

BESTIMMUNG VON QUECKSILBERSPURENMENGEN IN AUSGEWÄHLTEN LEBENSMITTELN MIT DER NEUTRONENAKTIVATIONSANALYSE

V. JIRÁNEK und R. BLUĐOVSKÝ

Forschungsinstitut der Lebensmittelindustrie, 150 38 Prag 5

Eingegangen am 21. Mai 1975

Es wurde eine substöchiometrische Methode zur Bestimmung von Quecksilberspuren Mengen mittels Neutronenaktivationsanalyse in Trockenmilch, Mehl, Kaffee, Thee und Reis ausgearbeitet. Die Bestimmungsergebnisse wurden mit der photometrischen Quecksilberbestimmung mittels Dithizon verglichen. Desweiteren wurden vier Aufschlußverfahren auf nassem Wege vom Gesichtspunkt des Quecksilberentweichens während der Probendestruktion bewertet. Die Proben wurden nach Bestrahlen mit Thermalneutronen und Trägerszugabe mittels eines Gemisches von $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$ aufgeschlossen, worauf das Produkt nach Verdünnen mit der substöchiometrischen Menge einer Dithizonlösung in Chloroform extrahiert wurde. In der organischen Phase wurde die Aktivität von ^{197}Hg mit Hilfe des $\text{NaI}(\text{Tl})$ -Kristalles gemessen. Die Bestimmungsgrenze beträgt bei der durchschnittlichen Genauigkeit der Bestimmung $15\% - 0,003 \mu\text{g Hg}$.

In den verflossenen Zehnerjahren steigt trotz aller Vorkehrungen die Verseuchung der Biosphäre mit Industrieabfällen und Exhalationen erheblich, so daß die Konzentration von für den Menschen toxischen Elementen und ihren Verbindungen steigt. Diese Stoffe werden vom Organismus, beispielsweise in Lebensmitteln aufgenommen. Eines der toxischsten und dabei sehr schwierig bestimmbar Elementen ist im Quecksilber zu erblicken. Der natürliche Gehalt dieses Elementen in Lebensmitteln ist äußerst gering und bewegt sich in Grenzen von $0,1 - 0,001 \text{ p.p.m.}$ Die bisher beschriebenen, vor der eigentlichen Bestimmung Zerstörung der Probe erfordernden und die Bestimmung der chemischen Quecksilberausbeute vereitelnden Methoden, sind mit einem systematischen, durch Entweichen von Quecksilber im Verlauf des Aufschlusses verursachten Fehler behaftet.

Eine der empfindlichsten Methoden zur Quecksilberbestimmung ist in der Neutronenaktivationsanalyse zu erblicken, die auf der Kernreaktion $^{196}\text{Hg}(n, \gamma) ^{197}\text{Hg} \xrightarrow{\beta\gamma} ^{197}\text{Au}$ beruht. Für die Dichte des Neutronenflusses $10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ist die Bestimmungsgrenze mit $0,2 \mu\text{g}$ angeführt².

Zur Quecksilbertrennung bei ihrer Aktivierungsbestimmung wurde neben anderen Methoden auch die Extraktion, beispielsweise in der substöchiometrischen Modifikation in Form des Quecksilber(II)-diäthylthiocarbamins bei der Quecksilberbestimmung im Mehl herangezogen³. Der Nachteil dieser Methode besteht in der Notwendigkeit der Alkalisierung des Aufschlußproduktes der Probe mit hoher Schwefelsäurekonzentration. Beim Aufschluß der Probe erfolgen Quecksilberverluste durch Verflüchtigung, wobei ihr Einfluß auf die Bestimmungsergebnisse entweder durch Ermittlung der chemischen Quecksilberausbeute nach der Probeverarbeitung oder durch Verwendung der substöchiometrischen Trennung eliminiert werden kann. Mit Rücksicht auf die Einfachheit der Durchführung ist die zweite Alternative vorteilhafter.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher zur Trennung des ^{197}Hg -Nuklids die substöchiometrische Extraktion des Quecksilber (II)-dithizonats in Chloroform überprüft. Desweiteren wurden vier Aufschlußverfahren zur Zerstörung von Proben mit Gemischen von $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$ und $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$ bewertet, wo mit Hilfe der Spurentechnik mittels des Isotops ^{203}Hg das Entweichen des Quecksilbers im Aufschlußverlauf im offenen System untersucht wurde.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Apparate, Chemikalien und Lösungen

Zum Messen der Gamma-Spektren gelangte das spektrometrische System NZG 601 (Tesla) mit Brunnen-NaI(Tl) mit dem Kristall 45.55 mm und mit der Sonde NKG 211 (Tesla) zur Anwendung. Die aktiven Lösungen wurden in Glas- oder Polyäthylenampullen gemessen. Die Aktivierung der Proben wurde in der Wärmekolonne TK 14 des Kernreaktors ÚJV in Řež mittels der Dichte des Thermalelektronenflusses $(2-4) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ durchgeführt. Die photometrischen Messungen wurden mit Hilfe des Zeiss-Spektralkolorimeters „Spekol“ mit Zeiss-Zusatzverstärker „Spekol ZV“ in 5 cm — Küvetten vorgenommen.

Zur Verarbeitung der Proben bei der Aktivationsbestimmung des Quecksilbers dienen chemisch reine Chemikalien. Chloroform wurde mittels zweifacher Destillation gereinigt, wobei die Fraktion mit dem Siedebereich $61-62^\circ\text{C}$ verwendet wurde. Die Dithizonlösung (H_2Dz) wurde durch Lösen von 0,02 g H_2Dz (p.a) in 100 ml CHCl_3 hergestellt, worauf die Lösung über einen Papierfilter filtriert und auf 500 ml aufgefüllt wurde. Ihre Konzentration wurde photometrisch ermittelt und auf den Wert $(3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ M}$ eingestellt. Die Reinheit dieser Lösung wurde dann mittels Reextraktion von H_2Dz in eine ammoniakalische, durch Isothermaldestillation gereinigt und im Verhältnis 1 : 40 mit destilliertem Wasser verdünnte Lösung kontrolliert. Die organische Phase wurde im Falle entsprechender Reinheit nicht gelb gefärbt. Die Lösung wurde in einer dunklen Flasche bei der Temperatur von $\approx 5^\circ\text{C}$ aufbewahrt und im höchstens fünf Tage alten Zustand verwendet.

Die Quecksilberstandardlösung wurde durch Lösen von analysenreinem metallischem Quecksilber in 30%igem HNO_3 hergestellt und auf eine Konzentration von 1 mg Hg/ml in 0,1M- HNO_3 eingestellt. Sämtliche bei der photometrischen Bestimmung verwendeten Chemikalien waren analysenrein, das Wasser wurde mittels zweifacher Destillation gereinigt, die Dithizonlösung wurde in einer Konzentration von 24 mg/l hergestellt und auf die vorher angeführte Weise aufbewahrt.

Analysierte Materialien. Trockenmilch (26% Fett in Trockensubstanz, 95% Trockensubstanz), Mehl (87,6% Trockensubstanz, Kaffee 98% Trockensubstanz, Thee (94,5% Trockensubstanz), geschälter Reis 86,7% Trockensubstanz.

Herstellung der Proben für die Bestrahlung: Die Proben der zu analysierenden Lebensmittel mit einer Einwaage von 0,5-1 g in Quarzampullen wurden nach Zugabe des Standardzusatzes von 0-0,5 μg Hg in Form einer Quecksilberdithizonatlösung in Chloroform bei $60-70^\circ\text{C}$ kurz getrocknet, worauf die Ampullen zugeschmolzen wurden. Die Außenstandardsubstanzen wurden durch Verdampfen derselben Quecksilberdithizonatlösung auf $\approx 0,0015$ g Filtrierpapier (weniger als 40 p.p.m. Asche) hergestellt und in Ampullen eingeschmolzen. Sämtliche Ampullen wurden dann in Aluminiumfolien verpackt.

Aufschlüsse. Es wurden die Aufschlüsse in 1 g Probe mit dem Gehalt von 1 mg mit ^{203}Hg markiertem Quecksilber mittels der Gemische $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$ und $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$ im offenen System untersucht. Die oxydierenden Substanzen wurden der verkohlenden Probe erst nach Erhitzen mit H_2SO_4 , u.zw. stets der kalten Lösung, zugegeben. Der Aufschluß wurde im Verlauf von 3–4 Stunden durchgeführt.

Arbeitsgang der destruktiven Aktivationsbestimmung von Quecksilber

Die auf oben angeführte Weise hergestellten Proben wurden drei Tage mit Wärmeneutronen bestrahlt, zwei Tage nach der Bestrahlung wurden die Ampulle und die Proben quantitativ in 250 ml – Aufschlußkolben übertragen, es wurde 1 mg Hg-Träger in Form von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ – und 3 ml H_2SO_4 (96%) zugegeben, worauf die Lebensmittel im Verlauf von 3–4 Stunden durch wiederholte HClO_4 - und HNO_3 -Zugabe aufgeschlossen wurden. Die mit 20 ml Wasser und 10 ml 10%iger Carbamidlösung verdünnten Aufschlußprodukte wurden mit H_2Dz -Lösung in Chloroform extrahiert. Von den abgetrennten organischen Phasen wurden Teilmengen von 5 ml zur Aktivitätsmessung des Photo-Piks ^{197}Hg von 0 bis 0,16 MeV genommen. Zur Berechnung des Quecksilbergehaltes wurde die um den Wert des Probenhintergrunds verringerte Summe der Aktivitäten in sechs Kanälen in Energiegrenzen von 0,05–0,11 MeV genommen.

Arbeitsgang der photometrischen Quecksilberbestimmung

10,0 g Probe wurden in einem 1000 ml-Schliffkolben mit 100 ml H_2SO_4 gemischt, worauf der Inhalt unter Rückflußkühlung bis zur Verkohlungs erhitzt wurde. Der weitere Aufschluß wurde unter wiederholtem Zusatz von 30%igem H_2O_2 durchgeführt. Nach Aufschlußbeendigung wurde der H_2O_2 -Überschuß, ggf. unter KMnO_4 -Zugabe durch Kochen zersetzt und weiter wurde das Quecksilber mit Hilfe der Dithizonmethode bestimmt⁴.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Ergebnisse des durchschnittlichen Quecksilberentweichens während des aufschlusses sind in Tabelle I zusammengefaßt. Wie aus den angeführten Werten her-

TABELLE I

Bei dem Mineralisieren verflüchtigtes Quecksilber (%)

Mineralisierungsgemische: A $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, B $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$, C $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$, D $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$.

Mineralisiertes Material	Verwendetes Mineralisierungsgemisch			
	A	B	C	D
Trockenmilch	85	78	80	29
Mehl	58	49	58	20
Kaffee	87	76	76	30
Tee	86	57	62	22
Reis	60	42	50	20

vorgeht, ist das geeigneteste Aufschlußgemisch im $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$ zu erblicken, wo bei der Zerstörung 20–30% Hg entweichen und der Maximalwert des Entweichens bei 50% erreicht wird. Aus diesem Grund wurde das erwähnte Gemisch zur Zerstörung der Proben bei der Aktivierungsbestimmung herangezogen unter der Voraussetzung, daß das Quecksilberentweichen einen Wert von 70% nicht übersteigt.

Der Vorteil der verwendeten Trennung beruht auf der Möglichkeit der Extraktion aus dem starksauren Medium $2\text{M-H}_2\text{SO}_4$, wo die Trennung selektiv ist⁵. Es muß daher das Aufschlußprodukt der Probe nicht alkalisiert, sondern lediglich mit Wasser auf die entsprechende Schwefelsäurekonzentration verdünnt werden. Bei Verwendung der substöchiometrischen Variante werden die Bestimmungsergebnisse vom Quecksilberentweichen während des Aufschlusses nicht beeinflusst, wenn beim Entweichen der Wert von 70% nicht überschritten wird, da die abgetrennte substöchiometrische Quecksilbermenge $\approx 0,3$ mg beträgt. Dieser Fall wird jedoch durch die Gegenwart von grün gefärbtem nichtumgesetztem Dithizon zum Unterschied von der sonst orangefarbigen organischen Phase visuell indiziert.

Die radiochemische Reinheit des Dithizonextraktes wurde durch Messen der γ -Spektren überprüft. Die bei den analysierten Proben gewonnenen Spektren waren qualitativ die gleichen und sind 50–60 Std. nach der Bestrahlung mit dem Spektrum des Standardquecksilbers vergleichbar (Abb. 1). Nach der angeführten Zeit inter-

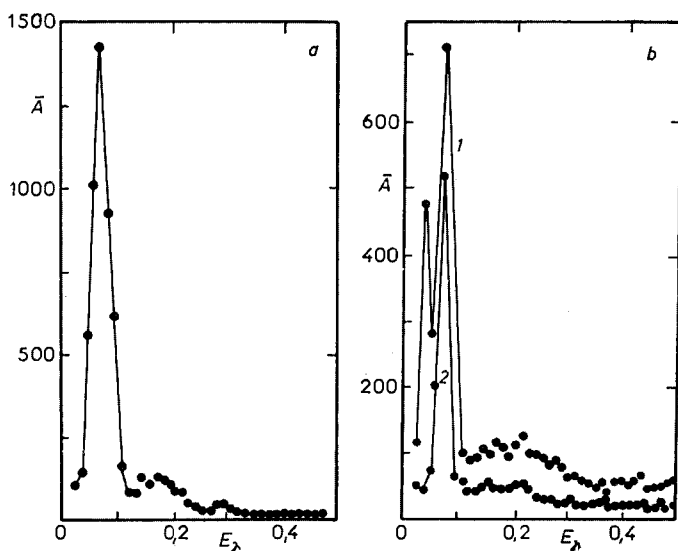


ABB. 1

Energiespektrum

a Standard-Hg (0,05 µg), 54 Std. nach dem Bestrahlen, *b* Mehl (0,152 g) 1 13 Std., 2 55 Std. nach dem Bestrahlen. Aktivität *A* organische Phase (Imp/40 s, Energie *E* in MeV, Kanalbreite $\approx 0,012$ MeV).

feriert die γ -Aktivität mit einer Energie von 0,03–0,04 MeV des Nuklids mit einer Halbwertszeit von 5–6 Std., entsprechend dem ^{197}Hg nicht mit der γ -Aktivität mit einer Energie von $\approx 0,075$ MeV. Durch die Analyse der Umwandlungskurven der entsprechenden Energien von $\approx 0,075$ MeV wurde festgestellt, daß diese Aktivität mit der dem Radionuklid ^{197}Hg entsprechenden Halbwertszeit absinkt.

Bei der eigentlichen Bestimmung wurde die Aktivität in den dem Pik ^{197}Hg entsprechenden Kanälen gemessen und aus der Aktivitätssumme in den einzelnen, um den Wert des Probehintergrunds verringerten Kanälen wurde der Quecksilbergehalt aus den Beziehungen

$$x_1 = \frac{mA_1}{A_2 - (A_1n_2/n_1)}, \quad (1)$$

$$x_2 = x_1n_2/n_1 \quad (2)$$

berechnet, wo x_1 die gesuchte Quecksilbermenge in der Probe mit der Einwaage n_1 , x_2 die gesuchte Quecksilbermenge in der Probe mit der Einwaage n_2 , m die Quecksilberstandardzugabe zur Probe mit der Einwaage n_2 , A_1 die Aktivität des Extraktes der Probe mit der Einwaage n_1 und A_2 die Aktivität des Extraktes der Probe mit der Einwaage n_2 mit der Quecksilberstandardzugabe m bezeichnen.

Die angeführte Beziehung gilt präzise unter der im gegebenen Fall erfüllten Voraussetzung, daß die Menge des vor dem Aufschluß zugegebenen Trägers weit größer ist als die Menge des zugegebenen Elements in der Probe und daß die für die substöchiometrische Trennung erforderlichen Bedingungen erfüllt wurden. Die Ergebnisse der Quecksilberbestimmung in den ausgewählten Materialien sind in der Tabelle II

TABELLE II

Ergebnisse der Aktivierungsquecksilberbestimmung in Genußmitteln

Material	Bestimmungszahl n	Durchschnittswert des Hg-Gehaltes p.p.m.	relative Standardabweichung %	Vertrauensgrenze ^a p.p.m.
Trockenmilch	8	0,015	22	0,0073–0,023
Mehl	8	0,1	15	0,072 —0,128
Kaffee	7	0,4	13	0,27 —0,53
Tee	8	0,18	14	0,11 —0,25
Reis	9	0,09	12	0,06 —0,12

^a Für die Wahrscheinlichkeit von 0,95.

angeführt und statistisch verarbeitet⁶. Die gefundenen Mengen liegen in den Grenzen des laufend angegebenen Quecksilbergehaltes in nicht verseuchten Lebensmitteln mit Ausnahme von Kaffee, der eine bedenklich hohe Quecksilberkonzentration enthält.

Die durch die relative Standardabweichung gegebene Bestimmungsgenauigkeit bewegt sich in Grenzen von 12–22%; dies steht in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. Die Aktivitäten wurden mit einer Genauigkeit von $\approx 10\%$, bei der Trockenmilch von $\approx 15\% +$ gemessen, der Trennungsvorgang war mit einem Fehler von 4% behaftet und die Nichthomogenität des Neutronenflusses kann auf 10% geschätzt werden. Daraus ergibt sich ein theoretischer Fehler von 15–19%. Die Bestimmbarkeitsgrenze bei der Bestrahlung der Proben durch die Dichte des Wärmeneutronenflusses $4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ beträgt 3 ng Hg, wo die ^{197}Hg -Aktivität den Hintergrundwert nur um das Zweifache übersteigt.

Die Ergebnisse der Aktivationsbestimmung wurden mit denen der photometrischen Bestimmung, die bei wesentlich schlechterer Reproduzierbarkeit um 14 bis 33% niedriger war, verglichen. Diese Nichtübereinstimmung wurde mit Rücksicht auf den festgestellten Quecksilberabgang auch beim halbgeschlossenen System erwartet.

Die beschriebene Methode der destruktiven Aktivierungsbestimmung ist genügend empfindlich und befriedigend präzise. Sie eliminiert den Einfluß der Quecksilberverflüchtigung beim Aufschluß auf den Wert der Ergebnisse und beim Vergleich mit den Nichtaktivationsmethoden werden die Ergebnisse von der Verseuchung der Probe durch Quecksilberspuren nach der Bestrahlung nicht beeinflusst.

Die Quecksilberbestimmung wurde lediglich in fünf Genußmitteln durchgeführt, es kann jedoch vorausgesetzt werden, daß sie auch für die Bestimmung von Submikrogrammengen von Quecksilber in ähnlichen biologischen und Lebensmittelmaterialien verwertbar ist.

LITERATUR

1. Pillay K. K. S., Thomas C. C., Sondel J. A., Hyche C. M.: *Anal. Chem.* **43**, 1419 (1971).
2. Koch R. C.: *Activation Analysis Handbook*. Academic Press, New York 1960.
3. Kukula M., Krivánek M.: *Sborník referátů z II. semináře o významu a metodice stanovení proků v biologických a potravinářských materiálech*, Prag, 16. 5. 1968.
4. Teissinger J., Škramovský S., Srbová J.: *Chemické metody k vyšetřování biologického materiálu v průmyslové toxikologii*, S. 54. Herausgegeben von SNTL, Prag 1966.
5. Růžička J., Starý J.: *Substechiometry in Radiochemical Analysis*. Pergamon Press, Oxford 1968.
6. Eckschlager K.: *Chyby chemických rozborů*, Ausg. 2, S. 113, 124. Herausgegeben von SNTL, Prag 1971.

Übersetzt von K. Grundfest.