

## DIN EN 13806-3



ICS 67.050

**Entwurf**

Einsprüche bis 2023-08-09

Vorgesehen mit  
E DIN EN 13806-1:2023-07 und  
E DIN EN 13806-2:2023-07  
als Ersatz für  
DIN EN 13806:2002-11

**Lebensmittel –  
Bestimmung von Elementspuren –  
Teil 3: Bestimmung des Gesamtquecksilbers in Lebensmitteln durch  
Atomabsorption direkt aus dem Lebensmittel (Elementare  
Quecksilberanalyse);  
Deutsche und Englische Fassung prEN 13806-3:2023**

Foodstuffs –

Determination of trace elements –

Part 3: Determination of total mercury in foodstuffs with atomic absorption directly from the foodstuff (elemental mercury analysis);

German and English version prEN 13806-3:2023

Produits alimentaires –

Dosage des éléments-traces;

Version allemande et anglaise prEN 13806-3:2023

**Anwendungswarnvermerk**

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2023-06-09 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter [www.din.de/go/entwuerfe](http://www.din.de/go/entwuerfe) bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter [www.entwuerfe.normenbibliothek.de](http://www.entwuerfe.normenbibliothek.de), sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an [nal@din.de](mailto:nal@din.de) möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter [www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe](http://www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe) oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter [www.dke.de/stellungnahme](http://www.dke.de/stellungnahme) abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL), 10772 Berlin oder Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 44 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

## Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 13806-3:2023) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 275 „Lebensmittelanalytik – Horizontale Verfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 057-01-09 AA „Elemente und ihre Verbindungen“ im DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 5725-2      siehe      DIN ISO 5725-2

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN ([www.din.de](http://www.din.de)) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

## Änderungen

Gegenüber DIN EN 13806:2002-11 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) das Dokument wurde in drei getrennte Teile aufgeteilt: EN 13806-1 behandelt die AAS-Kaltdampftechnik, EN 13806-2 die AFS-Kaltdampftechnik und EN 13806-3 die AAS-Technik für feste Proben;
- b) vollständige technische Überarbeitung, um die technische Ausführung auf den Stand der aktuellsten Technologie zu bringen;
- c) Stabilisierung der Aufschlusslösung;
- d) Aktualisierung der statistischen Daten durch den neuen Ringversuch;
- e) umfassende redaktionelle Überarbeitung.

## Nationaler Anhang NA (informativ)

### Literaturhinweise

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

– *Entwurf* –

E DIN EN 13806-3:2023-07

– Leerseite –

**Lebensmittel – Bestimmung von Elementspuren – Teil 3: Bestimmung des Gesamtquecksilbers in Lebensmitteln durch Atomabsorption direkt aus dem Lebensmittel (Elementare Quecksilberanalyse)**

Foodstuffs – Determination of trace elements – Part 3: Determination of total mercury in foodstuffs with atomic absorption directly from the foodstuff (elemental mercury analysis)

Produits alimentaires – Dosage des éléments-traces

## Inhalt

|                                                                               | Seite |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Europäisches Vorwort . . . . .                                                | 3     |
| Einleitung . . . . .                                                          | 4     |
| 1 Anwendungsbereich . . . . .                                                 | 5     |
| 2 Normative Verweisungen . . . . .                                            | 5     |
| 3 Begriffe . . . . .                                                          | 5     |
| 4 Kurzbeschreibung . . . . .                                                  | 5     |
| 5 Reagenzien . . . . .                                                        | 6     |
| 6 Geräte . . . . .                                                            | 7     |
| 7 Probenahme . . . . .                                                        | 8     |
| 8 Durchführung . . . . .                                                      | 8     |
| 8.1 Vorbereitungen für die Messung . . . . .                                  | 8     |
| 8.1.1 Reinigung der Probenträger . . . . .                                    | 8     |
| 8.1.2 Probeneinwaage . . . . .                                                | 8     |
| 8.2 Direkte Atomabsorptionsspektrometrie mit thermischer Zersetzung . . . . . | 9     |
| 8.2.1 Allgemeines . . . . .                                                   | 9     |
| 8.2.2 Geräteblindwert . . . . .                                               | 9     |
| 8.2.3 Gerätekalibrierung und Kalibrierprüfung . . . . .                       | 10    |
| 8.2.4 Messung . . . . .                                                       | 12    |
| 8.3 Qualitätskontrolle . . . . .                                              | 13    |
| 9 Auswertung . . . . .                                                        | 13    |
| 9.1 Berechnung . . . . .                                                      | 13    |
| 9.2 Bestimmungsgrenze . . . . .                                               | 13    |
| 9.3 Präzision . . . . .                                                       | 14    |
| 9.4 Vergleichpräzision . . . . .                                              | 14    |
| 9.5 Richtigkeit . . . . .                                                     | 14    |
| 10 Prüfbericht . . . . .                                                      | 15    |
| Anhang A (informativ) Präzisionsdaten . . . . .                               | 16    |
| Anhang B (normativ) Erläuterungen und Hinweise . . . . .                      | 18    |
| B.1 Verwendung von Probenträgern aus Nickel . . . . .                         | 18    |
| B.2 Probeneinwaagen für unterschiedliche Probenarten . . . . .                | 18    |
| B.3 Memory-Effekte im Gerätesystem . . . . .                                  | 18    |
| B.4 Austausch der Katalysator- und Amalgamatoreinheiten . . . . .             | 19    |
| Literaturhinweise . . . . .                                                   | 20    |

## Tabellen

|                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabelle 1 — Beispiel für die Herstellung einer Hg-Standardlösung in einem 20-ml-Messkolben . . . . .               | 7  |
| Tabelle 2 — Beispiel für die Herstellung der Hg-Kalibrierlösungen und Nullwertlösung in 20-ml-Messkolben . . . . . | 7  |
| Tabelle 3 — Beispiele für die Kalibrier Mengen zur Gerätekalibrierung . . . . .                                    | 11 |
| Tabelle 4 — Beispiele für die Kalibrier Mengen zur Kalibrierprüfung . . . . .                                      | 11 |
| Tabelle 5 — Beispiele für die Zeiteinstellungen für die einzelnen Phasen des Messprogramms . . . . .               | 12 |
| Tabelle A.1 — Validierungsdaten . . . . .                                                                          | 17 |

## Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 13806-3:2023) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 275 „Lebensmittelanalytik – Horizontale Verfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 13806:2002 ersetzen.

Die wesentlichen Änderungen im Vergleich zur Vorgängerausgabe sind folgende:

- das Dokument wurde in drei getrennte Teile aufgeteilt: EN 13806-1<sup>1</sup> behandelt die AAS-Kaltdampftechnik, EN 13806-2<sup>2</sup> die AFS-Kaltdampftechnik und EN 13806-3 die AAS-Technik für feste Proben;
- vollständige technische Überarbeitung, um die technische Ausführung auf den Stand der aktuellsten Technologie zu bringen;
- Stabilisierung der Aufschlusslösung;
- Aktualisierung der statistischen Daten durch den neuen Ringversuch;
- umfassende redaktionelle Überarbeitung.

Dieses Dokument wurde von der Arbeitsgruppe „Elementanalytik“ des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) gemäß § 64 des Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuchs erarbeitet.

---

1 In Vorbereitung. Stufe zum Zeitpunkt der Veröffentlichung: prEN 13806-1:2023.

2 In Vorbereitung. Stufe zum Zeitpunkt der Veröffentlichung: prEN 13806-2:2023.

## Einleitung

Dieses Dokument wurde parallel zu EN 13806-1:—<sup>1</sup> [2] und EN 13806-2:—<sup>2</sup> [3] erarbeitet. Alle drei Verfahren wurden parallel in Ringversuchen mit demselben Anwendungsbereich validiert. Sie sind in Bezug auf ihre Leistung statistisch vergleichbar. Dies ermöglicht es den Anwendern dieser Dokumente, je nach Untersuchungszweck das am besten geeignete/verfügbare Verfahren auszuwählen. Die statistischen Kenngrößen dieser Normen sind in den jeweiligen Dokumenten dargestellt.

## 1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Bestimmung des Gesamtquecksilbers (Hg) in Lebensmitteln mittels direkter Atomabsorptionsspektrometrie nach thermischer Zersetzung in einem Sauerstoff- oder Luftstrom und Konzentrierung durch Amalgambildung fest. Das Verfahren ist auf feste und flüssige Proben anwendbar.

Dieses Verfahren wurde in einem Ringversuch geprüft, der an sieben verschiedenen Materialien mit einem Quecksilbergehalt im Bereich von 0,005 mg/kg bis 5,20 mg/kg durchgeführt wurde, und wurde für diesen Bereich erfolgreich validiert.

Die folgenden Lebensmittel wurden analysiert:

- Seelachs (getrocknet);
- Staudensellerie (getrocknet);
- Weizennudelpulver;
- Wildpilze (getrocknet);
- Schweineleber (getrocknet);
- Kakaopulver;
- Thunfisch (getrocknet).

Die untere Grenze der Anwendbarkeit des Verfahrens variiert in Abhängigkeit von der Lebensmittelmatrix und vom Wassergehalt des Lebensmittels. Sie ist laborspezifisch und wird bei der Ermittlung der Bestimmungsgrenze durch das Labor festgelegt (siehe 9.2).

## 2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 13804:2013, *Lebensmittel — Bestimmung von Elementen und ihren Verbindungen — Allgemeines und spezielle Festlegungen*

## 3 Begriffe

In diesem Dokument werden keine Begriffe aufgeführt.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>

## 4 Kurzbeschreibung

Die zu analysierenden Proben werden direkt – ohne Druckaufschluss – in geeignete Probenbehälter eingewogen und im Analysesystem in einer Sauerstoffatmosphäre bei etwa 700 °C thermisch zersetzt. Die dabei entstehenden Reaktionsgase werden zusammen mit dem Quecksilberdampf durch einen Katalysator gereinigt, und das Quecksilber wird anschließend in einem Amalgamator konzentriert. Danach wird das Quecksilber durch

schnelles Erhitzen des Amalgamators als Atomdampf freigesetzt, in ein System aus Messküvetten überführt und durch Absorption bei 253,7 nm quantifiziert.

Durch die zeitgleiche Verwendung von Messküvetten unterschiedlicher Längen kann ein dynamischer Messbereich über mehrere Größenordnungen hinweg erreicht werden.

Unter dem Gesamtgehalt an Quecksilber wird der nach diesem Dokument ermittelte Gehalt verstanden. Er wird in mg/kg angegeben.

**WARNUNG 1 — Die Anwendung dieses Verfahrens kann den Einsatz gefährlicher Stoffe, Tätigkeiten und Geräte bedingen. Jedoch kann die Beschreibung des Verfahrens nicht alle potentiell mit seiner Anwendung verbundenen Gefahren aufführen. Jeder Anwender des Verfahrens ist dafür verantwortlich, die entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen zu treffen und die geltenden Vorschriften einzuhalten.**

## 5 Reagenzien

### 5.1 Allgemeines

Soweit nicht anders angegeben, ist unter „Lösung“ eine wässrige Lösung zu verstehen.

Der Gehalt an Quecksilber in den verwendeten Chemikalien und dem Wasser muss hinreichend gering sein, um die Ergebnisse nicht zu beeinflussen.

**5.2 Salzsäure**,  $\omega = 30\%$  bis  $37\%$ , Dichte = etwa 1,15 g/ml.

**5.3 Salpetersäure**,  $\omega = 65\%$  bis  $69\%$ , Dichte = etwa 1,4 g/ml.

### 5.4 Verdünnte Salpetersäure

Salpetersäure (5.3) + Wasser,  $V_1 + V_2$ , ungefähr 1 + 9.

### 5.5 Stabilisierung

Die Standard-, Kalibrier-, und Nullwertlösungen werden mit Salzsäure (5.2) stabilisiert. Es wird empfohlen, die Konzentration der Salzsäure in den Lösungen auf etwa  $\omega = 1\%$  einzustellen.

Alternativ dürfen auch andere Stabilisierungsreagenzien verwendet werden (Details finden sich in den Anweisungen des Geräteherstellers oder in [2]).

**5.6 Quecksilber-Stammlösung**, z. B.  $\rho = 1\,000\text{ mg/l}$ .

Die Stammlösung ist im Handel erhältlich. Es wird empfohlen, zertifizierte Stammlösungen zu verwenden.

### 5.7 Quecksilber-Standardlösung

Die Standardlösung wird durch Verdünnung aus der Stammlösung (5.6) hergestellt (siehe z. B. Tabelle 1).

Zu diesem Zweck werden etwa 5 ml Wasser in einen 20-ml-Messkolben gefüllt, die erforderliche Menge Stabilisierungssäure [z. B. 0,6 ml Salzsäure (5.2)] wird hinzugefügt, und es wird gemischt. Nach Abkühlen der Mischung auf Raumtemperatur wird die Stammlösung (5.6) hinzugefügt, und es wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Die Standardlösung ist mindestens einen Monat stabil.

**Tabelle 1 — Beispiel für die Herstellung einer Hg-Standardlösung in einem 20-ml-Messkolben**

| <b>Standardlösung<br/>[Hg-Konzentration]</b> | <b>Stabilisierung</b>  | <b>Ausgangslösung</b>          | <b>Mit Wasser<br/>auffüllen bis zur<br/>Marke von</b> |
|----------------------------------------------|------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Standardlösung<br>[10 mg/l]                  | 600 µl Salzsäure (5.2) | 200 µl<br>Hg-Stammlösung (5.6) | 20 ml                                                 |

## 5.8 Quecksilber-Kalibrierlösungen und Nullwertlösung

Um die unten beschriebenen Beispiele für Kalibrierlösungen und Nullwertlösung herzustellen, werden etwa 5 ml Wasser in einen 20-ml-Messkolben gefüllt, die nach Tabelle 2 erforderliche Menge Stabilisierungssäure wird hinzugefügt, und es wird gemischt. Nach Abkühlen der Mischung auf Raumtemperatur wird die Standardlösung/Kalibrierlösung in den Kolben pipettiert, und es wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

**Tabelle 2 — Beispiel für die Herstellung der Hg-Kalibrierlösungen und Nullwertlösung in 20-ml-Messkolben**

| <b>Nullwertlösung/Kalibrierlösung<br/>[Hg-Konzentration]</b> | <b>Stabilisierung</b>  | <b>Standardlö-<br/>sung/Kalibrierlö-<br/>sung</b> | <b>Mit Wasser<br/>auffüllen bis<br/>zur Marke von</b> |
|--------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Nullwertlösung                                               | 600 µl Salzsäure (5.2) | —                                                 | 20 ml                                                 |
| Kalibrierlösung 1<br>[1 000 µg/l]                            | 600 µl Salzsäure (5.2) | 2 000 µl<br>Standardlösung<br>(5.7)               | 20 ml                                                 |
| Kalibrierlösung 2<br>[100 µg/l]                              | 600 µl Salzsäure (5.2) | 2 000 µl<br>Kalibrierlösung 1                     | 20 ml                                                 |
| Kalibrierlösung 3<br>[10 µg/l]                               | 600 µl Salzsäure (5.2) | 2 000 µl<br>Kalibrierlösung 2                     | 20 ml                                                 |
| Kalibrierlösung 4<br>[1 µg/l]                                | 600 µl Salzsäure (5.2) | 2 000 µl<br>Kalibrierlösung 3                     | 20 ml                                                 |

Die Quecksilberkalibrierlösungen und die Nullwertlösung werden zur Kalibrierung des Geräts wie in 8.2.3.2 beschrieben verwendet. Zu diesem Zweck müssen sie frisch hergestellt werden.

ANMERKUNG Alternativ können geeignete zertifizierte Referenzmaterialien für die Kalibrierung verwendet werden.

## 5.9 Sauerstoff oder Luft

Die Anweisungen des Herstellers müssen berücksichtigt werden, z. B. hinsichtlich der Analysereinheit.

# 6 Geräte

## 6.1 Allgemeines

Alle Geräte und Laborutensilien, die direkt mit der Probe und den eingesetzten Lösungen in Berührung kommen, müssen zur Minimierung von Kontaminationen vorsichtig nach EN 13804:2013 vorbehandelt/gereinigt werden.

Für die Reinigung von Glas- und Quarzglasgeräten werden insbesondere die folgenden Schritte empfohlen: Abspülen mit Leitungswasser, Behandlung mit Spülmittellösung, erneutes Abspülen mit Leitungswasser und Einlegen über Nacht oder länger in verdünnter Salpetersäure (5.4). Abschließend werden die Geräte mit hochreinem Wasser gespült und vor Gebrauch getrocknet. Dampfstrippen mit Salpetersäure ist ein effektives Reinigungsverfahren und wird regelmäßig bei der Elementspurenanalyse eingesetzt.

Bei der Herstellung von Lösungen muss besonders darauf geachtet werden, Kontaminationen zu vermeiden. Die bei der Herstellung der Lösungen verwendeten Messkolben sollten aus Glas bzw. Quarzglas sein.

Aufgrund der starken Adsorption von Quecksilber an Gefäßwänden wird empfohlen, bei jeder Konzentration der Standard- und Kalibrierlösung stets dieselben Kolben zu verwenden. Nichtsdestotrotz müssen diese vor jedem Gebrauch gereinigt werden.

## 6.2 Quecksilber-Feststoff-Analysator

Quecksilber-Feststoff-Analysator mit Gerätekontrolleinheit und Probenbehältern aus geeigneten Materialien (z. B. Nickel, Quarzglas oder Keramik). Die Probenbehälter haben in der Regel eine Kapazität von etwa 500 mg fester Probe oder 500 µl, 1 000 µl und 1 500 µl Flüssigkeit. Die Anweisungen aus Anhang B müssen befolgt werden.

## 6.3 Analysenwaage, Ablesbarkeit von mindestens 0,000 1 g.

Für eine automatische Übertragung der Probeneinwaagen wird empfohlen, die Waage über eine Datenschnittstelle mit der Kontrolleinheit des Hg-Analysators (6.2) zu verbinden.

# 7 Probenahme

Das Probenahmeverfahren ist kein Bestandteil des in diesem Dokument beschriebenen Analyseverfahrens.

Die Probenahme muss so durchgeführt werden, dass keine Verluste an oder Kontaminationen mit Quecksilber erfolgen.

# 8 Durchführung

## 8.1 Vorbereitungen für die Messung

### 8.1.1 Reinigung der Probenträger

Jegliche Rückstände, die an den Probenbehältern anhaften, werden mechanisch entfernt. Probenbehälter aus Quarzglas dürfen mit verdünnter Salpetersäure (5.4) nach EN 13804:2013 vorgereinigt werden. Probenbehälter aus Nickel werden nur mechanisch von anhaftenden Rückständen befreit.

Anschließend werden die Probenträger mit Wasser gewaschen und in einem Muffelofen den Anweisungen des Herstellers entsprechend dekontaminiert, z. B. bei etwa 600 °C für mindestens 15 min. Alternativ könnten die Probenträger ohne Probeneinwaage durch eine Messung im Quecksilber-Analysator im Probenprogramm dekontaminiert werden.

Nach der Reinigung werden die Probenträger an einem staubgeschützten Ort (z. B. in einer abgedeckten Petrischale aus Glas) aufbewahrt.

Unabhängig von ihrem Material zeigen gründlich gereinigte Probenträger keine Memory-Effekte.

### 8.1.2 Probeneinwaage

Die nach EN 13804:2013 vorbereitete Probe wird direkt im vorgereinigten Probenträger gewogen. Die maximale Probenmenge hängt von der Kapazität des Probenträgers, der Art des Probenmaterials und dem zu erwartenden Quecksilbergehalt ab (weitere Informationen unter Abschnitt B.2). Wenn der gemessene Absorptions-

wert außerhalb des Kalibrierbereichs liegt, wird die Analyse mit einer niedrigeren Probeneinwaage wiederholt. Bei kleinen Mengen muss auf die Homogenität der Probe und die niedrigstmögliche Probeneinwaage der Analysenwaage geachtet werden. Feste Proben können nicht verdünnt werden.

Typische Probeneinwaagen für Probenbehälter mit einem Volumen von etwa 0,5 ml:

|                                                       |                   |
|-------------------------------------------------------|-------------------|
| Flüssige, pastöse Proben (z. B. Milch, Fleisch, Obst) | 0,1 g bis 0,5 g   |
| Pulverförmige Proben (z. B. Mehl)                     | 0,05 g bis 0,15 g |
| Proben mit hohem Fettgehalt (z. B. Nüsse, Margarine)  | 0,05 g bis 0,1 g  |

Bei der Analyse von Proben mit einem hohen Wassergehalt darf die Probeneinwaage auf 0,5 g bis 1 g erhöht werden. Für diese Proben werden vorzugsweise Probenbehälter mit einer Kapazität von 1 ml bis 1,5 ml verwendet.

**ANMERKUNG 1** Flüssige Proben können auf beispielsweise etwa 50 mg eines Substrats mit niedrigem Quecksilbergehalt aufgetragen werden (z. B. Seesand, Tonerde (Aluminiumoxid), Stärke oder Mehl mit einem Quecksilbergehalt von < 0,001 ng absolut).

Flüssige Proben sollten auch eingewogen werden, um unzureichende Ungenauigkeiten aufgrund von Viskosität und Dosierungenauigkeiten aufgrund der Probenart zu vermeiden.

**ANMERKUNG 2** Proben mit hohem Fettgehalt können mit einem Substrat mit niedrigem Fettgehalt (z. B. Seesand oder Tonerde mit einem Quecksilbergehalt von < 0,001 ng absolut) umhüllt werden, um ein Spritzen während des Trocknungsvorgangs im Ofen zu verhindern. Alternativ können Ofenprogramme mit langsamer Aufheizgeschwindigkeit verwendet werden (siehe 8.2.4, Tabelle 5).

## 8.2 Direkte Atomabsorptionsspektrometrie mit thermischer Zersetzung

### 8.2.1 Allgemeines

Die Herstelleranweisungen hinsichtlich der ersten Inbetriebnahme, der Stabilisierungszeit und der Messung mit dem Quecksilber-Feststoff-Analysator sind zu befolgen.

### 8.2.2 Geräteblindwert

Bei Systemen für feste Proben wird der Geräteblindwert (Systemblindwert, der aus Messungen von gereinigten Probenträgern stammt) an jedem Arbeitstag bestimmt und von allen anschließenden Quantifizierungen abgezogen.

Zur Bestimmung des Geräteblindwerts werden die gereinigten Probenträger (8.1.1) im Quecksilber-Feststoff-Analysator gemessen. Wenn die Absorptionswerte oberhalb eines festgelegten Wertes, z. B. 0,01, liegen, muss der Probenträger erneut gereinigt werden. Die nach Einschalten und Stabilisieren des Gerätes gemessenen Blindwerte, z. B. 1 bis 3, werden verworfen. Die folgenden ausreißerfreien Blindwerte (z. B. 4 bis 6) werden mit dem derzeit eingestellten Systemblindwert verglichen, und im Fall signifikanter Abweichungen (absolute Differenz des Absorptionswerts ist größer als etwa 30 % des eingestellten Systemblindwerts) werden diese in den Systemblindwert einberechnet. Dieses Verfahren ist im Handbuch des Herstellers ausführlich beschrieben.

Der Geräteblindwert variiert in Abhängigkeit von den zuvor gemessenen Quecksilberkonzentrationen (Memory-Effekte des Systems). Nach Messungen von Proben mit hohen Quecksilberkonzentrationen wird eine ausreichende Anzahl an Reinigungszyklen durchgeführt, damit ein repräsentativer Geräteblindwert erhalten wird.

### 8.2.3 Gerätekalibrierung und Kalibrierprüfung

#### 8.2.3.1 Allgemeines

Die Kalibrierung des Quecksilber-Feststoff-Analysators bleibt in der Regel mehrere Monate lang stabil. Aus diesem Grund muss die unten beschriebene Gerätekalibrierung (siehe 8.2.3.2) nur einmal im Jahr oder nach wesentlichen Eingriffen am Messsystem (z. B. Austausch des Katalysators und/oder des Amalgamators) vorgenommen werden.

Dennoch wird die Kalibrierung an jedem Arbeitstag anhand von Kontrollproben überprüft (siehe 8.2.3.3).

#### 8.2.3.2 Gerätekalibrierung

Das Gerät wird in Masseinheiten (z. B. ng) mithilfe der Nullwertlösung (5.8) und der flüssigen Kalibrierlösungen (5.8) kalibriert. Dafür werden unterschiedliche Volumen dieser Kalibrierlösungen, z. B. 50 µl bis 250 µl, mit unterschiedlichen Konzentrationen auf einen Probenträger pipettiert und mit einem geeigneten Trocknungs-/Zersetzungsprogramm gemessen. Jede Kalibriermenge Quecksilber muss mindestens zweimal gemessen werden.

Bei Probenvolumen bis zu 250 µl wären allgemein anwendbare Parameter 150 s Trocknungszeit, 100 s Zersetzungszeit und 60 s Wartezeit.

In handelsüblichen Quecksilber-Feststoff-Analysatoren werden mindestens zwei Messküvetten unterschiedlicher Länge eingesetzt, um einen höheren dynamischen Bereich zu erreichen. Jede Messküvette deckt einen bestimmten Messbereich mit einer jeweils eigenen Kalibrierfunktion ab. Bei der Auswahl der Kalibrierpunkte ist sicherzustellen, dass mindesten fünf unterschiedliche Kalibriermengen an Quecksilber in jedem Messbereich gemessen werden. Die Übergänge zwischen den unterschiedlichen Messbereichen bzw. Kalibrierfunktionen müssen mit besonderer Vorsicht kalibriert werden, um Sprünge bei den in diesen Bereichen gemessenen Mengen zu vermeiden. Dabei müssen die Kalibrierkurven mindestens einen Kalibrierpunkt kreuzen.

Die mathematische Korrelation zwischen der Extinktion und der Kalibriermenge Quecksilber (z. B. in ng) bildet eine lineare Funktion oder eine Funktion zweiten Grades.

Die folgende Tabelle 3 enthält Beispiele für die Verwendung der flüssigen Kalibrierlösungen 1 bis 4 (5.8) und unterschiedlicher Probenvolumen für die Kalibrierung. Die Kalibriermengen an Quecksilber können je nach Empfindlichkeit des Gerätes und dem jeweiligen Arbeitsbereich angepasst werden.