung mit der Messmethode APDC (Tabelle 6). Mit 1) CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> und 2) Hg<sup>2+</sup>.

## Ergebnisse und Diskussion

Der Vergleich beider Messmethoden verdeutlicht, dass die Trennung mittels APDC und einem Methanolgehalt von 75 % zu einer verbesserten Trennung, verkürzten Messzeit sowie vereinfachten Quantifizierung von Monomethylquecksilber in Realproben führt. Um die Leistungsfähigkeit dieser Messmethode zu überprüfen, wurde eine Kalibration durchgeführt und die Nachweis- sowie Bestimmungsgrenze ermittelt. Hierfür wurden Standards von 1 – 10 µg/L in angesäuertem Reinstwasser (HCl, pH 2-3) angesetzt und jeweils dreifach (n=3) mit der beschriebenen Messmethode analysiert. Über das Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) wurde im Anschluss die Nachweis-, sowie Bestimmungsgrenze ermittelt. Diese betrug für die Nachweisgrenze (LOD) 0,7 µg/L  $\pm$  14 ng on column und für die Bestimmungsgrenze (LOQ) 2,3 µg/L  $\pm$  46 ng on column.

### 5.1.1.1 Fazit zum Einfluss unterschiedlicher Thiolverbindungen auf die Analyse von Monomethylquecksilber

Die Nutzung thiolhaltiger Reagenzien ist für die Speziierung von Quecksilber von besonderer Bedeutung. Durch dessen gezielte Wahl kann eine Elutionsumkehr hervorgerufen werden, wodurch die Quantifizierung von Monomethylquecksilber erleichtert werden kann. 2-Mercaptoethanol ist eine gängige Verbindung, die allerdings durch eine erhebliche Toxizität bedenklich ist. APDC ist eine weitere Substanz, welche in der Literatur Anwendung findet. Im Gegensatz zu 2-Mercaptoethanol geht von dieser allerdings keine Gefahr aus, wodurch die tägliche Anwendung erleichtert wird. Es konnte gezeigt werden, dass allein durch eine Elutionsumkehr nicht zwingend eine verbesserte Quantifizierung von Monomethylquecksilber in Realproben erreicht wird. Durch die Nutzung hoher Gehalte von organischen Lösungsmitteln wie Methanol kann eine verbesserte Trennung beider Spezies sowie eine verkürzte Messzeit erreicht werden. Es wurde veranschaulicht, dass die Verwendung von APDC in Kombination mit einem hohen Gehalt an Methanol zu einer zufriedenstellenden Trennung beider Spezies führt, wodurch eine vereinfachte Quantifizierung von Monomethylquecksilber in Realproben erreicht werden kann. Des Weiteren ist zu erwähnen, dass die verwendete Extraktionsmethode einen weiteren kritischen Faktor bei der Analyse von Quecksilberspezies darstellt, dieser jedoch in 5.4 näher erläutert wird. Aufgrund der erzielten Ergebnisse wurde die Messmethode APDC für die weiteren Experimente dieser Arbeit festgelegt.

### 5.2 Methodenentwicklung ICP-MS

#### 5.2.1 Auswahl eines Standards für die Korrektur mittels online internal standard (ISTD) correction

Die Analyse von Realproben sowie die Nutzung besonderer Messbedingungen (z. B. die Zugabe von Sauerstoff) haben zur Folge, dass die Verwendung eines internen Standards notwendig ist. Gründe hierfür sind auftretende Ablagerungen, welche das ICP-MS negativ beeinflussen können. Zu den Ablagerungsorten zählen insbesondere der Zerstäuber, der Brenner, alle Verbindungsteile sowie die verwendeten Konen (Sampler und Skimmer). Eine Verschlechterung der Probenzerstäubung führt so häufig zu Signalschwankungen und Drifterscheinungen.

Für die Wahl des richtigen internen Standards sind einige Bedingungen zu beachten. So darf dieser in keiner nachweisbaren Konzentration in der zu messenden Probe vorhanden sein oder Einfluss auf das zu messende Element nehmen. Des Weiteren sollten die Eigenschaften denen des nachzuweisenden Elementes entsprechen. Gängige Elemente sind hierbei  $^9\text{Be}$ ,  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{74}\text{Ge}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{187}\text{Re}$ , und  $^{232}\text{Th}$  [45].  $^{187}\text{Re}$  stellt bei der Analyse von Quecksilber eine geeignete Wahl dar, da es zum einen ein ähnliches Ionisierungspotenzial aufweist ( $\text{Re}: 760 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $\text{Hg}: 1000 \text{ kJmol}^{-1}$ ) und zum anderen über eine ähnlich hohe Masse verfügt. Aufgrund dessen wurde dieses Element als interner Korrekturstandard festgelegt.

Eine interne Korrektur durch einen Standard kann auf zwei Wegen erfolgen: off- sowie online. Während bei der offline Korrektur jede Probe mit dem internen Standard dotiert werden muss, wird der Standard bei der online Korrektur kontinuierlich in das Messsystem eingeleitet. Diese Vorgehensweise gewährleistet die sogenannte Point-to-Point Korrektur, bei welcher jeder Punkt im Chromatogramm korrigiert wird. Die Auswertung erfolgt nach folgender Formel (übernommen von Agilent Technologies):

$$A' = A / (I_{\text{Smp}} / I_{\text{Std}})$$

(Gleichung 1)

## Ergebnisse und Diskussion

$A'$  = Korrigierte Anzahl counts des Analyten

$A$  = Ursprüngliche Anzahl counts des Analyten

$I_{std}$  = Anzahl counts des internen Standards in der Blindprobe

$I_{smp}$  = Anzahl counts des internen Standards in der Probe

Anhand dessen wird das Messsignal des Analyten effektiv durch das Messsignal des Standards korrigiert. In der Regel erfolgt die Zugabe des Standards über ein zusätzliches T-Stück, welches nach der Trenntechnik und vor der Detektionstechnik eingesetzt wird. Um jedoch Störungen bedingt durch das T-Stück zu umgehen, erfolgte die Zufuhr des Standards in allen gezeigten Messungen dieser Arbeit über die Dotierung der mobilen Phase. Die Endkonzentration des internen Standards wurde auf 10  $\mu\text{g/L}$  festgelegt.

### 5.3 Anreicherung

#### 5.3.1 Herstellung der Anreicherungssäule

Die Verwendung von Anreicherungen kann in vielen Fällen über besondere Vorteile verfügen oder in Einzelfällen sogar zwingend erforderlich sein. Gründe hierfür können eine zu geringe Sensitivität des Messsystems oder Interferenzen sein. In Tabelle 4 sind bereits einige Methoden für die Anreicherung von Quecksilberspezies aufgeführt, welche sowohl Offline- als auch Online-Anreicherungen thematisieren. Brombach et al. (2015) entwickelten eine Methode, mit welcher sich Monomethylquecksilber sowohl in Sedimenten als auch in anderen Matrices nachweisen lässt [331]. Diese Methode diente als Grundlage für die im folgenden Abschnitt beschriebene Herstellung der Anreicherungssäule sowie die dazu gehörige Messmethode im Abschnitt 5.1. Im Folgenden wird die Vorgehensweise des Säulenpackens beschrieben, welche auf den Arbeiten von Bi et. al (2010) [332] basiert und angepasst wurde.

Für die Herstellung der Anreicherungssäule erfolgte im ersten Schritt die Verbindung von analytischer Säule und Vorsäule mit einer Überwurfmutter (Abbildung 13). Die Aufgabe der Vorsäule ist das vollständige Befüllen der analytischen Säule während des Kompressionsprozesses. Die entstandene Einheit wurde anschließend mit einer Mischung aus Thiolsilica + Thioureasilica (Verhältnis 1:1, Partikelgröße 40-60  $\mu\text{m}$ ) befüllt. Während der Zugabe des Materials wurde die Säuleneinheit vorsichtig gegen eine Tischkante geklopft, um die Packungsdichte zu erhöhen. Nach vollständiger Befüllung wurde die Anordnung aus analytischer Säule und Vorsäule an eine HPLC-Pumpe

## Ergebnisse und Diskussion

angeschlossen und mit einem Methanol/Wasser-Gemisch (v/v 50/50) gespült und gleichzeitig komprimiert. Zu Beginn wurde eine niedrige Flussrate von 0,010 mL/min gewählt, um eingeschlossene Luft zu entfernen und alle Poren im Inneren der Säule mit Flüssigkeit zu sättigen. Anschließend wurde der Fluss schrittweise bis auf 2 mL/min erhöht und für mindestens 30 Minuten gehalten. Nach Eintreten eines stabilen Gegen-drucks wurde die Vorsäule entfernt und der Kopf der analytischen Säule mit einem Spatel gereinigt, welche dann mit Sieben, Filtern und einer Dichtung verschlossen wurde.

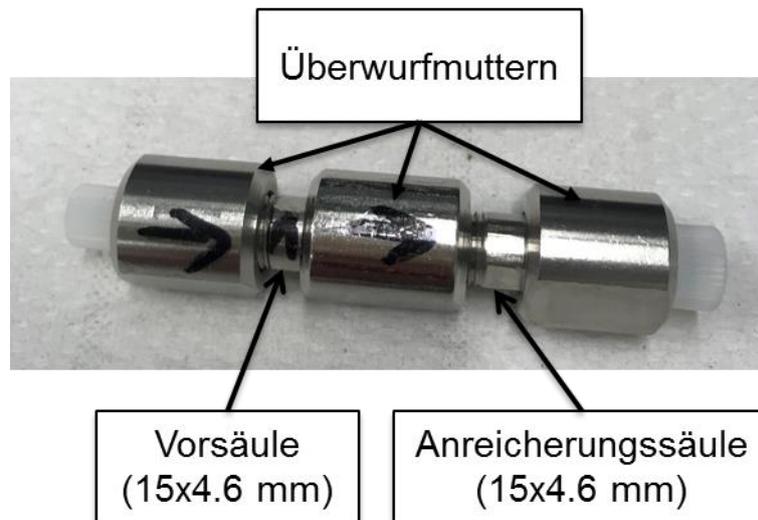


Abbildung 13: Aufbau der Anreicherungssäule und Darstellung der Flussrichtung (schwarze Pfeile).

### 5.3.2 Anreicherung mittels Offline-SPE

Für die Überprüfung der hergestellten Anreicherungssäule wurde diese zunächst in das vorhandene HPLC-System (1260 Infinity Prime II, Agilent Technologies) implementiert (Abbildung 14) und mit ausreichend Reinstwasser gespült. Nach Messung eines Blindwertes (angesäuertes Reinstwasser) wurde ein Standardmix, bestehend aus  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  und  $\text{Hg}^{2+}$  (je 10 ng/L, leicht angesäuert (pH 2-3)) angesetzt und mit einer Geschwindigkeit von 2 mL/min aufgegeben. Nach einem anschließenden Spülschritt mit angesäuertem Reinstwasser wurde die Anreicherungssäule mit der analytischen Säule verbunden und die Quecksilberspezies eluiert. Die verwendeten Messbedingungen von HPLC und ICP-MS sind in Tabelle 7 und Tabelle 22 (Anhang) abgebildet.

## Ergebnisse und Diskussion



Abbildung 14: Einbau der Anreicherungssäule in das Messsystem

Tabelle 7: Messbedingungen 1260 Prime II HPLC für die Offline-Anreicherung

Parameter	
Trennsäule	Zorbax Eclipse Plus C18 ; 4,6x50 mm; 1,8 $\mu$ m
Mobile Phase	1,5 mM APDC in 75 % Methanol
Fluss	1 mL/min
Anreicherungsvolumen	10 mL

Anhand Abbildung 15 lässt sich erkennen, dass das Messsystem inklusive Anreicherungssäule keine Spuren von Quecksilber aufwies. Infolgedessen wurde im nächsten Schritt ein Mixstandard angereichert, um die Trennleistung zu überprüfen. In Abbildung 16 ist das Ergebnis des angereicherten Mixstandards abgebildet. Es lässt sich trotz des gering konzentrierten Standards erkennen, dass eine Trennung beider Spezies gewährleistet werden kann, die Anreicherung jedoch zu einer Verschlechterung beider Messsignale führt.

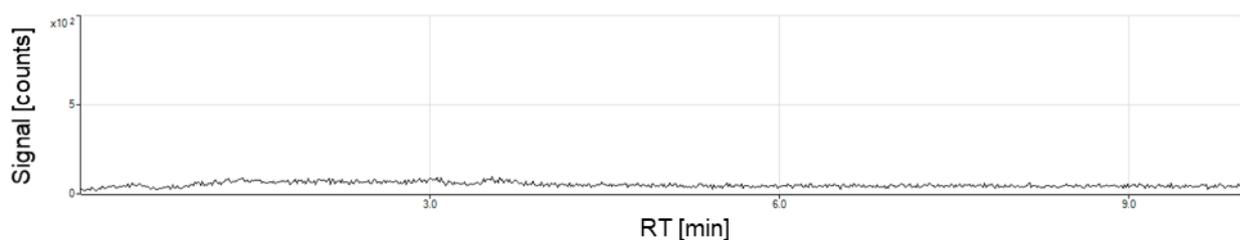


Abbildung 15: EIC (m/z 202) des Blindwertes von angereichertem Reinstwasser (angesäuert mit HCl, pH 2-3).

## Ergebnisse und Diskussion

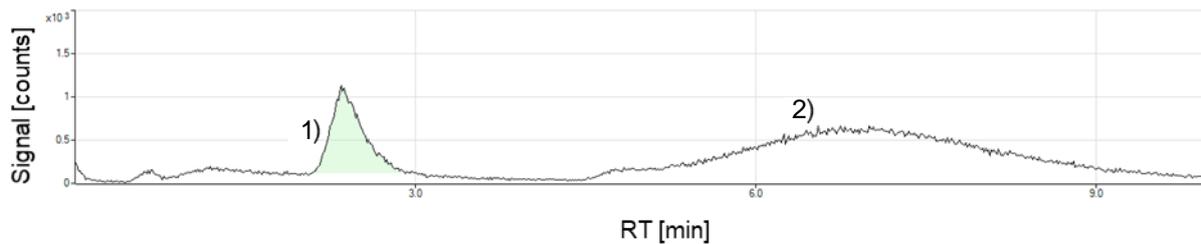


Abbildung 16: EIC (m/z 202) eines angereicherten Mixstandards (angesäuert mit HCl, pH 2-3) 10 ng/L  $\pm$  0,1 ng on column) mit 1)  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  und 2)  $\text{Hg}^{2+}$ .

Um die Leistungsfähigkeit der Methode zu überprüfen, wurde im Anschluss eine Kalibration mit Monomethylquecksilber durchgeführt. Hierfür wurden Standards mit Konzentrationen von 0 bis 90 ng/L in angesäuertem Reinstwasser (HCl, pH 2-3) angesetzt, angereichert und am selben Tag analysiert. Aufgrund der zeitintensiven Handhabung der Offline-Anreicherung wurde pro Konzentration lediglich eine Messung durchgeführt. Die Kalibration zeigt eine lineare Regression mit einem Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) von 0,999. Anhand des Signal-Rausch-Verhältnisses (S/N) konnte die Nachweis- und Bestimmungsgrenze mit 6 ng/L  $\pm$  0,06 ng on column (LOD) sowie 22 ng/L  $\pm$  0,2 ng on column (LOQ) ermittelt werden.

Anhand des entwickelten Anreicherungsverfahrens konnte gezeigt werden, dass niedrige Nachweis- und Bestimmungsgrenzen erreicht wurden und eine Probenanalyse möglich war. Jedoch handelt es sich bei dieser Methode um eine Offline-Anreicherung, welche durch eine zeitintensive Handhabung und Anfälligkeit für Fehler und Kontaminationen gekennzeichnet ist. Auf eine detaillierte Optimierung der Methode wird in Abschnitt 5.6 eingegangen. Trotz der genannten Merkmale wurde die Offline-Anreicherungsmethode für die folgende Beurteilung von Extraktionsmethoden verwendet.

### 5.4 Extraktionsmethoden

Die Extraktion stellt einen besonders kritischen Schritt bei der Spezifizierung von Quecksilber dar und kann bei der Analytik von Quecksilberspezies zu erheblichen Herausforderungen führen. Dementsprechend sind für die Wahl einer geeigneten Methode mehrere Faktoren entscheidend, wobei die Kompatibilität mit dem Messsystem von besonderer Bedeutung ist. In Tabelle 3 sind einige Extraktionsverfahren aufgelistet, die in der Literatur bereits Anwendung gefunden haben. Aufgrund des Auftretens einer geringen Artefaktbildung und guter Wiederfindungen [237] findet die Extraktion mittels

## Ergebnisse und Diskussion

Säuren vielfach Anwendung. Auch die Kombination aus einer sauren Extraktion und der Zugabe eines organischen Lösungsmittels, selektive Extraktion genannt, hat sich bei der Analyse von Methylquecksilber bewährt. Grund hierfür ist dessen Affinität zu organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, wodurch bereits während der Extraktion eine Trennung von organischen und anorganischen Quecksilberspezies erfolgt [212]. Diese Eigenschaft kann für die Analytik von Quecksilberspezies von besonderem Nutzen sein. Obwohl selektive Extraktionsverfahren in der Regel mit einem höheren Arbeitsaufwand in Verbindung gebracht werden, haben sie sich als gängige Verfahren in der Literatur etabliert.

Die für die kommenden Experimente festgelegten Extraktionsmethoden sind in Tabelle 8 beschrieben. Bei den ausgewählten Extraktionsmethoden handelt es sich sowohl um selektive als auch nicht-selektive Verfahren, welche im nächsten Abschnitt untereinander verglichen und beurteilt werden.

**Tabelle 8: Für die Experimente festgelegte Extraktionsmethoden**

<b>Messmethode</b>	<b>Reagenzien</b>	<b>Probenmenge</b>	<b>Quelle</b>
<b>Brombach I</b>	Konzentrierte HCl (37%)	300 mg	[212]
<b>Brombach II</b>	Konzentrierte HCl (37%), CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	50 mg	[212]
<b>Le Roux</b>	1 M CuSO <sub>4</sub> , 3 M HNO <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	500 - 1500 mg	[330]

### 5.5 Beurteilung von Extraktionsmethoden für die Analyse von Monomethylquecksilber in Sedimenten

Die Wahl einer Extraktionsmethode richtet sich nach besonderen Kriterien, weshalb in diesem Abschnitt die zuvor ausgewählten Methoden untereinander verglichen und beurteilt werden. Ziel ist es, die geeignetste Methode festzulegen und die Herausforderungen bei der Wahl einer passenden Extraktionsmethode für die Analyse von Monomethylquecksilber in Sedimenten aufzuzeigen.

Eine gängige Methode zur Beurteilung eines Extraktionsverfahrens ist die Analyse eines zertifizierten Referenzmaterials. Für die folgenden Experimente wurde das Referenzmaterial ERM-CC580 ausgewählt. Im Gegensatz zu künstlich hergestellten Standardlösungen handelt es sich bei dem verwendeten Referenzmaterial um ein

## Ergebnisse und Diskussion

zertifiziertes Bodenmaterial, wodurch die Extraktionsmethode unter realen Bedingungen beurteilt werden kann.

Bei den ausgewählten Extraktionsmethoden handelt es sich sowohl um selektive als auch nicht-selektive Verfahren. Selektive Verfahren unterscheiden sich durch die zusätzliche Zugabe eines organischen Lösungsmittels, in der Regel Dichlormethan (DCM), wodurch während der Extraktion bereits eine Abtrennung der organischen von den nicht-organischen Quecksilberspezies erfolgt.

### 5.5.1 Selektive Extraktion nach Brombach et al. (2015)

Bei diesem Verfahren wird eine klassische saure Extraktion durch eine weitere Extraktion mittels Dichlormethan ergänzt. Für die Methode wurden 50 mg des Referenzmaterials eingewogen und mit 10 mL halbkonzentrierter Salzsäure versetzt. Nach 30-minütiger Behandlung im Ultraschallbad und anschließender Zentrifugation wurde der Überstand entfernt, filtriert und in einen Scheidetrichter überführt. Der Überstand wurde anschließend dreimal mit jeweils 3 mL Dichlormethan extrahiert. Die DCM-Phasen wurden gesammelt, mit 2 mL 3 M Salzsäure versetzt und die organische Phase mittels Stickstoff verdampft. Die verbleibende wässrige Lösung wurde mit Reinstwasser auf ein Volumen von 20 mL verdünnt, von welchem 10 mL für die anschließende Anreicherung (siehe Abschnitt 5.6.3) verwendet wurde. Es wurden insgesamt drei Proben angesetzt und im Anschluss jeweils einmal (n=1) mit den in Tabelle 9 und Tabelle 23 (Anhang) abgebildeten Messparametern analysiert.

**Tabelle 9: Messbedingungen 1260 Prime II HPLC für die Analyse von Proben, extrahiert nach Brombach et al. [212] inklusive Anreicherung sowie nach Le Roux et al. [330] ohne Anreicherung. Im letzten Fall wurde statt einem Anreicherungs volumen von 10 mL ein Injektionsvolumen von 20 µL gewählt.**

<b>Parameter</b>	
Trennsäule	Zorbax Eclipse Plus C18; 4,6x50 mm; 1,8 µm
Mobile Phase	1,5 mM APDC in 75 % Methanol + 10 µg/L Re
Fluss	1 mL/min
Messmodus	Isokratisch
Messzeit	10 min
Anreicherungs volumen	10 mL

## Ergebnisse und Diskussion

Vor Analyse der Referenzproben wurde eine Kalibration mit angesäuerten (HCl, pH 2-3) und angereicherten Standards durchgeführt. Die Zugabe von Chloriden ist bei Nutzung des ICP-MS eher unüblich, da diese in hohen Konzentrationen zu spektralen Interferenzen führen können. Für die Analyse von Quecksilber können Chloride jedoch hilfreich sein, indem sie eine Adsorption von anorganischem Quecksilber ( $\text{Hg}^{2+}$ ) auf Oberflächen unterbinden. Grund hierfür ist die hohe Stabilität von  $\text{HgCl}_4^{2-}$  in Lösung, wodurch Memory-Effekte sowie carry-over effektiv minimiert werden können [331]. In Abbildung 17 bis Abbildung 20 sind die Ergebnisse der selektiven Extraktion nach Brombach et al. [212] abgebildet.

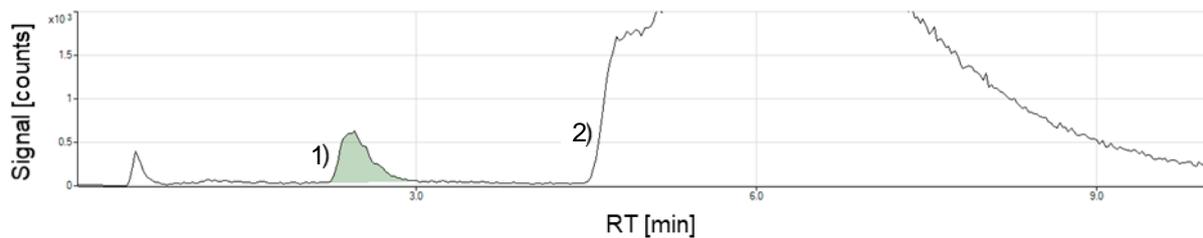


Abbildung 17: EIC ( $m/z$  202) von Probe 1 (selektive Extraktion mit anschließender Anreicherung von ERM-CC580 nach Brombach et al. [212]), mit 1)  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  und 2)  $\text{Hg}^{2+}$ , 92 % Wiederfindung für  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ .

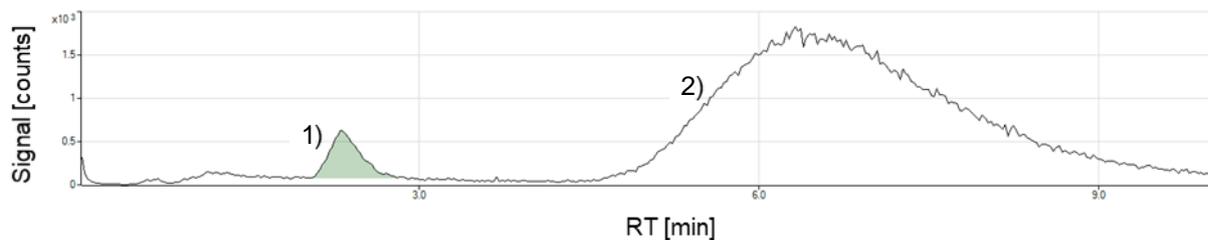


Abbildung 18: EIC ( $m/z$  202) von Probe 2 (selektive Extraktion mit anschließender Anreicherung von ERM-CC580 nach Brombach et al. [212]), mit 1)  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  und 2)  $\text{Hg}^{2+}$ , 92 % Wiederfindung für  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ .

## Ergebnisse und Diskussion

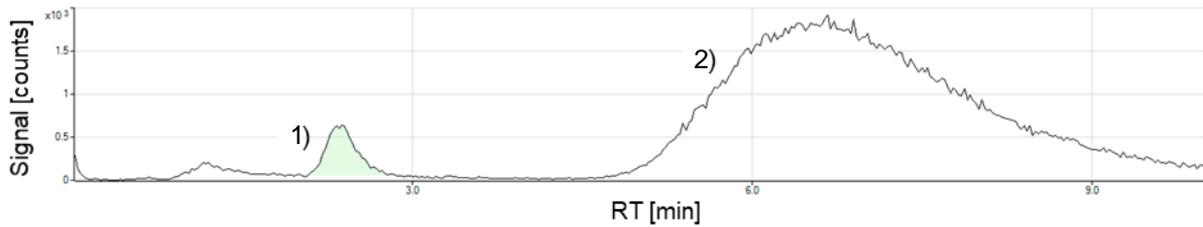


Abbildung 19: EIC (m/z 202) von Probe 3 (selektive Extraktion mit anschließender Anreicherung von ERM-CC580 nach Brombach et al. [212]), mit 1)  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  und 2)  $\text{Hg}^{2+}$ , 94 % Wiederfindung für  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ .

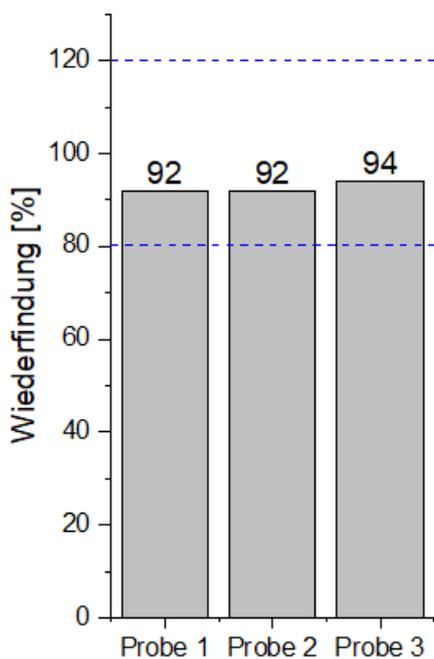


Abbildung 20: Wiederfindungsraten des Referenzmaterials (ERM-CC580) extrahiert mittels selektiver Extraktion nach Brombach et al. [212]. Drei extrahierte Proben jeweils einmal mit Anreicherung analysiert (n=1). Der festgelegte Toleranzbereich für Wiederfindungsraten (blaue Linie entspricht Werten zwischen 80 und 120 %).

Anhand der Ergebnisse wird ersichtlich, dass trotz der selektiven Extraktion keine vollständige Abtrennung von  $\text{Hg}^{2+}$  erreicht werden konnte. Allerdings wird die Quantifizierung von Monomethylquecksilber trotz des Auftretens von  $\text{Hg}^{2+}$  nicht beeinträchtigt, wodurch Wiederfindungen von durchschnittlich 93 % ermittelt werden konnten.

### 5.5.2 Selektive Extraktion nach Le Roux et al. (2016)

Für die Analyse von Monomethylquecksilber nach Le Roux et al. (2016) wurden 1,5 g des Referenzmaterials eingewogen und mit 2 mL  $\text{CuSO}_4$  (1 M), 10 mL  $\text{HNO}_3$  (3 M)

## Ergebnisse und Diskussion

und 10 mL Dichlormethan versetzt. Anschließend wurde das Probengefäß fest verschlossen und für 30 Minuten kräftig auf einem mechanischen Schüttler geschüttelt. Im Anschluss an eine Zentrifugation wurden 5 mL der organischen Phase entfernt und mit 40 ml Reinstwasser versetzt. Mithilfe eines Wasserbades wurde das Wasser-Dichlormethan-Gemisch auf 45 °C erhitzt und die organische Phase entfernt. Um alle Lösungsmittelrückstände zu beseitigen, wurde die Temperatur des Wasserbades auf 75 °C erhöht und die Probe im Anschluss mit Stickstoff gespült. Für die Analyse mittels HPLC-ICP-MS wurde die Probe im letzten Schritt mit Reinstwasser auf 40 mL verdünnt. Es wurden insgesamt drei Proben angesetzt und nach einer Kalibration jeweils dreifach ( $n=3$ ) mit den in Abschnitt 5.5.1 aufgeführten Messparametern analysiert. Im Gegensatz zur Methode nach Brombach et al. (2015) ist in der Methode von Le Roux et al. (2016) keine Anreicherung vorgesehen. Aufgrund dessen wurden für die Analyse jeweils 20  $\mu\text{L}$  der Probe injiziert. Für die Kalibration des Messsystems wurden mittels einer hergestellten Stammlösung (siehe Abschnitt 4.6) HCl versetzte Monomethylquecksilberstandards in einem Bereich von 0 bis 5  $\mu\text{g/L}$  angesetzt und wie die Proben ohne Anreicherung mit der Methode nach Le Roux [330] analysiert (siehe 5.5.1). In Abbildung 21 bis Abbildung 23 sind die Chromatogramme der extrahierten Proben nach Le Roux et al. (2016) abgebildet. Wie bei der selektiven Extraktion nach Brombach et al. (2015) wurde keine vollständige Abtrennung des anorganischen  $\text{Hg}^{2+}$  erreicht. Für die Methode nach Le Roux et al. (2016) kann dieses Auftreten allerdings durch die Verwendung großer Mengen an Referenzmaterial (1500 mg) erklärt werden. Anhand der Ergebnisse lässt sich erkennen, dass trotz der hohen Gehalte an  $\text{Hg}^{2+}$  keine Kontamination des Messsystems oder eine Beeinträchtigung der Quantifizierung von Monomethylquecksilber erfolgte. Daraus resultierend konnten mit der Extraktion nach Le Roux et al. (2016) sehr gute Wiederfindungen mit geringen Abweichungen innerhalb der Probe ermittelt werden (siehe Abbildung 24). Es konnten Ergebnisse von  $86 \pm 3 \%$  für Probe 1,  $93 \pm 2 \%$  für Probe 2 und  $82 \pm 5 \%$  für Probe 3 ermittelt werden.

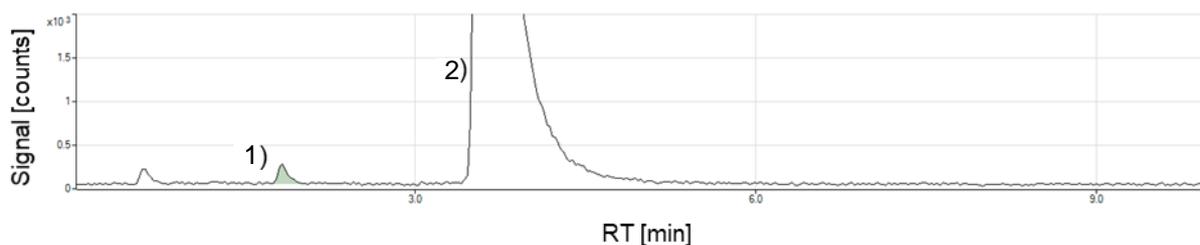


Abbildung 21: EIC ( $m/z$  202) von Probe 1 (selektive Extraktion von ERM-CC580 nach Le Roux et al. [330]), mit 1)  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  und 2)  $\text{Hg}^{2+}$ .

## Ergebnisse und Diskussion

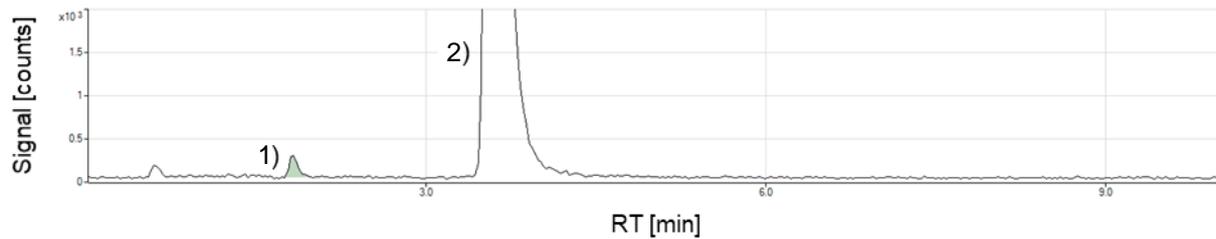


Abbildung 22: EIC (m/z 202) von Probe 2 (selektive Extraktion von ERM-CC580 nach Le Roux et al. [330]), mit 1)  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  und 2)  $\text{Hg}^{2+}$ .

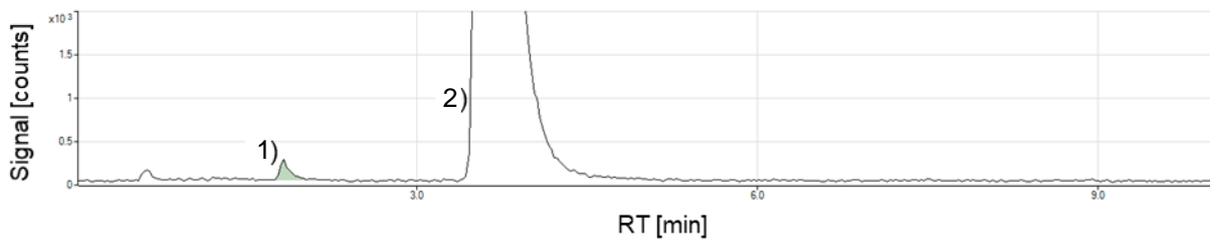


Abbildung 23: EIC (m/z 202) von Probe 3 (selektive Extraktion von ERM-CC580 nach Le Roux et al. [330]), mit 1)  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  und 2)  $\text{Hg}^{2+}$ .

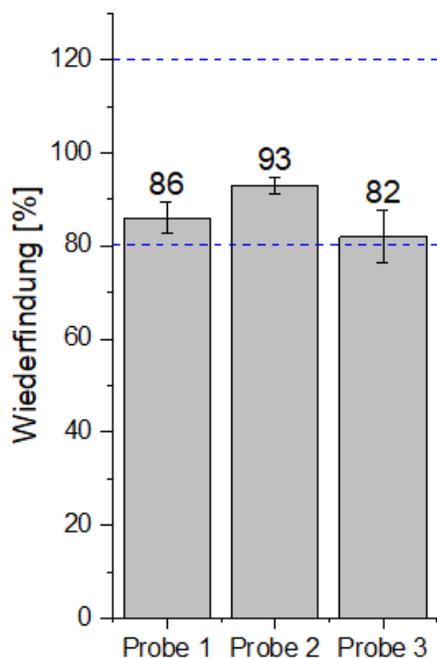


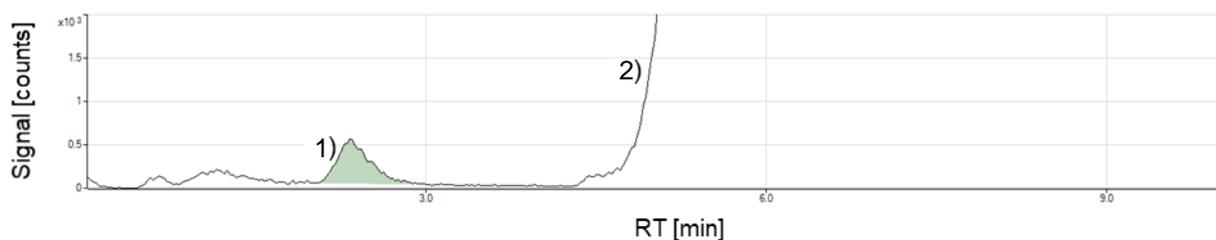
Abbildung 24: Wiederfindungsraten des Referenzmaterials (ERM-CC580) extrahiert nach der Methode von Le Roux et al. [330]. Drei extrahierte Proben jeweils dreimal ohne Anreicherung analysiert (n=3). Der festgelegte Toleranzbereich für Wiederfindungsraten (blaue Linien) entspricht Werten zwischen 80 und 120 %.

## Ergebnisse und Diskussion

### 5.5.3 Nicht-selektive Extraktion nach Brombach et al. (2015)

Bei der nicht-selektiven Extraktion nach Brombach et al. [212] handelt es sich um eine einfache saure Extraktion ohne Zugabe eines organischen Lösungsmittels. Im Gegensatz zu selektiven Extraktionen erfolgt dementsprechend keine Abtrennung von organischen und anorganischen Quecksilberspezies während der Extraktion. Die Vor- und Nachteile wurden bereits in den Abschnitten 5.5.1 und 5.5.2 erläutert. Trotz der Vorteile einer selektiven Extraktion finden nicht-selektive Extraktionen immer noch häufig Anwendung. In diesem Abschnitt sollen die Merkmale einer nicht-selektiven Extraktion in Kombination mit einer Anreicherung aufgezeigt werden.

Für die nicht-selektive Extraktion nach Brombach et al. [212] wurden 300 mg Referenzmaterial (ERM-CC580) eingewogen und mit 10 mL halbkonzentrierter Salzsäure versetzt. Nach 30-minütiger Behandlung im Ultraschallbad sowie Zentrifugation bei 3500 rpm, wurde der Überstand abdekantiert, filtriert und 1 mL des Filtrates mit Reinstwasser auf 50 mL verdünnt. 10 mL der Probe wurden für die anschließende Anreicherung verwendet. Es wurden insgesamt drei Proben angesetzt und im Anschluss jeweils einmal ( $n=1$ ) nacheinander mit den in Tabelle 9 (Abschnitt 5.5.1) und Tabelle 23 (Anhang) abgebildeten Messparametern analysiert. Anhand der Chromatogramme (Abbildung 25 - Abbildung 27) wird ersichtlich, dass es aufgrund der hohen Gehalte an  $\text{Hg}^{2+}$  zu einer auffallenden Erhöhung der Basislinie kommt. Folglich wird eine Quantifizierung des Monomethylquecksilbers mit zunehmender Probenanzahl erschwert, wodurch eine verlängerte Messzeit sowie zusätzliche Reinigungsschritte resultieren. In Abbildung 28 wird das Ergebnis der nicht-selektiven Extraktion veranschaulicht. Aufgrund der Erhöhung der Basislinie und somit erschwerten Quantifizierung des Monomethylquecksilbers betragen dessen Wiederfindungen in allen Proben weniger als 80 %.



**Abbildung 25: EIC ( $m/z$  202) der ersten Messung (Probe 1, nicht-selektive Extraktion mit anschließender Anreicherung von ERM-CC580 nach Brombach et al. [212]), mit 1)  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  und 2)  $\text{Hg}^{2+}$ , 78 % Wiederfindung für  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ .**

## Ergebnisse und Diskussion

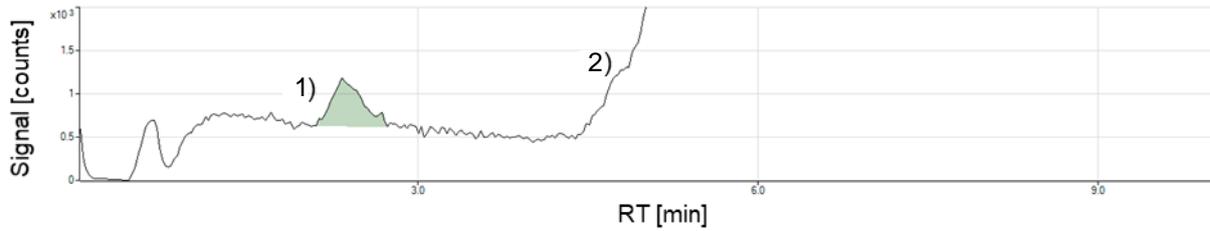


Abbildung 26: EIC (m/z 202) der zweiten Messung (Probe 2, nicht-selektive Extraktion mit anschließender Anreicherung von ERM-CC580 nach Brombach et al. [212]), mit 1)  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  und 2)  $\text{Hg}^{2+}$ , 79 % Wiederfindung für  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ .

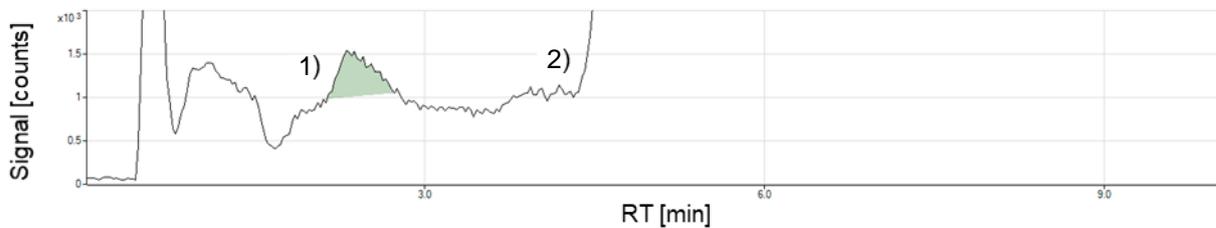


Abbildung 27: EIC (m/z 202) der dritten Messung (Probe 3, nicht-selektive Extraktion mit anschließender Anreicherung von ERM-CC580 nach Brombach et al. [212]), mit 1)  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  und 2)  $\text{Hg}^{2+}$ , 75 % Wiederfindung für  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ .

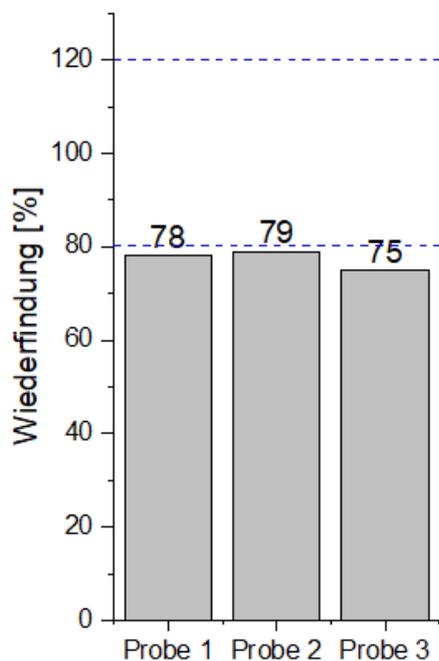


Abbildung 28: Wiederfindungsraten des Referenzmaterials (ERM-CC580) extrahiert mittels nicht-selektiver Extraktion nach Brombach et al. [212]. Drei extrahierte Proben jeweils einmal mit Anreicherung analysiert (n=1). Der festgelegte Toleranzbereich für Wiederfindungsraten (blaue Linien) entspricht Werten zwischen 80 und 120 %.

## Ergebnisse und Diskussion

### 5.5.4 Zusammenfassung und Fazit zu den verwendeten Extraktionsmethoden

In dem Experiment konnte gezeigt werden, dass die Nutzung von selektiven Extraktionen zu deutlich besseren Ergebnissen führt. Grund hierfür ist der verringerte Anteil an störendem  $\text{Hg}^{2+}$ . Hierdurch wird nicht nur das Messsystem vor einer Kontamination bewahrt, sondern vor allem die Quantifizierung von  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  erleichtert. Dies lässt sich auch anhand der Ergebnisse erkennen. Während für die selektive Extraktion nach Brombach et al. (2015) im Schnitt 93 % sowie für die Methode nach Le Roux et al. (2016) durchschnittlich 87 % Wiederfindung ermittelt werden konnten, betragen diese bei der nicht-selektiven Extraktion nach Brombach et al. (2015) weniger als 80 %. Darüber hinaus wurde deutlich, dass aufgrund des erheblichen Anteils an anorganischem Quecksilber eine Kontamination des Systems erfolgt, wodurch vermehrte Reinigungsschritte und in Folge eine höhere Messzeit resultieren. Anhand der Ergebnisse konnte somit gezeigt werden, dass selektive Extraktionen besser für die Analyse von Monomethylquecksilber in Sedimenten mittels HPLC-ICP-MS geeignet sind. Während die Methoden nach Brombach et al. (2015) einen Anreicherungsschritt beinhalten, verzichten Le Roux et al. (2016) auf dieses Vorgehen. Anreicherungen sind in der Regel mit einem erhöhten Aufwand verbunden, erfordern oft mehrere Schritte bevor ein konzentrierter Extrakt für die Analyse geeignet ist und sind häufig durch eine fehlende Reproduzierbarkeit gekennzeichnet [333, 334]. Aufgrund dessen wird eine Anreicherung in vielen Fällen kritisch betrachtet. Für das Experiment wurden die Extraktionsmethoden mit dem Referenzmaterial ERM-CC580 überprüft. Dieses zeichnet sich im Gegensatz zu anderen Referenzmaterialien durch seinen hohen Gehalt an Monomethylquecksilber aus, der bei  $75,5 \mu\text{g kg}^{-1}$  liegt [257]. Aufgrund dieses hohen Gehaltes kann dieser durch die Nutzung einer entsprechenden Einwaage bereits ohne Anreicherung ermittelt werden. In der Regel sind die Umweltkonzentration von Monomethylquecksilber in Sedimenten jedoch besonders gering, weshalb eine Anreicherung von Vorteil oder sogar zwingend erforderlich sein kann. Aufgrund der genannten Argumente wird für die kommenden Experimente lediglich die selektive Extraktion nach Brombach et al. (2015) in Betracht gezogen.

### 5.6 Entwicklung einer Online-Anreicherung für die Kopplung mittels HPLC-ICP-MS

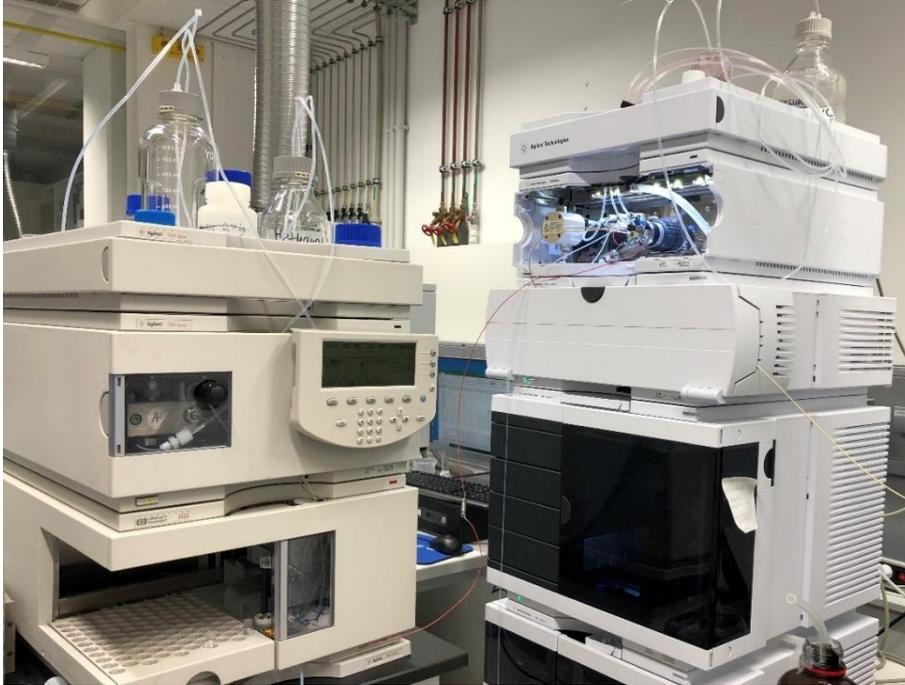
Die Kombination aus HPLC und ICP-MS stellt eine leistungsstarke Kopplung dar, welche sich bei Speziesuntersuchungen längst etabliert hat. Hierbei werden zum einen die Selektivität der Flüssigchromatographie als auch die sehr hohe Empfindlichkeit der ICP-MS kombiniert. Trotz der Verfügbarkeit besonders leistungsstarker Kopplungstechniken ist es immer noch eine Herausforderung, Methylquecksilber ohne vorherige Anreicherung in Sedimenten quantitativ zu bestimmen. Vor diesem Hintergrund werden häufig Anreicherungsverfahren auf Basis der Festphasenextraktion (SPE, *engl. solid phase extraction*) verwendet. Die direkte Kopplung einer Online-Anreicherung mit der HPLC-ICP-MS bietet ein hohes Maß an Automatisierung, wodurch Arbeitsschritte beschleunigt und Fehler während der Probenvorbereitung reduziert werden können. In Abschnitt 5.3.2 wurde bereits die Verwendung einer Offline-Anreicherung in Kombination mit der HPLC-ICP-MS vorgestellt und beurteilt. Diese diente als Ausgangspunkt für die Entwicklung einer Online-SPE-HPLC-ICP-MS-Kopplung, welche im Folgenden erläutert wird.

#### 5.6.1 Instrumenteller Aufbau für die Entwicklung einer Online-Anreicherung

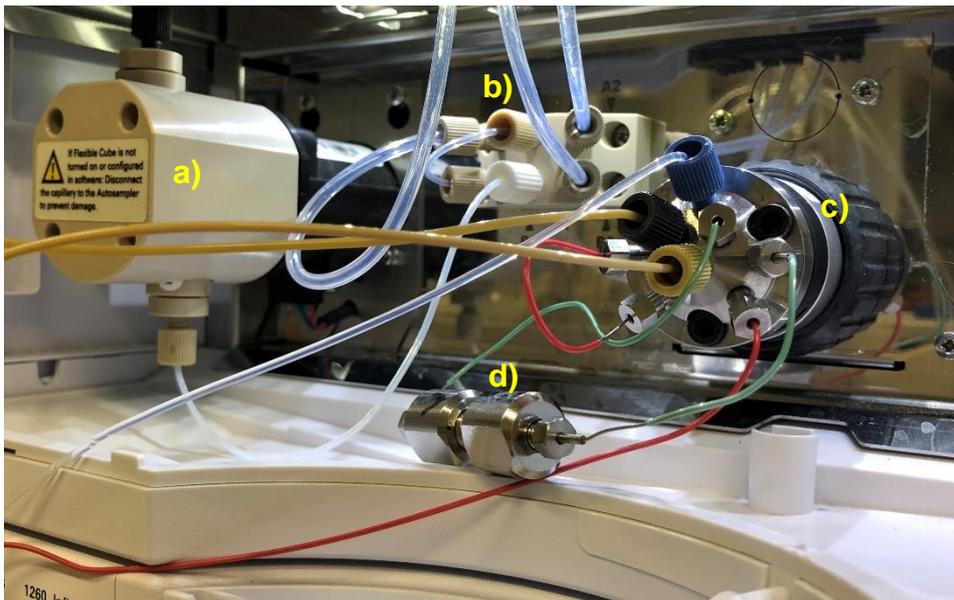
Für die Entwicklung einer Online-Anreicherung ist die Verwendung eines erweiterten apparativen Aufbaus erforderlich, welcher eine zusätzliche Pumpe sowie ein Schaltventil beinhaltet. Der Agilent 1290 Infinity Flexible Cube ist ein Zusatzmodul mit integrierter Pumpe und Schaltventilen, welches in die 1260 Prime II HPLC implementiert wurde. Zu den Funktionen des Flexible Cubes gehören unter anderem Verschleppungen im Probengeber durch Spülprogramme zu verringern oder Matrixabtrennungen und Anreicherungen durchzuführen. Die aus Polyetherketon (PEEK) und Polytetrafluorethylen (PTFE) bestehende Spritzenpumpe verfügt über eine Förderleistung von bis zu 4 mL/min und erlaubt Drücke bis max. 50 bar. Aufgrund der Materialbeschaffenheit der Spritzenpumpe eignet sie sich hervorragend für die Analyse von Quecksilberproben. Für den Wechsel von Anreicherung und Elution wurde ein 8-Port Ventil: 2Pos/4Port duo valve von Agilent Technologies verwendet, welches in den Flexible Cube integriert wurde. Aufgrund eines defekten Pumpensystems der 1260 Prime II HPLC, musste diese für die Entwicklung der Online-Anreicherung durch eine 1100 Series HPLC von Agilent Technologies ersetzt werden. Der instrumentelle Aufbau sowie

## Ergebnisse und Diskussion

die Innenansicht des Flexible Cube sind in Abbildung 29 und Abbildung 30 abgebildet. Die Funktionsweise des Schaltventils ist in Abbildung 31 und Abbildung 32 schematisch veranschaulicht.

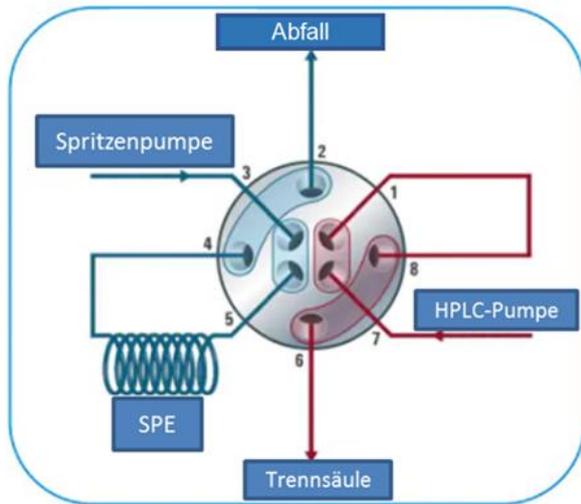


**Abbildung 29: Instrumenteller Aufbau für die Entwicklung einer Online-Anreicherung (links: 1100 Series HPLC mit binärer Pumpe von Agilent Technologies, rechts: 1260 Prime II HPLC mit eingebautem Flexible Cube von Agilent Technologies).**

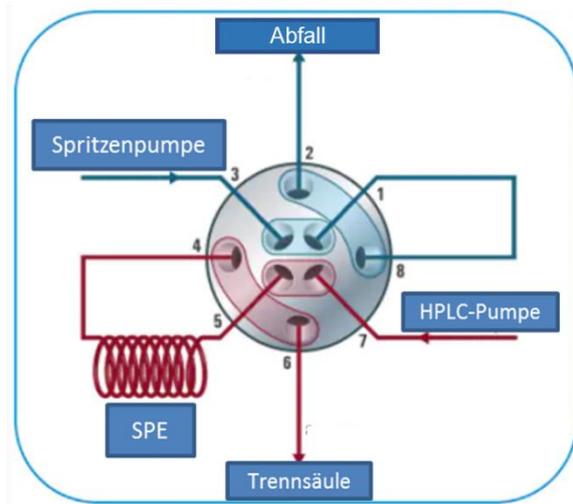


**Abbildung 30: Innenansicht des Flexible Cube mit eingebautem 8-Port Ventil. a) Spritzenpumpe (ganz links im Bild), b) Niederdruckventil, c) 8-Port Ventil mit d) eingebauter Anreicherungssäule.**

## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 31: Schematische Darstellung der Schaltung für die Online-Anreicherung, Position 1: Anreicherung und Vorbereitung der Trennsäule.**



**Abbildung 32: Schematische Darstellung der Schaltung für die Online-Anreicherung, Position 2: Elution der Probe und Reinigung der Spritzenpumpe.**

Für die Steuerung von Ventil und Spritzenpumpe wurde ein Zeitprogramm mittels OpenLab entwickelt (siehe Tabelle 25 im Anhang), welches neben der Schaltung auch die Auswahl der Lösungsmittel beinhaltet. Im Folgenden wird detailliert auf die einzelnen Schritte der Methodenentwicklung eingegangen.

### 5.6.2 Methodenentwicklung

#### 5.6.2.1 Kompensation von Matrixeffekten

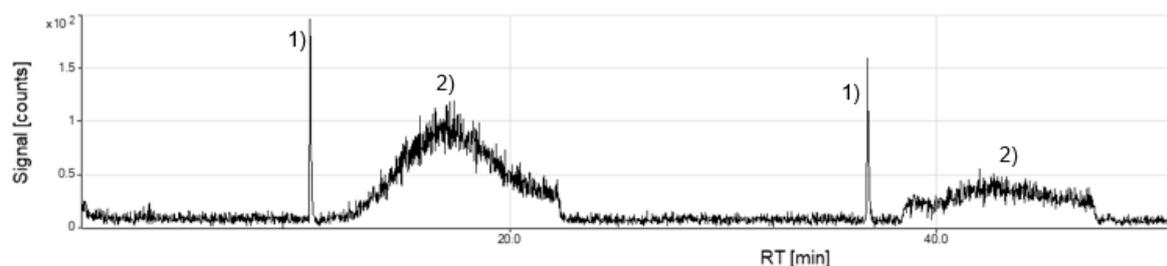
Das Einbringen von organischen Lösungsmitteln in die ICP-MS hat einen Eintrag an Kohlenstoff zur Folge, welcher sich als nicht-spektrale Interferenz bemerkbar machen kann. Während es bei schwer ionisierbaren Elementen wie Quecksilber zu einer Signalerhöhung kommt, führt es bei leicht ionisierbaren Elementen zu Signalunterdrückungen [48]. Um dieses Phänomen zu korrigieren, wurden sowohl Standard als auch Probe nacheinander angereichert und innerhalb eines Laufs analysiert. Ziel ist es, dass der Analyt sowohl im Standard als auch innerhalb der Probe eine gleiche Beeinflussung durch Matrixkomponenten erfährt und somit eine Korrektur der Ionensuppression bei massenspektrometrischen Analysen vorgenommen werden kann.

#### 5.6.2.2 Optimierung der Messmethode durch Variation von Lösungsmitteln

Methanol und Acetonitril gehören zu den am häufigsten verwendeten organischen Lösungsmitteln für mobile Phasen in der Umkehrchromatographie. Entscheidend für die

## Ergebnisse und Diskussion

Wahl ist die vorhandene Trennproblematik sowie die besonderen Eigenschaften der Lösungsmittel. Bei Methanol ist zu berücksichtigen, dass aufgrund dessen höherer Viskosität im Gegensatz zu Acetonitril eine schlechtere Peakform befürchtet werden kann [335]. Neben dem entscheidenden Vorteil, dass die Nutzung von Acetonitril zu einem niedrigeren Rückdruck führt, kann bei dessen Nutzung darüber hinaus eine höhere Elutionskraft beobachtet werden. Im Folgenden soll der Einfluss beider Lösungsmittel auf die Analyse von Monomethylquecksilber mittels Online-SPE-HPLC-ICP-MS verdeutlicht werden. Für die Gegenüberstellung wurde ein Standard bestehend aus Monomethylquecksilber (45 ng/L in Reinstwasser, angesäuert mit HCl, pH 2-3) angesetzt und analysiert. Wie zuvor erwähnt, können Matrixeffekte kompensiert werden, indem Standard und Probe innerhalb eines Laufs angereichert und analysiert werden. Diese Vorgehensweise wurde für die Methodenentwicklung zunächst simuliert, indem ein Standard zweimal hintereinander angereichert und innerhalb einer Messung analysiert wurde. Zunächst erfolgte die Anreicherung der 20 mL Probe (Standard) mit einem Fluss von 2 mL/min, gefolgt von einer Spülung der Anreicherungssäule mit angesäuertem Reinstwasser für 2,5 min bei einem Fluss von 2 mL/min (HCl, pH 2-3) und anschließender Elution der Probe (Standard) mittels mobiler Phase bei einer Geschwindigkeit von 1 mL/min für 7,5 min. Im Anschluss an die Elution erfolgte der zweite Anreicherungszyklus. In Abbildung 33 ist das Ergebnis der Online-Anreicherung unter Verwendung von Methanol abgebildet. In Tabelle 10 sind die für die folgende Gegenüberstellung verwendeten HPLC-Parameter aufgelistet. Die ICP-MS-Parameter sowie die Zeitprogramme sind im Anhang in Tabelle 24 bis Tabelle 27 aufgeführt. Für die Optimierung der Messmethode diente die entwickelte HPLC-Methode aus Abschnitt 5.1 als Ausgangspunkt.



**Abbildung 33: EIC (m/z 202) der zweifachen Online-Anreicherung eines Standards (Monomethylquecksilber, 45 ng/L, ohne Säure) innerhalb einer Messung. Analysiert unter Verwendung von Methanol, mit 1) Systempeak und 2) Standard (CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>).**

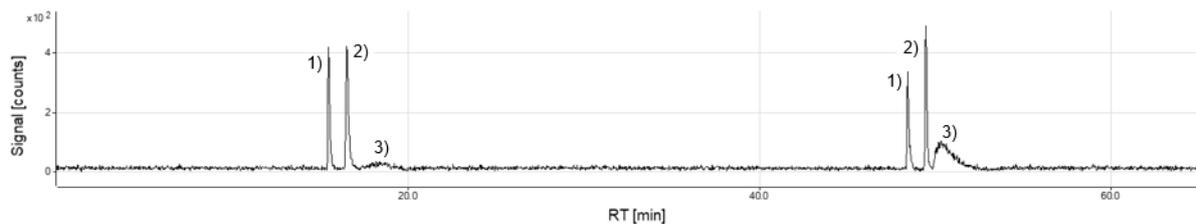
## Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 10: Gegenüberstellung von HPLC-Parametern für die Analyse von Monomethylquecksilber mittels Online-SPE-HPLC-ICP-MS**

<b>Parameter</b>	<b>Methode Methanol</b>	<b>Methode Acetonitril</b>
Trennsäule	Zorbax Eclipse Plus C18 (50 x 4,6 mm; 1,8 µm)	Zorbax Eclipse Plus C18 (50 x 4,6 mm; 1,8 µm)
Mobile Phase	1,5 mM APDC in 75 % Methanol + 10 µg/L Re	1,5 mM APDC in 75 % Acetonitril + 10 µg/L Re
Elution	1 mL/min	2 mL/min
Fluss	Isokratisch	Isokratisch
Messzeit	60 min	65 min
Probenvolumen	20 mL	20 mL

Zu sehen sind beide Anreicherungszyklen mit jeweils zwei Messsignalen. Während Signal 2) das angereicherte Monomethylquecksilber zeigt, entspricht Signal 1) einem Systempeak, auf welchen in Abschnitt 5.6.3 näher eingegangen wird. Es ist deutlich zu sehen, dass die Online-Anreicherung unter Verwendung von Methanol im Gegensatz zur Offline-Anreicherung (Abschnitt 5.3.2) zu schlechteren Messsignalen führt. Dieses Auftreten kann durch das doppelte Anreichervolumen sowie die Elutionskraft von Methanol erklärt werden. Bei dieser Methode ist anzumerken, dass aufgrund der erhöhten Viskosität von Methanol und des folglich höheren Rückdrucks, keine höhere Elutionsgeschwindigkeit als 1 mL/min verwendet werden konnte. Des Weiteren fällt auf, dass das Messsignal von Monomethylquecksilber im zweiten Anreicherungszyklus deutlich abflacht. Dies kann dadurch begründet werden, dass zwischen beiden Anreicherungen keine Spülung der Anreicherungsäule mit Reinstwasser erfolgte, wodurch Reste mobiler Phase in der Anreicherungsäule verblieben sind und eine vollständige Anreicherung der nächsten Probe gestört haben. Um eine verbesserte Signalform sowie gleichbleibende Anreicherungsbedingungen zu gewährleisten, wurde die Methode weiterentwickelt. Hierfür wurde Methanol durch Acetonitril ersetzt, sowie eine Spülschritt mit angesäuertem Reinstwasser (HCl, pH 2-3) zwischen den Anreicherungen ergänzt (siehe Tabelle 27 im Anhang). In Abbildung 34 ist das Ergebnis der Methodenoptimierung dargestellt.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 34:** EIC (m/z 202) der zweifachen Online-Anreicherung eines Standards (Monomethylquecksilber, 45 ng/L, ohne Säure) innerhalb einer Messung. Analysiert unter Verwendung von Acetonitril, mit 1) Systempeak, 2) Standard ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) und 3) Kontamination ( $\text{Hg}^{2+}$ ). Peakfläche Signal 2 ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , erste Anreicherung): 4639,24; Peakfläche Signal 2 ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , zweite Anreicherung): 4074,63.

Es lässt sich erkennen, dass die Nutzung von Acetonitril zu einer deutlich verbesserten Signalform führt, was sich unter anderem durch die höhere Elutionskraft des Acetonitrils erklären lässt. Aufgrund der niedrigeren Viskosität und des folglich geringeren Rückdrucks von Acetonitril im Vergleich zu Methanol war es außerdem möglich, höhere Elutionsgeschwindigkeiten zu verwenden (2 mL/min), wodurch die Signalformen optimiert werden konnten. Bei Betrachtung der Signale fällt auf, dass sich die Höhen der Peaks nach der zweiten Anreicherung leicht verändert haben. Anhand der Peakflächen von Signal 2) ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) nach der ersten sowie zweiten Anreicherung (4639,24 counts und 4074,63 counts) wird jedoch ersichtlich, dass sich diese nicht übermäßig unterscheiden. Der Verlust innerhalb der zweiten Anreicherung lässt sich dadurch erklären, dass trotz des Spülschritts Reste der mobilen Phase in der Anreicherungsäule verblieben sein könnten, welche die Anreicherung beeinflusst haben. Die Signale 3) entsprechen Spuren von  $\text{Hg}^{2+}$ , welche aus vorangegangenen Messungen resultierten. Anhand der Kontamination wird allerdings deutlich, dass aufgrund der Selektivität keine Beeinflussung des Monomethylquecksilbers zu befürchten ist. Somit konnte gezeigt werden, dass durch eine einfache Substitution von Methanol gegen Acetonitril sowie einen ergänzenden Spülschritt eine deutliche Optimierung der Messmethode realisiert werden konnte. Im Folgenden soll die optimierte Messmethode mit geeignetem Referenzmaterial überprüft werden.

### 5.6.3 Analyse von ERM-CC580 mittels Online-SPE-HPLC-ICP-MS

Für die Überprüfung der optimierten Methode mit geeignetem Referenzmaterial wurde die selektive Extraktion nach Brombach et al. [331] herangezogen (siehe 5.5.1). Insgesamt wurde dreimal extrahiert, die Aliquote 1:4 verdünnt und jedes Aliquot zweimal analysiert. Die Messparameter sind in Tabelle 11 sowie Tabelle 26 (Anhang)

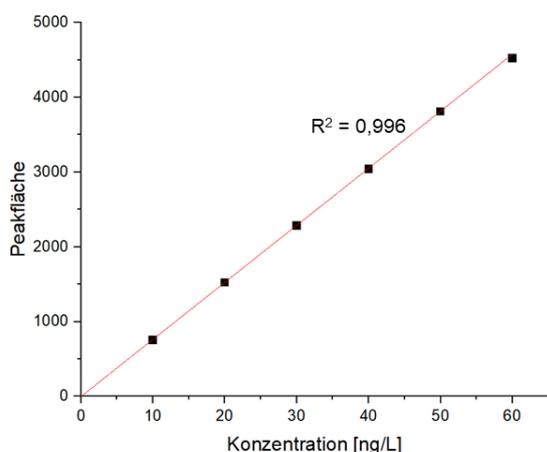
## Ergebnisse und Diskussion

abgebildet. Das Zeitprogramm, geschrieben mit OpenLab, ist in Tabelle 27 (Anhang) dargestellt.

**Tabelle 11: Messparameter für die Analyse von ERM-CC580 mittels Online-SPE-HPLC-ICP-MS**

<b>HPLC</b>	
Trennsäule	Zorbax Eclipse Plus C18, (50 x 4,6 mm; 1,8 µm)
Mobile Phase	1,5 mM APDC in 75 % ACN + 10 µg/L Re
Fluss	2 mL/min
Messmodus	Isokratisch
Messzeit	65 min
Anreicherungsvolumen	20 mL

Für die Quantifizierung von Monomethylquecksilber wurde ein Standard sowie die Probe nacheinander innerhalb eines Laufs angereichert und analysiert. Da bei dieser Vorgehensweise jeweils nur ein Standard für die Quantifizierung verwendet wird, müssen die Kriterien einer Einpunktkalibrierung eingehalten und in regelmäßigen Abständen überprüft werden. Eine Einpunktkalibrierung ist zulässig, wenn sowohl die Linearität der Kalibrierung als auch ein Achsenabschnitt von  $c=0$  aufgezeigt werden können [336]. Für die Überprüfung wurde eine 6-Punkt-Kalibration mit angereicherten Monomethylquecksilberstandards und der zuvor entwickelten Online-Anreicherung durchgeführt (siehe Abbildung 35). Hierfür wurden 20 mL des jeweiligen Konzentrationsniveaus angereichert und mit den in Tabelle 11 abgebildeten Parametern analysiert. Für die Kalibration wurde die Messzeit auf 32 min verkürzt.

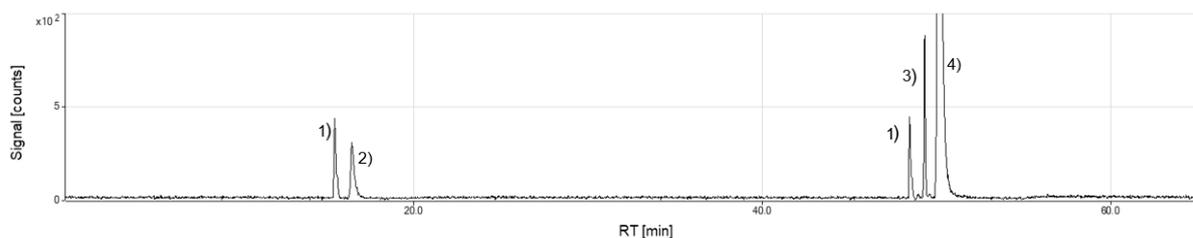


**Abbildung 35: Kalibration mit angereicherten Monomethylquecksilberstandards (n = 1) unter Verwendung der entwickelten Online-SPE-HPLC-ICP-MS-Kopplung.**

## Ergebnisse und Diskussion

Es konnte gezeigt werden, dass die Kalibrierung mit der entwickelten Online-Anreicherung beide Kriterien erfüllt hat, weshalb die angewendete Quantifizierungsmethode verwendet werden konnte. Im Anschluss konnte somit die Analyse der Proben erfolgen. Für diese wurde nach einem festen Ablauf zunächst 20 mL des Standards mit einem Fluss von 2 mL/min angereichert. Nach anschließender Spülung der Anreicherungssäule mit Reinstwasser erfolgte die Elution des Standards mit Hilfe der mobilen Phase sowie die parallele Reinigung der Spritzenpumpe (Abbildung 30). Die für die Elution verwendeten Parameter sind in Tabelle 11 aufgeführt. Nach erfolgter Elution wurden erneut Spritzenpumpe und Anreicherungsäule gespült und der zweite Zyklus mit Anreicherung der Probe konnte beginnen. Der vollständige Zeitplan ist in Tabelle 27 (Anhang) abgebildet.

In Abbildung 36 bis Abbildung 38 sind die Ergebnisse der analysierten Proben unter Verwendung der entwickelten Online-Anreicherung abgebildet. Anhand der Abbildungen lässt sich erkennen, dass mit der Anreicherungs-methode sowohl Standard als auch Probe innerhalb eines Laufs angereichert und analysiert werden können. Die Quantifizierung von  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  konnte ohne Beeinträchtigungen durchgeführt werden und wurde auch nicht durch die Anwesenheit von  $\text{Hg}^{2+}$  gestört. Signal 1) stellt einen Systempeak dar. Im Gegensatz zu Geisterpeaks, welche zufällig auftreten, erscheinen Systempeaks immer zum selben Zeitpunkt und werden häufig durch Komponenten der mobilen Phase erzeugt [337].



**Abbildung 36:** Ergebnis der Online-Anreicherung von Standard (45 ng/L, angesäuert mit HCl pH 2-3) und Probe innerhalb einer Messung. EIC (m/z 202) von Probe 1 (ERM-CC580), mit 1) Systempeak, 2) Standard ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ), 3)  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  aus Probe, 4)  $\text{Hg}^{2+}$ .

## Ergebnisse und Diskussion



Abbildung 37: Ergebnis der Online-Anreicherung von Standard (45 ng/L, angesäuert mit HCl pH 2-3) und Probe innerhalb einer Messung. EIC (m/z 202) von Probe 2 (ERM-CC580), mit 1) Systempeak, 2) Standard ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ), 3)  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  aus Probe, 4)  $\text{Hg}^{2+}$ .

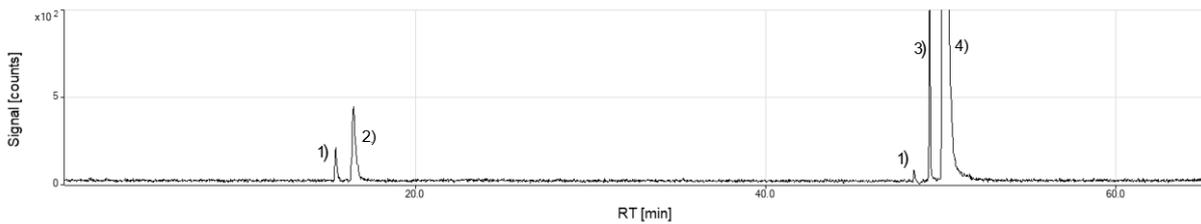


Abbildung 38: Ergebnis der Online-Anreicherung von Standard (45 ng/L, angesäuert mit HCl pH 2-3) und Probe innerhalb einer Messung. EIC (m/z 202) von Probe 3 (ERM-CC580), mit 1) Systempeak, 2) Standard ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ), 3)  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  aus Probe, 4)  $\text{Hg}^{2+}$ .

Abbildung 39 und Abbildung 40 zeigen anhand der Rheniumspur, dass es sich bei dem auftretenden Systempeak um eine Interferenz handelt, welche für die Quantifizierung von Monomethylquecksilber nicht von Bedeutung gewesen ist und aufgrund dessen nicht näher untersucht wurde.

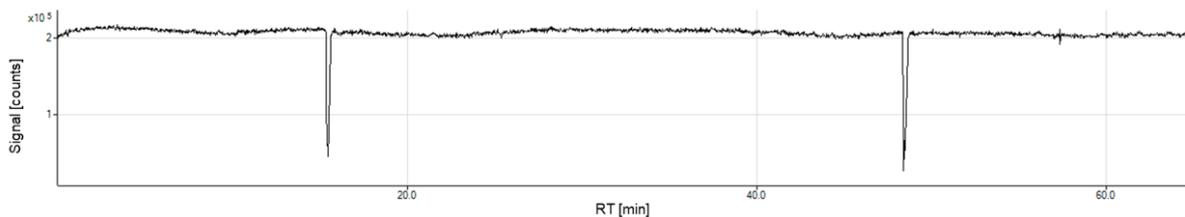


Abbildung 39: EIC (m/z 187) Rheniumspur eines Blindwertes (angesäuertes Reinstwasser, HCl, pH 2-3).

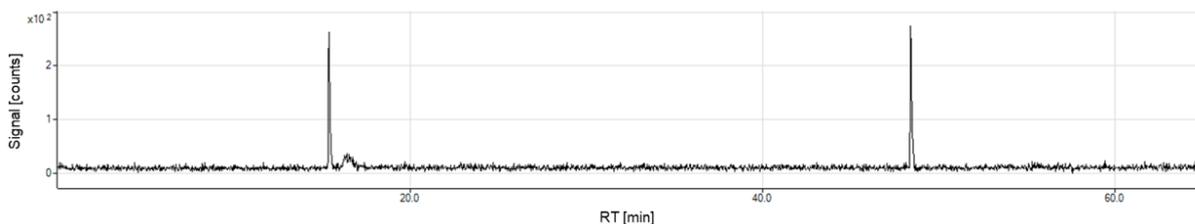
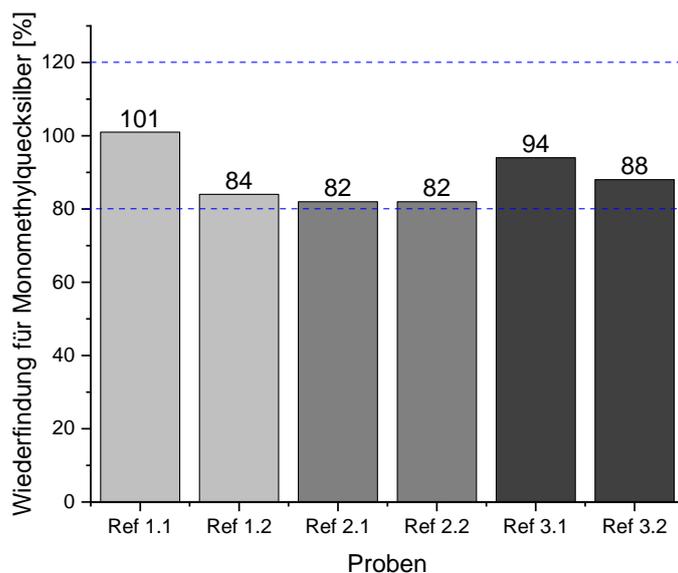


Abbildung 40: EIC (m/z 202) Quecksilberspur eines Blindwertes (angesäuertes Reinstwasser, HCl, pH 2-3).

## Ergebnisse und Diskussion

Die Wiederfindungsraten der analysierten Proben sind in Abbildung 41 abgebildet. Diese reichen von 82 -101 % und befinden sich somit in dem zuvor festgelegten Bereich von 80 – 120 %. Die Proben 1.1 und 1.2 wurden am selben Tag hergestellt, aber mit einer Differenz von einem Tag analysiert. Die Wiederfindungen beider Proben unterscheiden sich um 17 %, was für eine abnehmende Stabilität der Extrakte spricht. Um mögliche Verluste zu verhindern, ist es daher ratsam, Probenextrakte so früh wie möglich zu analysieren. Die Proben 2.1 und 2.2 sowie 3.1 und 3.2 wurden jeweils innerhalb eines Tages hergestellt und analysiert, wodurch Wiederfindungen im Toleranzbereich und mit geringen Abweichungen ermittelt werden konnten. Anhand der vorgestellten Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass die entwickelte Online-Anreicherungs-methode in Kombination mit der HPLC-ICP-MS für die Analyse von  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  geeignet ist und zufriedenstellende Wiederfindungen erreicht werden können.



**Abbildung 41:** Wiederfindungsraten des Referenzmaterials (ERM-CC580) extrahiert mit der selektiven Extraktionsmethode nach Brombach et al. [212]. Drei extrahierte Proben (1-3) jeweils zweimal mittels Online-SPE-HPLC-ICP-MS analysiert. Der festgelegte Toleranzbereich für Wiederfindungsraten (blaue Linien) entspricht Werten zwischen 80 und 120 %.

### 5.7 Analyse von Monomethylquecksilber mittels Online-SPE-HPLC-CV-AFS

#### 5.7.1 Theorie HPLC-CV-AFS

Die Kopplung von HPLC und CV-AFS ist eine weitverbreitete Technik, welche sich durch niedrige Nachweisgrenzen sowie besonders selektive Messungen auszeichnet. Neben den bereits genannten Vorteilen zählen der Verzicht auf eine vorherige Derivatisierung sowie die leichte Handhabung zu den weiteren Stärken dieser Kopplungstechnik. Dadurch erweist sie sich neben anderen geeigneten Kopplungstechniken wie der HPLC-ICP-MS als leistungsstarke Technik für die Spezierung von Quecksilber und hat infolgedessen in den letzten zwei Jahrzehnten besonders an Popularität zugenommen [30, 258, 338-343]. Bei Verwendung dieser Kopplung wird innerhalb eines zusätzlichen Schrittes und mittels geeigneter Reagenzien wie Natriumborhydrid oder Zinn(II)chlorid zunächst eine Umwandlung von organischem zu anorganischem Quecksilber hervorgerufen [30]. Trotz des höheren Messaufwandes zeichnet sich die Technik durch bessere Sensitivitäten im Vergleich zur HPLC-ICP-MS aus.

#### 5.7.2 Analyse von ERM-CC580 mittels Online-SPE-HPLC-CV-AFS

Die Messungen mittels Online-SPE-HPLC-CV-AFS wurden in der Arbeitsgruppe TESLA (Arbeitskreis Prof. Jörg Feldmann) am King's College der Universität von Aberdeen (Schottland) durchgeführt. Für die Analyse von Monomethylquecksilber wurde die in Abbildung 42 dargestellte Messapparatur mit den in Tabelle 12 abgebildeten Messparametern verwendet. Entsprechend der Analyse mittels Online-SPE-HPLC-ICP-MS wurde für die Probenvorbereitung die selektive Extraktion nach Brombach et al. [212] verwendet. Der vollständige Ablauf der Extraktion ist in Kapitel 5.5.1 beschrieben. Für die externe Kalibration wurden Standards in einem Bereich von 0 bis 200 ppt angesetzt mit 1 % HCl (konz.) (v/v) versetzt und direkt vor Analyse des Referenzmaterials mittels Online-SPE-HPLC-CV-AFS gemessen.

In Abbildung 43 bis Abbildung 48 sind exemplarisch einige Chromatogramme der Resultate von Standards und Proben abgebildet. Anhand des Blindwertes (Abbildung 43) lässt sich eine Erhöhung der Basislinie erkennen. Bei Verwendung von Anreicherungstechniken ist carry-over ein gängiges Problem, insbesondere wenn höherkonzentrierte Proben analysiert werden [331]. Dies lässt darauf schließen, dass Bestandteile des Messsystems eine Quecksilberkontamination aufwiesen, welche vermutlich durch die

## Ergebnisse und Diskussion

Anreicherungs- oder Trennsäule hervorgerufen wurde. Trotz des hohen Untergrundes konnte sowohl eine Kalibration als auch die Analyse von Proben durchgeführt werden. Anhand der Chromatogramme der Referenzproben (Abbildung 46 bis Abbildung 48) wird ersichtlich, dass das Signal von Monomethylquecksilber durch ein unbekanntes Signal gestört wird, eine Quantifizierung jedoch möglich ist.

**Tabelle 12: Messparameter für die Analyse von Quecksilber mittels Online-SPE-HPLC-CV-AFS**

<b>Parameter</b>	
Anreicherungssäule	PSA Anreicherungssäule (L820K005)
HPLC Säule	Phenomenex Sphere Clone ODS2 C18 (250 x 4,6)mm, 5 µm
Mobile Phase	80 % Methanol; 1,5 mM Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat
Fluss	1 mL/min
CV-AFS	PSA Millenium Merlin (PSA 10.025)
Fotoreduktionsmittel und Fluss	5 % (v/v) Essigsäure, 2 mL/min + UV-Licht
<b>Make-up Fluss</b>	Reinstwasser, 5 mL/min



**Abbildung 42: Instrumenteller Aufbau der Online-SPE-CV-AFS für die Analyse von Quecksilber, Eigentum der TESLA-Arbeitsgruppe von Prof. Jörg Feldmann (King's College, University of Aberdeen).**

## Ergebnisse und Diskussion

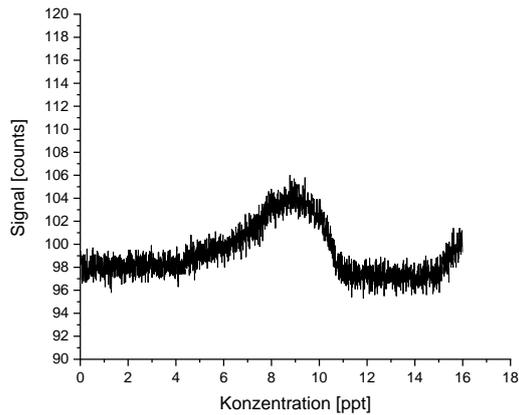


Abbildung 43: Quecksilberspur eines mittels SPE-HPLC-CV-AFS analysierten Blindwertes (Reinst-wasser mit 1 % konz.HCl versetzt (v/v)).

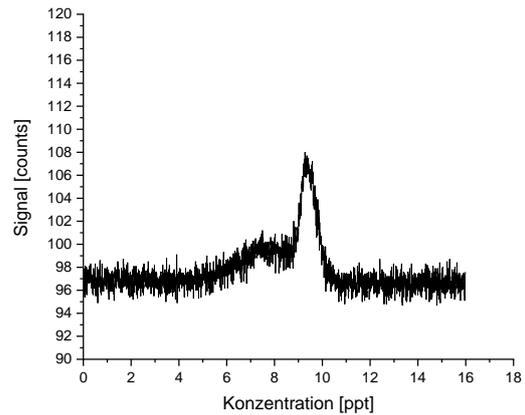


Abbildung 44: Signal für Monomethylquecksilber eines Standards (50 ppt) gemessen mittels SPE-HPLC-CV-AFS.

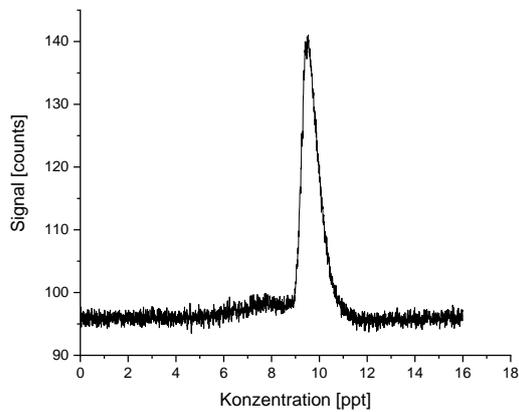


Abbildung 45: Signal für Monomethylquecksilber eines Standards (200 ppt) gemessen mittels SPE-HPLC-CV-AFS.

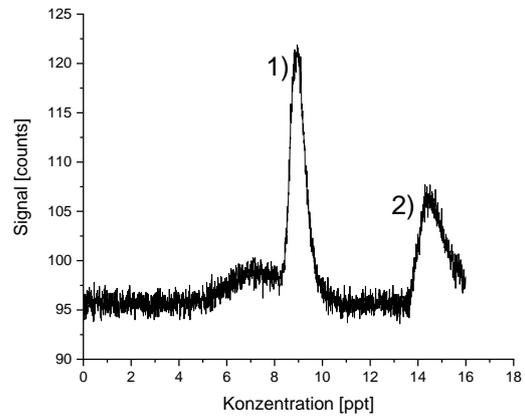


Abbildung 46: Quecksilberspur einer mittels SPE-HPLC-CV-AFS analysierten Probe (Ref 1.1) mit 1)  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  und 2)  $\text{Hg}^{2+}$ .

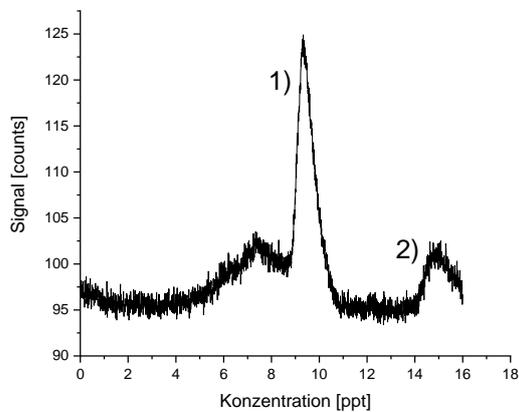


Abbildung 47: Quecksilberspur einer mittels SPE-HPLC-CV-AFS analysierten Probe (Ref 2.1) mit 1)  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  und 2)  $\text{Hg}^{2+}$ .

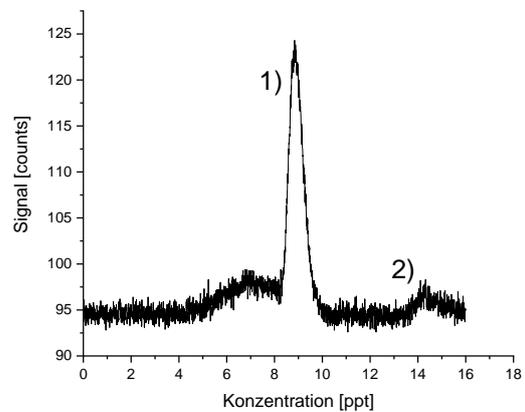
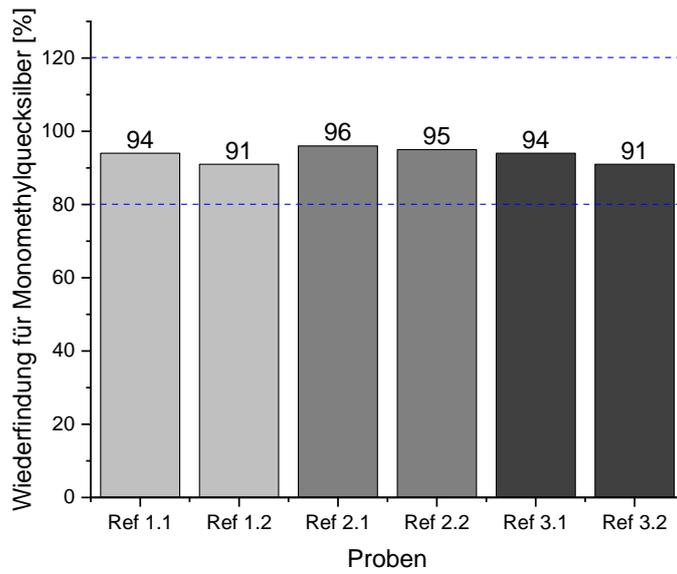


Abbildung 48: Quecksilberspur einer mittels SPE-HPLC-CV-AFS analysierten Probe (Ref 3.1) mit 1)  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  und 2)  $\text{Hg}^{2+}$ .

## Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 49 sind die ermittelten Wiederfindungsraten der Referenzproben abgebildet. Es konnte gezeigt werden, dass die Analyse von Realproben mittels Online-SPE-HPLC-CV-AFS zufriedenstellende Wiederfindungen mit geringen Schwankungen ermöglicht und somit eine leistungsstarke Alternative für die Analyse von Monomethylquecksilber in Sedimenten darstellt.



**Abbildung 49: Wiederfindungsraten des Referenzmaterials (ERM-CC580) extrahiert mit der selektiven Extraktionsmethode nach Brombach et al. [212]. Drei extrahierte Proben (1-3), jeweils zweimal mittels Online-SPE-HPLC-CV-AFS analysiert. Der festgelegte Toleranzbereich für Wiederfindungsraten (blaue Linien) entspricht Werten zwischen 80 und 120 %.**

### Ausblick

Der Flexible Cube mit integrierter Spritzenpumpe diente in dieser Arbeit als zusätzliches Modul für die Anreicherung. Aufgrund der Materialbeschaffenheit der Pumpe (PEEK und PTFE) erschien die Wahl dieses Moduls als besonders erfolgversprechend. Da das Modul sehr druckempfindlich ist (max. 50 bar) und in der Basisausstattung über keinen Drucksensor verfügt, hat es zu besonderen Herausforderungen geführt. An dieser Stelle wäre es daher hilfreich, auf eine druckstabilere Pumpe, beispielsweise aus dem Bio-inert System von Agilent Technologies zurückzugreifen. Hierbei handelt es sich um ein HPLC-System, welches über weniger Metalloberflächen verfügt und somit die Arbeit mit Elementen wie Quecksilber erleichtern kann. Im Hinblick auf eine vollständige Automatisierung wäre es darüber hinaus hilfreich, einen Probengeber für große Probengefäße zu verwenden. In der verwendeten Methode wurden hohe Gehalte an organischen Lösungsmitteln verwendet, welche sich negativ auf das Plasma auswirkten. Um dem entgegenzuwirken, wurde ein Sauerstoff-Argongemisch (20/80) in das System geleitet, welches stabilisierend wirkte sowie Rußablagerungen reduzierte. Trotz des Einsatzes wurde Ruß sichtbar, welcher in regelmäßigen Abständen beseitigt werden musste. Um den Verschmutzungsgrad und auftretende Interferenzen so gering wie möglich zu halten, wäre es daher von großem Nutzen den Sauerstoffgehalt zu erhöhen. Anhand der Messungen konnte gezeigt werden, dass trotz der selektiven Extraktion anorganisches Quecksilber detektiert werden konnte. Obwohl es zu keinen Einschränkungen bei der Quantifizierung von Monomethylquecksilber gekommen ist, wäre es förderlich, anorganisches Quecksilber so gut wie möglich zu entfernen, um eine Kontamination des Systems zu vermeiden. Dies kann durch eine optimierte Extraktionsprozedur oder Reinigung des Systems mit Gold- oder 2-Mercaptoethanolösungen erfolgen. Sollte es zu keiner Besserung kommen, wäre außerdem ein Austausch der Anreicherungssäule möglich. In dieser Arbeit wurde das Auftreten von Systempeaks diskutiert, welche allerdings nicht näher untersucht wurden. Für kommende Analysen wäre es hilfreich, diese zu qualifizieren, um deren Herkunft zu ermitteln und passende Gegenmaßnahmen zu treffen. In der Arbeit konnte außerdem gezeigt werden, dass fertige Extrakte möglichst am selben Tag analysiert werden sollten, da es sonst zu Verlusten und folglich zu schlechteren Wiederfindungen kommt. Demzufolge wäre es hilfreich, Stabilitätsuntersuchungen durchzuführen, um das Verhalten von Quecksilber näher zu untersuchen und so eine bessere Strategie

## **Ausblick**

für kommende Analysen zu ermitteln. Für die Überprüfung der entwickelten Methode wurde das Referenzmaterial ERM-CC580 verwendet, welches über einen hohen Gehalt an Monomethylquecksilber verfügt und somit einem Vielfachen dessen entspricht, was in der Umwelt gefunden werden kann. Um eine vollständige Überprüfung der Methode zu erreichen, sollten daher Realproben analysiert werden, deren Konzentrationen bereits mit Alternativmethoden ermittelt wurden.

### 6 Zusammenfassung

Die Speziierung von Quecksilber in Sedimenten stellt eine Thematik dar, welche die Analytiker seit der Umweltkatastrophe in Minamata beschäftigt. Nicht zuletzt auch durch den drohenden Klimawandel ist Quecksilber immer noch von großer Bedeutung, wodurch die Speziierung für die Beurteilung des Umweltzustandes unerlässlich ist. Die Speziierung kann in mehrere Abschnitte unterteilt werden, welche durch die Probenlagerung, Extraktion, Anreicherung, Messmethodik sowie Qualitätskontrolle definiert sind. Es konnte gezeigt werden, dass jeder Schritt für die Analyse von Monomethylquecksilber in Sedimenten kritisch zu betrachten ist und über den Erfolg bei der Speziierung entscheiden kann. Diese Arbeit befasste sich mit den Möglichkeiten und Grenzen der HPLC-ICP-MS als Kopplungstechnik für die Analyse von Monomethylquecksilber in Sedimenten. Aufgrund der fehlenden Notwendigkeit einer Derivatisierung und der enormen Variationsbreite an Trennmethoden verfügt die HPLC über viele Vorteile und bildet in Kombination mit den besonderen Eigenschaften der ICP-MS eine leistungsstarke Kopplungstechnik. Thiolverbindungen, zu denen L-Cystein, 2-Mercaptoethanol und APDC gehören, sind gängige Substanzen, die bei der Speziierung von Quecksilber besonders häufig Anwendung finden. Es konnte gezeigt werden, dass Thiolverbindungen eine besondere Stellung bei der Analyse von Monomethylquecksilber einnehmen und dessen gezielte Wahl eine Quantifizierung erleichtern oder erschweren kann. Die Extraktion von Sedimenten stellt für die Analyse von Quecksilberspezies, insbesondere Monomethylquecksilber, einen besonders kritischen Arbeitsschritt dar. Dies hängt damit zusammen, dass die Monomethylquecksilberkonzentration lediglich 0,1 - 1 % des Gesamtquecksilbergehaltes beträgt, weshalb Sedimente mit besonderer Vorsicht behandelt werden müssen. In der vorliegenden Arbeit wurden einige in der Literatur verwendeten Methoden aufgelistet und kritisch diskutiert. Für die Extraktion von Sedimenten werden hauptsächlich saure, alkalische oder destillative Verfahren verwendet. Die saure Extraktion ist jedoch das gebräuchlichste Verfahren und wird in verschiedenen Variationen eingesetzt. Anhand der gesammelten Methoden wurden drei für eine Gegenüberstellung festgelegt. Die Methoden umfassten selektive sowie nicht-selektive Herangehensweisen, wobei jedoch gezeigt werden konnte, dass die selektiven Extraktionen mit Zuhilfenahme von Dichlormethan zu deutlich besseren Ergebnissen führten. So konnten mit diesen Wiederfindungen zwischen 82 und 94 % erreicht sowie eine Kontamination des Messsystems minimiert werden.

## Zusammenfassung

Wie bereits erwähnt, ist die Konzentration von Monomethylquecksilber in Sedimenten äußerst gering, wodurch eine geeignete Anreicherungs­methode im Anschluss an die Extraktion notwendig ist. Auf Grundlage dessen wurde eine Anreicherungs­säule auf Basis von Thiolsilica und Thioureasilica hergestellt und zunächst offline an das Messsystem angeschlossen. Die Überprüfung der Anreicherungs­methode ergab für Monomethylquecksilber eine Bestimmungsgrenze von 22 ng/L. Um eine möglichst automatisierte Messmethode zu ermöglichen, wurde im Anschluss eine Online-Anreicherungs­methode entwickelt, optimiert und mit geeignetem Referenzmaterial überprüft. Für die Analyse des Referenzmaterials ERM-CC580 mittels Online-SPE-HPLC-ICP-MS konnten Wiederfindungen von 82 bis 101 % erreicht werden. Anhand der ermittelten Ergebnisse konnte somit gezeigt werden, dass die entwickelte Online-Anreicherungs­methode in Kombination mit der HPLC-ICP-MS für die Analyse von Monomethylquecksilber in Sedimenten geeignet ist und zu guten Wiederfindungen führt. Die Kopplungstechnik HPLC-CV-AFS stellt eine weitere gängige Technik für die Speziierung von Quecksilber dar. In Kombination mit einer Online-Anreicherung konnten bei der Analyse von Referenzmaterial Wiederfindungen von 91 bis 96 % ermittelt werden. Angesichts der Ergebnisse lässt sich somit festhalten, dass sich die Kopplungstechnik als leistungsstarke Alternative für die Analyse von Monomethylquecksilber in Sedimenten eignet.

## 7 Anhang

**Tabelle 13: Konzentrationsniveaus von Quecksilber in unterschiedlichen Sedimenten [30], reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature**

Land	Hg <sub>ges</sub>	CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup>	Ref.
Tasmanien, Australien	0,004 – 0,194 mg kg <sup>-1</sup>	0,02 – 20,1 µg kg <sup>-1</sup>	[344]
Negro-Fluss, Brasilien	70 – 271 mg kg <sup>-1</sup>	0,47 – 1,79 %	[345]
Amazon, Brasilien	0,069 – 0,109 mg kg <sup>-1</sup>	0,62 – 4,78 µg kg <sup>-1</sup>	[346]
Ontario, Kanada	0,03 – 0,20 mg kg <sup>-1</sup>	0,17 – 2,86 µg kg <sup>-1</sup>	[347]
Süd-Florida, USA	0,02 mg kg <sup>-1</sup>	0,08 µg kg <sup>-1</sup>	[348]
Seine, Frankreich	0,3 – 1 mg kg <sup>-1</sup>	2%	[242]
Baltic, Polen	0,001 – 0,2 mg kg <sup>-1</sup>	< 1%	[349]
Elbe, Deutschland	0,5 – 27 mg kg <sup>-1</sup>	50 – 27 µg kg <sup>-1</sup>	[350]

**Tabelle 14: Verwendete Referenzmaterialien für die Spezierung von Quecksilber in Sedimenten [30], reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature**

Matrix	Code	Anbieter	Zertifizierter Wert mg kg <sup>-1</sup> als Hg (Trockenmasse)	
			Total Hg	CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup>
Mündungssediment	ERM-CC580	IRMM2	132 ± 3	0,0755 ± 0,0037
Meeressediment	IAEA-433	IAEA1	0,168 ± 0,017	0,17 ± 0,07
Meeressediment	IAEA-158	IAEA1	0,132 ± 0,014	0,00141 ± 0,0004
Küstensediment	IAEA-456	IAEA1	0,077 ± 0,005	0,000125 ± 0,000019
Mündungssediment	IAEA-405	IAEA1	0,81 ± 0,040	0,00549 ± 0,0006

## Anhang

**Tabelle 15: HPLC-Methoden für die Trennung von Quecksilberspezies [30], reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature**

Matrix	Stationäre Phase	Mobile Phase	Detektion	Ref.
Sediment	C18	3 % Acetonitril, 60 mM Ammoniumacetat (pH 4,5), 0,1 % 2-Mercaptoethanol	CV-AFS	[351]
Seewasser und Sediment	C18	Methanol/(2,5 mM L-Cystein, 12,5 mM Diammoniumhydrogenphosphat; 0,05 % Trimethylamin; pH 7,0)	ICP-MS	[52]
Sediment	C8	0,5 % 2-Mercaptoethanol in 5 % CH <sub>3</sub> OH; pH 5,3	ICP-MS	[197]
Sediment CRM	C18	Methanol, 2-Mercaptoethanol, pH 5	UV-CV-AFS	[256]
Sediment	C8	75 % Methanol; 1,5 mM Ammoniumpyrrolidinedithiocarbamate	CV-AFS	[212]
Sediment	C18	2,5 mM L-Cystein; 12,5 mM Diammoniumhydrogenphosphat; 0,05 % Trimethylamin; pH 7,0	ICP-MS	[52]
Sediment	C18	Acetonitril/Wasser (65:35), 0,5 mM Natriumpyrrolidindithiocarbamate, Ammoniumacetat pH 5,5	ICP-MS	[199]

**Tabelle 16: Gängige Kopplungstechniken für die Speziierung von Quecksilber [30], reproduziert mit Genehmigung von Springer Nature**

Trennung	Detektion	Ref.
HPLC	(CV)-AAS	[287]
	HG-AAS	[197]
	(CV)-AFS	[331, 351, 352]
	(CV)/(HG)-AFS	[353]
	API-MS	[354]
	ICP-MS	[51, 52, 54-57]
	DAD	[355]
GC	(CV)-AFS	[346, 356]
	MS	[58]
	ICP-MS	[53, 58]
	AAS	[239]
CE	ICP-MS	[59-61]
	UV	[357-359]
	DAD	[17]

## Anhang

**Tabelle 17: Analytische Leistung relevanter Methoden für die Speziierung von Quecksilber in Sedimenten**

Kopplungs-technik	Derivati-sierung	Anreiche-rung	LOD CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup>	LOD Hg <sup>2+</sup>	Ref.
HPLC-ICP-MS	-	HF-LLLME	2,9 ng L <sup>-1</sup>	4,1 ng L <sup>-1</sup>	[52]
GC-ICP-MS	NaBEt <sub>4</sub>	-	0,2 ng g <sup>-1</sup>	0,1 ng g <sup>-1</sup>	[360]
HPLC-(CV)-AFS	-	Thiol-thiourea on silica	1,5 ng L <sup>-1</sup>	-	[212]
GC-(CV)-AFS	NaBEt <sub>4</sub>	LLE	1,12 ng L <sup>-1</sup>	-	[361]

**Tabelle 18: ICP-MS-Parameter für die Analyse von Quecksilberspezies mittels Poroshell C18 und L-Cystein**

Parameter	
RF Power	1570 W
RF Matching	1,62 V
Sample Depth	8,0 mm
Nebulizer gas	1,08 L/min
Added O <sub>2</sub> /Ar-mixture	0 %
Nebulizer pump	0,5 rps
S/C Temp.	2 °C
Monitored masses	<sup>103</sup> Rh, <sup>200</sup> Hg, <sup>201</sup> Hg, <sup>202</sup> Hg
Dwell time	0,03 s

## Anhang

**Tabelle 19: Extraktion nach Nevado et al. (2008) für die Analyse von Monomethylquecksilber**

<b>Extraktionsmethode nach Nevado et al. [329]</b>	
Reagenzien	6 M Salpetersäure, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , HCl
Probenmenge	1000 mg
Vorgehen	Für die Speziierung von Quecksilber wurden 1,0 g Sediment mit 10,0 mL 6M Salpetersäure versetzt und bei 80°C für fünf min in der Mikrowelle extrahiert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur, wurde der Überstand mittels Zentrifuge bei 1000 x g für 10 min abgetrennt. Im Anschluss erfolgte eine zweite Extraktion mit Dichlormethan. Hierfür wurden 3 mL des Extraktes mit 1,5 mL CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> und 100 µL HCl versetzt und für fünf Minuten manuell geschüttelt. Die organische Phase wurde entnommen, der Vorgang wiederholt und beide organischen Extrakte kombiniert. Für die Analyse mittels HPLC-ICP-MS wurde der organische Extrakt mit 2 mL der mobilen Phase (2-Mercaptoethanol/Methanol (97/3)) versetzt und das Dichlormethan verdampft.

**Tabelle 20: ICP-MS-Parameter für die Analyse von Quecksilberspezies mittels Poroshell C18 und 2-Mercaptoethanol**

<b>Parameter</b>	
RF Power	1550 W
RF Matching	1,40 V
Sample Depth	8,0 mm
Nebulizer gas	1,08 L/min
Added O <sub>2</sub> /Ar-mixture	0 %
Nebulizer pump	0,5 rps
S/C Temp.	2 °C
Monitored masses	<sup>185</sup> Re, <sup>187</sup> Re, <sup>200</sup> Hg, <sup>201</sup> Hg, <sup>202</sup> Hg
Dwell time	0,30 s

## Anhang

**Tabelle 21: ICP-MS-Parameter für die Analyse von Quecksilberspezies mittels Zorbax Eclipse Plus C18 und APDC in Methanol**

<b>Parameter</b>	
RF Power	1550 W
RF Matching	1,57 V
Sample Depth	9,5 mm
Nebulizer gas	1,08 L/min
Added O <sub>2</sub> /Ar-mixture	30 %
Nebulizer pump	0,2 rps
S/C Temp.	2 °C
Monitored masses	<sup>187</sup> Re, <sup>202</sup> Hg
Dwell time	0,75 s

**Tabelle 22: Messbedingungen 7900 ICP-MS für die Offline-Anreicherung**

<b>Parameter</b>	
RF Power	1560 W
RF Matching	1,57 V
Sample Depth	7,3 mm
Nebulizer gas	1,08 L/min
Added O <sub>2</sub> /Ar-mixture	30 %
Nebulizer pump	0,2 rps
S/C Temp.	2 °C
Monitored masses	<sup>187</sup> Re, <sup>202</sup> Hg
Dwell time	0,75 s

## Anhang

**Tabelle 23: Messbedingungen 7900 ICP-MS für die Analyse von Proben, extrahiert nach Brombach et al. [212]**

<b>Parameter</b>	
RF Power	1550 W
RF Matching	1,57 V
Sample Depth	9,5 mm
Nebulizer gas	1,08 L/min
Added O <sub>2</sub> /Ar-mixture	30 %
Nebulizer pump	0,2 rps
S/C Temp.	2 °C
Monitored masses	<sup>187</sup> Re, <sup>202</sup> Hg
Dwell time	0,75 s

**Tabelle 24: ICP-MS-Parameter für die Online-Anreicherung unter Verwendung von APDC in Methanol**

<b>Parameter</b>	
RF Power	1550 W
RF Matching	1,57 V
Sample Depth	9,5 mm
Nebulizer gas	1,08 L/min
Added O <sub>2</sub> /Ar-mixture	30 %
Nebulizer pump	0,2 rps
S/C Temp.	2 °C
Monitored masses	<sup>187</sup> Re, <sup>202</sup> Hg
Dwell time	0,75 s

## Anhang

**Tabelle 25: OpenLab Zeitprogramm für die Online-Anreicherung mittels Flexible Cube, Messmethode Methanol. Position 1 (1→3), Position 2 (1→7). Channel A1/B1 wurde lediglich für Standards, Channel B2 für Proben und A2/B1 für Reinstwasser verwendet.**

<b>Zeit [min]</b>	<b>Funktion</b>	<b>Parameter</b>
0,00	Left valve change position	Position 1 (Port 1→3)
0,01	Pump for time	Pump 600 s, Flow 2 mL/min, Channel A1,B1
11,01	Left valve change position	Position 1 (Port 1→3)
11,02	Pump for time	Pump 150 s, Flow 2 mL/min, Channel A2,B1
15,02	Left valve change position	Position 2 (Port 1→7)
15,03	Pump for time	Pump 450 s, Flow 2 mL/min, Channel A2,B1
25,03	Left valve change position	Position 1 (Port 1→3)
25,04	Pump for time	Pump 600 s, Flow 2 mL/min, Channel B2
36,00	Left valve change position	Position 1 (Port 1→3)
36,01	Pump for time	Pump 150 s, Flow 2 mL/min, Channel A2,B1
46,00	Left valve change position	Position 2 (Port 1→7)
46,01	Pump for time	Pump 450 s, Flow 2 mL/min, Channel A2,B1
56,00	Left valve change position	Position 1 (Port 1→3)
56,01	Pump for time	Pump 300 s, Flow 2 mL/min, Channel A2,B1
65,00	Stoptime	

**Tabelle 26: ICP-MS-Parameter für die Online-Anreicherung unter Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel**

<b>ICP-MS</b>	
RF Power	1560 W
RF Matching	1,57 V
Sample Depth	7,3 mm
Nebulizer gas	1,08 L/min
Added O <sub>2</sub> /Ar-mixture	30 %
Nebulizer pump	0,5 rps
S/C Temp.	2 °C
Monitored masses	<sup>187</sup> Re, <sup>202</sup> Hg
Dwell time	0,75 s

## Anhang

**Tabelle 27: OpenLab Zeitprogramm für die Online-Anreicherung mittels Flexible Cube, Messmethode Acetonitril. Position 1 (1→3), Position 2 (1→7). Channel A1/B1 wurde lediglich für Standards, Channel B2 für Proben und A2/B1 für Reinstwasser verwendet.**

<b>Zeit [min]</b>	<b>Funktion</b>	<b>Parameter</b>
0,00	Left valve change position	Position 1 (Port 1→3)
0,01	Pump for time	Pump 600 s, Flow 2 mL/min, Channel A1,B1
11,01	Left valve change position	Position 1 (Port 1→3)
11,02	Pump for time	Pump 150 s, Flow 2 mL/min, Channel A2,B1
15,02	Left valve change position	Position 2 (Port 1→7)
15,03	Pump for time	Pump 450 s, Flow 2 mL/min, Channel A2,B1
25,03	Left valve change position	Position 1 (Port 1→3)
25,04	Pump for time	Pump 300 s, Flow 2 mL/min, Channel A2,B1
32,00	Left valve change position	Position 1 (Port 1→3)
32,01	Pump for time	Pump 600 s, Flow 2 mL/min, Channel B2
44,00	Left valve change position	Position 1 (Port 1→3)
44,01	Pump for time	Pump 150 s, Flow 2 mL/min, Channel A2,B1
48,00	Left valve change position	Position 2 (Port 1→7)
48,01	Pump for time	Pump 450 s, Flow 2 mL/min, Channel A2,B1
57,00	Left valve change position	Position 1 (Port 1→3)
65,00	Stoptime	

## 8 Literatur

1. Kudo, A. and S. Miyahara, *A Case-History - Minamata Mercury Pollution in Japan - from Loss of Human Lives to Decontamination*. Water Science and Technology, 1991. **23**(1-3): p. 283-290.
2. Bundesministerium für Umwelt, N.u.n.S. *Die Minamata-Konvention*. 2018, December 10; Available from: <https://www.bmu.de/themen/gesundheit-chemikalien/chemikaliensicherheit/quecksilber-konvention/>.
3. Clarkson, T.W., *The three modern faces of mercury*. Environmental Health Perspectives, 2002. **110**: p. 11-23.
4. Kerper, L.E., N. Ballatori, and T.W. Clarkson, *Methylmercury Transport across the Blood-Brain-Barrier by an Amino-Acid Carrier*. American Journal of Physiology, 1992. **262**(5): p. R761-R765.
5. Organization, W.H. *Mercury and health*. 2017; Available from: [www.who.int/mediacentre/factsheets/fs361/en/](http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs361/en/).
6. Minganti, V., et al., *Solubilization and methylation of HgS, PbS, and SnS by iodomethane, a model experiment for the aquatic environment*. Chemosphere, 2007. **67**(5): p. 1018-1024.
7. Gabriel, M.C. and D.G. Williamson, *Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment*. Environmental Geochemistry and Health, 2004. **26**(4): p. 421-434.
8. Schaefer, K., et al., *Potential impacts of mercury released from thawing permafrost*. Nature Communications, 2020. **11**(1): p. 4650.
9. Yang, Z., et al., *Warming increases methylmercury production in an Arctic soil*. Environmental Pollution, 2016. **214**: p. 504-509.
10. Aceto, M., et al., *Mercury Speciation in Biological Samples*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1995. **60**(1): p. 1-13.
11. Mason, R.P., J.R. Reinfelder, and F.M.M. Morel, *Bioaccumulation of Mercury and Methylmercury*. Water Air and Soil Pollution, 1995. **80**(1-4): p. 915-921.
12. Malm, O., et al., *Mercury and methylmercury in fish and human hair from the Tapajos river basin, Brazil*. Science of the Total Environment, 1995. **175**(2): p. 141-150.
13. Weber, J.H. and R. Puk, *Optimization of Method for Speciation of Mercury(II), Monomethylmercury Cation, Dimethylmercury and Diethylmercury by Hydride Generation*. Applied Organometallic Chemistry, 1994. **8**(7-8): p. 709-713.
14. Hintelmann, H., et al., *Determination of artifactual formation of monomethylmercury (CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>) in environmental samples using stable Hg<sup>2+</sup> isotopes with ICP-MS detection: Calculation of contents applying species specific isotope addition*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1997. **358**(3): p. 363-370.
15. Leermakers, M., et al., *Mercury in environmental samples: Speciation, artifacts and validation*. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2005. **24**(5): p. 383-393.
16. Martin-Doimeadios, R.C.R., et al., *Using speciated isotope dilution with GC-inductively coupled plasma MS to determine and unravel the artificial formation of monomethylmercury in certified reference sediments*. Analytical Chemistry, 2003. **75**(13): p. 3202-3211.
17. Yang, F.F., et al., *Speciation analysis of mercury in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction coupled to capillary electrophoresis*. Electrophoresis, 2014. **35**(4): p. 474-481.
18. Castillo, A., A.F. Roig-Navarro, and O.J. Pozo, *Method optimization for the determination of four mercury species by micro-liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry coupling in environmental water samples*. Analytica Chimica Acta, 2006. **577**(1): p. 18-25.
19. Fitzgerald, W.F., C.H. Lamborg, and C.R. Hammerschmidt, *Marine biogeochemical cycling of mercury*. Chemical Reviews, 2007. **107**(2): p. 641-662.

## Literatur

20. Hursh, J.B., et al., *Clearance of Mercury (Hg-197, Hg-203) Vapor Inhaled by Human Subjects*. Archives of Environmental Health, 1976. **31**(6): p. 302-309.
21. Syversen, T. and P. Kaur, *The toxicology of mercury and its compounds*. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2012. **26**(4): p. 215-226.
22. Gochfeld, M., *Cases of mercury exposure, bioavailability, and absorption*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2003. **56**(1): p. 174-179.
23. Friberg, L., E. Skog, and J.E. Wahlberg, *Resorption of Mercuric Chloride and Methyl Merone, Alkylaryl-Sulphonate and Soap*. Acta Dermato-Venereologica, 1961. **41**(1): p. 40-&.
24. Magos, L., et al., *The Comparative Toxicology of Ethylmercury and Methylmercury*. Archives of Toxicology, 1985. **57**(4): p. 260-267.
25. Sanfeliu, C., et al., *Neurotoxicity of organomercurial compounds*. Neurotoxicity research, 2003. **5**(4): p. 283-305.
26. Kollwe, K. and S. Petri, *Amyotrophe Lateralsklerose*. Klinische Neurophysiologie, 2009. **40**(01): p. 3-16.
27. Harati, A., *Quantitative Erfassung der Diadochokinese bei Morbus Parkinson und Chorea Huntington*. 2005, Bochum, Univ., Diss., 2005.
28. Aberg, B., et al., *Metabolism of Methyl Mercury (203hg) Compounds in Man - Excretion and Distribution*. Archives of Environmental Health, 1969. **19**(4): p. 478-&.
29. Leopold, K., M. Foulkes, and P. Worsfold, *Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters-A review*. Analytica Chimica Acta, 2010. **663**(2): p. 127-138.
30. Hellmann, C., R.D. Costa, and O.J. Schmitz, *How to Deal with Mercury in Sediments? A Critical Review About Used Methods for the Speciation of Mercury in Sediments*. Chromatographia, 2019. **82**(1): p. 125-141.
31. Ullrich, S.M., T.W. Tanton, and S.A. Abdrashitova, *Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2001. **31**(3): p. 241-293.
32. Li, W.C. and H.F. Tse, *Health risk and significance of mercury in the environment*. Environmental Science and Pollution Research, 2015. **22**(1): p. 192-201.
33. Issaro, N., C. Abi-Ghanem, and A. Bermond, *Fractionation studies of mercury in soils and sediments: A review of the chemical reagents used for mercury extraction*. Analytica Chimica Acta, 2009. **631**(1): p. 1-12.
34. Ibanez-Palomino, C., J.F. Lopez-Sanchez, and A. Sahuquillo, *Certified reference materials for analytical mercury speciation in biological and environmental matrices: Do they meet user needs?; a review*. Analytica Chimica Acta, 2012. **720**: p. 9-15.
35. Thomas, R., *Practical guide to ICP-MS (practical Spectroscopy)*. NY: Marcel Dekker, 2003.
36. Jeon, B. and J.V. Cizdziel, *Determination of Metals in Tree Rings by ICP-MS Using Ash from a Direct Mercury Analyzer*. Molecules, 2020. **25**(9).
37. Bishop, D.P., et al., *Determination of selenium in serum in the presence of gadolinium with ICP-QQQ-MS*. Analyst, 2015. **140**(8): p. 2842-2846.
38. Jackson, B.P., *Fast ion chromatography-ICP-QQQ for arsenic speciation*. Journal of analytical atomic spectrometry, 2015. **30**(6): p. 1405-1407.
39. Bettmer, J., et al., *The emerging role of ICP-MS in proteomic analysis*. Journal of proteomics, 2009. **72**(6): p. 989-1005.
40. Bradshaw, N., E.F. Hall, and N.E. Sanderson, *Communication. Inductively coupled plasma as an ion source for high-resolution mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1989. **4**(8): p. 801-803.
41. Evans, P., et al., *A rapid and accurate method for the determination of plutonium in food using magnetic sector ICP-MS with an ultra-sonic nebuliser and ion chromatography*. J Environ Monit, 2003. **5**(1): p. 175-9.
42. Townsend, A.T., *Enhanced sensitivity for Os isotope ratios by magnetic sector ICP-MS with a capacitive decoupling Pt guard electrode*. Fresenius J Anal Chem, 2000. **367**(7): p. 614-20.

## Literatur

43. Cizdziel, J.V., *Determination of lead in blood by laser ablation ICP-TOF-MS analysis of blood spotted and dried on filter paper: a feasibility study*. Analytical and bioanalytical chemistry, 2007. **388**(3): p. 603-611.
44. Finley-Jones, H.J., J.L. Molloy, and J.A. Holcombe, *Choosing internal standards based on a multivariate analysis approach with ICP (TOF) MS*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2008. **23**(9): p. 1214-1222.
45. Thomas, R., *Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners*. 2013: CRC press.
46. Evans, E.H. and J.J. Giglio, *Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry - a Review*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1993. **8**(1): p. 1-18.
47. Reed, N.M., et al., *Characterization of Polyatomic Ion Interferences in Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry Using a High-Resolution Mass-Spectrometer*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1994. **9**(8): p. 881-896.
48. Grindlay, G., et al., *A systematic study on the influence of carbon on the behavior of hard-to-ionize elements in inductively coupled plasma-mass spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2013. **86**: p. 42-49.
49. Wind, M., A. Eisenmenger, and W.D. Lehmann, *Modified direct injection high efficiency nebulizer with minimized dead volume for the analysis of biological samples by micro- and nano-LC-ICP-MS*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2002. **17**(1): p. 21-26.
50. Taylor, H.E. and H.M. TAYLOR, *Inductively coupled plasma-mass spectrometry: practices and techniques*. 2001: Academic press.
51. Yin, Y.G., et al., *Dithizone-functionalized solid phase extraction-displacement elution-high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry for mercury speciation in water samples*. Talanta, 2010. **81**(4-5): p. 1788-1792.
52. Chen, B.B., et al., *Speciation of mercury in various samples from the micro-ecosystem of East Lake by hollow fiber-liquid-liquid-liquid microextraction-HPLC-ICP-MS*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015. **30**(4): p. 875-881.
53. Pietila, H., et al., *Determination of methyl mercury in humic-rich natural water samples using N-2-distillation with isotope dilution and on-line purge and trap GC-ICP-MS*. Microchemical Journal, 2014. **112**: p. 113-118.
54. Chen, X.P., et al., *Rapid speciation analysis of mercury in seawater and marine fish by cation exchange chromatography hyphenated with inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 2013. **1314**: p. 86-93.
55. Jia, X.Y., et al., *Speciation of mercury in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2011. **66**(1): p. 88-92.
56. Jia, X.Y., et al., *Fast speciation of mercury in seawater by short-column high-performance liquid chromatography hyphenated to inductively coupled plasma spectrometry after on-line cation exchange column preconcentration*. Talanta, 2012. **88**: p. 724-729.
57. Cheng, H.Y., et al., *Online anion exchange column preconcentration and high performance liquid chromatographic separation with inductively coupled plasma mass spectrometry detection for mercury speciation analysis*. Analytica Chimica Acta, 2014. **828**: p. 9-16.
58. Nevado, J.J.B., et al., *Comparison of gas chromatographic hyphenated techniques for mercury speciation analysis*. Journal of Chromatography A, 2011. **1218**(28): p. 4545-4551.
59. Zhao, Y.Q., et al., *Speciation analysis of mercury in natural water and fish samples by using capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry*. Talanta, 2012. **89**: p. 280-285.

## Literatur

60. Li, B.H., *Rapid speciation analysis of mercury by short column capillary electrophoresis on-line coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry*. Analytical Methods, 2011. **3**(1): p. 116-121.
61. Trujillo, I.S., et al., *Use of a new enrichment nanosorbent for speciation of mercury by FI-CV-ICP-MS*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015. **30**(12): p. 2429-2440.
62. Garcia-Ordiales, E., et al., *Occurrence and speciation of arsenic and mercury in estuarine sediments affected by mining activities (Asturias, northern Spain)*. Chemosphere, 2018. **198**: p. 281-289.
63. Druzian, G.T., et al., *Determination of Cl, Br and I in granola: Development of an accurate analytical method using ICP-MS*. Food Chemistry, 2021. **344**.
64. Abdulbur-Alfakhoury, E. and M. Leermakers, *Elimination of interferences in the determination of platinum, palladium and rhodium by diffusive gradients in thin films (DGT) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS) using selective elution*. Talanta, 2021. **223**.
65. Al-Onazi, W., et al., *Identification of Chemical Composition and Metal Determination of Retama raetam (Forssk) Stem Constituents Using ICP-MS, GC-MS-MS, and DART-MS*. Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2021. **2021**.
66. Amorim, Z.B., et al., *Study of Inorganic Profiles of Street Cocaine Samples Using ICP-MS and ICP OES*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2021. **32**(1): p. 47-58.
67. Baghaliannejad, R., M. Aghahoseini, and M.K. Amini, *Determination of rare earth elements in uranium materials by ICP-MS and ICP-OES after matrix separation by solvent extraction with TEHP*. Talanta, 2021. **222**.
68. Ben Salem, D. and J.A. Barrat, *Determination of rare earth elements in gadolinium-based contrast agents by ICP-MS*. Talanta, 2021. **221**.
69. Duley, G., et al., *Regionality in Australian Pinot noir wines: A study on the use of NMR and ICP-MS on commercial wines*. Food Chemistry, 2021. **340**.
70. Fernandez, Z.H., et al., *Metal contaminants in rice from Cuba analyzed by ICP-MS, ICP-AES and CVAAS*. Food Additives & Contaminants Part B-Surveillance, 2021. **14**(1): p. 59-65.
71. Godoy, N.V., et al., *Evaluating the total gold concentration in metallic nanoparticles with a high content of organic matter through microwave-assisted decomposition platform and plasma-based spectrometric techniques (ICP-MS and ICP OES)*. Talanta, 2021. **224**.
72. Grebneva-Balyuk, O.N., et al., *Multielement Analysis of Oil by ICP-AES and ICP-MS with Microwave-Assisted Sample Preparation*. Journal of Analytical Chemistry, 2021. **76**(3): p. 306-314.
73. Harrington, J.M., et al., *Quantitation of Total Vanadium in Rodent Plasma and Urine by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP-MS)*. Analytical Letters, 2021.
74. Jia, H.W., et al., *Integrated renal metabolomic and metallomic profiling revealed protective effect and metabolic mechanism of Gushudan on glucocorticoid-induced osteoporotic rat based on GC-MS and ICP-MS*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2021. **193**.
75. Kuznetsova, O.V. and A.R. Timerbaev, *Direct Seawater Analysis by High-Resolution ICP-MS Provides Insights into Toxic Metal Accumulation in Marine Sediments*. Atomic Spectroscopy, 2021. **42**(2): p. 85-90.
76. Lehner, A.F., et al., *Improved accuracy in measurement of iodine in animal feeds by ICP/MS with alkaline dissolution*. Animal Feed Science and Technology, 2021. **272**.
77. Liu, H.L., et al., *Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES)-based discrimination for the authentication of tea*. Food Control, 2021. **123**.
78. Mercan, S., et al., *An ICP-MS Study for Quantitation of Nickel and Other Inorganic Elements in Urine Samples: Correlation of Patch Test Results with Lifestyle Habits*. Biological Trace Element Research, 2021.

## Literatur

79. Moirana, R.L., et al., *Trends towards Effective Analysis of Fluorinated Compounds Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)*. Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2021. **2021**.
80. Mottese, A.F., et al., *Fingerprint of PGI Mantova Cucumis melo by ICP-MS and Chemometric Analysis*. Current Nutrition & Food Science, 2021. **17**(1): p. 94-104.
81. Nurubeyli, T.K. and K.N. Ahmadova, *The role of the spectral matrix effect in the element analysis of biological fluids in ICP-MS*. Modern Physics Letters B, 2021. **35**(5).
82. Nurubeyli, T.K., *The Effect of Plasma Density on the Degree of Suppression of Analyte Signals in ICP-MS*. Technical Physics, 2020. **65**(12): p. 1963-1968.
83. Okina, O.I., et al., *An investigation of trace elements' behavior during chemical preparation of ultramafic matrix rock samples using bomb digestion for analysis by ICP-MS (vol 35, pg 2627, 2020)*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2021. **36**(2): p. 439-439.
84. Olesik, J.W., et al., *Further insight into analyte transport processes and water vapor, aerosol loading in ICP-OES and ICP-MS*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2021. **176**.
85. Oliveira, R.M., B.S. Soares, and D.L.G. Borges, *A simple dilute-and-shoot approach using UV photochemical vapor generation for the determination of iodine in alcoholic beverages by ICP-MS*. Journal of Food Composition and Analysis, 2021. **95**.
86. Qin, J.X., et al., *Carboxyl-functionalized hollow polymer microspheres for detection of trace metal elements in complex food matrixes by ICP-MS assisted with solid-phase extraction*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021. **208**.
87. Song, O.Y., et al., *Elemental composition of pork meat from conventional and animal welfare farms by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) and ICP-mass spectrometry (ICP-MS) and their authentication via multivariate chemometric analysis*. Meat Science, 2021. **172**.
88. Sugiyama, N., *Attenuation of doubly charged ion interferences on arsenic and selenium by ICP-MS under low kinetic energy collision cell conditions with hydrogen cell gas*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2021. **36**(2): p. 294-302.
89. Timerbaev, A.R., *Application of ICP-MS to the development of metal-based drugs and diagnostic agents: where do we stand?* Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2021. **36**(2): p. 254-266.
90. Trung, N.Q., D.H. Giang, and T.N. Minh, *Multielement Analysis of Pakchoi (Brassica rapa L. ssp. chinensis) by ICP-MS and Their Classification according to Different Small Geographical Origins*. Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2021. **2021**.
91. Wang, Y.Y., et al., *Determination of ultra-low U-236 in environment samples using ICP-MS/MS measurement and chemical separation*. Talanta, 2021. **224**.
92. Wysocka, I., *Determination of rare earth elements concentrations in natural waters - A review of ICP-MS measurement approaches*. Talanta, 2021. **221**.
93. Xing, S., et al., *Accurate Determination of Plutonium in Soil by Tandem Quadrupole ICP-MS with Different Sample Preparation Methods*. Atomic Spectroscopy, 2021. **42**(2): p. 62-70.
94. Zhang, Y., et al., *Highly sensitive determination of dissolved ultra-trace phosphorus by ICP-MS with methane mixed plasma*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2021. **36**(2): p. 429-438.
95. Zhao, M.J., et al., *Establishment and Validation of an ICP-MS Method for Simultaneous Measurement of 24 Elemental Impurities in Ubenimex APIs According to USP/ICH guidelines*. Current Pharmaceutical Analysis, 2021. **17**(6): p. 723-730.
96. Zhen, Y.F., et al., *Cadmium and cobalt ions enhanced-photochemical vapor generation for determination of trace rhenium by ICP-MS*. Applied Spectroscopy Reviews, 2021.
97. Zhu, L.C., X.L. Hou, and J.X. Qiao, *Determination of Cs-135 concentration and Cs-135/Cs-137 ratio in waste samples from nuclear decommissioning by chemical separation and ICP-MS/MS*. Talanta, 2021. **221**.

## Literatur

98. Zhang, S.Y. and M.X. Zhou, *Comparison of DMA-80 and ICP-MS Combined with Closed-Vessel Microwave Digestion for the Determination of Mercury in Coal*. Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2020. **2020**.
99. Acierno, V., L. de Jonge, and S. van Ruth, *Sniffing out cocoa bean traits that persist in chocolates by PTR-MS, ICP-MS and IR-MS*. Food Research International, 2020. **133**.
100. Akizawa, N., A. Ishikawa, and T. Kogiso, *A simple determination of whole-rock major- and trace-element composition for peridotite by micro-XRF spectrometer and ICP-MS using fused-glass bead*. Geochemical Journal, 2020. **54**(2): p. 81-90.
101. Alekseev, A.V., P.V. Yakimovich, and E.V. Proskurnina, *Quantitation of Si, B, Ca, Mg, Ba, and Zr in Complex-Alloyed Nickel Alloys by ICP-MS*. Moscow University Chemistry Bulletin, 2020. **75**(1): p. 22-27.
102. AlMasoud, N., et al., *Nano-clay as a solid phase microextractor of copper, cadmium and lead for ultra-trace quantification by ICP-MS*. Analytical Methods, 2020. **12**(41): p. 4949-4955.
103. Amais, R.S., G.L. Donati, and M.A.Z. Arruda, *ICP-MS and trace element analysis as tools for better understanding medical conditions*. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2020. **133**.
104. Ari, A., P.E. Ari, and E.O. Gaga, *Chemical characterization of size-segregated particulate matter (PM) by inductively coupled plasma - Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS)*. Talanta, 2020. **208**.
105. Aydemir, D., G. Simsek, and N.N. Ulusu, *Dataset of the analyzing trace elements and minerals via ICP-MS: Method validation for the mammalian tissue and serum samples*. Data in Brief, 2020. **29**.
106. Babechuk, M.G., et al., *Ultra-trace Element Characterization of the Central Ottawa River Basin Using a Rapid, Flexible, and Low-Volume ICP-MS Method (vol 15, pg 831, 2020)*. Aquatic Geochemistry, 2020. **26**(4): p. 455-455.
107. Barrat, J.A., et al., *A new chemical separation procedure for the determination of rare earth elements and yttrium abundances in carbonates by ICP-MS*. Talanta, 2020. **219**.
108. Bianga, J., et al., *Development of an ICP-MS/MS approach for absolute quantification and determination of phosphodiester to phosphorothioate ratio in therapeutic oligonucleotides*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2020. **184**.
109. Bolea-Fernandez, E., et al., *Detection of microplastics using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) operated in single-event mode*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020. **35**(3): p. 455-460.
110. Bosnjakovic, A., et al., *Element determination in hair by ICP-MS method: selection of suitable sample washing procedure*. Kemija U Industriji-Journal of Chemists and Chemical Engineers, 2020. **69**(13): p. P47-P56.
111. Botha, A., *A comparison of different calibration strategies for the trace analysis of soil samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)*. Metrologia, 2020. **57**(6).
112. Bradley, S., V. Cummings, and M.J. Baker, *Sources of flint in Britain and Ireland: A quantitative assessment of geochemical characterisation using acid digestion inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)*. Journal of Archaeological Science-Reports, 2020. **31**.
113. Braukmuller, N., et al., *Determination of Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn and Tl in Geological Reference Materials and Chondrites by Isotope Dilution ICP-MS*. Geostandards and Geoanalytical Research, 2020. **44**(4): p. 733-752.
114. Bronzi, B., et al., *Geographical identification of Chianti red wine based on ICP-MS element composition*. Food Chemistry, 2020. **315**.
115. Bustos, A.R.M., *The Role of ICP-MS in Separation Science*. Chromatographia, 2020. **83**(2): p. 145-147.
116. Bychkova, Y.V., et al., *The Peculiarities of the Sample Preparation of Bottom Sediments for ICP-MS Elemental Analysis*. Moscow University Geology Bulletin, 2020. **75**(5): p. 496-505.

## Literatur

117. Cao, Y.P., et al., *A highly efficient introduction system for single cell- ICP-MS and its application to detection of copper in single human red blood cells*. Talanta, 2020. **206**.
118. Chen, L., et al., *Analysis of 17 elements in cow, goat, buffalo, yak, and camel milk by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)*. Rsc Advances, 2020. **10**(12): p. 6736-6742.
119. Costa, R.A., et al., *Detection of Pb, Ba, and Sb in Cadaveric Maggots and Pupae by ICP-MS\**. Journal of Forensic Sciences, 2020. **65**(6): p. 2188-2193.
120. Cristea, G., et al., *Isotopic and Elemental Analysis of Apple and Orange Juice by Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS) and Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP-MS)*. Analytical Letters, 2021. **54**(1-2): p. 212-226.
121. Cui, H., et al., *Elemental screening of plant-based foods by slurry nebulization ICP-MS*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020. **35**(3): p. 592-599.
122. da Costa, N.L., et al., *Characterization of Cabernet Sauvignon wines from California: determination of origin based on ICP-MS analysis and machine learning techniques*. European Food Research and Technology, 2020. **246**(6): p. 1193-1205.
123. Daymond, R., et al., *Assay in serum of exchangeable copper and total copper using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS): development, optimisation and evaluation of a routine procedure*. Scandinavian Journal of Clinical & Laboratory Investigation, 2020. **80**(8): p. 630-639.
124. de Higuera, J.M., et al., *Multi-elemental determination in meat samples using multi-isotope calibration strategy by ICP-MS*. Food Chemistry, 2020. **303**.
125. de Oliveira, M., et al., *A preliminary study of the concentration of metallic elements in the blood of patients with multiple sclerosis as measured by ICP-MS*. Scientific Reports, 2020. **10**(1).
126. Di Candia, D., et al., *Thallium toxicity due to adulterated infusion with thallium sulfate in eight members belonging to the same family nucleus: Autopsy findings and ICP-MS analysis (inductively coupled plasma mass spectrometry) in a triple homicide*. Legal Medicine, 2020. **42**.
127. Didukh-Shadrina, S., et al., *Simultaneous ICP-MS determination of trace metals in natural water and snow after their preconcentration on novel adsorbent based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnated with Alizarin Complexone*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2020.
128. Diez-Fernandez, S., et al., *A new method for determining U-236/U-238 isotope ratios in environmental samples by means OF ICP-MS/MS*. Talanta, 2020. **206**.
129. Dion, M.P., et al., *Benchtop isolation of radioactive and stable isotopes by ICP-MS*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2020. **463**: p. 482-484.
130. Dong, X.L., et al., *Determination of trace elements in high-purity quartz samples by ICP-OES and ICP-MS: A normal-pressure digestion pretreatment method for eliminating unfavorable substrate Si*. Analytica Chimica Acta, 2020. **1110**: p. 11-18.
131. Ebihara, M., K. Hayano, and N. Shirai, *Determination of trace rare earth elements in rock samples including meteorites by ICP-MS coupled with isotope dilution and comparison methods*. Analytica Chimica Acta, 2020. **1101**: p. 81-89.
132. Fehrenbacher, J., T. Marchitto, and H.J. Spero, *Comparison of Laser Ablation and Solution-Based ICP-MS Results for Individual Foraminifer Mg/Ca and Sr/Ca Analyses*. Geochemistry Geophysics Geosystems, 2020. **21**(12).
133. Gundlach-Graham, A. and K. Mehrabi, *Monodisperse microdroplets: a tool that advances single-particle ICP-MS measurements*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020. **35**(9): p. 1727-1739.
134. Hirtz, A. and K. Gunther, *Determination of Total Selenium and Extractability of Selenium in Commercially-Available Dietary Supplements by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS)*. Analytical Letters, 2020. **53**(16): p. 2529-2544.
135. Hua, Y., et al., *Hybrid monolith assisted magnetic ion-imprinted polymer extraction coupled with ICP-MS for determination of trace Au(III) in environmental and mineral samples*. Microchemical Journal, 2020. **158**.

## Literatur

136. Ichinose, T., et al., *Recent Advances in ICP-MS Analysis for Metallomics Research of Heart and Kidney Diseases*. Bunseki Kagaku, 2020. **69**(10-11): p. 539-551.
137. Ilyinichna, O.O., et al., *An investigation of trace elements' behavior during chemical preparation of ultramafic matrix rock samples using bomb digestion for analysis by ICP-MS*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020. **35**(11): p. 2627-2638.
138. Isaguirre, A.C., et al., *A Novel and Simple Method for Elements Determination in Aerobiological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) Analysis*. Water Air and Soil Pollution, 2020. **231**(2).
139. Janchevska, K., et al., *ICH Q3D based elemental impurities study in liquid pharmaceutical dosage form with high daily intake - comparative analysis by ICP-OES and ICP-MS*. Drug Development and Industrial Pharmacy, 2020. **46**(3): p. 456-461.
140. Johnson-Davis, K.L., et al., *Method validation for a multi-element panel in serum by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)*. Clinical Biochemistry, 2020. **82**: p. 90-98.
141. Jreije, I., et al., *Measurement of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles in Natural Waters Using a High Sensitivity, Single Particle ICP-MS*. Molecules, 2020. **25**(23).
142. Karandashev, V.K., V.P. Kolotov, and I.I. Sadikov, *Ensuring the analysis accuracy by ICP-MS method using radioactive and highly-enriched stable isotope tracers and gamma-ray spectrometry*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2020. **325**(3): p. 847-856.
143. Karasinski, J., et al., *Novel Approach for the Accurate Determination of Se Isotope Ratio by Multicollector ICP-MS*. Analytical Chemistry, 2020. **92**(24): p. 16097-16104.
144. Katakam, L.N.R. and H.Y. Aboul-Enein, *Elemental Impurities Determination by ICP-AES/ICP-MS: A review of Theory, Interpretation of Concentration Limits, Analytical Method Development Challenges and Validation Criterion for Pharmaceutical Dosage Forms*. Current Pharmaceutical Analysis, 2020. **16**(4): p. 392-403.
145. Knoop, A., et al., *Analysis of cobalt for human sports drug testing purposes using ICP- and LC-ICP-MS*. Drug Testing and Analysis, 2020. **12**(11-12): p. 1666-1672.
146. Kolacinska, K., et al., *Sequential injection analysis system with DGA resin for sample pretreatment in ICP-MS determination of Pu-239 in nuclear industry samples*. Microchemical Journal, 2020. **152**.
147. Kotalova, I., et al., *Effect of Wastewater Sample Pre-Treatment on Determination of Selected Heavy Metals Using ICP-MS Method*. Inzynieria Mineralna-Journal of the Polish Mineral Engineering Society, 2020. **2**(1): p. 67-70.
148. Kuznetsova, O.V., et al., *High-resolution ICP-MS approach for characterization of magnetic nanoparticles for biomedical applications*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2020. **189**.
149. Kuznetsova, O.V., et al., *An ICP-MS-based assay for characterization of gold nanoparticles with potential biomedical use*. Analytical Biochemistry, 2020. **611**.
150. Laur, N., et al., *ICP-MS trace element analysis in serum and whole blood*. Plos One, 2020. **15**(5).
151. Lemon, D.J., et al., *ICP-MS characterization of seven North American snake venoms*. Toxicon, 2020. **184**: p. 62-67.
152. Lesniewska, B., et al., *Method development for determination of trace amounts of palladium in environmental water samples by ICP-MS/MS after pre-concentration on thiol-functionalized MCM-41 materials*. Talanta, 2020. **217**.
153. Li, H.Y., et al., *Trace element determination in high-salinity water using an online ion imprinted helical tube demineralizer combined with ICP-MS*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020. **35**(7): p. 1306-1315.
154. Liu, X., et al., *Amplification Strategy of Silver Nanoclusters with a Satellite-Nanostructure for Substrate-Free Assay of Alkaline Phosphatase by ICP-MS*. Analytical Chemistry, 2020. **92**(5): p. 3769-3774.
155. Liu, Y.H., et al., *A simple method for the precise determination of multi-elements in pyrite and magnetite by ICP-MS and ICP-OES with matrix removal*. Microchemical Journal, 2020. **158**.

## Literatur

156. Lopez-Mayan, J., et al., *Cloud point extraction and ICP-MS for titanium speciation in water samples*. Microchemical Journal, 2020. **152**.
157. Ma, X.T., et al., *Element analysis of House- and Cave-EBN (edible bird's nest) traceability by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) integrated with chemo-metrics*. Materials Express, 2020. **10**(7): p. 1141-1148.
158. Makanda, U., et al., *Purity analysis for room-temperature semiconductor radiation detection material, CsPbBr<sub>3</sub>, using ICP-MS*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020. **35**(11): p. 2672-2678.
159. Mas, J.L., et al., *Determination of uranium and thorium isotopes in kaolinitic samples by ICP-MS/MS*. Applied Clay Science, 2020. **196**.
160. Milde, D., et al., *Measurement uncertainty evaluation from correlated validation data: Determination of elemental impurities in pharmaceutical products by ICP-MS*. Talanta, 2020. **220**.
161. Miron, C., et al., *Total polyphenol content and metals determination in Spanish virgin olive oils by means of a dispersive liquid-liquid aerosol phase extraction method and ICP-MS*. Analytica Chimica Acta, 2020. **1094**: p. 34-46.
162. Morajkar, P.P., et al., *Transmission of trace metals from fuels to soot particles: An ICP-MS and soot nanostructural disorder study using diesel and diesel/Karanja biodiesel blend*. Fuel, 2020. **280**.
163. Nawi, A.M., S.F. Chin, and R. Jamal, *Simultaneous analysis of 25 trace elements in micro volume of human serum by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)*. Practical Laboratory Medicine, 2020. **18**.
164. Patidar, R., et al., *ICP-MS method development and validation for determination of trace elemental impurities in caustic potash*. International Journal of Mass Spectrometry, 2020. **454**.
165. Paulauskas, R., et al., *Online determination of potassium and sodium release behaviour during single particle biomass combustion by FES and ICP-MS*. Science of the Total Environment, 2020. **746**.
166. Potorti, A.G., et al., *Major, minor and trace element concentrations in spices and aromatic herbs from Sicily (Italy) and Mahdia (Tunisia) by ICP-MS and multivariate analysis*. Food Chemistry, 2020. **313**.
167. Ricardo, F., et al., *Cost-efficiency improvement of bivalves shells preparation when tracing their geographic origin through ICP-MS analysis of elemental fingerprints*. Food Control, 2020. **118**.
168. Robotti, E., et al., *Determination by ICP-MS and multivariate data analysis of elemental urine excretion profile during the EDTA chelation therapy: A case study*. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2020. **62**.
169. Rohanifar, A., et al., *Reversible chelating polymer for determination of heavy metals by dispersive micro solid-phase extraction with ICP-MS*. Microchimica Acta, 2020. **187**(6).
170. Rosenkranz, D., et al., *Improved validation for single particle ICP-MS analysis using a pneumatic nebulizer/microdroplet generator sample introduction system for multi-mode nanoparticle determination*. Analytica Chimica Acta, 2020. **1099**: p. 16-25.
171. Sader, J.A. and S. Ryan, *Advances in ICP-MS technology and the application of multi-element geochemistry to exploration*. Geochemistry-Exploration Environment Analysis, 2020. **20**(2): p. 167-175.
172. Santana, A.P.R., et al., *Synthesis of natural deep eutectic solvents using a mixture design for extraction of animal and plant samples prior to ICP-MS analysis*. Talanta, 2020. **216**.
173. Saribal, D., *ICP-MS Analysis of Trace Element Concentrations in Cow's Milk Samples from Supermarkets in Istanbul, Turkey*. Biological Trace Element Research, 2020. **193**(1): p. 166-173.
174. Saryg-ool, B.O.Y., et al., *Influence of Sample Pretreatment on the Analysis of High Contents of Rare-Earth and High Field Strength Elements in Geological Samples by ICP-AES and ICP-MS (Case Study of the Tomtor Deposit)*. Journal of Siberian Federal University-Chemistry, 2020. **13**(4): p. 593-605.

## Literatur

175. Shao, Z.Y., et al., *Determination of cadmium in rice bran oils by ICP-MS with rapid ultrasound-assisted acid leaching extraction*. Journal of Consumer Protection and Food Safety, 2020. **15**(2): p. 193-198.
176. Shchukin, V.M., et al., *Validation of an ICP-MS Method for the Determination of Mercury, Lead, Cadmium, and Arsenic in Medicinal Plants and Related Drug Preparations*. Pharmaceutical Chemistry Journal, 2020. **54**(9): p. 968-976.
177. Shi, C.Z., et al., *Analysis of rice and wheat flour by particle nebulization ICP-MS*. Rsc Advances, 2020. **10**(70): p. 42993-42997.
178. Spanu, A., et al., *Tuning of the Amount of Se in Rice (Oryza sativa) Grain by Varying the Nature of the Irrigation Method: Development of an ICP-MS Analytical Protocol, Validation and Application to 26 Different Rice Genotypes*. Molecules, 2020. **25**(8).
179. Tan, P., J.J. Yang, and V. Nischwitz, *A novel approach for determination of the dissolved and the particulate fractions in aqueous samples by flow field flow fractionation via online monitoring of both the cross flow and the detector flow using ICP-MS*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020. **35**(3): p. 548-559.
180. Tang, X.D., et al., *Gold determination in soil by ICP-MS: comparison of sample pretreatment methods*. Journal of Analytical Science and Technology, 2020. **11**(1).
181. Thabit, T.M.A.M., D.I.H. Elgeddawy, and S.A. Shokr, *Determination of Some Common Heavy Metals and Radionuclides in Some Medicinal Herbs Using ICP-MS/MS*. Journal of Aoac International, 2020. **103**(5): p. 1282-1287.
182. Thabit, T.M.A.M., et al., *Determination of Heavy Metals in Wheat and Barley Grains Using ICP-MS/MS*. Journal of Aoac International, 2020. **103**(5): p. 1277-1281.
183. Theiner, S., et al., *Single-cell analysis by use of ICP-MS*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020. **35**(9): p. 1784-1813.
184. Tunay, Z., et al., *Trace element analysis in some Salvia species by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and chemometric approach*. Journal of Research in Pharmacy, 2020. **24**(2): p. 297-309.
185. Vacchina, V., et al., *Tin and mercury and their speciation (organotin compounds and methylmercury) in worldwide red wine samples determined by ICP-MS and GC-ICP-MS*. Food Additives & Contaminants Part B-Surveillance, 2020. **13**(2): p. 88-98.
186. Vicentino, P.O., et al., *Extraction induced by microemulsion breaking as a novel tool for the simultaneous determination of Cd, Mn, Pb and Sb in gasoline samples by ICP-MS and discrete sample introduction*. Talanta, 2020. **206**.
187. Voica, C., C. Roba, and A.M. Iordache, *Lithium Levels in Food from the Romanian Market by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP-MS): A Pilot Study*. Analytical Letters, 2021. **54**(1-2): p. 242-254.
188. Wang, C.G., et al., *ICP-MS based on-line monitoring of Pu-239 airborne concentration*. Journal of Radiological Protection, 2020. **40**(3): p. 827-834.
189. Wu, D.B., et al., *Online Sequential Fractionation Analysis of Arsenic Adsorbed onto Ferrihydrite by ICP-MS*. Analytical Chemistry, 2020. **92**(21): p. 14309-14313.
190. Xiong, Q., et al., *Chemometric intraregional discrimination of Chinese liquors based on multi-element determination by ICP-MS and ICP-OES*. Applied Spectroscopy Reviews, 2021. **56**(2): p. 115-127.
191. Xu, B., et al., *Simultaneous multielement analysis by ICP-MS with simple whole blood sample dilution and its application to uremic patients undergoing long-term hemodialysis*. Scandinavian Journal of Clinical & Laboratory Investigation, 2020. **80**(3): p. 247-255.
192. Xu, X.H., et al., *Metalloproteomic Approaches for Matching Metals to Proteins: The Power of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)*. Chemistry Letters, 2020. **49**(6): p. 697-704.
193. Yaida, A., et al., *Evaluation of Potential Anthropogenic Pollution of Gd Based on Determination of Rare Earth Elements in Tama-River Water by ICP-MS with Chelate Resin Solid-phase Extraction*. Bunseki Kagaku, 2020. **69**(7-8): p. 341-350.
194. Yang, L.J., et al., *Bromide interference in the measurement of selenium by ICP-MS*. Clinical Biochemistry, 2020. **86**: p. 69-70.

## Literatur

195. Yuan, X.X., et al., *Progress in the Analysis of Elements in PM<sub>2.5</sub> by ICP-MS. Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020. **40**(8): p. 2373-2381.
196. Gao, Z.B. and X.G. Ma, *Speciation analysis of mercury in water samples using dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography*. *Analytica Chimica Acta*, 2011. **702**(1): p. 50-55.
197. Jagtap, R., et al., *Measurement of methyl mercury (I) and mercury (II) in fish tissues and sediments by HPLC-ICPMS and HPLC-HGAAS*. *Talanta*, 2011. **85**(1): p. 49-55.
198. Lin, L.Y., L.F. Chang, and S.J. Jiang, *Speciation analysis of mercury in cereals by liquid chromatography chemical vapor generation inductively coupled plasma-mass spectrometry*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008. **56**(16): p. 6868-6872.
199. Wilken, R.D. and R. Falter, *Determination of methylmercury by the species-specific isotope addition method using a newly developed HPLC-ICP MS coupling technique with ultrasonic nebulization*. *Applied Organometallic Chemistry*, 1998. **12**(8-9): p. 551-557.
200. de Souza, S.S., et al., *A fast sample preparation procedure for mercury speciation in hair samples by high-performance liquid chromatography coupled to ICP-MS*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010. **25**(1): p. 79-83.
201. Houserova, P., D. Matejcek, and V. Kuban, *High-performance liquid chromatographic/ion-trap mass spectrometric speciation of aquatic mercury as its pyrrolidinedithiocarbamate complexes*. *Analytica Chimica Acta*, 2007. **596**(2): p. 242-250.
202. Todoli, J.-L. and J.-M. Mermet, *Liquid sample introduction in ICP spectrometry: A practical guide*. 2011: Elsevier.
203. Sánchez, R., et al., *Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: a critical review*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013. **88**: p. 104-126.
204. Döker, S. and İ.İ. Boşgelmez, *Rapid extraction and reverse phase-liquid chromatographic separation of mercury (II) and methylmercury in fish samples with inductively coupled plasma mass spectrometric detection applying oxygen addition into plasma*. *Food chemistry*, 2015. **184**: p. 147-153.
205. Leclercq, A., et al., *Introduction of organic/hydro-organic matrices in inductively coupled plasma optical emission spectrometry and mass spectrometry: A tutorial review. Part II. Practical considerations*. *Analytica Chimica Acta*, 2015. **885**: p. 57-91.
206. Cattani, I., et al., *Characterization of mercury species in soils by HPLC-ICP-MS and measurement of fraction removed by diffusive gradient in thin films*. *Talanta*, 2008. **74**(5): p. 1520-1526.
207. Rahman, G.M.M. and H.M. Kingston, *Application of speciated isotope dilution mass spectrometry to evaluate extraction methods for determining mercury speciation in soils and sediments*. *Analytical Chemistry*, 2004. **76**(13): p. 3548-3555.
208. Ho, Y.S. and P.C. Uden, *Determination of Inorganic Hg(II) and Organic Mercury-Compounds by Ion-Pair High-Performance Liquid-Chromatography*. *Journal of Chromatography A*, 1994. **688**(1-2): p. 107-116.
209. Bramanti, E., et al., *Mercury speciation by liquid chromatography coupled with on-line chemical vapour generation and atomic fluorescence spectrometric detection (LC-CVGAFS)*. *Talanta*, 2005. **66**(3): p. 762-768.
210. Wan, C.C., C.S. Chen, and S.J. Jiang, *Determination of mercury compounds in water samples by liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry with an in situ nebulizer/vapor generator*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997. **12**(7): p. 683-687.
211. Harrington, C.F., *The speciation of mercury and organomercury compounds by using high-performance liquid chromatography*. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2000. **19**(2-3): p. 167-179.
212. Brombach, C.C., et al., *Direct online HPLC-CV-AFS method for traces of methylmercury without derivatisation: a matrix-independent method for urine, sediment*

## Literatur

- and biological tissue samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015. **407**(3): p. 973-981.213. Yin, X.F., et al., *Mercury speciation by coupling cold vapour atomic absorption spectrometry with flow injection on-line preconcentration and liquid chromatographic separation*. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1998. **361**(8): p. 761-766.
214. Carneado, S., et al., *Mercury (II) and methylmercury determination in water by liquid chromatography hyphenated to cold vapour atomic fluorescence spectrometry after online short-column preconcentration*. *Analytical Methods*, 2015. **7**(6): p. 2699-2706.
215. Jagtap, R. and W. Maher, *Measurement of mercury species in sediments and soils by HPLC-ICPMS*. *Microchemical Journal*, 2015. **121**: p. 65-98.
216. Sarica, D.Y. and A.R. Turker, *Speciation and Determination of Inorganic Mercury and Methylmercury by Headspace Single Drop Microextraction and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry in Water and Fish*. *Clean-Soil Air Water*, 2012. **40**(5): p. 523-530.
217. Braaten, H.F.V., et al., *Effects of sample preservation and storage on mercury speciation in natural stream water*. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2014. **94**(4): p. 381-384.
218. Martinis, E.M. and R.G. Wuilloud, *Cold vapor ionic liquid-assisted headspace single-drop microextraction: A novel preconcentration technique for mercury species determination in complex matrix samples*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010. **25**(9): p. 1432-1439.
219. Amde, M., et al., *Methods and recent advances in speciation analysis of mercury chemical species in environmental samples: a review*. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 2016. **28**(1-4): p. 51-65.
220. Yu, L.P. and X.P. Yan, *Factors affecting the stability of inorganic and methylmercury during sample storage*. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2003. **22**(4): p. 245-253.
221. Rosain, R.M. and C.M. Wai, *Rate of Loss of Mercury from Aqueous-Solution When Stored in Various Containers*. *Analytica Chimica Acta*, 1973. **65**(2): p. 279-284.
222. Leermakers, M., P. Lansens, and W. Baeyens, *Storage and Stability of Inorganic and Methylmercury Solutions*. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1990. **336**(8): p. 655-662.
223. Krivan, V. and H.F. Haas, *Prevention of Loss of Mercury (II) during Storage of Dilute-Solutions in Various Containers*. *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*, 1988. **332**(1): p. 1-6.
224. Stoeppler, M. and W. Matthes, *Storage Behavior of Inorganic Mercury and Methylmercury Chloride in Sea-Water*. *Analytica Chimica Acta*, 1978. **98**(2): p. 389-392.
225. Lansens, P., C. Meuleman, and W. Baeyens, *Long-Term Stability of Methylmercury Standard Solutions in Distilled, Deionized Water*. *Analytica Chimica Acta*, 1990. **229**(2): p. 281-285.
226. Sedlackova, L., K. Kruzikova, and Z. Svobodova, *Mercury speciation in fish muscles from major Czech rivers and assessment of health risks*. *Food Chemistry*, 2014. **150**: p. 360-365.
227. Li, X., et al., *Distribution and speciation of heavy metals in surface sediments from the Yangtze estuary and coastal areas*. *Environmental Earth Sciences*, 2013. **69**(5): p. 1537-1547.
228. Kim, E., et al., *Mercury and methylmercury flux estimation and sediment distribution in an industrialized urban bay*. *Marine Chemistry*, 2014. **158**: p. 59-68.
229. Zhang, T., et al., *Net Methylation of Mercury in Estuarine Sediment Microcosms Amended with Dissolved, Nanoparticulate, and Microparticulate Mercuric Sulfides*. *Environmental Science & Technology*, 2014. **48**(16): p. 9133-9141.
230. Weiss, H.V., W.H. Shipman, and M.A. Guttman, *Effective Storage of Dilute Mercury Solutions in Polyethylene*. *Analytica Chimica Acta*, 1976. **81**(1): p. 211-217.
231. Avramescu, M.L., et al., *Simplified Sample Preparation Procedure for Measuring Isotope-Enriched Methylmercury by Gas Chromatography and Inductively Coupled*

## Literatur

- Plasma Mass Spectrometry*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010. **29**(6): p. 1256-1262.
232. Hintelmann, H., *Comparison of different extraction techniques used for methylmercury analysis with respect to accidental formation of methylmercury during sample preparation*. Chemosphere, 1999. **39**(7): p. 1093-1105.
233. Bacon, J.R. and C.M. Davidson, *Is there a future for sequential chemical extraction?* Analyst, 2008. **133**(1): p. 25-46.
234. Sánchez, D., et al., *Mercury and trace element fractionation in Almaden soils by application of different sequential extraction procedures*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005. **381**(8): p. 1507-1513.
235. Gleyzes, C., S. Tellier, and M. Astruc, *Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures*. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2002. **21**(6-7): p. 451-467.
236. Han, Y., et al., *Speciation of mercury in soil and sediment by selective solvent and acid extraction*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003. **375**(5): p. 428-436.
237. Bloom, N.S., J.A. Colman, and L. Barber, *Artifact formation of methyl mercury during aqueous distillation and alternative techniques for the extraction of methyl mercury from environmental samples*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1997. **358**(3): p. 371-377.
238. Rahman, G.M.M. and H.M. Kingston, *Development of a microwave-assisted extraction method and isotopic validation of mercury species in soils and sediments*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2005. **20**(3): p. 183-191.
239. Tseng, C.M., et al., *Rapid and quantitative microwave-assisted recovery of methylmercury from standard reference sediments*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1997. **12**(6): p. 629-635.
240. Qian, J., et al., *Efficiency of solvent extraction methods for the determination of methyl mercury in forest soils*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 2000. **367**(5): p. 467-473.
241. Xiang, W.J., et al., *The adsorption mechanism of elemental mercury on CuO (110) surface*. Chemical Engineering Journal, 2012. **200**: p. 91-96.
242. Mikac, N., et al., *Speciation of mercury in sediments of the Seine estuary (France)*. Applied Organometallic Chemistry, 1999. **13**(10): p. 715-725.
243. Roulet, M., J.R.D. Guimaraes, and M. Lucotte, *Methylmercury production and accumulation in sediments and soils of an amazonian floodplain - Effect of seasonal inundation*. Water Air and Soil Pollution, 2001. **128**(1-2): p. 41-60.
244. Falter, R., *Experimental study on the unintentional abiotic methylation of inorganic mercury during analysis: Part 1: Localisation of the compounds effecting the abiotic mercury methylation*. Chemosphere, 1999. **39**(7): p. 1051-1073.
245. Quevauviller, P., *Certification of methylmercury in sediment: From controversial facts to scientific evidence*. Chemosphere, 1999. **39**(7): p. 1153-1165.
246. Carrasco, L. and E. Vassileva, *Determination of methylmercury in marine sediment samples: Method validation and occurrence data*. Analytica Chimica Acta, 2015. **853**: p. 167-178.
247. Canario, J., et al., *Simple method for monomethylmercury determination in estuarine sediments*. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2004. **23**(10-11): p. 799-806.
248. Dmytriw, R., et al., *The Partitioning of Mercury in the Solid Components of Dry and Flooded Forest Soils and Sediments from a Hydroelectric Reservoir, Quebec (Canada)*. Water Air and Soil Pollution, 1995. **80**(1-4): p. 1099-1103.
249. Liang, L., et al., *Re-evaluation of distillation and comparison with HNO<sub>3</sub> leaching/solvent extraction for isolation of methylmercury compounds from sediment/soil samples*. Applied Organometallic Chemistry, 2004. **18**(6): p. 264-270.
250. Horvat, M., N.S. Bloom, and L. Liang, *Comparison of Distillation with Other Current Isolation Methods for the Determination of Methyl Mercury-Compounds in Low-Level Environmental-Samples .1. Sediments*. Analytica Chimica Acta, 1993. **281**(1): p. 135-152.

## Literatur

251. Hammerschmidt, C.R. and W.F. Fitzgerald, *Formation of artifact methylmercury during extraction from a sediment reference material*. Analytical Chemistry, 2001. **73**(24): p. 5930-5936.
252. Lorenzo, R.A., et al., *Methylmercury extraction from aquatic sediments - A comparison between manual, supercritical fluid and microwave-assisted techniques*. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 1999. **18**(6): p. 410-416.
253. Vazquez, M.J., et al., *Optimization of methylmercury microwave-assisted extraction from aquatic sediments*. Analytical Chemistry, 1997. **69**(2): p. 221-225.
254. Tseng, C.M., et al., *Rapid determination of inorganic mercury and methylmercury in biological reference materials by hydride generation, cryofocusing, atomic absorption spectrometry after open focused microwave-assisted alkaline digestion*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1997. **12**(7): p. 743-750.
255. Bowles, K.C. and S.C. Apte, *Determination of methylmercury in sediments by steam distillation/aqueous-phase ethylation and atomic fluorescence spectrometry*. Analytica Chimica Acta, 2000. **419**(2): p. 145-151.
256. Ramalhosa, E., et al., *Simple methodology for methylmercury and inorganic mercury determinations by high-performance liquid chromatography-cold vapour atomic fluorescence spectrometry*. Analytica Chimica Acta, 2001. **448**(1-2): p. 135-143.
257. Quevauviller, P., et al., *Certification of total mercury and methylmercury in an estuarine sediment, CRM 580*. Applied Organometallic Chemistry, 1998. **12**(8-9): p. 531-539.
258. Hintelmann, H. and R.D. Wilken, *The Analysis of Organic Mercury-Compounds Using Liquid-Chromatography with Online Atomic Fluorescence Spectrometric Detection*. Applied Organometallic Chemistry, 1993. **7**(3): p. 173-180.
259. Hintelmann, H. and R.D. Evans, *Application of stable isotopes in environmental tracer studies - Measurement of monomethylmercury (CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>) by isotope dilution ICP-MS and detection of species transformation*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1997. **358**(3): p. 378-385.
260. Bloom, N.S., *On the Chemical Form of Mercury in Edible Fish and Marine Invertebrate Tissue*. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 1992. **49**(5): p. 1010-1017.
261. Tseng, C.M., et al., *Cryofocusing coupled to atomic absorption spectrometry for rapid and simple mercury speciation in environmental matrices*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1998. **13**(8): p. 755-764.
262. Margetinova, J., P. Houserova-Pelcova, and V. Kuban, *Speciation analysis of mercury in sediments, zoobenthos and river water samples by high-performance liquid chromatography hyphenated to atomic fluorescence spectrometry following preconcentration by solid phase extraction*. Analytica Chimica Acta, 2008. **615**(2): p. 115-123.
263. Mercader-Trejo, F., et al., *Mercury determination in sediments by CVAAS after on line preconcentration by solid phase extraction with a sol-gel sorbent containing CYANEX 471X (R)*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2011. **91**(11): p. 1062-1076.
264. Duval, B., et al., *A simple determination of trace mercury concentrations in natural waters using dispersive Micro-Solid phase extraction preconcentration based on functionalized graphene nanosheets*. Microchemical Journal, 2020. **154**.
265. de la Calle, I., et al., *Solid-phase extraction of Hg(II) using cellulose filters modified with silver nanoparticles followed by pyrolysis and detection by a direct mercury analyzer*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2019. **161**.
266. Thongsaw, A., et al., *Immobilized Activated Carbon as Sorbent in Solid Phase Extraction with Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry for the Preconcentration and Determination of Mercury Species in Water and Freshwater Fish Samples*. Analytical Sciences, 2019. **35**(11): p. 1195-1202.
267. Lins, S.S., et al., *On-line solid phase extraction system using an ion imprinted polymer based on dithizone chelating for selective preconcentration and determination of mercury(II) in natural waters by CV AFS*. Microchemical Journal, 2019. **150**.

## Literatur

268. Jia, X.Y., et al., *Zwitterion-functionalized polymer microspheres-based solid phase extraction method on-line combined with HPLC-ICP-MS for mercury speciation*. *Talanta*, 2019. **196**: p. 592-599.
269. Zhang, H.K., et al., *Determination of Trace Mercury in Water by On-line Solid Phase Extraction and Ultraviolet Vapor Generation - ICP-MS*. *Atomic Spectroscopy*, 2019. **40**(2): p. 37-41.
270. Topuz, B., *Selective solid phase extraction and preconcentration of ultra-trace inorganic mercury in water samples using 2,6-dimethyl-morpholine dithiocarbamate*. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2019. **99**(1): p. 61-73.
271. Londonio, A., et al., *Online solid phase extraction-HPLC-ICP-MS system for mercury and methylmercury preconcentration using functionalised carbon nanotubes for their determination in dietary supplements*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018. **33**(10): p. 1737-1744.
272. Li, J.H., et al., *Speciation analysis of mercury by dispersive solid-phase extraction coupled with capillary electrophoresis*. *Electrophoresis*, 2018. **39**(14): p. 1763-1770.
273. Diagboya, P.N. and E.D. Dikio, *Dynamics of mercury solid phase extraction using *Barbula lambarenensis**. *Environmental Technology & Innovation*, 2018. **9**: p. 275-284.
274. Zhu, S.Q., et al., *Speciation of mercury in water and fish samples by HPLC-ICP-MS after magnetic solid phase extraction*. *Talanta*, 2017. **171**: p. 213-219.
275. Rodriguez-Fernandez, R., E. Pena-Vazquez, and P. Bermejo-Barrera, *Determination of Mercury in Wastewater Using a Molecularly Imprinted Polymer as Solid Phase Extraction Sorbent and CV-ICP-OES*. *Atomic Spectroscopy*, 2016. **37**(6): p. 238-243.
276. Alonso, E.V., et al., *Development of an on-line solid phase extraction method based on new functionalized magnetic nanoparticles. Use in the determination of mercury in biological and sea-water samples*. *Talanta*, 2016. **153**: p. 228-239.
277. Zhang, S.X., et al., *In situ rapid magnetic solid-phase extraction coupled with HPLC-ICP-MS for mercury speciation in environmental water*. *Microchemical Journal*, 2016. **126**: p. 25-31.
278. Ma, S.S., et al., *Magnetic solid phase extraction coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for the speciation of mercury in environmental water and human hair samples*. *Talanta*, 2016. **146**: p. 93-99.
279. Rodriguez-Reino, M.P., et al., *Mercury speciation in seawater by liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry following solid phase extraction pre-concentration by using an ionic imprinted polymer based on methylmercury-phenobarbital interaction*. *Journal of Chromatography A*, 2015. **1391**: p. 9-17.
280. Mashhadizadeh, M.H., et al., *Solid phase extraction of trace amounts of silver, cadmium, copper, mercury, and lead in various food samples based on ethylene glycol bis-mercaptoacetate modified 3-(trimethoxysilyl)-1-propanethiol coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles*. *Food Chemistry*, 2014. **151**: p. 300-305.
281. Panichev, N., M.M. Kalumba, and K.L. Mandiwana, *Solid phase extraction of trace amount of mercury from natural waters on silver and gold nanoparticles*. *Analytica Chimica Acta*, 2014. **813**: p. 56-62.
282. Xiong, X., et al., *Comparison of Modifiers for Mercury Speciation in Water by Solid Phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography-Atomic Fluorescence Spectrometry*. *Analytical Letters*, 2014. **47**(14): p. 2417-2430.
283. Zhang, W.B., C.X. Sun, and X.A. Yang, *Magnetic solid-phase extraction combined with in situ slurry cold vapor generation atomic fluorescence spectrometry for preconcentration and determination of ultratrace mercury*. *Analytical Methods*, 2014. **6**(9): p. 2876-2882.
284. Escudero, L.B., R.A. Olsina, and R.G. Wuilloud, *Polymer-supported ionic liquid solid phase extraction for trace inorganic and organic mercury determination in water samples by flow injection-cold vapor atomic absorption spectrometry*. *Talanta*, 2013. **116**: p. 133-140.

## Literatur

285. Pan, F., et al., *Solid-phase extraction of mercury(II) with magnetic core-shell nanoparticles, followed by its determination with a rhodamine-based fluorescent probe*. *Microchimica Acta*, 2013. **180**(15-16): p. 1471-1477.
286. Qin, D.Y., et al., *Ultraviolet vapor generation atomic fluorescence spectrometric determination of mercury in natural water with enrichment by on-line solid phase extraction*. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2013. **88**: p. 10-14.
287. Turker, A.R., D. Cabuk, and O. Yalcinkaya, *Preconcentration, Speciation, and Determination of Mercury by Solid Phase Extraction with Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*. *Analytical Letters*, 2013. **46**(7): p. 1155-1170.
288. Date, Y., et al., *Trace-Level Mercury Ion (Hg<sup>2+</sup>) Analysis in Aqueous Sample Based on Solid-Phase Extraction Followed by Microfluidic Immunoassay*. *Analytical Chemistry*, 2013. **85**(1): p. 434-440.
289. Jiang, Y., et al., *Selective solid-phase extraction of trace mercury(II) using a silica gel modified with diethylenetriamine and thiourea*. *Microchimica Acta*, 2012. **178**(3-4): p. 421-428.
290. Soleimani, M., et al., *Using a new ligand for solid phase extraction of mercury*. *Journal of Hazardous Materials*, 2011. **189**(1-2): p. 371-376.
291. Soleimani, M. and M.G. Afshar, *Highly selective solid phase extraction of mercury ion based on novel ion imprinted polymer and its application to water and fish samples*. *Journal of Analytical Chemistry*, 2015. **70**(1): p. 5-12.
292. Zhang, L., et al., *Selective solid phase extraction and preconcentration of mercury(II) from environmental and biological samples using nanometer silica functionalized by 2,6-pyridine dicarboxylic acid*. *Microchimica Acta*, 2010. **168**(1-2): p. 79-85.
293. Tuzen, M., et al., *Mercury(II) and methyl mercury determinations in water and fish samples by using solid phase extraction and cold vapour atomic absorption spectrometry combination*. *Food and Chemical Toxicology*, 2009. **47**(7): p. 1648-1652.
294. Pourreza, N. and K. Ghanemi, *Determination of mercury in water and fish samples by cold vapor atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on agar modified with 2-mercaptobenzimidazole*. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. **161**(2-3): p. 982-987.
295. Hashemi-Moghaddam, H. and M. Saber-Tehrani, *Sensitive Mercury Speciation by Reversed-Phase Column High-Performance Liquid Chromatography with UV-Visible Detection After Solid-Phase Extraction Using 6-Mercaptopurine and Dithizone*. *Journal of Aoac International*, 2008. **91**(6): p. 1453-1458.
296. Hashempur, T., M.K. Rofouei, and A.R. Khorrami, *Speciation analysis of mercury contaminants in water samples by RP-HPLC after solid phase extraction on modified C-18 extraction disks with 1,3-bis(2-cyanobenzene)triazene*. *Microchemical Journal*, 2008. **89**(2): p. 131-136.
297. Rajesh, N. and G. Gurulakshmanan, *Solid phase extraction and spectrophotometric determination of mercury by adsorption of its diphenylthiocarbazone complex on an alumina column*. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2008. **69**(2): p. 391-395.
298. Shang, X.H., *Flow injection on-line solid phase extraction using multi-walled carbon nanotubes as sorbent for cold vapor atomic fluorescence spectrometric determination of trace mercury in water samples*. *Atomic Spectroscopy*, 2007. **28**(1): p. 35-40.
299. Yang, W.Z., et al., *Solid phase extraction and spectrophotometric determination of mercury in tobacco and tobacco additives with 5-(p-aminobenzylidene)-thiothiorhodanine*. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2006. **17**(5): p. 1039-1044.
300. Kara, D. and N. Tekin, *Solid-phase extraction and spectrophotometric determination of trace amounts of mercury in natural samples*. *Microchimica Acta*, 2005. **149**(3-4): p. 193-198.
301. Zachariadis, G.A., et al., *On-line speciation of mercury and methylmercury by cold vapour atomic absorption spectrometry using selective solid phase extraction*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2005. **20**(1): p. 63-65.

## Literatur

302. Hu, Q.F., et al., *Determination of copper, nickel, cobalt, silver, lead, cadmium, and mercury ions in water by solid-phase extraction and the RP-HPLC with UV-Vis detection*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003. **375**(6): p. 831-835.
303. Hu, Q.F., et al., *Study on the solid phase extraction and spectrophotometric determination of mercury in water and biological samples with 5-(p-aminobenzylidene)-thiorhodanine*. South African Journal of Chemistry-Suid-Afrikaanse Tydskrif Vir Chemie, 2005. **58**: p. 53-56.
304. Munoz, J., M. Gallego, and M. Valcarcel, *Solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry using a fullerene sorbent for the determination of inorganic mercury(II), methylmercury(I) and ethylmercury(I) in surface waters at sub-ng/ml levels*. Journal of Chromatography A, 2004. **1055**(1-2): p. 185-190.
305. Wang, L., et al., *On-line solid phase extraction-reverse phase liquid chromatographic determination of lead cadmium, silver and mercury in water*. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2004. **32**(4): p. 421-424.
306. Chen, Z.Y., et al., *Study on the solid phase extraction of Hg(II)-ABR chelate with C-18 disks and its application to the determination of mercury in tobacco and tobacco additives*. Journal of the Chinese Chemical Society, 2004. **51**(2): p. 297-302.
307. Hu, Q., et al., *Simultaneous determination of tin, nickel, lead, cadmium and mercury in cigarette material by solid phase extraction and HPLC*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2003. **24**(10): p. 1433-1436.
308. Krata, A., K. Pyrzynska, and E. Bulska, *Use of solid-phase extraction to eliminate interferences in the determination of mercury by flow-injection CV AAS*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003. **377**(4): p. 735-739.
309. Es'haghi, Z., G.R. Bardajee, and S. Azimi, *Magnetic dispersive micro solid-phase extraction for trace mercury pre-concentration and determination in water, hemodialysis solution and fish samples*. Microchemical Journal, 2016. **127**: p. 170-177.
310. Motahar, S., et al., *Preconcentration and Separation of Ultra-Trace Amounts of Mercury(II) Using Ultrasound-Assisted Cloud Point-Micro Solid Phase Extraction Based on Modified Silica Aerogel with [1-(3,5-Dichlorophenyl)-3(2-Ethoxyphenyl)] Triazene*. Journal of the Chilean Chemical Society, 2018. **63**(4): p. 4190-4194.
311. Portugal, L.A., et al., *Pressure-driven mesofluidic platform integrating automated on-chip renewable micro-solid-phase extraction for ultrasensitive determination of waterborne inorganic mercury*. Talanta, 2013. **110**: p. 58-65.
312. Shir Khanloo, H., et al., *Ultrasound assisted-dispersive-ionic liquid-micro-solid phase extraction based on carboxyl-functionalized nanoporous graphene for speciation and determination of trace inorganic and organic mercury species in water and caprine blood samples*. Microchemical Journal, 2017. **130**: p. 245-254.
313. Snell, J.P., W. Frech, and Y. Thomassen, *Performance improvements in the determination of mercury species in natural gas condensate using an on-line amalgamation trap or solid-phase micro-extraction with capillary gas chromatography-microwave-induced plasma atomic emission spectrometry*. Analyst, 1996. **121**(8): p. 1055-1060.
314. Ensafi, A.A., et al., *In-situ differential pulse anodic stripping voltammetry combined with hollow fiber-based liquid-three phase micro extraction for determination of mercury using Au-nanoparticles sol-gel modified Pt-wire*. Talanta, 2012. **99**: p. 335-341.
315. Hossien-poor-Zaryabi, M., et al., *Application of Dispersive Liquid-Liquid Micro-extraction Using Mean Centering of Ratio Spectra Method for Trace Determination of Mercury in Food and Environmental Samples*. Food Analytical Methods, 2014. **7**(2): p. 352-359.
316. Taylor, V.F., et al., *Trace-level automated mercury speciation analysis*. Analytical Methods, 2011. **3**(5): p. 1143-1148.
317. Bundesanstalt für Materialforschung und-prüfung. *Referenzmaterialien und Ringversuche*. 2016; Available from: <https://www.bam.de/Navigation/DE/Leistungen/Referenzmaterialien-und-Ringversuche/referenzmaterialien-und-ringversuche.html>.

## Literatur

318. Leermakers, M., et al., *Determination of methylmercury in environmental samples using static headspace gas chromatography and atomic fluorescence detection after aqueous phase ethylation*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003. **377**(2): p. 327-333.
319. Fabbri, D., et al., *The Lagoon of Ravenna (Italy): Characterisation of mercury-contaminated sediments*. Science of the Total Environment, 1998. **213**(1-3): p. 121-128.
320. Hu, G. and X. Wang, *Ultrasound-assisted thiourea leaching of methylmercury from sediments for gas chromatography/ion trap mass spectrometric analysis*. Analytical letters, 1998. **31**(8): p. 1445-1459.
321. Rabenstein, D.L., *The aqueous solution chemistry of methylmercury and its complexes*. Accounts of Chemical Research, 1978. **11**(3): p. 100-107.
322. Stricks, W. and I. Kolthoff, *Reactions between mercuric mercury and cysteine and glutathione. Apparent dissociation constants, heats and entropies of formation of various forms of mercuric mercapto-cysteine and-glutathione*. Journal of the American Chemical Society, 1953. **75**(22): p. 5673-5681.
323. Sarzanini, C., et al., *Ion-Chromatographic Separation and Online Cold Vapor Atomic-Absorption Spectrometric Determination of Methylmercury, Ethylmercury and Inorganic Mercury*. Analytica Chimica Acta, 1994. **284**(3): p. 661-667.
324. Wang, M., et al., *Development of a mild mercaptoethanol extraction method for determination of mercury species in biological samples by HPLC-ICP-MS*. Talanta, 2007. **71**(5): p. 2034-2039.
325. Meyer, V.R., *Fallstricke und Fehlerquellen der HPLC in Bildern*. 2006: WILEY-VCH.
326. Verordnung, C., *Nr. 1272/2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung (Classification, Labelling and Packaging) von Stoffen und Gemischen*.
327. des Umweltbundesamtes, B., *Einstufung wassergefährdender Stoffe*, in *Bundesgesundheitsblatt Gesundheitsforschung Gesundheitsschutz*. 1999, Springer. p. 970-970.
328. Naseri, N.G., *The Effect of Ammonium Pyrrolidinedithiocarbamate (APDC) Complexing Agent on the Determination Of Copper Trace in Steel Using Atomic Absorption Spectrophotometry*. Material Science Research India, 2007. **4**: p. 51-56.
329. Nevado, J.J.B., et al., *Determination of monomethylmercury in low- and high-polluted sediments by microwave extraction and gas chromatography with atomic fluorescence detection*. Analytica Chimica Acta, 2008. **608**(1): p. 30-37.
330. Le Roux, S., P. Baker, and A. Crouch, *Determination of Mercury in Selected Polluted Sediments using HPLC-ICP-MS in Westbank Area, Western Cape, South Africa*. South African Journal of Chemistry-Suid-Afrikaanse Tydskrif Vir Chemie, 2016. **69**: p. 124-131.
331. Brombach, C.C., et al., *Methylmercury in water samples at the pg/L level by online preconcentration liquid chromatography cold vapor-atomic fluorescence spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2015. **105**: p. 103-108.
332. Bi, E.P., T.C. Schmidt, and S.B. Haderlein, *Practical issues relating to soil column chromatography for sorption parameter determination*. Chemosphere, 2010. **80**(7): p. 787-793.
333. Andrade-Eiroa, A., et al., *Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part I)*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2016. **80**: p. 641-654.
334. McDonald, P.D., *ALTIUS, FORTIUS*. 1998.
335. Kromidas, S., *HPLC richtig optimiert: Ein Handbuch für Praktiker*. 2012: John Wiley & Sons.
336. Kromidas, S., *Validierung in der Analytik*. 2011: John Wiley & Sons.
337. Meyer, V.R., *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie*. 2009: John Wiley & Sons.
338. Armstrong, H.L., et al., *Comparison of AFS and ICP-MS detection coupled with gas chromatography for the determination of methylmercury in marine samples*. Analytica Chimica Acta, 1999. **390**(1-3): p. 245-253.

## Literatur

339. Chen, Y.W., et al., *Determination of mercury by continuous flow cold vapor atomic fluorescence spectrometry using micromolar concentration of sodium tetrahydroborate as reductant solution*. Analyst, 2002. **127**(11): p. 1541-1546.
340. Sanchez-Rodas, D., et al., *Atomic Fluorescence Spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010. **25**(7): p. 933-946.
341. Lancaster, S.T., et al., *Determination of methylmercury using liquid chromatography - photochemical vapour generation - atomic fluorescence spectroscopy (LC-PVG-AFS): a simple, green analytical method*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2019. **34**(6): p. 1166-1172.
342. Falter, R., H. Hintelmann, and P. Quevauviller, *Conclusion of the workshop on "sources of error in methylmercury determination during sample preparation, derivatisation and detection"*. Chemosphere, 1999. **39**(7): p. 1039-1049.
343. Houserova, P., et al., *Liquid chromatographic-cold vapour atomic fluorescence spectrometric determination of mercury species*. Journal of Separation Science, 2006. **29**(2): p. 248-255.
344. Bowles, K.C., et al., *Mercury cycling in Lake Gordon and Lake Pedder, Tasmania (Australia). II: Catchment processes*. Water Air and Soil Pollution, 2003. **147**(1-4): p. 25-38.
345. Bisinoti, M.C., E.S. Junior, and W.F. Jardim, *Seasonal behavior of mercury species in waters and sediments from the Negro river Basin, Amazon, Brazil*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2007. **18**(3): p. 544-553.
346. Araujo, B.F., et al., *Mercury speciation and Hg stable isotope ratios in sediments from Amazon floodplain lakes-Brazil*. Limnology and Oceanography, 2018. **63**(3): p. 1134-1145.
347. He, T.R., et al., *Horizontal and vertical variability of mercury species in pore water and sediments in small lakes in Ontario*. Science of the Total Environment, 2007. **386**(1-3): p. 53-64.
348. Kannan, K., et al., *Distribution of total mercury and methyl mercury in water, sediment, and fish from south Florida estuaries*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1998. **34**(2): p. 109-118.
349. Kannan, K. and J. Falandysz, *Speciation and concentrations of mercury in certain coastal marine sediments*. Water Air and Soil Pollution, 1998. **103**(1-4): p. 129-136.
350. Wilken, R.D. and H. Hintelmann, *Mercury and Methylmercury in Sediments and Suspended Particles from the River Elbe, North Germany*. Water Air and Soil Pollution, 1991. **56**: p. 427-437.
351. Leng, G., et al., *Speciation analysis of mercury in sediments using vortex-assisted liquid-liquid microextraction coupled to high-performance liquid chromatography-cold vapor atomic fluorescence spectrometry*. Talanta, 2012. **99**: p. 631-636.
352. Guzman-Mar, J.L., et al., *Applicability of multisyringe chromatography coupled to cold-vapor atomic fluorescence spectrometry for mercury speciation analysis*. Analytica Chimica Acta, 2011. **708**(1-2): p. 11-18.
353. Ai, X., et al., *Advanced oxidation using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles and its application in mercury speciation analysis by high performance liquid chromatography-cold vapor generation atomic fluorescence spectrometry*. Analyst, 2013. **138**(12): p. 3494-3501.
354. Harrington, C.F., J. Romeril, and T. Catterick, *The speciation of mercury and organomercury compounds by high performance liquid chromatography atmospheric pressure ionization mass spectrometry*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1998. **12**(14): p. 911-916.
355. Pena-Pereira, F., et al., *Speciation of mercury by ionic liquid-based single-drop microextraction combined with high-performance liquid chromatography-photodiode array detection*. Talanta, 2009. **78**(2): p. 537-541.

## Literatur

356. Cai, Y., et al., *Determination of methylmercury in fish and aqueous samples using solid-phase microextraction followed by gas chromatography atomic fluorescence spectrometry*. Applied Organometallic Chemistry, 1998. **12**(8-9): p. 565-569.
357. Li, P.J., et al., *Automated dynamic hollow fiber liquid-liquid-liquid microextraction combined with capillary electrophoresis for speciation of mercury in biological and environmental samples*. Journal of Chromatography A, 2015. **1415**: p. 48-56.
358. Chen, C., et al., *Improved hollow fiber supported liquid-liquid-liquid membrane microextraction for speciation of inorganic and organic mercury by capillary electrophoresis*. Analytical Methods, 2013. **5**(5): p. 1185-1191.
359. Li, P.J., X. Zhang, and B. Hu, *Phase transfer membrane supported liquid-liquid-liquid microextraction combined with large volume sample injection capillary electrophoresis-ultraviolet detection for the speciation of inorganic and organic mercury*. Journal of Chromatography A, 2011. **1218**(52): p. 9414-9421.
360. Lambertsson, L., et al., *Applications of enriched stable isotope tracers in combination with isotope dilution GC-ICP-MS to study mercury species transformation in sea sediments during in situ ethylation and determination*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2001. **16**(11): p. 1296-1301.
361. Kadlecova, M., M. Daye, and B. Ouddane, *Improvement in Determination of Methylmercury in Sediments by Headspace Trap Gas Chromatography and Atomic Fluorescence Spectrometry after Organic Extraction and Aqueous Phase Ethylation*. Analytical Letters, 2014. **47**(4): p. 697-706.

## **Publikationsliste**

### **Publikationen**

(1) Hellmann, C., R.D. Costa, and O.J. Schmitz, How to Deal with Mercury in Sediments? A Critical Review About Used Methods for the Speciation of Mercury in Sediments. *Chromatographia*, 2019. 82(1): p. 125-141.

### **Poster**

(1) Tracespec 2016, Danzig: Speciation of Mercury(II) and methylmercury in sediments by HPLC-ICP-MS

(2) Anakon 2017, Tübingen: Influence of the extraction medium on the recovery and HPLC performance

(3) HPLC 2017, Prag: Investigation of an extraction and separation method for the analysis of mercury species in sediments

**"Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten."**

