

Entwicklung einer Prozedur zur Bestimmung von Quecksilber in der Gasphase mit Silbernanopartikel unterstützter TRFA

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Sebastian Böttger

aus Bad Segeberg

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften

der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

28. Juni 2021

Dekan

Prof. Dr.-Ing. Joachim Deubener

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr. Diethelm Johannsmann

Betreuerin

Prof. Dr. Ursula E.A. Fittschen

Gutachter

Prof. em. Dr. Walter Jansen

Vorwort und Danksagung

Diese Dissertation entstand an insgesamt drei Universitäten. Ich startete an der Europa-Universität Flensburg, gastierte für knapp drei Monate an der Washington State University in Pullman (WA, USA) und beendete die Arbeit an der TU Clausthal.

Ich danke besonders meiner Betreuerin Frau Prof. Dr. Ursula E.A. Fittschen. Sie hat immer an mich geglaubt und mich in vollstem Maße in allen Situationen unterstützt, sei es forschungstechnisch als auch beratend zu Entscheidungen. Ebenfalls danke ich Herrn Prof. em. Dr. Walter Jansen. Durch ihn kam ich erst zu der Möglichkeit eine analytische Dissertation anzufertigen. Außerdem konnte ich jederzeit bei Fragen und Problemen Gehör bei ihm finden.

Ich danke der gesamten Abteilung Chemie und ihre Didaktik der Europa-Universität Flensburg für die Verfügung der Räumlichkeiten während meiner Zeit in Flensburg. Besonders danke ich Dr. Dominique Rosenberg für schöne Stunden innerhalb der Universität als Kollegin, aber auch außerhalb als sehr gute Freundin. Zudem erlebte ich in Flensburg weitere Freundschaften mit Dr. Hanne Rautenstrauch und Anne Rebenstorff. Ich danke meinen Bachelor-Kandidat*innen Linda Patzke, Patricia Kastner, Lara Dambeck und Christian Pipke für kreative Ideen und Anregungen zur Verwirklichung der Arbeit.

Auch an der TU Clausthal entwickelten sich tolle Freundschaften und ich danke der ganzen Arbeitsgruppe Fittschen für die tolle Aufnahme und schöne Zeit in Clausthal-Zellerfeld!

Ich danke Jan Schwaderer für die Hilfe bei der Erstellung der DLS-Messungen, sowie Dr. Oliver Höfft und Silvia Löffelholz für die TEM- und REM-Aufnahmen. Ebenfalls danke ich Peggy Knospe für die TEM-Aufnahmen. Ebenfalls danke ich Thomas Schirmer für die Erstellung der XRD-Aufnahmen, sowie apl. Prof. Dr. Joanna Kolny-Olesiak. Für die Durchsicht auf Fehler danke ich Dr. Hanne Rautenstrauch.

Natürlich danke ich meinen Eltern, die mich auf dem Lebensweg über die Schule und Studium begleitet haben. Alle Entscheidungen wurden jederzeit unterstützt. Ebenfalls danke ich allen meinen Freunden für die Unterstützung und ich danke insbesondere Leif Krey.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort und Danksagung	III
Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	X
Abkürzungsverzeichnis.....	XII
Zusammenfassung.....	XIV
A Theorieteil	1
1 Einleitung und Vorstellung der Ziele dieser Forschung.....	1
2 Ausgangslage – Quecksilber als (giftiges) Element	3
2.1 Definition, Beschreibung und Eigenschaften	3
2.2 Geschichte und Verwendung des Quecksilbers	5
2.3 Quecksilber in der Atmosphäre	11
2.4 Quecksilbers als Gefahr für den Menschen.....	16
3 Quecksilber in Museen und Herbarien	20
3.1 Konservierung von Ausstellungsstücken	22
3.1.1 Konservierung mittels HgCl ₂	22
3.1.2 Heutige Konservierungsmethoden	23
3.2 Nachweise von Quecksilber in Museen und Herbarien	25
3.3 Nachweise von Quecksilber mittels der TRFA	35
4 Angewandte Methoden	41
4.1 Die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA)	41
4.1.1 Kurzer Abriss der Geschichte der Röntgenstrahlen	41
4.1.2 Das Funktionsprinzip der Röntgenfluoreszenz	42
4.1.3 Die Röntgenquelle.....	51
4.1.4 Monochromator	54
4.1.5 Detektoren	55

4.1.6	Das Funktionsprinzip der TRFA	56
4.1.7	Das TRFA-Spektrum.....	60
4.1.8	Kalibrierung und Quantifizierung	61
4.2	Die Mikro-RFA	64
4.3	Röntgendiffraktometrie (XRD)	65
4.4	UV-Vis	66
4.5	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	68
B	– Durchführung experimenteller Teil.....	69
5	Verwendete Chemikalien und Materialien	69
6	Verwendete Messinstrumente	71
7	Präparation der Proben und Analyse.....	72
7.1	Synthese von Silbernanopartikeln	72
7.2	Gesättigte Quecksilberatmosphäre	76
7.3	Definierte Quecksilberatmosphäre	77
C	– Ergebnisse und Diskussion	81
8	Amalgamierung von Quecksilber auf Silbernanopartikeln	81
8.1	Der Einfluss des pH-Wertes	81
8.2	Stabilisierung der Nanopartikel mit Hilfe von BH_4^- -Ionen	83
8.3	Größenbestimmung der AgNPs	84
8.3.1	Größenbestimmung mittels UV-Vis.....	84
8.3.2	Größenbestimmung mittels eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM).....	87
8.3.3	Größenbestimmung mittels eines Röntgendiffraktometers (XRD).....	88
8.3.4	Fazit der Größenbestimmung	89
8.4	Die Aufnahme des gasförmigen Quecksilbers und dessen Nachweis mittels der TRFA.....	90

8.5	Ermittlung einer möglichen Sättigung des Quecksilbers aus der Gasphase auf den AgNPs.....	93
9	Untersuchungen zur Haltbarkeit von Quecksilberproben.....	100
9.1	Verlust von Quecksilber in Abhängigkeit zu der Zeit.....	100
9.2	Cross-Kontamination auf andere Proben	103
9.3	Umlagerung des Quecksilbers auf der Probe selbst	106
10	Evaluierung Interner Standards für Silber- und Quecksilberproben .	112
10.1	Ga als ISTD in saurer Lösung	114
10.2	Neutrale und basische Standardlösungen als ISTD.....	119
11	Evaluierung einer externen Kalibrierung.....	126
11.1	Ermittlung von Nachweisgrenzen	126
11.2	Erstellung einer externen Kalibrierung für Silber	128
11.3	Erstellung einer externen Kalibrierung für Quecksilber	132
12	Quantifizierung von Quecksilber in der Luft	135
12.1	Quantifizierung mit Hilfe einer Kunststoffbox	135
12.2	Quantifizierung mit Hilfe eines Handschuhbeutels	138
13	Feldstudie im Museum in Flensburg	143
14	Fazit und Ausblick	154
15	Literaturverzeichnis.....	162
16	Anhang	A
16.1	Weitere Tabellen	A
16.2	Publikationsliste	C

Abbildungsverzeichnis

ABB. 1: DAMPFDRUCK UND KONZENTRATION VON Hg IN GESÄTTIGTER ATMOSPHERE IN ABHÄNGIGKEIT ZUR TEMPERATUR (NACH [10, S. 3678; 14])	5
ABB. 2: EIN HISTORISCHER SPIEGELBELEGTECH [21], ABBILDUNG IST FREUNDLICHERWEISE VOM LIEBIG-MUSEUM ZUR VERFÜGUNG GESTELLT WORDEN.....	7
ABB. 3: QUECKSILBER IN DER ATMOSPHERE - 98 % INSGESAMT LIEGEN ALS GAS VOR (NACH [45, S. 2FF.])	15
ABB. 4: ABLAUF DES IPMS (ABBILDUNG ERSTELLT NACH [69, S. 49F.])	24
ABB. 5: DER MASSENSCHWÄCHUNGSKOEFFIZIENT DES ELEMENTES Pd MIT DEN L-KANTEN UND DER K-KANTE, SOWIE DIE KOHÄRENTE UND INKOHÄRENTE STRAHLUNG IM VERGLEICH (BÖTTGER NACH [108, S. 52; 111])	43
ABB. 6: DER PHOTOELEKTRISCHE EFFEKT, (1) AUFTREFFEN EINES PHOTONS AUF EIN ELEKTRON, (2) ELEKTRON WIRD HERAUSGESCHLAGEN; ABGABE DER ENERGIE ALS (3) FLUORESZENZ ODER (4) AUGER-ELEKTRON (BÖTTGER NACH [114, S. 113; 115, S. 35FF.; 116, S. 344; 110, S. 4.80])	44
ABB. 7: SERIEN UND LINIEN NACH SIEGBAHN-NOMENKLATUR IM ÜBERBLICK (BÖTTGER NACH [108, S. 20])	46
ABB. 8: MOSELEYS GESETZ GRAFISCH DARGESTELLT MIT DEM ZUSAMMENHANG DER ENERGIE VON PHOTONEN UND DER ORDNUNGSZAHL Z (BÖTTGER NACH [108, S. 23])	49
ABB. 9: DAS PRINZIP DER RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE (RFA) (BÖTTGER, NACH [106, S. 14]).....	50
ABB. 10: SKIZZE EINE RÖNTGENRÖHRE (BÖTTGER, NACH [119, S. 253])	52
ABB. 11: DAS CHARAKTERISTISCHE SPEKTRUM DER BREMSSTRAHLUNG EINER MOLYBDÄN-ANODENRÖHRE (BÖTTGER, NACH [119, S. 253])	53
ABB. 12: DAS PRINZIP EINES MULTILAYERS NACH DER BRAGG-REFLEKTION (BÖTTGER NACH [120, S. 36])	54
ABB. 13: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER TOTALREFLEXIONS-RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE (BÖTTGER NACH [114, S. 124])	56
ABB. 14: DIE EINDRINGTIEFE (T) UND DER REFLEKTIONSGRAD (R) GRAFISCH DARGESTELLT; DIE TOTALREFLEXION FINDET BEI $\phi = 6$ BOGENMINUTEN STATT (BÖTTGER NACH [114, S. 117]).....	59
ABB. 15 AUFBAU EINES SPEKTRUMS (GEREINIGTER QUARZPROBENTRÄGER, SPEKTRUM MIT DER SOFTWARE SPECTRA 5.1 [130] AUFGENOMMEN).....	60
ABB. 16: DIE DURCHZUFÜHRENDE SCHRITTE BEI ZUGABE EINES INTERNEN STANDARDS ZUR QUANTIFIZIERUNG (BÖTTGER, NACH [108, S. 247]).....	62
ABB. 17: SCHEMATISCHER AUFBAU DER MIKRO-RFA (BÖTTGER, NACH [137]).....	64
ABB. 18: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE UND DER ENTSTEHENDEN GEBEUGTEN STRAHLEN (BÖTTGER, NACH [140, S. 197])	66
ABB. 19: SCHEMATISCHER AUFBAU EINES PHOTOMETERS (BÖTTGER NACH [143, S. 283])	68
ABB. 20: VERSUCHSSKIZZE ZUR HERSTELLUNG DER SILBERNANOPARTIKEL	73
ABB. 21: DIE VERSCHIEDENEN PRÄPARATIONSMETHODEN MIT UND OHNE ISTD IM ÜBERBLICK.....	75
ABB. 22: EXSIKKATOR FÜR EINE GESÄTTIGTE QUECKSILBERATMOSPHERE, LINKS EINE SKIZZE MIT ANGEDEUTETEN QUARZPROBENTRÄGERN AUF DER PROZELLANPLATTE, SOWIE RECHTS EINE FOTOGRAFIE VOM SELBIGEN AUFBAU (SKIZZE UND FOTOGRAFIE: BÖTTGER).....	77

ABB. 23: DIE KUNSTSTOFFBOX MIT DEN PRÄPARIERTEN HÄHNEN SIND OBEN UND SEITLICH LINKS ZU ERKENNEN; DAS EINLEITENDE GLASROHR IST IN DEN LINKEN BEREICH GEBOGEN, IM RECHTEN BEREICH LIEGT EINE PETRISCHALE MIT PROBENTRÄGERN (BÖTTGER).....	78
ABB. 24: DER HANDSCHUHBEUTEL UNTER DEM ABZUG, AUFGEBLASEN MIT DRUCKLUFT UND BEFÜLLT MIT QUECKSILBERGAS; IN DER MITTE IST DIE PETRISCHALE MIT N=5 PROBENTRÄGERN ZU ERKENNEN (BÖTTGER).....	79
ABB. 25: HANDSCHUHBEUTEL NICHT AUFGEBLASEN, OBEN RECHTS SIND DIE VERSCHLUSSSCHIENEN ZU ERKENNEN (BÖTTGER)...	80
ABB. 26: PH-WERT DER AGNP-LÖSUNG WÄHREND DER SYNTHESE (VERFOLGUNG ÜBER 15 MINUTEN) – MIT EINEM GRAUEN BALKEN IST DAS ENDE DER SYNTHESE-ZEIT ANGEDEUTET	82
ABB. 27: AGNPs WERDEN AUS Ag^+ - IONEN GEBILDET UND VON BH_4^- - IONEN STABILISIERT (BÖTTGER NACH [149, S. 324])	83
ABB. 28: SELBST HERGESTELLTE AGNPs IM ZEITLICHEN VERGLEICH. LINKS STEHEND FRISCH HERGESTELLT, RECHTS IN EINER KÜVETTE NACH DREI TAGEN (BÖTTGER)	84
ABB. 29: UV-VIS ABSORPTION DER FRISCH ANGESETZTEN AGNPs-LÖSUNG (MESSBEREICH VON 330 - 600 NM)	85
ABB. 30: UV-VIS-SPEKTREN ZWEIER KOMMERZIELL ERWORBENER AGNP-LÖSUNGEN (GRÖÖE: 10 NM), DIE ZU UNTERSCHIEDLICHEN ZEITPUNKTEN GEKAUFT WURDEN	86
ABB. 31: TEM-AUFNAHME DER SELBST HERGESTELLTEN AGNPs	87
ABB. 32: GRÖÖENHISTOGRAMM DER SELBST HERGESTELLTEN AGNPs AUS DER TEM-AUFNAHME (S. ABB. 31)	88
ABB. 33: XRD DER SELBST HERGESTELLEN AGNPs AND DESSEN REFERENZ FÜR FCC-AG. DIE 111-REFLEXION WURDE HIER MIT ZWEI GAUß-KURVEN GEFITTET (GRÜNE KURVEN), DESSEN GESAMTERGEBNIS IST ALS ROTE KURVE DARGESTELLT	89
ABB. 34: TRFA-SPEKTRUM AGNPs IN GESÄTTIGTER Hg-ATMOSPHERE (EXPOSITIONSZEIT 2 STUNDEN, MESSZEIT 500 s)	90
ABB. 35: UNGEWASCHENE AGNPs LINKS (5-FACHE VERGRÖÖBERUNG) UND GEWASCHENE AGNPs RECHTS (5-FACHE VERGRÖÖBERUNG) – AUFNAHME MIT EINEM LICHTMIKROSKOP; ES HANDELT SICH UM UNTERSCHIEDLICHE TROPFEN UND JEWEILS AUF QUARZPROBENTRÄGERN.....	92
ABB. 36: UNGEWASCHENE AGNPs VOR (LINKS) UND NACH (RECHTS) 24 H AMALGAMIERUNG IN GESÄTTIGTER QUECKSILBERATMOSPHERE	93
ABB. 37: AUFNAHME VON Hg AUF AGNPs IN EINER GESÄTTIGTEN QUECKSILBERATMOSPHERE, EXPOSITIONSZEITEN LIEGEN ZWISCHEN 1 - 168 STUNDEN (MESSZEIT 500 s)	95
ABB. 38: KINETISCHE STUDIE KOMMERZIELLER AGNPs (10 μ L).....	97
ABB. 39: KINETISCHE STUDIE KOMMERZIELLER AGNPs (20 μ L).....	99
ABB. 40: DER VERLUST VON QUECKSILBER IN ABHÄNGIGKEIT ZU DER ZEIT UND DER TEMPERATUR	102
ABB. 41: CROSS-KONTAMINATION ZWISCHEN KONTAMINIERTEN UND NICHT-KONTAMINIERTEN PROBENTRÄGERN (LINKE Y-ACHSE FÜR Hg-KONTAMINIERTE PROBEN; RECHTE Y-ACHSE FÜR NICHT-KONTAMINIERTE AGNPs, WELCHE DAS QUECKSILBER VON DER KONTAMINIERTEN PROBE AUFNEHMEN)	104
ABB. 42: MESSPUNKTE DURCH DREHUNG IM UHRZEIGERSINN (DIE ZAHLEN DEUTEN DIE POSITION AN, WELCHE NACH DER DREHUNG IM PROBENSCHLITTEN OBEN LIEGT).....	107
ABB. 43: #82 - VERLUST AN Hg MIT DREHUNG (ABSOLUT-WERTE IN ng).....	108
ABB. 44: #82 - VERLUST AN Hg MIT DREHUNG (VERHÄLTNIS Hg/Ag).....	110
ABB. 45: MIKRO-RFA-AUFNAHME DER AGNPs VERMISCHT MIT EINEM SAUREN GA-STD (PROBE A0830-1200). DAS DEN AGNPs ENTSPRECHENDE DIFFRAKTIONSSIGNAL IST IN DIESER ABBILDUNG DURCH DIE FARBSKALA DARGESTELLT	115

ABB. 46: AUFNAHME DER PROBE A0830-1200 MIT HILFE EINES LICHTMIKROSKOPES NACH GLEICHER AUSRICHTUNG, WIE IN ABB. 45	116
ABB. 47: 3-DIMENSIONALE AUFNAHME MIT HILFE EINES LICHTMIKROSKOPES DER DIFFRAKTION, WELCHE IN ABB. 45 ROT MARKIERT IST. DIE ERHÖHTE STRUKTUR IST DEUTLICH ZU ERKENNEN	117
ABB. 48: LICHTMIKROSKOPISCHE AUFNAHME VON AGNPs (LINKS) UND AGNPs + 3 % HNO ₃ (RECHTS).....	118
ABB. 49: AUFNAHMEN MIT HILFE EINES LICHTMIKROSKOPES VON MO (LINKS, PROBE A1004-1730) UND Cr(IV) (RECHTS, PROBE AGNPs_LEFT_092716) ALS ISTD	120
ABB. 50: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER BEREICHE, WELCHE FÜR DIE INTEGRATION DER MIKRO-RFA-ERGEBNISSE AUSGEWÄHLT UND VERWENDET WURDEN.....	121
ABB. 51: MIKRO-RFA-AUFNAHMEN ZUR VERTEILUNG DER ELEMENTE: DIE ERSTE SPALTE ZEIGT DIE AG L-LINIE, DIE ZWEITE SPALTE STELLT DIE VERTEILUNG DER ISTD DAR, SOWIE DIE DRITTE SPALTE ZEIGT EIN RGB-BILD DIESER BEIDEN ELEMENTE - DIE SKALEN SIND IMMER IN COUNTS ANGEGEBEN.....	122
ABB. 52: AGNPs MIT Cr(IV) NACH DER MIKRO-RFA-AUFNAHME AUSGESCHNITTEN UND AUF EINEM QUARZPROBENTRÄGER (∅ = 30 MM) PLATZIERT (PROBE A1005-1715).....	123
ABB. 53: EXTERNE KALIBRIERUNG (AG), ARBEITSBEREICH 0,555-2 NG.....	129
ABB. 54: EXTERNE KALIBRIERUNG (AG), ARBEITSBEREICH 100-500 NG.....	130
ABB. 55: EXTERNE KALIBRIERUNG (HG), ARBEITSBEREICH 0,05-1 NG.....	133
ABB. 56: ERGEBNISSE UND FEHLER DER QUANTIFIZIERUNG NACH ZUGABE DEFINIERTER VOLUMINA GESÄTTIGTER QUECKSILBERATMOSPHERE (5 - 500 ML) IN 11 L GROÙE KUNSTSTOFFBOX	135
ABB. 57: AUSSCHNITT DER ERSTEN VIER PUNKTE AUS ABB. 51 ZUR BESSEREN QUANTIFIZIERUNG UNTER REALBEDINGUNGEN, DER MAK-WERT (0,02 MG/M ³) IST ALS ROTE LINIE VERZEICHNET.....	137
ABB. 58: QUANTIFIZIERUNG IM HANDSCHUHBEUTEL (ZUGABE VON 50 - 1000 ML GESÄTTIGTE HG-ATMOSPHERE) MIT SELBST HERGESTELLTEN AGNPs; HIER EIN VERGLEICH DER ABSOLUT-WERTE (EIN-PUNKT-KALIBRIERUNG) UND DER EXTERNEN KALIBRIERUNG (FÜNF-PUNKT-KALIBRIERUNG)	139
ABB. 59: QUANTIFIZIERUNG IM HANDSCHUHBEUTEL (ZUGABE VON 50 - 1000 ML GESÄTTIGTE HG-ATMOSPHERE) MIT KOMMERZIELL ERWORBENEN AGNPs - HIER DIE BILDUNG DES VERHÄLTNIßES HG/AG, WELCHES DURCH DEN ZUGEgebenEN INTERNEN STANDARD (Cr(IV)) BESTIMMT WURDE	140
ABB. 60: QUANTIFIZIERUNG IM HANDSCHUHBEUTEL (ZUGABE VON 50 - 1000 ML GESÄTTIGTE HG-ATMOSPHERE) MIT KOMMERZIELL ERWORBENEN AGNPs - HIER DIE ERMITTELTE MASSE DES QUECKSILBERS AUF DEM TRÄGER, WELCHE DURCH DEN ZUGEgebenEN INTERNEN STANDARD (Cr(IV)) BESTIMMT WURDE	141
ABB. 61: AMALGAMSPIEGEL UND PRÄPARIERTE AGNPs AUF DEN PROBENTRÄGERN ZUSAMMEN IN DER KUNSTSTOFFBOX.....	150
ABB. 62: SCHEMA EINES KASKADENIMPAKTORS (BÖTTGER, NACH [157]).....	156
ABB. 63: ACRYL-TRÄGER MIT 20 x 0,5 µL-TROPFEN AN SELBST HERGESTELLTEN AGNPs, WENIGE EINZELNE TROPFEN SIND WÄHREND DES EINTROCKNENS ZU EINEM GRÖßEREN TROPFEN FUSIONIERT	157
ABB. 64: WINKELSCAN-SPEKTREN IM VERGLEICH VERSCHIEDENER PROBENARTEN (NACH [108, P. 277])	158

Tabellenverzeichnis

TAB. 1: DAMPFDRUCK UND GESÄTTIGTE ATMOSPHERE VON QUECKSILBER IM VERHÄLTNISS ZUR TEMPERATUR (NACH [10, S. 3678; 14]).....	4
TAB. 2: DURCHSCHNITTLICHE QUECKSILBERKONZENTRATIONEN IN DER ATMOSPHERE IN UNTERSCHIEDLICHEN GEBIETEN (NACH [14, S. 17F.; 40, S. 12F.])	13
TAB. 3: TYPISCHER VERLAUF EINER AKUTEN QUECKSILBERVERBINDUNG (NACH [33, S. 277]).....	17
TAB. 4: AUSWAHL AN HISTORISCHEN UND AKTUELLEN NACHWEISEN VON QUECKSILBER (TEILWEISE IN DER LUFT, TEILWEISE IN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN)	29
TAB. 5: AUFLISTUNG EINER AUSWAHL BISHERIGER ARBEITEN, DIE QUECKSILBER MITTELS DER TRFA ANALYSIERT HABEN.....	38
TAB. 6: ÜBERSICHT ÜBER DIE KONSTANTEN k_i UND ε_i NACH LINIEN GEORDET (NACH [108, S. 24])	48
TAB. 7: VERGLEICH NICHT-GEWASCHENE/GEWASCHENE AGNPS EINER EINZELNEN CHARGE (N=10).....	91
TAB. 8: LAGERUNG VON PROBENTRÄGERN BEI RAUMTEMPERATUR (21 °C) UND DER VERLUST AN QUECKSILBER IN DER ABHÄNGIGKEIT ZUR ZEIT	101
TAB. 9: RELATIVE STANDARDABWEICHUNG UND ABWEICHUNGEN ZUM MITTELWERT VON NACHGEWIESENEN AG-MENGEN (MAX-MIN) MIT HILFE VON GA(KA-LINIE) MIT HILFE DER TRFA	114
TAB. 10: RELATIVE STANDARDABWEICHUNG UND ABWEICHUNGEN ZUM MITTELWERT VON NACHGEWIESENEN AG-MENGEN (MAX-MIN) MIT HILFE VON GA(KA-LINIE), Cr(IV)(KA-LINIE) UND Mo(L-LINIE) ALS INTERNE STANDARDS (TRFA)	119
TAB. 11: RELATIVE STANDARDABWEICHUNGEN IN PROZENT ZU DEN GEMESSENEN MITTELWERTEN DER MASSE DES SILBERS (MIKRO-RFA UND TRFA)	124
TAB. 12: TRFA-ERGEBNIS 2 NG AG-STANDARDLÖSUNG (300 S MESSZEIT).....	127
TAB. 13: TRFA-ERGEBNIS 2 NG Hg-STANDARDLÖSUNG (300 S MESSZEIT).....	127
TAB. 14: 1-PUNKT-KALIBRIERUNG UND 5-PUNKT-KALIBRIERUNG IM VERGLEICH AM BEISPIEL VON ZWEI AGNPS-PROBEN	131
TAB. 15: 1-PUNKT-KALIBRIERUNG UND 5-PUNKT-KALIBRIERUNG IM VERGLEICH AM BEISPIEL VON ZWEI AGNPS-PROBEN, DIE IN EINER DEFINIERTEN QUECKSILBERATMOSPHERE (0,0048 MG/M ³) FÜR 24 STUNDEN AMALGAMIERT WURDEN ...	134
TAB. 16: GESAMMELTE DATEN DER FELDSTUDIE IM DACHGESCHOSS HANS-CHRISTIANSEN-HAUS (HG- MESSUNG_DACHGESCHOSS_24H REAKTIONSZEIT_200617), HIERBEI SIND DIE DATEN NICHT AUF SIGNIFIKANTE STELLEN GERUNDET.....	145
TAB. 17: GESAMMELTE DATEN DER FELDSTUDIE IM ARCHIV DES NATURWISSENSCHAFTLICHEN MUSEUMS FLENSBURG (HG- MESSUNG_LAGERRAUM_24H REAKTIONSZEIT_270617), HIERBEI SIND DIE DATEN NICHT AUF SIGNIFIKANTE STELLEN GERUNDET	148
TAB. 18: GESAMMELTE DATEN DER FELDSTUDIE IM ARCHIV DES NATURWISSENSCHAFTLICHEN MUSEUMS FLENSBURG ZUR UNTERSUCHUNG DER AMALGAMSPIEGEL (HG-MESSUNG_SPIEGEL_24H REAKTIONSZEIT_270617), HIERBEI SIND DIE DATEN NICHT AUF SIGNIFIKANTE STELLEN GERUNDET	151
TAB. 19: QUANTITATIVE UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE DER OBERFLÄCHE VON MUSEUMPRÄPARATEN (FLENSBURG).....	160
TAB. 20: TRFA ERGEBNISSE VON UNGEWASCHENEN UND GEWASCHENEN AGNPS UND DEREN AUFNAHME VON QUECKSILBER IM VERGLEICH.....	B

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AFS	Atomfluoreszenzspektrometrie
AgNPs	Silbernanopartikel
AGW	Arbeitsplatzgrenzwert
CV-AAS	Kaltdampf-Atomabsorptionsspektroskopie (englisch: cold vapour atomic absorption spectroscopy)
DMSA	Dimercaptobernsteinsäure
EDA	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (englisch: EDX, Energy Dispersive X-ray spectroscopy)
EDRFA	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
ETAAS	Elektrothermische-AAS
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma-Mass spectrometry (deutsch: Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
ICP-OES	Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (deutsch: optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas)
ISTD	Interner Standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k.A.	Keine Angabe
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
Mikro-RFA	Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse
REM	Rasterelektronenmikroskop (englisch: SEM, Scanning electron microscope)

REXES	Radioisotope excited X-ray energy spectrometry (deutsch: Radioisotop-angeregte Röntgenspektrometrie)
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
rpm	Rounds per minute (Runden pro Minute)
SDD	Siliziumdriftdetektor(en)
STD	Standard
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TRFA	Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse
UV-VIS	ultraviolett-visible (deutsch: ultraviolettes und sichtbares Licht)
WDXRF	Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzspektrometer (engl.: Wavelength Disperse X-ray Fluorescence Spectrometer)
WHO	World Health Organization (Weltgesundheitsorganisation)
XANES	Nahkantenröntgenabsorptionsspektrometrie
XAS	X-ray absorption spectroscopy (deutsch: Röntgenabsorptionsspektroskopie)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (deutsch: Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
XRD	X-ray diffraction (deutsch: Röntgendiffraktion)

Zusammenfassung

Die Salze von Quecksilber und Arsen wurden früher häufig verwendet, um Ausstellungsstücke, Exponate, Herbarien und Gemälde vor Schäden zu schützen. Zumeist wurde für die Konservierung HgCl_2 verwendet. Im Laufe der Zeit wird dieses Salz jedoch durch bakterielle Aktivitäten zu Hg^0 reduziert und wird im gasförmigen Zustand abgegeben. Quecksilber ist im gasförmigen Zustand sehr giftig für den Menschen, daher müssen in Archiven und Museen entsprechende Kontrollen durchgeführt werden, um Mitarbeiter und Besucher nicht zu gefährden. Mehrere Arbeitsgruppen haben Quecksilber in der Luft und im Staub nachgewiesen. Ziel dieser Arbeit ist eine effiziente, mikroanalytische Methode für die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA) zu entwickeln, die keinen zusätzlichen Aufbau benötigt und in vielen Laboren bereits zur Verfügung steht. Eine Anreicherung des Quecksilbers erfolgt mittels Silbernanopartikeln (AgNPs). In einem Teil der Arbeit werden Analysen von selbst hergestellten und erworbenen AgNPs vorgestellt. Geringe Größen der Nanopartikel wirken sich positiv auf die Menge an gesammeltem Quecksilber aus. Die Größenbestimmung mittels UV-Vis ergaben eine Größe von 4 - 7 nm. Hinzu kamen weitere Größenbestimmung mittels TEM (8 ± 4 nm) und XRD (13 - 39 nm). Letztere zeigten, dass neben kleinen Partikeln auch größere Partikel in der Suspension vorhanden sind. Es zeigten sich große Vorteile, dass die Proben Träger vor der Quecksilber-Exposition gewaschen werden. Auf gewaschenen Proben Trägern amalgamierten 60% mehr Quecksilber, als auf den Ungewaschenen. Neben den selbst hergestellten AgNPs sind kommerzielle AgNPs (10 nm und 100 nm) eingesetzt worden. Hier zeigte sich erneut, dass die Größe der Nanopartikel einen entscheidenden Einfluss auf die Quecksilberaufnahme hat. Die 10 nm AgNPs haben im Vergleich zu den 100 nm 6,9-mal mehr Quecksilber aufgenommen. Mittels eines internen Ga-Standards (gelöst in HNO_3) sollte eine Quantifizierung erfolgen, jedoch bilden sich bei Absenkung des pH-Wertes Silberkristalle, welche eine Amalgamierung erschweren. Alternativ wurden weitere interne Standards untersucht, welche einen neutralen oder basischen pH-Wert aufweisen. Mikro-RFA-Untersuchungen ergaben, dass bei einem Cr(IV)-Standard keine homogene Verteilung gegeben ist, allerdings zeigten TRFA-Untersuchungen trotzdem eine gute Eignung. Die Quantifizierung erfolgte über eine Kalibrierung mit Hg-Konzentrationen, die in einem Kontrollraum hergestellt wurden, sodass die Methode in einer Feldstudie getestet werden konnte. Mittels der entwickelten Methode konnte in mehreren belasteten Räumen Quecksilber nachgewiesen werden, z.B. auf einem Dachboden $0,0014 \text{ mg/m}^3$ (Standardabweichung: $0,0025 \text{ mg/m}^3$).

A Theorieteil

1 Einleitung und Vorstellung der Ziele dieser Forschung

In den heutigen Museen und dessen Archiven lagern so manche Schätze der Menschheit. Seien es Erbstücke vergangener Kulturen, Kunstgemälde, die Anatomie des Menschen oder (längst ausgestorbene) präparierte Tiere, und noch vieles mehr. Dennoch haben die Museen mit diesem Erbe häufig zu kämpfen. Die Erhaltung der Qualität des Ausstellungsstückes muss um jeden Preis erzielt werden. Dazu werden in der heutigen modernen Zeit große Anlagen eingebaut, um u.a. die Luftfeuchtigkeit zu regulieren. Hinzu kommen noch die Schattenseiten der Vergangenheit, die zum Großteil gesundheitliche Gefahren bergen könnten. Vor allem Ende des 19. Jahrhunderts und im 20. Jahrhundert bis in die späten 1970er-Jahre erfolgten Konservierungsmaßnahmen, die bis heute die Präparate innehaben. Die technischen Möglichkeiten einer dauerhaften Kühlung waren vor knapp 100 Jahren noch undenkbar, bzw. einfach nicht möglich. Deshalb wurden die Schätze zum Großteil mit Arsen- oder Quecksilbersalzen behandelt, was Käfer, Bakterien, Milben und alle anderen Schädlinge abtötete und für lange Zeit dem Verfall vorbeugte (siehe vor allem [1]).

Aufgrund von bakterieller Arbeit und Photoreduktion wird jedoch das Quecksilber reduziert und tritt als atomares gasförmiges Quecksilber (siehe hierzu [2; 3; 4]) aus. Dies belastet sehr schnell geschlossene und unbelüftete Räume und kann zu einer Gefahr für die Besucher aber auch vor allem für die Angestellten werden. Viele Museen werden inzwischen von Fördervereinen unterstützt, da regelmäßige Ausgaben und Renovierungsarbeiten schnell eine kleine Finanznot auslösen könnten. Somit sind häufig moderne Lüftungsanlage finanziell nicht möglich. Durch die älteren Exponate, die nicht nur wertvoll aufgrund des Alters sind, kann dementsprechend ein Museum mit Quecksilber belastet sein. Um Besucher und vor allem die Angestellten nicht zu gefährden, werden in den meisten Museen regelmäßig Luftanalysen von externen Firmen durchgeführt.

Das soeben beschriebene Problem der Quecksilberbelastung in der Umgebungsluft, liefert die Motivation für die folgende Arbeit. Neben Museen sind ebenfalls möglicherweise Herbarien belastet [5], aber auch die Mitarbeiter in älteren Laboren haben mit dem sorglosen Umgang mit Quecksilber in der Vergangenheit zu kämpfen. Daher soll eine Methode

Einleitung und Vorstellung der Ziele dieser Forschung

entwickelt werden, die mit Hilfe der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA), Quecksilber in der Umgebungsluft nachweisen kann und anschließend die Konzentration in dem Raum quantifiziert. Diese Methode ist gewählt worden, da hierfür kein zusätzlicher Aufbau benötigt wird und in vielen Laboren zur Verfügung steht. Mehrere Arbeitsgruppen arbeiten mit anderen Geräten, die nur auf die Quecksilberdetektion spezialisiert sind. Mit handelsüblichen Laborchemikalien kann somit jedes Labor, welches ein entsprechendes TRFA-Gerät zur Verfügung hat, innerhalb kürzester Zeit und mit wenig Kostenaufwand, gasförmiges Quecksilber detektieren. Eine Arbeitsgruppe um ROMERO et al. widmete sich bereits einer Nachweismethode, mit der Quecksilber aus wässrigen Proben auf Silbernanopartikel amalgamiert und anschließend mittels TRFA nachgewiesen und quantifiziert werden kann. Diese Arbeit dient mit den Silbernanopartikeln als Vorbild und setzt eine Grundlage dieser vorliegenden Forschung.

2 Ausgangslage – Quecksilber als (giftiges) Element

Zunächst wird das Quecksilber beschrieben, welches der zentrale Untersuchungsgegenstand dieser Forschungsarbeit ist. In diesem Kapitel werden Fakten zu dem Element genannt, welche sich aufgrund der Fülle nur auf die wesentlichen Gegenstände beschränken, die für die vorliegende Untersuchung wichtig sind, gefolgt von der Geschichte des Quecksilbers, der Verteilung in der Atmosphäre und dessen allgemeine Giftigkeit (des elementaren Quecksilbers und dessen anorganischen Verbindungen) für den Menschen.

2.1 Definition, Beschreibung und Eigenschaften

Quecksilber (lat. Hydrargyrum; zusammengesetzt aus den griechischen Bezeichnungen *hydro* für flüssig und *argyron* für Silber, also flüssiges Silber) ist ein bei Raumtemperatur flüssiges Metall und besitzt einen silbrig-weißen Glanz. Im Periodensystem der Elemente ist Quecksilber mit dem Elementsymbol *Hg* versehen und zählt zu den Schwermetallen (Metalle mit einer höheren Dichte als 5 g/cm^3 [6]). Man findet es in der II. Nebengruppe, der Zinkgruppe nach der neueren Ordnung in der 12. Gruppe des Periodensystems. Die Ordnungszahl dieses Elements ist 80 und die Atommasse liegt bei 200,59 u [7, S. 132; 8].

Das flüssige Metall kommt in 34 Isotopen vor, davon sind insgesamt sieben natürlich [9, S. 353]. Der Schmelzpunkt liegt bei $-38,84 \text{ °C}$, die Siedetemperatur hingegen bei $356,95 \text{ °C}$ [7, S. 132]. Die Dichte beträgt $13,546 \text{ g/cm}^3$ (bei 20 °C) [10, S. 3678]. Die Elektronenkonfiguration ist mit $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ gegeben [11, S. 43]. Dass Quecksilber innerhalb der eben genannten Temperaturpunkte in flüssiger Form vorkommt, lässt sich dadurch erklären, dass die s-Orbitale im Vergleich zu anderen Elementen kleiner sind und von daher nicht mehr optimal zusammen „passen“, sodass die Bindungskräfte nicht bestmöglich wirken können. Somit kann der feste Zustand bei Raumtemperatur nicht erreicht werden [9, S. 136]. Das Element Quecksilber verhält sich wie ein Edelmetall, da z.B. in einem reinen Zustand keine Oxidation mit Sauerstoff stattfindet. Eine hohe Luftfeuchtigkeit beeinflusst jedoch eine Reaktion mit Sauerstoff. Liegt jedoch das Element im unreinen Zustand vor, dann bildet sich eine dünne Oxidschicht [12, S. 132]. Oxide können in den Oxidationsstufen +1 und +2 vorkommen, wie auch andere Verbindungen des Quecksilbers. Eine Ausnahme bilden hier die festen Alkalimetall-Quecksilberverbindungen, bei denen Quecksilber in einer negativen Oxidationsstufe vorliegt [10, S. 3678]. Quecksilber reagiert mit verschiedenen Metallen zu Legierungen und sie bilden s.g. Amalgame. Diese können je nach ihrer Zusammensetzung unterschiedliche Zustände aufweisen: flüssig,

Ausgangslage – Quecksilber als (giftiges) Element

dickflüssig oder auch fest [10, S. 3678]. Eine Ausnahme bildet das Element Eisen, welches in Quecksilber unlöslich ist. Indem Behältnisse aus Eisen für die Aufbewahrung und Lagerung von Quecksilber gefertigt sind, nutzt man den Vorteil der Unlöslichkeit [10, S. 3678]. In der Gasphase liegt das Quecksilber in atomarer Form vor [13, S. 1238; 12, S. 253, 269, 290] und verdampft bereits bei Zimmertemperatur [9, S. 353]. Dies liegt vor allem an dem hohen Dampfdruck, der sich mit schon leicht steigender Temperatur stark erhöht. Eine gesättigte Quecksilber-Atmosphäre enthält bei 20 °C in 1 m³ insgesamt 13,6 mg gasförmiges Quecksilber. Mit der Erhöhung der Temperatur auf 30 °C verdoppelt sich bereits die Konzentration auf insgesamt 29,6 mg/m³ (siehe Tab. 1). Der auffällige, exponentielle Anstieg im Verhältnis zur Temperatur ist in Abb. 1 graphisch dargestellt.

Tab. 1: Dampfdruck und gesättigte Atmosphäre von Quecksilber im Verhältnis zur Temperatur (nach [10, S. 3678; 14])

Temperatur (in °C)	Dampfdruck (in Pa)	Konzentration von Hg in gesättigter Atmosphäre (in mg/m ³)
20	0.170	13.6
24		18 [14]
25	0.246	
30	0.391	29.6
40	0.81	62.7
50	1.69	126

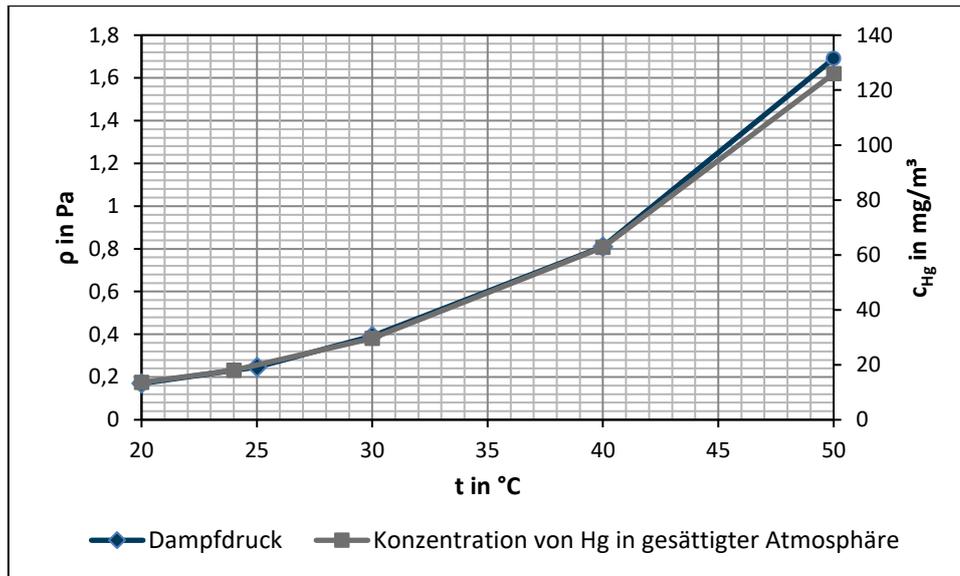


Abb. 1: Dampfdruck und Konzentration von Hg in gesättigter Atmosphäre in Abhängigkeit zur Temperatur (nach [10, S. 3678; 14])

Gediegen ist Quecksilber selten auffindbar. Dabei handelt es sich meist um kleine, flüssige Quellen des Metalls, welche im Gestein eingeschlossen sind. Zum Großteil liegt das Metall in schwefelhaltigen Verbindungen vor, wie z.B. Zinnober (HgS) oder Levingstonit (Hg[Sb₄S₇]) [9, S. 118; 15, S. 1765]. Weitere Hg-Mineralien sind u.a. Coloradoit (HgTe) und Coccinit (Hg₂I₂), welche sehr selten auffindbar sind und somit für eine technische Verarbeitung keine Rolle spielen [10, S. 3680]. Gelegentlich ist Quecksilber auch in Form eines Silberamalgams in Erzen zu finden [16, S. 528]. Mit insgesamt etwa 10⁻⁵% Gesamtanteil ist Quecksilber mit seinen Verbindungen am Aufbau der Erdkruste beteiligt [17, S. 23].

2.2 Geschichte und Verwendung des Quecksilbers

Quecksilber zählt zu den sieben Elementen, die bereits seit der Antike bekannt sind. Ebenso war die Eigenschaft bekannt, dass sich Amalgame bilden, auch wenn der Name dieser Legierungen noch nicht gebräuchlich war. Namenstechnisch fand sich eine Zuordnung zu dem Planeten Merkur bzw. dem römischen Handelsgott – hier besteht noch bis heute eine Verbindung in vielen Sprachen (z.B. im Englischen als *mercury* bezeichnet) [9, S. 353; 10, S. 3680].

Die Alchemisten glaubten daran, dass alle Stoffe eine Zusammensetzung aus meist zwei der insgesamt vier bekannten Elemente der Antike (Feuer, Wasser, Luft und Erde) darstellen.

Ausgangslage – Quecksilber als (giftiges) Element

Hierbei gab es die Vermutung, dass das Quecksilber eine Zusammensetzung aus den Elementen Erde und Wasser darstellt. Im Gegensatz zum Schwefel, welches das männliche Prinzip charakterisiert, ist das Quecksilber das weibliche Prinzip und somit die Mutter aller anderen Metalle. Auch das für diese Forschung wichtige HgCl_2 – auch *Sublimat* genannt – war bereits im 5. Jahrhundert bekannt (Verwendung und Probleme werden in dem Kapitel 3.1.1 behandelt). Mit Hilfe von elementarem Quecksilber, Kochsalz und dem für die Alchemie sehr bedeutendem Vitriol (Kupfersulfat) konnte das Sublimat hergestellt werden. Erst im 16. Jahrhundert wurde das *Kalomel* (zusammengesetzt aus den griechischen Wörtern *kalós* = schön und *mélas* = schwarz, da sich der Stoff bei Übergießen mit Ammoniak schwarz färbt [18]; Summenformel des Kalomels: Hg_2Cl_2) bekannt, welches sicherlich in dem Herstellungsprozess des Sublimats entstanden sein könnte [17, S. 23].

Die Gewinnung des Quecksilbers aus Erzen erfuhr im Laufe der Jahrhunderte weitere Optimierungen. Das Zinnobererz wurde am häufigsten verwendet, da dieses Mineral vielfach zu finden ist [10, S. 3680]. Durch Destillation und Destillierhauben konnte das flüssige Metall aus dem Zinnober gewonnen werden [12, S. 11f.]. Die flüssige Eigenschaft des Metalls faszinierte viele Menschen. Aristokraten und Kalifen im Orient leisteten sich große Attraktionen mit Quecksilber. 1000 n. Chr. besaßen die Kalifen von Kairo, Cordoba und Bagdad Becken und Teiche, welche mit dem flüssigen Metall gefüllt waren [9, S. 118; 17, S. 23]. In China und Griechenland war allerdings bereits in der Antike die Giftigkeit des Elementes bekannt und es fand nur selten bis gar keine Verwendung [12, S. 17]. Dennoch berichtet Paracelsus zu Beginn der Neuzeit davon, dass er Quecksilber in seinen Arzneien verwendete. Dort vermengte er eine Salbe mit dem elementaren Quecksilber und Quecksilberoxid – Gebrauch fand diese Salbe in der Bekämpfung der Syphilis [10, S. 3681].

Ab dem 15./16. Jahrhundert wurde Quecksilber zur Spiegelherstellung verwendet. Das s.g. Amalgamverfahren¹, welches seinen Ursprung in Venedig hat, war weit verbreitet. Eine schon vorgefertigte, flache Glastafel wurde mit einer Zinnamalgamschicht überzogen. Diese Glastafel wurde auf einen vorbereiteten Belegtisch gelegt. Dieser bestand aus einer Marmorplatte, welche in einen holzförmigen Kasten eingelassen war. An den Rändern waren jeweils Rillen zur Abgrenzung eingelassen. Durch bewegliche Scharniere bestand die Möglichkeit, den Tisch zu kippen. Eine Zinnfolie, welche zumeist durch mechanische Arbeit ganz dünn gewalzt werden musste, bildet die Grundlage des Spiegels. Auf dem Belegtisch

¹ An dieser Stelle ist nicht das Amalgamverfahren der Chlor-Alkali-Elektrolyse gemeint.

Ausgangslage – Quecksilber als (giftiges) Element

aufgelegt, flutete der Spiegelbeleger den Kasten ca. 2-3 mm mit Quecksilber und verteilte dies vollständig. Auf der Oberfläche der Zinnfolie bildete sich folglich das Zinnamalgalam, welches vorsichtig auf die Glastafel geschoben wird. Mit dem Beschweren des Glases konnten alle Reste des übrigen Quecksilbers herausgepresst und durch die oben erwähnte Option der Schräglage direkt abgelassen werden [19, S. 198]. Das Quecksilber war anschließend auf dieser angefertigten Oberfläche gleichmäßig verteilt [20, S. 186]. In Abb. 2 ist ein historischer Belegtisch zu sehen. Erkennbar sind vor allem die Rillen an den Seiten des Tisches, durch die das Quecksilber wieder abfließen konnte.

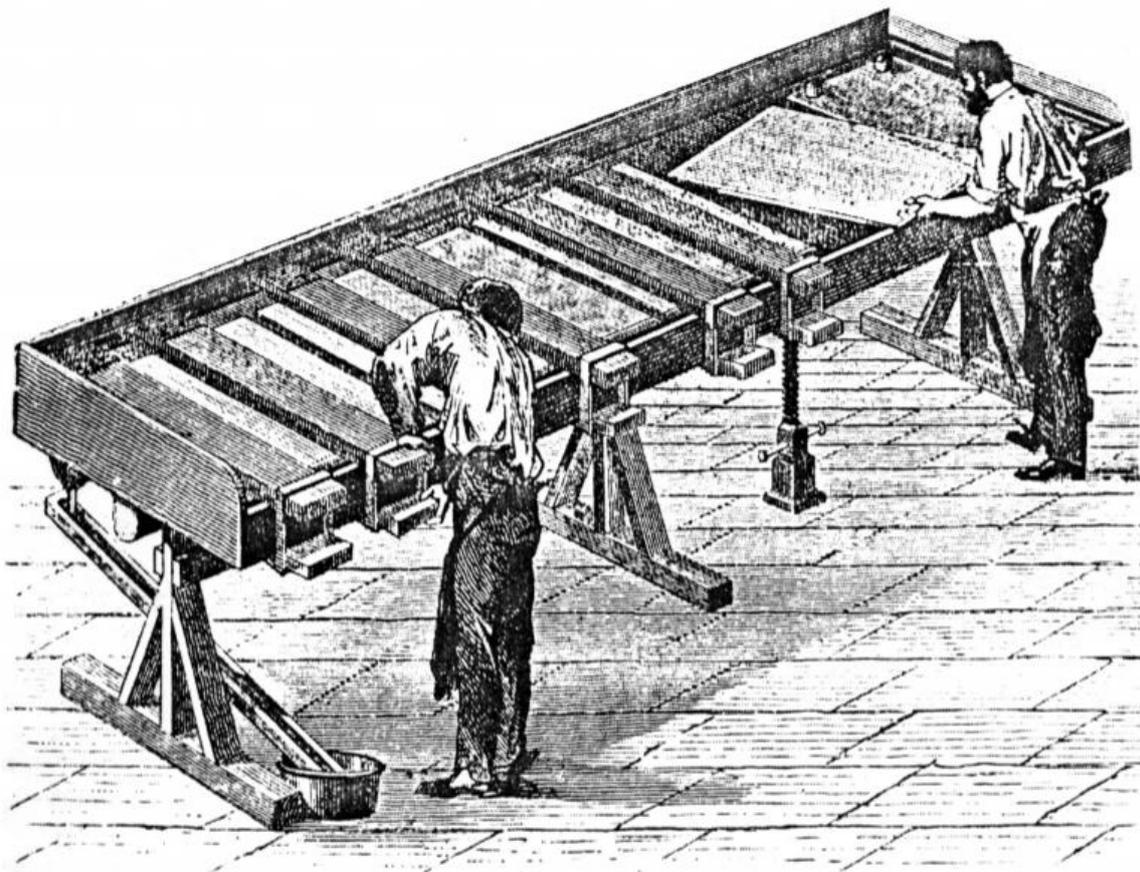


Abb. 2: Ein historischer Spiegelbelegetisch [21], Abbildung ist freundlicherweise vom Liebig-Museum zur Verfügung gestellt worden.

„Ein Hg-Tröpfchen bleibt auf Sn-Folie einige Sekunden liegen, bildet sich dann zu einer flachen Kuppe aus und diffundiert sehr schnell über die Sn-Oberfläche“ [20, S. 186].

Es wird geschätzt, dass in solchen alten Werkstätten, während die Spiegel gefertigt wurden, sehr hohe Konzentrationen an Quecksilber in der Luft von bis zu $0,7 \text{ mg/m}^3$ hätten nachgewiesen werden können [22, S. 391 ff.]. Der Dampfdruck des Zinnamalgalams beträgt bei 50 % Quecksilber und 324 °C insgesamt $91,99 \text{ Pa}$ [20, S. 200]. Wie in Kapitel 2.4

dargestellt, erkrankten viele Spiegelbeleger an der typischen Berufskrankheit – der Quecksilbervergiftung. Im Jahr 1888 erfolgte eine Untersuchung im Auftrag von Politikern, inwiefern sich die Arbeitsbedingungen auf die Gesundheit der Arbeiter auswirkt und wie das Quecksilber sich in allen Formen bemerkbar macht und den Körper beeinflusst. Bruno Schoenlank (1859-1901), sozialdemokratischer Politiker, schildert dies wie folgt [19, S. 199]:

„Schon beim Eintritt legt sich dir das überall umherstäubende Quecksilber auf die Zunge, du verspürst bald einen widerlichen metallischen Geschmack im Munde und sehnst dich hinaus in die frische Luft. Wo du gehst und stehst, wohin du blickst, wo du athmest (sic!) in diesem Raume, Quecksilber. Quecksilber in flüssiger Gestalt, wie es silbern schimmernd die Holzschüsseln füllt, aus denen es zum Uebergießen (sic!) der Glastafeln geschöpft und gegossen wird. Quecksilber fließt auf dem Belegisch in die Rinnen [...]. Nach allen Seiten spritzen und rollen die Quecksilberkügelchen, sich theilend (sic!) und vermehrend, [...] sie verkriechen sich in vielen Ritzen und Fugen des bretternen Fussbodens, der schlecht gefugt ist, und in ein treffliches Versteck für die zahllosen kleinen Quecksilberpartikelchen [...]. Du findest Quecksilber in Luftform. Es verdunstet ja schon bei gewöhnlicher Temperatur, und seine Dämpfe erfüllen das ganze Zimmer mit Myriaden und Quecksilberstaubatomen. Die Arbeiter athmen (sic!) es ein, es dringt in die Poren der Haut, es setzt sich in die Falten der Kleider, der Wäsche; in Substanzform dringt es in die Haut, besonders der Hände, es wird verschluckt. Der ganze Körper ist einem Quecksilberdampfbade ausgesetzt“ (aus [19, S. 199], nach [23, S. 135-137]).

Neben den problematischen Arbeitsbedingungen gab es aufgrund des Abdampfens des Quecksilbers Probleme mit der Langlebigkeit der Spiegel. Daher werden die Spiegel nach vielen Jahren blind [16, S. 530].

Dies alles änderte sich mit den Experimenten von Justus LIEBIG (1803 – 1873), welcher mit seinen Veröffentlichungen im Jahr 1835 in den *Annalen der Chemie und Pharmacie* den Grundstein für die moderne Spiegelherstellung legte. Eine Nassversilberung konnte Liebig bereits in seiner ersten Veröffentlichung zur Entdeckung und den Eigenschaften der Aldehyde beschreiben, empfand dies aber vorerst nur als einen sehr einfach durchführbaren Nachweis der Aldehyde [19, S. 191; 24, S. 140f.], indem „die Gegenwart auch der kleinsten Mengen von Aldehyd in Flüssigkeiten, in denen man ihn vermuthet (sic!), nachzuweisen“ [24, S. 141] ist. In einem Brief an Berzelius, mit welchem ein enger Briefkontakt bestand, beschrieb Liebig die Namensgebung der Aldehyde: „Da es hier durch eine **Dehydrogenation** von **Alkohol** entsteht, so habe ich davon seinen Namen entlehnt“ [25, S. 102]. Weiter beschreibt Liebig seine Beobachtungen der neu entdeckten Stoffklasse: „Eine andere

Haupteigenschaft des Aldehyds und seiner Ammoniakverbindung ist, dass es salpetersaures Silberoxid leicht bei gelinder Wärme und ohne Aufbrausen zu Metall reduziert (sic!). Diese Erscheinung ist sehr artig, denn das Silber bekleidet, indem sich durchaus kein Gas hierbei entwickelt, das Glas mit einem spiegelblanken Silberüberzug“ [25, S. 102f.]. Der Engländer Thomas Dayton entwickelte ebendiese Herstellungsweise der Nassversilberung im Jahre 1843 weiter und ließ sich diese patentieren. Einer der Vorteile sind natürlich die verbesserten Arbeitsbedingungen für die Spiegelbeleger. Zusätzlich können nun nicht nur ebene Spiegel belegt werden, sondern auch gekrümmte Spiegel, was bei der Amalgamierung nur eingeschränkt möglich war. Der Beginn der Produktion von kommerziellen Spiegeln nach dieser Methode hat im Jahr 1856 begonnen [19, S. 191-200; 26]. In Fürth setzte sich damals der Leiter der Spiegelfabrik mit Liebig in Verbindung und bat um Hilfe bei dem völlig ungefährlichen Nassversilberungsverfahren – dem kam Liebig nach und förderte mit Hilfe des Fonds der Technischen Commission der Bayerischen Akademie der Wissenschaften weitere Möglichkeiten zur Weiterentwicklung seiner ursprünglichen Versilberung [15, S. 1767; 19, S. 203f.]. Das Zeitalter der Quecksilberspiegel war damit in Deutschland und später auch international vorüber.

Weitere Anwendung fand das Quecksilber in vielen weiteren alltäglichen Produkten. Aufgrund der Linearität der Wärmeausdehnung zwischen 0 °C und 100 °C, bot sich an, das flüssige Metall für Thermometer zu nutzen. Zusätzlich fand es Verwendung in Barometern, entsprechend wurde der Druck mit Hilfe des Anstiegs der Quecksilbersäule gemessen. Dabei entspricht 1 Torr gleich 1 mmHg. Der Normalluftdruck von 1013 hPa entspricht 760 Torr. Hinzukommend wurden weitere Messgeräte, wie Manometer und Blutdruckmessgeräte, mit Quecksilber verwendet [10, S. 3680]. Die Produktion dieser Quecksilber enthaltenden Messgeräte, wurde inzwischen großenteils eingestellt. Darüber hinaus ist von der EU beschlossen worden, dass bis 2020 quecksilberhaltige Produkte, für die es eine gleichwertige Alternative gibt, verboten werden sollen. Dazu gehören Batterien, Lampen, aber auch die viel verbreiteten Thermometer und andere Messgeräte [27, S. 37]. Bekannte Vertreter sind aktuell die Energiesparlampen/Quecksilberdampflampen, welche in den Haushalten noch zahlreich vorhanden sind. Auch in der Industrie kam Quecksilber in der Gewinnung von Gold oder Silber aus metallhaltigem Gestein zum Einsatz, sowie in der Chlor-Alkali-Elektrolyse im Amalgam-Verfahren. Darüber hinaus verwendete man Quecksilber unter anderem in Diffusionspumpen, Elektroden, elektrische Relais, Straßenlampen, Pharmazeutika, und fungiziden Quecksilberverbindungen [7, S. 133; 10, S. 3680; 17, S. 24].

Aufgrund der Toxizität ist ein leichter industrieller Rückgang an der Verwendung von Quecksilber zu vermerken [28, S. 135f.], wobei in Deutschland nahezu alle Chlor-Alkali-Elektrolyse-Anlagen auf das Membranverfahren umgestellt sind – lediglich zwei Anlagen, welche Alkoholate herstellen, besitzen eine Ausnahmegenehmigung bis 2027 und müssen danach durch ein anderes Verfahren ersetzt werden [29, S. 1210]. Zusätzlich bekannt ist die Verwendung von Dentalamalgam, welches heute teilweise noch hergestellt und für Zahnfüllungen eingesetzt wird. Diese Verwendung geht aufgrund einer möglichen Gefährdung durch Quecksilber ebenfalls immer weiter zurück [9, S. 118]. Studien haben ergeben, dass die ausgeatmete Luft von Dentalamalgamträgern $9 \cdot 10^{-4} \text{ mg/m}^3$ an Quecksilber beträgt, nach dem Kauen, also einer Belastung der Zähne, jedoch $0,0137 \text{ mg/m}^3$ [30, S. 1668], bzw. $19 \cdot 10^{-4} \text{ mg/m}^3$ (Atemluft ohne Belastung der Zähne) und $0,0082 \text{ mg/m}^3$ (mit Belastung) [31, S. 459 ff.]. Diese Werte sind allerdings immer abhängig von der Qualität der Füllungen [32, S. 169]. Nicht minder ist das Quecksilber im Harn nachweisbar, jedoch liegen diese Messwerte noch unter den Grenzwerten [33, S. 278]. In jüngeren Studien wurde ebenfalls nachgewiesen, dass keine Langzeiteffekte bei Amalgamträgern nachgewiesen werden konnten [34, S. 367, 373; 35, S. 142].

In Pharmazeutika werden Quecksilberverbindungen bis heute noch eingesetzt. Seit den 1930er Jahren setzt man für Impfstoffe vermehrt Thiomersal ein, um für diese einen Schutz vor Bakterien und Pilzen zu generieren. Der Zusatzstoff Thiomersal ist eine organische Quecksilberverbindung, welche insgesamt 49 Gewichtsprozent an dem Schwermetall aufweist. Aufgrund einer Impfung, die den Zusatzstoff Thiomersal enthält, können somit insgesamt $50 \mu\text{g}$ Quecksilber in den menschlichen Körper gelangen. Es wird davon ausgegangen, dass Thiomersal zeitnah in Thiosalicylat und Ethylquecksilber gespalten wird. Besonders bei Schwangeren und Stillenden kann dies somit an den Fötus bzw. das Neugeborene abgegeben werden. Laut einer Stellungnahme der WHO, bei der auf mehrere Studien verwiesen wird, ist kein Verbot von Thiomersal geplant, da keine Hinweise auf eine schädliche Wirkung nachgewiesen werden konnte. Dennoch wird seit den 2000er-Jahren schrittweise auf thiomersalfreie Produkte umgestellt [36, S. 1165ff.; 37, S. 53ff.; 38, S. 526].

2.3 Quecksilber in der Atmosphäre

Aufgrund seines hohen Dampfdruckes liegt das gasförmige Quecksilber auch in der Atmosphäre vor. Dieses hat zum Großteil natürliche Gründe, allerdings ist seit der Zeit der Industrialisierung der anthropogene Teil stark angestiegen.

Die natürliche Emission:

Natürlich vorkommende Quecksilberemissionen sind auf den hohen Dampfdruck des Schwermetalls zurückzuführen, sodass immerzu Quecksilber aus der Erdkruste selbst ausgast. Hinzukommend sind Naturerscheinungen, wie Vulkanausbrüche oder Waldbrände, natürliche Quellen [14, S. 12]. Die natürliche Quecksilberemission liegt weltweit bei ca. 2400 – 4300 Tonnen pro Jahr [39] bzw. 2500 bis zu 283000 Tonnen pro Jahr [40, S. 3], was abhängig von den jährlichen Umständen ist.

Die anthropogene Emission:

Durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe, aber auch durch industrielle Anwendungsgebiete, z.B. der Chlor-Alkali-Elektrolyse, stieg die Emission stärker an. Für den anthropologischen Ausstoß werden weltweit ca. 4500 Tonnen pro Jahr [39] bzw. 2400 – 7000 Tonnen pro Jahr [40, S. 3] geschätzt. Hierbei sind ca. 40 % des weltweit anthropogenen Quecksilberausstoßes auf ost-asiatische Länder zurück zu führen [41, S. 4968].

Die Konzentration in der Atmosphäre ergibt sich aus dem Eintrag und der Deposition von Quecksilber. Es wird dabei in trockene und nasse Deposition unterschieden. Bei der trockenen Deposition haften die einzelnen Atome an Partikeln und fallen langsam zu Boden. Bei der nassen Deposition werden diese durch Niederschlag auf die Erdoberfläche getragen [14, S. 14f.]. „Die bisher vorliegenden Messungen [...] über die Trocken- und Naßdeposition (sic!) von Quecksilber/Quecksilberverbindungen zeigen, daß (sic!) die Trokkendeposition (sic!) nur mit einem Anteil von 10 – 20 % zur Gesamtdeposition beiträgt und daß (sic!) in hochbelasteten Gebieten die Depositionsflüsse fast ausschließlich durch die Naßdeposition (sic!) bestimmt werden“ [14, S. 15].

Ausgangslage – Quecksilber als (giftiges) Element

In Tab. 2 sind aus verschiedenen Studien ermittelte durchschnittliche Quecksilberkonzentrationen in Deutschland und auf offener See aufgelistet. Erwartungsgemäß wurden in ländlichen Gebieten und auf offener See sehr geringe Konzentrationen gemessen. Auffallend ist, dass in der südlichen Hemisphäre die Quecksilberkonzentration deutlich geringer ist als in der Nördlichen. In der Nähe einer chemischen Fabrik hat eine Untersuchung sehr hohe Werte ermittelt (bis zu 890 ng/m³). Allerdings haben sich die Werte 50 m von dieser Fabrik entfernt und im Lee gemessen, also nicht in der Windrichtung liegend, um 73 % abgeschwächt; 500 m entfernt sogar um 91 % des Ausgangswertes [42].

Tab. 2: Durchschnittliche Quecksilberkonzentrationen in der Atmosphäre in unterschiedlichen Gebieten (nach [14, S. 17f.; 40, S. 12f.]

Ort der Messung	Gebietsklassifizierung	Quecksilberkonzentration in ng/m ³	Jahr der Messung	Quelle
Atlantik, Nordhemisphäre	Offene See	2,39 (+/- 0,63)	1990	[40]
Atlantik, Südhemisphäre	Offene See	1,50 (+/- 0,3)	1990	
Deuselbach im Hunsrück (Rheinland-Pfalz)	Ländliches Gebiet (Reinluftgebiet)	2,6 – 4,4	1978	[43]
Wank (Berg in Bayern)	Gebirge	1,73 – 8,99 ²	1990	[40]
Mainz	Ballungsgebiet	9	1987	[43]
Werksgelände einer chemischen Fabrik (Bayern)	Nahbereich	890	1992	[42]
		540	1993	
		720	1994	
50 m im Lee des Werksgeländes		290	1992	
		100	1993	
		190	1994	
500 m im Lee des Werksgeländes		30	1992	
		10	1993	
		10	1994	

² Hier wurden selten die Werte im 1 ng/m³-Bereich gemessen, allerdings auch sehr selten über 5 ng/m³. Eine Systematik der schwankenden Werte ist nicht erkennbar und nicht abhängig zur Jahreszeit. Der minimalste Wert von 1,73 ng/m³ wurde im September 1990 gemessen, wohingegen der Höchstwert im August 1990 mit 8,99 ng/m³ erfasst wurde.

Ausgangslage – Quecksilber als (giftiges) Element

Diese Werte wurden mittels zweier Verfahren gemessen. Im ersten Verfahren wird eine Amalgamierung des gasförmigen Quecksilbers an Gold/Platinwolle genutzt und anschließend mittels der Kaltdampf-AAS (CV-AAS) die Werte bestimmt. Alternativ kann neben Gold- oder Platinwolle ebenfalls ein silberhaltiger Absorber verwendet werden. Dies ist vor allem nützlich bei der Bestimmung des Gehaltes an Quecksilber in der Raumluft [44, S. 751]. Andererseits wird eine weitere Methode angewandt, bei der mehrere Schritte durchlaufen werden müssen. Zunächst wird in einer schwefelsauren Permanganatlösung das Quecksilber oxidiert. Anschließend folgt eine Reduzierung mit Natriumborhydrid-Lösung. Dies ermöglicht eine anschließende Amalgambildung auf einem metallischen Träger, welche daraufhin ebenfalls mittels der AAS nachgewiesen und bestimmt wird. Hier wird jedoch nicht zwischen Hg^0 oder Quecksilberverbindungen unterschieden [14, S. 38; 44, S. 751].

In der Troposphäre wurden die Hintergrundkonzentrationen des Quecksilbers bestimmt. Dies wurde, wie bereits oben beschrieben, mit gold- und silberbedampfter Quarzwolle amalgamiert und anschließend mittels AAS analysiert. Die Hintergrundkonzentrationen liegen in der nördlichen Hemisphäre mit knapp 30 % höher, als ebendiese in der südlichen Hemisphäre [40, S. 5]. Dabei besteht der größte Teil (ca. 95 %) des atmosphärischen Quecksilbers aus elementarem Quecksilber (Hg_0), in wenigen Teilen kommt das Quecksilber in der zweiten Oxidationsform (HgII) vor und in minimalen Spuren in der ersten Oxidationsform (HgI) – diese werden insgesamt zum gasförmigen Quecksilber gezählt (insgesamt ca. 98 %). Weitere übrige Bestandteile des Quecksilbers in der Atmosphäre sind oxidierte Quecksilberverbindungen (ca. 2,5 %), organische Quecksilberverbindungen (0,3 – 1 %) und ca. 1 % partikulär gebundenes Quecksilber [45, S. 2ff.], siehe hierzu Abb. 3. Für die Spezifizierung der jeweiligen Formen des Quecksilbers dient vor allem eine Analyse mittels Atomfluoreszenzspektroskopie (AFS) [46, S. 1246; 47, S. 942ff.].

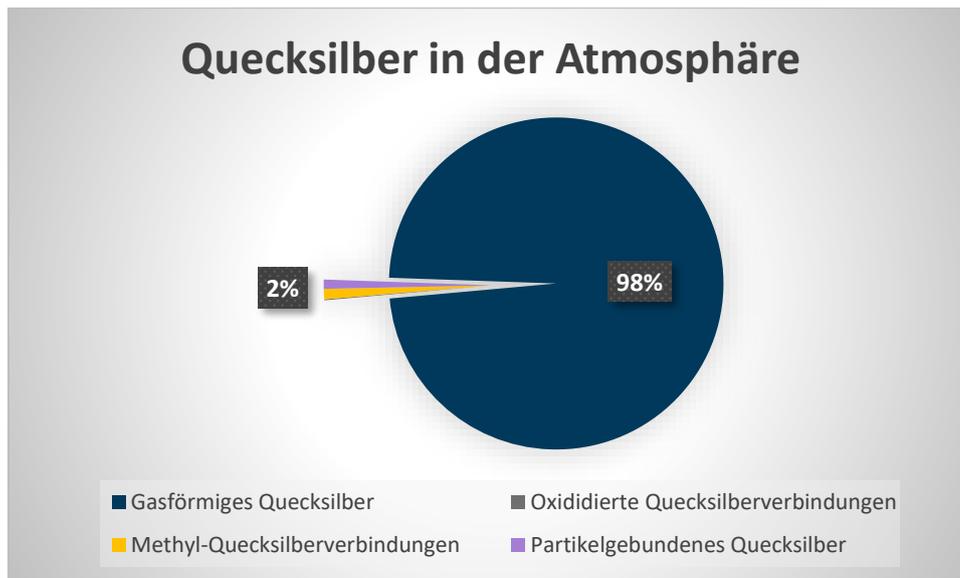


Abb. 3: Quecksilber in der Atmosphäre - 98 % insgesamt liegen als Gas vor (nach [45, S. 2ff.])

Die allgemeine Quecksilberhintergrundkonzentration der nördlichen Hemisphäre ist im Mittel $1,3 - 1,7 \text{ ng/m}^3$, wohingegen sie im Mittel zwischen $1,1 - 1,3 \text{ ng/m}^3$ in der südlichen Hemisphäre liegt [41, S. 4971]. Die weltweit mittlere Konzentration von Quecksilber in der Atmosphäre wurde zu $2 - 4 \text{ ng/m}^3$ bestimmt [14, S. 14f.] und ist auch von der WHO mit diesen Werten bestimmt worden [48, S. 157]. In ländlichen Gebieten ist mit geringerer Belastung zu rechnen. Hier werden ca. 2 ng/m^3 erwartet und in hoch industriellen Bezirken werden 10 ng/m^3 [48, S. 157] bis zu 20 ng/m^3 gemessen [10, S. 3680].

SLEMR et al. haben einen jährlichen globalen Anstieg nachgewiesen. Der natürliche Anstieg ist hier eingeschlossen, jedoch schlussfolgern die Autoren, dass inzwischen der anthropogene Ausstoß überwiegt. Der gesamte Anstieg der globalen Quecksilberkonzentration wird auf ca. 6000 t/Jahr geschätzt. Davon sind nach einer Schätzung von SLEMR et al. $3000 - 6000 \text{ t/Jahr}$ durch den Menschen verursacht [40]. Lindqvist et al. runden dies auf 4500 t/Jahr [49, S. 29] auf. Daher wird geschlussfolgert, dass lediglich 1500 t/Jahr an natürlicher Quecksilberemission zu Grunde liegen.

Zwischenfazit:

Quecksilber in der Atmosphäre kommt in der Natur vor. Man geht von mind. 2 ng/m^3 Luft aus, in industrialisierten Gegenden werden höhere Werte von bis zu 20 ng/m^3 erwartet. Der natürliche und anthropogene Anteil der Quecksilberkonzentration steigt jährlich. Für die Messungen in geschlossenen Räumen sollte daher immer darauf geachtet werden, in welcher Umgebung (ländlich oder industrialisiert) eine Untersuchung durchgeführt wird.

2.4 Quecksilbers als Gefahr für den Menschen

Für den Menschen ist Quecksilber eines der giftigsten Metalle, da es schnell in den menschlichen Organismus eindringen kann. Hierbei stellt das flüssige Metall selbst nicht die größte Gefahr für den Menschen dar. Wie schon in Kapitel 2.1 beschrieben weist das Schwermetall einen hohen Dampfdruck auf (bei 20 °C: 0,170 Pa). Daher füllt sich ein Raum mit offen liegendem/vergoßenen Quecksilber sehr schnell mit selbigen im gasförmigen Zustand. Dieser wird über die Atemwege zu 80 % sofort resorbiert und zu weiteren 80 % direkt an das Blut abgegeben. Mit dem Blutfluss wird das elementare Quecksilber in das Gehirn geleitet und kann Membranen und die sog. „Blut-Hirn-Schranke“ sehr leicht überwinden. Dies ist möglich aufgrund lipophiler Eigenschaften des gasförmigen Quecksilbers [33, S. 276]. Über den Blutkreislauf gelangt das Quecksilber in das Gehirn. Dort kann das Metall durch das Enzym Katalase zu Hg^{2+} oxidiert werden und reichert sich in den Schichten des Gehirns ein. Eine Reduktion gestaltet sich als äußerst langwierig und die Ausscheidung des angereicherten Quecksilbers im Gehirn läuft somit sehr ineffizient ab [10, S. 3678; 33, S. 276]. Die Halbwertszeit der Ausscheidung, welche überwiegend über den Kot und minimal über das Ausatmen geschieht, liegt bei ca. 70 Tagen [33, S. 277]. Aufgrund dieser langen Halbwertszeit besteht die Gefahr der Einlagerung auch schon bei einer sehr geringen Hg-Dampf-Exposition, wenn diese über einen langjährigen Zeitraum stattfindet [10, S. 3678]. Eine (chronische) Vergiftung kann bereits bei täglicher Exposition von insgesamt 0,1 – 1 mg eingeatmetem Quecksilbergas in Erscheinung treten [50, S. 123]. Eine akute Vergiftung, hervorgerufen durch Einatmen einer sehr hohen Konzentration, ergibt die Symptome einer Bronchitis. Mögliche weitere Krankheitsbilder können ebenfalls die Bronchiolitis darstellen. In wenigen Fällen kann durch hohe eingeatmete Quecksilberkonzentrationen sogar eine Lungenentzündung hervorgerufen werden [33, S. 277], die zum Tode führen kann [50, S. 123]. Nachdem das Quecksilber von den Lungen resorbiert wurde, gelangt es ebenfalls über den Blutkreislauf in den Magen-Darm-Trakt, in welchem einige Stunden nach der Aufnahme eine Magen-Darm-Grippe mit blutigem Stuhl die Folge ist [33, S. 277]. Wie bereits weiter oben erwähnt, wird das Quecksilber von Katalase oxidiert – aufgrund dessen ist der anschließende Verlauf der Vergiftung vergleichbar mit der oralen Aufnahme von Quecksilber(II)-salzen, wie z.B. dem in Kapitel 3.1.1 erläuterten Sublimat [33, S. 277]. Häufig wurde diese Chemikalie bei Suizidabsichten verwendet. Sie verätzt den Magen stark, was zu einer Magenperforation führen kann. Sollte dies nicht zum Tode führen, starben die Personen an Nierenversagen.

Ausgangslage – Quecksilber als (giftiges) Element

Morde wurden eher selten mit HgCl_2 begangen, da auch schon geringe Mengen des Sublimats einen äußerst intensiven und dadurch auch warnenden Metallgeschmack hervorrufen [50, S. 123].

Ein erstes Anzeichen für eine Quecksilbervergiftung nach erhöhter Hg-Dampf-Exposition ist, wie beim Sublimat, ein merklicher Metallgeschmack im Mund. Des Weiteren können als Symptome Übelkeit und Erbrechen, blutiger Durchfall, aber auch Leibschmerzen auftreten – bei keiner Entgiftung entzündet sich die Rachenschleimhaut, es entstehen Geschwüre im Mundraum und die Zähne lockern sich und fallen aus, der Gemütszustand der Person ist leicht erregbar, und zusätzlich tritt Gedächtnisschwund auf. Der Verlauf einer akuten Quecksilbervergiftung ist Tab. 3 zu entnehmen.

Tab. 3: Typischer Verlauf einer akuten Quecksilberverbindung (nach [33, S. 277])

Symptome	Eintritt nach Aufnahme	Dauer
Durchfälle und Reizungen im Magen-Darm-Trakt	Einige Stunden	Bis zu zwei Wochen
Nierenschädigung	Ein Tag	Bis zu fünf Tage
Entzündungen des Dickdarmes	Eine Woche	Bis zu vier Wochen
Zahnfleischentzündungen	Eine Woche	Bis zu vier Wochen

Eine chronische Krankheit mit leichter Erregbarkeit wird als *Erethismus mercurialis* bezeichnet. Hierbei führen schon kleinste Kritiken (z.B. während der Arbeit) zu einem heftigen Wutausbruch. Gerade Arbeiter, die mit Quecksilber arbeiten, galten somit als unberechenbar und sind in vielerlei Hinsicht äußerst schwer zu behandeln [50, S. 126]. Als weiteres chronisches Krankheitsbild zeichnet sich *Tremor mercurialis* durch zitterige Hände und Finger sowie zuckende Zunge und Augenlider ab. Eine Folge der Vergiftung ist die Schädigung des zentralen Nervensystems, was bei einer starken Vergiftung zum Tod führen kann [7, S. 132; 50, S. 127; 51, S. 135]. Aber auch eine Niereninsuffizienz kann eine Folge sein, welche bereits schon innerhalb der ersten Woche nach der Exposition zum Tod führen kann [50, S. 126]. Aufgrund der langsamen Ausscheidung des Quecksilbers ist eine Entgiftung nur über einen langen Zeitraum möglich. Das anorganische Quecksilber lagert sich vor allem in der Niere, aber auch in der Leber, ab. Dort kann es auch nach dem Tod des

Ausgangslage – Quecksilber als (giftiges) Element

Menschen noch nachgewiesen werden [51, S. 136]. Bei einer akuten, oralen Vergiftung ist es notwendig, das Erbrechen herbeizuführen. Sollte dies nicht gelingen, muss der Magen mit Tierkohlezusatz gespült und anschließend mit Magnesiumsulfat abgeführt werden [7, S. 132].

Nachweis und Bestimmung von Quecksilberdämpfen werden üblicherweise mit einem Prüfröhrchen durchgeführt. Dabei liegt die Nachweisgrenze zwischen $0,1 \text{ mg/m}^3$ bis 2 mg/m^3 . Der Nachweis basiert auf chemischen Reaktionen, z.B. mit Kupfer(I)-iodid zu einem Kupfer-Quecksilber-Komplex [52]. Üblicherweise ist es mit Messgeräten möglich, Quecksilber im Nanogrammbereich pro Kubikmeter Luft nachzuweisen. Aber mithilfe von Anreicherungsverfahren ist es im Bereich des Möglichen, die Nachweisgrenzen sogar im Picogrammbereich ansiedeln zu können. Eine Amalgambildung kann ebenfalls ausgenutzt werden, wenn das Quecksilber auf einer dünnen Goldfolie zu einem Goldamalgam reagiert [10, S. 3679]. In den Kapiteln 3.2 und 3.3 wird detaillierter auf die Nachweise und Bestimmungen von Quecksilber eingegangen.

Der MAK-Wert wurde 1970 auf $0,1 \text{ mg/m}^3$ [32, S. 171] festgelegt. Dies ist ein gemittelter Wert, welcher sich auf 8 Stunden Exposition an insgesamt 5 Tagen in der Woche bezieht. Inzwischen wird seit 2006 vom Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) gesprochen und dieser liegt aktuell bei $0,02 \text{ mg/m}^3$ [53, S. 38; 54, S. 94; 55, S. 9, 137; 56, S. 1].

Für den privaten Haushalt, bei dem der AGW aufgrund von längerer Aufenthaltsdauer o.Ä. nicht greift, hat das Umweltbundesamt Richtwerte herausgegeben, mit denen man sich schützen kann. Diese beiden Richtwerte ergeben sich aus mehreren Untersuchungen und verschiedensten Faktoren. Beginnend mit Richtwert II wird empfohlen, dass ab $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mg/m}^3$ ein erhöhter Wert festzustellen ist, der „zu Quecksilber-Konzentrationen im Organismus führen [kann, d.Vf.], die deutlich über der Durchschnittsbelastung liegen“ [32, S. 173]. Sollten hier aufgrund von Amalgamfüllungen, Arbeiten in einer leichten Hg-Exposition oder Ähnlichem bereits leichte Belastungen vorliegen, kann sich dies negativ auf die Gesundheit auswirken. Es handelt sich bei diesem Richtwert lediglich um eine Konzentration, bei der empfohlen wird, die Quelle festzustellen und aus den Räumen zu entfernen, bzw. die erhöhte Exposition zu vermeiden. Dies ist kein Grenzwert analog zum AGW im privaten Haushalt. Der Richtwert I beträgt $1/10$ des Richtwerts II, nämlich $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mg/m}^3$. Mit Hilfe diesen Wertes, kann eine Aussage darüber getroffen werden, dass eine Quelle für Quecksilberdampf sich in dem Raum befindet – jedoch gesundheitlich wenig

Ausgangslage – Quecksilber als (giftiges) Element

bedenklich ist. Alle gemessenen Werte unter dem Richtwert I gelten als unbedenklich [32, S. 172ff.].

Sollte bei einem häuslichen Quecksilberunfall Quecksilber vergossen werden oder ein Fieberthermometer zerbrechen, muss dieses möglichst schnell aufgefegt oder mit einer Vakuumpipette aufgesammelt werden. Sollte das Quecksilber fein verteilt sein, kann auch ein Hilfsprodukt wie Mercurisorb[®]-Roth von gutem Nutzen sein [10, S. 3679]. Hierbei handelt es sich um ein silbernitratthaltiges Produkt, wobei die Masse des Quecksilbers zur Aufnahme mit der gleichen Masse des Mercurisorb[®]-Roth sein sollte. Es wird damit geworben, dass praktisch kein Quecksilberdampf mehr abgegeben werde [57, S. 1]. Alternativ ist im Labor eine Amalgamierung mit Zink- oder Kupferpulver [7, S. 133] möglich, wobei das Produkt anschließend aufgefegt werden kann.

Es gibt weitere Gefahren, die von organischen Quecksilberverbindungen ausgehen, z.B. Methylquecksilber (CH_3Hg), welches zu der Vergiftung der Anwohner in der Minamata-Bucht führte [51, S. 139]. Hier gibt es ähnliche Krankheitsverläufe, wie bei der anorganischen Quecksilbervergiftung. Da sich diese Arbeit nicht auf die organischen Verbindungen des Quecksilbers bezieht, wird dies hier nicht weiter erörtert.

3 Quecksilber in Museen und Herbarien

Quecksilber ist nicht nur schädlich für den menschlichen Organismus. Wie bereits in Kapitel 2.2 beschrieben wurde das Element in seinen Verbindungen auch als Heilmittel gegen Krankheiten eingesetzt, wobei es Erreger und Bakterien abtötet. An dieser Stelle sei noch einmal die Konservierung von Impfstoffen mit Thiomersal erwähnt. Dieses Beispiel zeigt, dass sich auch in der Pharmazie eine Konservierung mittels Quecksilbers bewährt hat. Die Eigenschaften der Quecksilbersalze wurden lange genutzt, um historische Exponate, Ausstellungsstücke, Gemälde und Herbarien zu konservieren³ und somit vor dem Zerfall zu schützen [1, S. 65]. Bevor nun ein chemischer Blick auf das Konservierungsmittel geworfen wird, muss vorerst der Begriff des Konservierens genauer erläutert werden.

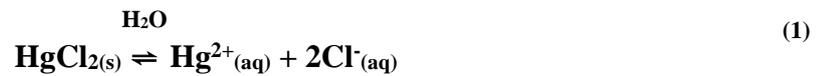
Definition Konservierung:

Es werden diejenigen Materialien insgesamt reduziert, die eine Zustandsveränderung vollziehen können [58, S. 263]. Bei der Konservierung gilt es den allgemeinen, natürlich Ablauf des Entstehens und des Entschwindens dauerhaft zu unterbrechen [59, S. 37].

Wichtig bei der Konservierung ist das Entfernen des organischen Materials, welches leichter durch Bakterien infiziert wird und faulen kann. Eine gute Konservierung setzt voraus, dass die Objekte und Präparate vollständig rein sein müssen – dies bedeutet komplett entblutet, entfettet und entwässert [59, S. 37]. Zum Entbluten wird das Objekt längere Zeit aufgehängt und durch einen Schnitt kann das Blut hinauslaufen. Bei einer Methode zur Entwässerung nimmt der Präparator eine alkoholische Lösung, Zucker und Salz zu Hilfe. Für die Entfettung gibt es die Möglichkeit des mechanischen Entfettens, bei der durch Reibung das Fett aus dem Objekt entfernt wird. Eine weitere Option ist der Gebrauch von pH-neutralem Waschmittel oder Aceton – nach diesen Schritten spricht man von dem Präparat, welches fertig für die Konservierung ist [60, S. 5].

WILLIAMS & HAWKS beschreiben, dass vor allem Quecksilberchlorid (HgCl_2) für die Konservierung aufgrund der abtötenden Eigenschaften eingesetzt wurde [61, S. 1]. In Verbindung mit Wasser ergibt sich das Gleichgewicht des Quecksilberchlorids wie folgt (nach [62, S. 2069]) in Gleichung (1):

³ Neben Quecksilbersalzen wurden ebenfalls sehr häufig Arsenverbindungen genutzt.



Durch Photoreduktion [2, S. 3251f.] und bakterielle Tätigkeiten [4, S. 351] kann nun das Hg^{2+} -Ion reduziert werden, welches in der atomaren Form aufgrund des hohen Dampfdruckes gasförmig abgegeben wird [3, S. 21873; 4, S. 351]. Die Räume füllen sich somit kontinuierlich mit Quecksilberdampf (Hg^0), was eine Gefahr für Besucher in Museen, aber vor allem für die Mitarbeiter darstellt.

Erwähnenswert ist die Tatsache, dass bis 1970 eine weitere, gesundheitsgefährdende Chemikalie Verwendung in der Konservierung von Exponaten fand: die Arsenikseife, welche aus weißlicher Seife, Arsentrioxid (As_2O_3), Kampfer, Kaliumcarbonat (K_2CO_3) und Alkohol besteht [63, S. 423]. Arsensalze können ebenfalls durch den Körper über Hautkontakt aufgenommen werden und sorgen in akuten Fällen zur Eiterung der Haut [1, S. 65]. Aufgrund des Schwerpunktes auf Quecksilbersalze wird an dieser Stelle nicht weiter auf die Arsensalze eingegangen.

3.1 Konservierung von Ausstellungsstücken

3.1.1 Konservierung mittels HgCl₂

Eine HgCl₂-Lösung mit geringer Konzentration hat eine stark antiseptische Wirkung und wirkt hemmend gegen Pilze und Bakterien. Es wird berichtet, dass das Quecksilbersalz, oder auch einfach als Sublimat bezeichnet, als Desinfektionsmittel auf kleinen Wunden Anwendung fand [15, S. 1773]. Aufgrund dieser antiseptischen Eigenschaften fand das Schwermetallsalz desgleichen seinen Einsatz in der Präparation von Ausstellungsstücken. Dazu gab man das Salz in Lösung, um besser die komplette Oberfläche des Präparats zu erreichen. Eine Rezeptur könnte folgendermaßen aussehen: 60 g HgCl₂ und 60 g Phenol werden zu 2 L Brennspritus gegeben. Mit Hilfe eines Pinsels können alle Flächen innerhalb und außerhalb bestrichen werden. Über Nacht befindet sich das Präparat in einer Rauchkammer, bis etwa 12 Stunden verstrichen sind; ein anschließender Trockenprozess auf der Fensterbank wird für weitere sieben Tage vollzogen. Anschließend kann das fertige Präparat in einem Behälter gelagert und zu Demonstrationszwecken hervorgeholt werden [5, S. 454]. Auch bei schon vorhandenem Insektenbefall eignet sich das HgCl₂ hervorragend. Zusätzlich wird in einigen Fällen auch von der Beseitigung von Schimmel, welcher durch Wasserschäden entstanden ist, berichtet. In diesen Fällen konnte jeweils ein äußerst hoher Rückgang der Insekten und des Schimmels verzeichnet werden [64, S. 70ff.; 65, S. 680]. Es wird jedoch das Problem der Ausdünstung des Salzes genannt und auf andere Methoden mittels Laurinsäure und deren Salze zur Eindämmung der Gesundheitsgefährdung verwiesen [65, S. 681], da auch hier eine antiseptische Wirkung vorliegt. Kokosnussöl weist einen sehr hohen Anteil an Laurinsäure auf und wurde schon von den Naturvölkern Indonesiens zur Wundbehandlung genutzt [66, S. 390].

Es stellte sich heraus, dass das HgCl₂ überwiegend in der Konservierung von Herbarien seine Verwendung fand. BROWN beschreibt in einem Artikel, dass die Konservierung mittels Sublimats eine sehr effektive Methode ist, zweifelt dennoch an dem Nutzen der Methode, da es auch für den Menschen gefährlich sein kann. Er berichtet zudem von heißen Sommertagen, an denen sich wahre Kolonien von Insekten in den Räumlichkeiten aufhalten und dennoch kein Insektenbefall an den mittels Sublimats bestrichenen Testobjekten zu verzeichnen ist [67, S. 311].

3.1.2 Heutige Konservierungsmethoden

Aufgrund der hohen Toxizität ist heute eine Verwendung des Sublimats oder arsenhaltiger Biozide nicht mehr erlaubt. Hier soll stattdessen der Fokus auf gesundheits- und umweltfreundlichen Methoden liegen.

Eine moderne Methode für die Präparation und die Konservierung von Lebewesen zu Ausstellungszwecken ist die Plastination. Hierbei wird das entsprechende Objekt mit Formaldehyd fixiert und anschließend in ein Gemisch aus Aceton und Polyethylenglykol getaucht. Mittels der Osmose diffundiert die Körperflüssigkeit heraus und wird durch das Polyethylenglykol ersetzt – man kann an dieser Stelle von einer Art künstlichem Wachs innerhalb des Körpers sprechen [68, S. 2].

Ein weiterer Schritt ist nicht die direkte Konservierung mittels Schädlingsbekämpfungsmittel, sondern das direkte, regelmäßige Begutachten der Objekte und die Kontrolle von äußerlichen Einflüssen (Luftfeuchtigkeit, Raumtemperatur, usw.). Die s.g. Präventive Konservierung optimiert diese Umgebungsbedingungen in der Sammlung und Ausstellung im Hinblick auf regelmäßige Prüfungen und soll eine entsprechende Vorkehrung von Maßnahmen gegen mögliche zukünftige Schäden sein [69, S. 9f.]. Hierfür gibt es mehrere Faktoren (z.B. Vandalismus, Schäden ausgelöst durch Naturkatastrophen), die Beachtung finden; an dieser Stelle wird sich nur auf die biologischen Faktoren beschränkt. Die Handhabung zur Vermeidung von Insekten- oder Pilzbefall ist das *Integrated Pest Management (IPM)*. Es handelt sich hauptsächlich um Vorbeugungsmaßnahmen, die durch regelmäßige Analysen und Überwachung der Umgebungseinflüsse sowie durch eine gezielte Untersuchung der Objekte auf die Identifizierung eines möglichen Befalls abzielt (Monitoring) [69, S. 49]. Sobald ein Befund vorliegt, werden weitere Maßnahmen zur letztendlichen Schädlingsbekämpfung und Restaurierung des befallenen Objektes einleitet. In Abb. 4 ist der Ablaufplan in drei Schritten aufgezeigt.

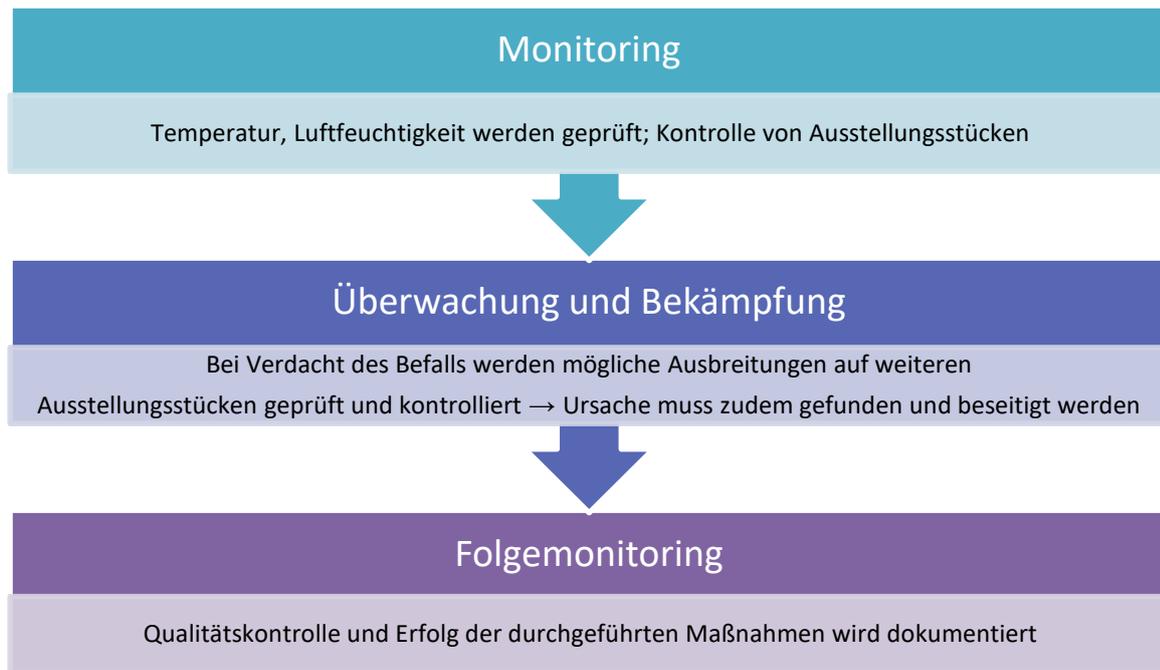


Abb. 4: Ablauf des IPMs (Abbildung erstellt nach [69, S. 49f.]

Zum weiteren Einsatz kommen Lockfallen, sodass Schädlinge, die in das Gebäude eindringen, direkt gefangen und unschädlich gemacht werden. Das Raumklima stellt eine besondere Komponente in der Bekämpfung von Mikroorganismen dar. Eine leichte Flexibilität ist hier in Bezug auf die Sommer- und Wintermonate gefordert, sodass diese in leichten Abweichungen mit dem Raumklima einberechnet sind. Eine gute Raum- und Depotplanung ist zudem eine wichtige Voraussetzung für eine funktionierende präventive Konservierung [69, S. 50, 64, 77ff.].

3.2 Nachweise von Quecksilber in Museen und Herbarien

Für den Nachweis von Quecksilber bieten sich mehrere Verfahren an, welche sich im Laufe der Jahre weiterentwickelt haben. Von anfänglichen Schnelltests, bei der die Färbung von Nachweispapieren auf das Quecksilber hinwies, hin zu verschiedenen Methoden der Atomabsorptionsspektroskopie. In Tab. 4 ist eine Auswahl von historischen und aktuellen Nachweisen von Quecksilber in der Luft und aus wässrigen Lösungen dargestellt. Dies dient als Überblick, um zu erfahren, nach welchen Methoden vorgegangen wurde.

In sehr frühen Arbeiten beschäftigen sich bereits ISCHEWSKI & RADSWIZKI [70] mit der Bestimmung von Quecksilber, da die toxischen Eigenschaften bereits offensichtlich waren. Dabei fiel ihnen auf, dass sich die Masse des Quecksilbers, mit dem sie arbeiteten, im Laufe der Zeit minimiert hatte.

Der Chemiker Alfred STOCK (1876 – 1946) gehörte zu den ersten Analytikern, der sich mit der Giftigkeit und der Gefahr des Metalls auseinandersetzte [17, S. 24; 71, S. 152]. Er führte viele Experimente mit Quecksilber durch und erkrankte selbst an einer Vergiftung durch das Metall. Demzufolge achtete er danach sorgfältig darauf, dass er sich in keiner mit Quecksilber kontaminierten Umgebung aufhielt und zog dafür in eine neu errichtete Villa, ein neues Büro, sowie ein neues Laboratorium. Die Bedingung war, dass diese Orte vorher noch nie mit dem giftigen Metall in Berührung gekommen waren. Der Chemiker Eugene G. ROCHOW berichtete davon, dass STOCK behauptete, er könne Quecksilberdämpfe riechen. Ein Professor in Cornell wollte dies nicht glauben und stellte Stock auf die Probe, indem er ein wenig Quecksilber in ein Becherglas goss und in einem Schrank im Laboratorium platzierte, durch welches er STOCK anschließend führte. STOCK hielt sich nicht einmal eine Minute in diesem Raum auf und stürmte heraus mit der Begründung, er rieche Quecksilber und wolle sich dort nicht aufhalten [72, S. 87f.]. STOCK führte gemeinsam mit Friedrich CUCUEL Untersuchungen in Arbeitsräumen durch, um den Quecksilbergehalt in der Luft zu bestimmen. Jedoch hatten sie bei den Untersuchungen große Probleme, die Ergebnisse zu quantifizieren. Berichtet wird davon, dass klassischerweise in den 1930er-Jahren Selensulfid-Papier verwendet wurde, da es sich bei einer hohen Quecksilber-Konzentration schwarz färbt. Dies ist eine Reaktion des Sulfids mit dem gasförmigen Quecksilber; es wird das Cinnabarit (Zinnober) in schwarzer Form gebildet. Das Selen dient zur Stabilisierung der Farbreaktion, da im Laufe der Zeit eine Abschwächung der Farbe ohne Selen beobachtet werden konnte. Die Methode zeichnet eine proportionale Schwarzfärbung zur eingesetzten

Quecksilberkonzentration aus [73, S. 518ff.; 74]. Allerdings wird eine unzureichende Empfindlichkeit dieser Nachweismethode von STOCK bemängelt [75, S. 409]. Das Ziel von weiteren Arbeiten war es, eine empfindlichere Methode zu entwickeln. Die beiden Chemiker STOCK und CUCUEL reicherten das Quecksilber in flüssiger Luft an und lösten es schließlich mit Chlorwasser. Ebenfalls ist nachzulesen, dass die Arbeitsgruppe mit einer Apparatur des Russen B.L. MOLDAWSKIJS weiterarbeitete, welcher mit Bromdampf das Quecksilber anreicherte und als Quecksilberbromid in Wasser löste – eine colorimetrische Auswertung folgte in lediglich 2 cm² Flüssigkeit [76, S. 122ff.; 77, S. 955].

BRIGGS et al. nutzten einen dünnen Goldfilm, um Quecksilber aus der Luft im Herbarium der University of Cambridge anzureichern und mit Hilfe optischer Änderung nachzuweisen [5]. Aufgrund der ersten Untersuchungsergebnisse war es ihnen möglich, eine neue Lüftungsanlage einbauen zu lassen. Es folgten erneut Nachweisversuche die belegen, dass aufgrund der Zuluft eine deutlich geringere Quecksilberkonzentration in den Räumen vorhanden ist. Weitere Nachweise von Quecksilber in der Luft folgten von HAWKS et al. [78], mit Hilfe des Jerome 431-X Mercury Vapor Analysers (AMETEK Arizona Instruments, Chandler, AZ, USA). Hierbei handelt es sich um eine ähnliche Technik, welche bereits von BRIGGS et al. angewandt wurde: ein Goldfilm findet in diesem Gerät erneut den Einsatz. Über Selbigen wird der eingesogene Luftstrom geleitet. Bei Vorhandensein von Quecksilber amalgamiert dieses auf der Goldoberfläche, ein Sensor misst den elektrischen Widerstand und vergleicht diesen mit einer Gold-Referenzprobe. Anhand dessen kann somit die Konzentration des Quecksilbers in der Luft bestimmt werden; die Nachweisgrenzen schwanken sehr stark zwischen 3-999 µg/m³. Da diese Werte nicht hoch sensibel sind, kam ein weiteres Gerät zum Einsatz, welches von weiteren Forschungsgruppen genutzt wurde: der LUMEX RA-915+ (Ohio Lumex Co., Inc., Cleveland, OH, USA) bzw. das Nachfolgemodell LUMEX RA915AM. Dieses Gerät nutzt die Methode der AAS mit Zeeman Untergrundkorrektur und weist Nachweisgrenzen von bis zu 0,5 ng/m³ auf [79]. Es wird damit beworben, dass es sich um ein Gerät handelt, welches erstmals nicht mit einer Gold-Amalgam-Bildung arbeitet und somit sofortige Messergebnisse angezeigt werden. Wie dies genau analysiert wird, ist von der Firma nicht genannt. Die zu analysierende Luft wird mit einem Gasfluss von 7-10 L/Minute hineingezogen [80].

Neben HAWKS et al. haben sich noch OYARZUN et al. [4] und MARCOTTE et al. [81] an der gleichen Probenzuführung mit diesem Gerät bedient. Die Nachweisgrenzen bewegen sich hier ähnlich zu den Herstellerangaben, sogar von bis zu 0,3 ng/m³ bei 30 Sekunden Laufzeit

[4, S. 348]. Nachdem OYARZUN et al. zwei Messungen zu unterschiedlichen Jahreszeiten durchgeführt haben (Anfang März bei 23 °C und Ende Juni bei 31 °C), konnten in den Räumen des MAF Herbariums in Madrid deutliche Unterschiede in der Quecksilberkonzentration erfasst werden. Je wärmer es in den Räumen ist, desto mehr Quecksilber konnte in der Luft nachgewiesen werden [4, S. 350f.] – dies deckt sich bereits mit dem anfangs erläuterten Dampfdruck des Quecksilbers. Dieses Ergebnis wurde von FELLOWES et al. [82] aufgenommen und bei deren Messungen im Manchester Museum Herbarium bei 21 °C und 24 °C ebenfalls festgestellt. MARCOTTE et al. [81] berichten von starken Temperaturschwankungen innerhalb der Räume, die aufgrund fehlender Klimatisierung eine große Spanne zwischen 12-29 °C aufwiesen. Hierbei sind ähnliche Beobachtungen dokumentiert. Zusätzlich erfolgten Analysen des Staubes, welcher in den Räumen und an den Exponaten des Natural History Museum in Rouen (Frankreich) gesammelt wurde. Auch hier konnte ebenfalls Quecksilber nachgewiesen werden. Die Autoren nutzten neben dem LUMEX RA-915AM (AAS mit Zeeman Untergrundkorrektur) zum Nachweis von Quecksilber in der Luft, die Kaltdampf-AAS zur Bestimmung des Quecksilbergehaltes im gesammelten Staub. Hierbei wird es zu Nutze gemacht, dass das Quecksilber einen sehr hohen Dampfdruck besitzt und somit keine zusätzliche Atomisierungseinrichtung von Nöten ist. Hierzu muss das noch in Verbindungen befindliche Quecksilber reduziert werden und geht in die Gasphase über. Häufig verwendetes Reduktionsmittel ist das Zinn(II)chlorid. Anschließend erfolgt die Messung der Absorption. Da dies mit keiner zusätzlichen Atomisierungseinrichtung durchgeführt werden kann, manifestierte sich die Bezeichnung der Kaltdampf-AAS (CV-AAS, Englisch für: cold vapour atomic absorption spectroscopy) [44, S. 51ff.].

KATAEVA et al. [83] nutzen ebenfalls die Kaltdampf-AAS, sowie die elektrothermische AAS (ET AAS) mittels eines Graphitrohres nach L'VOV. Die Probe wird entsprechend in einer Flüssigkeit gelöst und anschließend mit Hilfe des Probensamplers in das Graphitrohr gegeben. Durch elektrothermisches Aufheizen des Rohres atomisiert die Probe und die Absorption wird gemessen. Anhand dessen ist mit Hilfe des Lambert-Beer'schen-Gesetzes und vorheriger Kalibrierung auf die Konzentration zu schließen [44, S. 41ff.; 84, S. 1595; 85].

SIROIS stütze sich auf mehrere Elemente und untersuchte vor allem das vorhandene Arsen in mehreren namentlich nicht genannten Museen in Nordamerika. Ihre Studie ergab, dass

Quecksilber in Museen und Herbarien

insgesamt 5 % ihrer untersuchten Exponate im naturhistorischen Bereich mit Quecksilberverbindungen behandelt waren [1, S. 72].

Ebenfalls erwähnenswert sind weitere Nachweise von Quecksilber u.a. in wässriger Lösung. Hierfür bieten sich vor allem die Methoden der ICP-MS und ICP-OES an. JUHLHAMM et al. nutzten die Methode der ICP-MS, um Schwermetalle im Kaiserbarsch (*Hoplostethus atlanticus*) nachzuweisen. Dazu wurde Muskelfleisch homogenisiert und gefriergetrocknet. Zur Analyse erfolgte ein Aufschluss dessen in konzentrierter Salpetersäure und Wasserstoffperoxid. Als Interner Standard zur Quantifizierung fand das Element Rhodium Verwendung. Mittels Zugabe von Gold erfolgte eine Stabilisierung des Quecksilbers; hierbei ist jedoch nicht ersichtlich, ob es sich dabei um Nanopartikel handelt oder in welcher Form das Gold vorliegt [86, S. 71].

Zwischenfazit:

Schnelle Nachweismethoden mit Farbreaktionen zeigten schon Anfang des 20. Jahrhunderts ein Potential in der Anreicherung und im anschließenden Nachweis von Quecksilber in der Luft. Bereits in den 1930er-Jahren beanstandete STOCK hier die mangelnde Empfindlichkeit. Mit der Entwicklung von Großgeräten konnte diese Empfindlichkeit gesteigert werden, vor allem durch die Atomabsorptionsspektroskopie mit Zeeman Untergrundkorrektur; sowie die Kaltdampf-AAS. Für ebendiese Nachweismethoden ist eine hohe Empfindlichkeit ermittelt worden: bis zu 0,3 ng/m³ als Nachweisgrenze für LUMEX RA-915AM (AAS mit Zeeman Untergrundkorrektur) und 0,1 mg/kg für die Methode der Kaltdampf-AAS.

Tab. 4: Auswahl an historischen und aktuellen Nachweisen von Quecksilber (teilweise in der Luft, teilweise in wässrigen Lösungen)

Jahr	Autoren	Literatur	Methode	Untersuchungsgegenstand	Ort	NWG
1898	ISCHEWSKI & RADSWIZKI	[70]	Organische Substanz wird in konz. Schwefelsäure gekocht und anschließend elektrolytisch in Meidinger-Elementen abgeschieden – während des Kochens gehen ca. 0,01-0,1 mg an Hg verloren/verflüchtigen sich	Geringe Mengen Quecksilber in organischen Substanzen	Labor	0,025 mg
1934	STOCK & CUCUEL	[76]	a) Anreicherung des Hg aus der Luft durch Trockeneis und flüssiger Luft zum Kondensieren, Cl ₂ und H ₂ O; anschließend Elektrolyse und colorimetrische (Erschwerung durch das Cl ₂) oder mikrometrische Bestimmung (Abmessung der Kügelchen unter dem Mikroskop) b) Beimengung von Brom-Dampf (nach Moldawskij) – kolorimetrische Bestimmung	Hg in der Luft	Labor	0,01 g/m ³
1938	STOCK & NEUENSCH WANDER-LEMMER	[87]	Zusatz von CuSO ₄ + Chlorwasser, Elektrolyse und colorimetrische (Erschwerung durch das Cl ₂) oder mikrometrische Bestimmung (Isolierung und Abmessung der Kügelchen unter dem Mikroskop)	HgCl ₂ ⁴ , Niere, Harn	Labor	0,01 g
1983	BRIGGS et al.	[5]	Quecksilberdampfkonzentrationsmessgerät (mit einem Goldfilm zur Amalgamierung, mit ca. 10 nm Dicke).	Hg (in der Luft)	University of Cambridge	< 10 µg/m ³ [88]

⁴ Stock verweist auf S. 554 darauf, dass er schon früher beobachtete, dass der Gehalt an Hg in einer verdünnten HgCl₂-Lösung mit der Zeit abnahm

Jahr	Autoren	Literatur	Methode	Untersuchungs-gegenstand	Ort	NWG
			Die elektrische Leitfähigkeit lässt auf die Konzentration schließen.		- Herbarium (bei Raumtemperatur)	
2001	SIROIS	[1]	<p>a) Radioisotop-angeregte Röntgenspektrometrie (REXES)</p> <p>b) Rasterelektronenmikroskop (REM) mit Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDA) und einem Röntgendetektor + mikro-RFA-System</p>	<p>Museumsproben auf As, Pb und Hg untersucht:</p> <p>a) Direkt auf den Ausstellungsstücken um Hg (+As, Pb) nachzuweisen</p> <p>b) Kleine Proben, die vom Museum zugesandt wurden (Hg+As)</p>	<p>a) neun Museen in Kanada</p> <p>b) zwei Museen in Nordamerika</p>	k.A. für Hg

Jahr	Autoren	Literatur	Methode	Untersuchungsgegenstand	Ort	NWG
2004	HAWKS et al.	[78]	<p>a) Jerome 431-X Mercury Vapor Analyser (Goldfilm-Sensor; misst den elektrischen Widerstand und vergleicht das Amalgam mit einer Gold-Referenzprobe)</p> <p>b) Indikator-Puder auf Objektträgern (nach J.T. Baker Chemical Co.) – 12 Träger werden pro Raum verteilt sowie eine Messung in einem Colorimeter</p> <p>c) AAS mit Zeeman Untergrundkorrektur (LUMEX RA-915+), Luft wird eingesogen mit einer Durchflussrate von ca. 10 L/Min</p>	<p>a) Hg in der Luft</p> <p>b) Hg in der Luft (Low-Cost-Methode)</p> <p>c) Hg in der Luft</p>	US National Herbarium	<p>a) 3-999 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (+/- 5 %)</p> <p>b) 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$</p> <p>c) k.A. zu Hg (s.OYARZUN et al.)</p>
2007	OYARZUN et al.	[4]	<p>a) AAS mit Zeeman Untergrundkorrektur (LUMEX RA-915+⁵), Luft wird eingesogen mit einer Durchflussrate von ca. 10 L/Min</p> <p>b) Zusatzmodul RP-91C lässt es zu, dass Hg in Proben durch Pyrolyse vom gebundenen in den atomaren Zustand übergeht und im LUMEX gemessen werden kann</p>	<p>a) Hg in der Luft</p> <p>b) Hg in getrockneten Pflanzenproben</p>	MAF Herbarium Madrid (23 °C / 31 °C)	<p>a) 2 ng/m^3 (5 s) bzw. 0,3 ng/m^3 (30 s)</p> <p>b) 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$</p>

⁵ LUMEX wurde von MARCOTTE, OYARZUN und HAWKS genutzt

Jahr	Autoren	Literatur	Methode	Untersuchungsgegenstand	Ort	NWG
2009	KATAEVA et al.	[83]	a) Elektrothermische AAS (ET AAS) (Perkin Elmer Atomic Absorption Spectrometer, Modell AAnalyst 600) b) Kaltdampf-AAS (Perkin Elmer Atomic Absorption Spectrometer)	a) Hg im Haar der Mitarbeiter, sowie Staub und Wandputz b) Hg im Urin der Mitarbeiter	Pretoria National Herbarium (PRE) und H.G.W.J Schweickerdt Herbarium (PRU)	0,18 µg/g
2011	JULSHAMM et al.	[86]	ICP-MS (Zusatz von Gold, um das Hg zu stabilisieren)	Hg (und weitere Schwermetalle) im Kaiserbarsch (<i>Hoplostethus atlanticus</i>)	Labor	k.A. für Hg
2011	FELLOWES et al.	[82]	a) Portables Messgerät zur Quecksilberdetektion mit Zweistrahl-UV-Absorptionstechnologie [89] b) ICP-MS, Röntgendiffraktion (XRD), Röntgenphotoelektronen-spektroskopie (XPS),	a) Hg (in der Luft) b) Blätterproben ⁶ aus Herbarium	Manchester Museum Herbarium (21 °C / 24 °C)	k.A. für Hg

⁶ XANES ergab, dass in dem Blatt selbst kein Hg⁰vorhanden ist

Jahr	Autoren	Literatur	Methode	Untersuchungs-gegenstand	Ort	NWG
			Nahkantenröntgenab-sorptionsspektroskopie (XANES), Röntgenabsorptions-spektroskopie (XAS), REM c) Mit Selen imprägnierte Membranen wurden für Bestimmung der Partikelgröße genutzt (ICP-OES/MS, SEM)	c) Membranen		
2016	MARCOTTE et al.	[81]	a) Kaltdampf-AAS b) Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDXRF) c) AAS mit Zeeman Untergrundkorrektur (LUMEX RA-915+) AAMEX RA-915AM)	a) Hg im Staub b) Wände der Galerie und innerhalb von Vorschaukästen c) Hg in der Luft	Natural History Museum in Rouen (Frankreich) (17-22 °C / 12-29 °C)	a) 0,1 mg/kg b) 6 mg/kg c) 0,8 ng/m ³

Quecksilber in Museen und Herbarien

Jahr	Autoren	Literatur	Methode	Untersuchungs-gegenstand	Ort	NWG
2017	ALTUNDAG et al.	[90]	Kaltdampf-AAS (GBC Scientific Equipment Pty. Ltd., England)	16 verschiedene Fischarten aus Sakarya River, Sakarya Cark Stream, Sapanca Lake und Western Black Sea	Labor	20 µg/L

3.3 Nachweise von Quecksilber mittels der TRFA

Die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz Analyse (TRFA) ist eine mikroanalytische Methode zur Elementspurenbestimmung. Ein großer Vorteil besteht darin, dass diese im Vergleich zur Atomabsorptionsspektroskopie einen weiten Elementbereich abdeckt. Im Vergleich zur Routineanalytik mit der ICP-OES und der ICP-MS unterscheidet sich die TRFA, dass bereits kleinste Probenmengen ($< 1 \mu\text{g}$) zur Elementbestimmung ausreichen. Somit lassen sich vor allem besonders wertvolle Proben oder solche, die nur in geringer Menge vorhanden sind, zerstörungsfrei untersuchen. Die Laborgeräte sind klein und zeichnen sich mit sehr geringen Wartungs- und Betriebskosten aus. Mit Hilfe eines Internen Standards (IS) lässt sich nicht nur ein Element detektieren, stattdessen handelt es sich um eine Methode der Multielementanalytik.

Die analysierten quecksilberhaltigen Materialien mittels der TRFA lassen sich im Folgenden nach 4 Bereichen clustern:

a.) Wässrige Phase

GREAVES et al. [91] berichten von einer Amalgamierung mit Silber, um Quecksilber in wässrigen Lösungen nachzuweisen. Dabei findet mittels des zugegebenen Silbers die Quantifizierung statt. Hier bewegt sich die Nachweisgrenze bei $15 \mu\text{g/L}$.

BENNUN et al. berichten in mehreren Arbeiten von einer Amalgamierung mittels Goldes. Ausgehend von Kalibrierungskurven von Gold-Proben und Gold-Quecksilberproben im Vergleich erfolgt eine Quantifizierung des Quecksilbers. Die Nachweisgrenzen liegen bei $5000 \mu\text{g/L}$ [92], $250 \mu\text{g/L}$ [93] und $100 \mu\text{g/L}$ [94]. Für eine Untersuchung mittels der TRFA ist Gold jedoch eher ungeeignet, da Quecksilber und Gold ähnliche Energien aufweisen (Au $L\alpha$: 9.704 keV ; Hg $L\alpha$: 9.980 keV) und die Linien sich somit überlappen. Dies lässt somit Zweifel aufkommen, ob die beschriebene Methode der Quantifizierung bei Überlappung der Linien hinreichend ist.

Hinzukommend gibt es Arbeiten von RITSCHER et al. [95], in denen das Quecksilber in gelöster, wässriger Form elektrochemisch auf einem Niob-Probenträger abgeschieden und schließlich mit der TRFA analysiert wird. Hierbei findet die externe Kalibrierung mit einer vorher erstellten Kalibriergeraden statt.

KOULOURLIDAKIS et al. [96] wiesen Quecksilber im Meerwasser nach. Eine mit Dithizon funktionalisierte Membran dient hier als Komplexbildner für das im

Meerwasser enthaltene Quecksilber. Zur Quantifizierung erfolgte die Verwendung einer externen und der Matrix angepassten Kalibrierungsgeraden, bei der Meerwasser mit einem Quecksilberstandard in verschiedenen Konzentrationen versetzt wurde. Die Nachweisgrenze liegt in diesem Fall bei 0,4 ng/mL.

MARGUÌ et al. [97] hingegen widmen sich der Quecksilberbelastung im Abwasser. Dazu nutzen sie zur Extraktion Cyanex 471X und Yttrium als ISTD. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,7 µg/L bzw. absolut 7 pg auf dem Träger.

Das Ziel von HOLTKAMP et al. [98] ist die Untersuchung des Impfstoffs „Pandemrix“, wobei zusätzlich Analysen von den Referenzchemikalien HgCl₂, Methylquecksilberchlorid und Ethylquecksilberchlorid erfolgen. Mit Hilfe von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Dimercaptobernsteinsäure (DMSA) werden Komplexe gebildet, um das Ausdampfen des Quecksilbers aus den Proben zu vermeiden. Die Zugabe von Iridium dient als ISTD. Als Nachweisgrenze für das Quecksilber ist 3 µg/L angegeben.

b.) Lebensmittel

ROMERO et al. [99] widmen sich der Analyse von Quecksilber im Dornhai (*Squalus acanthias*) und Referenzmaterialien in wässriger Lösung. Bei dieser Haiart handelt es sich um einen sehr beliebten Speisefisch, der u.a. zur Herstellung von Schillerlocken benötigt wird [100, S. 237]. Zum Aufschluss des Muskelfleisches werden Salpetersäure und Wasserstoffperoxid verwendet und in einer Mikrowelle erhitzt. Nach Abkühlung erfolgt eine Überführung der Reagenzlösung in Glasfläschchen und diese wird anschließend mit Schwefelsäure und Kaliumperoxodisulfat versetzt und erneut erhitzt, um das organisch-gebundene Quecksilber in anorganisch vorliegendes Quecksilber umzusetzen. Selbst hergestellte Silbernanopartikel dienen auf den Quarzträgern als Untergrund zur Amalgamierung. Ein Ga-STD dient hier als ISTD. Die Nachweisgrenzen liegen bei 0,55 µ/L für die Referenzmaterialien und 92 µg/kg für den Nachweis im Dornhai.

c.) Boden/Sedimente

Schwermetalle im Boden weist STOSNACH nach, indem Bodenproben gemahlen und mit Triton-X versetzt werden. Diese Probe ist anschließend auf Quarz-Probenträger aufzutragen und die Analyse erfolgt mittels der TRFA. Zusätzlich wird eine zweite

Methode parallel angewandt, indem ein Aufschluss nach EPA Methode 3051 durchgeführt wird. Dazu wird die Bodenprobe in Salpetersäure und Salzsäure gelöst und in der Mikrowelle erhitzt [101]. Als ISTD dient an beiden Stellen das Element Gallium. Die Nachweisgrenze für das Quecksilber in Bodenproben liegt bei 84 mg/kg.

d.) Luft

Eine passive Amalgamierung aus der Luft findet bislang nur bei KURUNCZI et al. Verwendung. KURUNCZI et al. [102] haben sich mit Quecksilber in der Gasphase (aus Abgasen) beschäftigt. Hierzu verwendeten sie Aktivkohlefilter und Glasfaserfilter, welche mit Gold oder Silber ummantelt waren – von der Methode her ist dies ein ähnlicher Sammelprozess, wie in dieser vorliegenden Arbeit. Die zielgerichtete Auswertung dieser Methode erfolgte mit Hilfe der EDRFA [102] und schließlich mittels RFA, TRFA und mikro-RFA. Eine Quantifizierung erfolgte durch Zugabe einer Quecksilberstandard-Lösung, wobei die Differenz der bekannten Konzentration und dem Ergebnis der Messung die Masse des Quecksilbers ergab [103].

Diese hier vorliegende Arbeit ist bereits von BÖTTGER et al. in Anteilen publiziert worden [104] und beschäftigt sich mit dem Nachweis von Quecksilber in der Gasphase.

Wie im Vorigen berichtet wurde Quecksilber in verschiedenen Materialien bereits ausgiebig analysiert und es liegen auch schon mehrere Analysen mittels der TRFA vor. Was diese hier vorliegende Arbeit von den Bisherigen (s. hierzu Tab. 5) unterscheidet, dass Quecksilber in fast allen Fällen in flüssig-wässriger-Form analysiert wurde. Eine Ausnahme bilden hierbei zwei Arbeiten von KURUNCZI et al. mit analysierten Abgasen.

Tab. 5: Auflistung einer Auswahl bisheriger Arbeiten, die Quecksilber mittels der TRFA analysiert haben.

Jahr	Autoren	Literatur	Anwendungsmethode	Untersuchungsgegenstand	Quantifizierung	NWG
1997	GREAVES et al.	[91]	Amalgamierung mit Silber	Hg in wässrigen Lösungen	Silber als ISTD (L-Linie)	15 µg/L Bzw. 15 ng/mL
1997	BENNUN & GOMEZ	[92]	Amalgamierung mit Gold	Hg in wässrigen Lösungen	Kalibrierungskurve ausgehend von Au-Proben und Au-Hg-Proben im Vergleich	5000 µg/L
1999	BENNUN et al.	[93]			s.o.	250 µg/L
2002		[94]			s.o.	100 µg/L
1999	KURUNCZI et al.	[102]	Verschiedene Träger für EDRFA wurden getestet: Aktivkohlefilter, Glasfaser mit Gold ummantelt, Glasfaser mit Silber ummantelt	Quecksilber-Dampf in definierten Mengen	k.A.	0,3 µg/cm ² (Mo-Röhre) 0,2 µg/cm ² (Y-Röhre)

Jahr	Autoren	Literatur	Anwendungsmethode	Untersuchungsgegenstand	Quantifizierung	NWG
2002		[103]	Filter aus Silber Untersuchung mittels RFA, TRFA und mikro-RFA	Abgase	Standardaddition Hg als STD	0,8 ppb bzw. absolut 16 pg auf dem Träger
1999	RITSCHER et al.	[95]	Elektrochemische Abscheidung von Hg auf einem Niob-Träger	Hg in wässrigen Lösungen (Wasser)	Externe Kalibrierungs- kurve mit bekannten Konzentrationen (Hg-STDs)	4 ng/L
2006	KOULOURIDAKIS et al.	[96]	Membran mit Dithizon funktionalisiert bindet das Hg	Hg in Meerwasser	Externe matrixangepasste Kalibrierungs- kurve mit Meerwasser und verschiedene bekannte Hg- Konzentrationen	0,4 ng/mL aus insgesamt 25 mL Probe

Quecksilber in Museen und Herbarien

Jahr	Autoren	Literatur	Anwendungsmethode	Untersuchungsgegenstand	Quantifizierung	NWG
2006	STOSNACH	[105]	Proben mahlen, lösen und in Lösung auf Träger geben	(Schwer-)Metalle im Boden und Sedimenten	Ga als ISTD	84 mg/kg
2010	MARGUÌ et al.	[97]	Extraktion mittels Cyanex 471X	Abwasser	Y als ISTD	0,7 µg/L, bzw. 7 pg auf dem Träger
2013	HOLTKAMP et al.	[98]	Komplexbildung, um Ausdampfen des Quecksilbers zu vermeiden	HgCl ₂ , Methylquecksilberchlorid, Ethylquecksilberchlorid, Impfstoff „Pandemrix“	Ir als ISTD	0,003 mg/L
2014	ROMERO et al.	[99]	Amalgamierung mit Silbernanopartikeln	Referenzmaterialien und Dornhai (<i>Squalus acanthias</i>)	Ga als ISTD	0,55 µg/L (in wässriger Lösung) 92 µg/kg (im Dornhai)

4 Angewandte Methoden

4.1 Die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA)

4.1.1 Kurzer Abriss der Geschichte der Röntgenstrahlen

Die Röntgenstrahlen, wie sie im deutschsprachigen Raum genannt werden, entdeckte WILHELM CONRAD RÖNTGEN im Jahre 1895. In seiner Publikation zu diesen neu entdeckten Strahlen, die er dort als *X-Strahlen* bezeichnet, zeigt Röntgen mehrere Untersuchungen zu Durchlässigkeit und Fluoreszenz auf [106, S. 256f.; 107, S. 2ff.]. Die Entdeckung war äußerst bedeutend, da bis zu diesem Zeitpunkt die unsichtbaren und energiereichen Strahlungen nicht bekannt waren. Im englischsprachigen Raum setzte sich der Name der *X-rays* durch, ganz nach der Art, wie RÖNTGEN sie selbst genannt hatte; im deutschsprachigen Raum setzte sich der Name Röntgenstrahlen zu Ehren des Entdeckers durch. Für seine herausragende Entdeckung erhielt RÖNTGEN im Jahr 1901 den Nobelpreis für Physik, welcher erstmals vergeben wurde. Das Potential dieser Forschung war immens groß, im medizinischen Bereich sollte es die Arbeit der Ärzte reformieren; für viele Naturwissenschaftler legte dies den Grundstein für viele weitere Entdeckungen und Forschungen [108, S. 2]. BRAGG sen. & jun. (1915) verwendeten ebenfalls die Röntgenstrahlen zur Erforschung von Kristallen und dessen Struktur; COMPTON (1927) konnte schließlich eine Streuung ermitteln, nämlich die *Compton-Streuung* [108, S. 4]. MOSELEY entdeckte 1913, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen dem Quadrat der Ordnungszahl eines jeden Elementes und der Frequenz einer Röntgenlinie innerhalb der K-Serie gibt. Bei dieser Entdeckung handelt es sich um das *Moseley'sche Gesetz* [106, S. 256]. Trotz dieser wissenschaftlich herausragenden Arbeit erhielt er keinen Nobelpreis, da er im Ersten Weltkrieg gefallen war [108, S. 5].

Nach dem Zweiten Weltkrieg konnten für den analytischen Gebrauch der Röntgenstrahlen neue Maßstäbe gesetzt werden – die Entwicklung von Zählrohren und den Halbleiter-Detektoren brachten die Möglichkeit, für deutlich breitere Anwendungsmöglichkeiten; vorher gab es bereits wenige analytische Untersuchungen, die für die Weiterentwicklung äußerst hilfreich und wichtig waren [106, S. 257].

4.1.2 Das Funktionsprinzip der Röntgenfluoreszenz

Dringt ein Röntgenstrahl in eine dünne Materieschicht, erfolgt eine Reduzierung dessen Intensität aufgrund von Absorption bzw. Streuung. Unabhängig von ihrem Aggregatzustand haben alle Elemente charakteristische Absorptionsmaxima. Eine Besonderheit tritt hier bei Röntgenabsorptionsspektren auf, da direkt nach den Absorptionsmaxima sehr scharfe Kanten, die s.g. Absorptionskanten, auftreten [109, S. 307].

Wie in der Photometrie kann auch bei der Röntgenfluoreszenz das Lambert-Beer'sche Gesetz angewandt werden. Daher gilt Gleichung (2) für die Absorption der Röntgenstrahlung [109, S. 308; 110, S. 4.78]:

$$I(E) = I_0(E)e^{-\frac{\mu}{\rho}(E)\rho x} \quad (2)$$

Für ebendiese Gleichung (2) gilt für x die Probendicke, I und I_0 beschreiben die Intensität der durchgehenden Strahlung vor und nach dem Aufeinandertreffen auf die Probe. Die Formel $\frac{\mu}{\rho}$ beschreibt den Massenschwächungskoeffizienten, wovon ρ die Dichte beschreibt. Aufgrund des Massenschwächungskoeffizienten kann nun ein einzelner Wert für ein Element, unabhängig vom Material, verwendet werden. Das μ steht für den Massenabschwächungskoeffizienten, welcher mit Gleichung (3) nochmals aufgeschlüsselt wird:

$$\mu(E) = \tau(E) + \sigma_{coh}(E) + \sigma_{inc}(E) \quad (3)$$

Hierbei stehen σ_{coh} und σ_{inc} für die kohärente (Rayleigh) und inkohärente (Compton) Streuung, τ für die photoelektrische Absorption [108, S. 52; 110, S. 4.79]. In Abb. 5 ist dargestellt, wie sich die kohärente und inkohärente Strahlung jeweils im Vergleich zu dem Massenschwächungskoeffizienten bei Anstieg der Energie verhalten. Der Massenschwächungskoeffizient und dessen Abhängigkeit von der Energie der eingesetzten Photonenenergie ist hier als Beispiel von Palladium dargestellt. Erkennbar ist, dass mit Zunahme der eingesetzten Strahlungsenergie der Massenschwächungskoeffizient abnimmt. Zusätzlich sind Sprünge erkennbar, hierbei handelt es sich um die Absorptionskanten (K- und L-Kanten), die auf den photoelektrischen Effekt zurückzuführen sind [108, S. 52; 110, S. 4.79], welcher folglich genauer erläutert wird.

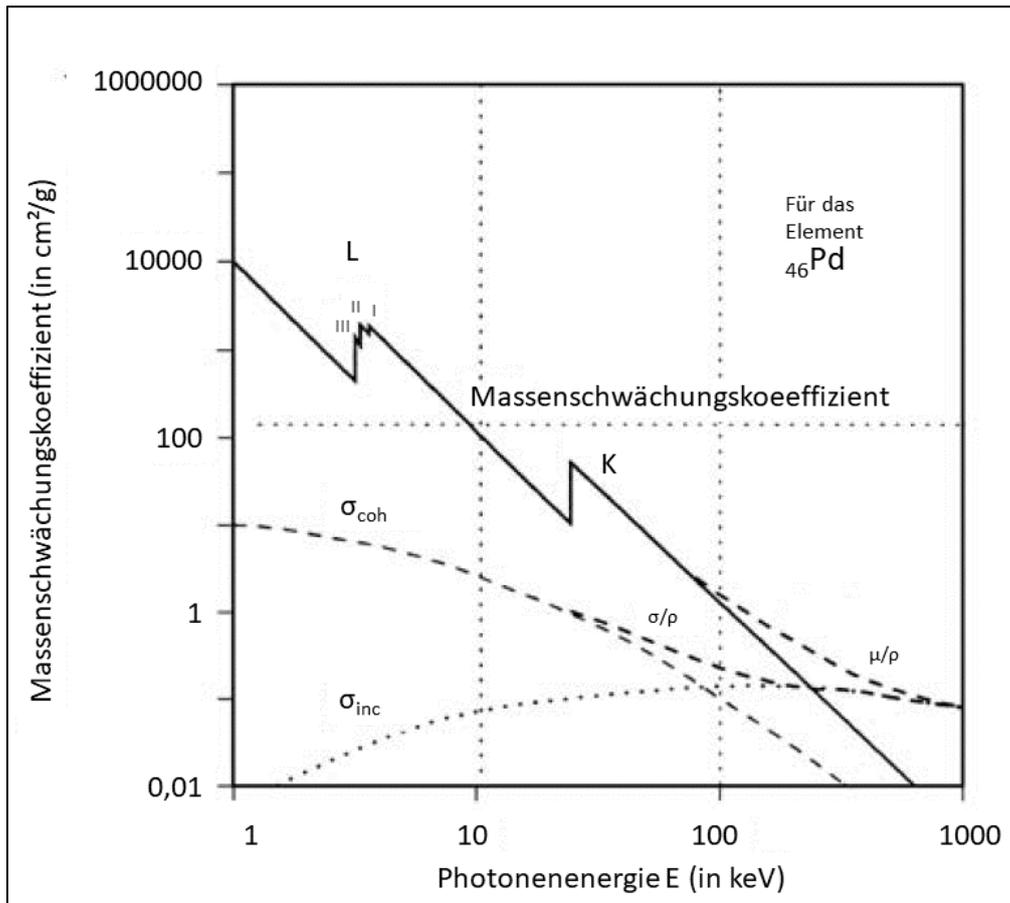


Abb. 5: Der Massenschwächungskoeffizient des Elementes Pd mit den L-Kanten und der K-Kante, sowie die kohärente und inkohärente Strahlung im Vergleich (BÖTTGER nach [108, S. 52; 111])

Der Photoelektrische Effekt und dessen Folgeprozesse

Die charakteristische Fluoreszenz entsteht folgendermaßen:

Durch die Röntgenstrahlen, welche auf die zu untersuchende Probe treffen, können die Elektronen eines Elementes herausgeschlagen werden und das Atom wird ionisiert, wie in Abb. 6 mit den Ziffern 1 und 2 dargestellt. Innerhalb kürzester Zeit füllt sich die Leerstelle durch ein gebundenes Elektron einer höheren Schale (Ziffer 3). Die dabei emittierten Energien bzw. die Fluoreszenz können anhand eines Detektors gemessen und anschließend in der Auswertung den Elementen spezifisch zugeordnet werden. Dabei ist die Energie des herausgeschlagenen Photons ΔE nach Gleichung (4) definiert:

$$\Delta E = \varphi_K - \varphi_L \quad (4)$$

Die Energie kann, wie oben beschrieben, durch Emission eines Photons abgegeben werden. Zusätzlich gibt es einen zweiten Prozess der Energieabgabe: die Emission eines Auger-Elektrons, welches in Ziffer 4 dargestellt wird. Dabei wird durch die Fluoreszenzstrahlung ein weiteres Elektron herausgeschlagen [112, S. 323; 111, S. 7; 113, S. 58].

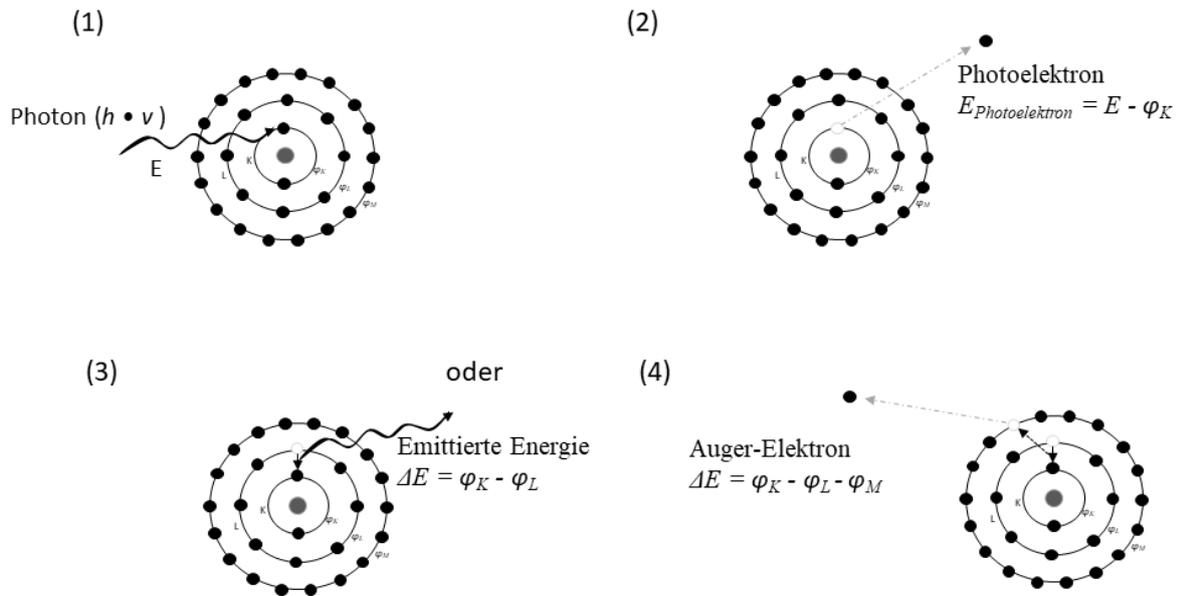


Abb. 6: Der Photoelektrische Effekt, (1) Auftreffen eines Photons auf ein Elektron, (2) Elektron wird herausgeschlagen; Abgabe der Energie als (3) Fluoreszenz oder (4) Auger-Elektron (BÖTTGER nach [114, S. 113; 115, S. 35ff.; 116, S. 344; 110, S. 4.80])

Nach Gleichung (5), der Plankschen Beziehung,

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (5)$$

können somit die Energie (E), Frequenz (ν) und die Wellenlänge (λ) miteinander verknüpft werden. Mit h ist das Planksche Wirkungsquantum mit $h = 6,626070040 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ und c die Lichtgeschwindigkeit beschrieben [111, S. 6; 117].

Daher gilt nach der Plankschen Beziehung immer, wenn die eingesetzte Energie nach Gleichung (6) größer ist,

$$h \cdot \nu \quad (6)$$

als die Bindungsenergie eines Elektrons (Gleichung (7)) aus der jeweiligen kernnahen Schale,

$$h \cdot \nu_K \quad (7)$$

dann kann das angeregte Elektron durch die Übertragung der Energie die Elektronenhülle verlassen [106, S. 258].

Neben dem kontinuierlichen Bremsspektrum der Röntgenquelle sind charakteristische Linienspektren erkennbar. Für die TRFA sind die K- und L-Serien von Bedeutung, welche als Abkürzung für kurze (K) und lange (L) Wellenlängen dienen.

Nach der Siegbahn-Nomenklatur wird die ionisierte Elektronenhülle mit einem Großbuchstaben versehen. Anschließend werden die intensivsten Linien mit griechischen Kleinbuchstaben versehen [109, S. 304f.]. Dabei sind per Definition die α -Linien die stärksten Linien innerhalb der entsprechenden Serie. Absteigend werden diese mit β , γ und η für die schwächeren Linien gekennzeichnet. Als weiteres dienen Indices (1, 2, usw.) zur Unterscheidung dieser Linien [114, S. 113; 110, S. 4.80f.]. In Abb. 7 ist beispielhaft dargestellt, welche Elektronen von welchem Orbital die Leerstelle auffüllen und wie die entsprechende Linie nach der Siegbahn-Nomenklatur bezeichnet wird [111, S. 8].

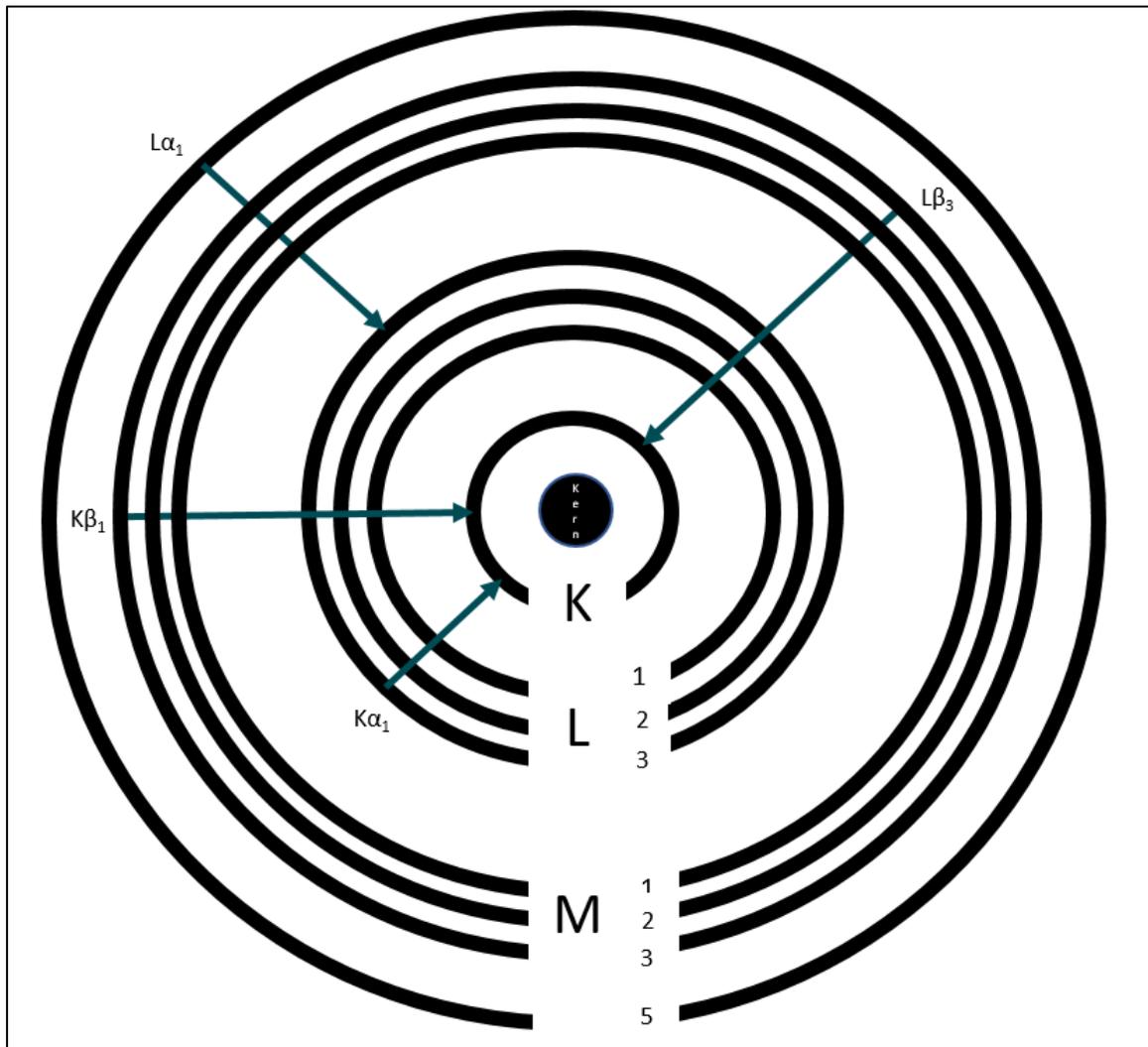


Abb. 7: Serien und Linien nach Siegbahn-Nomenklatur im Überblick (BÖTTGER nach [108, S. 20])

Neben der Siegbahn-Nomenklatur ist die Bezeichnung nach der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) ebenfalls sehr geläufig. Hierbei werden die Energieniveaus, wie auch in Abb. 7 zu sehen, von dem niedrigsten Niveau ausgehend durchnummeriert. Die Bezeichnung geht folgendermaßen vonstatten: Der erste Großbuchstabe bestimmt das untere Energieniveau, in welchem das Elektron die Leerstelle auffüllt. Der zweite Großbuchstabe definiert, aus welcher Schale dieses Elektron zum Auffüllen stammt und die anschließende Zahl ist die Bezeichnung der Niveaus [118, S. 2]. Die nach Siegbahn benannte $K\alpha_1$ -Linie ist folglich nach IUPAC die K-L₃-Linie.

Die Energie E der jeweiligen Linien ist immer abhängig von der Ordnungszahl Z der jeweiligen Atome. HENRY G.J. MOSLEY wies (anders als ursprünglich angenommen) mit seinen Untersuchungen von über 30 Elementen und dessen K- und L-Linien nach, dass die Eigenschaften der einzelnen Elemente nicht von der molaren Masse/dem Atomgewicht

abhängig sind, sondern von der Ordnungszahl Z [119, S. 255]. Dieser kausale Zusammenhang wird durch das *Moseley'sche Gesetz* ausgedrückt (Gleichung (8)):

$$E_i = k_i \cdot (Z - \sigma_i)^2 \quad (8)$$

Abhängig von den Linien $K_{\alpha 1}$, $K_{\beta 1}$, usw. besitzen die Konstanten k_i und σ_i , jeweils unterschiedliche Werte [114, S. 113], welche der Tab. 6 entnommen werden können. Dort sind diese Werte nach Linien und den Ordnungszahlen aufgelistet.

Tab. 6: Übersicht über die Konstanten k_i und σ_i nach Linien geordnet (nach [108, S. 24])

	$K\alpha_1$	$K\beta_1$	K-Kante	$L\alpha_1$	L ₃ - Kante	$M\alpha_1$	M ₄ - Kante
k_i	10,204	12,094	13,606	1,890	3,401	0,661	1,512
Ordnungszahl Z	σ_i für $K\alpha_1$	σ_i für $K\beta_1$	σ_i für K- Kante	σ_i für $L\alpha_1$	σ_i für L ₃ - Kante	σ_i für $M\alpha_1$	σ_i für M ₄ - Kante
06 – 10	0,83						
11 – 15	0,93	1,64	2,11				
16 – 20	0,97	1,73	2,52				
21 – 25	0,97	1,80	2,85				
26 – 30	0,93	1,87	3,01	6,73	12,14		
31 – 35	0,86	1,87	3,38	6,95	13,26		
36 – 40	0,74	1,84	3,56	7,08	14,17		
41 – 45	0,57	1,76	3,66	7,19	14,94		
46 – 50	0,34	1,61	3,69	7,28	15,67		
51 – 55		1,48	3,67	7,34	16,37	21,35	32,93
56 – 60				7,39	17,08	21,46	33,92
61 – 65				7,40	17,76	21,65	35,28
66 – 70				7,39	18,43	21,85	36,87
71 – 75				7,35	19,07	22,08	38,31
76 – 80				7,31	19,67	22,29	39,67
81 – 85				7,25	20,20	22,47	40,86
86 – 90				7,20	20,64	22,61	41,85
91 – 95						22,68	42,39

Der quadratische Zusammenhang ist in Abb. 8 gut erkennbar. Dort ist der Zusammenhang von Energie der Photonen und der Ordnungszahl anhand der charakteristischen Linien grafisch dargestellt.

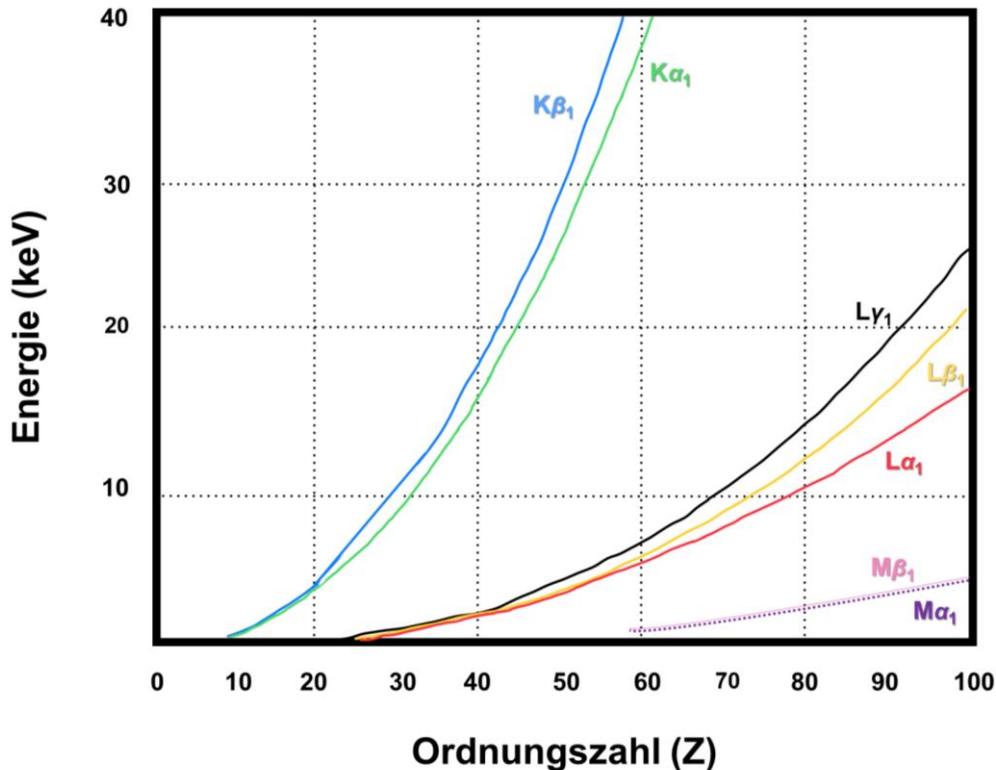


Abb. 8: Moseleys Gesetz grafisch dargestellt mit dem Zusammenhang der Energie von Photonen und der Ordnungszahl Z (BÖTTGER nach [108, S. 23])

Wie eingangs erwähnt, werden Röntgenstrahlen auf die zu untersuchende Probe gerichtet und die Elektronen werden angeregt, das Atom zu verlassen. Diese Leerstelle wird von einem Elektron aus einem äußeren Orbital gefüllt und Energie wird frei. Die dort entstandene Leerstelle muss, falls vorhanden, von einem Elektron eines höheren Orbitals ebenfalls aufgefüllt werden. Die L-Serien entstehen im Allgemeinen, wenn das Elektron auf das K-Niveau übergeht, aber es kann auch durch einen Aufprall der Röntgenstrahlen dieses Niveau verlassen [109, S. 304f.].

Eine Röntgenquelle bildet für das Funktionsprinzip der Röntgenfluoreszenz eine obligatorische Einheit. Die erzeugten Röntgenstrahlen als Primärstrahl passieren eine eingebaute Optik und treffen auf die zu untersuchende Probe. Die für jedes Element charakteristische Fluoreszenzstrahlung wird erzeugt. Anhand eines angebrachten Detektors kann diese Strahlung gemessen und anschließend ausgewertet werden (Abb. 9). Generell ist es möglich, Elemente mit einer höheren Ordnungszahl als Natrium in der Probe

nachzuweisen [120, S. 12]. Grundlage für die Methode der allgemeinen Röntgenfluoreszenzanalyse ist der photoelektrische Effekt, bei dem ein Elektron mit genügend externer Energie versorgt wird, so dass dieses aus der Atomhülle entfernt und das Atom ionisiert wird [109, S. 308].

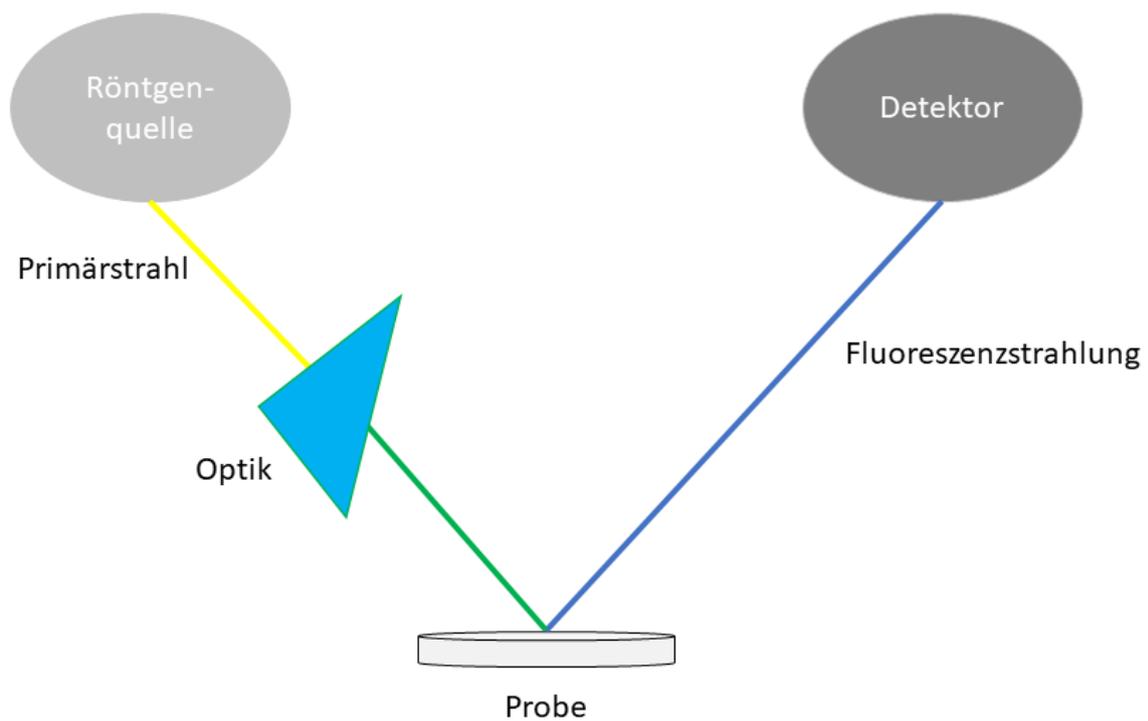


Abb. 9: Das Prinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) (BÖTTGER, nach [106, S. 14])

4.1.3 Die Röntgenquelle

Es gibt vier unterschiedliche Arten der Röntgenstrahlerzeugung, die für analytische Zwecke genutzt werden können [109, S. 303]:

- (1) Eine Röntgenröhre mit Primärstrahl
- (2) Eine Röntgenröhre mit einem Sekundärtarget
- (3) Eine radioaktive Quelle
- (4) Synchrotronstrahlung

Da für die vorliegende Arbeit eine Röntgenröhre mit Primärstrahl (1) als Quelle dient, wird diese im Folgenden fokussiert.

In der evakuierten Röhre dient ein Wolfram-Draht, der unter Hochspannung steht und als Kathode dient. Mit dieser Hochspannung ist es auch möglich, die Intensität der Röntgenstrahlen zu regulieren. Mittels der eingesetzten Spannung werden Elektronen in Richtung des Targets beschleunigt und beim Aufprall wandelt sich ein Teil der Energie in die erwünschte Röntgenstrahlung um. Das Metall-Target dient hier als Anode, welches aus unterschiedlichen Metallen bestehen kann und welches auf einem Kupferblock befestigt bzw. in ein dafür vorgesehenes Loch eingefügt ist. Hierfür gibt es eine breite Auswahl an Materialien, die je nach Hersteller variieren können bzw. auch nach dem Untersuchungsgegenstand unterschiedlich Verwendung finden. Es können Metalle, wie Wolfram, Chrom, Kupfer, Molybdän, Rhodium, Scandium, Silber, Eisen oder Cobalt ihre Verwendung als Target finden [109, S. 310].

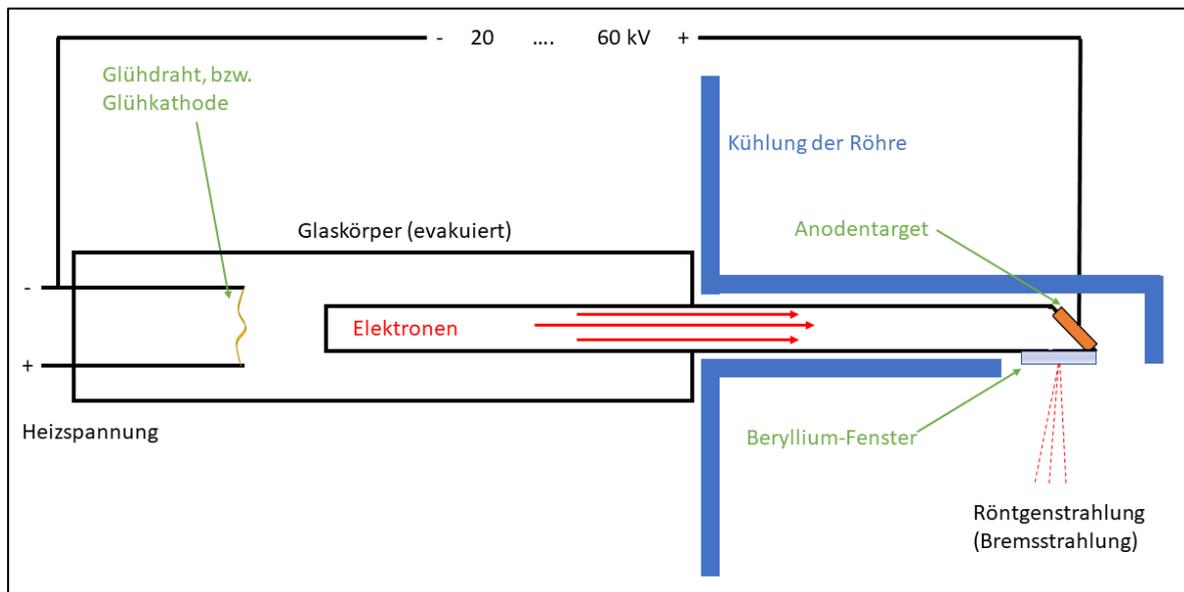


Abb. 10: Skizze eine Röntgenröhre (BÖTTGER, nach [119, S. 253])

In Abb. 10 ist eine entsprechende schematische Darstellung einer Röntgenröhre zu sehen. Gut zu erkennen ist der angelegte Stromkreis mit dem Glühdraht als Kathode und dem Target als Anode. Die Röntgenstrahlung verlässt die Röhre über ein Berylliumfenster (alternativ selten auch über ein Aluminiumfenster) als Bremsstrahlung und charakteristischer Strahlung. Die Bremsstrahlung ist kontinuierlich [119, S. 253]. Dieses Kontinuum tritt aufgrund des Abbremsens der Elektronen in der Materie im Coulomb-Feld auf. In Abb. 11 ist das Bremsspektrum einer Molybdänanode zu sehen, sowie die charakteristischen $K\alpha$ - und $K\beta$ -Linien.

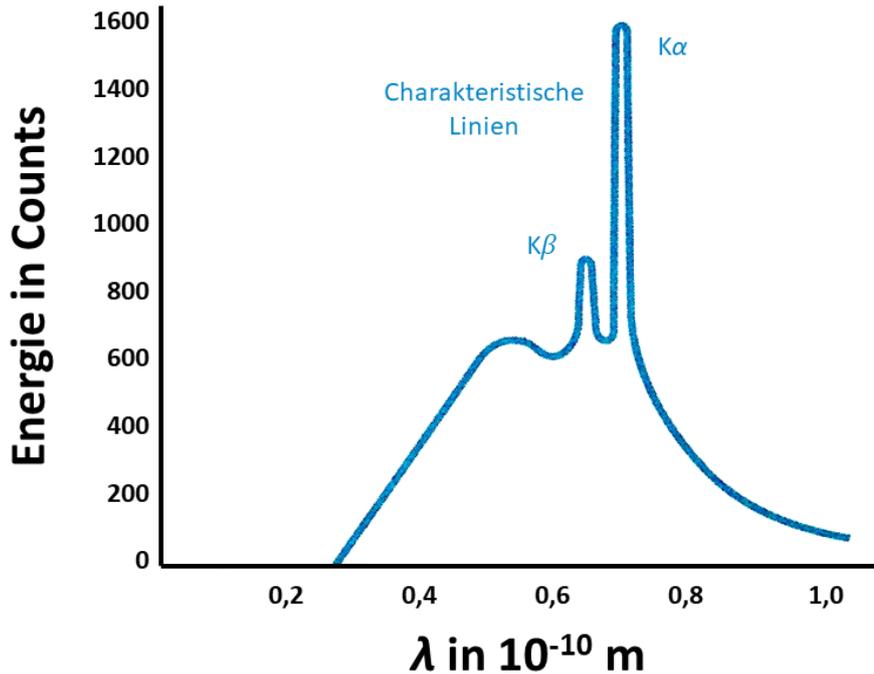


Abb. 11: Das Charakteristische Spektrum der Bremsstrahlung einer Molybdän-Anodenröhre (BÖTTGER, nach [119, S. 253])

Die Intensitätsverteilung der ausgehenden Strahlung kann in der Kramer'schen Formel ausgedrückt werden (Gleichung (9)):

$$N(E) dE \propto i \cdot Z \cdot \frac{(E_0 - E)}{E \cdot dE} \quad (9)$$

Hierbei steht $N(E)$ für die Anzahl an Photonen mit Energien und im Intervall E , sowie $E+dE$; i gibt den Röhrenstrom an, Z steht für die Ordnungszahl des Materials der genutzten Anode; E_0 beschreibt die Energie der Elektronen, welche in der Röhre beschleunigt werden. Für das Kontinuum ist eine Obergrenze der Photonenenergie definiert, welche durch die beschleunigte Spannung und somit der maximalen Energie der Elektronenenergie E_0 bestimmt ist. Anhand dessen ergibt sich Gleichung (10) [114, S. 115]:

$$0 \leq E \leq E_0 \text{ wenn } N(E) \geq 0 \quad (10)$$

Mit Verwendung einer Röntgenröhre wird 1 % der eingesetzten elektrischen Energie in Strahlungsenergie umgewandelt. Der größte Teil der eingesetzten elektrischen Leistung wird in thermische Energie umgewandelt. Daher muss eine Vorrichtung eingebaut sein, die

laufend die Anode kühlt. Häufig kommt dafür Kühlwasser in Betracht, jedoch gibt es auch Modelle, welche mit Luftkühlung arbeiten [108, S. 133; 109, S. 310].

4.1.4 Monochromator

Die entsendeten Röntgenstrahlen aus der Röntgenröhre sind meist polychromatisch. Mit Hilfe eines Monochromators kann die einfallende Strahlung in monochromatische Strahlung umgewandelt werden. Für die TRFA ist dies besonders wichtig, da ein spezieller Winkeleinfall der monochromatischen Strahlung von Nöten ist.

Ein Monochromator modifiziert, z.B. mittels eines Multilayers (quasi-Kristall), den Röntgenstrahl geometrisch und chromatisch. Ein Multilayer besteht aus leichten und schweren Elementen, welche in abwechselnder Reihenfolge aufgetragen sind. Häufig werden Multilayer aus einer Nickel/Kohlenstoff-Doppelschicht genutzt. Die Bragg-Gleichung (Gleichung (11)) spielt an dieser Stelle eine sehr große Rolle. Sie beschreibt, welche Energien bzw. Wellenlängen bei welchen Winkeln besonders gut reflektiert werden.

$$n\lambda = 2d \sin\vartheta \quad (11)$$

Diese Gleichung ist so zu verstehen, dass n eine ganz Zahl ist, λ beschreibt die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d gibt den Abstand zwischen den Doppelschichten des Multilayers an, wobei ϑ den Einfallswinkel der jeweiligen Strahlung kennzeichnet (vgl. hierzu die Abb. 12) [120, S. 36; 121, S. 436].

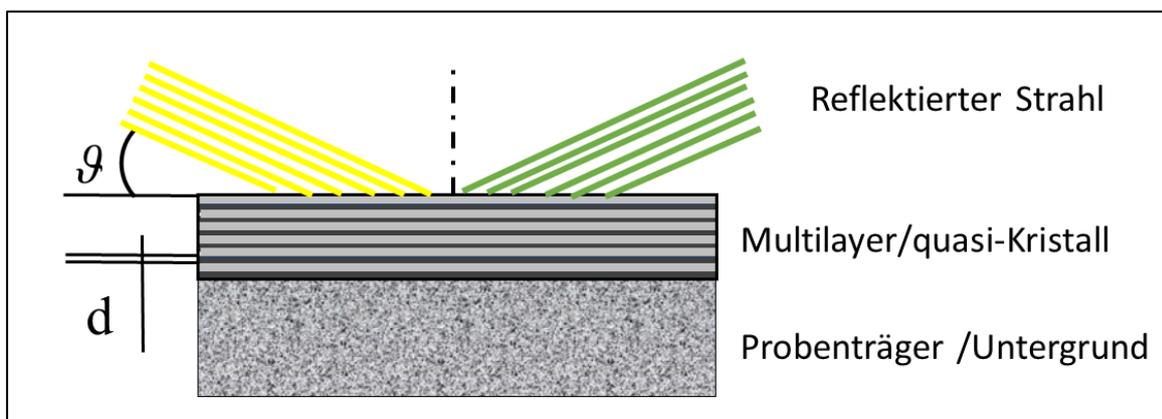


Abb. 12: Das Prinzip eines Multilayers nach der Bragg-Reflektion (BÖTTGER nach [120, S. 36])

Zusätzlich gibt es noch die Möglichkeit, einen Doppelreflektor einzusetzen [114, S. 124f.]. Es erfolgt die Möglichkeit mittels eines Monochromators, auf Basis der Bragg'schen Reflektion, auf eine einzelne, monochromatische Strahlung zu filtern [122, S. 1543]; eine Verwendung von Multilayern erzeugt den gleichen Erfolg.

4.1.5 Detektoren

Zu Beginn fanden in der Röntgenspektrometrie die Photoemulsionen und Photoplatten ihren Einsatz als Nachweis der Strahlung. Heute werden Detektoren verwendet, die die einfallenden Photonen in elektrische Impulse umwandeln. Drei verschiedene Detektoren finden ihren Einsatz in modernen Geräten: Halbleiterdetektoren, Szintillationszähler und gasgefüllte Detektoren [109, S. 313].

Energiedispersive Detektoren

Für energiedispersive Methoden, wie z.B. (Total-Reflektions)-Röntgenfluoreszenzanalyse, sind Halbleiterdetektoren in der heutigen Zeit kaum noch wegzudenken. Verwendung finden vor allem die Siliziumdetektoren. Die sogenannten Si(Li)-Detektoren, welche mit Lithium dotiert sind, wurden inzwischen in der Verwendung von den Siliziumdriftdetektoren (SDD) abgelöst. Diese sind zwischen 1984 und 1987 von der TU München entwickelt worden. Der Bereich, der den Röntgenstrahlen ausgesetzt ist, hat je nach Modell eine Fläche von 5 mm² bis hin zu 100 mm². Das Herzstück eines SDDs sind Siliziumflächen mit äußerst hoher Reinheit und einem sehr hohen Widerstand. Die entsprechende Seite, auf der die Röntgenstrahlen einfallen, weist eine große Anzahl an konzentrisch aufgetragenen p-leitendem Silizium, welches äußerst hochleitend ist, auf. In der Mitte befindet sich eine kleine Anode. Der vordere Teil ist als Kathode geschaltet. Aufgrund des mittig platzierten n-leitendem Siliziums, welches nur moderat leitfähig ist, lässt sich dieser Detektor auch mit einer pn-Diode vergleichen. Mit Einfall von Röntgenphotonen auf den Kristall ergeben sich produzierte Elektronen, welche zur zentralen Anode driften. Ein Sensorchip sendet die Signale zur anschließenden Auswertung [108, S. 167f.; 123, S. 282].

4.1.6 Das Funktionsprinzip der TRFA

Die TRFA ist eine noch empfindlichere Analyse und somit eine Weiterentwicklung und Verbesserung der RFA, bei der die Nachweisgrenzen der einzelnen Elemente im Nanogrammereich liegen [113, S. 57]. Diese Entwicklung aus dem Jahr 1971 geht auf YONEDA und HORIUCHI zurück. Die beiden Japaner stellten fest, dass der Untergrund des Probenträgers außerordentlich reduziert wurde, wenn der Primärstrahl mit einem Winkel kleiner als dem kritischen Winkel auf den Reflektor trifft [124, S. 1069]. WOBRAUSCHEK und AINGINGER entwickelten den ursprünglichen Aufbau YONEDAS und HORIUCHIS für analytische Anwendung weiter und untersuchten zusätzlich die physikalischen Hintergründe der Totalreflexion in den Jahren 1974 und 1975 [125; 126]. Erst ab den 1980er Jahren begann die kommerzielle Vermarktung von Geräten, die die TRFA in Laboren zur Verfügung stellen. Erste Geräte waren EXTRA II (Rich. Seifert & Co., Ahrensburg, Deutschland), XSA 8000 und TXRF 8010 (jeweils von Atomica, München, Deutschland) und im Jahr 1988 auch aus Japan der TREX 600 und TREX 610 (jeweils Technos, Osaka, Japan) [114, S. 122].

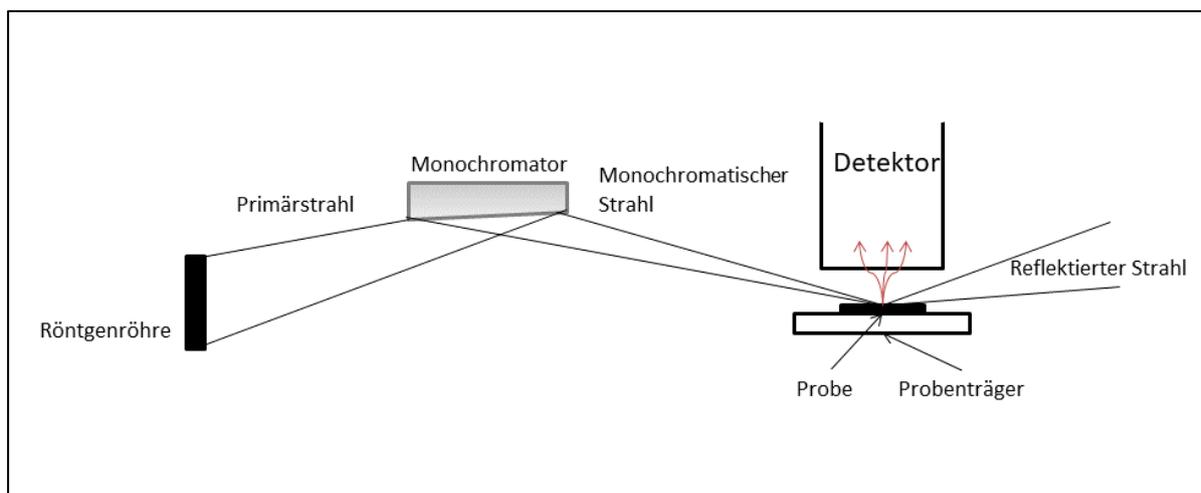


Abb. 13: Schematische Darstellung der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (BÖTTGER nach [114, S. 124])

In Abb. 13 wird das Prinzip der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse schematisch dargestellt. Im Einsatz befinden sich meist Röntgenröhren mit einem Target bestehend aus Molybdän oder Wolfram [114, S. 124]. Die Röntgenröhre emittiert den Primärstrahl, welcher über den Monochromator auf die Probe gerichtet wird. Entsprechende Blenden unterstützen hierbei die Bildung einer definierten Strahlungsgeometrie.

Der Halbleiterdetektor, welcher im Winkel von 90° zu der Probe steht, misst die emittierte Fluoreszenz [114, S. 123]. Die erzeugten Röntgenstrahlen treffen hier auf eine dünne und

sehr glatte Oberfläche, als Reflektor dient der Probenträger, auf dem die zu untersuchende Probe aufgetragen wurde. Aufgrund des geringen Winkels dringt wenig Primärstrahlung in den Untergrund, was die Nachweisgrenzen deutlich verringert, da die Streuung der Rayleigh- und Comptonstreuung nur im geringen Maße auftritt [106, S. 264]. Der Probenträger besteht zumeist aus Quarzglas, allerdings kann auch alternativ ein Träger aus Acrylglas, Silizium oder Germanium Verwendung finden [114, S. 125].

Wichtig sind hierbei eine absolute Reinheit und eine äußerst glatte Oberfläche. Herkömmlich werden Quarzgläser verwendet, die 2-3 mm stark sind und einen Durchmesser von 30 mm haben. Der Vorteil an den Alternativen zum Quarzglas lässt sich mit dem fehlenden Silizium-Signal begründen. Dies kann vor allem für die Analyse von leichten Elementen mit einer sehr niedrigen Ordnungszahl von Vorteil sein. Die zu untersuchende Probe ist in flüssiger Form aufzutragen, dabei reichen in der Regel 1-20 µl aus [114, S. 125ff.]. Sollte sich die Probe nicht im flüssigen Zustand befinden, müssen noch weitere Schritte folgen, sodass diese homogen auf dem Träger vorliegt. Nach kurzer Zeit der Trockenphase ist der flüssige Anteil verdampft und die Analyse der Probe erfolgt. Möglich ist zudem, dass die Kammer, in der die Probe eingespannt ist, evakuiert oder mit Stickstoff gespült wird, um mögliche störende Elemente aus der Luft, z.B. Argon, der Messung fern zu halten [112, S. 322ff.]. Um analytisch möglichst rein zu arbeiten und keine Kontamination aus der Umgebung in der Probe zu verursachen, muss die Probenpräparation unter einer *clean bench* (dt. „Reine Werkbank“) erfolgen. Dieser Raum ist nahezu staubfrei und verringert das Risiko der ungewollten Kontamination, da aufgrund der Mikroanalytik bereits minimale Verunreinigungen detektiert werden. Vorteilhaft ist nebenher die Verwendung von Chemikalien mit besonders hohem Reinheitsgrad, sowie Reinstwasser zur Verdünnung. Es ist empfohlen Säuren im Grad p.a. (= pro analysi, also für Analysen geeignet) oder gar im Grad suprapure zu verwenden. Ebenfalls dürfen zur Gewährleistung der Reinheit nur sauberes Quarzglas, Teflon und Polypropylen als Materialien verwendet werden. Alle die bereits genannten Punkte können bei zu starken Verunreinigungen zu fehlerhaften Auswertungen führen [114, S. 126; 106, S. 256; 108, S. 207]). Benutzte Quarzprobenträger können in einer Reinigungsprozedur in drei Schritten (Reinigung in einer Seifenlösung; Salpetersäure und Reinstwasser) zur erneuten Verwendung aufbereitet werden [120, S. 84ff; 114, S. 127-130; 108, S. 207-211]. Acrylglas ist mit sehr geringen Kosten verbunden, was einen weiteren Vorteil dieser Probenträger darstellt. Es handelt sich hierbei um ein Einmalprodukt [114, S. 127]. Um eine gute Tropfenbildung der präparierten Proben zu

gewährleisten, erfolgt eine Vorbereitung der (Quarz)-Probenträger, indem eine hydrophobe Oberfläche mittels Silikonlösung geschaffen wird. Handelt es sich um hydrophobe Materialien, wie Acrylglas, muss dieser Schritt nicht erfolgen. Wenige Mikroliter der vorbereiteten Probe sind völlig ausreichend, 1 bis 50 Mikroliter gelten als reproduzierbar. Zumeist erfolgt eine Pipettierung von 10 Mikrolitern [114, S. 130; 108, S. 216]. Es besteht ebenfalls die Möglichkeit, mittels speziell vorbereiteter Tintenstrahldrucker in äußerst kleinen Volumina (1-200 pL) auf die dafür vorgesehenen Probenträger aufzutragen [127; 128; 129].

Das Prinzip der Totalreflexion tritt auf, sobald die verwendeten Röntgenstrahlen aus der Luft oder einem Vakuum unterhalb des kritischen Winkels auf ein optisch dünneres Medium treffen. Der Glanzwinkel ist der Brechungsindex (n) und für Materie nur minimal kleiner als 1. Die entsprechende Abweichung von dem Wert 1 wird als Dekrement (δ) bezeichnet, was für die durchsichtigen Medien in Gleichung (12) ausgedrückt wird [114, S. 117]:

$$n = 1 - \delta \quad (12)$$

Und dabei gilt für das Dekrement Gleichung (13),

$$\delta = 4,12 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{Z}{A} \cdot \rho \cdot E^{-2} \quad (13)$$

wobei die Ordnungszahl mit Z und das Atomgewicht mit A definiert ist; die Dichte als ρ und E beschreibt die Energie der Röntgenstrahlung.

Mit Hilfe des *Snellius'schen Gesetzes* in Gleichung (14) und dem Dekrement, lässt sich der Grenzwinkel ϕ_c berechnen.

$$\phi_c = \sqrt{2\delta} \quad (14)$$

In der Abb. 14 ist zu erkennen, dass mit Absenken der Eindringtiefe (τ) von ca. 1 mm auf knapp 5 nm, der Reflektionsgrad (R) stark zunimmt und schließlich nach Erreichen des Grenzwinkels die 100 % erreicht. Dieses Beispiel trifft für die Mo-K α -Strahlen zu, welche an dem eingesetzten Quarzglas die Reflektion erreichen [114, S. 117].

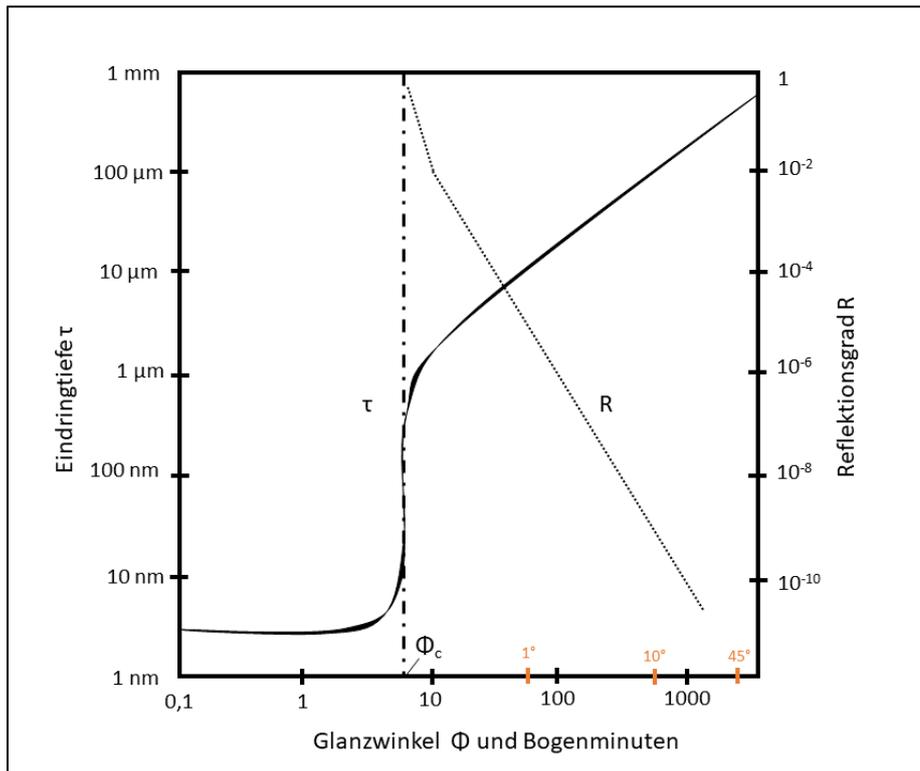


Abb. 14: Die Eindringtiefe (τ) und der Reflektionsgrad (R) grafisch dargestellt; die Totalreflexion findet bei $\phi = 6$ Bogenminuten statt (BÖTTGER nach [114, S. 117])

Es erfolgt eine doppelte Anregung durch den einfallenden, und auch durch den reflektierten Primärstrahl. Das Resultat ist, dass die Fluoreszenz- bzw. Linienintensität durch diese Art der Anregung ebenfalls verdoppelt wird. Hieraus rühren die äußerst niedrigen Nachweisgrenzen [114, S. 123].

Im Gegensatz zu der ursprünglichen Röntgenfluoreszenzmethode weist die TRFA folgende wichtige Vorteile auf [120, S. 23; 114, S. 141]:

- Die Multielement-Spurenanalytik ist innerhalb von nur einer Messung möglich.
- Es können selbst die kleinsten Probenmengen im ng-Bereich analysiert werden.
- Die Nachweisgrenzen bewegen sich im ppb- bis ppm-Bereich.
- Mit Hilfe eines Internen Standards (IS) erfolgt die Quantifizierung der Analyse.
- Der Aufwand für Probenvorbereitung mit IS ist deutlich geringer, als für RFA, AAS oder ICP-OES.
- Es gibt keine Matrix- oder Memory-Effekte.
- Die Betriebskosten halten sich im geringen Rahmen (Starkstrom ist nicht nötig).

4.1.7 Das TRFA-Spektrum

Das aufgenommene Spektrum ist in ein zweidimensionales Koordinatensystem eingefügt. Die mitgelieferte Software Spectra 5.1. unterstützt bei der Auswertung [130]. Zusätzlich können über exportierte Daten weitere Auswertung mittels der freien Software PyMca erfolgen [131]. Die gemessene Fluoreszenz spiegelt sich auf der x-Achse wider, welche in der Einheit Kiloelektronenvolt (keV) gehalten ist. Die y-Achse stellt die Impulse bzw. die *Counts* dar. Je höher ein Peak ist, desto mehr Counts bzw. Impulse konnten gemessen werden. Daraus lässt sich schließen, ob dieses Element in der zu untersuchenden Probe in großem Maße vorkommt oder nur Spuren enthalten sind. Anhand einer Wasserprobe (doppelt destilliertes Wasser) wird das Spektrum im Folgenden anhand der Abb. 15 genauer erläutert.

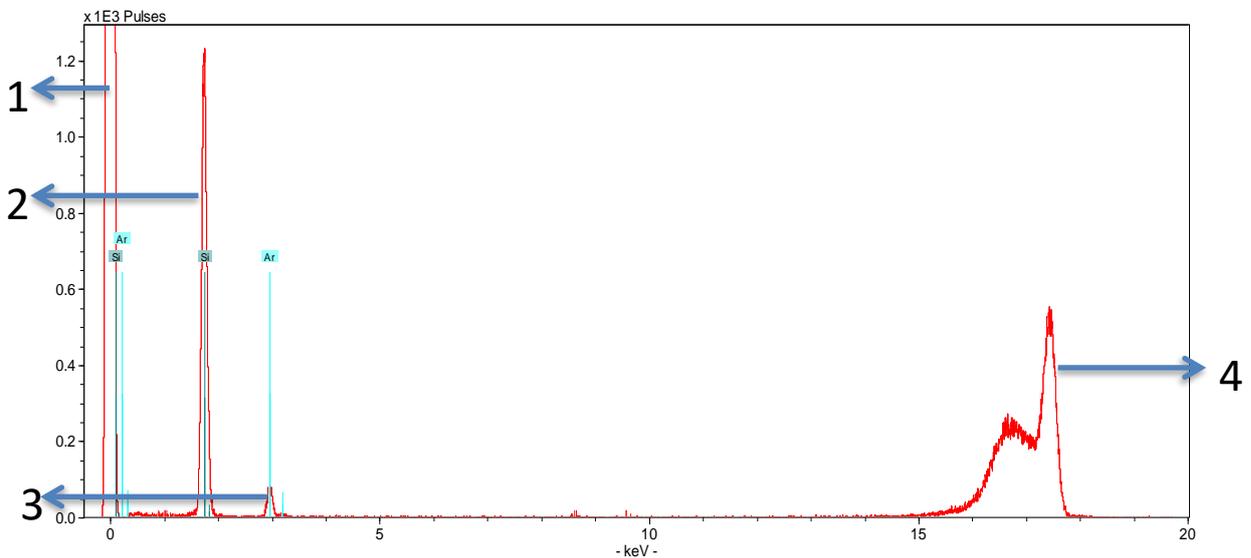


Abb. 15 Aufbau eines Spektrums (gereinigter Quarzprobenträger, Spektrum mit der Software Spectra 5.1 [130] aufgenommen)

Der Nullenergiepeak (1) wird immer angezeigt. Ein eindeutig hoher Fluoreszenzpeak ist bei 1,74 keV zu erkennen (2). Hier liegt die $K\alpha$ -Linie des Siliziums. Dieser Peak weist in der Regel auf die Verwendung von Quarzprobenträger hin. Ein weiterer Peak, der in einem Spektrum auftaucht, ausgenommen die Kammer wurde evakuiert, ist die gemessene Fluoreszenz des Argons (3). Dieses Element befindet sich zu 0,9 % in der Luft und wird ebenfalls durch den Röntgenstrahl, aber auch durch die emittierte Fluoreszenz direkt vor dem Detektor, angeregt. Die $K\alpha$ -Linie des Argons liegt bei 2,957 keV. Ebenfalls tauchen in dem Spektrum an dem rechten Rand die Compton- und Rayleigh-Streustrahlung auf (4), welche u.a. durch die Röntgenröhre verursacht werden. Zusätzlich gibt es noch eine Reihe

weiterer Wechselwirkungseffekte, die anhand dieser Peaks sichtbar werden. Die Compton-Streuung tritt auf, wenn an der zu untersuchenden Probe bzw. dem Probenträger der anregende Strahl gestreut wird und dabei Energie verloren geht. Gegenteilig ist die Rayleigh-Streuung eine Streuung des Anregungsstrahls ohne Energieverlust [120, S. 57].

In der Auswertung lässt sich eine Regel festhalten: sobald die zwei stärksten Nachweislinien im Spektrum zu sehen sind, dann erst ist ein Element nachgewiesen [114, S. 133].

4.1.8 Kalibrierung und Quantifizierung

Die gemessenen Intensitätswerte müssen vorerst vor der Quantifizierung in Gehaltswerte umgerechnet werden. In regelmäßigen Abständen sollten die relativen Empfindlichkeiten der Elemente mit Hilfe eines Referenzelementes (r) bestimmt werden. Um nun die relative Empfindlichkeit (S) eines ausgewählten Elementes zu bestimmen (j), muss diese gemäß Gleichung (15) mit Hilfe der eingesetzten Konzentrationen (c) berechnet werden [114, S. 134].

$$S_j = \frac{N_j/c_j}{N_r/c_r} \cdot S_r \quad (15)$$

Der Interne Standard

Sobald die relative Empfindlichkeit definiert ist, kann mittels eines zugesetzten Standardelementes, dem Internen Standard (IS), im Verhältnis die Konzentration der in der Probe enthaltenen Elemente bestimmt werden. Als IS sollte ein Element gewählt werden, welches nicht in der Probe vorhanden ist. Dazu eignen sich vor allem Gallium, Cobalt, Germanium oder Selen, da es sich hierbei um seltenere Elemente handelt.

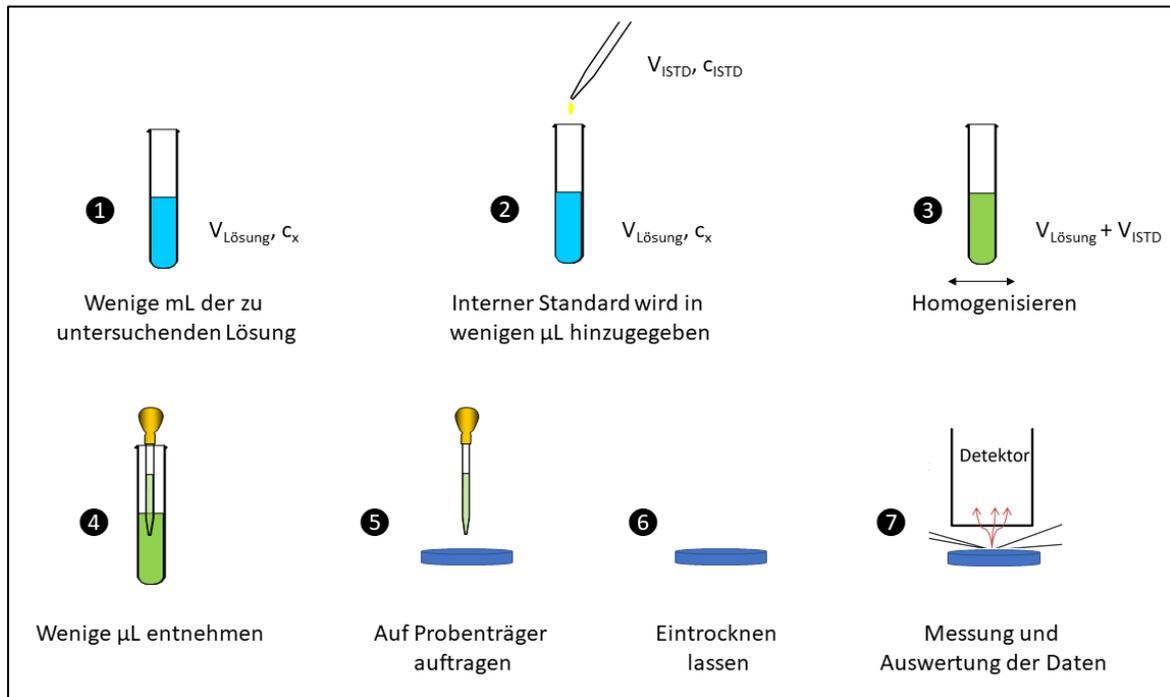


Abb. 16: Die durchzuführenden Schritte bei Zugabe eines Internen Standards zur Quantifizierung (BÖTTGER, nach [108, S. 247])

Wie in Abb. 16 abgeleitet, ist die Zugabe eines IS's in eine Lösung sehr einfach durchführbar: Ein definiertes Volumen der Probe liegt vor (1) und wird mit einer exakt definierten Menge an Standardlösung versetzt (2) und ausreichend Homogenisiert (3); auf einen Probenträger wird nun dieses Gemisch aufgetragen (4+5), eingetrocknet (6) und mittels TRFA analysiert (7). Da die Konzentration des hinzugefügten Elementes bekannt ist, kann gemäß der Gleichung (16), wobei x für das Analyseelement steht, die Masse bestimmt werden [114, S. 136-137].

$$c_x = \frac{N_x/S_x}{N_i/S_i} \cdot c_i \quad (16)$$

Sollte eine Analyse einer festen Probe erfolgen, ist ein nachträgliches Auftropfen ebenfalls möglich. Gleiches gilt für Aerosole und Stäube, allerdings ist hier statt der Konzentration c_x aus Gleichung (16) die Masse m_x zu bestimmen [114, S. 137].

Der Externe Standard

Neben der internen Standardisierung ist es ebenfalls möglich, extern zu kalibrieren. Dies ist vor allem dann notwendig, wenn kein Interner Standard hinzugefügt werden kann. Die Rohdaten, sprich die Ergebnisse der physikalischen Messung, müssen mit Hilfe einer (externen) Kalibrierung in Stoffmengen umgerechnet werden [132, S. 15; 133, S. 116]. Für

die Erarbeitung einer Kalibrierfunktion benötigt man mehrere Proben bekannter Konzentrationen des zu untersuchenden Elementes; hierfür bieten sich Standard-Lösungen an. Entsprechend erfolgen mehrere Messungen, wobei die gemessenen Intensitäten/Counts auf der y-Achse und die bekannte Masse auf der x-Achse aufgetragen werden. Dabei muss darauf geachtet werden, dass der Arbeitsbereich in den Konzentrationen liegt, die man später kalibrieren möchte. Für den angesprochenen Arbeitsbereich ist eine Fünf-Punkt-Kalibrierung zu erstellen, wobei äquidistante Konzentrationsbereiche gewählt werden [132, S. 15-17]. Die Linearität der Kalibrierungsgeraden ist hierbei wichtig, da das Messsignal sich proportional zur Menge des analysierten Elementes verhält. Das Quadrat des Korrelationskoeffizienten (R^2) spielt an dieser Stelle eine aussagekräftige Rolle, da dieser ermittelte Wert die Möglichkeit bietet, die Methode diagnostisch zu beurteilen. Wie sich das R^2 zusammensetzt, ist in Gleichung (17) dargestellt.

$$R^2 = \frac{[\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2 \sum(y_i - \bar{y})^2} \quad (17)$$

Hierbei stellen \bar{x} und \bar{y} die jeweiligen Mittelwerte dar. Für einen linearen Verlauf der Kalibriergerade sollte das R^2 möglichst nahe an dem Wert 1 liegen. Ein $R^2 \geq 0,98$, welches einen Fehler von 0,1 – 2 Gewichtsprozent einschließt, kann bei Verunreinigungen noch als akzeptabel gewertet werden [133, S. 116-123].

Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen für einzelne Elemente lassen sich nach der Gleichung (18) berechnen [120, S. 70].

$$NWG_i = \frac{3 \cdot C_i \cdot \sqrt{N_{BG}}}{N_i} \quad (18)$$

Dabei gelten:

- NWG_i : Nachweisgrenze des entsprechenden Elementes i
- C_i : Konzentration des Elementes i
- N_i : Fläche des Fluoreszenzpeaks, berechnet in Counts
- N_{BG} : Fläche des Untergrundes unterhalb des Fluoreszenzpeaks

Je nach verwendeter Röntgenröhre sind äußerst niedrige Nachweisgrenzen ein Herausstellungsmerkmal der Methode. Mittels der Mo- $K\alpha$ -Strahlung kann eine Nachweisgrenze von Elementen (K-Linien) von bis zu 5 pg erreicht werden. Zieht man die

L-Linien für schwerere Elemente mit einer höheren Ordnungszahl hinzu, sind weiterhin niedrige Nachweisgrenzen erreichbar. Um optimale Nachweisgrenzen zu erreichen, ist eine Verwendung von einer Mo-Röhre (Mo-K α -Strahlung) und einer W-Röhre (W-Bremsstrahlung und W-L-Strahlung) durchführbar [114, S. 142].

4.2 Die Mikro-RFA

Bei der Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (Mikro-RFA) handelt es sich um eine geeignete Methode, die vor allem in der chemischen Analyse von Mineralien, Metallen in Partikeln und Biomaterial sowie weiteren Materialien angewandt wird. Die Ortsauflösung dieser Methode liegt inzwischen bei einem Quadratmikrometer und weiter darunter. Daher eignet sich die Methode ebenfalls für die Spurenelementanalytik. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Probe zerstörungsfrei bleibt. Mikro-RFA ist an Synchrotron-Speicherringen mit sehr hoher Auflösung möglich. Inzwischen gibt es auch Geräte für den Laborbedarf [134, S. 209; 135, S. 567f.; 136, S. 2525ff.].

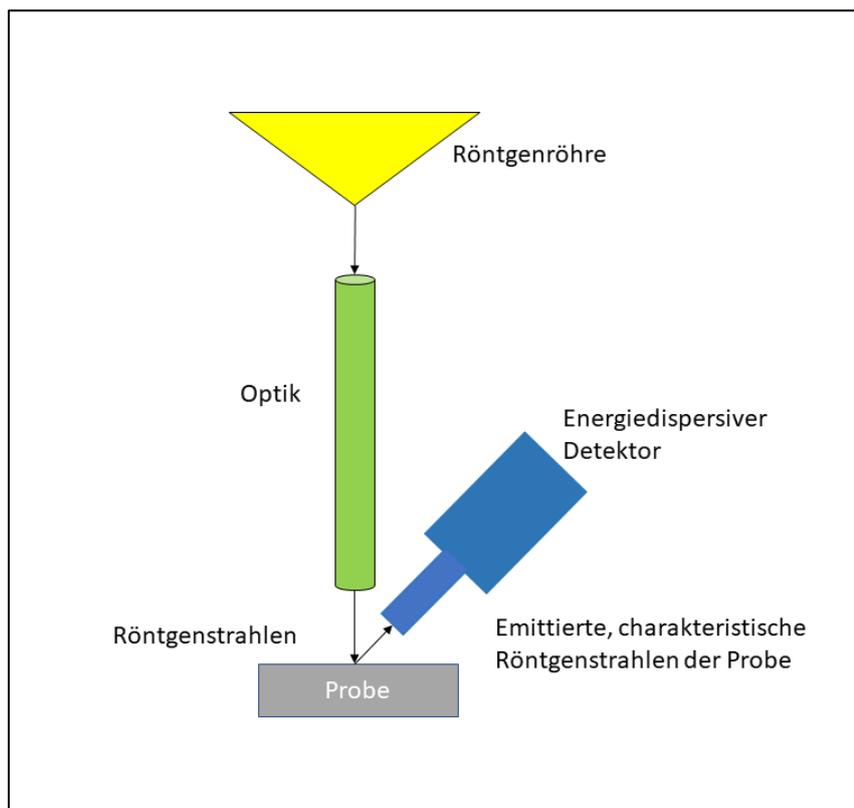


Abb. 17: Schematischer Aufbau der Mikro-RFA (BÖTTGER, nach [137])

Wie in Abb. 17 zu sehen ist, werden Röntgenstrahlen über eine Optik auf die Probe fokussiert und die Fluoreszenz der enthaltenen Elemente mit einem Detektor aufgenommen. Mittels einer beweglichen Plattform, auf welcher die Probe platziert ist, ist die orts aufgelöste Aufnahme in kleinen Schritten möglich. So können für eine definierte Schrittweite Spektren aufgenommen und anschließend ausgewertet werden. Die Verteilung der enthaltenen Elemente ist über ein Mapping graphisch dargestellt. Über die Farbintensität ist es möglich, die Konzentration des einzelnen Elementes darzustellen. Es bietet u.a. den Vorteil, zu erfassen, in welchen Bereichen der Probe welche Elemente vorliegen [138; 139, S. 1006]. In der vorliegenden Arbeit fand dies Verwendung in der Evaluation der Homogenität von Silbernanopartikelproben sowie zugesetzten Internen Standards.

4.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Bei jedem Strukturtyp oder auch jeder bestimmten kristallinen Substanz zeigt sich eine charakteristische Röntgenbeugung. Ebendiese Charakteristika bieten Aufschluss über die vorliegende und zu untersuchende Substanz. Eine Methode, bei der die Röntgenbeugung genutzt wird, ist die Röntgenkristallstrukturanalyse. Einkristalle werden hier untersucht und die Methode bietet entsprechend Auskunft über die atomare Anordnung der detektierten Elemente in einfachen und auch komplexen Verbindungen. Ein häufig genanntes Beispiel ist die Analyse von Steroiden und Vitaminen [140, S. 196f.]. Eine weitere Methode ist die Pulverdiffraktometrie, bei der die kristallinen Verbindungen genauer analysiert werden. Meist findet diese Methode in der Mineralogie ihren Einsatz, aber auch in unterschiedlichen Phasenanalysen und Festkörperreaktionen. Auch hier ist für jede kristalline Substanz ein charakteristisches Muster zu verzeichnen. Der Vorteil der Methode ist ein vielseitiger Einsatz sowohl in der Analyse der vorhandenen Elemente, aber auch in welchen Verbindungen die jeweiligen Elemente vorliegen. Beispielsweise kann mit Hilfe dieser Methode die Verbindung Kaliumchlorid gefunden werden, was mit vielen Analysemethoden nicht möglich ist [140, S. 196f.].

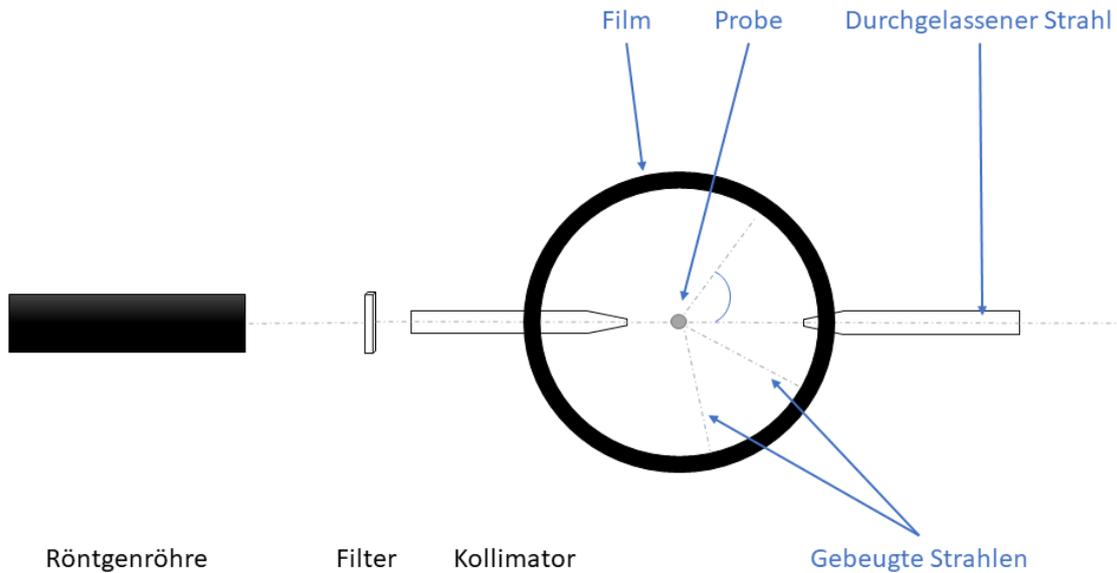


Abb. 18: Schematische Darstellung der Röntgendiffraktometrie und der entstehenden gebeugten Strahlen (BÖTTGER, nach [140, S. 197])

Das Diffraktionsmuster wird durch monochromatische Strahlung erzeugt, welche auf die zu untersuchende Probe gezielt wird (Abb. 18). Durch die Probe werden Strahlen abgelenkt, bzw. gebeugt. Der Beugungswinkel θ wird mit Hilfe der Debye-Scherrer Pulverkamera aufgenommen, hierbei ist die Wellenlänge λ und der Abstand d in direkter Beziehung zu den atomaren Netzebenen des zu analysierenden Kristalls. Die relativen Intensitäten der aufgenommenen Linien und dessen Positionen helfen bei der Identifizierung der vorliegenden Substanz, da die charakteristischen Muster einer Art Fingerabdruck verglichen werden können. Die in Gleichung (11) genannte Bragg-Gleichung findet hier zur Analyse abermals Verwendung [140, S. 197; 141, S. 323; 142, S. 99f.].

4.4 UV-Vis

Durch die Nutzung der UV-Vis-Photometrie werden mittels sichtbarem (Vis, für engl. *visible* = sichtbar) und UV-Licht die Valenzelektronen in einer Probe angeregt und auf ein höheres Energieniveau gehoben. In Gleichung (19) beschreibt τ die Transmission. Φ_0 beschreibt das einfallende Licht, bevor es auf eine Probe, z.B. eine gefüllte Küvette, trifft und Φ beschreibt das ausfallende Licht.

$$\tau = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (19)$$

Ältere Lehrwerke nutzen noch den Begriff der Intensität I , jedoch weist Hug darauf hin, dass dies physikalisch nicht korrekt ist und ebenfalls nicht mehr mit der DIN 1349 übereinstimmt [119, S. 21]. Zumeist wird vor allem die Extinktion betrachtet, welche in Gleichung (20) beschrieben ist. Auch die Extinktion wird mit E , aber auch teilweise inzwischen mit dem international geläufigem A gekennzeichnet [119, S. 25; 106, S. 279].

$$A(\lambda) = \log \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (20)$$

Häufig werden die Konzentrationen von Lösungen mittels dieser Methode errechnet. Die Extinktion ist proportional zur Schichtdicke der Probe. Die Konzentration der Probe verhält sich proportional zur Extinktion. Die Proportionalitätskonstante ϵ gibt an, wie viel von einem Stoff bei einer bestimmten Wellenlänge absorbiert wird. Das *Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz* beschreibt somit, dass das Produkt von der Konzentration (c), der Schichtdicke (d) und dem bezogenen (molaren) spektralen Absorptionskoeffizienten⁷ $k(\lambda)$ die Extinktion A ergibt (Gleichung (21)), welche dimensionslos ist und somit keine Einheit besitzt [143, S. 285-287; 144, S. 599; 106, S. 278f.].

$$A(\lambda) = k(\lambda) \cdot c \cdot d \quad (21)$$

In Abb. 19 ist ein schematischer Aufbau eines Photometers dargestellt. Hierbei verwendet man als Lichtquelle eine Halogenlampe für den sichtbaren Bereich, sowie meistens eine Deuteriumlampe für den UV-Bereich. Seltener wurden bei älteren Geräten auch Quecksilberdampf Lampen verwendet. Der Monochromator sorgt dafür, dass lediglich die gewünschte Wellenlänge Richtung Küvette abgegeben wird. Hierbei werden Prismen oder Gitter verwendet. Das nun monochromatische Licht trifft auf die Küvette, in der die Probe enthalten ist, wobei das ausfallende Licht anschließend auf eine Photozelle oder einen Detektor trifft, sodass dies in einen elektrischen Strom umgewandelt wird. Bei einer Photozelle ist ein Verstärker mit angeschlossen. Das Anzeigegerät (bzw. der PC mit entsprechendem Programm) wandelt den elektrischen Strom in eine anschauliche

⁷ Hier auch ehemals als der spektrale Extinktionskoeffizient ϵ bekannt.

Darstellung um und zeigt die Transmission oder auch die Extinktion an [143, S. 283-284; 119, S. 46-49].

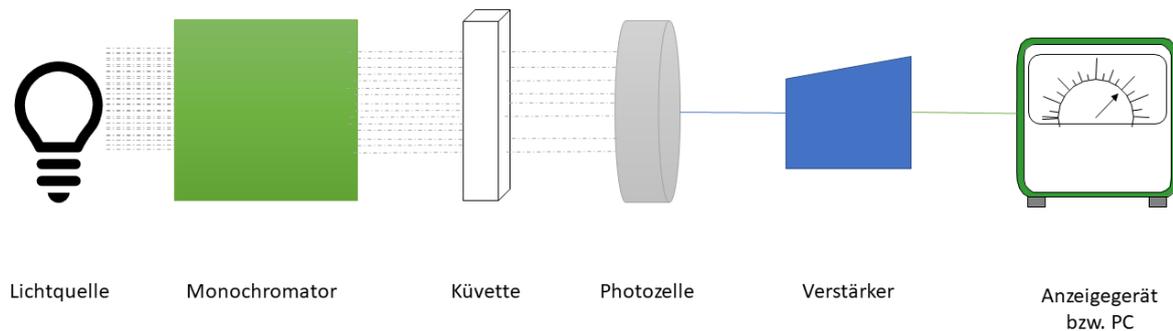


Abb. 19: Schematischer Aufbau eines Photometers (BÖTTGER nach [143, S. 283])

4.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskops (TEM) ist man in der Lage genauere Informationen über kleine Partikel zu erhalten. Besonders Nanopartikel können somit erfasst und ausgemessen werden. Ein TEM ist in der Lage, dass das Auflösungsvermögen, also eine entsprechende Vergrößerung, der Partikel bei ca. 0,1 nm liegt. Dieses sollte dann auf dem ausgegebenen Bild mit bloßem Auge erkennbar sein [145, S. 16]. Ähnlich wie bei einem Lichtmikroskop läuft die Vergrößerung über eine mehrstufige Abbildung und Projektion ab. Abgesehen von der ausgehenden Quelle (Lichtmikroskop – Lampe; TEM – Elektronenkanone) liegt der Unterschied im Aufbau: Die Lampe strahlt von unten auf die Probe, beim TEM schießt die Elektronenkanone von oben auf die Probe. Nach Verlassen des Elektronenstrahls aus der Elektronenkanone trifft dieser auf zwei Linsen, dem Kondensorsystem, und anschließend auf die Probenkammer. Danach sind bis zu vier Linsen vorhanden, sodass Sensoren gestreute Elektronen registrieren und ein Endbild generieren. Hierbei sorgen die Linsen für eine Bündelung der gestreuten Elektronen. Zudem läuft die Aufnahme beim TEM im Vakuum ab [145, S. 36; 146, S. 534; 147, S. 12]. Eine Probe wird auf einen speziellen Träger (Grid) gegeben. Diese Grids sind u.a. meist feine Kupfer-, Molybdän-, oder auch Goldnetze. Je nach Höhe der Ordnungszahl der zu untersuchenden Probe muss die aufgetragene Schicht auf den Träger äußerst dünn sein, da die Streuung zunimmt [145, S. 51ff.].

B – Durchführung experimenteller Teil

5 Verwendete Chemikalien und Materialien

Chemikalien

Für die Synthese von Silbernanopartikeln (AgNPs) werden Silbernitrat ($\geq 99,9\%$, p.a., Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe, Deutschland), folglich AgNO_3 , und Natriumborhydrid ($\geq 96\%$ Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München, Deutschland), folglich NaBH_4 , eingesetzt. Für die Herstellung aller Lösungen, wenn nicht anders angegeben, wurde Reinstwasser verwendet (Purelab Flex 4, $18.2\text{ M}\Omega\text{-cm}$, Elga LabWater Veolia Water Technologies Deutschland GmbH, Celle, Deutschland). Neben den selbst hergestellten AgNPs finden zusätzlich kommerziell erworbene AgNPs (Silver Nanoparticles 10 nm $0,02\text{ mg/mL}$, Alfa Aesar/Thermo Fisher (Kandel) GmbH, Karlsruhe, Deutschland) den Einsatz. Das Quecksilber wurde von der Carl Roth GmbH bezogen (Quecksilber, $\geq 99,9\%$, Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe, Deutschland).

Es fanden folgende Standards Verwendung:

- Für TRFA:
 - Cr(IV) (1000 mg/L in H_2O , Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe, Deutschland),
 - Mo (1000 mg/L in trace NH_4OH , Inorganic Ventures, Christiansburg, Virginia, USA),
 - Ag (1000 mg/L in 2% HNO_3 , Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland),
 - Hg (1000 mg/L in 10% HNO_3 , Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland).

- Für Mikro-RFA:
 - Ga (1000 mg/L in 7% HNO_3 , Inorganic Ventures, Christiansburg, Virginia, USA),
 - Cr(IV) (1000 mg/L in H_2O , Inorganic Ventures, Christiansburg, Virginia, USA),

Verwendete Chemikalien und Materialien

- Mo (1000 mg/L in trace NH₄OH, Inorganic Ventures, Christiansburg, Virginia, USA)

Zur Verdünnung des Cr(IV)-STDs wurde neben Reinstwasser auch Ammoniaklösung (10% rein, Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland) eingesetzt. Für mikro-RFA-Versuche wurden mit den zu untersuchenden AgNPs Ga (100 mg/L), Cr (100 mg/L) und Mo (100 mg/L) verwendet. Für TRFA-Untersuchungen wurde mit den zu untersuchenden AgNPs Ga (1 mg/L) zum Gebrauch als Interner Standard genutzt. Eine externe Kalibrierung wurde mit einem Ag-Standard und Hg-Standard durchgeführt; entsprechende Verdünnungen sind jeweils in Kapitel 10 genannt.

Materialien

Schraubröhren (Röhre 15 mL 76x20 mm PP, Sarstedt AG & Co. KG, Nürnberg, Deutschland) dienen zur Aufbewahrung der Lösungen. Rührkerne (Rotilabo® – Magnetstäbchen, zylindrisch. PTFE-ummantelt, Ø 2 mm, Länge 5 mm, Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe, Deutschland) sind bei der Synthese von Silbernanopartikeln eingesetzt worden. Für eine Quecksilberatmosphäre dienten drei verschiedene Räume: ein Exsikkator (DN 150, Duran Group GmbH, Deutschland) mit eingelassener Porzellanplatte; eine Kunststoffbox (SAMLA 11 L, IKEA Deutschland GmbH & Co. KG; Hofheim-Wallau, Deutschland) und ein Handschuhbeutel (Sekuroka® Glove Bag PE 940x940x640 mm, Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe, Deutschland). Einwegspritzen (Einmalspritze PP 100 mL Luer-Adapter, B. Braun Melsungen AG, Melsungen, Deutschland) dienen zur Überführung der gesättigten Quecksilberatmosphäre. Kleine Gummistopfen (Rotalibo®-Stopfen aus Naturgummi Durchmesser unten: 5 mm und Durchmesser oben: 9 mm, Carl Roth GmbH & Co KG, Germany) verschlossen das Ende der Einwegspritze. Petrischalen (Petrischalen PS ohne Belüftungsnocken, 90 mm, 14 mm, steril, VWR Collection, VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland) fanden für den Transport und die Lagerung von Quarz-Probenträgern (Quarz-Probenträger, 30 mm Durchmesser, 3 mm Höhe, Bruker Nano GmbH, Berlin, Deutschland) den Einsatz. Wenn nicht anders angegeben, passen N=5 Probenträger in eine Petrischale. Ebendiese wurde mit Parafilm (PARAFILM® M Verschlussfolie Länge 38 m, Breite 100 mm (PM996), Brand GmbH + Co. KG, Wertheim, Deutschland) luftdicht abgeschlossen.

Die durchgeführten Experimente, welche mit Quecksilber in möglicher Kontamination standen, erfolgten immer unter einem dauerhaft laufenden Abzug. Ebenso wurden die Gerätschaften im laufenden Abzug gelagert.

6 Verwendete Messinstrumente

Zur Analyse von AgNPs und dem Nachweis von Quecksilber in der Luft wurde ein S2 Picofox mit einer Mo-Anode und einem 30 mm² SDD Detektor (Bruker AXS Microanalysis GmbH, Berlin, Deutschland) für die TRFA-Untersuchungen verwendet. Die eingestellten Energien der Röntgenröhre lagen bei 50 kV und 750 µA, die Messdauer beträgt in der Regel 500 s, sollte dies nicht anders angegeben sein. Auswertungen der Spektren erfolgten mit Hilfe der mitgelieferten Software Spectra 5.1 (Bruker AXS Microanalysis GmbH, Berlin, Deutschland). Für Silber und Quecksilber wurden die L-Linien verwendet, nachdem der Hintergrund durch Fitting herausgerechnet wurde. Die angegebenen Absolutwerte berechnet die Software mit Hilfe einer externen 1-Punkt-Kalibrierung (1 ng Nickel). Die Präparationen der Proben erfolgten unter einer *clean bench* (LAMINAR – FLOW BOX FBS, Spetec GmbH, Erding, Deutschland). Ein von der Arbeitsgruppe FITTSCHEN et al. entwickelter mikro-RFA-Aufbau [138] (Polykapillaroptik, Rhodium-Anode (XOS, Albany, NY, USA) mit 50 kV und 1 mA, Silicon Drift Detektor (Vortex[®]EX60, Hitachi, Northridge, CA, USA) mit 50 mm² aktive Fläche und gebündelt auf 30 mm²) fand seine Anwendung in den Untersuchungen der Homogenität des Silbers in den einzelnen Proben, sowie der entsprechenden Verteilung eines ISTDs. Zur Auswertung wird die Freeware PyMca [131] verwendet. Für die Ermittlung der Größe der AgNPs wurden ein UV-Vis Photometer (Specord 50plus, Analytik Jena, Jena, Deutschland). Außerdem wurden Aufnahmen der AgNPs mittels eines Lichtmikroskops Nikon H550S (Nikon Tokio, Japan) auf Quarzprobenträgern und Ultralene-Folie. Zur Größenbestimmung der AgNPs wurde zudem ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) an der TU Clausthal, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik (JEM2100, JEOL, Freising, Deutschland) und ein Röntgendiffraktometer (XRD) an der TU Clausthal, Institut für Endlagerforschung, eingesetzt. Zur Messung von pH-Werten einer AgNP-Lösung wurde der Lösung eine Elektrode zugegeben und mittels eines pH-Meters (Digital-pH-Meter GPH 114, LD DIDACTIC GmbH, Hürth, Deutschland – mit einer pH-Elektrode GE 114.

Einstabsmesskette mit GEL-Elektrolyt, LD DIDACTIC GmbH, Hürth, Deutschland) gemessen.

7 Präparation der Proben und Analyse

7.1 Synthese von Silbernanopartikeln

LEE und MEISEL sind das Vorbild für die Synthese [148], welche von ROMERO et al. [99, S. 698] und in dieser vorliegenden Arbeit jeweils optimiert wurde. Das positiv geladene Silber in der AgNO_3 -Lösung kann durch Lichteinfluss reduziert werden. Bei der NaBH_4 -Lösung bildet sich bereits nach kurzer Lagerzeit Wasserstoffgas. Daher müssen diese Lösungen täglich neu angesetzt werden. Das NaBH_4 findet in dieser Synthese Verwendung als das Reduktionsmittel. Daher muss es im Überschuss vorliegen, um die Reduktion des Silbers komplett durchzuführen und die AgNPs zu stabilisieren [149]. Die Reaktion ist in 5 Schritte unterteilbar: (1) Das Silber wird reduziert, (2) innerhalb von wenigen Sekunden findet die s.g. Verschmelzung statt und es bildet sich eine (3) metastabile Phase, welche durch (4) Verschmelzung zu den (5) finalen Nanopartikeln agglomeriert. Der Durchmesser beträgt hierbei 10 bis 16 nm und die Lösung liegt zu 20-30 % polydispers vor [150, S. 5798]. Es können alternativ andere Reduktionsmittel verwendet werden. Hierzu eignet sich z.B. eine Low-cost-Variante mit Kaffeeextrakt [151]. Nach mehreren Vorversuchen durch Romero et al. zeigt sich der 6-fache molare Überschuss am geeignetsten, um vorhandenes Quecksilber zur TRFA-Analyse amalgamieren zu lassen [99, S. 698ff.]. In Wasser gelöstes AgNO_3 (300 mg/L) und NaBH_4 (400 mg/L) werden jeweils angesetzt. Dafür sind 0,003 g AgNO_3 und 0,004 g NaBH_4 abzuwiegen und jeweils mit 10 mL Reinstwasser in einer Schraubröhre zu lösen.

Der Aufbau der Laborgeräte erfolgt wie in Abb. 20 dargestellt. Ein Magnetrührer bildet die Basis, auf dem ein 100 mL Becherglas platziert wird. Durch Hinzufügen von mehreren Eiswürfeln und Auffüllen mit Wasser erreicht man eine kühlende Wirkung, die die Voraussetzung für eine optimale Reaktion ist. Ein Rührkern am Boden des Becherglases unterstützt eine gleichmäßige Temperatur, die Drehzahl wird auf 750 rpm eingestellt. Die Messung der Temperatur findet mit einem digitalen Thermometer statt. In dem gekühlten Wasserbad wird eine Schraubröhre fixiert. Dabei muss darauf geachtet werden, dass der Deckel möglichst lange aufgeschraubt bleibt, um Kontaminationen aus der Umgebungsluft

Präparation der Proben und Analyse

zu vermeiden. Ist die Temperatur des Wasserbades auf 2 °C abgesunken, kann mit der Herstellung der Silbernanopartikel begonnen werden.

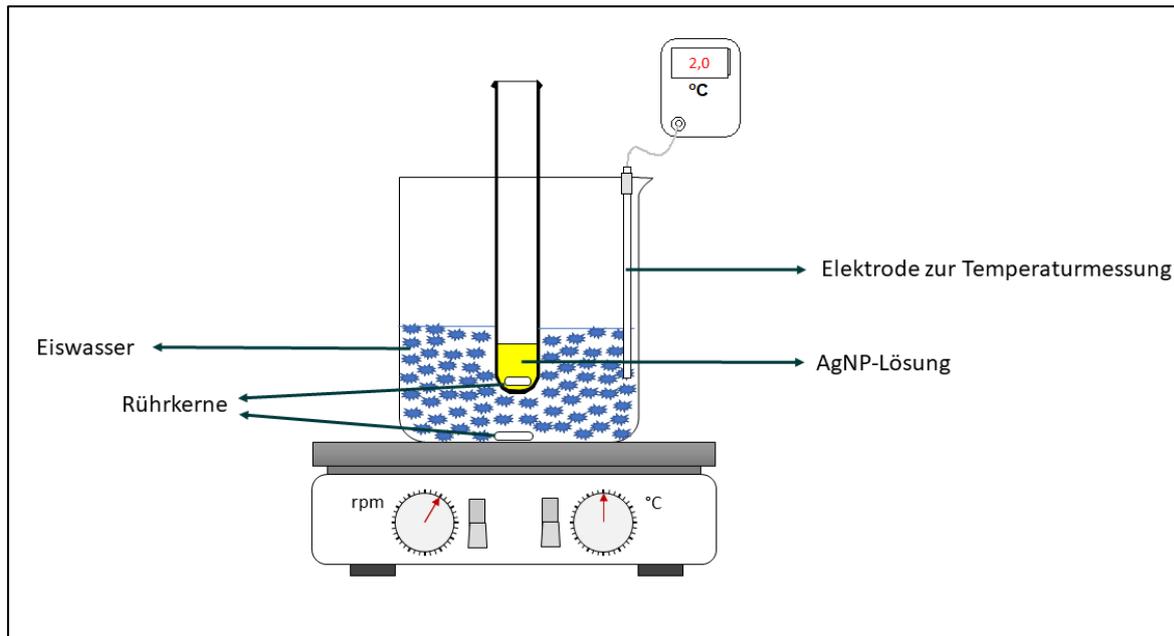


Abb. 20: Versuchsskizze zur Herstellung der Silbernanopartikel

1 mL der NaBH_4 -Lösung und ein kleiner Rotilabo®-Rührkern⁸ werden in der Schraubröhre vorgelegt. Nach kurzer Wartezeit hat die Lösung die Umgebungstemperatur angenommen. Tröpfchenweise gibt man nun 1 mL der AgNO_3 -Lösung hinzu. Eine gelbliche Färbung ist zu erkennen; nach 6 Minuten ist die erforderliche Reaktion vorüber.

Nach der Synthese werden jeweils 10 μL des Produktes auf Quarzprobenträger gegeben und bei Raumtemperatur in einer Flow-Box getrocknet. Hierbei können mehrere Quarzprobenträger präpariert werden, um genügend Untersuchungsmaterial für die später folgenden Versuche zu gewährleisten. Nach ca. 30 Minuten sind die Tropfen eingetrocknet, sodass diese schon für Messungen und Versuche genutzt werden können. Als einen alternativen Schritt werden diese getrockneten AgNPs nun mit 100 μL Reinstwasser abgespült, um weitere Silbersalze hinfort zu spülen. Dieser alternative Schritt wird unten als „gewaschene Probenträger“ bezeichnet.

⁸ Der Rührkern wurde erst in der optimierten Synthese hinzugefügt.

Präparation der Proben und Analyse

Präparation der Probe für eine Untersuchung mittels UV-Vis

Zur Größenbestimmung der AgNPs wird die Lösung 1:4 verdünnt und in eine Einmalküvette (Rotalibo®-Einmalküvette, UV-Einmalküvette, Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland) der Größe 1,6 mL gegeben und ein Gesamtspektrum von 330 – 600 nm aufgenommen. Die Messreihe wird in 2 nm-Schritten pro 1 Sekunde gemessen.

Präparation der Probe für Größenbestimmung mittels TEM

Die Proben zur Größenbestimmung mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden durch Eintauchen von kohlenstoffbeschichteten Kupfergittern in die vorbereitete Lösung der Nanopartikel und anschließendes Spülen des Gitters mit Filterpapier hergestellt.

Präparation der Probe für XRD

Die XRD-Proben wurden auf Siliziumsubstraten mit niedrigem Hintergrund getrocknet; 10 mL der jeweiligen Lösung wurden stufenweise getrocknet. Dies erfolgte in ca. 20 Schritten.

Vorgehensweise für Amalgamierung

Zur Amalgamierung wurden $N = 5$ Quarzprobenträger präpariert und anschließend untersucht. Die Amalgamierung erfolgte, soweit nicht anders angegeben, insgesamt 24 Stunden.

Verwendung von Internen Standards

In einigen Versuchen wurden interne Standards zu der AgNPs-Lösung hinzugefügt. Es fand ein Ga-Standard ($c = 1000 \mu\text{g/mL}$), ein Cr(IV)-Standard ($c = 100 \mu\text{g/L}$) sowie ein Mo-Standard ($c = 100 \mu\text{g/L}$) Anwendung. In Abb. 21 sind die verschiedenen Präparationsmethoden mit und ohne ISTD grafisch dargestellt. Wenn der ISTD zu den selbst hergestellten AgNPs zugegeben wurde und anschließend auf den Probenträger pipettiert wird, handelt es sich hierbei um die Methode (A). Weitere Methoden waren das Eintrocknen der AgNPs auf einem Quarzprobenträger, der oben beschriebene Waschprozess erfolgte (B) bzw. nach nochmaligen Trocknen wurde $1 \mu\text{L}$ Mo-Standard auf den gespülten AgNPs-Tropfen aufgetropft und getrocknet (C). Für die TRFA-Untersuchungen wurden

Präparation der Proben und Analyse

entsprechend die L-Linien des Molybdäns betrachtet. Selbiges Verfahren des Auftropfens erfolgte in einigen Untersuchungen mit 1 μL Cr(IV)-Standard.

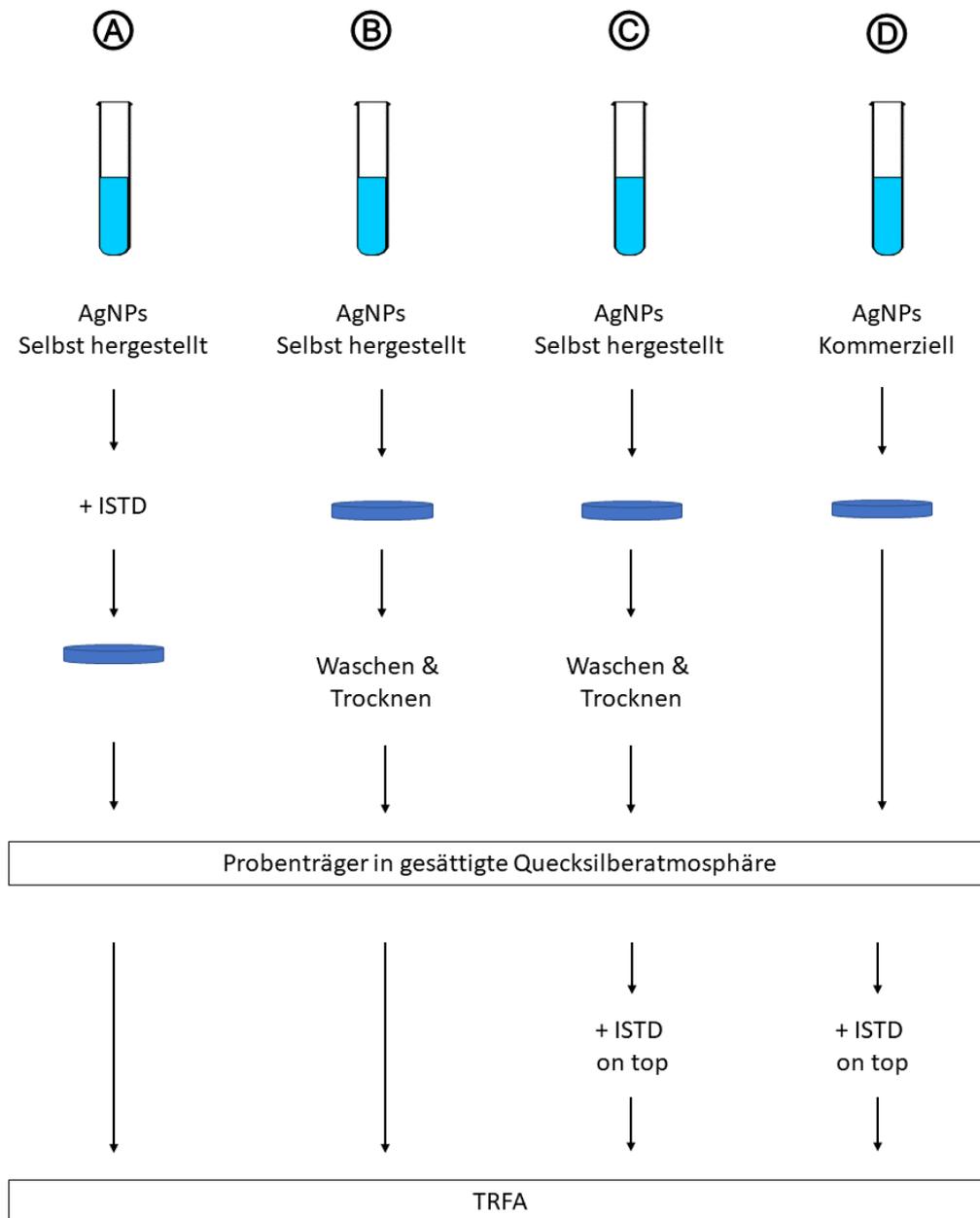


Abb. 21: Die verschiedenen Präparationsmethoden mit und ohne ISTD im Überblick

Mikro-RFA Untersuchungen der AgNPs

Die Untersuchungen mittels der Mikro-RFA dienen dazu, die Homogenität der AgNPs und der Internen Standards besser nachvollziehen zu können. Dazu wurden die entsprechenden Proben auf einer Ultralene-Folie aufgegeben und anschließend gemessen. Die

Präparation der Proben und Analyse

Präparationsabfolge erfolgte gemäß den obig geschilderten Abläufen. Die Konzentrationen sind für den Cr(IV)-Standard und den Mo-Standard gleich, wie bei den TRFA-Untersuchungen. Lediglich der Ga-Standard weist bei der mikro-RFA-Untersuchung eine niedrigere Konzentration auf ($c = 100 \mu\text{g/mL}$). Für TRFA-Messungen wurden die Proben ausgeschnitten und auf einem Quarzprobenträger zur weiteren Untersuchung platziert.

Einsatz von kommerziell erworbenen AgNPs

Sollten kommerziell erworbene AgNPs genutzt werden, ist dies für die jeweilige Untersuchung ausgewiesen. Hierzu werden $10 \mu\text{L}$ der Lösung auf Quarzprobenträger gegeben und eingetrocknet; es erfolgt kein weiterer Waschprozess. Nach der entsprechenden Kontamination mit Quecksilber in der Gasphase, wird zusätzlich $1 \mu\text{L}$ Cr-(IV)-STD ($c = 1 \text{ mg/L}$) direkt auf das Amalgam gegeben. Dies dient als Interner Standard zur Quantifizierung. Nach einer kurzen Eintrocknungszeit von ca. 10 Minuten erfolgt die Messung mittels TRFA. In Abb. 21 ist dies als Methode **Ⓓ** dargestellt.

7.2 Gesättigte Quecksilberatmosphäre

Um eine gesättigte Quecksilberatmosphäre zu gewährleisten, wurde ein Exsikkator mit einglassener Porzellanplatte verwendet (s. Abb. 22). Für kinetische Experimente wurden auf die Porzellanplatte jeweils $N = 5$ Probenträger platziert. Unterhalb der Porzellanplatte befindet sich ein Uhrglas, auf welchem ca. 5 mL Quecksilber getropft sind. Dieses gewährleistet aufgrund des hohen Dampfdruckes eine gesättigte Quecksilberatmosphäre.



Abb. 22: Exsikkator für eine gesättigte Quecksilberatmosphäre, links eine Skizze mit angedeuteten Quarzprobenträgern auf der Porzellanplatte, sowie rechts eine Fotografie vom selbigen Aufbau (Skizze und Fotografie: BÖTTGER)

Der Exsikkator weist jeweils auf dem Deckel und seitlich an dem unteren Ende ein Ventil auf. Dort kann eine definierte Menge der Atmosphäre abgenommen werden.

7.3 Definierte Quecksilberatmosphäre

Die definierte Quecksilberatmosphäre wurde in zwei Prüfkammern realisiert.

Kunststoffbox

Eine Kunststoffbox aus Polypropylen erhielt Zugänge für das Einleiten von der gesättigten Quecksilberatmosphäre und für einen Volumenausgleich. Der erste Zugang befindet sich im Deckel der Kunststoffbox. An der Seite wurde ein zweiter Zugang gelegt – beide sind jeweils mit einem Hahn versehen, um diese Zugänge zu aktivieren oder deaktivieren. In Abb. 23 ist dies als Fotografie dargestellt.

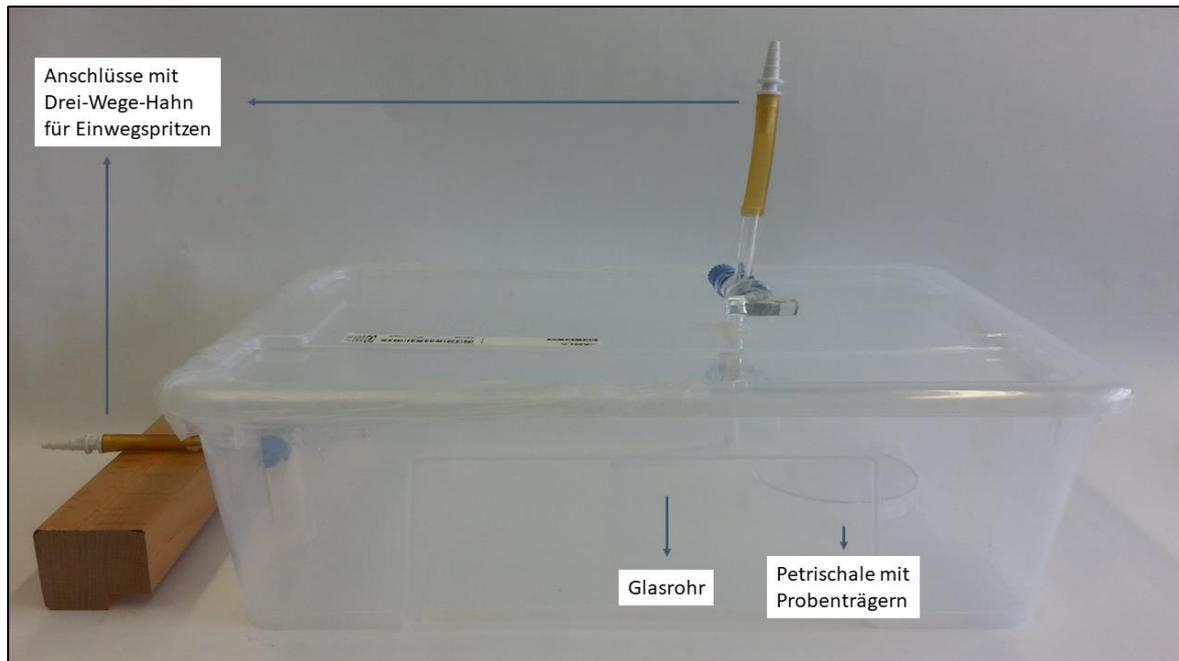


Abb. 23: Die Kunststoffbox mit den präparierten Hähnen sind oben und seitlich links zu erkennen; das einleitende Glasrohr ist in den linken Bereich gebogen, im rechten Bereich liegt eine Petrischale mit Probenträgern (BÖTTGER)

Über Einwegspritzen mit dem Volumen von 50 mL (Einmalspritzen PP 50/60 mL Luer-Ansatz, Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Düren, Deutschland) erfolgt die Zugabe der gesättigten Quecksilberatmosphäre, welche über den seitlichen Hahn am Exsikkator entnommen wird. Dazu ist für die Passung der jeweiligen Öffnungen ein 3 cm kurzes Schlauchstück an der Düse befestigt. Somit kann ein definiertes Volumen in die Kunststoffbox überführt werden. Um Überdruck zu vermeiden dient der zweite, seitliche Hahn der Kunststoffbox. Ein gebogenes Glasrohr leitet das Gas vorerst in den linken Bereich der Box, um einen direkten Überfluss der Probenträger zu vermeiden. Diese befinden sich im rechten Bereich der Box. Die Abdichtung erfolgt mittels Parafilm. Mit dieser Kunststoffbox war es möglich, einen Konzentrationsbereich des gasförmigen Quecksilbers von 0,006 bis 0,6 mg/m³ einzustellen.

Handschuhbeutel

Ein Handschuhbeutel fand ebenfalls Verwendung in der Erschaffung einer definierten Quecksilberatmosphäre in dem Konzentrationsbereich von 0,0012 bis 0,24 mg/m³. Auch hier erfolgte die Anwendung von Einwegspritzen. Zum Füllen des Handschuhbeutels diente Druckluft, welche über den hauseigenen Kompressor zur Verfügung steht. Unter diesen Bedingungen kann gewährleistet werden, dass der geschlossene Raum die gleiche Gasmischung aufweist, wie unter Realbedingungen. Nachdem der Handschuhbeutel fest

Präparation der Proben und Analyse

verschlossen war und kein Gasaustausch nach Außen stattfinden konnte, erfolgte mit Hilfe der eingearbeiteten Handschuhe das Öffnen der Einwegspritzen sowie das Ausspritzen des Gases. Durch „wedeln“ mit den Handschuhen und einer Wartezeit von einer Stunde konnte gewährleistet werden, dass sich das Gas gleichmäßig in dem Raum verteilt hat. Es erfolgte das Öffnen der Petrischale und eine anschließende Amalgamierungszeit von 24 Stunden.



Abb. 24: Der Handschuhbeutel unter dem Abzug, aufgeblasen mit Druckluft und befüllt mit Quecksilbergas; in der Mitte ist die Petrischale mit N=5 Probenträgern zu erkennen (BÖTGER).

Abb. 24 zeigt den Handschuhbeutel im Einsatz, nachdem er vollständig aufgeblasen und präpariert wurde. Abb. 25 zeigt den Handschuhbeutel im Leerzustand. Besonders die eingearbeiteten Handschuhe sowie die beiden Verschlusschienen sind sehr gut erkennbar.

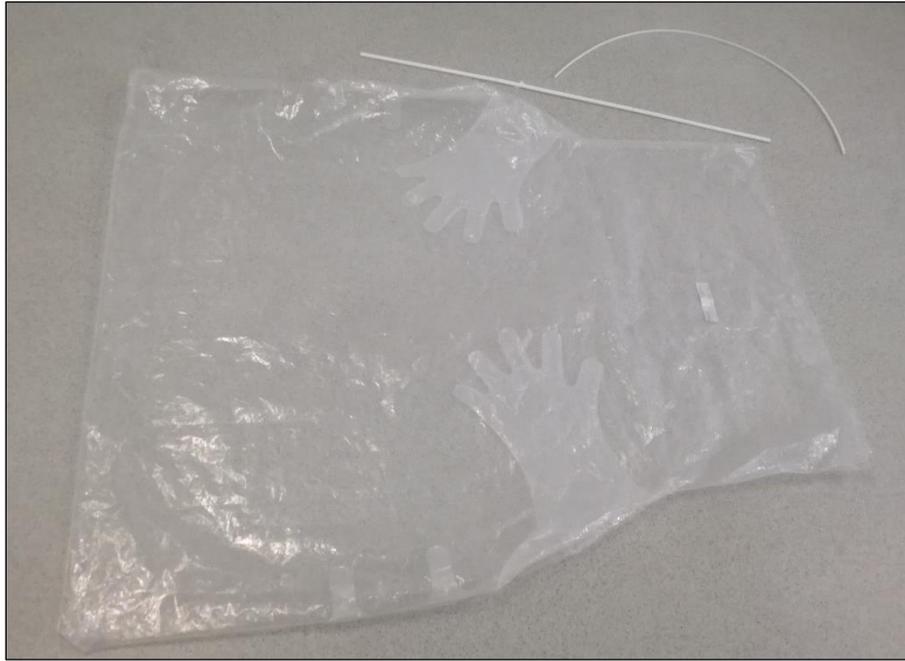


Abb. 25: Handschuhbeutel nicht aufgeblasen, oben rechts sind die Verschlusschienen zu erkennen (BÖTTGER).

In den jeweilig niedrigsten Konzentrationen in der Kunststoffbox ($0,006 \text{ mg/m}^3$) und dem Handschuhbeutel ($0,0012 \text{ mg/m}^3$) erfolgte mittels Gleichung (18) die Berechnung der Nachweisgrenzen. Für die Gleichung ist C_i die Hg-Konzentration in der Kunststoffbox ($0,006 \text{ mg/m}^3$) bzw. dem Handschuhbeutel ($0,0012 \text{ mg/m}^3$). N_{BG} und N_i sind die Counts des Hintergrundes und Counts des Elementes, was aus den Ergebnissen der TRFA-Untersuchung übernommen wurde.

C – Ergebnisse und Diskussion

8 Amalgamierung von Quecksilber auf Silbernanopartikeln

Um in den weiterführenden Experimenten Quecksilber aus der Gasphase mittels der TRFA nachweisen zu können, muss dieses auf einem Träger gebunden werden. Dies ist mit einer Amalgamierung auf einem Metall möglich – Gold wäre dafür am besten geeignet, Silber und Kupfer sind ebenfalls geeignet [152, S. 219]. Für eine Untersuchung mittels der TRFA ist Gold jedoch eher ungeeignet, da Quecksilber und Gold ähnliche Linien-Energien aufweisen (Au $L\alpha$: 9.704 keV; Hg $L\alpha$: 9.980 keV) und die Linien sich dadurch überlappen. Aufgrund dieser Lage wurde sich dazu entschieden, dass die AgNPs für den Nachweis von Quecksilber mittels der TRFA eine optimale Oberfläche bieten (siehe hierzu auch [99]).

Das Quecksilber, welches sich in der Gasphase befindet und in einen direkten Kontakt mit einer Metalloberfläche (hier ist es das Silber) steht, bildet ein Amalgam. Nach einiger Zeit stellt sich in einer Abhängigkeit von der Konzentration des Quecksilbers und der Oberfläche des Metalls ein Gleichgewicht zwischen dem Amalgam und der Gasphase ein. Nebenher diffundiert das Quecksilber im Laufe der Zeit auch unterhalb der Oberfläche des Metalls [153, S. 582]. Monodisperse AgNPs gewährleisten an dieser Stelle die folgenden wichtigen Eigenschaften zur Amalgamierung:

- a) Die Oberfläche des Metalls ist sehr groß.
- b) Die Oberfläche ist proportional zu der gesamten Silberkonzentration.

Um einheitliche Partikelgrößen sicherzustellen, ist es wichtig, die Synthese der AgNPs zu optimieren. Durch eine möglichst einheitliche Oberfläche ist es somit möglich, dass bei einer gleichen Quecksilberkonzentration und einer gleichen zeitlichen Aussetzung vergleichbare Massen an Quecksilber auf der Oberfläche absorbiert werden. Sind die Oberflächen der AgNPs von jeder Charge stark unterschiedlich, läge somit eine Schwierigkeit in der Vergleichbarkeit vor, da die Quecksilberaufnahme zu sehr schwankt.

8.1 Der Einfluss des pH-Wertes

Während der Synthese muss sichergestellt werden, dass der pH-Wert nicht schwankt [154, S. 1260], da die Oberfläche und die Größe der einzelnen Partikel in Abhängigkeit zum pH-Wert stehen [155, S. 82]. Mit einem pH-Meter wurde während der Synthese einmalig

Amalgamierung von Quecksilber auf Silbernanopartikeln

der Verlauf des pH-Wertes verfolgt und gemessen (s. Abb. 26). Vor Beginn der Reaktion liegt der pH-Wert der NaBH_4 -Lösung bei 10,06. Durch das Abgeben des Hydroxid-Ions bildet die Lösung eine Base, die sich in dem pH-Wert widerspiegelt.

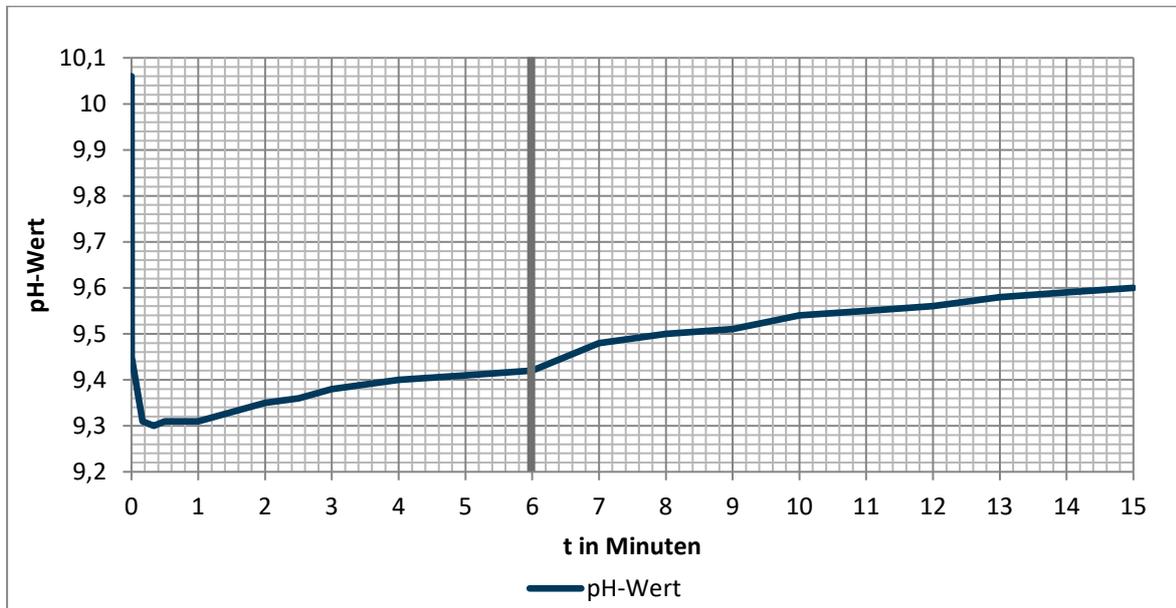


Abb. 26: pH-Wert der AgNP-Lösung während der Synthese (Verfolgung über 15 Minuten) – mit einem grauen Balken ist das Ende der Synthese-Zeit angedeutet

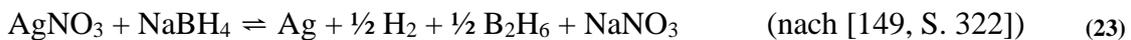
Mit Zugabe des Silbernitrats geht der pH-Wert der gesamten Lösung auf 9,45 hinunter und erreicht seinen Tiefpunkt nach 20 s bei pH 9,3. Im Laufe der Zeit steigt der pH-Wert der Lösung wieder an. Wenn man nur die Zeit der Synthese betrachtet, in der die AgNPs für die Amalgamierung hergestellt werden, müssen somit nur die ersten sechs Minuten ins Auge gefasst werden, um Rückschlüsse zu der Qualität und dem Einhalten des pH-Wertes zu ziehen. Zwischen der Zugabe des Silbernitrats als Startpunkt (pH 9,45) und dem Herausholen aus dem Eisbad und dem nachfolgendem Pipettieren der Lösung auf einen Quarzprobenträger (pH 9,42), ergibt sich eine Veränderung von $\Delta = 0,03$. Natürlich ist der starke Abfall zu Beginn und der darauffolgende Anstieg nicht außer Acht zu lassen. Diese können auch den Ursprung durch die Zugabe des Silbernitrats haben, aber auch durch unterschiedliche Mischungsverhältnisse, da gerade zu Beginn sehr viele Werte in kurzen Zeitabständen genommen wurden. Da während dieser Messung keine Rührgeschwindigkeit in der Lösung selbst zu verzeichnen war, könnte dies ebenfalls den Ursprung des anfänglich starken Abfalls darstellen.

8.2 Stabilisierung der Nanopartikel mit Hilfe von BH_4^- -Ionen

Die Synthese der AgNPs wurde bereits in Kapitel 7.1 beschrieben. Für die Synthese gilt allgemein die folgende Gleichung (22):



Ein Überschuss an NaBH_4 ist von Nöten, um das AgNO_3 ohne Rückstände zu reduzieren und das Ag^0 in der Größe von Nanopartikeln zu formen. Daher wird das AgNO_3 auch tröpfchenweise in die vorliegende NaBH_4 -Lösung gegeben. Es ergibt sich folgende Reaktionsgleichung (23):



Das Silber in dem Silbernitrat wird reduziert und es bildet sich das gewünschte Ag^0 , welches mittels BH_4^- -Ionen stabilisiert wird und somit eine weitere Agglomeration verhindert. Wie in Abb. 27 dargestellt, umgeben die BH_4^- -Ionen die gebildeten AgNPs wie eine Hülle und schützen diese. Dies ist eine weitere Begründung, dass ein Überschuss des Natriumborhydrids benötigt wird. Im Laufe der Zeit hydrolysieren zudem die BH_4^- -Ionen langsam zu BOH_4^- -Ionen. Dies sollte bei der Stabilisierung beachtet werden.

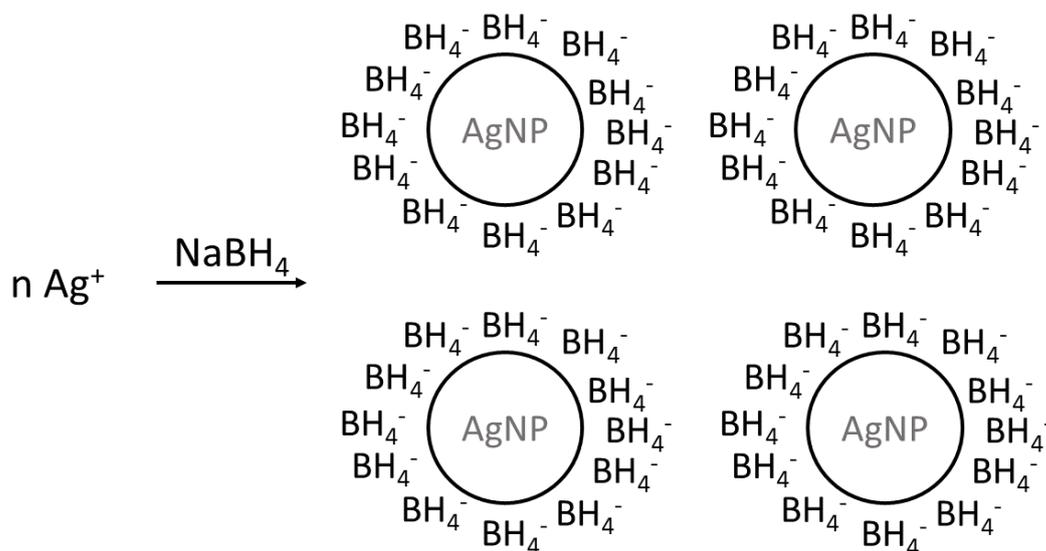


Abb. 27: AgNPs werden aus Ag^+ -Ionen gebildet und von BH_4^- -Ionen stabilisiert (BÖTTGER nach [149, S. 324])

Amalgamierung von Quecksilber auf Silbernanopartikeln

Während der Zugabe des Silbernitrats verfärbt sich die Lösung zunehmend gelblich und auch nach den sechs Minuten im Eisbad ist deutlich eine gelbe Lösung zu erkennen (Abb. 28, links). Steht die Lösung längere Zeit, verfärbt sie sich zunehmend bis sie bereits nach ca. 1 Stunde dunkelgrau ist und sich farblich auch nach Tagen nicht mehr ändert (Abb. 28, rechts). Dies ist auf den Prozess der Agglomeration zurück zu führen [149, S. 323]. Kleinere Partikel sind dann auf dem Boden der Schraubröhre zu erkennen.

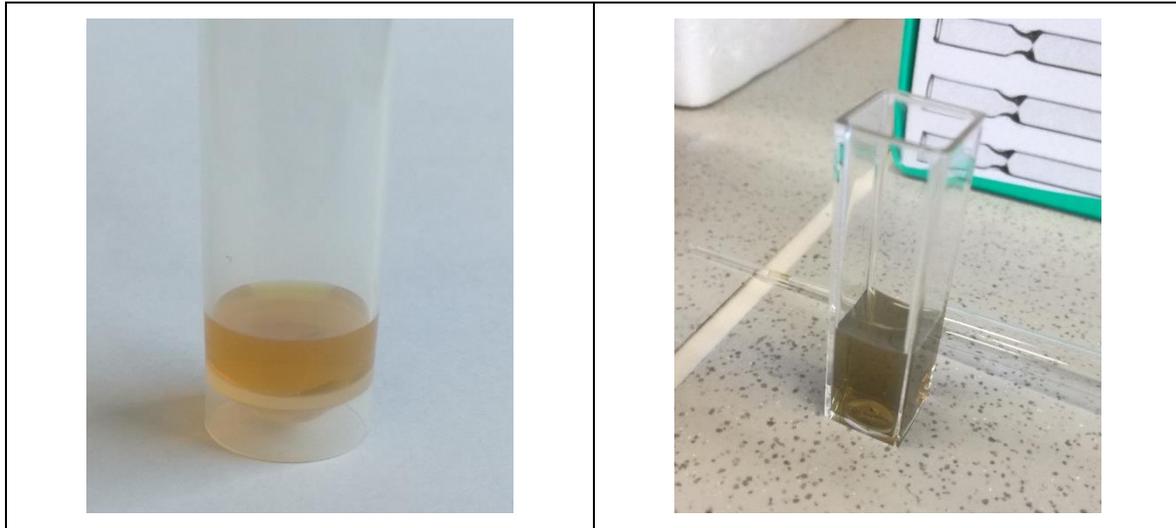


Abb. 28: Selbst hergestellte AgNPs im zeitlichen Vergleich. Links stehend frisch hergestellt, rechts in einer Küvette nach drei Tagen (BÖTTGER)

Weitere Produkte der Synthese sind im gasförmigem Zustand Wasserstoff und Diboran sowie Natriumnitrat im gelösten Zustand in der Lösung. Aufgrund des entstehenden Diborans ist es ratsam, die Synthese unter einem Abzug durchzuführen, da es sich um ein sehr giftiges Gas handelt und schon Lebensgefahr beim Einatmen auslösen kann [157].

8.3 Größenbestimmung der AgNPs

8.3.1 Größenbestimmung mittels UV-Vis

Mittels eines UV-Vis Photometers ist es möglich, die durchschnittliche Größe der Partikel mit Hilfe des Absorptionsmaximums zu bestimmen [158, p. 41; 159, S. 5]. Hier werden Vergleichswerte zu Rate gezogen, dass anhand der Absorption ein ungefähre und durchschnittlicher Wert genannt werden kann.

Selbst hergestellte AgNPs

Der Messbereich der frisch angesetzten AgNPs-Lösung erstreckt sich von 330 – 600 nm, sodass eventuelle weitere Hochpunkte ausgeschlossen werden können. Wie in Abb. 29 zu erkennen ist, liegt in dieser Probe nur ein einzelner Hochpunkt vor. Hier beträgt $\lambda_{\max} = 388$ nm mit einem Absorptionswert von 0.7983.

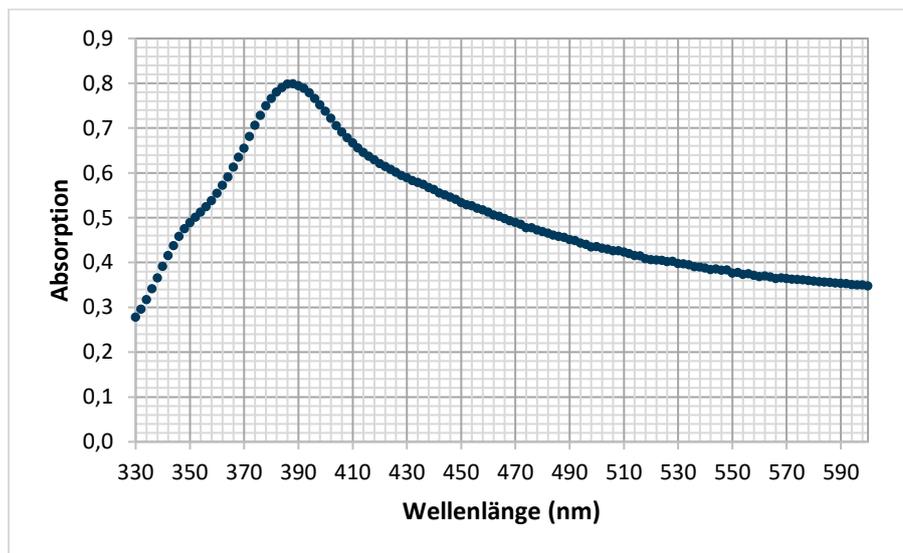


Abb. 29: UV-Vis Absorption der frisch angesetzten AgNPs-Lösung (Messbereich von 330 - 600 nm)

Aus anderen Arbeiten sind Vergleichswerte bekannt, mit denen das oben genannte Ergebnis verglichen werden kann. SOLOMON et al. beschreiben, dass deren untersuchte AgNPs, welche ebenfalls aus den gleichen Edukten und nach einem ähnlichen Verfahren hergestellt wurden, mit einer Absorption von 395 – 405 nm eine mittlere Größe von ca. 10 – 14 nm aufweisen. [149, S. 324]. Dies ist rückzuschließen aus einzelnen Zählungen einer TEM-Aufnahme der Nanopartikel; dort ergab sich ein Mittelwert von 12 nm (N=87). Hinzukommend ist ein Absorptionsmaximum zwischen 0,5 und 0,7 zu verzeichnen [149, S. 323]. ROMERO et al. beschreiben für deren hergestellten AgNPs einen Hochpunkt der Absorption bei $\lambda_{\max} = \text{ca. } 400 \text{ nm}^9$ und mittels SEM-Aufnahmen und Zählungen (N=194) ergab sich ein Mittelwert von 6 nm für die Größe der AgNPs [99, S. 699, 703]. Hier ist ein Absorptionsmaximum bei ca. 4,7 zu ermitteln [99, S. 700]. AGNIHOTRI et al. ergänzten mit ihrer Arbeit die vorliegenden Vergleichswerte für die Größen 5 nm ($\lambda_{\max} = 393$ nm), 7 nm ($\lambda_{\max} = 394$ nm), 10 nm ($\lambda_{\max} = 398$ nm) [160, S. 3977].

⁹ Hier erfolgt keine exakte Bestimmung. Anhand der Grafik ist jedoch zu erkennen, dass λ_{\max} bei ca. 385 – 395 nm liegt.

Amalgamierung von Quecksilber auf Silbernanopartikeln

Im Vergleich zu den Werten von SOLOMON et al. lässt sich dadurch erschließen, dass die durchschnittliche Größe der AgNPs in der frisch hergestellten Lösung maximal 10 nm aufweist; die Tendenz geht sogar auf einen einstelligen Wert. Diese Vermutung wird durch die Ergebnisse von ROMERO und AGNIHOTRI unterstützt und sogar gestärkt, dass der Mittelwert der Größe der Nanopartikel im Bereich von ca. 4 – 7 nm liegt. Die Angaben von ROMERO et al. sind an dieser Stelle unpräzise, jedoch die beste Vergleichsmöglichkeit, da die dort verwendete Synthese die Ähnlichste ist.

Kommerziell erworbene AgNPs

Die kommerziell erworbenen AgNPs sind ebenfalls mit einem UV-Vis-Photometer untersucht worden. Hierbei sind zwei verschiedene Silbersole zum Einsatz gekommen, die zu unterschiedlichen Zeiten erworben wurden. Der Verdacht liegt nahe, dass im Laufe der Zeit die Nanopartikel agglomerieren und die Kapazitäten der Quecksilberaufnahme möglicherweise sinkt.

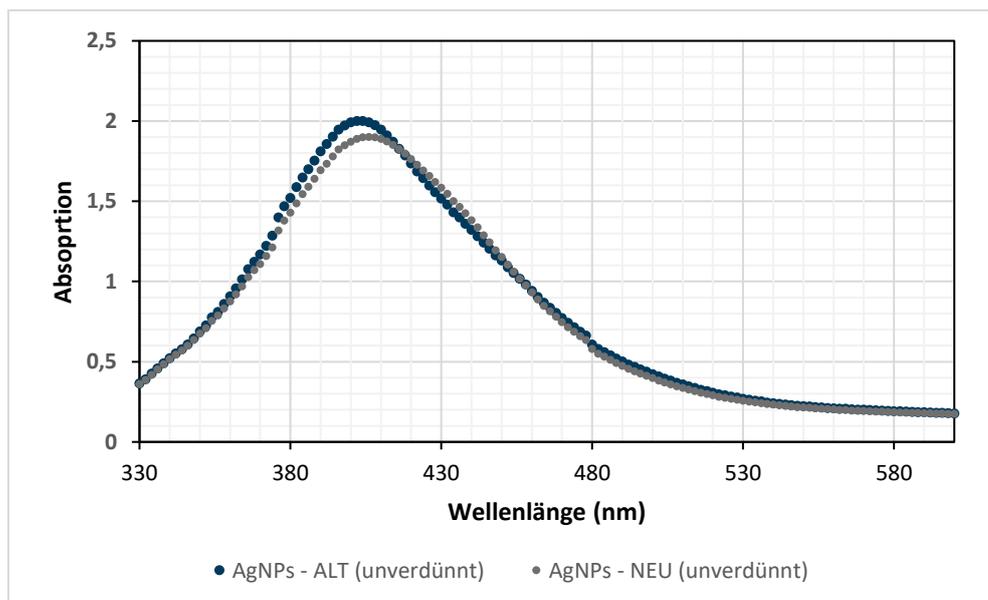


Abb. 30: UV-Vis-Spektren zweier kommerziell erworbener AgNP-Lösungen (Größe: 10 nm), die zu unterschiedlichen Zeitpunkten gekauft wurden

In Abb. 30 ist ein Spektrum zweier AgNP-Lösungen zu sehen. Hierbei ist eine minimale Verschiebung des Maximums zu erkennen, jedoch liegt diese im Toleranzbereich des Herstellers. Die Abweichung lässt sich auf die unterschiedlichen Chargen der Herstellung zurückführen. Für die AgNPs – ALT ergab sich $\lambda_{\text{Max}} = 404 \text{ nm}$, was genau den Angaben des Herstellers entspricht. Für die AgNPs – NEU ergab sich $\lambda_{\text{Max}} = 406 \text{ nm}$, was ebenfalls den

Amalgamierung von Quecksilber auf Silbernanopartikeln

Angaben des Herstellers entspricht. Laut Hersteller beträgt die Größe dieser Nanopartikel $10 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$.

8.3.2 Größenbestimmung mittels eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM)

Da die Daten der UV-Vis-Messung nicht genau genug sind, erfolgten weitere Analysen, hier mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops. In Abb. 31 können die selbst hergestellten AgNPs genauer betrachtet werden.

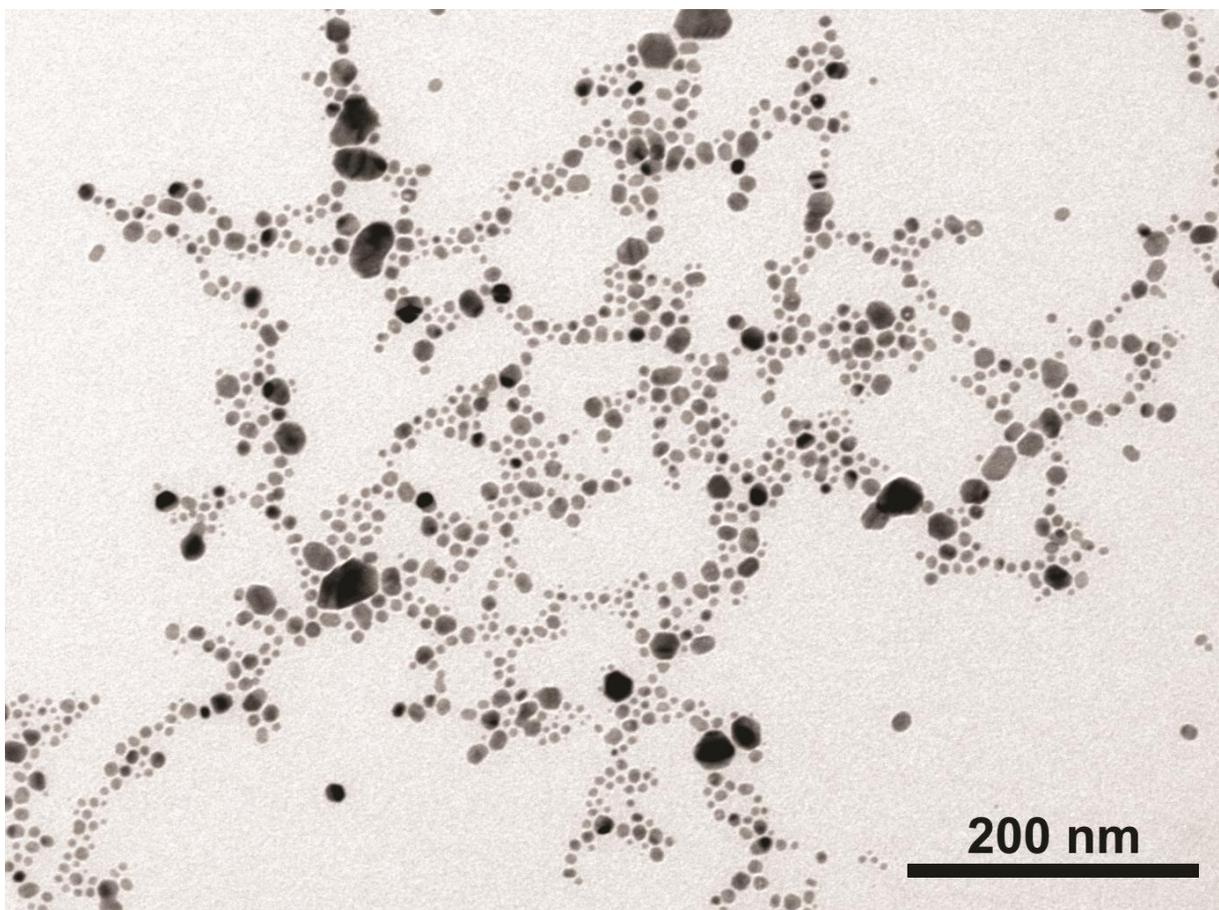


Abb. 31: TEM-Aufnahme der selbst hergestellten AgNPs

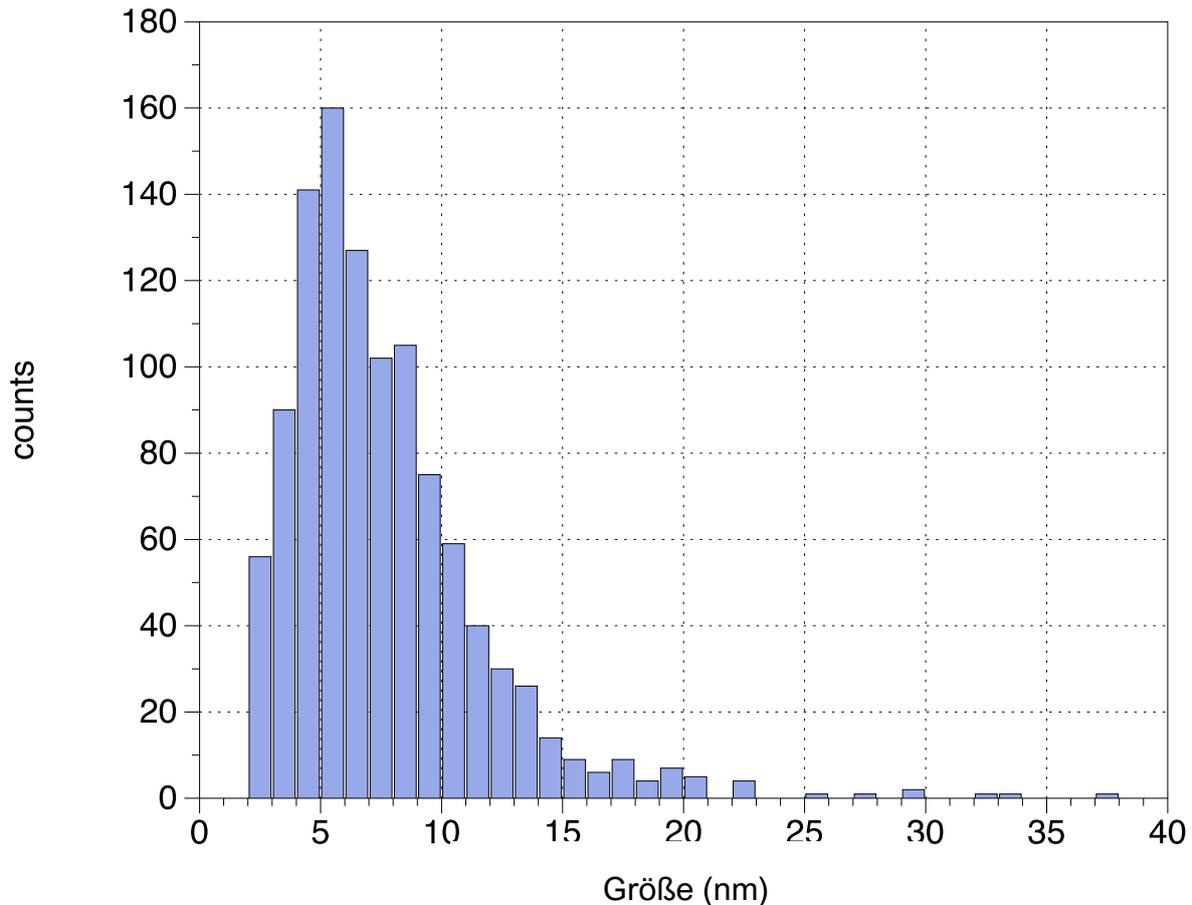


Abb. 32: Größenhistogramm der selbst hergestellten AgNPs aus der TEM-Aufnahme (s. Abb. 31)

Die Größe und Form der selbst synthetisierten AgNPs wurden mit Hilfe der TEM-Aufnahmen charakterisiert (s. Abb. 31 und Abb. 32). Die meisten selbst synthetisierten Nanokristalle weisen eine quasi-sphärische Form auf. Besonders die Größeren weisen jedoch eine leicht längliche Form auf, was zu einem mittleren Seitenverhältnis von $1,2 \pm 0,15$ und einer Größe von 8 ± 4 nm führt. Die aus der genannten Größenverteilung berechneten mittleren volumengewichteten Größe $D_{3,4}$ beträgt daher 17 nm [161]. Dieser Durchmesser ist aufgrund des kleinen, aber dennoch vorhandenen Anteils größerer Partikel, größer als der Durchmesser pro Partikelwert. Dieser Wert kann für den Vergleich der TEM-Ergebnisse mit den in Kapitel 8.3.3 dargestellten XRD-Daten verwendet werden.

8.3.3 Größenbestimmung mittels eines Röntgendiffraktometers (XRD)

Die Größe und Struktur der selbst hergestellten Partikel wurden zudem durch Pulverdiffraktometrie analysiert. Ihr Beugungsmuster entspricht gut den Referenzdaten für die fcc-Ag-Struktur. Die Diffraktionen werden aufgrund der geringen Größe der

vorhandenen Kristalle erweitert. Aus der Verbreiterung der 111-Reflexion wurde die Größe der Teilchen mit der Scherer-Formel mit $K = 1$ für undefinierte Geometrie berechnet (s. Abb. 33). Die Berechnungen ergaben, dass die Größen der Partikel sich zwischen 12,9 nm und 39,6 nm bewegen.

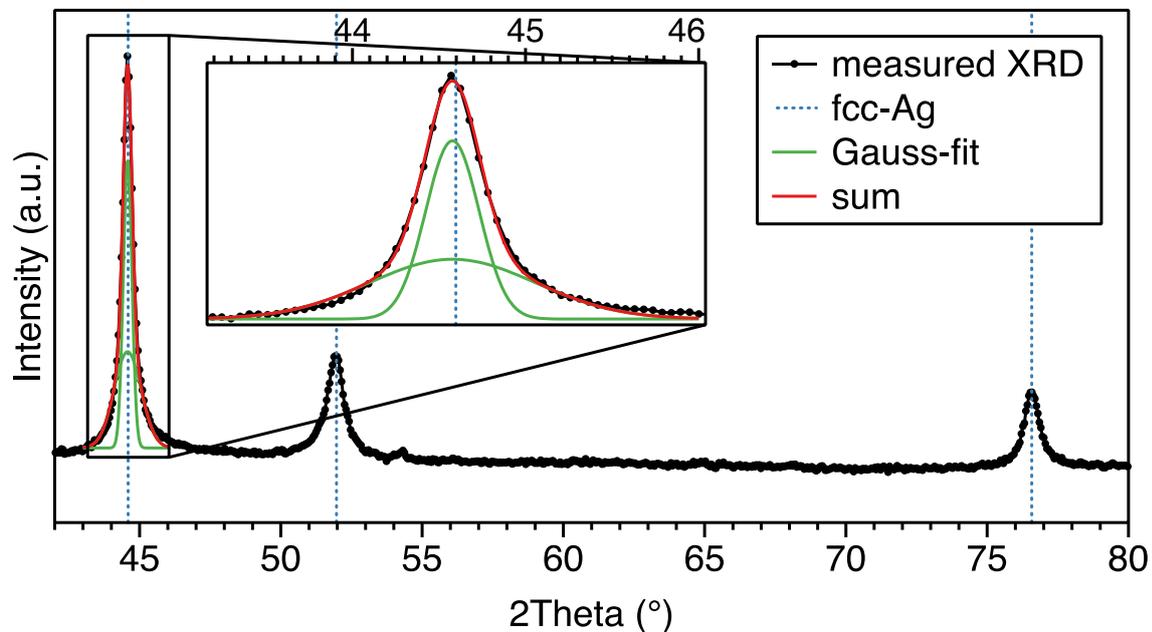


Abb. 33: XRD der selbst hergestellten AgNPs and dessen Referenz für fcc-Ag. Die 111-Reflexion wurde hier mit zwei Gauß-Kurven gefittet (grüne Kurven), dessen Gesamtergebnis ist als rote Kurve dargestellt

8.3.4 Fazit der Größenbestimmung

Die Ergebnisse der XRD-Messung zeigen ähnliche Ergebnisse auf, wie bereits durch die TEM-Ergebnisse dargestellt wurden. In der Probe sind einige, größere Partikel vorhanden [162].

Für die kommerziell erworbenen AgNPs zeigen weitere Untersuchungen mittels XRD, dass hier die Größe der angegebenen 10 nm bestätigt werden. Die TEM-Aufnahmen der selbst hergestellten AgNPs zeigten eine Partikelgrößenverteilung von etwas länglichen Partikeln mit Durchmessern von $7,6 \pm 4,1$ nm. Dies entspricht auch den UV-Vis-Messungen, die ebenfalls an beiden Arten durchgeführt wurden.

An dieser Stelle kann man nicht sagen, ob die eine oder andere Art eine größere Fläche für die Hg-Sammlung bietet. Die höhere Sammeffizienz der selbst hergestellten AgNPs kann auch durch die entsprechende Zugänglichkeit der Ag-Oberfläche variieren. Dabei wirken

sich die jeweiligen, unterschiedlichen Stabilisatoren (für die selbst hergestellten: BH_4^- / für die kommerziell erworbenen AgNPs: Citrat) möglicherweise auf die Sammeleigenschaft positiv oder negativ aus. Hier könnten die Stabilisatoren die Oberfläche vor der Amalgamierung schützen, sodass weniger Quecksilber aufgenommen und somit nachgewiesen werden kann.

8.4 Die Aufnahme des gasförmigen Quecksilbers und dessen Nachweis mittels der TRFA

Um zu analysieren, ob die synthetisierten AgNPs für die Amalgamierung und für den Nachweis von Quecksilber in der Gasphase mittels der TRFA verwendbar sind, werden Probenträger nach dem ursprünglichen Herstellungsverfahren¹⁰ hergestellt und in der gesättigten Atmosphäre platziert. Die Verweildauer beträgt insgesamt 2 Stunden. Die Konzentration der gesättigten Atmosphäre liegt bei 20 °C bei $13,6 \text{ mg/m}^3$ [10, S. 3678]. Abb. 34 zeigt ein TRFA-Spektrum, in welchem die Quecksilberpeaks nach 2 Stunden deutlich erkennbar sind. Für die weiterfolgenden Untersuchungen wird sich immer auf die L-Linie des Quecksilbers gestützt, da die M-Linie zu Ungenauigkeiten führen könnte.

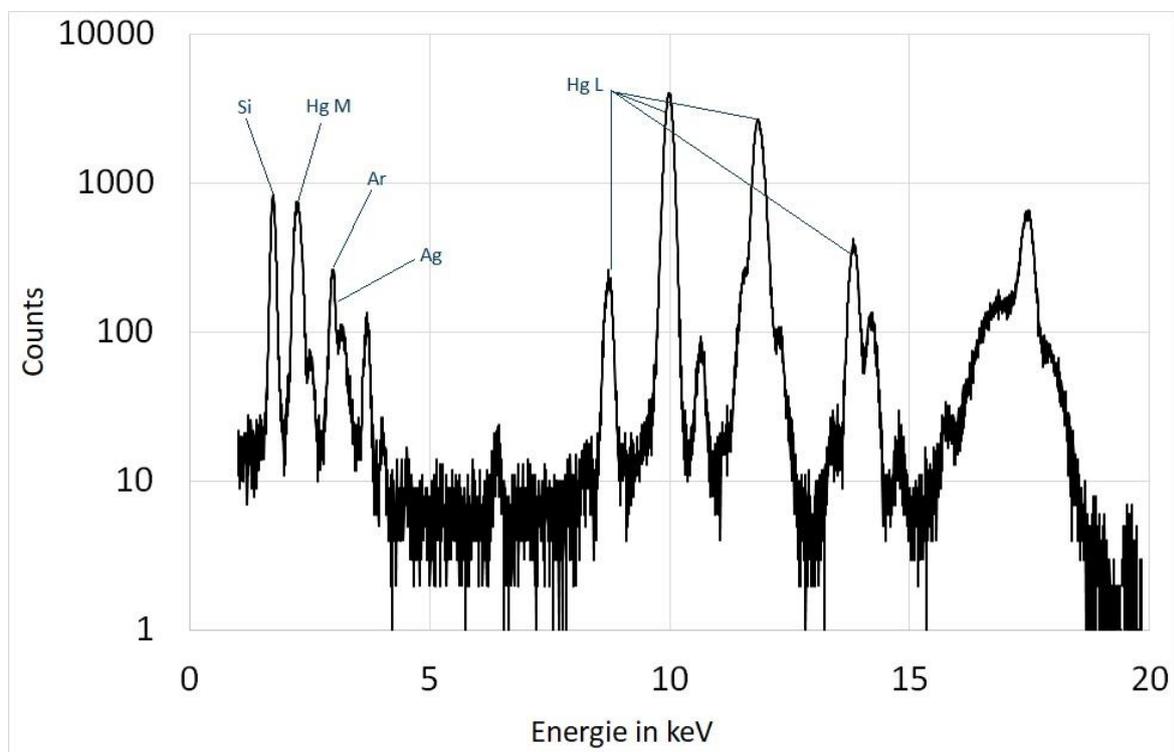


Abb. 34: TRFA-Spektrum AgNPs in gesättigter Hg-Atmosphäre (Expositionszeit 2 Stunden, Messzeit 500 s)

¹⁰ nicht gewaschen

Amalgamierung von Quecksilber auf Silbernanopartikeln

Chlor, Calcium und Eisen stellen Verunreinigungen dar, welche auf die Edukte zurück zu führen sind. Wie es bereits in Kapitel 7.1 Andeutung fand, wurde die Synthese im Laufe dieser vorliegenden Arbeit optimiert, um letztlich eine möglichst gleichbleibende Produktausbeute zu erlangen. Während der Synthese wurde zusätzlich ein Rührkern in das Gemisch gegeben, um eine Verteilung der Ionen zu erreichen und ein direktes Agglomerieren der AgNPs zu verhindern. Ebenfalls wurden die Quarzprobenträger nach dem Eintrocknen mit doppelt destilliertem Wasser gespült, wodurch die nicht-gebundenen Silberpartikel und weitere Rückstände der Reaktion hinfert gewaschen werden. In Tab. 7 ist eine einzelne Charge, bestehend aus insgesamt 10 Probenträgern, nach den zwei verschiedenen Verfahren dargestellt. Diese Daten wurden mit einer Ein-Punkt-Kalibrierung mit Hilfe des verwendeten Programms Spectra 5.1 ermittelt. Auf der einen Seite weisen die nicht-gespülten AgNPs durchschnittlich 670 ng an Silber und 0,54 ng an Quecksilber auf. Die durchschnittliche Standardabweichung liegt bei 11 % (Ag) und 24 % (Hg). Auf der anderen Seite ergibt sich für die gespülten AgNPs ein durchschnittlicher Wert von 450 ng an Silber und 6,04 ng an Quecksilber. Die durchschnittliche Standardabweichung liegt hier allerdings bei 19 % (Ag) und 42 % (Hg). Vernachlässigt man bei der Standardabweichung der gewaschenen AgNPs einen Ausreißer, so liegt die des Quecksilbers bei 28 % (vgl. hierzu im Anhang Tab. 20: TRFA Ergebnisse von ungewaschenen und gewaschenen AgNPs und deren Aufnahme von Quecksilber im Vergleich B).

Tab. 7: Vergleich nicht-gewaschene/gewaschene AgNPs einer einzelnen Charge (N=10)

	Durchschnitt absolut Ag [ng]	Durchschnitt absolut Hg [ng]	Durschnitt Hg/Ag-Verhältnis
Nicht-gewaschene AgNPs (N=5)	670	0,54	$8 \cdot 10^{-4}$
Gewaschene AgNPs (N=5)	450	6,04	0,0134

Amalgamierung von Quecksilber auf Silbernanopartikeln

Auffällig ist, dass auf den gewaschenen Quarzprobenträgern ca. 32 % weniger Silber, allerdings 11-Mal so viel Quecksilber detektiert wurde. Daher lässt sich daraus schließen, dass die meisten Rückstände, vermutlich bestehend aus Silbersalzen, nicht mehr vorhanden sind und eine sehr große Oberfläche zur Amalgambildung zur Verfügung steht. Ebenfalls ist aus Tab. 20 zu entnehmen, dass bei den nicht-gewaschenen AgNPs auffällt, je mehr Silber vorhanden ist, desto weniger Quecksilber wird aufgenommen – eine weitere Bestätigung für die Vermutung, dass die Oberfläche bei nicht-gewaschenen AgNPs geringer ist. In Abb. 35 sind nochmals die Unterschiede von gewaschenen und nicht-gewaschenen AgNPs-Proben auf Quarzprobenträgern zu sehen. Auf der linken Seite der Abbildung und völlig bildausfüllend ist ein großer Tropfen zu sehen, der in der Mitte eine gelbliche Farbe aufweist und nach außen gehend dunkler bis schwarz wird. Auf der rechten Seite des Bildes ist im selben Maßstab eine weitere Probe aufgenommen worden, die einen deutlich geringeren Radius aufweist und noch kleinere Ränder erkennbar sind. Hier sind die farblichen Akzente unterschiedlich zu dem vorher beschriebenen Muster. Im Inneren wirkt der Tropfen deutlich braun bis dunkelgelb, nach außen gehend mit helleren gelben Akzenten. Umrahmt ist dies mit einem gräulichen Ring und leicht goldenen Akzenten.

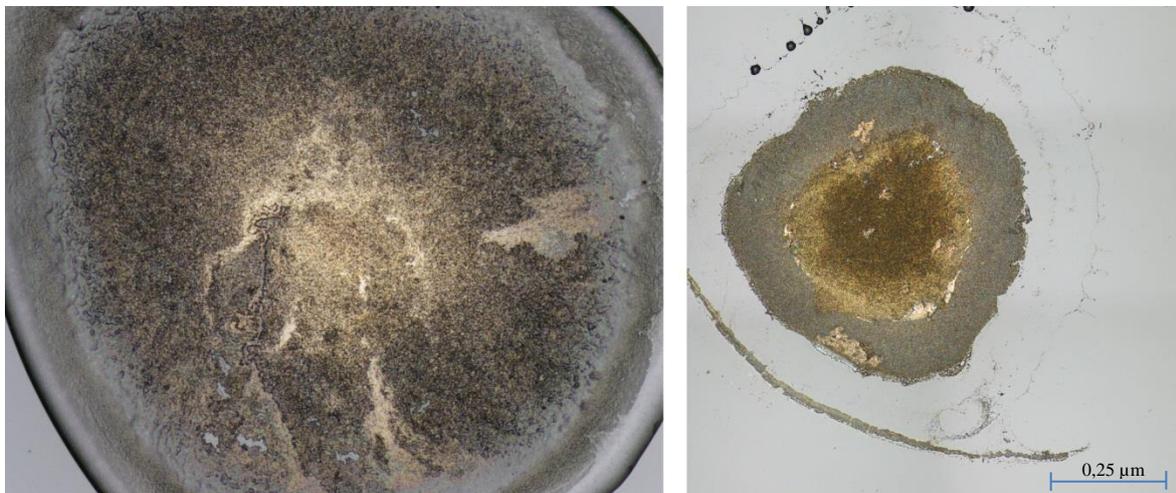


Abb. 35: Ungewaschene AgNPs links (5-fache Vergrößerung) und gewaschene AgNPs rechts (5-fache Vergrößerung) – Aufnahme mit einem Lichtmikroskop; es handelt sich um unterschiedliche Tropfen und jeweils auf Quarzprobenträgern

Hinzukommend ist in Abb. 36 zweimal der gleiche Tropfen, hier jedoch auf einer Mylar-Folie, aufgenommen. Dieser erscheint nicht in dem oben beschriebenen gelblichen Farbton, sondern ist nur in verschiedene Grautöne gehüllt. Dies könnte an den unterschiedlichen Untergründen (Quarz-Glas und Mylar-Folie) liegen. Auf der linken Seite sind die AgNPs ungewaschen, selbige Probe wurde für 24 h in der gesättigten Quecksilberatmosphäre

Amalgamierung von Quecksilber auf Silbernanopartikeln

platziert und anschließend erneut unter dem Mikroskop betrachtet (rechts). Fast die komplette Fläche des Tropfens hat sich dunkler, bis hin zu schwarz, verfärbt. Nur am äußersten Rand ist weiterhin ein grauer, schmaler Ring zu erkennen. An dieser Stelle können auch deutlich optische Unterschiede zwischen den AgNPs und den amalgamierten AgNPs erkannt werden.

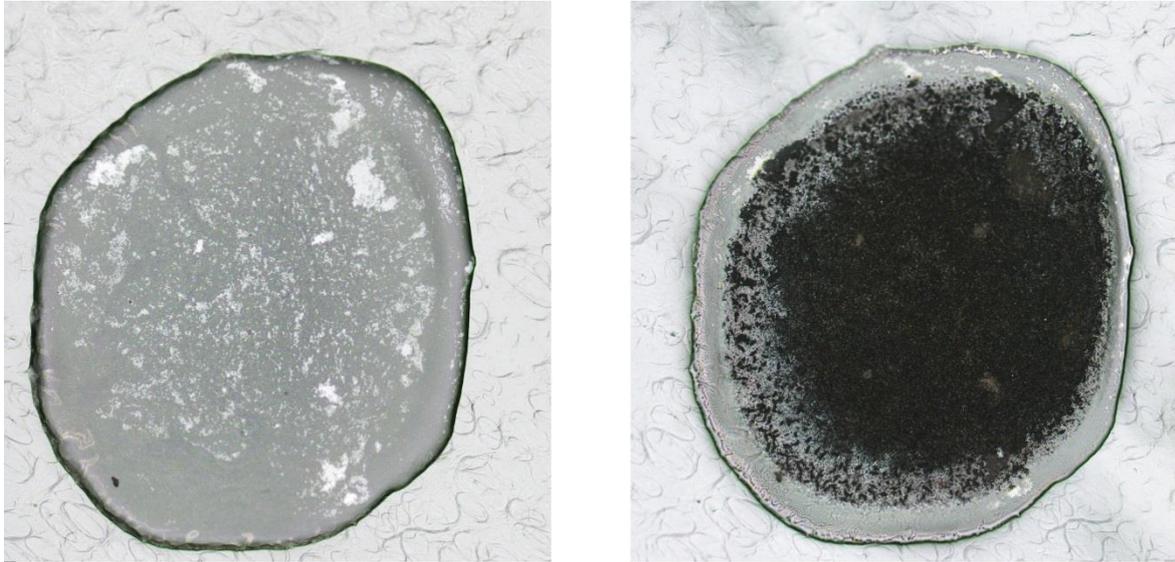


Abb. 36: Ungewaschene AgNPs vor (links) und nach (rechts) 24 h Amalgamierung in gesättigter Quecksilberatmosphäre

Zwischenfazit: Aufgrund der oben geschilderten Ergebnisse wird im Folgenden nur noch mit gewaschenen AgNPs gearbeitet. Diese sind deutlich aufnahmefähiger für Quecksilber aus der Gasphase.

8.5 Ermittlung einer möglichen Sättigung des Quecksilbers aus der Gasphase auf den AgNPs

Nachdem nun nachgewiesen wurde, dass eine passive Amalgamierung von Quecksilber aus der Gasphase auf AgNPs möglich ist, soll nun dargestellt werden, inwiefern eine Sättigung auf dem Träger erzielbar ist. Der Hintergrund besteht darin, dass eines der Ziele dieser Arbeit die Entwicklung einer Methode unter Realbedingungen ist, wodurch Quecksilber in der Luft aus (möglicherweise) belasteten Räumen nachgewiesen und die Konzentration bestimmt wird. Dazu ist es nötig, dass eine optimale Expositionszeit gefunden wird.

Selbst hergestellte AgNPs

Nachdem nun die Herstellungsmethode der AgNPs und auch die Aufnahme mittels Spülvorgang nachweislich verbessert wurde, soll die optimale Expositionszeit von den Probenträgern mit selbst hergestellten AgNPs ermittelt werden. Von Vorteil wäre ein äußerst kurzer Zeitabschnitt der Exposition, wodurch zeitlich kurze Besuche in Museen oder Archiven notwendig sind.

In Abb. 37 sind verschiedene Expositionszeiten der AgNPs als kinetische Studie graphisch dargestellt. Für jeden Messzeitpunkt fanden N=5 Probenträger Verwendung und die Messung mittels TRFA erfolgte über 500 s. Da die Aufnahme des Quecksilbers immer in Abhängigkeit zur Oberfläche steht, ist neben der absoluten Masse des Quecksilbers (Ein-Punkt-Kalibrierung) auch das Verhältnis Quecksilber zu Silber als eine entsprechende Normalisierung dargestellt, was Ausreißer stärker abschwächt. Zudem ist erkennbar, dass die Messungen der AgNPs, welche vor der Expositionszeit durchgeführt wurden, deutlich mehr Silber aufweisen, als nach der Expositionszeit. Dies kann daran liegen, dass das Quecksilber das Silber „überstrahlt“ und somit weniger Silber detektiert wird. Aufgrund dieser Vermutung wird für das Verhältnis der Silberwert aus der Prä-Expositionsmessung verwendet.

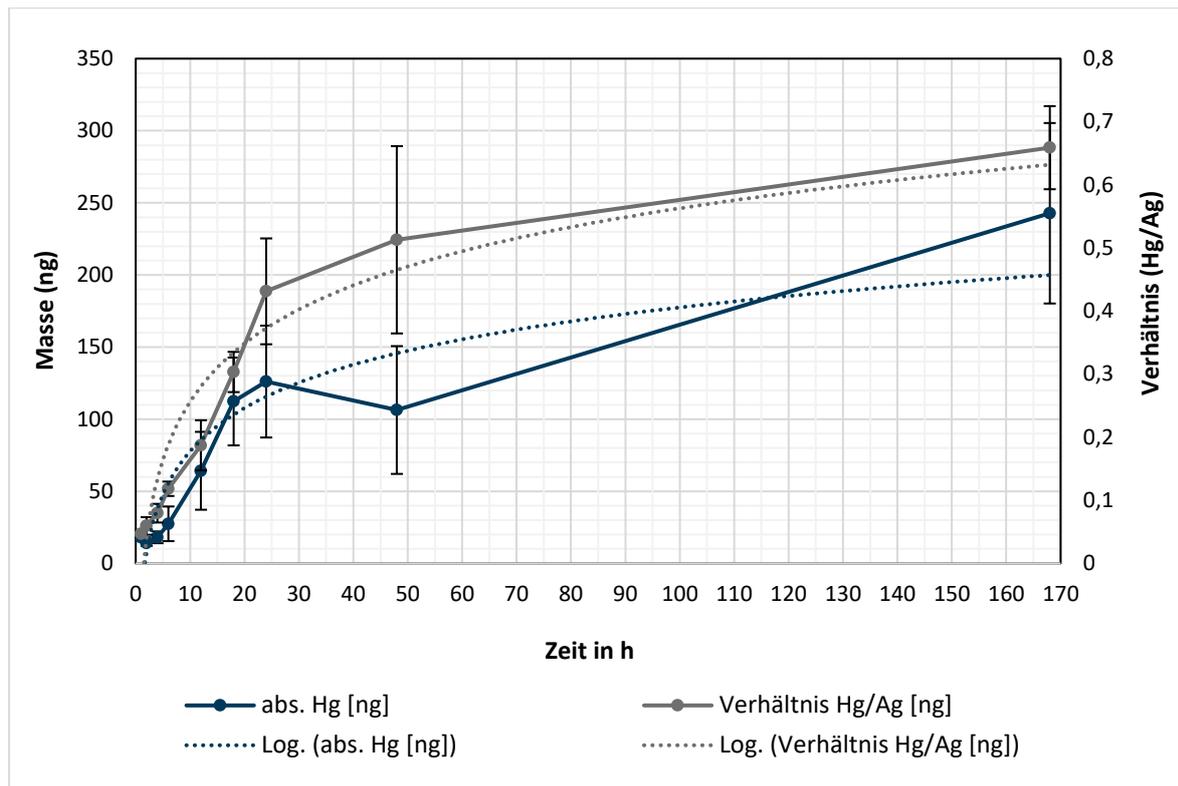


Abb. 37: Aufnahme von Hg auf AgNPs in einer gesättigten Quecksilberatmosphäre, Expositionszeiten liegen zwischen 1 - 168 Stunden (Messzeit 500 s)

Vorerst werden nur die absolut-Werte des Quecksilbers betrachtet (blaue Linie). Auffällig ist der starke und quasi lineare Anstieg; nach einer Stunde sind bereits 18 ng (Standardabweichung: 10 %) Quecksilber auf den Trägern detektiert worden, nach 12 Stunden 64 ng (Standardabweichung: 42 %), nach 24 Stunden 126 ng (Standardabweichung: 31 %). Besonders ins Auge fällt ein vermeintlicher Abfall der Kurve und nach 48 Stunden 106 ng (Standardabweichung: 42 %). Es wurden keine Probenträger nach einer Messung wiederverwendet, d.h. mit jedem Messzeitpunkt fanden andere Probenträger den Einsatz.

Betrachtet man nun die Verhältnisse Quecksilber zu Silber (graue Linie), fällt das Ergebnis mit leichten Abweichungen anders aus. Ein noch steilerer, nahezu linearer Anstieg ist zu verzeichnen. Nach einer Stunde liegt das Verhältnis bei 1,5 (Standardabweichung: 13 %), nach 12 Stunden bei 6,07 (Standardabweichung: 21 %), 24 Stunden 13,97 (Standardabweichung: 19 %). Nach 48 Stunden liegt das Verhältnis bei 16,62 (Standardabweichung: 29 %), was in der Grafik eindeutig zeigt, dass eine Normalisierung mittels Verhältnisbildung erfolgreich ist, jedoch weiterhin hohe Standardabweichungen zu verzeichnen sind. Auf den Probenträgern der 48-Stunden-Messung war deutlich weniger Silber gemessen worden, als in den übrigen Messreihen. Daher konnte aufgrund des weniger

Amalgamierung von Quecksilber auf Silbernanopartikeln

vorhandenen Silbers vergleichend weniger Quecksilber gebunden werden. Mit Hilfe der oben beschriebenen Normalisierung kann dahingehend eine solche Abweichungen nivelliert werden. Ebenfalls ist bei der Normalisierung bemerkbar, dass die Standardabweichungen der Verhältnisse deutlich niedriger ausfallen, als bei den absolut-Werten.

Eine Sättigung ist nach einer kurzen Zeit nicht zu erreichen, ein leichter Anstieg der Konzentration des Quecksilbers ist auch nach 168 Stunden weiterhin zu verzeichnen; jedoch ist in Abb. 37 eine deutliche Abflachung beider Trendlinien erkennbar. Nach 24 Stunden sind 65 % des Verhältnisses von 168 Stunden erreicht. Aufgrund des Beginns der Abflachung und einer bereits hohen Ausbeute wird für Quantifizierungsversuche und Nachweise unter Realbedingungen eine Expositionszeit von 24 Stunden empfohlen. Dies ist auch in Museen realisierbar, dass an einem Tag die Probenträger ausgelegt und am nächsten Tag zur selben Uhrzeit wieder abgeholt werden.

Kommerziell erworbene AgNPs

Neben der kinetischen Studie der selbst hergestellten AgNPs erfolgte zusätzlich eine selbige Studie mit kommerziell erworbenen AgNPs. Vorteil dieser Methode ist es, dass die Menge des Silbers eine äußerst geringe Standardabweichung aufweist und somit die Ergebnisse in verschiedenen Messungen besser vergleichbar macht. Es kann zudem im Optimalfall angenommen werden, dass die Oberfläche der aufgetragenen AgNPs auf den Quarzprobenträger äußerst ähnlich zueinander sind und somit in der gleichen Quecksilber-Atmosphäre immer die gleiche Menge amalgamiert wird.

Aufgrund der Ergebnisse einer Evaluierung Interner Standards (s. hierzu Kapitel 10.2) dient der Cr(IV)-STD, welcher nachträglich vor der Messung auf die Probe gegeben wird, als ebensolcher für diese Messungen. Daraus ergeben sich nach Möglichkeit noch genauere Ergebnisse und weniger Schwankungen.

In dieser Studie sind zwei unterschiedliche Volumina getestet worden:

- a. AgNPs (10 μ L)
- b. AgNPs (20 μ L), was ungefähr die Masse des Silbers auf den Quarzprobenträger bei den selbst hergestellten AgNPs darstellt

Für a. sind die Ergebnisse in Abb. 38 dargestellt. Auffällig ist in diesem Punkt, dass keine exponentielle Funktion erkennbar ist, sondern eine Linearität. Eine Abflachung konnte auch

Amalgamierung von Quecksilber auf Silbernanopartikeln

nach 168 Stunden Expositionszeit nicht erreicht werden. In Abb. 38 ist die Masse des Quecksilbers (in ng) als Blaue und das Verhältnis Hg/Ag als graue Markierungen abgebildet. Entsprechend enthält das links oben blau umrahmte Feld die Steigung der Trendlinie der Masse des Quecksilbers sowie das Bestimmtheitsmaß (R^2); unten rechts enthält das grau umrahmte Feld die Informationen für die grauen Markierungen.

Wenn man die Standardabweichungen der Ergebnisse der Masse des Quecksilbers betrachtet, gibt es teilweise äußerst niedrige Standardabweichungen (18 Stunden: 4,6 %; 168 Stunden: 3,4 %), für die Messungen bei 48 Stunden und 96 Stunden hingegen äußerst Hohe (entsprechend 36,2 % und 31,4 %). Dennoch liegt hier das Bestimmtheitsmaß bei $R^2 = 0,9859$, was dafür spricht, dass trotz einiger Abweichungen, die Theorie einer möglichst gleichmäßigen Amalgamierung gleicher Proben gezeigt werden konnte. Ähnliche Werte können ebenfalls durch die Normierung mittels Verhältnisbildung Hg/Ag erzielt werden. Auch hier liegt das Bestimmtheitsmaß bei $R^2 = 0,9851$.

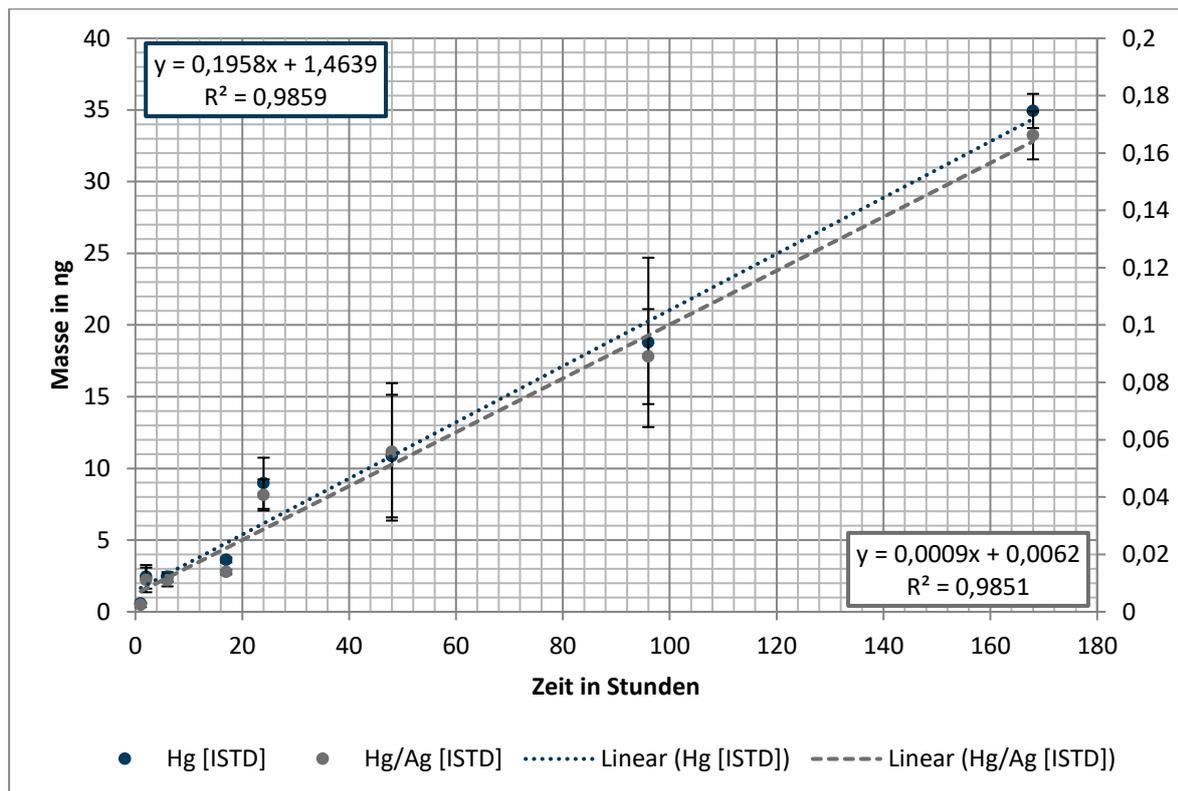


Abb. 38: Kinetische Studie kommerzieller AgNPs (10 μ L)

Im Gegensatz zu den selbst hergestellten AgNPs ist zudem auffällig, dass deutlich weniger Quecksilber auf dem Probenträger selbst nachgewiesen wird. Liegt der Höchstwert der kommerziell Erworbenen bei 35 ng, ist dieser Wert bei den selbst Hergestellten bereits nach max. 3 Stunden erreicht – allerdings sind auf den Quarzträgern von a. nur knapp die Hälfte

Amalgamierung von Quecksilber auf Silbernanopartikeln

an Silbermasse vorhanden (ca. 200 ng). Das soeben Beschriebene kann auch dafür sprechen, dass die Ergebnisse der Amalgamierung hier graphisch als linear dargestellt werden, da noch längst nicht eine maximale Sättigung der AgNPs erreicht ist. Hier müssten weiterreichend noch deutlich längerwährende Studien von mehreren Wochen bis hin zu Monaten erfolgen. Allerdings sind diese überaus langen Expositionszeiten für den alltäglichen Gebrauch des Nachweises unter Realbedingungen schwer umsetzbar.

Wirft man nun das Augenmerk auf die Ergebnisse von b., zeigt sich, dass das vorherige Verfahren a. mit dem Auftragen von 10 μL AgNPs deutlich bessere Ergebnisse liefert. Der Gedanke in der Methode b. liegt darin, dass mit 20 μL AgNPs ähnlich viel Masse an Silber auf den Quarzträger gegeben wird, wie bei den selbst Hergestellten. Wie in Kapitel 4.1.6 beschrieben, sind Volumina von 1 – 50 μL reproduzierbar. In Abb. 39 ist die Methode b. graphisch dargestellt. Hier gelten gleiche Farben und Bestimmungen, wie bereits schon zu Abb. 38 beschrieben. Auffällig ist, dass gleichwohl das Bestimmtheitsmaß deutlich niedriger ausfällt mit $R^2 = 0,7344$ (für die Masse) bzw. $R^2 = 0,7954$ (Normierung mit dem Verhältnis Hg/Ag). Interessanterweise zeigt sich eine niedrige Standardabweichung bei den Messerergebnissen von 1 Stunde (2,2 %) und 48 Stunden (5,98 %), hingegen auch sehr große bei 24 Stunden (40,8 %). Es konnte beim Auftragen der Lösung mehrfach beobachtet werden, dass sich Unregelmäßigkeiten in der Größe des Eintrockneten zeigen. Hier könnte sich das Problem herauskristallisieren, dass somit aufgrund des doppelten Volumens an Lösung, sich keine gleichmäßig vergleichbare Oberfläche bilden kann und somit die Ergebnisse stärker voneinander abweichen. Das Maximum an Masse an Quecksilber liegt bei 71 ng, was allerdings nach 96 Stunden erreicht ist – die Messung nach 168 Stunden zeigte einen niedrigeren Wert an (52 ng), was auch Auslöser für das niedrige Bestimmtheitsmaß ist. Vergleicht man die Masse mit den Ergebnissen der selbst hergestellten AgNPs, zeigt sich, dass die Linearität bald abnimmt und sich eine Kurve einstellt, was hier in diesem Ausschnitt jedoch noch nicht der Fall ist. Da die Abweichungen sehr groß sind, wird die Methode a. empfohlen, sollten die kommerziellen AgNPs den Einsatz finden.

Amalgamierung von Quecksilber auf Silbernanopartikeln

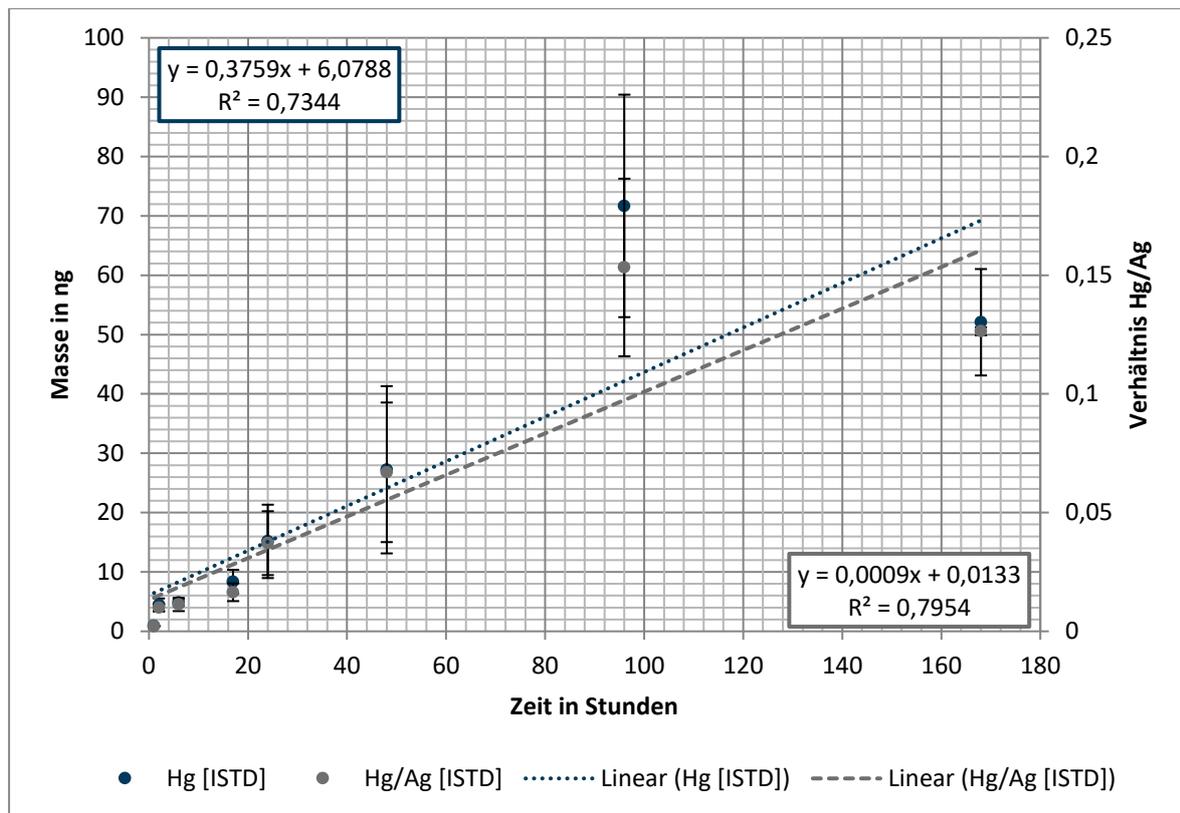


Abb. 39: Kinetische Studie kommerzieller AgNPs (20 μ L)

9 Untersuchungen zur Haltbarkeit von Quecksilberproben

Aufgrund des vielfach geschilderten hohen Dampfdruckes des Quecksilbers liegt es nahe, dass auch das Silberamalgam im Laufe der Zeit einen Teil seines Quecksilbers an die Umgebung abgibt. Der Dampfdruck von Silberamalgam ist niedriger im Vergleich zum elementaren Quecksilber, liegt jedoch bei 0,163 Pa bei 20 °C [162, S. 5].

Gelegentlich können leichte zeitliche Verzögerungen auftreten, sodass die Proben nicht sofort nach der abgelaufenen Amalgamierungszeit gemessen werden können. Dies kann auftreten, wenn der Untersuchungsort nicht in unmittelbarer Nähe des TRFA-Messgerätes ist (örtlicher Faktor), eine Messung aus zeitlichen Gründen nicht sofort durchführbar ist (Zeitfaktor), oder dass das Messgerät/Programm Fehler aufweist und die Messung aufgrund dessen nicht unmittelbar durchgeführt werden kann (technischer Faktor). Gibt es überhaupt einen Verlust während der Lagerung? Aufgrund des Dampfdruckes wird dies der Fall sein, demzufolge müssen folgende Fragen in Bezug auf die Haltbarkeit der Proben in diesem Kapitel geklärt werden:

- Wie lange können die Proben ohne Verlust gelagert werden?
- Ist der Verlust so minimal, dass er vernachlässigbar ist?
- Wenn es einen höheren Verlust gibt, können bestimmte Lagerbedingungen dies verbessern?
- Gibt es eine mögliche Cross-Kontamination auf andere Proben?
- Ist eine Cross-Kontamination auf dem Träger selbst möglich?

9.1 Verlust von Quecksilber in Abhängigkeit zu der Zeit

Um nun genaueren Aufschluss zu haben, inwiefern die Proben einen Verlust an Quecksilber haben, wurde nach den oben beschriebenen experimentellen Durchführungen vorgegangen (N=5 Probenträger mit verbesserter AgNPs-Synthese und Spülvorgang, 24 h Amalgamierung in gesättigter Atmosphäre, TRFA-Messung 500 s, Auswertung erfolgt über das Verhältnis Quecksilber zu Silber). Die Proben wurden direkt nach der Entnahme aus dem Exsikkator gemessen und anschließend jeweils einzeln in eigenen Petrischalen gelagert. Zu Beginn erfolgte dies nur bei Raumtemperatur, um die allgemeine Frage zu klären, ob es überhaupt einen Verlust gibt. Wie bereits oben erläutert, gibt es einen Verlust. Dieser ist im Laufe kurzer Zeit bei Raumtemperatur sogar relativ groß, wie in Tab. 8 zu erkennen ist. Nach

Untersuchungen zur Haltbarkeit von Quecksilberproben

24 Stunden zeichnet sich ein Verlust von 4 % ab, nach 168 Stunden hat sich dieser Verlust bereits vervierfacht (16 % Verlust).

Tab. 8: Lagerung von Probenträgern bei Raumtemperatur (21 °C) und der Verlust an Quecksilber in der Abhängigkeit zur Zeit

Zeit in Stunden (nach der Entnahme)	Verlust in Prozent
0	0
24	4,2
48	10,2
168	16,0
336	16,9

Um diesem entgegen zu wirken, wird nach weiteren Lagermöglichkeiten gesucht. In Kapitel 2.1 wurden der exponentielle Anstieg des Quecksilberdampfdrucks mit der Erhöhung der Temperatur beschrieben. OYARZUN et al. haben in ihrer Forschungsarbeit bestätigt, dass die Belastung von Räumlichkeiten bei Erhöhung der Raumtemperatur deutlich größer wird [4]. Entsprechend im Umkehrschluss muss eine Belastung, und damit auch ein Verlust des Quecksilbers auf den Probenträgern, bei niedrigeren Umgebungstemperaturen deutlich niedriger sein. In Abb. 40 sind nach dem oben genannten Verfahren die Lagerungen bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen dargestellt. Drei Lagertemperaturen wurden dazu ausgewählt:

- a.) 21 °C – Lagerung bei Raumtemperatur
- b.) 3 °C – Lagerung in einem Kühlschrank
- c.) -21 °C – Lagerung in einem Eisfach

Zur Gewährleistung der Temperaturen fand eine regelmäßige Prüfung vor der Messung mittels beigelegter Thermometer statt. Es sind keine Schwankungen aufgetreten.

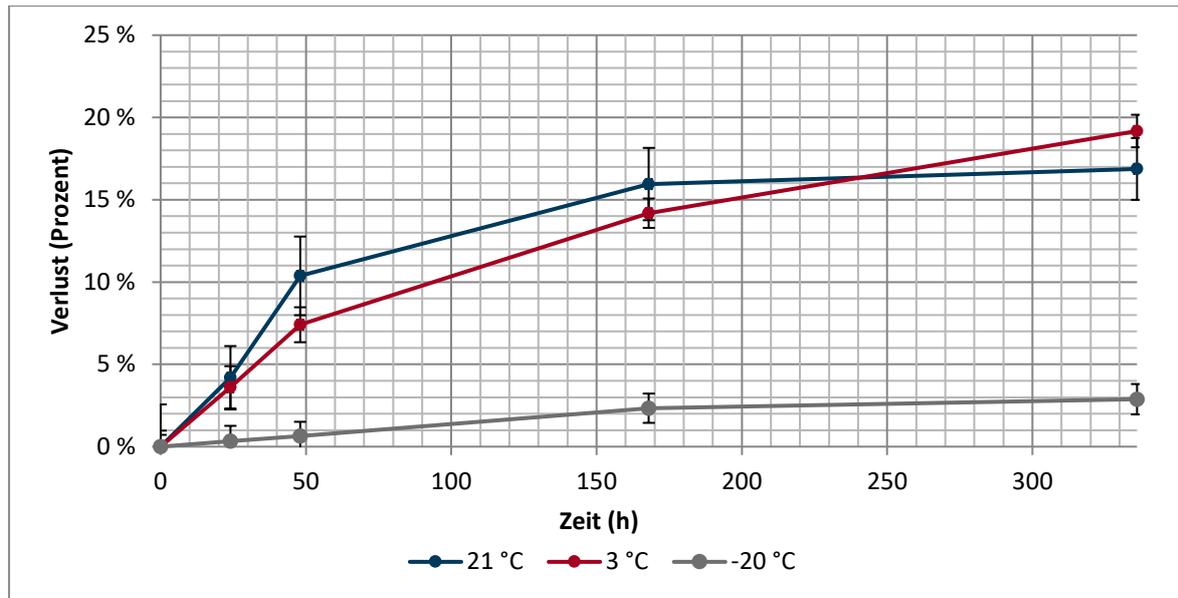


Abb. 40: Der Verlust von Quecksilber in Abhängigkeit zu der Zeit und der Temperatur

Wie vermutet, stellt eine Lagerung im Eisfach einen sehr geringen Verlust dar. Nach 24 Stunden betrug der Verlust lediglich 0,3 %, im Vergleich dazu liegen die Lagerbedingungen bei 3 °C und 24 °C (3,6 %, bzw. 4,2 %), weit entfernt. Auffällig ist hier jedoch, dass gerade der Abstand des Verlusts zwischen den zuletzt genannten Proben gering ist. Nach 48 Stunden zeichnet sich ein ähnliches Bild ab: 0,6 % (-21 °C), 7,4 % (3 °C) und 10,4 % (21 °C). Die Werte legen nahe, dass das Eisfach für eine kurzfristige Lagerung eine optimale Umgebung darstellt, ohne viel Verlust an Quecksilber hinnehmen zu müssen. Bei einer mittelfristigen Lagerung über 336 Stunden ist bei tiefgekühlten Temperaturen mit weiterhin geringem Verlust zu rechnen (2,9 % bei -21 °C), wohingegen eine leichte Stagnation bei Raumtemperatur zu erkennen ist (16,9 % und damit nur 0,9 % mehr Verlust, als nach 168 Stunden). Eine Stagnation ist bei den im Kühlschrank gelagerten Proben noch nicht zu erkennen, hier liegt der Verlust bereits über denen der bei Raumtemperatur gemessenen Proben (19,2 % Gesamtverlust nach 336 Stunden bei 3 °C Lagerungstemperatur).

Kurzfristig und längerfristig gesehen ist somit eine Lagerung im Eisfach äußerst empfehlenswert. Dort ist mit wenig Verlust des gesammelten Quecksilbers zu rechnen und stellt eine Alternative dar, sollte eine der oben genannten Faktoren (örtlich, zeitlich, technisch) eine sofortige Messung beeinflussen oder verhindern. Zwischen einer Kühlung und einer Lagerung bei Raumtemperatur sind zwar leichte Unterschiede erkennbar, dennoch sind diese im Vergleich zu den beschriebenen Ergebnissen im Eisfach, äußerst gering. Daher ist es empfehlenswert die Proben längerfristig bei -20 °C zu lagern; auch für kurzfristige

Lagerungen, z.B. den Transport der Proben aus einem Museum, sollte die Temperatur so niedrig sein, wie es nur möglich ist, um den Verlust an Quecksilber auf den Proben äußerst gering zu halten.

9.2 Cross-Kontamination auf andere Proben

Diesem Kapitel ist die Frage gewidmet, ob eine Cross-Kontamination der Proben stattfindet. Für die Lagerung, sei es nun

- gekühlt
- in der *clean bench*
- oder an einem Sammelpunkt für die zu reinigenden Probenträger

ist es gelegentlich zu beobachten, dass bereits ein minimaler Wert an Quecksilber detektiert wird. Dieses Phänomen tritt bei Proben dieses Projektes gelegentlich auf, allerdings auch bei anderen Projekten, die keinerlei Quecksilber enthalten dürften. Möglicherweise kann eine Kontamination von Quecksilber Schwierigkeiten und Probleme für die Auswertung auslösen. Daher soll untersucht werden, ob die Eventualität besteht, dass eine Cross-Kontaminierung durch die Amalgam-Proben ausgehen kann.

Es werden, wie gehabt, die AgNPs nach der optimierten Methode hergestellt und auf dem Probenträger präpariert (N=4). Zwei dieser Träger lagern für 1 Stunde in der gesättigten Quecksilberatmosphäre, zwei Träger werden hiervon weit ferngehalten, sodass keine vorherige Kontamination zu Stande kommt; um dies zu bestätigen, werden die beiden nicht-kontaminierten Proben unmittelbar vor dem nächsten Schritt mittels TRFA für 500 s gemessen. Für alle Proben wird das Verhältnis von Quecksilber zu Silber errechnet, um mögliche Schwankungen durch den Massengehalt des Silbers zu kompensieren. Ein kontaminierter Amalgam-Probenträger wird gemeinsam mit einem nicht-kontaminierten AgNPs-Probenträger in eine Petrischale gegeben und luftdicht mit Parafilm® abgedichtet. Die Lagerung erfolgt bei Raumtemperatur, um vor allem den Lagerort der zu reinigenden Probenträger zu simulieren – weitere Proben anderer Projekte sind in unmittelbarer Nähe. Beide kontaminierten Probenträgern weisen im Durchschnitt 10 ng an Quecksilber auf. Über 45 Tage werden nun alle Probenträger täglich gemessen und in die oben beschriebene Lagerung zurückgegeben.

Untersuchungen zur Haltbarkeit von Quecksilberproben

Wie in Abb. 41 zu sehen ist, nimmt der gemessene Wert des Quecksilbers auf den kontaminierten Proben im Laufe der Zeit ab. Nach 45 Tagen ist ein Verlust von 78 %, im Verhältnis zu der ersten Messung direkt nach Entnahme aus der gesättigten Quecksilber-Atmosphäre, zu beobachten. Dies entspricht einen durchschnittlichen Verlust von 8 ng an Quecksilber.

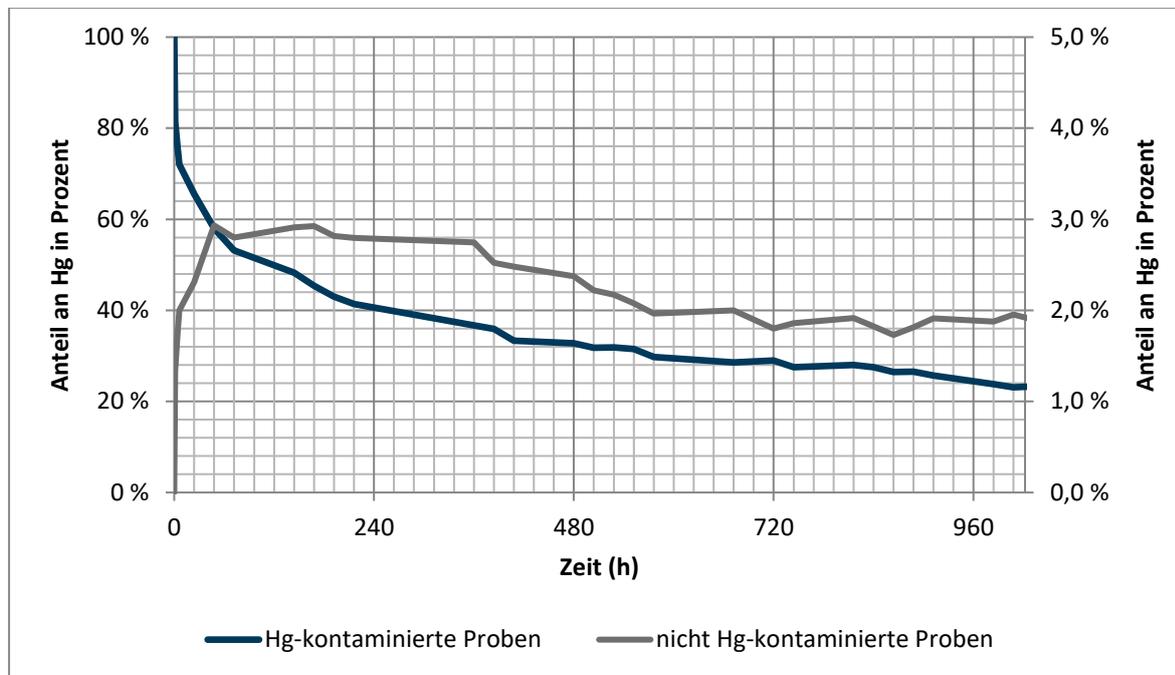


Abb. 41: Cross-Kontamination zwischen kontaminierten und nicht-kontaminierten Probenträgern (linke y-Achse für Hg-kontaminierte Proben; rechte y-Achse für nicht-kontaminierte AgNPs, welche das Quecksilber von der kontaminierten Probe aufnehmen)

Die nicht-kontaminierten AgNPs wiesen nach 45 Tagen durchschnittlich 0,3 ng an Quecksilber auf. Dies entspricht 2,2 % des Gesamtverlusts der kontaminierten Proben. Dies bedeutet, dass 97,8 % des Quecksilberverlusts nicht auf die nicht-kontaminierten Proben übergegangen ist. Außerdem ist auffällig, dass bereits nach 48 Stunden, also nach zwei Tagen, ein Maximum der nicht-kontaminierten Proben erreicht ist (2,9 %). Im Laufe der Zeit nimmt diese Konzentration wieder ab und es sind teilweise Schwankungen zu erkennen (Minimum bei 1,7 % nach 864 Stunden/36 Tagen). Dies kann unterschiedliche Ursachen haben:

- Beim täglichen Öffnen der Petrischale geht ein Teil des Quecksilbers in der Gasphase an die gesamte Umgebungsluft verloren.
- Eine möglicherweise unterschiedliche Anzahl an Photonen sind zu den jeweiligen Messzeitpunkten von der Röntgenröhre ausgegeben worden.

Untersuchungen zur Haltbarkeit von Quecksilberproben

- c.) Auf den nicht-kontaminierten Proben ist eine verhältnismäßig geringe Menge an Quecksilber zu detektieren, hier kann es somit bereits zu minimalen Abweichungen kommen.
- d.) Die Probenträger wurden immer möglichst exakt gleich in den Probenschlitten gegeben, jedoch könnte es hier schon kleine Abweichungen kommen.
- e.) Eine Cross-Kontamination innerhalb der Probe könnte möglich sein – sollte die Probe nicht vollständig ausgeleuchtet sein.

Dennoch ist nach 552 Stunden eine nahezu konstante Konzentration an Quecksilber auf den nicht-kontaminierten Proben zu erkennen – hier bewegt sich der Anteil des Quecksilbers, welches von den kontaminierten Proben verloren gegangen ist, bei ca. 2 % (inkl. leichter Schwankungen).

In Summe dieser Versuche ist zu erkennen, dass eine Cross-Kontamination möglich ist, auch wenn nur ein äußerst geringer Teil auf andere Proben, hier in dem Beispiel mit einer optimalen Oberfläche durch AgNPs, übergeht und mittels der TRFA auch schon in leichten Spuren erkennbar ist. Daher sollte jederzeit mit einer Cross-Kontaminierung gerechnet werden, sobald mehrere Proben gemeinsam in einer Petrischale liegen, oder nicht abgedichtet mit Hilfe von Parafilm®. Daher sollte jede Probe separat und einzeln in einer Petrischale gelagert werden und entsprechend mit Umwickeln von Parafilm® abgedichtet sein. Unterstützend für die Probennahme und genauere Ergebnisse sollte ein einzelner Quarzprobenträger nicht in einer Petrischale, sondern in einer äußerst kleinen Schale gelagert sein, in welchem das Luftvolumen möglichst gering ist. So ist auch bei längerer Lagerung schnell ein Gleichgewicht vorhanden, sodass sich hier der Verlust ebenfalls in Grenzen hält. Dennoch sollte immer darauf geachtet sein, dass der zeitliche Abstand zwischen Probennahme und Messung so gering wie möglich gehalten wird, um diesen Faktor des Verlusts gering zu halten.

9.3 Umlagerung des Quecksilbers auf der Probe selbst

Die Hypothese hinter diesem Versuch lässt sich wie folgt beschreiben: Das Silbersol ist inhomogen verteilt bzw. das Amalgam bildet unterschiedliche Konzentrationen auf dem Träger. Quecksilber dampft von der höheren Konzentration zur niedrigeren Konzentration und verfälscht somit den Verlust. Durch einen Drehversuch kann diese Hypothese bestätigt oder verworfen werden.

Um einen Blick auf einen möglicherweise ungleichmäßigen Verlust des Quecksilbers zu werfen, werden insgesamt 3 Probenträger mit den AgNPs nach dem optimierten Herstellungsverfahren mit jeweils 10 μL benetzt. Die passive Amalgamierung findet im Exsikkator statt. Dort werden die Träger insgesamt genau 60 Minuten dem Quecksilberdampf ausgesetzt. Diese kurze Zeit ist für diesen Versuchsablauf völlig ausreichend, um die Hypothese zu beweisen oder zu widerlegen. Es erfolgt eine exakte Versuchsabfolge für die nächsten 14 Tage: Zur gleichen Uhrzeit des Tages werden die Probenträger gemessen und analysiert. Träger #82 wird als Erstes gemessen – es wird darauf geachtet, dass dieser exakt mit der Zahl nach unten in den Probenschlitten eingelassen wird; 500 s Messzeit. Anschließend wird der Probenschlitten herausgelassen und der Träger um 90° im Uhrzeigersinn gedreht. Dies wird noch zwei weitere Male durchgeführt, sodass man von dem Träger 4 unterschiedliche Seiten messen hat (0° , 90° , 180° und 270° - siehe hierzu Abb. 42). Für die Träger #83 und #84 wird simultan vorgegangen. Entsprechend geschilderte Messungen erfolgen direkt nach der Entnahme aus dem Exsikkator; sowie 3 Stunden, 1 Tag, 2 Tage, 3 Tage, 4 Tage, 7 Tage, 10 Tage und 14 Tage nach der Entnahme. Zu Beginn sind die Messabstände noch sehr eng beieinander gewählt, um einen besseren Blick auf den Verlust des Quecksilbers und einer möglichen Verlagerung haben zu können. Nach insgesamt 6 Messzeitpunkten wird der Abstand vergrößert, da hier weniger große Umlagerungen erwartet werden.

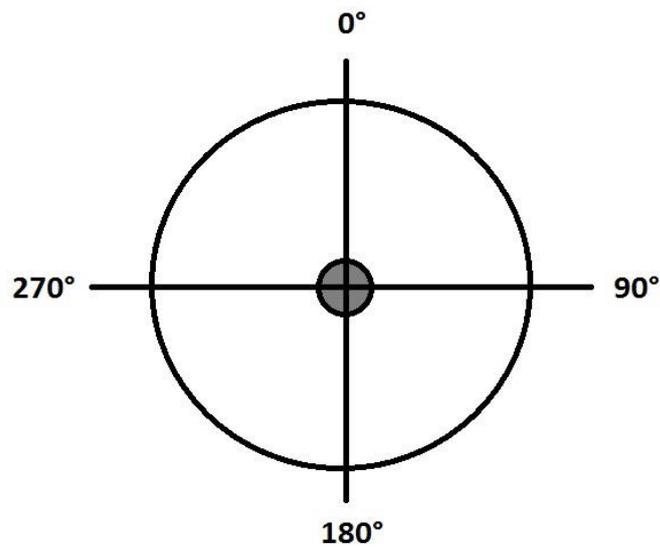


Abb. 42: Messpunkte durch Drehung im Uhrzeigersinn (Die Zahlen deuten die Position an, welche nach der Drehung im Probenschlitten oben liegt)

Beispielhaft wird an dieser Stelle der Probenträger mit der fortlaufenden Nummer #82 dargestellt und daran die Ergebnisse aufgezeigt und interpretiert. Die Probenträger mit den Nummern #83 und #84 zeigten mit minimalen Abweichungen die gleichen Ergebnisse, wohingegen die Abweichungen nicht in das Gewicht fallen und aufgrund der sehr geringen Abweichung vernachlässigbar sind. Zudem sind die Ergebnisse alle auf ng/ μ L normiert worden.

In Abb. 43 sind die Messungen aus allen vier Positionen des Probenträgers Nummer #82 im Zeitverlauf dargestellt. Hierbei wurde eine ein-Punkt-Kalibrierung verwendet, daher handelt es sich um die absolut-Werte des Quecksilbers, angegeben in ng. Erkennbar ist der Verlust des Quecksilbers im Laufe der Zeit, dieser nimmt sogar im Mittel um 60 % ab, was einen deutlich höheren Verlust aufweist, als noch in Kapitel 9.1. beschrieben. Die Linienverläufe der 180 °-Messung und der 270 °-Messung verlaufen sehr ähnlich und liegen nahezu auf einem gleichen Niveau. Auffällig sind jedoch die beiden Linienverläufe der 90 °-Messung und der 0 °-Messung. Bei der zuletzt genannten Messung treten häufiger Messschwankungen auf (z.B. nach drei und sieben Tagen sind deutliche Ausreißer erkennbar), ebensolche Messschwankungen spiegeln sich in der 90 °-Messung wider, wenn auch in einem ganz geringen Maße. Da es bereits weiter oben beschrieben wurde, sollte immer das Verhältnis Hg/Ag beachtet werden, da es zu Ungenauigkeiten ohne die Beachtung des Silber-Wertes kommen kann.

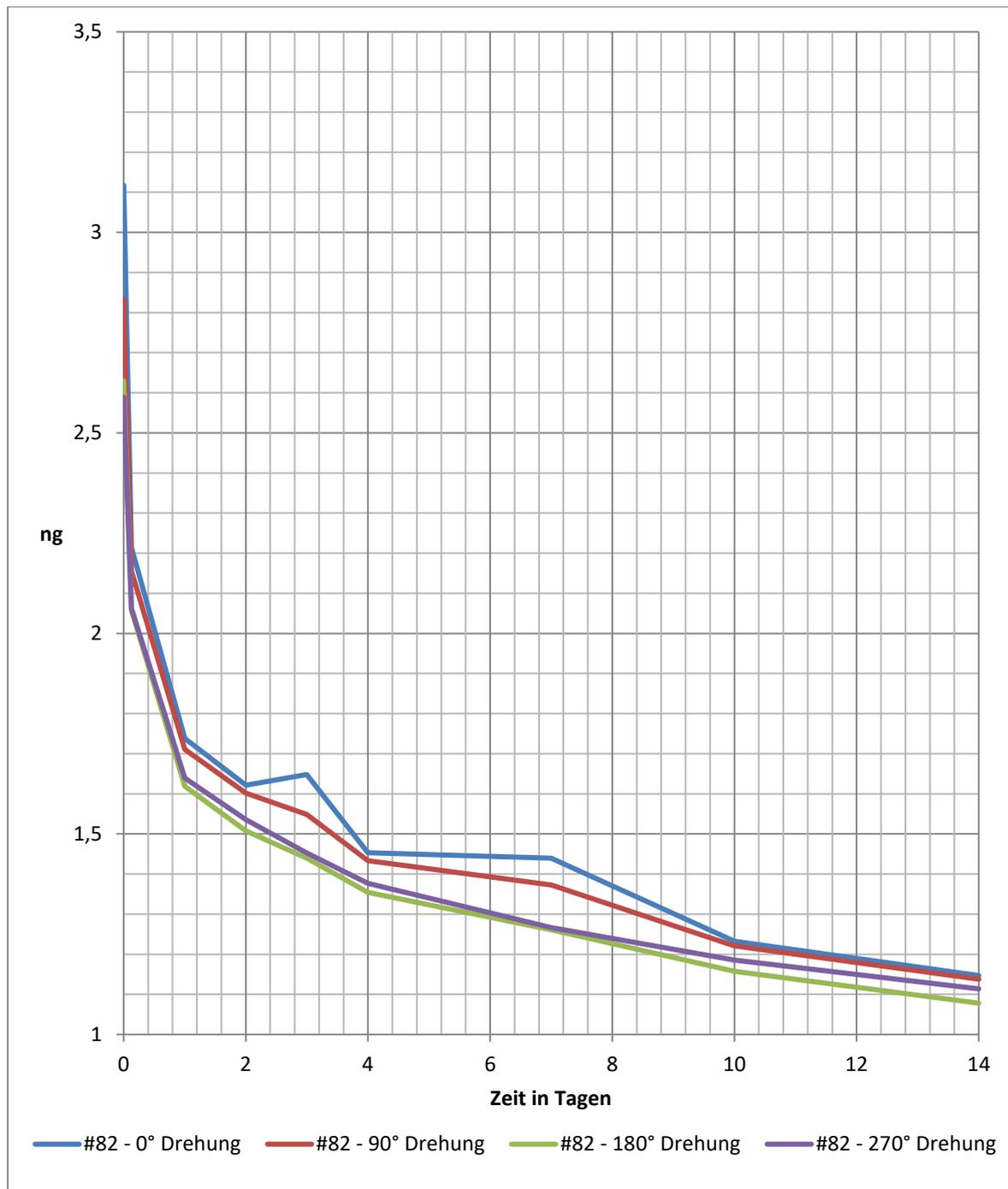


Abb. 43: #82 - Verlust an Hg mit Drehung (absolut-Werte in ng)

Wie in Abb. 44 zu erkennen ist, ist an dieser Stelle der Silber-Wert durch Bildung des Verhältnisses Hg/Ag einbezogen worden. Hier sind die Ausreißer, welche für Abb. 43 beschrieben wurden, nicht zu erkennen. Lediglich der Graph der 180 °-Messung liegt minimal unter dem Niveau/Verhältnis der anderen drei Messungen. Hier zeichnet sich allerdings nicht ab, dass sich das Quecksilber innerhalb der Probe verlagert bzw. selbst wenn es dies tun sollte, wirkt es sich nicht auf das Ergebnis aus, da die Probe mittels TRFA im vollen Umfang ausgeleuchtet ist. Die Ausreißer, welche in Abb. 43 zu erkennen sind, können

Untersuchungen zur Haltbarkeit von Quecksilberproben

auf eine unterschiedliche Anzahl an Photonen zurückführen, welche zu den jeweiligen Messzeitpunkten von der Röntgenröhre ausgegeben wurden. Mit Hilfe des Verhältnisses Hg/Ag kann dieser Faktor eliminiert und eine Normierung und dadurch eine bessere Vergleichbarkeit vollzogen werden.

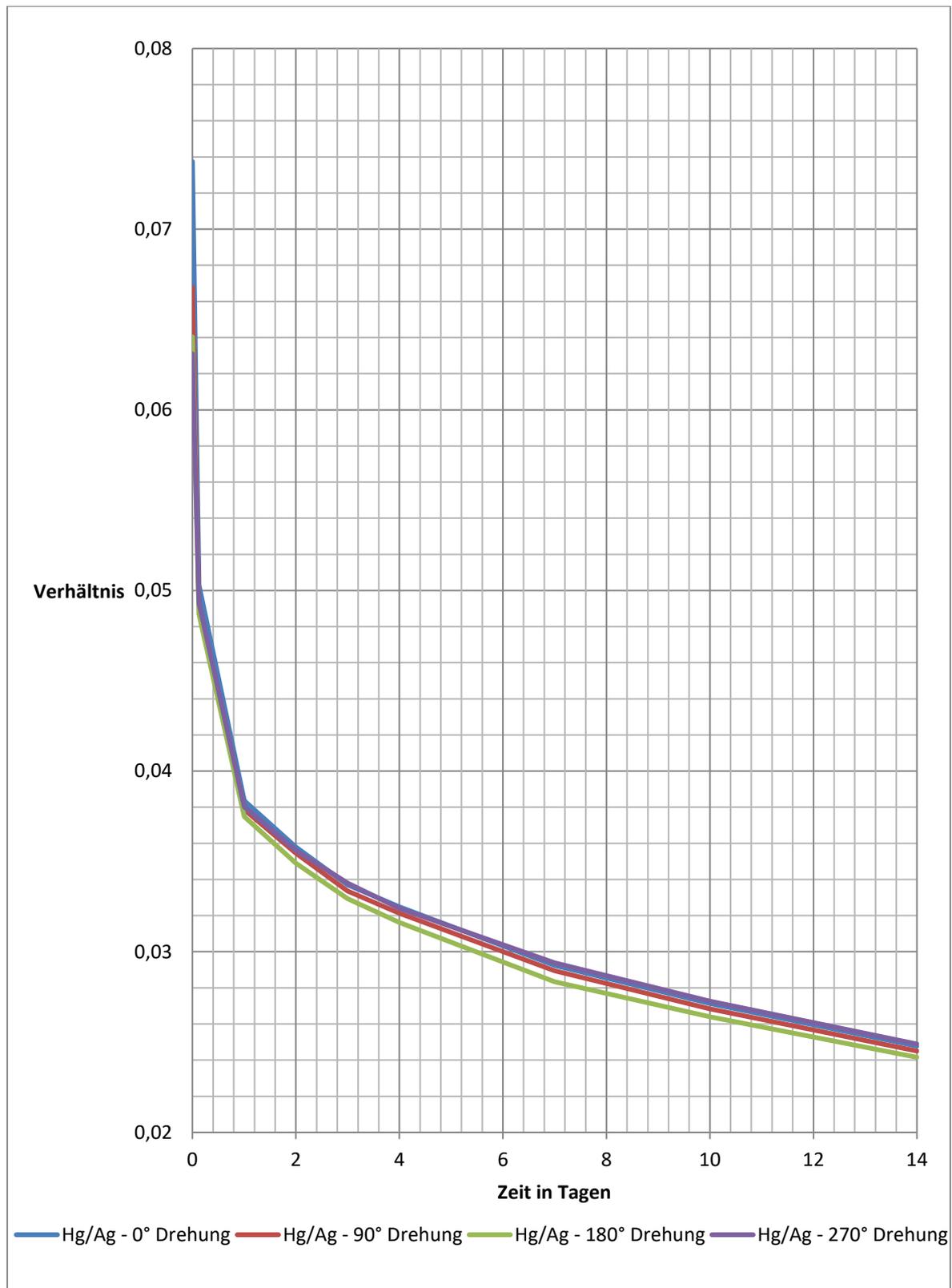


Abb. 44: #82 - Verlust an Hg mit Drehung (Verhältnis Hg/Ag)

Daher kann davon ausgegangen werden, dass das Ergebnis des Verlusts von Quecksilber auf den einzelnen Proben nicht verfälscht wird und somit auch eine Umlagerung auf der Probe selbst ausgeschlossen werden kann.

Fazit zu den zu Beginn des Kapitels 9 gestellten Fragen:

- Wie lange können die Proben ohne Verlust gelagert werden?

Bei Zimmertemperatur ist schon nach 24 Stunden ein deutlicher Verlust zu verzeichnen. Daher wird es empfohlen, dass die Proben bei möglichst -21 °C gelagert werden, sollten sie nicht unmittelbar nach der Probenentnahme analysiert werden. Auch für die längerfristige Lagerung ist dies eine Möglichkeit.

- Ist der Verlust so minimal, dass er vernachlässigbar ist?

Wenn die Analyse sofort nach Probenentnahme erfolgt, ist der Verlust vernachlässigbar. Bei einer Lagerung von -21 °C ist nach 14 Tagen ein Verlust von 3 % erkennbar. Daher ist dies bedingt vernachlässigbar, sollte jedoch zur Genauigkeit vermieden werden. Bei Zimmertemperatur und einer Kühlung im Kühlschrank ist dies allerdings nicht mehr vernachlässigbar, da mindestens 16 % an Quecksilber verloren gegangen sind.

- Wenn es einen höheren Verlust gibt, können bestimmte Lagerbedingungen dies verbessern?

Ja, besonders bei -21 °C konnten deutliche Erfolge und weniger Verlust erwiesen werden.

- Gibt es eine mögliche Cross-Kontamination auf andere Proben?

Ja, mit AgNPs ist eine Cross-Kontamination nachgewiesen worden. Mit dieser optimalen Oberfläche sind ca. 2 % des Quecksilberverlusts einer AgNPs/Hg-Probe detektiert worden. Eine ist Cross-Kontamination ist möglich und daher sollten alle Proben für sich selbst in einem möglichst kleinen Aufbewahrungsgefäß gelagert werden.

- Ist eine Cross-Kontamination auf dem Träger selbst möglich?

Mit Hilfe des Verhältnisses Quecksilber zu Silber kann davon ausgegangen werden, dass mittels der TRFA die Probe komplett ausgeleuchtet wird und keine Cross-Kontamination innerhalb der Probe zu veränderten Werten führt.

10 Evaluierung Interner Standards für Silber- und Quecksilberproben

Die Ergebnisse in diesem Kapitel 10 sind größtenteils bereits von BÖTTGER et al. in Spectrochimica Acta Part B publiziert worden [104].

Gleichmäßig verteilte Silbernanopartikel sind sehr von Vorteil, da für verschiedene Proben gleicher Quecksilberkonzentration immer gleich viel Quecksilber absorbiert wird und somit die Schwankungen möglichst gering sind. Bislang wurde mit dem Verhältnis Quecksilber zu Silber gearbeitet, was sich als gute Möglichkeit einer Vergleichbarkeit darstellt. Dazu fanden die gemessenen Absolut-Werte Verwendung. Diese sind durch das mitgelieferte Programm Spectra mit Hilfe einer 1-Punkt-Nickel-Kalibrierung berechnet. Für die gemessenen Proben zeigten sich stärkere Schwankungen der gemessenen Werte (10-20 %), was eine verbesserte Kalibrierung erfordert. Ein verwendeter Interner Standard (ISTD) ist hierfür eine einfache und zuverlässige Methode zur Quantifizierung [108, S. 244]. Man unterscheidet zwischen zwei Methoden:

- a.) Ein einzelnes, bekanntes Element soll in der Probe nachgewiesen werden.
- b.) Nachweis von mehreren Elementen (Multelementen): Die zu untersuchende Probe wird in einem kleinen Volumen gehalten, hierzu bieten sich 900 μL an. Anschließend wird dies mit 100 μL einer definierten Konzentration eines Elementes in einer Lösung (hier spricht man von *Standard*) vermischt [108, S. 247]. Mit Hilfe dieser Methode ist ein Nachweis von allen in der Probe enthaltenen Elementen ($Z \geq 11$) möglich. Es bieten sich Elemente an, die nicht in der zu untersuchenden Probe enthalten sind – daher sollte hier die Wahl auf seltenere Elemente fallen. Gallium oder Yttrium gestalten die vielfach verwendeten Standards. Es können ebenfalls andere Elemente, wie Eisen oder auch Chrom, Verwendung finden, allerdings dürfen diese nicht schon vorher enthalten sein oder die Energien mit den zu untersuchenden Elementen sich überlappen. Mittelschwere Elemente sind bevorzugt einzusetzen, da dessen K-Linien, im Gegensatz zu den L-Linien von schweren Elementen, deutlich weniger Peaks verursachen. Nachdem der interne Standard der Probe zugefügt wurde, muss die Lösung ausreichend homogenisiert werden. Ferner folgen das Pipettieren in kleinen Volumina auf die Probenträger (0,1-10 μL) und eine anschließende Trocknungsphase. Eine Aufnahme des Röntgenspektrums kann

durchgeführt werden und mittels der Gleichung (24) erfolgt die Berechnung der Konzentrationen der enthaltenen Elemente.

$$c_x = \frac{\frac{N_x}{S_x}}{\frac{N_{ISTD}}{S_{ISTD}}} \cdot c_{ISTD} \quad (24)$$

Dabei gelten:

- N : Gemessene Counts eines Elementes
- S : relative Sensitivität
- c : Konzentration

Dabei steht N für die gemessenen Counts, S für die relative Sensitivität, welche von dem Auswertungsprogramm gespeichert und abgerufen wird. Schließlich steht c für die Konzentration, sei es an dieser Stelle für c_x die Gesuchte und für c_{ISTD} die Bekannte. Hier muss jedoch die Verdünnung des Standards beachtet und berücksichtigt werden. Eine weitere Möglichkeit bietet sich durch nachträgliches Zutropfen des ISTD auf die bereits getrocknete Probe. An dieser Stelle besteht jedoch die Potenzialität der Inhomogenität [108, S. 246-248].

Eine mögliche Alternative böte die externe Kalibrierung. Hierbei werden sehr viele Probenträger mit Standardlösungen des zu untersuchenden Elements in verschiedenen Konzentrationen in äquidistanten Abständen hergestellt und gemessen [133, S. 105]. Da diese Methode äußerst zeitaufwändig und aufgrund von Ungenauigkeiten während der Verdünnungen der Lösungen äußerst fehleranfällig ist, wird die Kalibrierung mittels ISTDs vorgezogen. Weiterhin ist im Gegensatz zum ISTD die externe Kalibrierung vorwiegend nicht gänzlich präzise, was durch geometrische Effekte beeinflusst werden kann. Diese könnten wie folgt aussehen:

- a.) Nur anteilige Ausleuchtung der Probe aufgrund von Unterschieden in der Probengröße
- b.) Divergenz des Röntgenstrahles führt zu abnehmender Flussdichte hinter dem Primärstrahlengang
- c.) Probe ist nicht mittig auf dem Träger platziert und daher nur eine Teilerfassung durch den Detektor möglich.

Andere Faktoren können ebenfalls eine Rolle für unpräzise Messergebnisse spielen. Hierbei kann bereits der Hintergrund der Probenträger oder Schwankungen des Röntgenstrahls Einfluss nehmen. Die bereits oben von a.) - c.) genannten geometrischen Effekte gewinnen in der Regel an starker Bedeutung, wenn größere Mengen an Probenmaterial auf den Probenträger gegeben werden. Eine größere Menge kann eine Inhomogenität während des Trocknungsprozesses hervorrufen. Daher wird es ausdrücklich empfohlen, nur mit kleinsten Mengen während einer externen Kalibrierung zu arbeiten [163]. Eine Suche nach geeigneten ISTD für diese Arbeit ist somit die erste Wahl.

10.1 Ga als ISTD in saurer Lösung

Gemäß den Vorgaben von ROMERO et al. fand ein Ga-Standard zur internen Kalibrierung die Anwendung [99]. TRFA-Ergebnisse von einer an einem Tag hergestellten AgNPs-Charge ergaben, dass Selbige versetzt mit einem sauren Ga-STD, eine relativ hohe Standardabweichung, in Bezug auf die Masse des Silbers, haben. Hier lag die relative Standardabweichung bei ca. 10 % (vgl. Tab. 9).

Tab. 9: Relative Standardabweichung und Abweichungen zum Mittelwert von nachgewiesenen Ag-Mengen (max-min) mit Hilfe von Ga(K α -Linie) mit Hilfe der TRFA

ISTD	n	Relative Standardabweichung (%)	Abweichungen zum Mittelwert (%)
Ga (sauer)	15	10,1	22,3

Ausgehend von den Abweichungen erfolgte eine mikro-RFA-Aufnahme der AgNPs mit Ga-STD, um die Homogenität des ISTDs zu ermitteln. Dort ist eine starke Diffraktion zu erkennen, welche in Abb. 45 farblich in Rot dargestellt ist. Erkennbar sind außerdem mehrere weitere kleinere Diffraktionen (blau), welche sich ebenfalls als Kristallstrukturen erwiesen. Diese könnten möglicherweise Einfluss auf die Quecksilberaufnahme haben bzw. erschweren aufgrund der geringen Homogenität und Gleichförmigkeit der AgNPs einen direkten Vergleich untereinander.

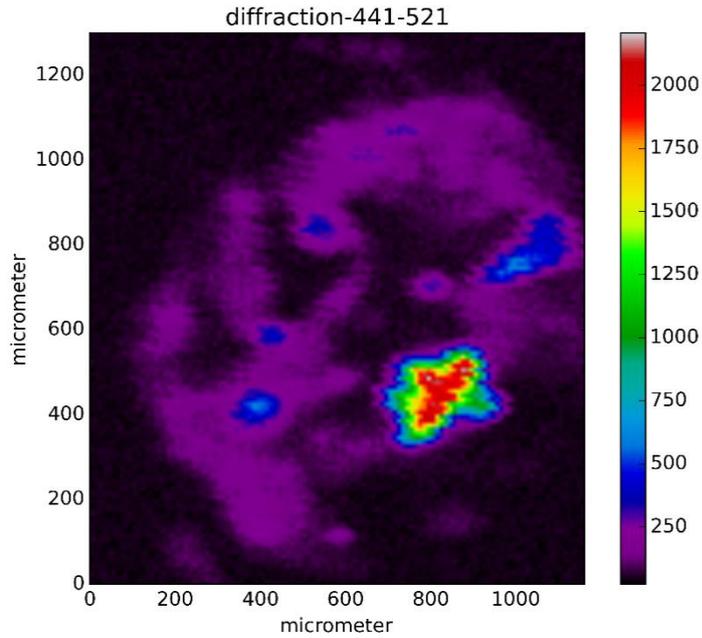


Abb. 45: Mikro-RFA-Aufnahme der AgNPs vermischt mit einem sauren Ga-STD (Probe A0830-1200). Das den AgNPs entsprechende Diffraktionssignal ist in dieser Abbildung durch die Farbskala dargestellt

Aufgrund der Ergebnisse der Mikro-RFA wurde selbige Probe nochmals mit einem Lichtmikroskop begutachtet. In Abb. 46 ist deutlich das Ergebnis aus Abb. 45 widergespiegelt. Es sind eindeutig Kristallstrukturen zu erkennen, welche sich im Vergleich zu der Oberfläche sehr stark emporheben (Abb. 47). Es zeigen sich zudem weitere Kristalle, die durch die mikro-RFA nicht gänzlich erkennbar waren.

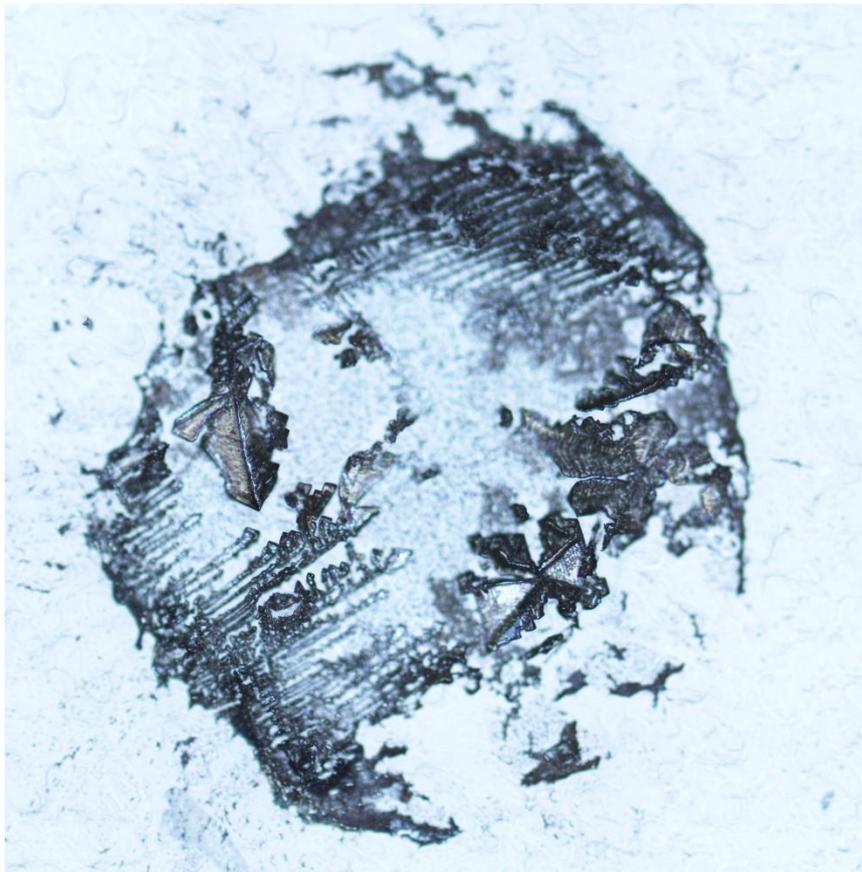


Abb. 46: Aufnahme der Probe A0830-1200 mit Hilfe eines Lichtmikroskopes nach gleicher Ausrichtung, wie in Abb. 45

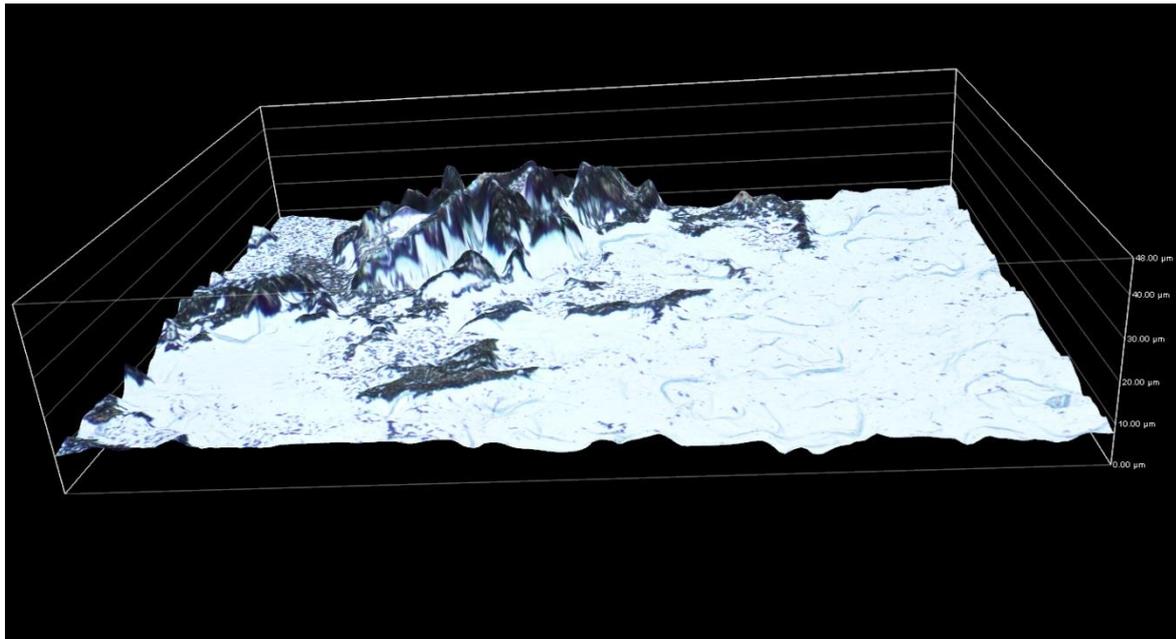


Abb. 47: 3-dimensionale Aufnahme mit Hilfe eines Lichtmikroskopes der Diffraktion, welche in Abb. 45 rot markiert ist. Die erhöhte Struktur ist deutlich zu erkennen.

Um zu eruieren, ob die unerwünschten Kristallstrukturen eine Reaktion des Elementes Gallium mit den AgNPs ist, oder ob der pH-Wert eine entscheidende Rolle spielt, erfolgte eine weiterführende, qualitative Untersuchung. Anstatt des ISTDs wurde Salpetersäure den AgNPs nach gleichem Verfahren hinzugegeben. Der Ga-STD ist in 3%-iger Salpetersäure gelöst, hierfür wurde die entsprechende Konzentration in hoher Reinheitsstufe gewählt, um keine anderen Verzerrungen und Fehlinterpretationen hervorzurufen. In Abb. 48 sind AgNPs ohne und mit Salpetersäure gegenübergestellt, die Aufnahme erfolgte mittels eines Lichtmikroskopes. Auf der linken Seite sind die reinen AgNPs ohne Zusätze aufgenommen worden, auf der rechten Seite sind die AgNPs (9 μL) plus die Salpetersäure (w = 3 %, 1 μL) dargestellt. Hier zeigen sich eindeutig sehr viele und auch große Kristalle. Der äußere Rand ist von großen und teilweise eckigen Kristallen geprägt, in der Innenseite überwiegen nadelförmige und kleinere Kristalle. Zudem ist die Probe weitaus großflächiger eingetrocknet.

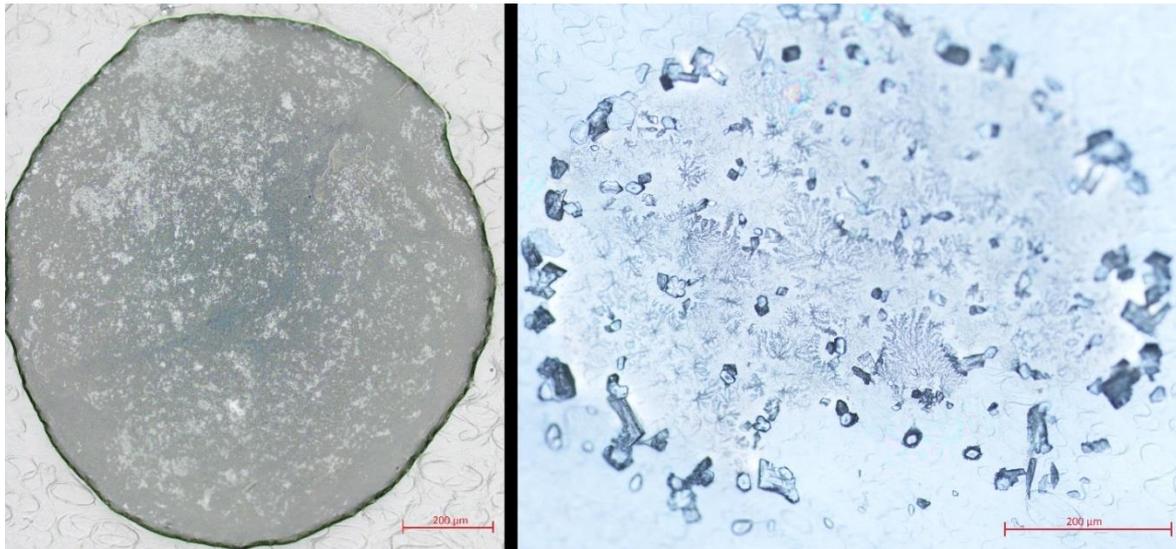


Abb. 48: Lichtmikroskopische Aufnahme von AgNPs (links) und AgNPs + 3 % HNO₃ (rechts)

Bedingt durch den niedrigen pH-Wert bilden sich Kristalle während des Trocknungsprozesses. Wie bereits in Kapitel 8.1 beschrieben ist der hohe pH-Wert von Nöten, dass die AgNPs stabil bleiben. Aufgrund der Erhöhung der H⁺-Ionen lösen diese die Bindungen der BH₄⁻-Ionen an den AgNPs und zerstören dadurch die schützende Stabilisierung ebendieser. Folglich agglomeriert das Silber und es bilden sich die Kristalle, welche auf zwei Arten schädlich für die Analyse mittels der TRFA sind:

- Die große und gleichmäßige Oberfläche der AgNPs geht verloren, dadurch kann möglicherweise die Aufnahme von Quecksilber verringert sein.
- Die Totalreflexion kann (selbst) auf den Kristallebenen der AgNPs auftreten und somit das Ergebnis verfälschen.

Die große relative Standardabweichung von ca. 10 %, welche sich durch die TRFA zeigt, kann aus beiden dargestellten Effekten resultieren und dadurch erklärt werden. Aufgrund dieser Ergebnisse kommen saure ISTDs nicht in Frage, daher sollten vorwiegend basisch oder neutrale ISTD Verwendung finden. Chrom(IV) und Molybdän erfüllen das Kriterium und folglich wurden diese beiden als potenzielle ISTD mit Hilfe der mikro-RFA und der TRFA untersucht.

10.2 Neutrale und basische Standardlösungen als ISTD

Ein saurer ISTD ist keine Alternative für eine korrekte Bestimmung des Silbers und später des Quecksilbers. Daher wird auf andere Lösungen zurückgegriffen, die basisch oder neutral sind. Molybdän als ISTD ist in NH_4OH (basisch) gelöst, außerdem bildet der Chrom(IV)-Standard, welcher in H_2O (neutral) gelöst ist, eine weitere Alternativmöglichkeit. Entsprechend der Untersuchungen zum sauren Ga-Standard erfolgten Untersuchungen unter Zuhilfenahme der TRFA, Mikro-RFA und einem Lichtmikroskop, um die Homogenität der jeweiligen Standards zu ermitteln.

Die Verwendung beider oben genannten Standard-Lösungen als ISTD in der TRFA führte, im Vergleich zum Ga-Standard, zu einer deutlich verbesserten Genauigkeit. Für Molybdän ergab sich eine relative Standardabweichung der Silbermengen in Höhe von 2,6 %, wohingegen Chrom(IV) als ISTD mit einer relativen Standardabweichung von 4,0 % ebenfalls zu einem hilfreichen Standard avanciert. Der maximale Unterschied zwischen den jeweiligen Proben im Vergleich zum Mittelwert betrug 5,3 % (Molybdän) und 6,6 % (Chrom(IV)), was ebenfalls äußerst vielversprechend ist (Tab. 10).

Tab. 10: Relative Standardabweichung und Abweichungen zum Mittelwert von nachgewiesenen Ag-Mengen (max-min) mit Hilfe von Ga(K α -Linie), Cr(IV)(K α -Linie) und Mo(L-Linie) als interne Standards (TRFA)

ISTD	n	Relative Standardabweichung (%)	Abweichungen zum Mittelwert (%)
Ga (sauer)	15	10,1	22,3
Cr(VI) (neutral)	5	4,0	6,6
Mo (basisch)	9	2,6	5,3

Die optischen Untersuchungen von Probenträgern mit AgNPs und Molybdän und Chrom(IV) als ISTD zeigten keinen ermesslichen Hinweis auf Kristalle oder andere auffälligen Merkmale Abb. 49, was hingegen bei dem Gebrauch von Gallium als ISTD offensichtlich war.

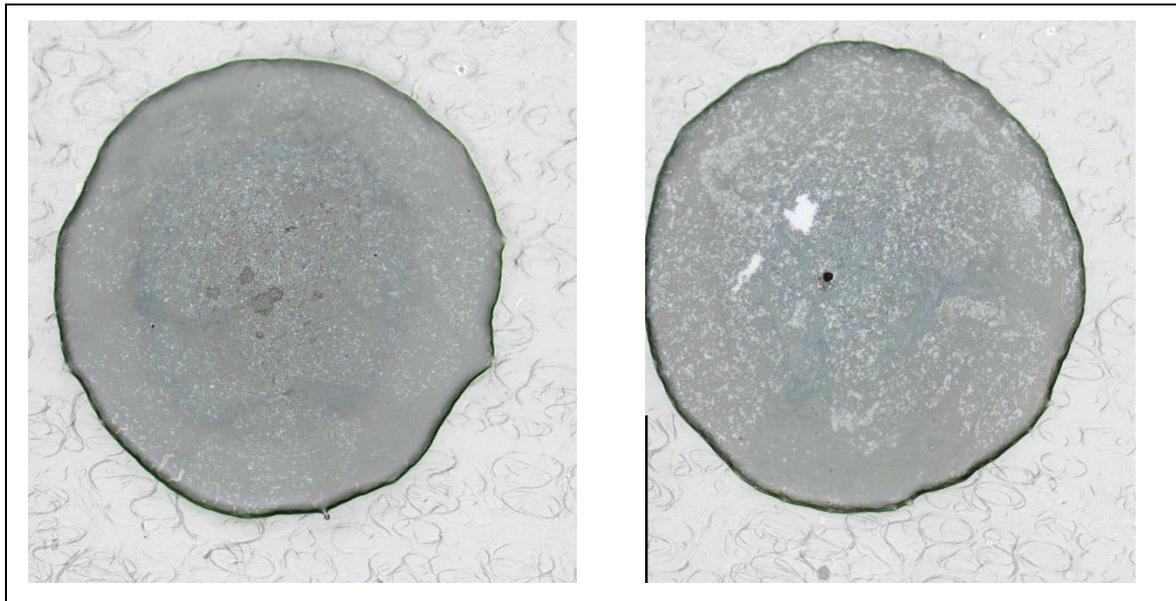


Abb. 49: Aufnahmen mit Hilfe eines Lichtmikroskopes von Mo (links, Probe A1004-1730) und Cr(IV) (rechts, Probe AgNPs_left_092716) als ISTD

Die Qualität der Ergebnisse mittels der TRFA können durch eine inhomogene Verteilung von Analyten (AgNPs) und dem gewählten ISTD stark beeinflusst werden. Hierzu bietet es sich erneut an, eine räumlich-aufgelöste Mikro-RFA-Untersuchung durchzuführen, wodurch dieser Faktor genauer analysiert werden kann. Die Mikro-RFA Studien zeigten eine sehr gleichmäßige Verteilung von Mo und Ag im gesamten gemessenen Bereich. Die einzeln abgemessenen Pixel mit Mo und Ag wechselten sich ab, dies zeigte eine Hot-Spot-artige Struktur der analysierten Probe. Das hinzugefügte Mo wurde von dem Silber überlagert, was zu einer durchaus geringwertigen Pixel-für-Pixel-Korrelation führte ($r = 0,59$). Analytierte Proben von den AgNPs mit Cr(IV) als ISTD zeigten eine verstärkte Inhomogenität, wovon in diesem Punkt die eine Hälfte der analysierten Probe meist reicher an Cr(IV) war, als die andere Hälfte. Im Gegensatz zum Mo als ISTD, ergab sich für den Cr(IV)-STD jedoch durch die Analyse der Pixel-für-Pixel-Korrelation ($r = 0,77$) ein unverkennbar höherer Wert.

Für den Einfluss der Inhomogenität ist die Pixel-für-Pixel-Korrelation nicht sonderlich hilfreich, um dies bei TRFA-Untersuchungen abzuschätzen. Solche Inhomogenitäten mit dem Schwerpunkt auf nur einer halbseitigen Verteilung des ISTDs, sind deutlich empfindlicher (Ergebnis für Cr(IV) als ISTD) während pixelweise Inhomogenitäten nicht die erwünschten Empfindlichkeiten mit sich bringen (Ergebnis für Mo als ISTD).

Um einen Effekt einer partiellen Verteilung der zu untersuchenden Elemente auf die TRFA-Ergebnisse zu übertragen, wurde eine spezielle Methode der Analyse angewandt. Hierbei wurde die räumlich aufgelöste Elementverteilungskarte der Mikro-RFA-Untersuchung

herangezogen und halbiert und somit in zwei gleich große Abschnitte unterteilt. Diese Unterteilung erfolgte, wie in Abb. 50 dargestellt, sowohl horizontal (A + B), als auch vertikal (C + D). Mit Hilfe dieser Unterteilung war es anschließend möglich, die Ag- und Cr(IV)-Konzentrationen in den einzelnen Bereichen zu bestimmen und jeweils miteinander zu vergleichen. Bei dieser angewandten Auswertungsmethode wird allerdings der Extremfall angenommen: exakt nur die Hälfte der Probe wird richtig ausgeleuchtet und somit zeichnet der Detektor nicht die vollständige Probe auf. Dies schlägt sich dann in der Auswertung nieder.

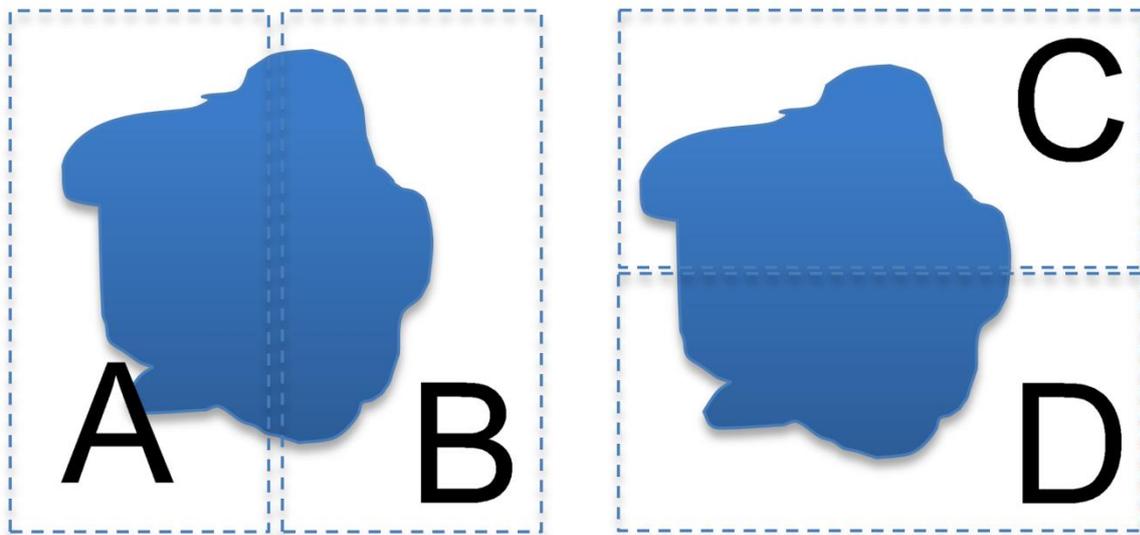


Abb. 50: Schematische Darstellung der Bereiche, welche für die Integration der Mikro-RFA-Ergebnisse ausgewählt und verwendet wurden.

Nachdem die verschiedenen Seiten miteinander verglichen wurden, zeigte beim Cr(IV) als ISTD jede einzelne Seite, im Vergleich zur der Gesamtsumme, eine sehr hohe Abweichung von bis zu 52 %. Im Gegensatz zum Cr(IV) zeigte das Mo als ISTD deutlich geringere Abweichungen innerhalb der Probe. Hier zeigten sich Abweichungen in den halbierten Seiten im Vergleich zum Gesamtbild von nur ca. 4 %. Für diese Ergebnisse der Verteilung des ISTDs wurde die mittlere Spalte der Abb. 51 verwendet. Bei dieser Abbildung zeigt die erste Spalte die Verteilung des Silbers, hierbei wurde die L-Linie zu Hilfe gezogen. Die letzte Spalte zeigt ein RGB-Bild von beiden untersuchten Elementen, hierbei zeigt die Intensität der Farben jeweils zwischen 5 % und 80 % der maximal gemessenen Counts.

Evaluierung Interner Standards für Silber- und Quecksilberproben

- Zeile 1: Silber und Chrom(IV), ungewaschen
- Zeile 2: Silber und Mo, ungewaschen
- Zeile 3: Silber und Mo, gewaschen und Mo nachträglich aufgetragen

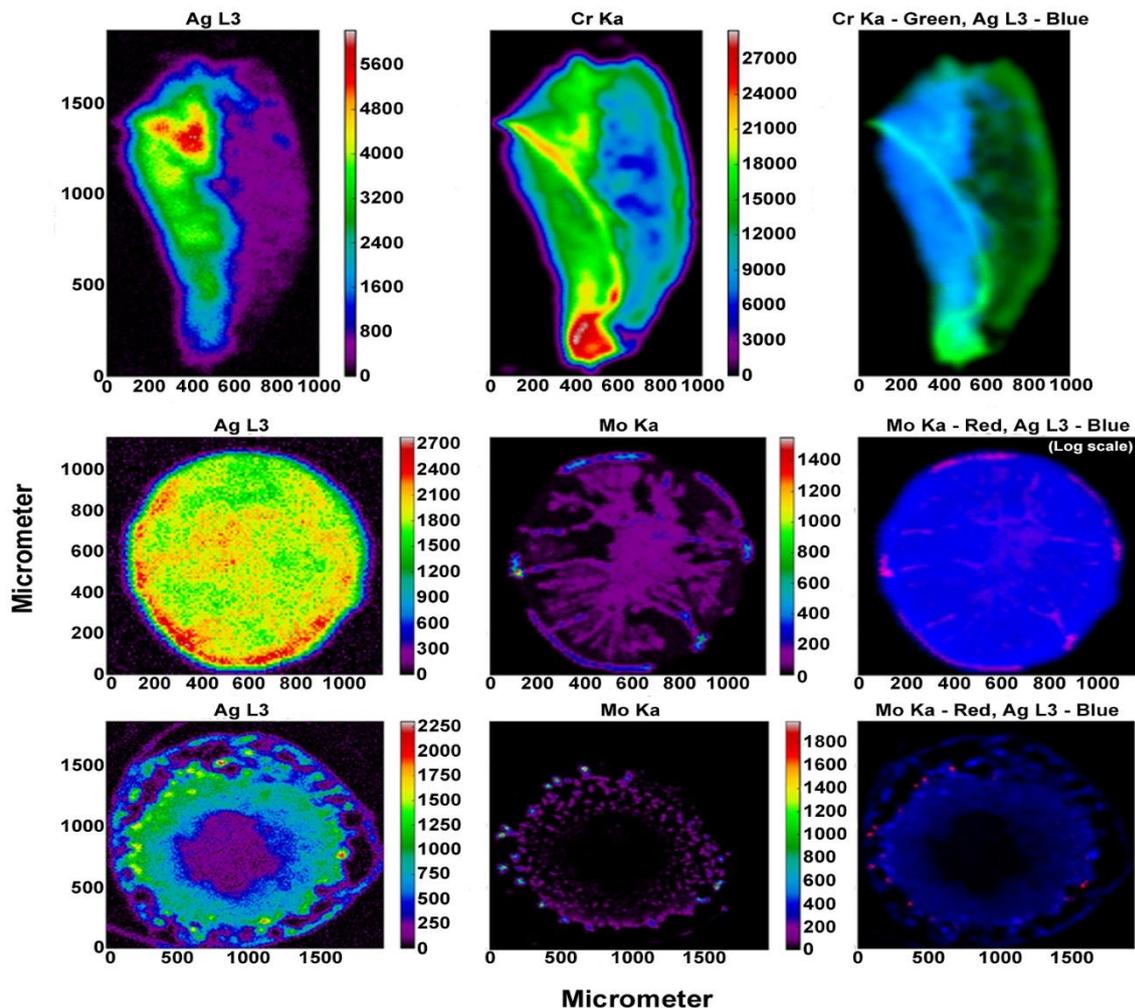


Abb. 51: Mikro-RFA-Aufnahmen zur Verteilung der Elemente: Die erste Spalte zeigt die Ag L-Linie, die zweite Spalte stellt die Verteilung der ISTD dar, sowie die dritte Spalte zeigt ein RGB-Bild dieser beiden Elemente - die Skalen sind immer in Counts angegeben.

Um nun zu ermitteln, ob diese starken Schwankungen, welche mittels der Mikro-RFA sichtbar wurden, auch bei der Verwendung der TRFA zu tragen kommen, wurden entsprechende Proben nach der Mikro-RFA-Analyse ausgeschnitten und auf einem Quarzprobenträger platziert (Abb. 52). Die Proben selbst sind auf einer Mylarfolie aufgetragen.



Abb. 52: AgNPs mit Cr(IV) nach der Mikro-RFA-Aufnahme ausgeschnitten und auf einem Quarzprobenträger ($\varnothing = 30$ mm) platziert (Probe A1005-1715).

Hier musste darauf geachtet werden, dass die Ausrichtung der Probe möglichst gleich ist zu der Ausrichtung in der mikro-RFA. Anschließend erfolgte eine Analyse gemäß der vier Bereiche, die bereits in Abb. 50 dargestellt sind.

In Tab. 11 sind die relativen Standardabweichungen des Mittelwerts von den Silbermengen auf den Proben in Prozent angegeben. Als Methoden wurden die mikro-RFA sowie die TRFA verwendet. Für die mikro-RFA-Ergebnisse wurde für die Auswertung der unterschiedlichen Bereiche (A, B, C und D) die Cr(IV)-K α -Linie und die Mo-K α der jeweiligen internen Standards herangezogen. Zum Vergleich wurden, wie bereits oben beschrieben, selbige Proben mittels der TRFA analysiert. Hierzu fanden zur Auswertung die Cr(IV)-K α -Linie und die Mo-L-Linie Verwendung.

Tab. 11: Relative Standardabweichungen in Prozent zu den gemessenen Mittelwerten der Masse des Silbers (mikro-RFA und TRFA)

Bereich	A – Links		B – Rechts		C – Oben		D – Unten	
	Mikro-RFA	TRFA	Mikro-RFA	TRFA	Mikro-RFA	TRFA	Mikro-RFA	TRFA
AgNPs mit Cr(VI) (ungewaschen)	49,1	-4,7	-53,4	4,8	30,4	-0,4	-26,1	0,3
AgNPs mit Mo (ungewaschen)	2,4	-4,7	-3,1	-11,9	-2,9	7,2	3,5	7,2
AgNPs (gewaschen) und Mo aufgetropft	-12,6	0,6	18,5	0,2	-22,3	2,8	16,2	2,8

Die Ergebnisse mittels der TRFA zeigen, dass eine leichte Abweichung der gemessenen Silbermengen in Abhängigkeit zur Beleuchtungsseite (A oder B) erkennbar ist. Dies trifft sowohl für den Cr(IV)-STD zu, als auch für den Mo-STD. Hingegen sind beim Vergleich von oben und unten (C und D) nur geringe Abweichungen erkennbar. Ausgehend von den Ergebnissen kann man voraussetzen, dass die TRFA-Messungen wertbeständig sind, obwohl die Ergebnisse der Mikro-RFA eine Inhomogenität aufweisen. Es steht daher zur Diskussion, dass die Proben relativ gleichmäßig und vollständig beleuchtet werden. Der Raumwinkel des Detektors ist groß genug, um die Fluoreszenz von der Pluralität der Probe einzufangen.

Da die Träger mit gewaschenen AgNPs bislang bessere Hg-Aufnahmeeffizienzen aufwiesen, als nicht gewaschene Träger, wurde zusätzlich eine zweite Methode zur Herstellung des internen Standards getestet: nachdem die AgNPs gewaschen und getrocknet sind, pipettiert man 1 µL Mo-STD auf den bereits vorhandenen Tropfen. Die maximale Abweichung der einzelnen Hälften (A/B oder C/D) vom Mittelwert betrug für die TRFA 2,8 % und 22,3 % für die Mikro-RFA (Tab. 11). Die Korrelation der Silber- und Molybdän-Daten, gemessen Pixel für Pixel, betrug $r = 0,27$.

Zusammenfassend lässt sich an dieser Stelle Folgendes festhalten:

- Ein saurer ISTD, z.B. Ga-STD, eignet sich nicht aufgrund von Kristallbildung und der damit einhergehenden Verringerung der Oberfläche.
- Ein Mo-STD eignet sich bedingt – eine gute Homogenität ist mit Hilfe der mikro-RFA nachgewiesen. Mit Hilfe der Mo-L-Linie ($L = 2,292 \text{ KeV}$) kann ebenfalls mittels der TRFA die Masse des Silbers bestimmt werden, jedoch ist diese, z.B. durch Schwefelverbindungen ($Ka = 2,309 \text{ KeV}$), störanfällig.
- Ein Cr(IV)-STD eignet sich ebenfalls bedingt nach der Analyse mittels Mikro-RFA, jedoch zeigt die TRFA-Analyse, dass dieser ISTD ebenfalls für die Quantifizierung des Silbers geeignet ist.
- Dennoch haben sich alle internen Standards, mit Ausnahme des Ga-STDs, bei der TRFA-Analyse als bewährt gezeigt.

11 Evaluierung einer externen Kalibrierung

Da die Ergebnisse des internen Standards nicht völlig zufriedenstellend sind, wird nach weiteren Kalibrierungsmöglichkeiten geforscht. In diesem Kapitel sind die ermittelten Nachweisgrenzen, sowie externe Kalibrierungen mit Hilfe von Standardlösungen von Silber und Quecksilber dargestellt.

11.1 Ermittlung von Nachweisgrenzen

Gerade in der Spurenanalytik ist es sehr von Vorteil und auch unerlässlich, wenn Elemente, die in minimalen Spuren vorhanden sind, trotzdem noch nachweisbar sind. Dies ist in jeder Probe bis zu einer Grenze möglich. Hier spricht man dann von der Nachweisgrenze, bei welcher mit einer statistischen Sicherheit noch gewährleistet werden kann, dass dieses Element in der Probe vorhanden ist [120, S. 70]. Niedrige Nachweisgrenzen zeichnen die Methode der TRFA aus. Daher ist es von Nöten, dass für diese Untersuchungen entsprechende Nachweisgrenzen bestimmt werden. Dies geschieht mit Hilfe von Standardlösungen, welche käuflich zu erwerben sind.

Die Elemente, welche mittels der TRFA erfasst, identifiziert und letztlich quantifiziert werden, sind über die Fluoreszenzpeaks definiert. Die Peakfläche und der Spektrenuntergrund spielt hier eine große Rolle, daher müssen diese in die Berechnung der Nachweisgrenzen mit einbezogen werden. Mittels des 3Sigma Kriteriums kann eine Identifikation des Elements bestätigt werden, hierbei muss die Peakfläche des entsprechenden Elements dreimal größer als die Zählstatistik des Untergrundes sein [120, S. 70]. Für die Berechnung der Nachweisgrenzen gilt folgende Formel (nach [120, S. 70]):

$$NWG_i = \frac{3 \cdot C_i \cdot \sqrt{N_{BG}}}{N_i} \quad (25)$$

Dabei gelten:

- NWG_i : Nachweisgrenze des entsprechenden Elementes i
- C_i : Konzentration des Elementes i
- N_i : Fläche des Fluoreszenzpeaks, berechnet in Counts
- N_{BG} : Fläche des Untergrundes unterhalb des Fluoreszenzpeaks

Evaluierung einer externen Kalibrierung

Zur Berechnung der Nachweisgrenze des Silbers wird eine entsprechende Standard-Lösung (1 g/L) so verdünnt, sodass in 10 µL Probe insgesamt 2 ng Silber enthalten sind. Eine Messung erfolgt über 300 s und ergibt für Silber folgende Ergebnisse:

Tab. 12: TRFA-Ergebnis 2 ng Ag-Standardlösung (300 s Messzeit)

Element	Linie	Energie/keV	Net-Counts	Untergrund
Silber	L1	2,983	647	398

Nun werden die Ergebnisse aus Tab. 12 in die Gleichung (25) eingefügt:

$$NWG_{Ag} = \frac{3 \cdot 2 \text{ ng} \cdot \sqrt{398}}{647} = 0,185 \text{ ng} = 185 \text{ pg} \quad (26)$$

Aus Gleichung (26) geht somit hervor, dass die Nachweisgrenze des Silbers 185 pg beträgt. Allerdings überlappen die Ag L α -Linie (2,985 keV) und die Argon K α -Linie (2,957 keV) sehr stark. Mittels des Softwareprogramms Spectra erfolgte die Auswertung. An dieser Stelle kann eine minimale Verzerrung der Ergebnisse nicht vollständig ausgeschlossen werden. Gerade aufgrund bekannter Untersuchungen von MENZEL et al. [164] kann das vorhandene Argon besonders in niedrigen Ag-Konzentrationen störend wirken. Mittels Stickstoffspülung können diese Faktoren eliminiert werden und es zeigte sich eine Nachweisgrenze von 200 pg. Die hier errechnete Nachweisgrenze ist daher nicht vollständig einwandfrei und würde mittels Stickstoffspülung nochmals genauere Ergebnisse aufzeigen.

Selbiges Verfahren wird mit einem Quecksilberstandard (1 g/L) durchgeführt, um für das Schwermetall die Nachweisgrenze zu bestimmen. Die Messung erfolgt erneut über 300 s und ergibt folgende Ergebnisse:

Tab. 13: TRFA-Ergebnis 2 ng Hg-Standardlösung (300 s Messzeit)

Element	Linie	Energie/keV	Net-Counts	Untergrund
Quecksilber	L1	9,989	8180	336

Die Ergebnisse werden ebenfalls in die Gleichung (25) eingesetzt:

$$\text{NWG}_{\text{Hg}} = \frac{3 \cdot 2 \text{ ng} \cdot \sqrt{336}}{8180} = 0,0129 \text{ ng} = 12,9 \text{ pg} \quad (27)$$

Aus Gleichung (27) geht somit hervor, dass die Nachweisgrenze des Quecksilbers bei 12,9 pg liegt. Dies ist deutlich niedriger als die Nachweisgrenze für Silber. KLOCKENKÄMPER beschreibt, dass „Elemente mit Ordnungszahlen bis zu etwa $Z = 50$ [...] durch ihre K-Linien, die schwereren Elemente durch ihre L-Linien nachgewiesen“ [114, S. 142] werden. Silber mit der Ordnungszahl $Z = 47$ könnte von daher bestenfalls über die K-Linien bestimmt werden, jedoch wird dieser Peak ($K_{\alpha} = 22,103 \text{ keV}$) durch die Verwendung einer Mo-Röhre nicht sichtbar. Von daher stellen die L-Linien eine Alternative dar (hier liegt die L_{α} -Linie bei 2,982 keV). Aufgrund dieser weniger optimalen, aber dennoch gut auswertbaren, Linienvhältnisse, liegt hier die Nachweisgrenze für das Element Silber deutlich höher. Würde eine andere Röntgenröhre Verwendung finden, bei der die K-Linien aufgenommen werden können, lägen die Nachweisgrenzen deutlich niedriger. Erwartet wären diese für fast alle Elemente unterhalb von 20 pg absolut in der Probe [114, S. 142], was für die Ergebnisse des Quecksilbers, mit einer Nachweisgrenze von 12,9 pg, zutreffend ist.

11.2 Erstellung einer externen Kalibrierung für Silber

Für die Kalibrierungsgerade werden insgesamt zwei verschiedene Arbeitsbereiche aufgestellt. Dabei wird immer eine 5-Punkt-Kalibrierung verwendet, d.h. der definierte Arbeitsbereich soll an dieser Stelle in fünf äquidistanten Punkten gemessen werden.

- a. Arbeitsbereich 0,555 ng bis 2 ng
- b. Arbeitsbereich 100 ng bis 500 ng

Zu Arbeitsbereich a.:

In Kapitel 11.1 lag bereits der Arbeitsbereich in einem sehr niedrigen Bereich. Dieser wird vorerst so beibehalten. Dabei muss der Wert der Nachweisgrenze mit dem Faktor drei multipliziert werden und stellt damit den niedrigsten Wert in diesem Arbeitsbereich ($3 \cdot 0,185 \text{ ng} = 0,555 \text{ ng}$). Den höchsten Wert bildet, wie bereits schon in Kapitel 11.1 zur

Evaluierung einer externen Kalibrierung

Ermittlung der Nachweisgrenze genutzt, 2 ng absolut auf dem Träger. Die Messzeit beträgt 500 s.

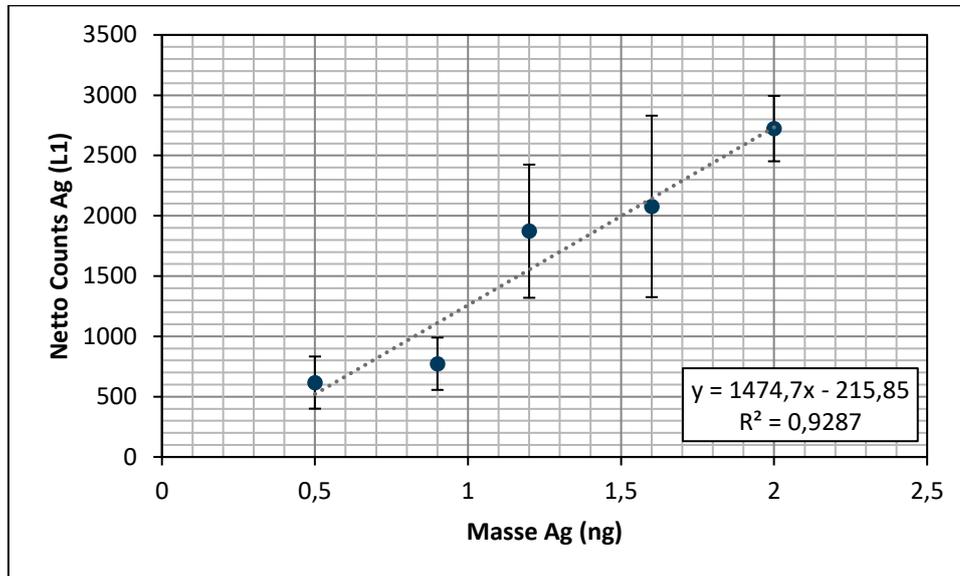


Abb. 53: Externe Kalibrierung (Ag), Arbeitsbereich 0,555-2 ng

In Abb. 53 ist der Arbeitsbereich 0,555-2 ng dargestellt. Auffallend sind größere Abweichungen bei der Messung von 1,2 ng und 1,6 ng auf den Trägern. Für die Messungen mit 2 ng auf den Trägern zeichnet sich eine Standardabweichung von 9,9 % ab, wohingegen die Standardabweichungen der 1,6 ng-Proben bei 36 %, der 1,2 ng-Proben bei 29 %, der 0,9 ng-Proben bei 28 % und der 0,555 ng-Proben bei 35 % lagen. Erwartungsgemäß sinkt die Genauigkeit, je weniger Silber auf den Quarzprobenträgern vorhanden ist, jedoch bewegen sich der Großteil der Proben nahe an der absoluten Nachweisgrenze. Nachweisbar war das Silber bei allen Proben, allerdings kann das Argon, welches in der Luft vorhanden ist, Ungenauigkeiten hervorrufen.

Zu Arbeitsbereich b.:

Die Mengen an Silber sind je nach Charge und Probe auf dem Probenträger der AgNPs unterschiedlich. Jedoch bewegen sie sich nicht in dem Arbeitsbereich a. Daher wird an dieser Stelle ein weiterer Arbeitsbereich untersucht, der realistisch für die hergestellten AgNPs anwendbar sind. Daher wird sich in diesem beschrieben Arbeitsbereich auf den Bereich zwischen 100 und 500 ng gestützt. In 100 ng-Schritten werden die äquidistanten Punkte der Kalibrierung gemessen (N=3). Die Messzeit beträgt erneut 500 s.

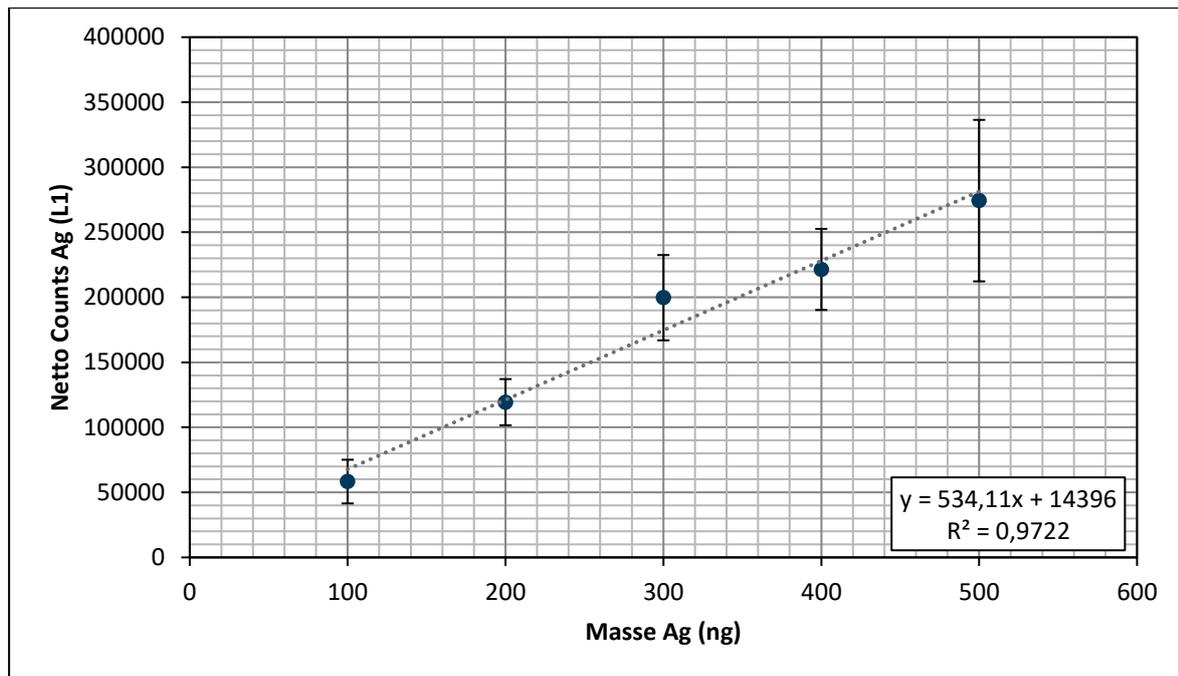


Abb. 54: Externe Kalibrierung (Ag), Arbeitsbereich 100-500 ng

Wie in Abb. 54 zu erkennen ist, zeigt sich eine externe Kalibriergerade einer Verdünnungsreihe eines Silber-Standards. Die Fehlerbalken, also die Darstellung des Standardfehlers dieser Messungen, zeigen eine gewisse Ungenauigkeit an, da es sich bei den einzelnen dargestellten Punkten um Mittelwerte handelt. Sollte eine Varianzinhomogenität vorliegen, führe dies zu Ungenauigkeiten und damit zu höheren Standardfehlern. Zusätzlich kann, falls der Arbeitsbereich nach oben vergrößert werden sollte, die entsprechende Varianzinhomogenität zu einer Veränderung der Empfindlichkeit und somit zu einer noch höheren Ungenauigkeit führen [132, S. 25]. Dennoch ist das Bestimmtheitsmaß mit einem Wert von $R^2 = 0,9722$ sehr hoch und zeigt somit einen sehr linearen Verlauf der entwickelten Kalibriergeraden und somit liegt auch eine Genauigkeit des Arbeitsbereiches vor. Die Steigung der ermittelten Kalibriergerade von Silber ist mit Hilfe einer linearen Funktion ausdrückbar:

$$y = 534,11x + 14396 \quad (28)$$

Um nun mit Hilfe dieser Steigungsfunktion der Gleichung (28) extern kalibrieren zu können, muss die Formel umgestellt werden. Der y-Wert stellt die gezählten Counts dar, der x-Wert die absolute Masse (in ng), welche auf dem Träger vorhanden ist. Da nach einer Messung die Counts des Silbers bekannt sind und die Masse ermittelt werden soll, handelt es sich bei dem x-Wert um die zu errechnende Unbekannte:

Evaluierung einer externen Kalibrierung

$$m_{\text{Ag}} = \frac{\text{Counts}_{\text{Ag}(L1)} - 14396}{534,11} \quad (29)$$

Dabei gelten:

- m_{Ag} : Masse Ag auf dem Träger (in 10 μL -Probe)
- $\text{Counts}_{\text{Ag}(L1)}$: Gemessene Ag-Counts der L1-Linie (bei 500 s Messzeit)

Mit Hilfe der Gleichung (29) ist die Möglichkeit aufgezeigt, die Masse des Silbers auf dem Träger zu errechnen. Sei nun als Beispiel ein Probenträger gewählt, der zur Analyse der AgNPs dient (#52, AgNPs ungewaschen). In Tab. 14 sind die Werte dargestellt, die nach der erfolgten Messung ersichtlich sind, sowie durch externe Kalibrierung ergänzte Werte (#52, AgNPs ungewaschen; #61, AgNPs gewaschen; gleiche Charge und Messung am gleichen Tag). Als Rechenbeispiel dient hierfür die Gleichung (30):

$$m_{\text{Ag}} = \frac{151429 - 14396}{534,11} = 256,56 \text{ ng} \quad (30)$$

Tab. 14: 1-Punkt-Kalibrierung und 5-Punkt-Kalibrierung im Vergleich am Beispiel von zwei AgNPs-Proben

#	Net-Counts (Ag L- Serie)	Absolut (1-Punkt- Kalibrierung) in ng/10 μL	Absolut (norm.) C in 1 ng/ μL	Extern (5-Punkt Kalibrierung) in ng/10 μL	Extern (norm.) C in 1 ng/ μL	Abweichung Absolut/Extern in %
52	151429	607,642	60,76	256,56	25,65	-58
61	84251	338,076	33,81	130,79	13,07	-61

In Tab. 14 ist nun zu erkennen, dass die Unterschiede zwischen der 1-Punkt-Kalibrierung und der 5-Punkt-Kalibrierung um 58 %, bzw. 61 % abweichen. Die 1-Punkt-Kalibrierung ist daher auch nur als ein Richtwert anzusehen, anhand der 5-Punkt-Kalibrierung können genauere Aussagen und exaktere Werte bestimmt werden. Anwendbar ist Letztere allerdings nur, wenn die Werte in dem vorher definierten Arbeitsbereich liegen, was für den Absolutwert des Probenträgers #52 herausfällt.

11.3 Erstellung einer externen Kalibrierung für Quecksilber

Neben einer Kalibrierung des Silbers ist vor allem die Kalibrierung des Quecksilbers vom äußersten Interesse. Mit einer späteren Quantifizierung, welche in Kapitel 12 aufgegriffen wird, kann somit eine möglichst präzise Aussage darüber getroffen werden, wie hoch der Quecksilbergehalt in der Luft eines untersuchten Raumes ist.

Es wird auf die gleiche Weise wie beim Aufstellen der Kalibriergeraden des Silbers vorgegangen. Der Arbeitsbereich für diese Messungen bewegt sich von 50 pg bis 1 ng. Die Messzeit beträgt 500 s.

Es zeigt sich, dass es sehr abweichende Ergebnisse bei dieser Verdünnungsreihe gibt. Die Werte des Quecksilbers sind zu Beginn sehr stark schwankend. Dies kann durch unterschiedliche Gegebenheiten beeinflusst sein.

Die Beobachtungen zeigen, dass nach dem Eintrocknen der Proben unter einer IR-Lampe deutlich weniger Quecksilber nachgewiesen wurde, als ursprünglich erwartet. Daher liegt hier die Vermutung nahe, dass die Erhöhung der Umgebungstemperatur dafür sorgt, dass aus der Standardlösung das Quecksilber reduziert wird und in den gasförmigen Zustand übergeht und somit nicht mehr auf der Probe selbst in der ursprünglichen Menge erfassbar ist. Damit einhergehend kann zudem auch die Erhöhung des pH-Wertes die Begünstigung einer Reduzierung des in Lösung befindlichen Quecksilbers induzieren. Da diese beiden Faktoren jeweils nicht vollständig ausschließbar sind, erfolgen die Verdünnungen des Hg-Standards mit Hilfe von Salpetersäure in gleicher Konzentration des Standards (10 %), um möglichst einen stabilen pH-Wert beizubehalten. Die Trockenphase der Proben erfolgt bei Raumtemperatur und in einer möglichst abgedunkelten Umgebung in der Flow-Box. Da auch eine Photoreduktion nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, ist dieser Schritt eine zusätzliche Absicherung.

Es erfolgt eine größere Sammlung an Daten (N=12 pro Messpunkt), aufgrund der vielfachen möglichen Abweichungen.

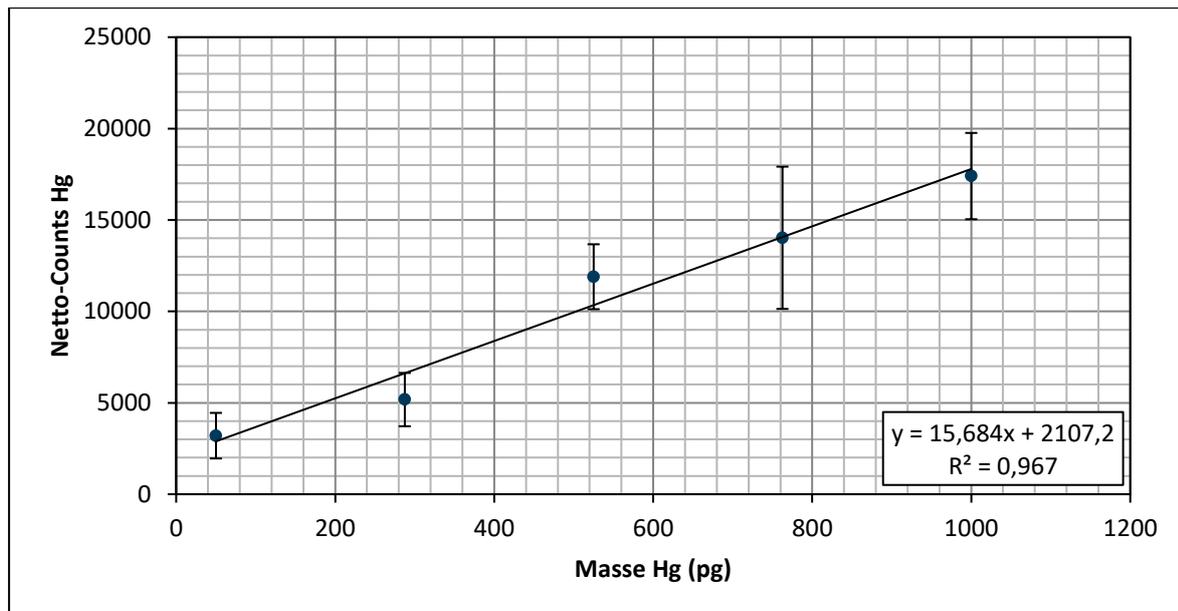


Abb. 55: Externe Kalibrierung (Hg), Arbeitsbereich 0,05-1 ng

In Abb. 55 sind teilweise niedrige Fehlerbalken zu erkennen, jedoch werden diese zunehmend größer, je mehr Quecksilber in der Probe vorliegt. Das Bestimmtheitsmaß der eingefügten Trendlinie ist hoch, dieses liegt bei $R^2 = 0,967$. Die Steigung der ermittelten Kalibriergerade von Quecksilber ist mit Hilfe einer linearen Funktion ausdrückbar:

$$y = 15,684x + 2107,2 \quad (31)$$

Um nun mit Hilfe dieser Steigungsfunktion der Gleichung (31) extern kalibrieren zu können, muss die Formel umgestellt werden. Der y-Wert stellt die gezählten Counts des Quecksilbers dar, der x-Wert die absolute Masse (in pg), welche auf dem Träger vorhanden ist. Da nach einer Messung die Counts des Quecksilbers bekannt sind und die Masse ermittelt werden soll, handelt es sich bei dem x-Wert um die zu errechnende Unbekannte:

$$m_{\text{Hg}} = \frac{\text{Counts}_{\text{Hg}(L1)} - 2107,2}{15,684} \quad (32)$$

Dabei gelten:

- m_{Hg} : Masse Hg auf dem Träger (amalgamiert auf 10 μL AgNPs)
- $\text{Counts}_{\text{Hg}(L1)}$: Gemessene Hg-Counts der L1-Linie

Mit Hilfe der Gleichung (32) ist die Möglichkeit aufgezeigt, die Masse des amalgamierten Quecksilbers auf dem Träger zu errechnen.

Evaluierung einer externen Kalibrierung

Tab. 15: 1-Punkt-Kalibrierung und 5-Punkt-Kalibrierung im Vergleich am Beispiel von zwei AgNPs-Proben, die in einer definierten Quecksilberatmosphäre (0,0048 mg/m³) für 24 Stunden amalgamiert wurden

#	Net-Counts (Hg L- Serie)	Absolut (1-Punkt- Kalibrierung) in ng/10 µL	Absolut (norm.) C in 1 ng/µL	Extern (5-Punkt Kalibrierung) in ng/10 µL	Extern (norm.) C in 1 ng/µL	Abweichung Absolut/Extern in %
157	13258	0,569	0,056	0,711	0,071	25
238	19788	0,849	0,084	1,127	0,113	33

In Tab. 15 ist die externe Kalibrierung für das Element Quecksilber an zwei Proben durchgeführt worden. Dabei ist darauf geachtet worden, dass ähnliche Silbermengen auf dem Träger vorhanden sind und auch im gleichen Konzentrationsbereich (0,0048 mg/m³) gearbeitet wurde. Trotz sehr genauen Arbeitens liegt auch die Abweichung der 1-Punkt-Kalibrierung bzw. 5-Punkt-Kalibrierung bei 25 %, bzw. 33 %. Dies könnte sowohl zeigen, dass bei der Kalibrierung leichte Fehler in der Verdünnungsreihe auftraten und/oder die 1-Punkt-Kalibrierung ist in geringen Konzentrationen sehr fehleranfällig.

12 Quantifizierung von Quecksilber in der Luft

12.1 Quantifizierung mit Hilfe einer Kunststoffbox

In einer vorbereiteten Kunststoffbox (Beschreibung dazu s. Kapitel 7.3) werden insgesamt $N = 5$ Probenträger mit selbst hergestellten AgNPs ausgelegt. Verschiedene Gasvolumina (5 – 500 mL) an konzentrierter Quecksilberatmosphäre werden mittels Einwegspritzen in die Kunststoffbox injiziert und über einen Pumpmechanismus innerhalb dieser gleichmäßig verteilt. Die Amalgamierungszeit beträgt hier aufgrund der vorangegangenen Untersuchungen insgesamt 24 Stunden. Eine Analyse der Probenträger erfolgt erneut mittels der TRFA mit 500 s Messzeit, die Absolut-Werte über Ein-Punkt-Kalibrierung dienen als Berechnungsgrundlage. In Abb. 56 sind die Ergebnisse dargestellt, sowohl die Absolut-Werte des Quecksilbers in Nanogramm (blaue Markierungen), als auch das Verhältnis Quecksilber zu Silber (graue Markierungen).

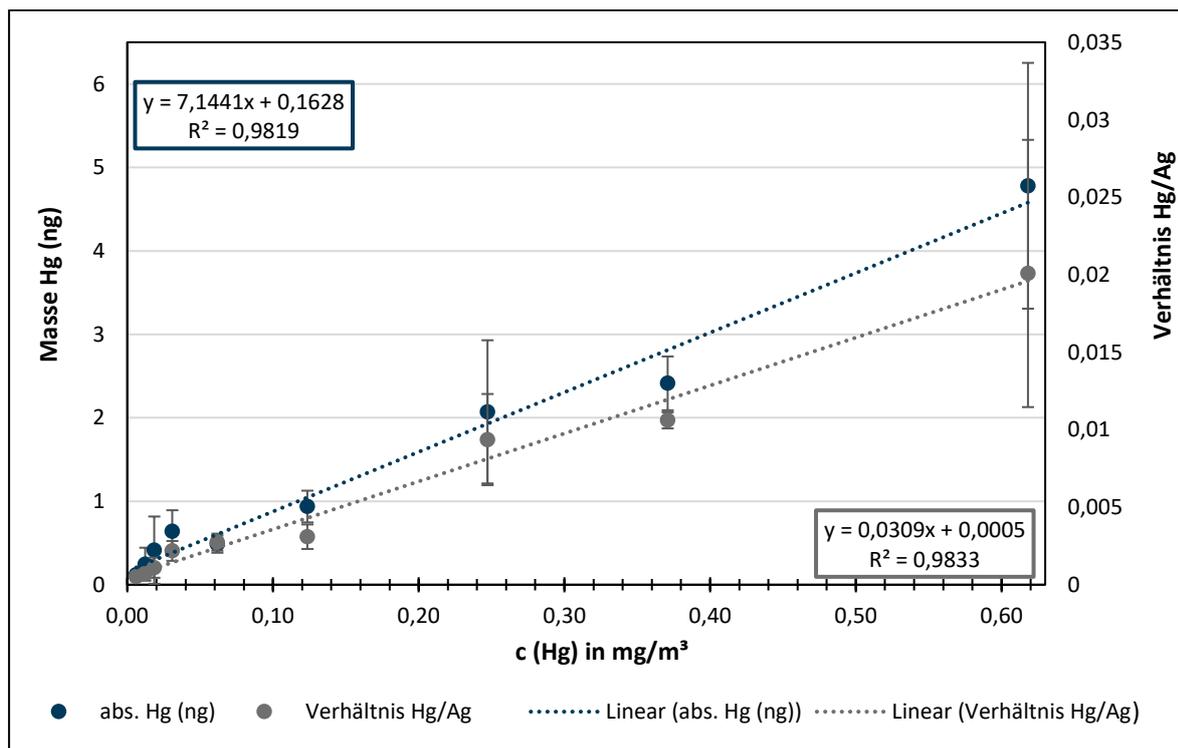


Abb. 56: Ergebnisse und Fehler der Quantifizierung nach Zugabe definierter Volumina gesättigter Quecksilberatmosphäre (5 - 500 mL) in 11 L große Kunststoffbox

Ausgehend vom Bestimmtheitsmaß sind die beiden Auswertungsmethoden, Absolut-Werte des Quecksilbers sowie die Verhältnisbildung, ausgesprochen vielversprechend. Die Bildung des Verhältnisses weist ein leicht höheres Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,9833$ auf, als jenes des Absolut-Wertes mit $R^2 = 0,9819$. Wirft man jedoch einen Blick auf die

Quantifizierung von Quecksilber in der Luft

Standardabweichungen innerhalb der einzelnen Messungen, zeigen diese eine äußerst hohe Fehleranfälligkeit. Für die Absolut-Werte sind relative Standardabweichungen von 97 % (0,018 mg/m³ an Hg), 80 % (0,012 mg/m³ an Hg) und 41 % (0,25 mg/m³ an Hg) zu nennen – die niedrigsten Standardabweichungen bewegen sich allerdings bereits in einem zweistelligen Prozentbereich (13 % - 0,37 mg/m³, 19 % - 0,006 mg/m³, 20 % - 0,12 mg/m³). Dies sind äußerst hohe Werte, auch wenn das Bestimmtheitsmaß hier einen sehr guten Wert aufweist. Wirft man einen Blick auf die relativen Standardabweichungen der Verhältnisbildungen, so kann man an dieser Stelle davon ausgehen, dass die stark unterschiedlichen Massen an Quecksilber erneut durch die unterschiedliche Masse an Silber und der Oberfläche der eigentrockneten AgNPs einherrühren. Vergleicht man nun die hohen relativen Abweichungen (59 %, 43 %, 31 %) und die niedrigen relativen Abweichungen (5 %, 21 %, 25 %) in selbiger Reihenfolge wie oben genannt, relativieren sich diese Werte. Dennoch ist nur ein einzelner Wert einstellig, was für eine fehleranfällige Quantifizierungsmethode spricht.

Betrachtet man nun nur die ersten vier Werte des Quantifizierungsversuches, welche in Abb. 57 dargestellt sind, bewegt man sich im Rahmen eines Konzentrationsbereiches, welcher unter Realbedingungen vorkommen könnte. Als roter Balken ist der europäische Grenzwert (0,02 mg/m³) für Quecksilber in der Luft gekennzeichnet. Dies entspricht auch dem deutschen Wert der maximalen Arbeitsplatzkonzentration (MAK). Aufgrund der besseren Übersicht, aber auch aufgrund der geringeren relativen Standardabweichungen, sind nur die Ergebnisse nach der Verhältnisbildung dargestellt. Dennoch liegt an dieser Stelle das Bestimmtheitsmaß bei nur noch $R^2 = 0,9685$, was einen deutlich niedrigeren Wert darstellt.

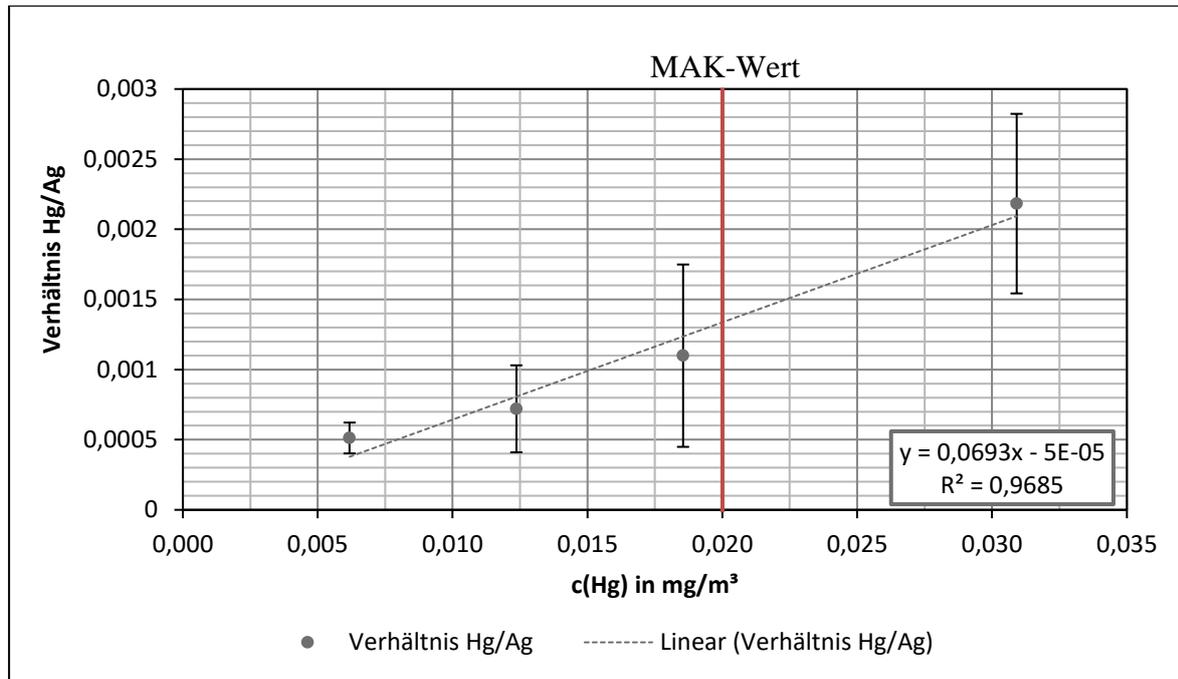


Abb. 57: Ausschnitt der ersten vier Punkte aus Abb. 51 zur besseren Quantifizierung unter Realbedingungen, der MAK-Wert (0,02 mg/m³) ist als rote Linie verzeichnet

Indem die Formel der Steigung der Ausgleichsgeraden umgestellt wird, ermittelt man die Formel zur Berechnung der Quecksilberkonzentration (in mg/m³) unter Realbedingungen. Die Vorschrift zur Berechnung ist in Gleichung (33) dargestellt.

$$x_{c(\text{Hg})} = \frac{y_{\text{Verhältnis Hg/Ag}} + 5 \cdot 10^{-5}}{0,0693} \quad (33)$$

Da dieser Konzentrationsbereich für die weiterführenden Auswertungen und Untersuchungen unter Realbedingungen ausschlaggebend ist, muss nach einer anderen Quantifizierungsmethode gesucht werden, welche im folgenden Kapitel dargestellt ist.

Wirft man an dieser Stelle noch den Blick auf die Nachweisgrenzen für das Quecksilber in der Gasphase, ergibt sich trotz des unbefriedigenden Quantifizierungsergebnisses, ein erfreuliches Ergebnis der Nachweisgrenze. Setzt man die Werte der Messung des niedrigsten Volumens der Quecksilberzugabe (Proben-träger #462) in die Gleichung (18) ein, so ergibt es wie folgt

$$\text{NWG}_{\text{Hg}} = \frac{3 \cdot 0,006 \text{ mg/m}^3 \cdot \sqrt{513}}{3341} = 0,00012 \text{ mg/m}^3 \quad (34)$$

eine Nachweisgrenze des Quecksilbers aus der Gasphase mit der Methode der Amalgamierung auf selbst hergestellten AgNPs, von $0,12 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

12.2 Quantifizierung mit Hilfe eines Handschuhbeutels

In einem vorbereiteten Handschuhbeutel (Beschreibung und Durchführung s. Kapitel 7.3) werden insgesamt $N=5$ Probenträger mit selbst hergestellten und auch kommerziell erworbenen AgNPs ausgelegt. Verschiedene Gasvolumina (5 – 500 mL) an konzentrierter Quecksilberatmosphäre dienen zur Einstellung verschiedener Konzentrationsbereiche, welche sich von $0,0012 \text{ mg}/\text{m}^3$ bis zu $0,024 \text{ mg}/\text{m}^3$ erstrecken.

Nachdem die Untersuchungen aus Kapitel 12.1 ergaben, dass eine andere Methode zur Quantifizierung bevorzugt ist, zeigt der Handschuhbeutel mehrere Vorteile:

- Während der Injektion und gleichmäßigen Verteilung des gasförmigen Quecksilbers bleibt das Aufbewahrungsmedium der Probenträger mit AgNPs geschlossen – eine vorherige Kontamination ist somit so gut wie ausgeschlossen.
- Aufgrund der Größe des Handschuhbeutels kann ein sehr niedriger Konzentrationsbereich eingestellt werden, welcher sich um den Grenzwert bewegt.
- Es stellt sich eine einfachere Handhabung der Injektion des Quecksilbers heraus, indem dieses erst innerhalb des Handschuhbeutels freigegeben wird.

Quantifizierung von Hg mit selbst hergestellten AgNPs im Handschuhbeutel

Die Bildung des Verhältnisses Hg/Ag zeigte sich bereits als vielversprechend. Betrachtet man in Abb. 58 den Vergleich zwischen den Absolut-Werten (Ein-Punkt-Kalibrierung) und der externen Kalibrierung (Fünf-Punkt-Kalibrierung), so zeigen sich ähnliche Ergebnisse. Das Bestimmtheitsmaß für beide Analysemethoden fällt sehr niedrig aus, jenes der Absolut-Werte ($R^2 = 0,9207$) ist noch minimal größer, als das der Werte der externen Kalibrierung ($R^2 = 0,9203$).

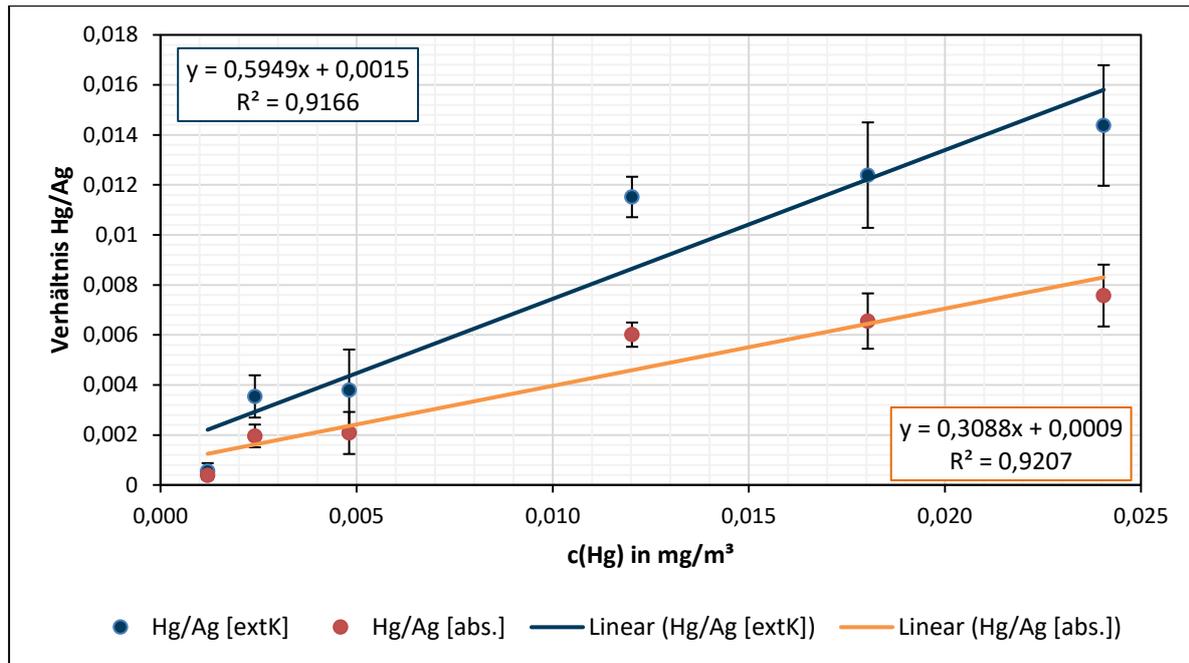


Abb. 58: Quantifizierung im Handschuhbeutel (Zugabe von 50 - 1000 mL gesättigte Hg-Atmosphäre) mit selbst hergestellten AgNPs; hier ein Vergleich der absolut-Werte (Ein-Punkt-Kalibrierung) und der externen Kalibrierung (Fünf-Punkt-Kalibrierung)

Trotz einer Verbesserung der Quantifizierungsmethode liegen weiterhin die Probleme vor, dass die Menge an Silber zwischen den einzelnen Probenträgern weiterhin stark variiert (40 %) und damit auch die Mengen an Quecksilber auf dem Träger. Die Verhältnisbildung von Hg/Ag behebt diese Streuung nur zum Teil. Die Annahme, dass die zur Aufnahme des Quecksilbers zur Verfügung stehenden Oberfläche linear mit der Menge an Silber wächst, ist somit nicht ganz zutreffend. Die zugängliche Oberfläche variiert vermutlich auch mit der Schichtung der Partikel bei der Eintrocknung.

Quantifizierung von Hg mit kommerziell erworbenen AgNPs im Handschuhbeutel

Es muss nach weiteren Alternativen gesucht werden, da die selbst hergestellten AgNPs große Schwankungen an der Aufnahme von Quecksilber aufweisen und auch die Masse an Silber in unterschiedlichen Chargen schwankt. Innerhalb einer Charge liegt die relative Standardabweichung bei durchschnittlich 10 % (N = 60; davon 10 Chargen). Vergleicht man aber die Masse des Silbers aller Proben miteinander, weisen diese eine relative Standardabweichung von insgesamt 40 % auf. Wie bereits schon in Kapitel 8.5 beschrieben werden kommerziell erworbene AgNPs eingesetzt. Mit insgesamt 200 ng Silber auf dem Probenträger gibt es diesbezüglich keine Schwankungen mehr. Nach 24 Stunden Amalgamierung wird auf jeden Probenträger 1 µL Cr(IV)-STD aufgetropft und getrocknet; dies dient als Interner Standard zur Bestimmung der Masse des Silbers und Quecksilbers. In

Quantifizierung von Quecksilber in der Luft

Abb. 59 ist die Bildung des Verhältnisses Hg/Ag dargestellt, wohingegen in Abb. 60 lediglich nur die Masse des Quecksilbers betrachtet wird. Wirft man vorerst den Blick auf die Verhältnisbildung, zeigt sich hier ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,988$; die relativen Abweichungen der einzelnen Messpunkte liegen bei 9 % (0,0024 mg/m³ Quecksilber in der Atmosphäre), 16 % (0,012 mg/m³), 3 % (0,018 mg/m³) und 8 % (0,024 mg/m³). Lediglich die Messungen der niedrigsten Konzentration (0,0012 mg/m³) weisen eine äußerst erhöhte relative Standardabweichung von insgesamt 40 % auf. Dies liegt höchstwahrscheinlich an der äußerst niedrigen Konzentration, welche in dem Handschuhbeutel herrscht.

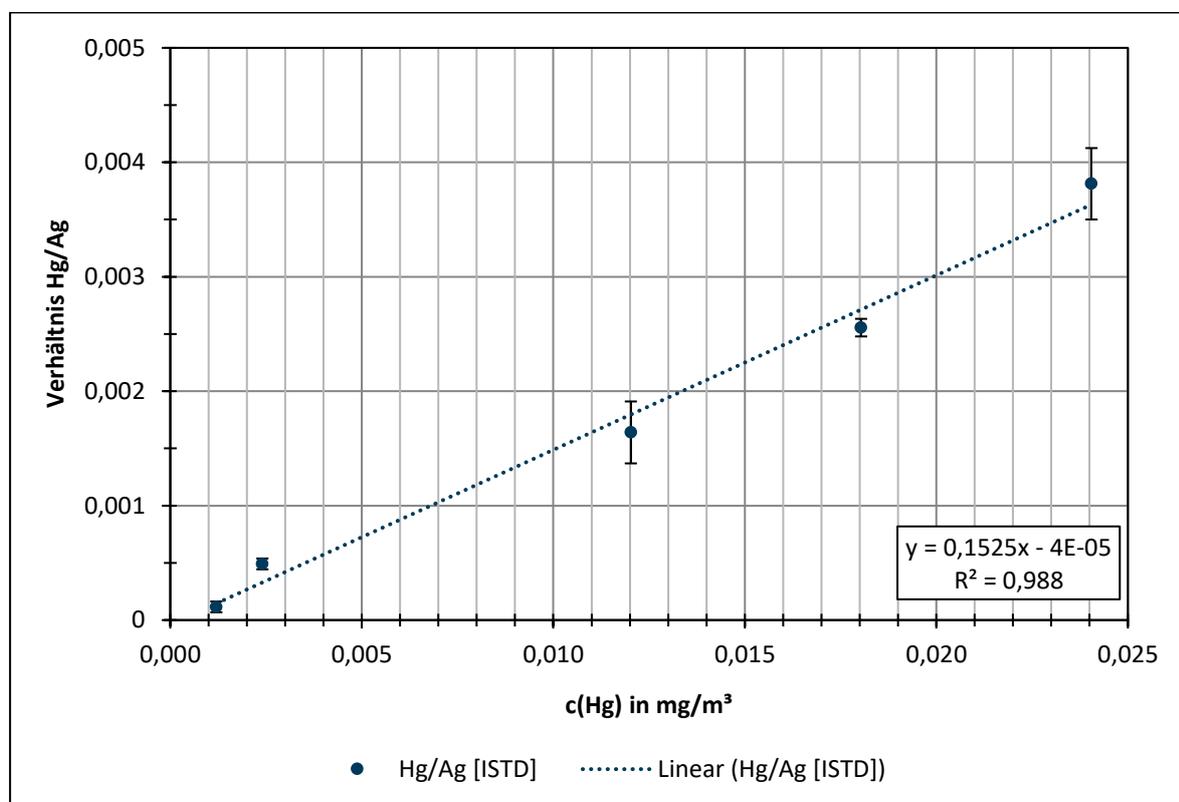


Abb. 59: Quantifizierung im Handschuhbeutel (Zugabe von 50 - 1000 mL gesättigte Hg-Atmosphäre) mit kommerziell erworbenen AgNPs - hier die Bildung des Verhältnisses Hg/Ag, welches durch den zugegebenen Internen Standard (Cr(IV)) bestimmt wurde

Ähnliches konnte ebenfalls bei der Auswertung der Masse des Quecksilbers auf dem Träger beobachtet werden. Das Bestimmtheitsmaß liegt hier jedoch deutlich niedriger ($R^2 = 0,9589$), was weiterhin für die Normalisierung mittels Verhältnisbildung spricht. Die relativen Standardabweichungen sind, gemäß der oben genannten Konzentrationsreihenfolge (15 %, 9 %, 6 %, 12 %, 46 %), minimal höher, als bei der Verhältnisbildung, was das abweichende Bestimmtheitsmaß erklärt.

Quantifizierung von Quecksilber in der Luft

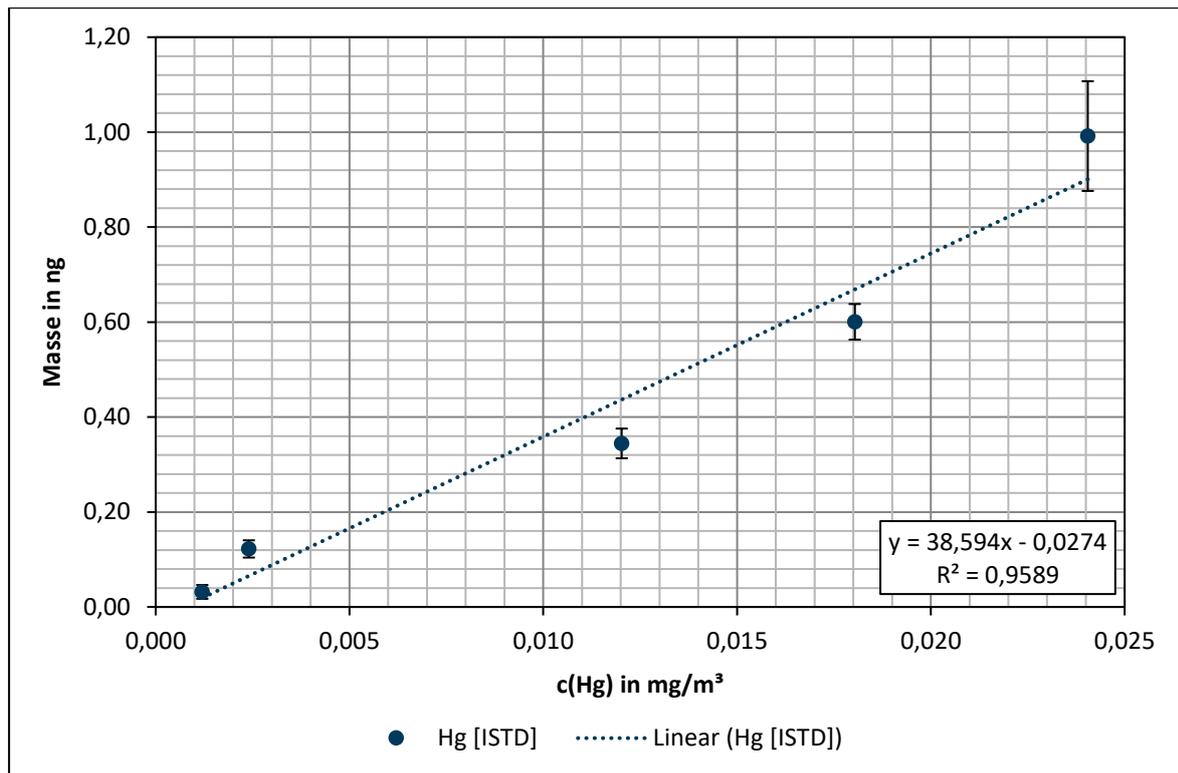


Abb. 60: Quantifizierung im Handschuhbeutel (Zugabe von 50 - 1000 mL gesättigte Hg-Atmosphäre) mit kommerziell erworbenen AgNPs - hier die ermittelte Masse des Quecksilbers auf dem Träger, welche durch den zugegebenen Internen Standard (Cr(IV)) bestimmt wurde

Wenn man nun an diesem Punkt die Formel zur Quantifizierung für die kommerziell erworbenen AgNPs ermitteln möchte, muss die Formel der Steigung der Ausgleichsgeraden umgestellt werden. Dazu eignet sich nur jene der Verhältnisbildung von Hg/Ag. Somit ermittelt man die Formel zur Berechnung der Quecksilberkonzentration (in mg/m³) unter Realbedingungen. Die Vorschrift zur Berechnung der Konzentration ist in Gleichung (35) dargestellt.

$$x_{c(\text{Hg})} = \frac{4 \cdot 10^{-5}}{0,1525} + y_{\text{Verhältnis Hg/Ag}} \quad (35)$$

Mit dieser Gleichung ist nun die bislang bestmögliche Quantifizierung mittels kommerziell erworbenen AgNPs, unter Zugabe eines ISTD (Cr(IV)), in einem Handschuhbeutel, erzielt worden.

Setzt man die Werte der Messung des niedrigsten Volumens (50 mL Zugabe an Hg) in die Gleichung (18) ein, so ergeben sich die Nachweisgrenzen für die selbst hergestellten AgNPs mit 0,018 µg/m³ und für die kommerziellen AgNPs mit 0,017 µg/m³. Beide Nachweisgrenzen sind äußerst niedrig und bewegen sich jenseits des Grenzwertes von

Quantifizierung von Quecksilber in der Luft

20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ an Quecksilber. Sollte daher eine minimale Belastung vorliegen, ist ebendiese mit der neu entwickelten Methode der Quantifizierung mittels TRFA nachweisbar.

13 Feldstudie im Museum in Flensburg

In dem Zeitraum vom 16. Juni 2017 bis zum 27. Juni 2017 erfolgte eine Feldstudie in dem Naturwissenschaftlichen Museum in der Stadt Flensburg. Für diese Studie wurden drei verschiedene Untersuchungen durchgeführt:

- a.) Nachweis von Quecksilber in der Luft in einem Raum im Dachgeschoss des Hans-Christiansen-Hauses
- b.) Nachweis von Quecksilber in der Luft im Archiv des Naturwissenschaftlichen Museums Flensburg in der ehemaligen Landesbank des Landes Schleswig-Holstein
- c.) Nachweis von Quecksilber in der Luft in einem abgeschlossenen, kleinen Raum mit einem Zinn-Amalgam-Spiegel

Für alle der drei Untersuchungen wurden die AgNPs nach dem optimierten Herstellungsverfahren eingesetzt. Für die Auswertung wurde an dieser Stelle jedoch noch kein Cr(IV)-STD hinzugefügt; hierfür wurden die absolut-Werte der 1-Punkt-Kalibrierung herangezogen. Die Auswertung erfolgt mittels der Kalibrierung aus Kapitel 12.1, indem die Verhältnisse Hg/Ag der absolut-Werte zu Rate gezogen werden (Gleichung (33)).

Zu a.):

Im Dachgeschoss des Hans-Christiansen-Hauses waren Spiegel bzw. deren Rahmen ausgestellt und hingen dort über mehrere Jahre. Es handelt sich dabei um Spiegel(-rahmen), welche mindestens 100 Jahre alt sind. Die Verzierungen des Rahmens sind von großer historischer Bedeutung und vergoldet. Der Spiegel selbst wurde nach dem Zinn-Amalgam-Verfahren hergestellt und ist weiterhin in dem Rahmen eingelassen. Nachdem eine kommerziell angeforderte Luftuntersuchung durchgeführt wurde und die Werte für Quecksilber in der Luft höher waren (ca. $0,005 \text{ mg/m}^3$), wurden die Spiegel aus dem Raum entfernt und dieser Raum steht somit seit Anfang 2015 leer (Zeitraum bis zur Studie also ca. 2,5 Jahre). Dies geschah vor allem aus Sicherheitsgründen zum Schutz der Angestellten und Besucher, da der Grenzwert noch längst nicht überschritten wurde.

Insgesamt 16 Probenträger sind für den ersten Teil der Studie mit AgNPs präpariert worden. Vor Ort wurden diese in einem Dachgeschossraum mit ca. 15 m^2 Grundfläche an verschiedenen Punkten in der Petrischale ausgelegt. In jeder Petrischale befinden sich $N=4$, bzw. einmalig $N=3$ präparierte Probenträger. Auf und unter einem mittig aufgestellten Tisch fand jeweils eine Petrischale ihren Platz (I + II), sowie zwei Weitere auf dem Boden direkt

Feldstudie im Museum in Flensburg

an der Wand (III + IV), an welcher vorher die Spiegel hingen. Der 19. Juni, der Tag an dem die Träger früh morgens ausgelegt wurden, war ein sehr warmer und stickiger Tag, mit mindestens 25 °C Höchsttemperatur (Luftdruck: 1021 hPa). Nach 24 Stunden Amalgamierungszeit wurden die Träger am darauffolgenden Tag eingesammelt und in einer Kühltasche mit Kühlaggregaten direkt zur Analyse transportiert. Die Temperatur in der Kühltasche betrug ca. 4 °C. Der Transport dauerte ca. 25 Minuten. Um Kondensation im Analysegerät zu vermeiden, wurden die Probenträger kurz vor der Analyse jeweils bei Raumtemperatur für wenige Minuten temperiert.

Tab. 16: Gesammelte Daten der Feldstudie im Dachgeschoss Hans-Christiansen-Haus (Hg-Messung_Dachgeschoss_24h Reaktionszeit_200617), hierbei sind die Daten nicht auf signifikante Stellen gerundet

Schale	carrier#	Net-Cnts Ag	Absolut (norm.)		Absolut (norm.)			
			Abs. Ag in ng	C in 1 ng/μL	Net-Cnts Hg	Abs. Hg in ng	C in 1 ng/μL	Hg/Ag (Messung)
I Boden, Raum- mitte	85	550192	764,72	76,472	1064	0,168	0,0168	0,000219688
	86							
	88	310732	431,89	43,189	2636	0,113	0,0113	0,000261641
	89	380702	529,143	52,9143	2363	0,101	0,0101	0,000190875
II Tisch, Raum- mitte	92	432059	600,525	60,0525	1785	0,077	0,0077	0,000128221
	91	451153	627,064	62,7064	2367	0,102	0,0102	0,000162663
	93	507764	705,749	70,5749	2656	0,114	0,0114	0,000161531
	94	626602	870,923	87,0923	2712	0,116	0,0116	0,000133192
III Boden, Hg- Wand	87	344861	479,327	47,9327	2732	0,117	0,0117	0,000244092
	90	535915	744,876	74,4876	1959	0,084	0,0084	0,00011277
	95	552252	767,583	76,7583	2223	0,095	0,0095	0,000123765
	96	527329	732,943	73,2943	2384	0,102	0,0102	0,000139165
IV Boden, Hg- Wand	97							
	98							
	99	388793	540,39	54,039	1960	0,084	0,0084	0,000155443
Ø Werte:		467362,833	649.594417	64,9594417	2236,75	0,10608333	0,01060833	0,000169421
Fehler:		93132,479	129.446332	12,9446332	464,958623	0,0226659	0,00226659	4,70724E-05
rel. Fehler:		19,9272326	19.9272543	19,9272543	20,7872414	21,3661279	21,3661279	27,78437714

Dienstag, 20. Juni 2017

Den Durchschnittswert des Verhältnisses Hg/Ag aus Tab. 16 in Gleichung (33) eingesetzt, ergibt sich die folgende Gleichung (36):

$$X_{c(Hg)} = \frac{0,000169421 + 5 \cdot 10^{-5}}{0,0693} = 0,0032 \text{ mg/m}^3 \quad (36)$$

Aus der Kalibrierung ergibt sich, dass in dem Raum im Dachgeschoss eine vorhergesagte Quecksilberkonzentration von 0,0032 mg/m³ herrscht. Nicht außer Acht lassen sollte man, dass die Standardabweichung innerhalb des Verhältnisses mit 27,8 % sehr hoch ist und somit auch großen Schwankungen obliegt. Zudem obliegt die Errechnung der Konzentration gewissen Unsicherheiten (aus [133, S. 107]) in Gleichung (37) berechnet werden.

$$x (=s_x) = \frac{s_y}{|m|} \sqrt{\left(\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(y-\bar{y})^2}{m^2 \sum(x_i - \bar{x})^2}\right)} \quad (37)$$

Hierbei liegt die Standardabweichung der errechneten Konzentration bei einem Wert von 0,0022 mg/m³. Das Vertrauensintervall von 95% ist 0,0095 mg/m³, dies ergibt einen Vertrauensbereich von -0,0064 mg/m³; 0,0127 mg/m³, der eine geringe Wahrscheinlichkeit beinhaltet, dass kein Quecksilber vorliegt. Diese statistische Bewertung widerspricht aber der Beobachtung der Spektren, in denen eindeutig ein Quecksilber-Signal zu erkennen war. Setzt man das Vertrauensintervall von 50% an, liegt dieses bei 0,0018 mg/m³ und einem Vertrauensbereich (0,00136 mg/m³; 0,005 mg/m³).

Auffällig ist, dass die vorherige kommerzielle Messung 0,005 mg/m³ ergab, die 2,5 Jahre später durchgeführte Messung nun 0,003 mg/m³. Dennoch kann für diese Feldstudie gesagt werden, dass der aktuell gemessene Wert deutlich unter dem Grenzwert für Quecksilber liegt. Daher kann der Raum wieder in vollem Umfang genutzt werden. Eine Lüftung, was auch schon durch Öffnen des Fensters möglich ist, ist jedoch weiterhin empfohlen. Weitere Quellen für mögliches gasförmiges Quecksilber können die Fußböden oder die Stützbalken der Decke sein, welche aus Holz sind.

Zu b.):

Das Archiv des Museums befindet sich in der ehemaligen Landesbank des Landes Schleswig-Holstein. Dieses befindet sich im Tresor des Gebäudes. Es ist eine Belüftung

vorhanden, diese läuft jedoch nur dann, wenn sich Menschen im dem Raum aufhalten. Aufgrund von Feuchtigkeit und weiteren Problemen zum Schutze der Exponate wird auf eine dauerhafte Belüftung verzichtet. In diesem Raum befinden sich auch Quecksilberspiegel, welche gesondert in einer Holzkiste gelagert sind. Diese Kiste ist für den Punkt c.) geöffnet worden, daher erfolgt zusätzlich die Untersuchung nach Quecksilber in der Luft in dem Archiv in unmittelbarer Nähe zu der Holzkiste. Der Raum ist über 300 m² groß und weist hohe Decken auf. Die Temperatur lag bei ca. 18 °C. Am 26. Juni 2017 sind N=5 Proben-träger mit den AgNPs präpariert und ausgelegt worden. Nach 24 Stunden Amalgamierungszeit wurden die Träger am darauffolgenden Tag eingesammelt und in einer Kühltasche mit Kühlaggregaten direkt zur Analyse transportiert. Die Temperatur in der Kühltasche betrug ca. 4 °C. Der Transport dauerte ca. 20 Minuten. Um Kondensation im Analysegerät zu vermeiden, wurden die Proben-träger kurz vor der Analyse jeweils bei Raumtemperatur für wenige Minuten temperiert.

Tab. 17: Gesammelte Daten der Feldstudie im Archiv des Naturwissenschaftlichen Museums Flensburg (Hg-Messung_Lagerraum_24h Reaktionszeit_270617), hierbei sind die Daten nicht auf signifikante Stellen gerundet

carrier#	Net-Cnts Ag	Abs. Ag in ng	Absolut	gemessene	gemessen	Absolut	Hg/Ag (Messung)
			(norm.) C in 1 ng/μL			(norm.) C in 1 ng/μL	
104	308383	428,626	42,8626	440	0,019	0,0019	4,43277E-05
105	223071	310,049	31,0049	390	0,017	0,0017	5,483E-05
106	231328	321,526	32,1526	350	0,015	0,0015	4,66525E-05
107	261944	364,08	36,408	375	0,016	0,0016	4,39464E-05
108	334620	465,093	46,5093	423	0,018	0,00182345	3,92061E-05
Ø Werte:	271869,2	377,8748	37,78748	395,6	0,0170469	0,00170469	4,57926E-05
Fehler:	43345,7802	60,2470275	6,02470275	32,4259156	0,00145003	0,000145	5,12544E-06
rel. Fehler:	15,9436156	15,9436479	15,9436479	8,19664195	8,50614449	8,50614449	11,192742

Dienstag, 27. Juni 2017

Den Durchschnittswert des Verhältnisses Hg/Ag aus Tab. 17 in Gleichung (36) eingesetzt, ergibt sich die folgende Gleichung (38):

$$X_{c(\text{Hg})} = \frac{4,58 \cdot 10^{-5} + 5 \cdot 10^{-5}}{0,0693} = 0,0014 \text{ mg/m}^3 \quad (38)$$

Aus der Kalibrierung ergibt sich, dass in dem Archiv in unmittelbarer Umgebung zur Lagerstätte von Amalgamspiegeln eine Quecksilberkonzentration von $0,0014 \text{ mg/m}^3$ (Standardabweichung: $0,0025 \text{ mg/m}^3$) herrscht. Nicht außer Acht lassen sollte man, dass die Standardabweichung innerhalb des Verhältnisses mit 11,2 % weiterhin hoch ist und somit auch großen Schwankungen obliegt. Das errechnete Vertrauensintervall von 95% ist $0,11 \text{ mg/m}^3$ und bei einem Vertrauensbereich von $-0,0093 \text{ mg/m}^3$; $0,0121 \text{ mg/m}^3$. Setzt man hier das Vertrauensintervall von 50% an, liegt dieses bei $0,002 \text{ mg/m}^3$ und einem Vertrauensbereich von $-0,00065 \text{ mg/m}^3$; $0,00342 \text{ mg/m}^3$.

Dennoch kann für diese Analyse gesagt werden, dass dies deutlich unter dem Grenzwert für Quecksilber liegt. Gerade aufgrund des Öffnens der entsprechenden Lagerkiste für Amalgamspiegel kann in dem Moment eine erhöhte Konzentration in einem kleinen Bereich des Raumes erfolgen. Da nach Verlassen des Raumes die Lüftung wieder abgeschaltet wurde, ergibt es sich, dass eine schnelle Verteilung des gasförmigen Quecksilbers sehr langsam vonstattengeht.

Zu c.):

Die alten Amalgamspiegel, welche in dem Dachgeschoss von a.) hingen, sind nun in dem Archiv in einer Holzkiste gelagert. Die Spiegel sind in Schubfächern einsortiert, in jedem einzelnen Schubfach sind insgesamt 4 Spiegel auf einer Platte befestigt. Im unteren Teil der Holzkiste liegt iodhaltige Aktivkohle, welche zur Absorption des gasförmigen Quecksilbers dort platziert wurde und entsprechend findet alle sechs Monate ein Austausch statt.

Ein Spiegel wurde zur Analyse entnommen, dieser ist ca. $25 \times 9 \text{ cm}$ groß und wurde in eine Kunststoffbox ($57 \times 39 \times 28 \text{ cm}$; 45 L Volumen) gelegt und mit dem Deckel und Parafilm luftdicht verschlossen. Der Aufbau ohne Deckel ist in Abb. 61 dargestellt; der Spiegel im Goldrahmen ist in der Mitte zu erkennen, zusätzlich die beigefügten Probenträger.



Abb. 61: Amalgamspiegel und präparierte AgNPs auf den Probenträgern zusammen in der Kunststoffbox

Die Temperatur lag bei ca. 18 °C. Am 26. Juni 2017 sind N=7 Probenträger mit den AgNPs präpariert und in der Kunststoffbox gemeinsam mit dem Spiegel ausgelegt worden. Nach 24 Stunden Amalgamierungszeit wurden die Träger am darauffolgenden Tag eingesammelt und in einer Kühltasche mit Kühlaggregaten direkt zur Analyse transportiert. Die Temperatur in der Kühltasche betrug ca. 4 °C. Der Transport dauerte ca. 20 Minuten. Um Kondensation im Analysegerät zu vermeiden, wurden die Probenträger kurz vor der Analyse jeweils bei Raumtemperatur für wenige Minuten temperiert.

Tab. 18: Gesammelte Daten der Feldstudie im Archiv des Naturwissenschaftlichen Museums Flensburg zur Untersuchung der Amalgamspiegel (Hg-Messung_Spiegel_24h Reaktionszeit_270617), hierbei sind die Daten nicht auf signifikante Stellen gerundet

carrier#	Net-Cnts Ag	Abs. Ag in ng	Absolut	Net-Cnts Hg	Abs. Hg in ng	Absolut	Hg/Ag (Messung)
			(norm.) C in 1 ng/μL			(norm.) C in 1 ng/μL	
100	366093	508,838	50,8838	39993	1,715	0,1715	0,003370424
102	327221	454,81	45,481	34161	1,465	0,1465	0,003221125
103	356406	495,374	49,5374	25537	1,095	0,1095	0,002210451
109	184488	256,422	25,6422	35830	1,537	0,1537	0,005994025
110	276163	383,842	38,3842	30787	1,32	0,132	0,003438915
111	75556	105,016	10,5016	11436	0,49	0,049	0,004665956
113	238462	331,442	33,1442	34516	1,48	0,148	0,004465336
Ø Werte:	260627	362,249143	36,2249143	30322,8571	1,30028571	0,13002857	0,003909462
Fehler:	96741,579	134,462761	13,4462761	8750,40654	0,37541281	0,03754128	0,001140119
rel. Fehler:	37,1187862	37,1188624	37,1188624	28,8574606	28,8715628	28,8715628	29,16307687

Dienstag, 27. Juni 2017

Den Durchschnittswert des Verhältnisses Hg/Ag aus Tab. 18 in Gleichung (36) eingesetzt, ergibt sich die folgende Gleichung (39):

$$x_{c(\text{Hg})} = \frac{0,003909462 + 5 \cdot 10^{-5}}{0,0693} = 0,057 \text{ mg/m}^3 \quad (39)$$

Aus der Kalibrierung ergibt sich, dass in der Kunststoffbox aufgrund der Amalgamspiegel eine Quecksilberkonzentration von $0,057 \text{ mg/m}^3$ herrscht. Die Standardabweichung innerhalb des Verhältnisses ist mit knapp 30 % ($0,0053 \text{ mg/m}^3$) natürlich außerordentlich, allerdings ist es sehr überraschend, dass bereits in so kurzer Zeit eine solche hohe Konzentration über dem Grenzwert in der Kunststoffbox herrscht. Dies erklärt, weshalb die Ausstellungsräume von Amalgamspiegeln bei mangelnder Belüftung schnell zu einer Belastung von Angestellten und Besuchern werden können. Das errechnete Vertrauensintervall von 95% liegt bei $0,023 \text{ mg/m}^3$ (Bereich: $-0,034 \text{ mg/m}^3$; $0,0799 \text{ mg/m}^3$), sowie das errechnete Vertrauensintervall von 50% liegt bei $0,002 \text{ mg/m}^3$ (Bereich: $0,053 \text{ mg/m}^3$; $0,061 \text{ mg/m}^3$). Auch hier wird deutlich, dass es sich definitiv um Quecksilberspiegel handelt, da gerade das Quecksilbersignal sehr klar in den Spektren erkennbar ist.

Aufgrund des vergoldeten Rahmens ist es ebenfalls möglich, dass auch der Rahmen ein Goldamalgam gebildet hat. Eine Untersuchung dessen wäre natürlich ebenfalls äußerst interessant, jedoch aufgrund der historisch wertvollen Rahmen ist dies leider nicht möglich. Eine erhöhte Quecksilberkonzentration könnte daher nicht nur von dem Amalgamspiegel kommen, sondern auch von dem vergoldeten Rahmen.

Fazit zur Feldstudie:

Es konnte nachgewiesen werden, dass mit der in dieser Arbeit entwickelten Methode die Möglichkeit besteht, Quecksilber in der Luft nachzuweisen. Die zur Feldstudie angewandte Quantifizierung mit selbst hergestellten AgNPs und ohne Zugabe eines ISTDs zeigen kleinere Schwächen, welche sich in der Standardabweichung der Analysen widerspiegeln. Die Herstellung bzw. das Auftragen in einer möglichst gleichbleibenden Massenkonzentration mit monodispersen AgNPs sollte in Zukunft noch weiter optimiert werden. So kann innerhalb weniger Minuten mit einfachen Laborchemikalien der Nachweis vorbereitet werden. Mit der Zugabe eines ISTDs kann eine zusätzliche Präzision der

Feldstudie im Museum in Flensburg

Ergebnisse erfolgen. Zusätzlich müssen weitere Forschungen zu diesem Nachweis mit Hilfe von AgNPs erfolgen, um eine möglichst genaue Angabe zur Quecksilberkonzentration geben zu können.

14 Fazit und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer Prozedur zum Nachweis von gasförmigem Quecksilber mit Hilfe von Silbernanopartikeln und der Methode der TRFA. Der Nachweis von Quecksilber in der Luft mittels der TRFA ist mit der Methode der AgNPs durchaus möglich. Selbst hergestellte AgNPs zeigen sich als sehr vielversprechend zur Aufnahme von Quecksilber in der Luft. Allerdings variiert die Menge an Silber auf den einzelnen Trägern noch sehr stark (bis zu 40 %). Mit dieser Schwankung ist ebenfalls eine große Varianz in den aufgenommenen Quecksilbermengen zu vernehmen. Mit Hilfe einer Verhältnisbildung von Quecksilber zu Silber sollte diese Streuung eingedämmt werden. Dies gelingt nur teilweise. Es war angenommen worden, dass die Aufnahme des Quecksilbers mit der Oberfläche der AgNPs skaliert und dass die AgNPs alle die gleiche Oberfläche besitzen. Die gefundenen Abweichungen könnten daher rühren, dass die AgNPs stark in der Größe variieren und/oder beim Eintrocknen die Zugänglichkeit zu den Oberflächen stark variiert. Um genauere Informationen über die Beschaffenheit der selbst hergestellten AgNPs zu erlangen, sind weitere Untersuchungen erfolgt. Es zeigte sich bereits durch vorangegangene Arbeiten, dass eine geringe Größe der Nanopartikel sich positiv auf die Menge an gesammeltem Quecksilber auswirkt. Die Größenbestimmung mittels UV-Vis ergaben eine Größe von 4 - 7 nm. Hinzu kamen weitere Größenbestimmung mittels TEM (8 ± 4 nm) und XRD (13 - 39 nm). Letztere zeigen, dass neben kleinen Partikeln auch größere Partikel in der Suspension vorhanden sind. Neben den selbst hergestellten AgNPs sind kommerzielle AgNPs (10 nm und 100 nm) eingesetzt worden. Hier zeigte sich erneut, dass die Größe der Nanopartikel einen entscheidenden Einfluss auf die Quecksilberaufnahme hat. Die 10 nm AgNPs haben im Vergleich zu den 100 nm 6,9-mal mehr Quecksilber aufgenommen.

Neben der möglichen Aufnahme des Quecksilbers muss auch ein gewisser Verlust pro Zeit genannt werden. Neben Cross-Kontaminationen haben die Proben bei Raumtemperatur durchschnittlich nach 14 Tagen einen Verlust von 17%. Sind die Proben gekühlt und in einer kleinen Aufbewahrung (hier: luftdichtverschlossene Petrischale), so ist der Verlust deutlich geringer (nach 14 Tagen: 3%). Von daher sollten alle Proben, die nicht unmittelbar sofort gemessen werden, in einer geeigneten, luftdichtverschlossenen Aufbewahrung gelagert werden, welche bei -21°C für längere Zeit ohne Verluste „haltbar“ gemacht werden können. Allerdings ist es zu empfehlen, die Proben so schnell es geht mittels der TRFA zu analysieren.

Fazit und Ausblick

Da das Ziel eine Berechnung der Quecksilber-Konzentration in der Luft ist, sind in dieser Arbeit unterschiedliche Interne Standards untersucht und analysiert worden. Die Untersuchungen ergaben, dass sich ein nachträgliches Auftropfen eines Cr(IV)-Standards am besten eignet.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass mit Hilfe einer Kalibrierung bekannter Konzentrationen die unbekannte Quecksilberkonzentration in möglicherweise belasteten Räumen errechnet werden kann. Dazu müssen die mit AgNPs präparierten Probenträger, seien es nun selbst hergestellte oder kommerziell erworbene AgNPs, für 24 Stunden an dem verdächtigen Ort ausgelegt werden. Nach Möglichkeit soll dort so wenig Luftbewegung wie möglich sein und Menschen sollten sich zu dieser Zeit auch nicht in dem Raum aufhalten. Nach der 24-stündigen Amalgamierungszeit können die Träger wieder aus dem Raum entfernt werden und anschließend mittels der TRFA untersucht werden. Hier sollte die Zeit zwischen Probennahme und Analyse nicht zu weit auseinandergehen, um mögliche Quecksilberverluste auf den Trägern zu vermeiden. Eine Kühleinheit kann an dieser Stelle den Prozess des Verlustes eindämmen.

Feldmesskampagne in situ mit Kaskadenimpaktor

Mit Hilfe eines Kaskadenimpaktors (Abb. 62) besteht die Möglichkeit, Partikel aus der Luft in verschiedenen Ebenen und Partikelgrößen auf Probenträgern zu sammeln und diese anschließend mittels der TRFA zu analysieren. Bisher konnte kein Quecksilber über solch eine Methode nachgewiesen werden. Mit den bereits vorher präparierten AgNPs wäre dies jedoch möglich und könnte in einer Feldmesskampagne von der *Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)* im Rahmen eines Projektes den Einsatz finden.

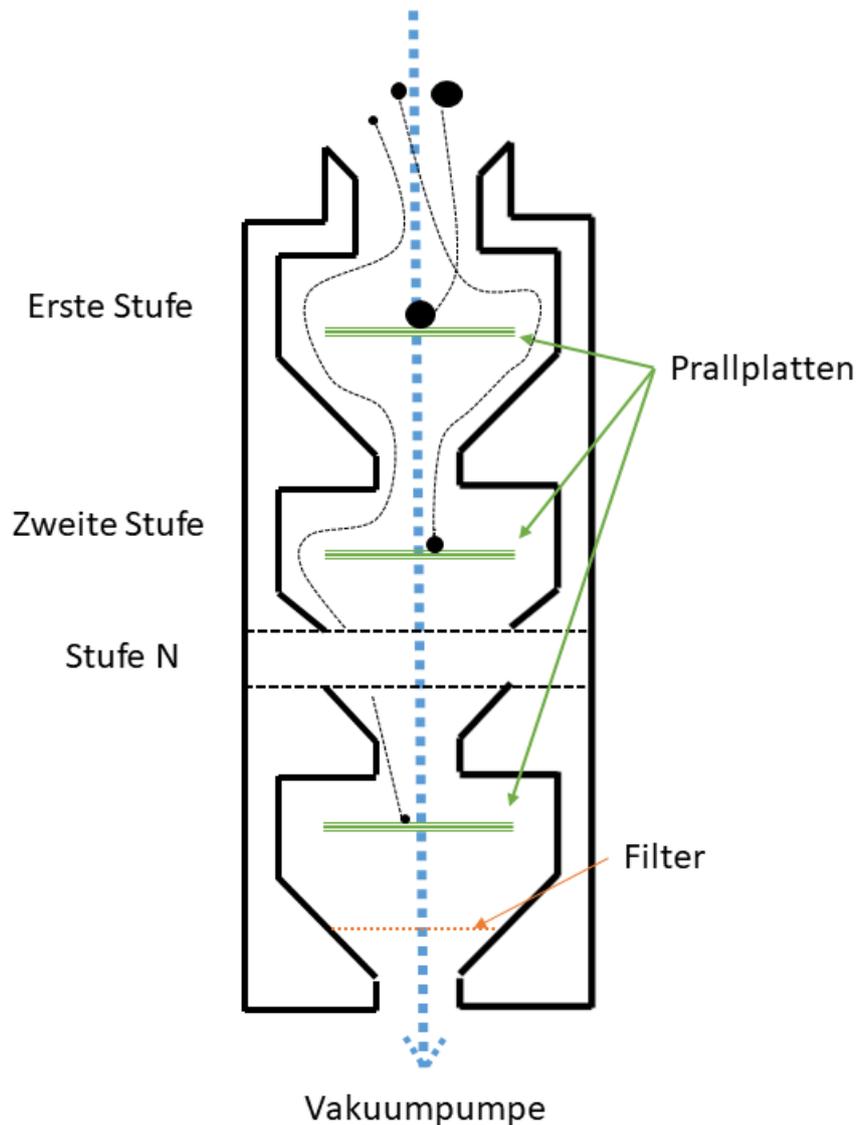


Abb. 62: Schema eines Kaskadenimpaktors (BÖTTGER, nach [157])

Dazu müssen Acrylscheiben vorher mit AgNPs in einem Muster präpariert werden, da es aufgrund des Düsenmusters nicht ausreicht, lediglich einen Tropfen in die Mitte des Probenträgers zu platzieren. Folglich wurden schon erste Tests zur Präparation und Amalgamierung durchgeführt. Der Bereich bewegt sich mittig im Rahmen von 9 mm Durchmesser. Auf dieser Fläche werden insgesamt 20 Tropfen à 0,5 μL aufgetropft und eingetrocknet. Somit ergibt sich das bekannte Gesamtvolumen von 10 μL und eine Vergleichbarkeit ist gegeben. In Abb. 63 ist ein Acrylträger mit den aufgetragenen AgNPs zu sehen.

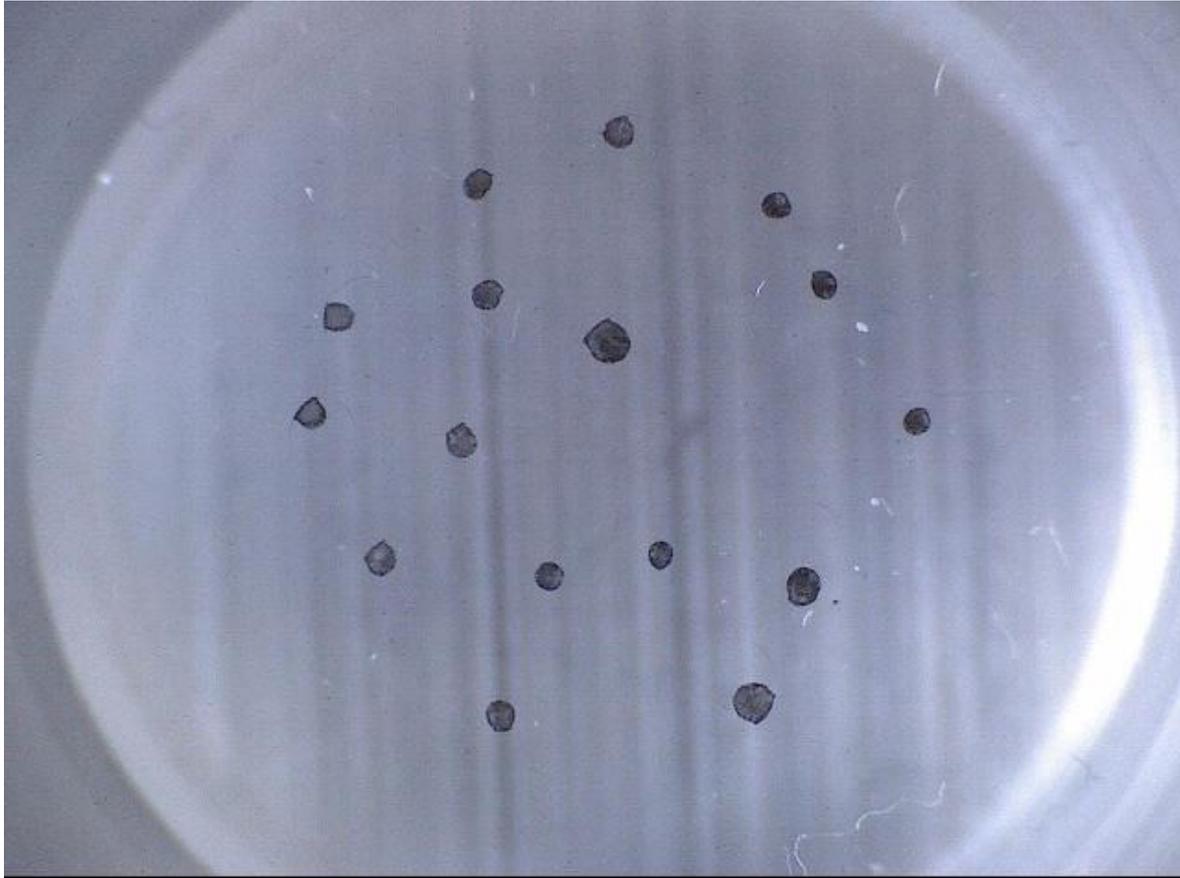


Abb. 63: Acryl-Träger mit 20 x 0,5 μ L-Tropfen an selbst hergestellten AgNPs, wenige einzelne Tropfen sind während des Eintrocknens zu einem größeren Tropfen fusioniert.

Eine nachträgliche Zugabe von Cr(IV)-Lösung als ISTD ergab bereits erste Erfolge in der Quantifizierung des Silbers und des Quecksilbers. Für genauere Daten muss dies in einer Feldmesskampagne erprobt werden. Da nicht bekannt ist, ob partikelgebundenes Quecksilber immer eine bestimmte Partikelgröße aufweist oder einen größeren Bereich umfasst, wäre es ratsam, dass alle Ebenen mit den präparierten Probenträgern bestückt werden.

Winkelscans von AgNPs und AgNP-Amalgam

In Kooperation mit der Bruker Nano GmbH kann ein Prototyp genutzt werden, der einen Winkelscan durchführen kann. Mit der Veränderung des Winkels während der (T)RFA ergeben sich bessere Aufschlüsse über die vorliegende Substanz. In Abb. 64 ist beispielhaft dargestellt, dass bestimmte Proben ein spezifisches Spektrum erzeugen.

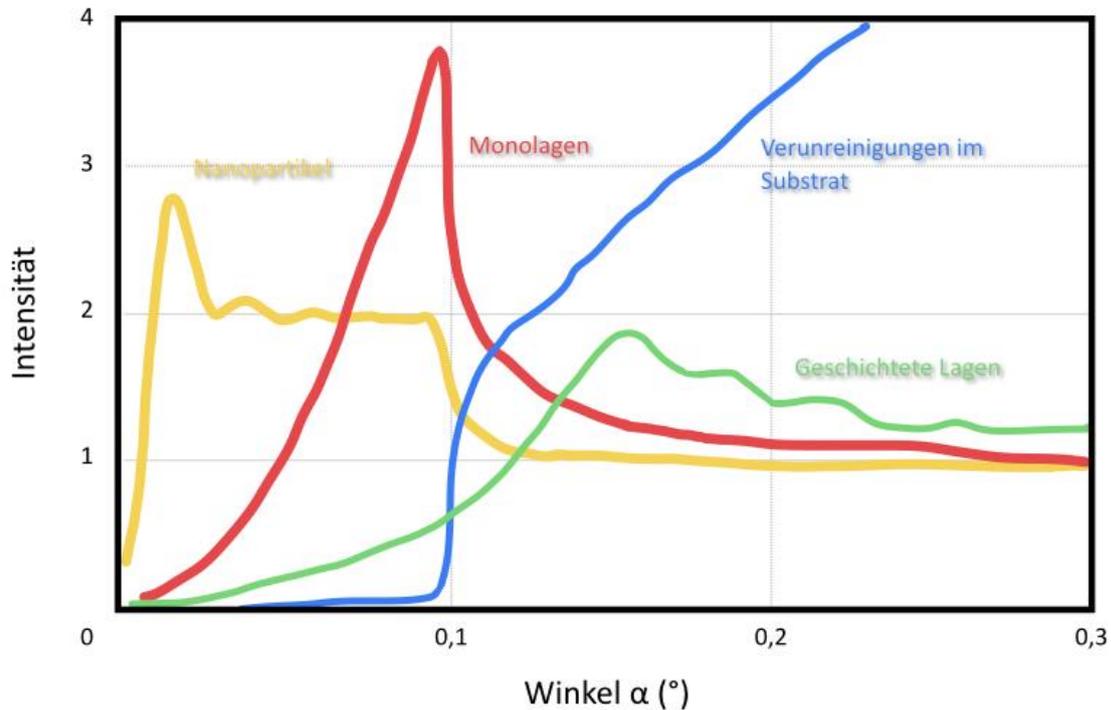


Abb. 64: Winkelscan-Spektren im Vergleich verschiedener Probenarten (nach [108, p. 277])

Seien es für Nanopartikel oszillierende Spektren, die bei Erreichen des kritischen Winkels stark abfallen, oder Monolagen, welche einen extremen Anstieg mit Hochpunkt kurz vor Erreichen des kritischen Winkels auszeichnen. Eine Analyse von AgNPs und dem AgNP-Amalgam könnte zusätzlich Aufschluss bringen, in welcher Form das Quecksilber die Nanopartikel verändern könnte und welche Unterschiede dies in einer Analyse mittels TRFA hervorrufen kann (z.B. Erhöhung der Masse und/oder „Überschichten“).

Nachweise von Quecksilber in der Luft mit weiteren Silber-Spezies

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf dem Nachweis mithilfe der Silbernanopartikel. Sei es selbst hergestellt oder kommerziell erworben. Weitere Forschungen haben ergeben, dass eine Silbernitratlösung, welche für mehrere Stunden dem Sonnenlicht ausgesetzt war, eine deutlich höhere Aufnahme an Quecksilber aufweist [165]. Der Weg über die Silbernanopartikel und dessen herausfordernder Reproduzierbarkeit kann somit unter Umständen gelöst werden. Es sind zwei verschiedene Lösungen getestet worden:

Silbernitrat in

- Wasser
- Ammoniak.

Fazit und Ausblick

Beide Lösungen werden dem Licht ausgesetzt (LE = light-exposed). Wirft man einen Blick auf die Aufnahme von Quecksilber der verschiedenen Silber-Spezies, liegt das Verhältnis Hg/Ag bei 0,78 der ammoniakalischen Silbernitratlösung (LE-AgNO₃(NH₃)). Mit dem Verhältnis Hg/Ag von 0,46 der wässrigen Silbernitratlösung (LE-AgNO₃(H₂O)) wird trotz des Unterschiedes zum Verhältnis der ammoniakalischen Silbernitratlösung ein niedrigerer Wert erreicht, jedoch liegt dieser weiterhin jenseits des bisherigen Hg/Ag Verhältnisse. Im Folgenden werden die verschiedenen Spezies nach ihren durchschnittlichen Aufnahmekapazitäten gelistet:

LE-AgNO₃(NH₃) > LE-AgNO₃(H₂O) > 10 nm AgNPs (selbst hergestellt) > 10 nm AgNPs (kommerziell erworben) > 100 nm AgNPs (kommerziell erworben).

Die niedrigste Aufnahmekapazität weisen die 100 nm AgNPs (kommerziell erworben) auf. Hier liegt das Verhältnis lediglich bei 0,0006.

Die jeweiligen Stabilisatoren könnten bei den AgNPs eine große Rolle in der unterschiedlichen Aufnahmekapazität spielen. Die selbst Hergestellten sind, wie oben bereits beschrieben, mit Borhydrid-Ionen stabilisiert. Die kommerziell Erworbenen sind jeweils mit Citrat-Ionen in ihrer Größe stabil gehalten.

Relative Standardabweichungen weisen ebenfalls eine große Spanne auf. Die höchste relative Standardabweichung weisen die kommerziell erworbenen 10 nm AgNPs auf, diese liegt bei 38 %. Als starker Kontrast liegt die niedrigste relative Standardabweichung bei 9 % LE-AgNO₃(H₂O).

Arsenhaltige Ausstellungsstücke im Naturwissenschaftlichen Museum Flensburg

Zusätzlich wurden Proben von Ausstellungsstücken in dem *Naturwissenschaftlichen Museum Flensburg* genommen. Es handelt sich zum Großteil um heimische Vögel, teilweise aus der Ausstellung direkt, teilweise aus der Sammlung. In der Sammlung wurde darauf geachtet, möglichst alte Präparate zu untersuchen, um die Wahrscheinlichkeit von Arsen- oder Quecksilbersalzen zu erhöhen. Durch Abstreichen mit einem Quarzprobenträger auf einer ca. 15 cm langen Fläche wurden Partikel von der Oberfläche des Objektes aufgenommen und anschließend mittels der TRFA mit einer Messzeit von 100 s untersucht. Hierbei handelt es sich um eine rein quantitative Analyse, um die chemische Zusammensetzung von der Oberfläche des zu untersuchenden Gegenstandes zu bestimmen. Gerade in der Ausstellung stehen einige Tiere offen da und dürfen teilweise berührt werden.

Fazit und Ausblick

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tab. 19 zu finden. Bei den meisten älteren Objekten ist die Präparationsmethode unbekannt. Viele der Sammlungsobjekte sind Schenkungen von Privatmenschen, die meist nach dem Tod der (Groß-)Eltern dem Museum die Erbstücke übergeben haben. Nach dem 2. Weltkrieg gab es in Flensburg einen Präparator, der dies neben seinem Hauptberuf ausübte und sich die Fähigkeiten selbst aneignete. Die Vermutung liegt nahe, dass ein Großteil der Objekte von diesem Präparator gefertigt wurden – dennoch kann dies kein Angestellter des Museums genau wiedergeben.

Tab. 19: Quantitative Untersuchungsergebnisse der Oberfläche von Museumpräparaten (Flensburg)

#	Ausstellung (A) Sammlung (S)	Gefundene Elemente auf dem Präparat												
		As	Ca	Cl	Cr	Cu	Fe	Hg	K	Mn	Pb	S	Ti	Zn
1	A						x							
2	A	x					x							x
3	A													
4	S	x	x	x	x		x		x	x	x	x	x	x
5	S	x	x				x			x				x
6	S						x							
7	S		x											
8	S	x	x											
9	S	x	x				x							
10	S	x	x				x							x
11	S	x	x			x	x							x
12	S	x	x				x				x	x	x	
13	S	x					x							

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass gerade Eisen auf fast allen Proben nachgewiesen werden konnte. Die Probe #3 ist ein Ausstellungsstück, welches als s.g. Streichelobjekt gefertigt wurde und weist keines der genannten Elemente auf – hier war die Streichfläche aufgrund der Größe des Tieres äußerst klein. Mit Ausnahme von #1, #3, #6 und #7 konnte auf jedem Testexemplar Arsen nachgewiesen werden. Gerade in der Ausstellung (#2 ist hingegen kein Streichelobjekt) kann dies bedenklich sein, da mehrere Besucher trotz Verbot sich animiert fühlen, den Gegenstand zu berühren. Als bedenklich wird #4 eingestuft, da hier neben Arsen auch Blei detektiert wurde. Quecksilber konnte hier auf keinem Präparat nachgewiesen werden. Dies kann an der oben genannten Vermutung liegen, dass die meisten Präparate von einem ganz bestimmten Präparator stammen. Außerdem wurde bereits von SIROIS [1]

Fazit und Ausblick

untersucht, dass in Kanada ca. 5 % der Untersuchungsgegenstände mit Quecksilber kontaminiert waren. Diese Untersuchung hier war lediglich nur eine Stichprobe. Weitergehend kann somit auch eine Methode entwickelt werden, mit der TRFA möglicherweise partikelgebundenes Arsen in der Luft von geschlossenen Räumen zu untersuchen.

Weiterhin lässt sich zusammenfassend sagen, dass die in dieser Arbeit vorgestellte Methode eine gute Grundlage bildet zur weiteren Forschung. Besonders die exakte Quantifizierung, die normalerweise die TRFA auszeichnet, muss noch weitergehend optimiert werden. Weitere Untersuchung, welche oben genannt wurden: Winkelscan, Kaskadenimpaktorversuche usw., zeigen ein großes Forschungspotential.

15 Literaturverzeichnis

- [1] P. Sirois, „The analysis of museum objects for the presence of arsenic and mercury: non-destructive analysis,“ *Collection forum*, Nr. 16 (1-2), pp. 65-75, 2001.
- [2] M. Gustin, H. Biester und C. Kim, „Investigation of the light-enhanced emission of mercury from naturally enriched substrates,“ *Atmospheric Environment*, Bd. 36, pp. 3241-3254, 2002.
- [3] M. S. Gustin, P. Rasmussen, G. Edwards, W. Schroeder und J. Kemp, „Application of a laboratory gas exchange chamber for assessment of in situ mercury emissions,“ *Journal of Geophysical Research*, Nr. 104, D17, pp. 21873-21878, 1999.
- [4] R. Oyarzun, P. Higuera, J. Esbrí und J. Pizarro, „Mercury in air plant specimens in herbaria: A pilot study at the MAF Herbarium in Madrid (Spain),“ *Science of the Total Environment*, Nr. 387, pp. 346-352, 2007.
- [5] D. Briggs, P. Sell, M. Block und R. I'ons, „Mercury Vapour: A Health Hazard In Herbaria,“ *New Phytol.*, Nr. 94, pp. 453-457, 1983.
- [6] W. Blaß, „RÖMPP,“ Georg Thieme Verlag KG, Oktober 2016. [Online]. Available: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-19-01472#Literatur>. [Zugriff am 16. Januar 2019].
- [7] H.-D. Jakube, R. Karcher und S. Bartels, „Quecksilber,“ in *Lexikon der Chemie. Perf bis Zy. Band 3*, Bd. 3, Heidelberg, u.a., Springer Spektrum, 1999, pp. 132-133.
- [8] H. Sitzmann und W. Blaß, „RÖMPP,“ Georg Thieme Verlag KG, April 2011. [Online]. Available: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-17-00131>. [Zugriff am 16. Januar 2019].

- [9] N. Welsch, J. Schwab und C. C. Liebmann, Materie. Erde, Wasser, Luft und Feuer, 1. Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2013.
- [10] J. Falbe und M. Regitz, „Quecksilber,“ in *Römpp-Lexikon Chemie. Bd. 5: Pl - S*, 10. Hrsg., J. Falbe und M. Regitz, Hrsg., Stuttgart, u.a., Thieme, 1998, pp. 3678-3681.
- [11] E. Gerdes, Qualitative Anorganische Analyse. Ein Begleiter für Theorie und Praxis, Braunschweig/Wiesbaden: vieweg Lehrbuch, 1995.
- [12] Gmelin Institut in Frankfurt am Main (Hrsg.), Quecksilber. Lieferung 1. Geschichtliches, Vorkommen, Darstellung, Physikalische Eigenschaften des Elements, 8 Hrsg., Bd. 34, Weinheim: Verlag Chemie, 1960.
- [13] R. Ebinghaus, H. Kock, C. Temme, J. Einax, A. Löwe, A. Richter, J. Burrows und W. Schroeder, „Antarctic Springtime Depletion of Atmospheric Mercury,“ *Environ. Sci. Technol.*, Nr. 36, pp. 1238-1244, 2002.
- [14] Länderausschuss für Immissionsschutz (LAI), Immissionswerte für Quecksilber/Quecksilberverbindungen. LAI Schriftenreihe Band 10, Berlin: Erich Schmidt Verlag, 1996.
- [15] A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg und G. Fischer, Anorganische Chemie. Band 2: Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide, 103. Hrsg., Berlin, u.a.: De Gruyter, 2017.
- [16] K. Hofmann, Lehrbuch der anorganischen Experimentalchemie, Braunschweig: Springer, 1918.
- [17] K. Brodersen, „Quecksilber - ein giftiges, nützliches und ungewöhnliches Element,“ *Chemie in unserer Zeit*, Bd. 16, Nr. 1, pp. 23-31, 1982.

- [18] H. Sitzmann, „RÖMPP,“ Georg Thieme Verlag KG, Januar 2014. [Online]. Available: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-17-00137>. [Zugriff am 16. Januar 2019].
- [19] E. Vaupel, „Justus von Liebig (1803-1873) und die Anfänge der Silberspiegelfabrikation,“ *Deutsches Museum. Wissenschaftliches Jahrbuch 1989*, pp. 189-226, 1989.
- [20] Gmelin Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Zinn Teil D. Legierungen, 8. Hrsg., Berlin u.a., 1974.
- [21] Liebig Museum, „Silber oder Quecksilber? Die Geschichte des Silberspiegels,“ o.J.. [Online]. Available: <https://www.liebig-museum.de/tafeln/bti87.pdf>. [Zugriff am 04. März 2019].
- [22] P. Lederer und K. Werkmeister, „Quecksilberbelastung bei Menschen durch Wohnungen in ehemaligen Spiegelbelegsälen,“ *Das Gesundheitswesen*, Bd. 57, Nr. 7, pp. 391-396, 1995.
- [23] B. Schoenlank, *Die Fürther Quecksilber-Spiegelbelegen und ihre Arbeiter: Wirtschaftsgeschichtliche Untersuchungen*, Stuttgart, 1888, pp. 135-137.
- [24] J. Liebig, „Ueber die Producte der Oxydation des Alkohols,“ *Annalen der Pharmacie*, Bd. 14, Nr. 2, pp. 133-167, 1835.
- [25] J. Carrière (Hrsg.) mit Unterstützung der kgl. bayer. Akademie der Wissenschaften, Berzelius und Liebig. Ihre Briefe von 1831-1845 mit erläuternden Einschaltungen aus gleichzeitigen Briefen von Liebig und Wöhler sowie wissenschaftlichen Nachweisen, Wiesbaden, Leipzig, 1893.
- [26] T. Drayton, „Improvements in Coating Glass with Silver for Looking Glasses and other Uses“. England Patent 9968, 25 November 1843.

- [27] F. Schulze, „Gesundheitsrisiko Amalgam: Verbot in Sicht?“, *Umwelt. Medizin. Gesellschaft*, Nr. 1, pp. 35-40, 2016.
- [28] R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa und A. (. Oberholz, *Chemische Technik. Prozesse und Produkte. Band 6b Metalle*, 5. Hrsg., Weinheim, 2006.
- [29] M. Bulmahn, „Die Minamata-Konvention“, *Nachrichten aus der Chemie*, Bd. 65, Nr. 12, pp. 1210-1211, 2017.
- [30] C. Svare, L. Peterson, J. Reinhardt, D. Boyer, C. Frank, D. Gay und R. Cox, „The effects of dental amalgams on mercury levels in expired air“, *Journal of Dental Research*, Bd. 60, Nr. 9, pp. 1668-1671, 1985.
- [31] J. Petterson, B. Weissberg und P. Dennison, „Mercury in human breath from dental amalgams“, *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, Bd. 34, Nr. 1, pp. 459-468, 1985.
- [32] B. Link, „Richtwerte für die Innenraumluft - Quecksilber“, *Bundesgesundheitsblatt-Gesundheitsforschung-Gesundheitsschutz*, Bd. 42, Nr. 2, pp. 168-174, 1999.
- [33] W. Dekant und S. Vamvakas, *Toxikologie für Chemiker und Biologen*, Heidelberg, u.a.: Springer, 1994.
- [34] L. Jones, J. Bunnell und J. Stillman, „A 30-year follow-up of residual effects on New Zealand School Dental Nurses“, *Human & experimental toxicology*, Bd. 26, Nr. 4, pp. 467-475, 2007.
- [35] H. Sletvold, K. Svendsen, O. Aas, T. Syversen und B. Hilt, „Neuropsychological function and past exposure to metallic mercury in female dental workers“, *Scandinavian journal of psychology*, Bd. 53, Nr. 2, pp. 136-143, 2012.

- [36] K. Weisser, K. Bauer, P. Volkers und B. Keller-Stanislawski, „Thiomersal und Impfungen,“ *Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz*, Bd. 47, pp. 1165-1174, 2004.
- [37] J. Mutter, J. Naumann, R. Schneider, H. Walach und B. Haley, „Quecksilber und Autismus: Zunehmende Beweise?,“ *umwelt-medizin-gesellschaft*, Bd. 19, Nr. 1, pp. 53-60, 2006.
- [38] A. Wunsch, „Die Quecksilber-Resonanz-Hypothese,“ *Erfahrungsheilkunde*, Bd. 57, Nr. 9, pp. 524-530, 2008.
- [39] G. Petersen, „Belastung von Nord- und Ostsee durch ökologisch gefährliche Stoffe am Beispiel atmosphärischer Quecksilberverbindungen:(Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit-Luftreinhalteung-10402726,“ GKSS-Forschungszentrum, 1992.
- [40] F. Slemr und E. Langer, *Trend der Quecksilberkonzentration in der Luft*, Frankfurt/M: Wissenschaftsverlag, 1991.
- [41] C. Driscoll, R. Mason, H. Chan, D. Jacob und N. Pirone, „Mercury as a Global Pollutant: Sources, Pathways and Effects,“ *Environ. Sci. Technol.*, Nr. 47, pp. 4967-4983, 2013.
- [42] Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, *Bericht des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz*, München, 1994.
- [43] W. Schroeder und R. Jackson, „Environmental Measurements with an Atmospheric Mercury Monitor having speciation capabilities,“ *Chemosphere*, Bd. 16, Nr. 1, pp. 183-199, 1987.
- [44] B. Welz und M. Sperling, *Atomabsorptionsspektrometrie*, Weinheim: Wiley-VCH, 1997.

- [45] B. Gworek, W. Dmuchowski, A. Baczewska, P. Brągoszewska, O. Bemowska-Kałabun und J. Wrzosek-Jakubowska, „Air Contamination by Mercury, Emissions and Transformations-a Review,“ *Water Air Soil Pollut*, Nr. 228, p. 123, 2017.
- [46] S. Lindberg, S. Brooks, C.-J. Lin, K. Scott, M. Landis, R. Stevens, M. Goodsite und A. Richter, „Dynamic Oxidation of Gaseous Mercury in the Artic Troposphere at Polar Sunrise,“ *Environ. Sci. Technol*, Bd. 36, Nr. 6, pp. 1245-1256, 2002.
- [47] D. Sánchez-Rodas, W. Corns, B. Chen und P. Stockwell, „Atomic Fluorescence Spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury,“ *J. Anal. At. Spectrom.*, Bd. 25, pp. 933-946, 2010.
- [48] World Health Organization, Regional Office for Europe, Air Quality Guidelines for Europe. WHO Regional Publications. European Series No. 91, 2. Hrsg., Kopenhagen, 2000.
- [49] O. Lindqvist, K. K. Johansson, M. Aastrup, A. Anderson, L. Brinkmark, G. Novsenius, L. Hakanson, A. Iverfeldt, M. Meili und B. Timm, „Mercury in Swedish Environmet: Recent research on causes, consequences and corrective methods,“ *Water Air Soil Pollution*, pp. 1-253, 1991.
- [50] W. Wirth und C. Gloxhuber, Toxikologie. Für Ärzte, Naturwissenschaftler und Apotheker, 4., durchgesehene Hrsg., Stuttgart: Thieme, 1985.
- [51] T. Syversen und P. Kaur, „Die Toxikologie des Quecksilbers und seiner Verbindungen,“ *Perspectives in Medicine*, Nr. 2, pp. 133-150, 2014.
- [52] Dräger Safety AG & Co. KGaA, DE - *Quecksilberdampf 0,1/b (CH 23 101) Dräger-Röhrchen® (Beipackzettel)*, Lübeck, 2008.
- [53] F. Schulze, „Gesundheitsrisiko Amalgam: Verbot in Sicht?,“ *Umwelt, Medizin, Gesellschaft*, Bd. 29, Nr. 1, pp. 35-40, 2016.

- [54] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), IFA Report 4/2015. Grenzwertliste 2015. Sicherheit und Gesundheitsschutz am Arbeitsplatz, Berlin, 2015.
- [55] Deutsche Forschungsgemeinschaft, MAK- und BAT-Werte-Liste 2016. Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte. Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Mitteilung 52, Weinheim: Wiley-VCH, 2016.
- [56] Bundesamt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, „baua,“ 07. Juni 2018. [Online]. Available: https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/TRGS-900.pdf?__blob=publicationFile&v=11. [Zugriff am 28. Januar 2019].
- [57] Carl Roth GmbH + Co. KG, „Spezifikation Artikelnummer: 9461 Mercurisorb-ROTH®,“ 21. April 2017. [Online]. Available: https://www.carlroth.com/downloads/spez/de/9/SPEZ_9461_DE.pdf. [Zugriff am 28. Januar 2019].
- [58] R. Wihr, „Konservierungsarbeit auf naturwissenschaftlicher Grundlage,“ *Der Präparator*, Bd. 7, Nr. 4, pp. 263-266, 1961.
- [59] W. Steinmann, „Grundzüge der Konservierung und Erhaltung organischer Objekte,“ *Der Präparator*, Bd. 15, Nr. 1/2, pp. 37-41, 1969.
- [60] U. Schnepat, „Beitrag zur Entfettungsrechnik mit Entfettungsanlagen in der osteologischen Präparation - Die Rückdestillationskontrolle,“ *Der Präparator*, Bd. 45, Nr. 1, pp. 5-9, 1999.
- [61] C. Hawks und S. Williams, „Arsenic in natural history collections,“ *Leather Conservation News*, Nr. 2, pp. 1-4, 1986.

- [62] C.-J. Lin und S. Pehkonen, „The chemistry of atmospheric mercury: a review,“ *Atmospheric Environment*, Bd. 33, pp. 2067-2079, 1999.
- [63] I. Kempson, D. Henry und J. Francis, „Characterizing arsenic in preserved hair for assessing exposure potential and discriminating poisoning,“ *Journal of Synchrotron Radiation*, Nr. 16, pp. 422-427, 2009.
- [64] J. Womersley, „Plant collecting and herbarium development,“ *Food and Agriculture Organisation of the United Nations*, Nr. 33, pp. 70-72, 1981.
- [65] S. Clark, „Preservation of Herbarium Specimens: An Archive Conservator's approach,“ *Taxon: Journal of the International Association for Plant Taxonomy*, Bd. 35, Nr. 4, pp. 675-682, 1986.
- [66] M. Sachs, J. v. Eichel und F. Asskali, „Über die Wundbehandlung mit Kokosöl bei indonesischen Naturvölkern,“ *Der Chirurg*, Bd. 73, pp. 387-392, 2002.
- [67] J. Brown, „On the Preservation of Botanical Specimens from Attacks of Insects,“ *Magazine of Natural History and Journal of Zoology, Botany, Mineralogy, Geology and Meteorology*, Nr. 1, pp. 311-315, 1837.
- [68] A. Werner, „Einige neue Methoden zur Konservierung von Museumsgegenständen,“ *Der Präparator*, Bd. 10, Nr. 1, pp. 2-8, 1964.
- [69] INTERNATIONAL COUNCIL OF MUSEUMS - ICOM Deutschland (Hrsg.), *Präventive Konservierung. Ein Leitfaden. Beiträge zur Museologie Band 5*, Berlin, 2014.
- [70] Ischewski und Radswiziki, „Zur Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber,“ *Zeitschrift f. anal. Chemie*, Bd. 37, Nr. 5, pp. 343-344, 1898.
- [71] G. Tölg und I. Lorenz, „Quecksilber - ein Problemelement für den Menschen?,“ *Chemie in unserer Zeit*, Bd. 11, Nr. 5, pp. 150-156, 1977.

- [72] E. Rochow, Silicium und Silicone. Über steinzeitliche Werkzeuge, antike Töpfereien, moderne Keramik, Computer, Werkstoffe für die Raumfahrt, und wie es dazu kam, Berlin, u.a.: Springer-Verlag, 1991.
- [73] B. Nordlander, „Selenium Sulfide—A New Detector for Mercury Vapor,“ *Industrial & Engineering Chemistry*, Bd. 19, Nr. 4, pp. 518-521, 1927.
- [74] E. Amelingmeier, „Römpf, Cinnabarit,“ Georg Thieme Verlag KG, Mai 2005. [Online]. Available: <https://roempf.thieme.de/roempf4.0/do/data/RD-03-01870>. [Zugriff am 30. Januar 2019].
- [75] A. Stock, „Die chronische Quecksilber- und Amalgamvergiftung,“ *Archiv für Gewerbepathologie und Gewerbehygiene*, Bd. 7, Nr. 3, pp. 388-413, 1936.
- [76] A. Stock und F. Cucuel, „Die Bestimmung des Quecksilber-Gehaltes in der Luft,“ *Berichte aus der deutschen chemischen Gesellschaft*, Bd. 67, Nr. 1, pp. 122-127, 1934.
- [77] B. Moldawskij, „Eine neue Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber,“ *Ž. prikladnoi Chim.*, Bd. 3, p. 955, 1930.
- [78] C. Hawks, K. Makos, D. Bell, P. Wambach und E. Burroughs, „An inexpensive method to test for mercury vapor herbarium cabinets,“ *TAXON*, Bd. 53, Nr. 3, pp. 783-790, 2004.
- [79] Lumex Analytics GmbH, „lumexanalytics metodics,“ [Online]. Available: <https://www.lumexanalytics.de/metodics/11AE08.01.01-1.pdf>. [Zugriff am 20. November 2018].
- [80] OhioLumex Co. Inc., „QUECKSILBERMONITOR RA-915AM,“ OhioLumex Co. Inc., 2019. [Online]. Available: <https://www.lumexanalytics.de/catalog/atomic-absorption-spectrometry/ra-915am.php>. [Zugriff am 31. Januar 2019].

- [81] S. Marcotte, L. Estel, S. Minchin, S. Leboucher und S. L. Meur, „Monitoring of lead, arsenic and mercury in the indoor air and settled dust in the Natural History Museum of Rouen (France),“ *Atmospheric Pollution Research*, Nr. 8 (3), pp. 483-489, 2017.
- [82] J. Fellowes, R. Patrick, D. Green, A. Dent, J. Lloyd und C. Pearce, „Use of biogenic and abiotic elemental selenium nanosphere to sequester elemental mercury released from mercury contaminated museum specimens,“ *Journal of Hazardous Materials*, Nr. 189, pp. 660-669, 2011.
- [83] M. Kataeva, N. Panichev und A. v. Wyk, „Monitoring mercury in two South African herbaria,“ *Science of the total environment*, Bd. 407, pp. 1211-1217, 2009.
- [84] P. Marais, N. Panichev und D. Katskov, „Performance of the transverse heated filter atomizer for the atomic absorption determination of mercury,“ *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Bd. 15, Nr. 12, pp. 1595-1598, 2000.
- [85] B. L'vov, *Atomic absorption spectrochemical analysis*, Elsevier Publishing Company, 1970.
- [86] K. Julshamm, A. Måge, I. Tyssebotn und L. Sæthre, „Concentrations of Mercury and Other Toxic Elements in Orange Roughy, *Hoplostethus atlanticus*, from Mid-Atlantic Ridge,“ *Bull Environ Contam Toxicol*, Bd. 87, pp. 70-73, 2011.
- [87] A. Stock und N. Neuenschwander-Lemmer, „Die mikroanalytische Quecksilberbestimmung (XXVII. Mitteil. Über Wirkungen und Verbreitung des Quecksilbers),“ *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, Bd. 71, Nr. 3, pp. 550-562, 1938.
- [88] C. Main und J. Lenihan, „A compact mercury vapour concentration meter,“ *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, Nr. 11, pp. 1123-1124, 1978.

- [89] Shawcity Limited, „Shawcity Limited. Product guide MVI,“ o.J.. [Online]. Available:

https://www.shawcity.co.uk/pdfs/products/Gas-Portable/Mercury/MVI/Product-Guide-UK_MVI-V1.6SC.pdf. [Zugriff am 04. Februar 2019].
- [90] H. Altundag, T. Kupeli, E. Altintig, A. Vaizogullar, I. Kula, M. Tuzen und M. Imamoglu, „Mercury Determination in Muscle Tissue of Fish Samples Using Microwave Digestion and CVAAS Analysis,“ *Atomic Spectroscopy*, Bd. 38, Nr. 1, pp. 32-36, 2017.
- [91] E. Greaves, J. A. Sosa, L. Sajo-Bohus, M. Alvarez, P. Wobrauschek und C. Strel, „Trace element determination of mercury by total-reflection X-ray fluorescence,“ *Spectrochimica Acta Part B*, Nr. 52, pp. 945-951, 1997.
- [92] L. Bennun und J. Gomez, „Determination of mercury by total-reflection X-ray fluorescence using amalgamation with gold,“ *Spectrochimica Acta Part B*, Nr. 52, pp. 1195-1200, 1997.
- [93] L. Bennun, V. Gillette und E. Greaves, „Data processing technique for mercury determination by total-reflection X-ray fluorescence, using amalgamation with gold,“ *Spectrochimica Acta Part B*, Bd. 52, pp. 1291-1301, 1999.
- [94] L. Bennun, E. Greaces und J. Blostein, „New procedure for intensity and detection limit determination in spectral trace analysis: application for trace mercury by TXRF,“ *X-Ray Spectrometry*, Bd. 31, pp. 289-295, 2002.
- [95] A. Ritschel, P. Wobrauschek, E. China, F. Grass und C. Fabjam, „An electrochemical enrichment procedure for the determination of heavy metals by total-reflection X-ray fluorescence spectroscopy,“ *Spectrochimica Acta Part B*, Nr. 54, pp. 1449-1454, 1999.

- [96] P. Koulouridakis, N. Kallithrakas-Kontos und V. Gekas, „Seawater Mercury Analysis at PPB Levels,“ *Instrumentation Science & Technologie*, Nr. 34 (4), pp. 425-433, 2006.
- [97] E. Margu, P. P. Kregsamer, M. Hidalgo, J. Tapias, I. Queralt und C. Strel, „Analytical approaches for Hg determination in wastewater samples by means of total reflection X-ray fluorescence spectrometry,“ *Talanta*, Nr. 82, pp. 821-827, 2010.
- [98] M. Holtkamp, T. Elseberg, C. Wehe, M. Sperling und U. Karst, „Complexation and oxidation strategies for improved TXRF determination of mercury in vaccines,“ *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Nr. 28, pp. 719-723, 2013.
- [99] V. Romero, I. Costas-Mora, I. Lavilla und C. Bendicho, „Silver nanoparticle-assisted preconcentration of selenium and mercury on quartz reflectors for total reflection X-ray fluorescence analysis,“ *J. Anal. At. Spectrom.*, Nr. 29, pp. 696-706, 2014.
- [100] J. Steinig, „3, 4-Benzpyren-Gehalte in gerucherten Fischen in Abhangigkeit von der Ruchermethode Benzo (a) pyrene contents in smoked fish in dependence of smoking procedure.,“ *Zeitschrift fur Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, pp. 235-242, 1976.
- [101] Environmental Protection Agency (EPA), „Method 3051A: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils, part of Test Methods,“ Februar 2007. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>. [Zugriff am 07. Februar 2019].
- [102] S. Kurunczi, S. Torok und J. Beal, „Mercury Collection from Gas Phase for XRF Analysis,“ *X-Ray Spectrometry*, Bd. 28, pp. 352-356, 1999.

- [103] S. Kurunczi, S. Török und J. Beal, „Investigation of adsorbed mercury distribution in silver coated filters by X-Ray fluorescence,“ *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Bd. 253, Nr. 2, pp. 291-295, 2002.
- [104] S. Böttger, I. Tyssebotn, W. Jansen und U. Fittschen, „Evaluating internal standards for the determination of gas phase mercury using silver nanoparticle assisted total reflection X-ray fluorescence,“ *Spectrochimica Acta Part B*, Nr. 147, pp. 93-99, 2018.
- [105] H. Stosnach, „On-site analysis of heavy metal contaminated areas by means of total reflection X-Ray fluorescence analysis (TXRF),“ *Spectrochimica Acta Part B*, Nr. 61, pp. 1141-1145, 2006.
- [106] G. Schwedt, T. Schmidt und O. Schmitz, *Analytische Chemie. Grundlagen, Methoden und Praxis*, 3. Hrsg., Wiley-VCH, 2016.
- [107] W. Röntgen, „Ueber eine neue Art von Strahlen,“ *Annalen der Physik und Chemie*, Bd. 64, Nr. 1, pp. 1-11, 1898.
- [108] R. Klockenkämper und A. von Bohlen, *Total-reflection X-ray fluorescence analysis and related methods*, 2. Hrsg., Hoboken, NJ, 2015.
- [109] D. Skoog, S. Crouch und F. Holler, *Instrumentelle Analytik. Grundlagen, Geräte, Anwendungen*, 6. Hrsg., Berlin u.a.: Springer, 2013.
- [110] K. C. (Hrsg.), *Instrumentelle Analytische Chemie*, Heidelberg: Springer, 2001.
- [111] P. Hahn-Weinheimer, A. Hirner und K. Weber-Diefenbach, *Grundlagen und praktische Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)*, 1. Hrsg., Braunschweig, 1984.

- [112] H. Naumer und W. H. (. (Hrsg.), *Untersuchungsmethoden in der Chemie: Einführung in die moderne Analytik*, 3. Hrsg., H. Naumer und W. Heller, Hrsg., Stuttgart u.a., 1997.
- [113] P. Wobrauschek und H. Aiginger, „Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse,“ *X-Ray Spectrometry*, Nr. 8, pp. 57-62, 1979.
- [114] R. Klockenkämper, „Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse,“ in *Analytiker Taschenbuch. Band 10*, Berlin, 1991, pp. 111-152.
- [115] D. Chang, D. Lasley, I. Das, M. Mendonca und J. Dynlacht, „Interactions of Electromagnetic Radiation with Matter,“ in *Basic Radiotherapy Physics and Biology*, New York, Springer Science+Business Media, 2014, pp. 35-41.
- [116] K. Abdullah, *Fundamentals in nuclear physics*, Duhok, 2014.
- [117] NIST. National Institute of Standards and Technology, „Planck constant,“ 2014. [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?h>. [Zugriff am 06. März 2019].
- [118] S. Kiehlmann, „Charakteristische Strahlung,“ 04. August 2010. [Online]. Available: <https://lp.uni-goettingen.de/get/pdf/6634>. [Zugriff am 07. März 2019].
- [119] H. Hug, *Instrumentelle Analytik. Theorie und Praxis*, 2 Hrsg., Haan-Gruiten: Europa-Lehrmittel, 2011.
- [120] Bruker AXS Microanalysis GmbH, *S2 Picofox™. Nutzerhandbuch*, Berlin, 2007.
- [121] W. Bragg und W. Bragg, „The reflection of X-rays by crystals,“ *Proc. R. Soc. Lond. A*, Bd. 88, Nr. 605, pp. 428-438, 1913.
- [122] A. Iida und Y. Gohshi, „Total-reflection X-ray fluorescence analysis using monochromatic beams,“ *Jpn J Appl Phys*, Bd. 23, Nr. 1, pp. 1543-1544, 1984.

- [123] P. Lechner, C. Fiorini, R. Hartmann, J. Kemmer, N. Krause, P. Leutenegger, A. Longoni, H. Soltau, D. Stötter, R. Stötter, L. Strüder und U. Weber, „Silicon drift detectors for high count rate X-ray spectroscopy at room temperature,“ *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, Nr. 458, pp. 281-287, 2001.
- [124] Y. Yoneda und T. Horiuchi, „Optical flats for use in X-ray spectrochemical microanalysis,“ *Rev. Sci. Instr.*, Nr. 42, pp. 1069-1070, 1971.
- [125] H. Aiginger und P. Wobrauschek, „A method for quantitative X-ray fluorescence analysis in the nanogram region,“ *Nucl Instrum Methods*, Bd. 114, Nr. 1, pp. 157-158, 1974.
- [126] P. Wobrauschek und H. Aiginger, „Total-Reflection X-ray fluorescence spectrometric determination of elements in nanogram amounts,“ *Anal Chem*, Bd. 47, Nr. 6, pp. 852-855, 1975.
- [127] U. Fittschen, S. Hauschild, M. Amberger, G. Lammel, C. Strelt, S. Förster, P. Wobrauschek, C. Jokubonis, G. Pepponi, G. Falkenberg und J. Broekaert, „A new technique for the deposition of standard solutions in total reflection X-ray fluorescence spectrometry (TXRF) using pico-droplets generated by inkjet printers and its applicability for aerosol analysis with SR-TXRF,“ *Spectrochim. Acta Part B*, Bd. 61, pp. 1098-1104, 2006.
- [128] U. Fittschen und G. Havarilla, „Picoliter droplet deposition using a prototype picoliter pipette: control parameters and application in micro X-ray fluorescence,“ *Anal. Chem.*, Bd. 82, Nr. 1, pp. 297-306, 2010.
- [129] C. Sparks, U. Fittschen und G. Havarilla, „Picoliter solution desposition for total reflection X-ray fluorescence analysis of semiconductor samples,“ *Spectrochim. Acta Part B*, Bd. 65, Nr. 9-10, pp. 805-811, 2010.
- [130] Bruker AXS Microanalysis GmbH, Spectra 5.1. Nutzerhandbuch. Steuer- und Auswertungssoftware für ARTAX, S2 Picofox und CrysoTAX, Berlin, 2006.

- [131] V. Solé, E. Papillon, M. Cotte, P. Walter und J. Susini, „A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra,“ *Spectrochim. Acta Part B*, Bd. 62, Nr. 1, pp. 63-68, 2007.
- [132] W. Funk, V. Dammann und G. Donnevert, Qualitätssicherung in der analytischen Chemie. Anwendung in der Umwelt-, Lebensmittel- und Werkstoffanalytik, Biotechnologie und Medizintechnik, 2. Hrsg., Weinheim, 2005.
- [133] D. C. Harris, Lehrbuch der Quantitativen Analyse, 8. Hrsg., G. Werner und T. Werner, Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer, 2014.
- [134] G. Wagner und (Hrsg.), Einführung in die Archäometrie, Berlin u.a.: Springer, 2007.
- [135] U. Fittschen und G. Falkenberg, „Trends in environmental science using microscopic X-ray fluorescence,“ *Spectrochimica Acta Part B*, Bd. 66, pp. 567-580, 2011.
- [136] U. Boesenberg, M. Falk, C. Ryan, R. Kirkham, M. Menzel, J. Janek, M. Fröba, G. Falkenberg und U. Fittschen, „Correlation between Chemical and Morphological Heterogeneities in LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Spinel Composite Electrodes for Lithium-Ion Batteries Determined by Micro-X-ray Fluorescence Analysis,“ *Chemistry of Materials*, Nr. 27, pp. 2525-2531, 6 März 2015.
- [137] XOS, „Micro X-ray Fluorescence (μXRF),“ o.J.. [Online]. Available: <https://www.xos.com/Micro-XRF>. [Zugriff am 08. März 2019].
- [138] U. Fittschen, H.-H. Kunz, R. Höhner, I. Tyssebotn und A. Fittschen, „A new micro X-ray fluorescence spectrometer for in vivo elemental analysis in plants: Micro-XRF WSU,“ *X-Ray Spectrometry*, Bd. 46, Nr. 5, pp. 374-381, 2017.
- [139] S. Bueble, „Ein detailliertes Bild der chemischen Zusammensetzung,“ *Nachrichten aus der Chemie*, Bd. 54, Nr. 10, pp. 1005-1007, 2006.

- [140] M. Otto, Analytische Chemie, 4 Hrsg., Weinheim, 2014.
- [141] J. Göske, H. Pöllmann und R. Wenda, „Ettringit- und Thaumasitreiben in Betonwerkstoffen,“ *Beton- und Stahlbetonbau*, Bd. 102, Nr. 5, pp. 321-329, 2007.
- [142] R. Petschick, „Röntgendiffraktometrie in der Sedimentologie (K5),“ *SEDIMENT. Schriftenr Dtsch Geol Ges*, Bd. 18, pp. 99-118, 2002.
- [143] E. Wawra, H. Dolznig und E. Müllner, Chemie erleben. Anorganische, organische und analytische Chemie, 2. Hrsg., Wien: utb, 2010.
- [144] J. Lambert, S. Gronert, H. Shurvell und D. Lightner, Spektroskopie. Strukturaufklärung in der Organischen Chemie, 2., aktualisierte Auflage Hrsg., München: pearson, 2012.
- [145] J. Thomas und T. Gemming, Analytische Transmissionselektronenmikroskopie. Eine Einführung für den Praktiker, Wien, 2013.
- [146] R. Gruehn und W. Mertin, „Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie - eine noch junge Untersuchungsmethode der Festkörperchemie,“ *Angewandte Chemie*, Bd. 92, Nr. 7, pp. 531-546, 1980.
- [147] S. Straskraba, Transmissionselektronenmikroskopie von Nanomaterialien sowie Untersuchungen zu deren Wirkung auf Mikroalgen, Frankfurt am Main, 2019.
- [148] P. Lee und D. Meisel, „Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols,“ *J. Phys. Chem.*, Nr. 86, pp. 3391-3395, 1982.
- [149] S. Solomon, M. Bahadory, A. Jeyarajasingam, S. Rutkowsky und C. Boritz, „Synthesis and Study of Silver Nanoparticles,“ *Journal of Chemical Education*, Nr. 84 (2), pp. 322-325, 2007.
- [150] J. Polte, X. Tuaeov, M. Wuithschick, A. Fischer, A. Thuenemann, K. Rademann, R. Kraehnert und F. Emmerling, „Formation Mechanism of Colloidal Silver

- Nanoparticles: Analogies and Differences to the Growth of Gold Nanoparticles,“ *ACS Nano*, Bd. 6, Nr. 7, pp. 5791-5802, 2012.
- [151] F. Poggialini, B. Campanella, S. Gianarelli, E. Grifoni, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, S. Pagnotta, A. Safi und V. Palleschi, „Green-synthetized silver nanoparticles for Nanoparticle-Enhanced Laser Induced Breakdown Spectroscopy (NELIBS) using a mobile instrument,“ *Spectrochimica Acta Part B*, Bd. 141, pp. 53-58, 2018.
- [152] K. Schwarz, „Die Überführungszahl und Wertigkeit des Silbers im flüssigen Silberamalgam,“ *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, Bd. 66, Nr. 1, pp. 218-221, 1935.
- [153] M. Levlín, E. Ikävalko und T. Laitinen, „Adsorption of mercury on gold and silver surfaces,“ *Fresenius J Anal Chem*, Nr. 365, pp. 577-586, 1999.
- [154] A. El Badawy, T. Luxton, B. Silva, K. Scheckel, M. Suidan und T. Tolaymat, „Impact of Environmental Conditions (pH, Ionic Strenght, and Electrolyte Type) on the Surface Charge and Aggregation of Silver Nanoparticles Supensions,“ *Environmental Science and Technology*, Bd. 44, pp. 1260-1266, 2010.
- [155] J. Jiang, G. Oberdörster und P. Biswas, „Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies,“ *Journal of Nanoparticle Research*, Bd. 11, Nr. 1, pp. 77-89, 2009.
- [156] M. Ócwieja, Z. Adameczyk, M. Morga und K. Kubiak, „Silver particle monolayers - Formation, stability, applications,“ *Advances in Colloid and Interface Science*, Bd. 222, pp. 530-563, 2015.
- [157] IFA - Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, „Gestis Stoffdatenbank - Stichpunkt Diboran,“ 20 Februar 2018. [Online]. Available:

http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu. [Zugriff am 20 Februar 2018].

- [158] N. Pacioni, C. Borsarelli, V. Rey und A. Veglia, „Synthetic Routes for the Preparation of Silver Nanoparticles. A Mechanistic Perspective,“ in *Silver Nanoparticle Applications. In the Fabrication and Design of Medical and Biosensing Devices*, Springer Chem, 2015, pp. 13-46.
- [159] X.-F. Zhang, Z.-G.-. Liu, W. Shen und S. Gurunathan, „Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches,“ *International Journal of Molecular Sciences*, p. 1534, 2016.
- [160] S. Agnihotri, S. Mukherji und S. Mukherji, „Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5-100 nm using same protocol and their antibacterial efficacy,“ *RSC Advances*, Nr. 4, pp. 3974-3983, 2014.
- [161] L. H. M. K. J. K.-O. J. P. T. P. N. Oehl, „Critical size for the β -to α -transformation in tin nanoparticles after lithium insertion and extraction,“ *CrystEngComm*, Bd. 17, pp. 3695-3700, 2015.
- [162] S. Böttger, J. Kolny-Olesiak und U. Fittschen, „A comparison of different nanoscopic silver species with respect to their capacity to bind mercury from the gas phase using total reflection X-ray fluorescence,“ *Spectrochimica Acta Part B*, 170, 105903, 2020.
- [163] Ivoclar Vivadent GmbH, „Sicherheitsdatenblatt gemäß 1907/2006/EG, Artikel 31, Amalcap Plus (Liquid),“ 13. Juli 2015. [Online]. Available: <http://www.ivoclarvivadent.at/zoolu-website/media/document/1027/Amalcap+Plus>. [Zugriff am 09. Januar 2019].
- [164] G. Wellenreuther, U. Fittschen, M. Achard, A. Faust, X. Kreplin und M. Meyer-Klaucke, „Optimizing total reflection X-ray fluorescence for direct trace element quantification in proteins I: Influence of sample homogeneity and reflector type,“

- Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Bd. 63, Nr. 12, pp. 1461-1468, 2008.
- [165] M. Menzel und U. Fittschen, „Total reflection X-ray fluorescence analysis of airborne silver nanoparticles from fabrics,“ *Anal. Chem.*, Nr. 86, pp. 3053-3059, 2014.
- [166] R. Desai, V. Mankad, S. Gupta und P. Jha, „Size Distribution of Silver Nanoparticles: UV-Visible Spectroscopic Assessment,“ *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, Nr. 4, pp. 30-34, 2012.
- [167] U. Fittschen, A. Guilherme, S. Böttger, D. Rosenberg, M. Menzel, W. Jansen, M. Busker, Z. Gotlib, M. Radtke, H. Riesemeier, P. Wobrauschek und C. Strelt, „A setup for synchrotron-radiation-induced total reflection X-ray fluorescence and X-ray absorption near-edge structure recently commissioned at BESSY II BAMline,“ *J. Synchrotron Rad.*, Nr. 23, pp. 820-824, 2016.
- [168] Bruker Nano GmbH, „Bruker Nano GmbH,“ 11 Dezember 2018. [Online]. Available: https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/TXRF/Brochures/bro_S4_TStar_en_8p_rev1_2_lores.pdf. [Zugriff am 11 Dezember 2018].
- [169] o.A., „Wikiwand,“ Wikiwand, [Online]. Available: <http://www.wikiwand.com/de/Impaktor>. [Zugriff am 25. Februar 2019].
- [170] Lawrence Berkeley National Laboratory, „X-RAY DATA BOOKLET. Center for X-ray Optics and Advanced Light Source,“ 2001. [Online]. Available: <http://xdb.lbl.gov/xdb.pdf>. [Zugriff am 05. März 2019].
- [171] P. Jany, J. Sträub und E. Reile, „Messung der Temperaturleitfähigkeit reiner Fluide und binärer Gemische mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung,“ *Wärme- und Stoffübertragung*, Bd. 18, Nr. 2, pp. 99-108, 1984.

16 Anhang

16.1 Weitere Tabellen

Tab. 20: TRFA Ergebnisse von ungewaschenen und gewaschenen AgNPs und deren Aufnahme von Quecksilber im Vergleich

	#	Absolut Ag (in ng)	Mittelwert	Standardabweichung	Standardabweichung in Prozent	Absolut Hg (in ng)	Mittelwert	Standardabweichung	Standardabweichung
Ungewaschene	52	607,642	669,6258	74,9893061	11%	0,597	0,5354	0,130108801	24%
	53	668,396				0,664			
	54	741,217				0,443			
	55	583,310				0,617			
	56	747,564				0,356			
Gewaschene	57	555,992	450,6722	86,6580379	19%	8,773	6,0396	2,521044783	42%
	58	465,114				7,275			
	59	502,017				7,297			
	60	392,162				2,656			
	61	338,076				4,197			
						ohne #60	6,8855	1,924554581	28%

16.2 Publikationsliste

Veröffentlichungen Sebastian Böttger (Stand: 17.02.2021)

1. Beiträge in Zeitschriften

- BÖTTGER, S.; KOLNY-OLESIK, J.; FITTSCHEN, U.E.A. (2020): A comparison of different nanoscopic silver species with respect to their capacity to bind mercury from the gas-phase using total reflection X-ray fluorescence. In: *Spectrochimica Acta Part B* 170, 105903.
- ROSENBERG, D.; RAUTENSTRAUCH, H.; PÖHLS, C.; BÖTTGER, S.; BUSKER, M.; FITTSCHEN, U.; JANSEN, W. (2018): Nochmal Zitronenbatterie – eine Klärung. In: *CHEMKON* (8/25), 343-349.
- BÖTTGER, S.; TYSSEBOTN, I.M.B.; JANSEN, W.; FITTSCHEN, U.E.A. (2018): Evaluating internal Standards for the Determination of gas phase mercury using silver nanoparticle assisted total reflection X-ray fluorescence. In: *Spectrochimica Acta Part B* 147, 93-99.
- BÖTTGER, S.; FITTSCHEN, U. (2018): Determination of gas phase mercury. In: *La Chimica e l'Industria* 5 (2) marzo, 17-18.
- BÖTTGER, S. (2017): 253rd ACS-Tagung in San Francisco. In: *Mitteilungsblatt der Fachgruppe Analytische Chemie der GDCh*, 2, 26.
- FITTSCHEN, U.; GUILHERME, A.; BÖTTGER, S.; ROSENBERG, D.; MENZEL, M.; JANSEN, W.; BUSKER, M.; GOTLIB, Z.; RADTKE, M.; RIESEMEIER, H.; WOBRAUSCHEK, P.; STRELI C. (2016): A setup for synchrotron-radiation-induced total reflection X-ray fluorescence and X-ray absorption near-edge structure recently commissioned at BESSY II BAMline. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 23, 820-824.
- BUSKER, M.; ROSENBERG D.; BÖTTGER, S.; PÖHLS, C.; FITTSCHEN, U.; JANSEN, W. (2016): Metalle und Säuren – eine historisch-problemorientierte Unterrichtseinheit. In: *Praxis der Naturwissenschaften – Chemie in der Schule* (5/65), 8-13.

2. Beiträge in Tagungsbänden

- BÖTTGER, S.; FITTSCHEN, U. (2019): Determination of Gas-Phase Mercury Using TXRF. – In: QUERALT, I.; MARGUÍ, E.; HIDALGO, M. (Hrsg.): 17th International Conference on Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis and Related Methods. Program and Book of abstracts. Girona, 29.
- BÖTTGER, S.; ROSENBERG, D.; RAUTENSTRAUCH, H.; PÖHLS, C.; BUSKER, M.; FITTSCHEN, U.; JANSEN, W. (2018): Nochmal Zitronenbatterie – eine Klärung. – In: Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V. (Hrsg.): 35. Fortbildungs- und Vortragstagung der Fachgruppe Chemieunterricht. Chemie ist nachhaltig! Kurzreferate. Frankfurt a.M., 101.
- BÖTTGER, S.; FITTSCHEN, U. (2017): Determination of gas phase mercury. - In: ZACCO, A. (Hrsg.): 17th International Conference on Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis and Related Methods. Program and Book of abstracts. Brescia, 7.
- BÖTTGER, S.; DAMBECK, L.; KASTNER, P.; JANSEN, W.; FITTSCHEN, U. (2017): Determination of gas phase mercury – Experiments of saturation, determination and storage life. - In: Zacco, A. (Hrsg.): 17th International Conference on Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis and Related Methods. Programm and Book of abstracts. Brescia, 93.
- BÖTTGER, S.; PIPKE, C.; ROSENBERG, D.; JANSEN, W.; FITTSCHEN, U. (2017): Determination of gas phase mercury – Evaluation of internal Standardization and external Calibration. - In: Zacco, A. (Hrsg.): 17th International Conference on Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis and Related Methods. Programm and Book of abstracts. Brescia, 94.
- ROSENBERG, D.; BÖTTGER, S.; JANSEN, W.; BUSKER, M. (2016): Organic *Redox-Flow-Batteries*: An Innovation in the Field of Education for Sustainable Development for Education Curricula. In: Conference proceedings. New Perspectives In Science Education, 52-56.

3. Konferenzbeiträge (Hauptvortragende mit * gekennzeichnet)

- BÖTTGER, S.*; FITTSCHEN, U. (2019): *Determination of Gas Phase Mercury using TXRF*, Vortrag auf der 18th International Conference on Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis and Related Methods, Girona, Spanien (25.06-28.06. 2019), (ausgezeichnet mit dem “Special mention Award”).

- Böttger, S.*; Fittschen, U. (2019): *Bestimmung von Quecksilber in der Gasphase mit Silbernanopartikel unterstützter TRFA*, Vortrag auf der ANAKON 2019, Münster, Deutschland (25.03.-28.03. 2019).
- BÖTTGER, S.*; ROSENBERG, D.; RAUTENSTRAUCH, H.; PÖHLS, C.; BUSKER, M.; FITTSCHEN, U.; JANSEN, W. (2018): *Nochmal Zitronenbatterie – eine Klärung*, Poster auf der GDCh-Jahrestagung der Fachgruppe Chemieunterricht, Karlsruhe, Deutschland (13.09.-15.09. 2018) (**Auswahl zum Spitzenposter**).
- BÖTTGER, S.; FITTSCHEN, U.* (2018): *Determination of Gas-Phase Mercury Using TXRF*, Vortrag auf der 67th Annual Conference on Applications of X-ray Analysis, Westminster, Colorado, USA (06.08.-10.08. 2018, **auf Einladung**).
- Böttger, S.* (2018): *Bestimmung von Quecksilber in der Gasphase mit Silbernanopartikel unterstützter TRFA*, Vortrag GDCh-Kolloquium an der TU Clausthal, (19.07. 2018, **auf Einladung**).
- BÖTTGER, S.*; FITTSCHEN, U. (2017). *Determination of gas phase mercury*, Vortrag auf der 17th International Conference on Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis and Related Methods, Brescia, Italien (19.-22.09. 2017), (**Bestor Vortrag “Best Oral Contribution Award”**).
- BÖTTGER, S.*; DAMBECK, L; KASTNER, P.; BUSKER, M.; JANSEN, W.; FITTSCHEN, U. (2017). *Determination of gas phase mercury – Experiments of saturation, determination and storage life*, Poster auf der 17th International Conference on Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis and Related Methods, Brescia, Italien (19.-22.09. 2017).
- BÖTTGER, S.*; PIPKE, C.; ROSENBERG, D.; BUSKER, M.; JANSEN, W.; FITTSCHEN, U. (2017). *Determination of gas phase mercury – Evaluation of internal Standardization and external Calibration*, Poster auf der 17th International Conference on Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis and Related Methods, Brescia, Italien (19.-22.09. 2017).
- BÖTTGER, S.*; ROSENBERG, D.; JANSEN, W.; TYSSEBOTN, I.M.B.; FITTSCHEN, U. (2017). *Der Nachweis von Quecksilber in der Luft mittels der TRFA*, Poster auf dem GDCh Wissenschaftsforum – Fachbereich Analytik, Berlin, Deutschland (10.-14.09.2017).
- BÖTTGER, S.*; ROSENBERG, D.; BUSKER, M.; JANSEN, W.; TYSSEBOTN, I.M.B.; FITTSCHEN, U.E.A. (2017). *Determination of gas-phase mercury using Ag-*

nanoparticles assisted TXRF, Poster auf der 66th Annual Conference on Applications of X-ray Analysis, Big Sky, Montana, USA, (31.07.-04.08.2017).

- BÖTTGER, S.*; ROSENBERG, D.; BUSKER, M.; JANSEN, W.; FITTSCHEN, U. (2017). *Determination of gas phase mercury using silver-nanoparticle assisted TXRF*, Poster auf der 16th International Conference on Chemistry and Environment (ICCE), Oslo, Norwegen (18.06.-22.06.2017).
- BÖTTGER, S.; ROSENBERG, D.; BUSKER, M.; JANSEN, W.; FITTSCHEN, U. (2017). *Determination of airborne mercury using Ag-nanoparticles assisted TXRF*, Poster auf der 253rd Tagung der American Chemical Society, San Francisco, USA (02.04.-06.04.2017).
- BÖTTGER, S.*; ROSENBERG, D.; JANSEN, W.; BUSKER, M. (2016). *Organic Redox-Flow-Batteries: An Innovation in the Field of Education for Sustainable Development for Education Curricula*, Poster auf der Tagung New Perspectives in Science Education – 5th edition, Florenz, Italien (17.03.-18-03.2016).
- BÖTTGER, S.*; ROSENBERG, D.; GOTLIB, Z.; MENZEL, M.; JANSEN, W.; BUSKER, M.; RADTKE, M.; GUILHERME, A.; RIESEMEIER, H.; WOBRAUSCHEK, P.; STRELI, C.; FITTSCHEN, U. (2015). *Synchrotron-TRFA-Aufbau neu an der BAMline (BESSY/Berlin)*, Poster auf dem GDCh Wissenschaftsforum – Fachbereich Analytik, Dresden, Deutschland (30.08.-02.09.2015).
- GOTLIB, Z.*; BÖTTGER, S.; ROSENBERG, D.; MENZEL, M.; JANSEN, W.; BUSKER, M.; GUILHERME, A.; RADTKE, M.; REINHOLZ, U.; RIESEMEIER, H.; WOBRAUSCHEK, P.; STRELI, C.; FITTSCHEN, U. (2015). *Setup and Characterization of Synchrotron Radiation Induced TXRF-XANES at BESSY II BAMLine*. Poster auf der 64th Annual Denver X-Ray Conference – and – 16th International Conference on Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis & Related Methods – TXRF 2015, Denver, USA, (03.08.-07.08.2015), (**Posterpreis „Best TXRF Poster“**).