

# Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades Diplom-Ingenieur (Dipl.-Ing./DI) der  
Studienrichtung „Industrieller Umweltschutz und Verfahrenstechnik“ an der  
Montanuniversität Leoben.

# Darstellung eines fluoreszierenden Chemosensors für Quecksilberbestimmungen

erstellt an der

**Montanuniversität Leoben**

**Vorgelegt von:**

Bianca Sinitsch

0735110

**Betreuer:**

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christian Weiß (VTIU)

DI. Alexia Aldrian (AVAW)

Leoben, 10.03.2015

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

## **AFFIDAVIT**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

## **DANKSAGUNG**

Die Masterarbeit wurde für die Lehrstühle Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft und Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes der Montanuniversität Leoben angefertigt. Zunächst möchte ich mich bei Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christian Weiß und bei DI. Alexia Aldrian bedanken, die mir als Masterarbeits-Betreuer nicht nur stets neue Inputs gaben, sondern mir auch die für das Verfassen meiner Masterarbeit nötige Unterstützung zukommen liesen.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Umwelt- und Prozessanalytischen Labors des Lehrstuhles Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft für die Hilfsbereitschaft, Mithilfe und Zusammenarbeit bedanken.

Hr. Univ.-Prof. Dr. phil. Johann Raith vom Lehrstuhl Rohstoffmineralogie und Fr. Ass. Prof. Dr. Tanja Lube vom Institut für Struktur- und Funktionskeramik danke ich für die Bereitstellung der UV-Lampen.

Einen ganz besonderen Dank richte ich an meine gesamte Familie, besonders möchte ich dabei meine Eltern und Großeltern hervorheben, die es mir ermöglicht haben das Studium zu absolvieren. Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei meinem Freund, der mir stets Mut zugesprochen hat und mich jederzeit emotionalen Rückhalt gegeben hat.

## **Kurzfassung**

### **Darstellung eines fluoreszierenden Chemosensors für Quecksilberbestimmungen**

Kontaminationen durch Schwermetallverbindungen stellen eine ernste Gefahr für die Umwelt und der menschlichen Gesundheit dar. Daher wird versucht, besonders die industrielle Verwendung von Quecksilber durch andere Substanzen zu substituieren und die Grenzwerte hinsichtlich Quecksilberemissionen weltweit zu minimieren. Folge dessen steigt der Bedarf an einfach zu realisierenden qualitativen Analyse-Möglichkeiten für Hg-Ionen in wässrigen Medien und für ein Monitoring im Spurenbereich. Somit besteht ein Interesse an fluoreszierenden, selektiv arbeitenden Quecksilber-Chemosensoren, die für Überprüfung und Optimierung umwelttechnischer Maßnahmen im industriellen, gewerblichen und kommunalen Umfeld eingesetzt werden können. Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde ein Rhodamin-basierter Chemosensor der hoch empfindlich gegenüber Quecksilberverbindungen ist synthetisiert und charakterisiert. Die Umsetzung erfolgte durch eine 2-Schrittsynthese. Das affine Verhalten von Quecksilber zum Schwefel wird bei der Komplexbildungsreaktion ausgenutzt. Dabei bildet der Chemosensor ein 1,3,4-Oxadiazol aus und erhält eine fluoreszierende Eigenschaft die proportional zu der in der Probe vorhandenen Quecksilberkonzentration ist. Durch Dünnschichtchromatographie, UV-Detektion und Detektion mittels Tauchlösungen konnte der Quecksilber-Chemosensor identifiziert und charakterisiert werden.

## **Abstract**

### **Chemical Synthesis of a fluorescent chemosensor for the detection of mercury (II)-ions**

Contamination by heavy metal compounds poses a risk to the environment and the human health. Among others, the industrial use of mercury is more and more limited and the corresponding emission limits of mercury are intensified. A rising interest exists on simple analytic procedures capable of detecting low concentrated mercury in aqueous media. Also the interest in mercury online monitoring systems increases. Mercury selective, fluorescent chemosensors provide a flexible tool for a broad range of industrial and environmental monitoring demands. This thesis investigates a highly sensitive rhodamine-based mercury chemosensor which is synthesized by a 2-step chemical conversion. The complexation exploits the high affinity of Hg(2+) to sulfur. The chemosensor forms a 1,3,4-oxadiazole and obtains fluorescent properties which are proportional to the mercury concentration in the assay. The product characterization and identification was carried out by thin layer chromatography experiments, UV detection and detection by dip solutions.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>3</b>
1.1 Problemstellung .....	4
1.2 Zielsetzung .....	4
<b>2 QUECKSILBER UND SEINE EIGENSCHAFTEN .....</b>	<b>5</b>
2.1 Natürliche und anthropogene Quellen von Quecksilber .....	5
2.2 Lagerstätten und Gewinnung von Quecksilber .....	8
2.3 Physikalische und chemische Eigenschaften .....	10
2.4 Toxizität auf Mensch, Flora und Fauna .....	12
<b>3 GESETZLICHE BESTIMMUNGEN BEZÜGLICH QUECKSILBER .....</b>	<b>14</b>
3.1 EU-Richtlinien und Verordnungen .....	14
<b>4 CHEMODOSIMETER FÜR PHOTOMETRISCHE HG-BESTIMMUNGEN .....</b>	<b>17</b>
4.1 Allgemeines .....	17
4.2 Hg-Chemosensor auf Basis einer Quadratsäure .....	20
4.3 Hg-Chemosensor auf Basis eines Fluorescein-Derivats .....	22
4.4 Hg-Chemosensor basierend auf einem TREN-Rhodamin-Derivat .....	22
4.5 Rhodamin 6G-basierender Hg-Chemosimeter mit gekoppeltem Lawesson-Reagenz .....	24
4.6 Rhodamin 6G-basierter Hg-Chemosensor mit gekoppeltem Edman-Reagenz .....	26
4.7 Vergleichende Gegenüberstellung der recherchierten Chemosensoren .....	28
<b>5 EXPERIMENTELLER TEIL- DOKUMENTATION DES SYNTHESWEGES .....</b>	<b>32</b>
5.1 Einwaage für Syntheseschritt 1 .....	35
5.2 Siedevorgang .....	36
5.3 Säulenchromatographie zum Syntheseschritt 1 .....	38
5.4 Vakuumdestillation .....	39
5.5 Einwaage für Syntheseschritt 2 .....	40
5.6 Rührvorgang .....	40
5.7 Säulenchromatographie zum Syntheseschritt 2 .....	41
<b>6 ERGEBNISSE / DISKUSSION .....</b>	<b>44</b>
6.1 Produktcharakterisierung des Synthesezwischenprodukts .....	44
6.1.1 Berechnung der Synthesezwischenproduktausbeute .....	46

---

6.2	Produktcharakterisierung des Syntheseprodukts.....	46
6.3	Darstellung der Massenermittlung .....	52
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>53</b>
<b>8</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>54</b>
<b>9</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....</b>	<b>58</b>
	<b>ANHANG.....</b>	<b>I</b>

---

# 1 Einleitung

Schwermetallkontaminationen stellen eine sehr ernstzunehmende Gefahr für die menschliche Gesundheit, Flora und Fauna dar. Quecksilberbelastungen sind weit verbreitet, circa 10 % der weltweiten Quecksilberemissionen stammen aus natürlichen Quellen, wie beispielsweise aus Waldbränden oder ozeanischen Emissionen. Anthropogene Hg-Quellen beteiligen sich mit 30 % und 60% nimmt nach [1] das re-emittierte Hg bezogen auf die Gesamtmenge an Quecksilberemissionen in der Atmosphäre pro Jahr ein. Unter re-emittierte Quecksilberemissionen versteht man jene Emissionen die wiederholt emittiert werden. Bekannte Vertreter von anthropogenen Quecksilberquellen sind die Kohleverbrennung, der Bergbau, die Zementindustrie und die Chlor-Alkali Branche. Wird anorganisches Quecksilber in die Meeresumwelt gebracht, transformieren Bakterien das anorganische Quecksilber zu Methylquecksilber, das sich in den Organismen anreichert und so in die Nahrungskette (Speisefische) aufgenommen wird. Methylquecksilber wirkt neurotoxisch, über die Blut-Hirnschranke dringt das organische Quecksilber in das Zentralnervensystem ein. Lähmung und psychische Erkrankungen sind chronische Symptome für die Vergiftung durch organische Quecksilberverbindungen (auch Minamata Krankheit genannt). Folge dessen ist weltweit das Interesse, Quecksilber zu substituieren und Quecksilberemissionen zu senken sehr groß. Nach [2] ist die USA hinsichtlich verschärfter Grenzwerte für Quecksilber Ausstoß als Antrieb für den gesamten europäischen Raum zu sehen. Die EPA (United States Environmental Protection Agency) regelte im Mercury and Air Toxics Standards (MATS) strenge Quecksilberemissionsgrenzwerte für Großfeuerungsanlagen fest. Aus dem Vergleich (siehe Tabelle 1). Einen einheitlichen europäischen Grenzwert diesbezüglich gibt es nicht. Sollte eine Grenzwertverschärfung für den europäischen Raum nach amerikanischem Vorbild durchgeführt werden, so werden Bestimmungsverfahren die fähig sind Quecksilberspuren im ppm-Bereich zu identifizieren, immer wichtiger. Anlässlich der toxischen Wirkung von Quecksilberexpositionen und der niedrigen Grenzwertfestlegung der USA, hat die Entwicklung von Instrumenten, die sich mit der selektiven Erfassung von Hg(II) beschäftigen, an Bedeutung gewonnen. Diese Instrumente oder auch Chemosensoren sind meist auf ein Farbstoff-Derivat aufgebaut. Durch eine spezielle Reaktion reagiert das Chemosensor-Molekül mit dem Ziel-Ion (Hg(II)) und bildet einen kolorimetrischen fluoreszierenden Komplex. Durch die Fluoreszenz-Änderung ist eine UV/VIS Detektion möglich und es kann auf die, im wässrigen Milieu, enthaltene Quecksilberkonzentration rückgeschlossen werden.

Tabelle 1: Hg-Grenzwertvergleich

Grenzwert gemäß	[3]	[4]
Quecksilber und seine Verbindungen	1,4 - 4,1 $\mu\text{g Hg/m}^3$ bezogen auf den Monatsmittelwert und bestehende Kohlekraftwerke	30 $\mu\text{g Hg/m}^3$ bezogen auf den Tagesmittelwert

## 1.1 Problemstellung

Sobald Braun- und/oder Steinkohle in einem Kohlekraftwerk verbrannt wird, setzt sich das darin enthaltene Quecksilber frei. Durch eine Quecksilber Freisetzung kann es gegeben falls bis zur Anreicherung in der Nahrungsmittelkette kommen. Betrachtet man die gesamten Kohlekraftwerke im deutschen Raum, so wurden im Jahr 2014 rund 5,2 Tonnen Quecksilber ausgestoßen. Um die Hg-Emissionen in den US-Bundesstaaten zu minimieren, wurden laut [3] durch die amerikanische Umweltbehörde verschärfte Quecksilber-Emissionsgrenzwerte für bereits existierende Steinkohlekraftwerke und Braunkohlekraftwerke festgelegt. Betreiber von Steinkohlekraftwerke dürfen in den US nicht mehr als  $1,4 \mu\text{g Hg/m}^3$  emittieren. Für Braunkohlekraftwerke ist ein Emissionsgrenzwert von  $4,1 \mu\text{g Hg/m}^3$  einzuhalten. Beide Grenzwerte beziehen sich auf das Monatsmittel. Als Vergleich kann hier der deutsche Grenzwert für Quecksilberemissionen von  $30 \mu\text{g Hg/m}^3$  Tagesmittel herangezogen werden. Europaweit wurde bisher kein einheitlicher Grenzwert für Quecksilberemissionen festgelegt. Angedacht wird, dass mit den Erfahrungen aus den USA und den dafür geeigneten Techniken in dem neuen BVT-Merkblatt (beste verfügbare Technik) für Großfeuerungsanlagen europaweite verschärfte Grenzwerte bezüglich des Quecksilberausstoßes eingeführt werden. Hinzuzufügen ist, dass diese voraussichtlich erst mit 2025 geltend gemacht werden können, da der Stand der Technik alle 10 Jahre neu bestimmt wird. Werden ähnliche Grenzwerte für Quecksilberemissionen, wie in den USA, auch für den europäischen Raum übernommen, so wird es zunehmend wichtig, Quecksilber-Bestimmungsverfahren zu entwickeln die Quecksilberspuren im ppm Bereich einfach identifizieren können. Demzufolge wurde in der vorliegenden Masterarbeit nach einem fluoreszierenden Quecksilber- Chemosensoren gesucht, der in weiterer Folge synthetisch hergestellt und charakterisiert wurde. Zusätzlich wurde angedacht, dass der Chemosensor auch in Fließinjektionsanalysen eingesetzt werden kann, sodass der Entwicklung einer automatisierten Quecksilber-Onlinemessung prinzipiell nichts im Wege steht.

## 1.2 Zielsetzung

Durch die Toxizität des Quecksilbers und dessen neurotoxischen Auswirkungen und/oder Gefahren auf die menschliche Gesundheit, wächst die Nachfrage nach selektiv arbeitenden Quecksilber-Chemosensoren, die für Hg-Bestimmungen im industriellen Umfeld eingesetzt werden können. Aus diesem Grund, sollten im Rahmen dieser vorliegenden Arbeit theoretische Grundlagen, ausgehend von Quecksilber und dessen Eigenschaften, gesetzliche Bestimmungen für Quecksilber und die Toxizität von Hg beschrieben werden. Weiterst sollte eine Recherche über mögliche selektive und sensible Chemodosimeter, die für eine Quecksilberbestimmung in wässrigen Medien verwendet werden können, gemacht werden. Eine Variante sollte ausgewählt und dargestellt werden. Der Hg-Chemosensor soll definierte Kriterien und Anforderungen erfüllen. Weiterführend soll umgehend von diesem ausgewählten Chemosensor ein standortnahes Hg-Monitoring entwickelt werden.

## 2 Quecksilber und seine Eigenschaften

Quecksilber und seine Verbindungen haben in der Geschichte von diversen Kulturen lange Tradition. Das bekannte Quecksilbersulfid auch Zinnober genannt, wurde schon in früherer Zeit für medizinische Zwecke, zur Pigmentierung (Zinnoberrot) oder später auch für die Edelmetallgewinnung eingesetzt. [5] In den folgenden Unterkapiteln werden die Natürlichen und anthropogene Quecksilberquellen, das Vorkommen von Quecksilber, die Verfahren zur Primärgewinnung, die Einsatzgebiete in der Industrie, die physikalischen/ chemischen Eigenschaften von Quecksilber (Hg) und seinen Verbindungen sowie dessen Toxizität auf Mensch, Flora und Fauna, näher beschrieben.

### 2.1 Natürliche und anthropogene Quellen von Quecksilber

Unter Quecksilberquellen versteht man nicht nur Zinnobererze oder ähnlich bekannte Erze die Quecksilber enthalten, sondern auch Verunreinigungen von Quecksilber in Nichteisenmetallen und fossilen Brennstoffen wie Kohle, die durch menschliche Aktivitäten emittiert werden. Die Abbildung 1 zeigt anthropogene und natürliche Emissionsquellen von Quecksilber, angegeben in Tonnen.

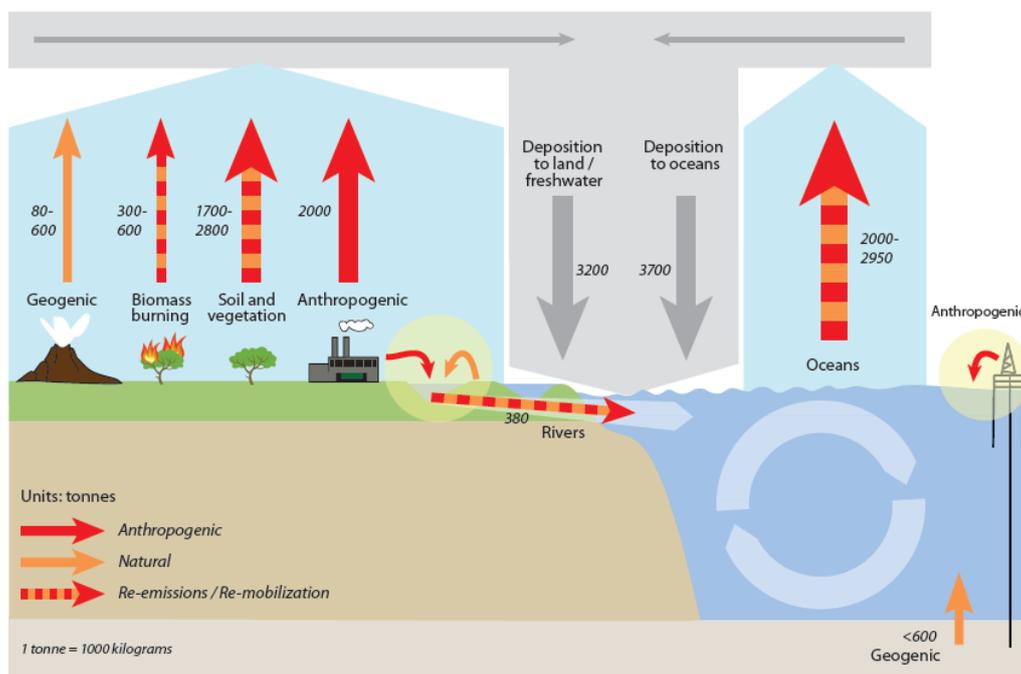


Abbildung 1: Anthropogener, natürlicher und re-mobilisierter Quecksilberkreislauf [1]

Die in der Erdkruste oder in Flora gespeicherten Quecksilbermengen können auf unterschiedlichste Weise aus dem Sediment emittiert werden, zum Beispiel durch Vulkanausbrüche oder Waldbrände. Diese Art von Emissionen stammen wie in Abbildung 1 zu sehen, aus natürlichen Quellen. Wird das emittierte Hg erneut von Seen, Ozeane und Böden gespeichert und emittiert spricht man von re-mobilisiert bzw. re-emittiert Quecksilberemissionen. Von den 5500 – 8900 t Hg-Emissionen in der Atmosphäre stammen ca. 10 % aus natürlichen Quellen. Aus anthropogenen Quellen emittieren ca. 30 % Hg

bezogen auf die Gesamtmenge an Quecksilberemissionen pro Jahr in die Atmosphäre. Die restlichen 60 % werden nach [1] von Re-Emissionen verursacht. Die folgenden Aufzählungen zeigen industrielle Bereiche in denen einerseits Hg als unerwünschtes Nebenprodukt anfällt und andererseits das Quecksilber, das bewusst – aufgrund dessen chemische/physikalischen Eigenschaften – verwendet wird.

Zu den unerwünschten anthropogenen Quecksilberquellen gehören:

- die Kohleverbrennung um Energie und Elektrizität zu erzeugen,
- der Sektor Eisen- und Nichteisenmetallurgie samt Bergbau und Produktion,
- die Zementindustrie und
- die Ölraffination.

Bereiche, indem der Einsatz von Quecksilber für die Produktion essentiell ist und Quecksilber bewusst eingesetzt wird, sind laut [1] :

- kleine Unternehmen im Goldbergbau,
- die Chlor-Alkali Elektrolyse,
- die Vinylchlorid Monomer Herstellung,
- verschiedene Arten von Abfällen wie zum Beispiel Farben, Batterien, Elektronikgeräte, Thermometer, Leuchtstoff- und Energiesparlampen, Medikamente, Kosmetika und Pestizide und
- die Amalgamzahnfüllungen.

Da der Stand der Technik in allen industriellen Bereichen von großer Bedeutung ist, wird auch die Chlor- Alkali-Industrie in Zukunft das Amalgamverfahren ersetzen durch das in China heute schon häufig angewendete Membranverfahren oder das Diaphragma Verfahren. Europaweit ist festgelegt, dass Anlagen mit Quecksilberzellen noch bis 2020 betrieben werden können. Derzeit schließen laut [6] durchschnittlich in der EU zwei Anlagen pro Jahr.

Ein nach wie vor wichtigstes Einsatzgebiet von Quecksilber ist der Goldbergbau. Dabei wird Quecksilber mit dem abgebauten Erz vermengt. Die im Erz fein verteilten Goldflitter bilden mit dem Quecksilber ein flüssiges Amalgam, das durch anschließendes Erhitzen wieder in eine Quecksilberphase und Goldphase getrennt wird. Das getrennte Quecksilber verdampft und geht als Emission in die Luft. [6]

Aus [7] ist zu entnehmen, dass circa 50 % der weltweiten Quecksilberproduktion für die Synthese von Vinylchlorid verwendet werden. Vinylchlorid dient als Ausgangsstoff für die Herstellung von Polyvinylchlorid, kurz PVC. Dabei wird Quecksilber(II)chlorid als Katalysator eingesetzt. [8]

Die industrielle und somit auch die wirtschaftliche Bedeutung von Quecksilber minimierten sich in den letzten Jahrzehnten drastisch. In Zahlen ausgedrückt, wurden im Jahr 1971 weltweit 10000 t Quecksilber primär produziert. Im Vergleich dazu im Jahr 2010 ca. 2000 t. Wachsende Märkte sind die Leuchtstofflampenindustrie und der Goldbergbau.

---

Aus dem Report [9] ging als Quecksilberemissionsspitzenreiter Griechenland mit 16,8 % Anteil von den gesamt anfallenden Quecksilberemissionen in der EU hervor. Gefolgt von Deutschland mit 10,4 % und Polen mit 10,3 %. Österreich beteiligte sich mit 1,3 %. Die prozentuale Verteilung der europaweiten Quecksilberemissionen untergliedert in Sektionen wird in der Abbildung 2 dargestellt.

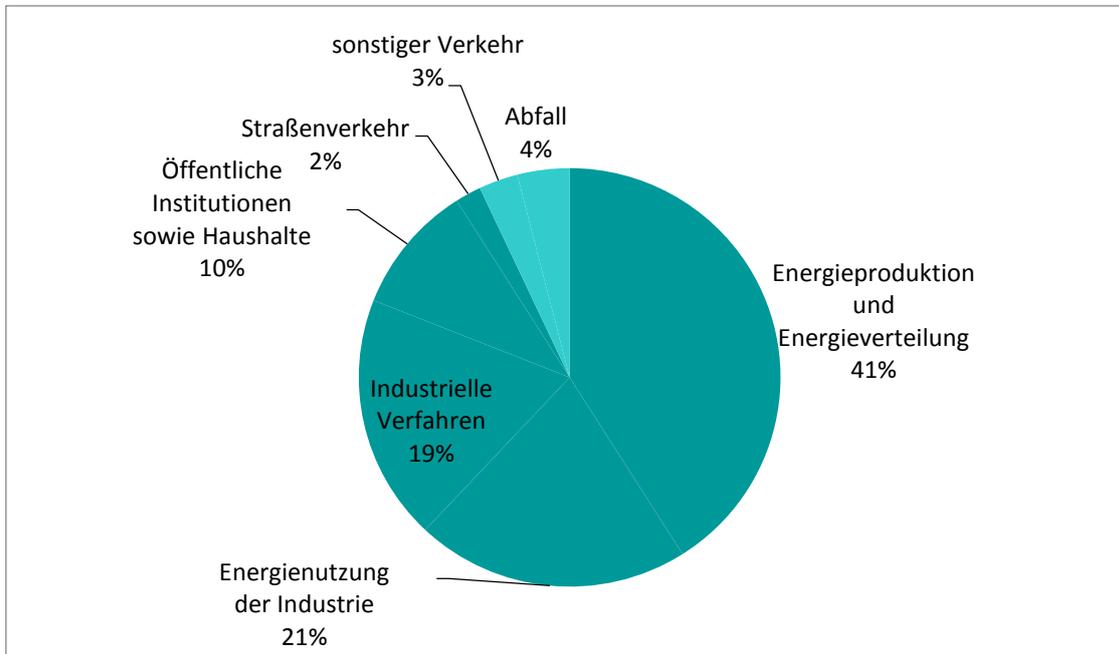


Abbildung 2: Verteilung der Verursacher von Quecksilberemissionen der EU- Länder für das Jahr 2012 [9]

Aufgrund der Toxizität und der Gefahr der Biomethylierung (siehe Kapitel 2.4) wird heutzutage das Quecksilber oft gegen eine weniger toxische Substanz oder Element ersetzt. Aus diesem Grund ist in den vergangenen Jahren eine Minderung von Quecksilberemissionen in Österreich zu verzeichnen, siehe Abbildung 3.

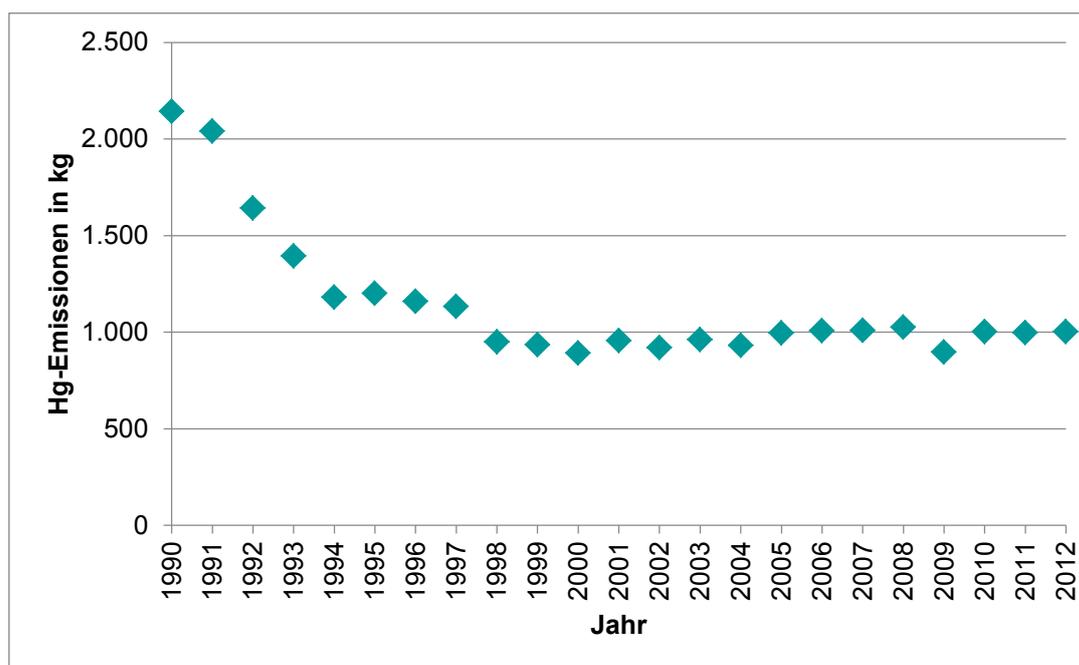


Abbildung 3: Trend der Quecksilberemissionen in Österreich im Zeitraum 1990–2012 [10]

## 2.2 Lagerstätten und Gewinnung von Quecksilber

Der Name Quecksilber (Hg) stammt ursprünglich aus dem griechischen – Hydrargyrum – und bedeutet Wassersilber oder flüssiges Silber. In der Natur findet man das Element meist in gebundener sulfidischer Form dazu gehört Zinnober (HgS) und Livingstonit (Hg[Sb<sub>4</sub>S<sub>7</sub>]) hingegen kaum elementar. Im europäischen Raum sind reiche Quecksilberlagerstätten eher selten. In Almadén (Spanien) befand sich jedoch eine der wichtigsten Erzlagerstätten. [5] Der Quecksilberanteil im Gestein lag bei ca. 3,5 %. Im Jahr 2000 [6] entschied die EU aufgrund von zu hohen Umweltbelastungen den Abbau von Quecksilber in Almadén zu beenden. In Idra (Slowenien) und Monte Amiata (Italien) wurden Erze mit einem Quecksilbergehalt von 0,5% und 0,8% abgebaut. Laut [5] fand man im deutschsprachigen Raum Erze mit Quecksilbergehalten von 0,1 %. Ein wirtschaftlich rentabler Abbau von Quecksilber beginnt gemäß [11] ab einem Gehalt von 0,5 % Hg im Gestein. Der Anteil an Quecksilber in der Erdkruste beträgt  $4 \cdot 10^{-5}$  Gewichtsprozent, somit zählt das Metall zu den seltenen Elementen. [12]

Um in weiterer Folge aus dem abgebauten Erz das Quecksilber zu lösen, gibt es in der Primärmetallurgie von Quecksilber einerseits die pyrometallurgische Gewinnung und andererseits das eher selten angewendete hydrometallurgische Verfahren. Bei der pyrometallurgischen Gewinnung von Quecksilber wird das abgebaute Erz in Schachtöfen unter Luftzufuhr erhitzt. Dabei geht das Quecksilber und das Schwefeldioxid in eine dampfförmige Phase über, siehe Formel 1.



Anschließend werden die Quecksilberdämpfe mit Hilfe von Röhrenkondensatoren kondensiert und danach gesammelt. Es entsteht reines Quecksilber. Da sich der gesamte Quecksilberdampf nicht zu flüssigem Quecksilber kondensieren lässt, findet man im anfallenden Staub ca. 80 % Quecksilberverbindungen. [5] Andere bekannte Quecksilberherstellungsverfahren sind beispielsweise die Reaktionen von Quecksilbersulfid mit Eisen durch Zugabe von Schrott, siehe Formel 2 oder mit Calciumoxid (gebrannter Kalk), siehe Formel 3. [13]



Neben der pyrometallurgischen Herstellung gibt es die Möglichkeit Quecksilber hydrometallurgisch zu gewinnen. Hierfür stehen zwei Varianten zu Verfügung:

1. Das Quecksilbersulfid wird in stark alkalischer Lösung durch  $\text{Na}_2\text{S}$  aufgelöst, es bildet sich ein  $\text{HgS}^{2-}$  Komplex oder
2. durch die Komplexbildung  $\text{HgCl}_4^{2-}$ . Der durch die Oxidation mit Hypochlorid und anschließender Aufnahme durch eine Kochsalzlösung entsteht.

Beiden Varianten wird eine Elektrolyse nachgeschaltet. [14]

---

## 2.3 Physikalische und chemische Eigenschaften

Nachfolgend wird auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften von elementarem, anorganischem und organischem Quecksilber eingegangen.

### Elementares Quecksilber

Das Metall Quecksilber zählt mit Zink und Cadmium zur Zinkgruppe, besitzt eine Ordnungszahl von 80 und ein mittleres Atomgewicht von 200,59. Das mittlere Atomgewicht bildet sich aus den sieben Isotopen Hg – 196, Hg – 198, Hg – 199, Hg – 200, Hg – 201, Hg – 202 und Hg – 204. Der Schmelzpunkt von elementarem Quecksilber liegt bei  $-38,84\text{ °C}$  und der Siedepunkt bei  $356,95\text{ °C}$ . Quecksilber ist das einzige Metall das bei Raumtemperatur flüssig ist. Dieses Phänomen lässt sich anhand der Elektronenkonfiguration vom Quecksilber erklären, siehe Formel 4.  $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$  besagt, dass die Schalen von Quecksilber vollständig aufgefüllt sind und dadurch die  $6s^2$  Elektronen kaum für Wechselwirkungen zu Verfügung stehen. Quecksilber hat eine Dichte von  $13,55\text{ g/cm}^3$  und verfügt über eine geringe elektrische Leitfähigkeit. Das Lösungsverhalten in Wasser ist sehr gering während es sich in Gegenwart von Salpetersäure und Königswasser langsam löst. Bei Temperaturen nahe dem Siedepunkt oxidiert das Quecksilber und bei Temperaturen über  $400\text{ °C}$  zerfällt es wieder. Laut [5] sind Quecksilberverbindungen mit Schwefel und Halogenen leicht herzustellen, im Gegensatz dazu verbindet sind Quecksilber mit Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Phosphor nur schwer. [12]



Mit der hohen Dichte besitzt Quecksilber auch eine hohes Normalpotential  $E_0 = 0,85\text{V}$  und ebenso eine hohe Oberflächenspannung von  $4,8 \cdot 10^{-3}\text{ N/cm}$ . Aus der elektrochemischen Spannungsreihe ist zu erkennen, dass Quecksilber durch die hohe Normalspannung zu den edleren Metallen zählt. [12]

### Anorganisches Quecksilber

Quecksilber kann in Verbindungen mit den Oxidationszahlen +1 und +2 vorliegen. Aufgrund der Elektronenkonfiguration des  $\text{Hg}^+$  Ions zeigt sich, dass Quecksilber in Quecksilber(I)-Verbindungen als dimeres Ion vorliegt, ein Beispiel hierfür ist Kalomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ). Die Komplexbildung beider Verbindungen ist stark unterschiedlich, das Quecksilber(II) gilt nach dem Pearson Konzept als weiche Säure und bildet daher schwerlösliche Verbindungen mit weichen Basen, während Quecksilber(I) ausschließlich eine Verbindung mit Nitraten und Halogeniden eingeht. Desto weicher die Base umso stabiler der Komplex. Quecksilberverbindungen weisen eine relativ große Thiophilie auf. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkung zu schwefelhaltigen Liganden sehr groß ist. [12]

## Organisches Quecksilber

Wichtigstes Merkmal organischer Quecksilberverbindungen ist die kovalente Bindung des Quecksilbers mit Kohlenstoff. Aufgrund Ihrer Lipophilie wandern organische Hg-Verbindungen gerne durch biologische Membranen. [15] Es wird zwar angenommen, dass es auch organische Quecksilber(I)-Verbindungen gibt, doch wissenschaftlich belegt wurde dies noch nicht. Bekanntlich besitzen organische Quecksilberverbindungen die Oxidationszahl +2 und sind gleich wie die anorganische Form, weiche Säuren. Nachdem HSAB-Konzept (Hard and Soft Acid and Bases) gehen sie mit weiche Basen stabile Komplexe ein. Grundsätzlich können organische Quecksilberverbindungen unterteilt werden in Monoorganyle und Diorganyle. Betrachtet man die Wasserlöslichkeit zwischen Mono- und Diorganyle weisen die letzteren eine geringere Löslichkeit in Wasser als Monoorganyle auf. Aus [12] verhalten sich organischen Quecksilberverbindungen wie anorganischen Verbindungen, thiophil. Organische Quecksilberverbindungen weisen eine hohe Flüchtigkeit und eine hohe Lipophilie auf, durch diese beiden Eigenschaften fällt es den organischen Verbindungen leicht, sich in der Nahrungskette anzureichern und in die Atmosphäre zu entweichen. [16]

## 2.4 Toxizität auf Mensch, Flora und Fauna

Wie im Kapitel 2.1 erwähnt, können Quecksilberemissionen unterschiedlichster Form aus anthropogenen oder natürlichen Quellen stammen. Die Abbildung 4 zeigt die Entstehungs- und weiterfolgend die Transformierungsprozesse von Quecksilber aus verschiedenen Sektoren. Im nachfolgenden wird das toxikologische Verhalten von Quecksilberverbindungen in der Umwelt und dessen Wirkung auf den Menschen. Vorab kann erwähnt werden, dass die Aufnahme, die Verteilung und Wirkung von Quecksilber und deren Verbindungen je nach Verbindungsart variiert. [17]

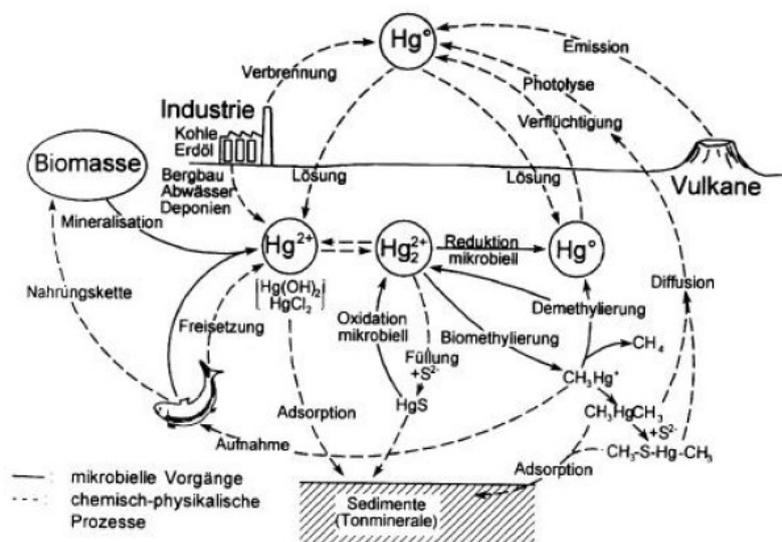


Abbildung 4: Quecksilberkreislauf [15]

### Elementares Quecksilber

Die orale Aufnahme von elementarem metallischem Quecksilber hat für den Darmtrakt eine sehr geringe toxikologische Wirkung. Im Vergleich dazu, ist die toxische Wirkung durch inhalative Aufnahme als stark einzustufen. Gründe dafür sind, der hohe Dampfdruck von Quecksilber und die lipophile Eigenschaft. Quecksilberdämpfe werden über die Lunge resorbiert und durch rote Blutkörperchen (Erythrozyten) über die Blut-Hirn-Schranke ins Gehirn sprich ins zentrale Nervensystem (ZNS) transportiert oder direkt in den Erythrozyten metabolisch durch Katalasen zu ionischem Quecksilber ( $Hg^{2+}$ ) umgewandelt, siehe Abbildung 5. Katalasen befinden sich Großteils in der Niere, Leber und Erythrozyten. Das sensibelste Organ für aufgenommenes Quecksilber ist die Niere. Ca. 50 % vom entstandenen  $Hg^{2+}$  werden an Metallothionein in der Niere gebunden. Die Abbildung 5 zeigt Halbwertszeit von einem Jahr bis hin zu mehreren Jahren.[16] Bei Quecksilberspuren im Blut wird von Halbwertszeiten zwischen 4 – 60 Tagen ausgegangen. [18] Da Quecksilber vom Körper kumulierend gespeichert wird, ist es wichtig Konzentrationsspitzen zu vermeiden und MAK-Werte einzuhalten. [16, 17]



### 3 Gesetzliche Bestimmungen bezüglich Quecksilber

Das nachfolgende Kapitel zeigt im Überblick, wo Quecksilbergrenzwerte europaweit gesetzlich verankert sind.

#### 3.1 EU-Richtlinien und Verordnungen

Quecksilbergehalte und -konzentrationen werden auf europäischer Ebene, in Richtlinien und Verordnungen stark reglementiert. Die Tabelle 2 und

Tabelle 3 zeigen im Überblick jene Verordnungen und Richtlinien die sich mit der Quecksilberthematik beschäftigen und/oder Quecksilbergrenzwerte beinhalten. Im Vergleich zu den unmittelbar gültigen und direkt wirksamen EU- Verordnungen, sind EU- Richtlinien lediglich verbindlich hinsichtlich des Zieles. Mit welchen Mitteln das meist befristete Ziel erreicht wird, wird den jeweiligen Mitgliedstaaten selbst überlassen.

Tabelle 2: EU- Verordnungen

Nr.	Verordnung
1102/2008	über das Verbot der Ausfuhr von metallischem Quecksilber und bestimmten Quecksilberverbindungen und -gemischen und die sichere Lagerung von metallischem Quecksilber [20]
245/2009	zur Durchführung der Richtlinie 2005/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates im Hinblick auf die Festlegung von Anforderungen an die umweltgerechte Gestaltung von Leuchtstofflampen ohne eingebautes Vorschaltgerät, Hochdruckentladungslampen sowie Vorschaltgeräte und Leuchten zu ihrem Betrieb und zur Aufhebung der Richtlinie 2000/55/EG des Europäischen Parlaments und des Rates [21]
847/2012	zur Änderung von Anhang XVII der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) hinsichtlich Quecksilber [22]

Tabelle 3: EU- Richtlinien

Nr.	Richtlinien
2000/76/EG	über die Verbrennung von Abfällen Ausfuhr und Lagerung von Quecksilber [23]
2000/53/EG	über Altfahrzeuge [24]
2002/96/EG	über Elektro- und Elektronik-Altgeräte [25]
2006/66/EG	über Batterien und Akkumulatoren sowie Altbatterien und Altakkumulatoren und zur Aufhebung der Richtlinie 91/157/EWG [26]
2008/105/EG	über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG [27]
2010/75/EU	über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung) [28]
2011/97/EU	zur Änderung der Richtlinie 1999/31/EG im Hinblick auf spezifische Kriterien für

	die Lagerung von als Abfall betrachtetem metallischem Quecksilber [29]
2011/65/EU + 2014/14/EU	zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten [30] [31]

Die Verordnung 1102/2008 über das Verbot der Ausfuhr von metallischem Quecksilber und bestimmten Quecksilberverbindungen und –Gemischen und die sichere Lagerung von metallischem Quecksilber [20] regelt im Artikel 1 (1) ein Exportverbot für metallisches Quecksilber, Zinnobererz, Quecksilber-(I)-Chlorid, Quecksilber-(II)-oxid, Gemischen, andere Stoffe und Quecksilberlegierungen die eine Quecksilberkonzentration von mindestens 95 Massenprozent besitzen. Im Artikel 3 ff der [20] wird darauf hingewiesen, dass Quecksilber das als Abfall gesehen wird, nach der Abfallrahmenrichtlinie zu behandeln ist. Eine gesetzeskonforme Lagerung oder Beseitigung von quecksilberhaltigem Abfall ist gegeben, wenn nach dem Artikel 3 Absatz 1 (a) und (b) gehandelt wird [20] oder die Richtlinie 2011/97/EU [29] herangezogen wurde.

Die Verwendung von quecksilberhaltigen Messinstrumenten wird auf europäischer Ebene in der Verordnung [22] geregelt. Das Inverkehrbringen von Quecksilber befüllte Thermometer, die für gewerbliche oder industrielle Zwecke dienen, ist ab 10. 04.2014 verboten.

Die Richtlinie über die Verbrennung von Abfällen Ausfuhr und Lagerung von Quecksilber [23] legt folgende rechtsverbindliche Quecksilberemissionsgrenzwerte fest, siehe nachfolgende Tabelle 4. Dieselben Grenzwerte für Quecksilber gibt die Richtlinie über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung) [28] vor. Im Teil 3 „Emissionsüberwachung“ ist reglementiert, dass bei Feuerungsanlagen die mit Stein- oder Braunkohle gefahren werden, mindestens einmal pro Jahr eine Gesamtquecksilberemissionsmessung durchgeführt werden muss. [28]

Tabelle 4: Quecksilberemissionsgrenzwerte [23]

Vorschriften	Gesamtemissionsgrenzwert Hg [mg/m <sup>3</sup> ]
für die Zementindustrie, in denen Abfälle mitverbrannt werden	0,05
für Feuerungsanlagen, in denen Abfälle mitverbrannt werden	0,05
für sonstige Anlagen, in denen Abfälle mitverbrannt werden	0,05

Tabelle 5: Hg-Grenzwerte für Abwasserableitungen und Luft-Emissionsgrenzwerte [23]

Emissionsgrenzwert für Abwasserableitungen von der Abgasreinigung für Quecksilber und Quecksilberverbindungen	0,03 mg/l
Emissionsgrenzwert in der Luft für Quecksilber und Quecksilberverbindungen	0,05 mg/m <sup>3</sup>

Aus der Richtlinie [24] kann entnommen werden, dass ab 1. Juli 2013 in Verkehr gebrachte Fahrzeuge frei von den Werkstoffen Blei, Cadmium, sechswertiges Chrom und Quecksilber sind. Davon ausgenommene Bauteile werden im Anhang 2 der Richtlinie angeführt. Bauteile wie zum Beispiel die Instrumentenbeleuchtung oder Glühlampen dürfen Quecksilber enthalten, müssen aber dementsprechend gekennzeichnet werden und vor der Verwertung oder der Beseitigung einer gemäß Anhang 1 Absatz 3 entfernt werden. [24]

Bevor Elektro- und Elektronik-Altgeräte der Verwertung zugeführt werden, erfolgt eine selektive Behandlung. Bauteile die Quecksilber enthalten müssen aus den getrennten Elektro- und Elektronik- Altgeräten entfernt werden. Quecksilber findet man in Lampen für Hintergrundbeleuchtung und in Schaltern. [25]

Auch das Inverkehrbringen von Batterien und Akkumulatoren mit mehr als 0,0005 Gewichtsprozenten Hg ist verboten, davon ausgenommen sind Knopfzellen mit höchstens 2 Gewichtsprozent Hg. [26]

In der Richtlinie über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG [27] werden im Anhang 1 für Quecksilber und Quecksilberverbindungen Grenzwerte für Binnenoberflächengewässer und sonstige Oberflächengewässer angegeben. Im Jahresdurchschnitt sind für Binnenoberflächengewässer und sonstige Oberflächengewässer 0,05 µg/l Quecksilber und Quecksilberverbindungen erlaubt. [27]

Neben den gesetzlich verankerten Regelungen, gibt es internationale Übereinkommen und Gemeinschaftsmaßnahmen bezüglich Vermeidung und Verringerung von Quecksilbereinträgen in die Umwelt. Die bekanntesten Verträge und Strategien werden nachfolgend aufgezählt.

- Gemeinschaftsstrategie für Quecksilber
  - Quecksilberkonvention
  - Protokoll über Schwermetalle
  - Baseler Übereinkommen
  - PIC-Rotterdam Konvention
  - OSPAR (Oslo/Paris)- und Helsinki-Konventionen
  - Global Mercury Assessment
  - Erklärung von EURO-CHLOR
-

## 4 Chemodosimeter für photometrische Hg-Bestimmungen

Im diesem Kapitel werden anfangs allgemeine Grundlagen bezüglich genormte Quecksilber-Bestimmungsverfahren, Photometrie und der Fließinjektionsanalyse dargestellt. In den darauffolgenden Unterkapiteln werden jene Chemodosimeter näher beschrieben, die für die Entwicklung eines standortnahen Hg-Monitoring zu Verfügung stehen. Darauffolgend, im Kapitel 4.7, werden die Auswahlkriterien und Anforderungen die an den Chemodosimeter gestellt wurden erläutert und die Auswahl argumentiert.

### 4.1 Allgemeines

EU- Verordnungen und EU- Richtlinien weisen in Normen mögliche Bestimmungs- und Analysenmethoden für Quecksilber aus. Die Tabelle 6 zeigt jene, die für die Bestimmung von Quecksilber relevant sind und oft in akkreditierten Labors angewendet werden.

Tabelle 6: Relevante Normen für Quecksilberbestimmungen

<b>Normen für Hg-Bestimmungsmethoden</b>	
<b>ÖNORM EN 15411</b>	Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Bestimmung des Gehalts an Spurenelementen (As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V und Zn)
<b>ÖNORM EN ISO 12846</b>	Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Quecksilber - Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) mit und ohne Anreicherung
<b>ÖNORM EN ISO 17852</b>	Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von Quecksilber — Verfahren mittels Atomfluoreszenzspektrometrie
<b>alternative Bestimmungsmethode</b>	EPA Methode 7473

Neben den bereits bestehenden Quecksilber-Bestimmungsverfahren wird in der vorliegenden Arbeit versucht ein organisches Komplexbildner-Molekül mit absorptionsfähigen Gruppen herzustellen, welches für eine anschließende photometrische Hg-Bestimmung eingesetzt werden kann.

Die Photometrie auch Lichtmessung genannt, ist den spektroskopischen Analysenmethoden untergeordnet. Dabei werden Wechselwirkungen elektromagnetischer Strahlung mit dem Probenmaterial (Atome oder Moleküle) ausgenutzt, um Informationen über die vorliegende Struktur oder Stoffeigenschaften zu ermitteln. Die quantitative photometrische Bestimmung kann durch das folgende Lambert-Beersche Gesetz beschrieben werden, siehe Formel 5. Diese gilt für alle optischen Methoden, die den ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich decken.

$$E_{\lambda} = \lg\left(\frac{I_0}{I_1}\right) = \varepsilon_{\lambda} \times c \times d \quad (5)$$

$E_{\lambda}$	Extinktion oder auch Absorbanz
$I_0$	Intensität des einfallenden Lichtes [W/m <sup>2</sup> ]
$I_1$	Intensität des transmittierten Lichtes [W/m <sup>2</sup> ]
$\varepsilon_{\lambda}$	Extinktionskoeffizient
$c$	Stoffmengenkonzentration [mol/l]
$d$	Schichtdicke des durchstrahlten Körpers [m]

Die analytische Bestimmung von Quecksilber nach dem Stand der Technik wird meist anhand von offline-Methoden, wie zum Beispiel durch Atomabsorptions-/Emissionsspektroskopie oder durch ein Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma, durchgeführt. Durch den apparativen Aufwand dieser Geräte ist eine Vor-Ort-Installation meist nicht wirtschaftlich. Die Entwicklung eines standortnahen Monitoring durch eine Fließinjektionsanalyse, würde eine schnellere Quecksilberemissionsdarstellung und eine ständige Überwachung diesbezüglich ermöglichen. In diesem Kapitel werden allgemeine Grundlagen, die die Thematik Fließinjektionsanalyse (FIA) betreffen, erläutert.

Vorteile einer standortnahen Fließinjektionsanalyse sind:

- Kurze Analysezeiten
- Hoher Automatisierungsgrad
- Geringere Kosten
- Geringer Reagenzverbrauch
- Kleine Probenvolumina [32]

Die Abbildung 6 zeigt den schematischen Aufbau einer Fließinjektionsanalyse.

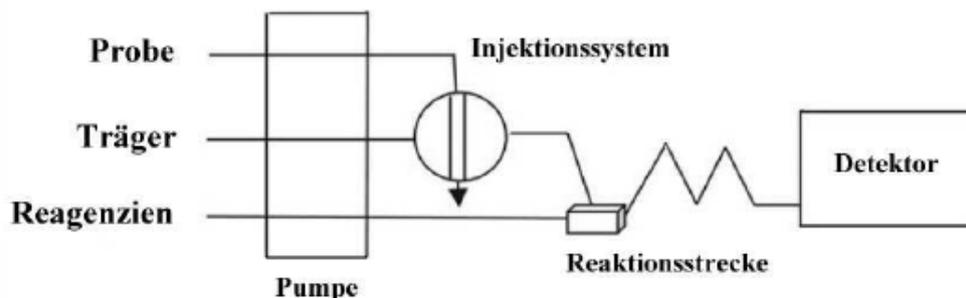


Abbildung 6: Aufbau einer Fließinjektionsanalyse [33]

Maßgeblich, für kontinuierlich betriebene Überwachungs- und Messverfahren wie die Fließinjektionsanalyse sind folgende Aggregate:

- Pumpe,
- Transportsystem,
- Injektionssystem,
- Reaktionsstrecke und die
- Detektoreinheit.

Über ein Probenahme Modul – das können Entnahmesonden oder automatisierte Probennehmer sein- wird eine repräsentative Probe gezogen, die danach durch ein Injektionssystem in den Trägerstrom eingebracht wird. Neben dem Trägerstrom und des Probeninjektionssystem besteht die Möglichkeit nachträglich über einen separaten Schlauch Reagenzien beizumengen. Die Schläuche bestehen meistens aus den Materialien PVC oder PTFE. Transportiert werden die Lösungen bzw. Reagenzien durch installierte Pumpen. Üblicherweise werden hierfür Schlauchpumpen eingesetzt die möglichst pulsationsfrei und gleichmäßig arbeiten. Durch das Injektionssystem kann man definierte Probemengen in den Trägerstrom aufgeben. In der Praxis werden dafür dieselben Injektionsventile wie bei Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie verwendet. [33] [[34]

Die Reaktionsstrecke ist jene Strecke, die zwischen dem Injektionssystem und der Detektoreinheit liegt. Stark abhängig von der Reaktionsstrecke ist die Dispersion der Probe. Die Dispersion ( $D$ ) beschreibt die Verbreiterung des injizierten Probensegments im Trägerstrom. Injiziert man eine Probe in den Trägerstrom, so ist die Konvektion für die parabolische Formgebung der Probenzone verantwortlich. Im Zentrum des Rohres herrschen höhere Geschwindigkeiten als an den Rohrwänden. Eine Verbreiterung kann auch durch axiale oder radiale Diffusion entstehen (siehe Abbildung 7). Typische Daten und Fakten einer Fließinjektionsanalyse werden in der Tabelle 7 dargestellt. Nachdem die chemische Reaktion während des Durchlaufens der Reaktionsstrecke stattfindet, kann mit einem Photometer die Konzentration der Probe detektiert werden. [33] [34]

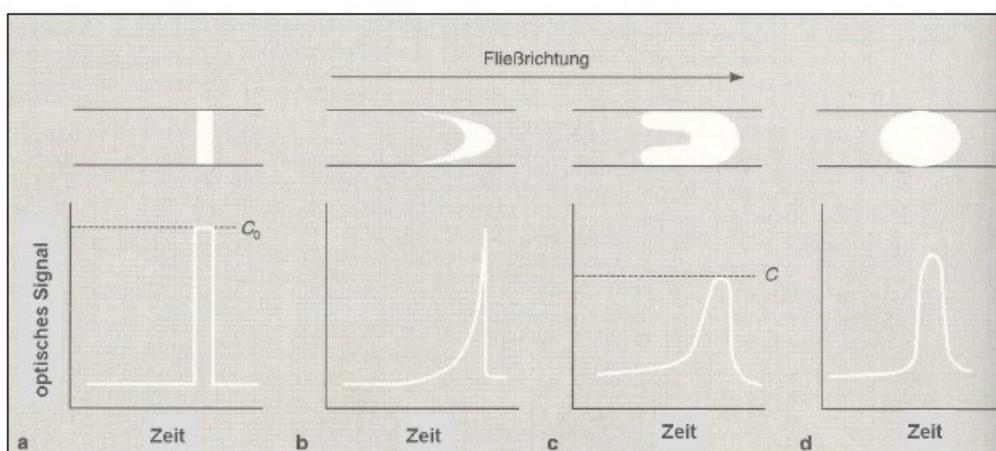


Abbildung 7: Auswirkungen der Konvektion und Diffusion auf die Konzentrationsprofile, a) keine Dispersion, b) Dispersion durch Konvektion, c) Dispersion durch Konvektion und radialer Diffusion und d) Dispersion durch Diffusion [33]

Tabelle 7: Daten einer Fließinjektionsanalyse [33]

Fließgeschwindigkeiten	0,5 – 2,5 ml/min
Probemengen	5 – 200 µl
Schlauchdurchmesser	0,5 – 0,8 mm

Für die Quecksilberbestimmung könnte das Injektionsverfahren folgendermaßen aussehen. Der Trägerstrom enthält Methanol und Wasser im Verhältnis 20/80 v/v. Das, gegenüber Quecksilber empfindliche, Reagenz kann entweder direkt in den Trägerstrom eingebracht werden oder separat über den Schlauch für Reagenzien vor der Reaktionsstrecke zudosiert werden. Die injizierte wässrige Probe ergibt mit dem Chemosensor ein farbiges Reagenz und es kann durch eine anschließende photometrische Detektion die enthaltene Quecksilberkonzentration gemessen werden, siehe Abbildung 8.

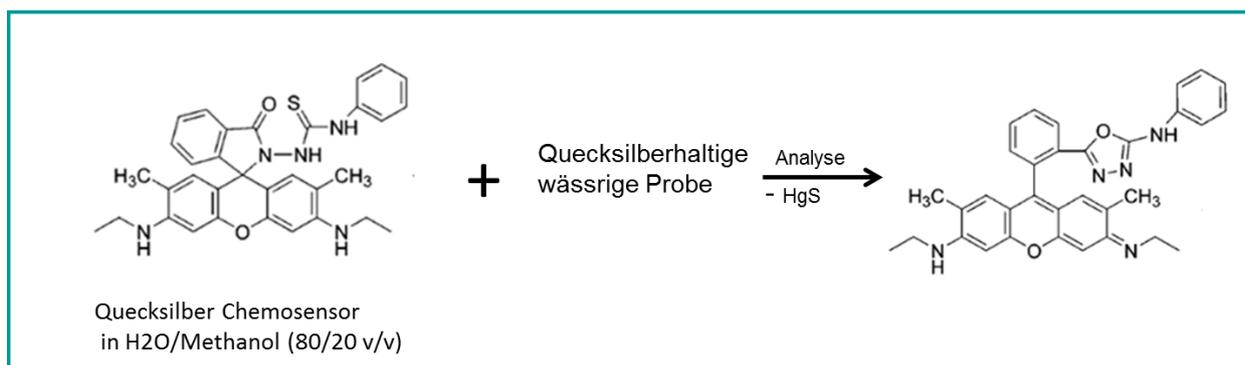


Abbildung 8: Reaktion während der Fließinjektionsanalyse

Für Konzentrationsbestimmungen im UV/VIS Bereich (380-780 nm) wird laut Lambert-Beerschem Gesetz eine Änderung der Intensität vorausgesetzt. Aus der Recherchearbeit ergaben sich wenige Syntheseverfahren, die sich mit der Herstellung von Quecksilberchemosensoren beschäftigten und die auch für eine nachfolgende photometrische Detektion von Quecksilber(II)-verbindungen in wässrigen Medien geeignet sind. Die fünf Chemosensoren welche die Anforderungen erfüllten, werden in den nachfolgenden Kapiteln näher beschrieben.

## 4.2 Hg-Chemosensor auf Basis einer Quadratsäure

Dieses Verfahren [35] basiert auf der thiophilen Affinität des Quecksilbers und der Reaktivität mit Squarain (genauer mit 2,4-Bis(4-dialkylaminophenyl)-3-hydroxy-4-alkylsulfanyl-cyclobut-2-enon(APC)-Derivaten). Durch die Reaktion von tertiären Anilinderivaten mit Quadaratsäure

entstehen symmetrische Squaraine. Der Farbstoff wird vorerst durch eine organische Verbindung passiviert und anschließend mit dem thiophilen Inhibitor versetzt. Die Verbindung enthält zwei chemisch verbunden Chromophor-Untereinheiten die im UV-Spektralbereich zwei überlappende Absorptionsspektren in den Bereichen von 265-305 nm zeigen. Die mit A und PC gekennzeichnete Bande aus der Abbildung 9 deuten auf die typischen Absorptionsspektren der Dialkylanilino- und der Dialkylaminophenylhydroxycyclobut-2-enon(PC) Gruppen hin. Durch die Zugabe von  $\text{Hg}^{2+}$  entsteht eine Farbänderung und damit auch eine dritte Bande im Spektralbereich bei 642 nm, siehe Abbildung 9, SQ.

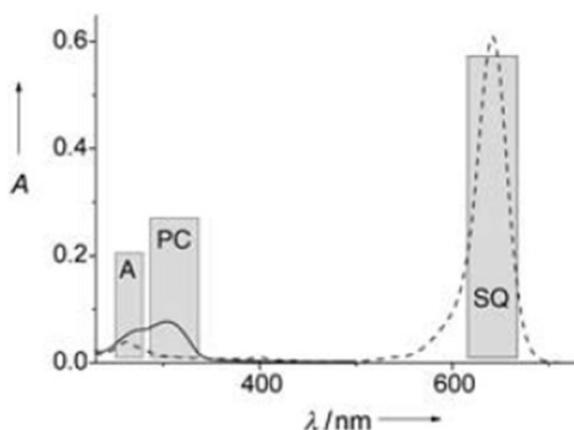


Abbildung 9: Absorptionsbanden von A, PC und SQ [35]

Kommt das Zielion in Kontakt mit dem Chemosensor, verfärbt sich die Lösung binnen Sekunden blau und beginnt zu fluoreszieren. Die Auslösung für die Farbveränderung zeigt die Reaktionsgleichung aus der Abbildung 10. Die Detektion nach [35] erfolgt im Gemisch Wasser/ Acetonitril (4:1). Für den Squarain-basierten Chemosensor wurden Nachweisgrenzen von 2 ppb ermittelt, auch die Interferenzen gegenüber verschiedener Metallionen sind vernachlässigbar klein. Eine Regeneration mit Propanthiol (siehe Abbildung 10) ist möglich.

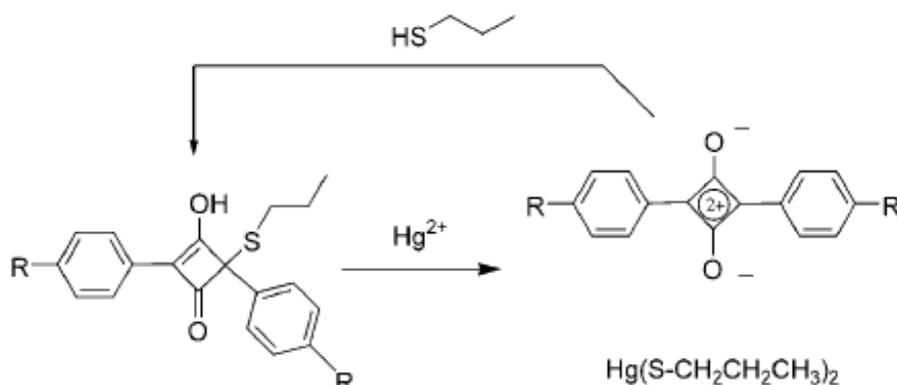


Abbildung 10: Reaktion des Squarain-basierten Chemosensor mit  $\text{Hg}^{2+}$  [35]

### 4.3 Hg-Chemosensor auf Basis eines Fluorescein-Derivats

Der Chemosensor aus [36] zeigt, im Vergleich zum vorherigen, ein Fluorescein-basiertes Chemodosimeter. Ausgehend von einer 3,9-dithia-6-azaundecane Einheit wird mit 2-Nitrobenzylbromid das N-(2-Aminobenzyl)-3,9-dithia-6-azaundecane (**2**) hergestellt. Das, aus Abbildung 11 ersichtlich, mit **1** gekennzeichnete Fluorescein-Derivat wird mit (**2**) in Essigsäureethylester kondensiert und anschließend mit  $\text{NaB(OAc)}_3\text{H}$  in 1,2-Dichlorethan (DCE) reduziert. Der in [36] benannte Hg-Chemosensor MS1 liegt nach einer Reinigung auf Silicagel mit einem Laufmittelgemisch das sich aus Chloroform/Methanol (50:1) zusammensetzt, als magentafarbener Feststoff vor.

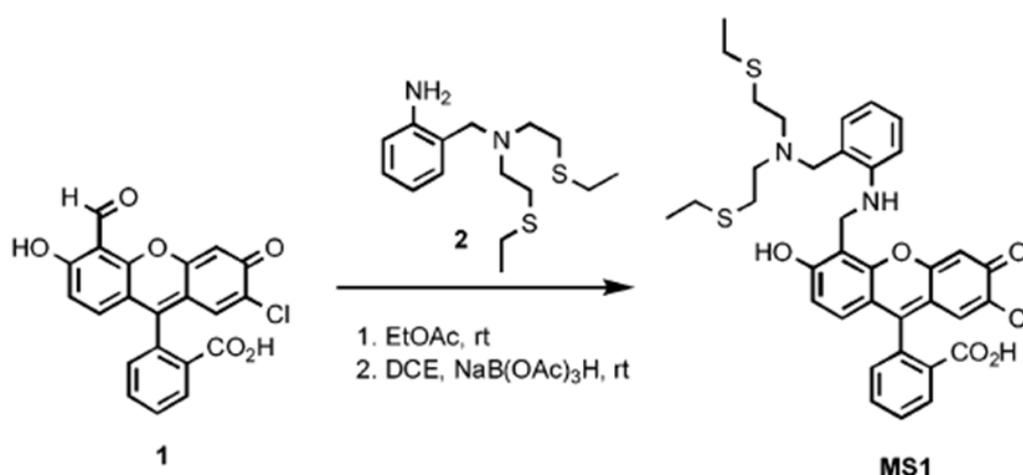


Abbildung 11: 2-Schrittsynthese eines Fluorescein-basierten Chemosensor für  $\text{Hg}^{2+}$  [36]

Durch die Komplexbildung MS1 mit  $\text{Hg(II)}$  (1:1) ist wieder eine Fluoreszenzverstärkung zu erkennen. Mit einem Zink-Chelator (TPEN) kann gemäß [36] die Fluoreszenzintensität bis auf 20 % herabgesenkt werden und anschließend für neue Hg-Detektionen verwendet werden.

### 4.4 Hg-Chemosensor basierend auf einem TREN-Rhodamin-Derivat

Das Forschungsteam [37] entwickelte ein TREN-basiertes Rhodamin-Derivat. Wie der Name schon sagt ist der Sensor auf einem Rhodamin B Gerüst aufgebaut. Die Abkürzung TREN steht für Tris(2-aminoethyl)amin. Die freien Aminogruppen des TREN werden mit zwei Tosylgruppen geschützt. Das TREN besitzt eine gute Chelatisierungsfähigkeit für Metallionen und wird hierfür als komplexbildendes Molekül eingesetzt. Die Struktur wird in der Abbildung 12 dargestellt.

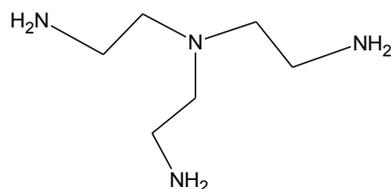


Abbildung 12: Struktur von Tris(2-aminoethyl)amin (TREN)

Die Herstellung erfolgte nach dem Syntheseverfahren aus Abbildung 13. Unter Stickstoffatmosphäre wird Rhodamin B und TREN in Methanol mit einem Rückfluss für 4 Stunden erhitzt. Nach einer Lösungsmittelabtrennung, wird Wasser und Dichlormethan zu der Lösung zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet, erneut wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die Autoren geben eine Zwischenproduktausbeute (siehe Abbildung 13, Nr. 3) von 85 % an. Um die Verbindung 1 zu erhalten, wurde in  $\text{CHCl}_3$  die Verbindung 3, Pyridin und Tosylchlorid für 12 h gerührt. Danach wird die organische Phase mit Wasser gewaschen und wieder mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des restlichen Lösungsmittels, wird das Syntheseprodukt (1) zur Reinigung in eine Silicagel-Säule mit dem Laufmittel (Ethylacetat / Hexan, 1: 3) aufgegeben. Es entsteht ein bräunlicher Feststoff (Gesamtausbeute ausgehend von Rhodamin B von 68 %) [38] Die optimale Hg(II) Detektion wird erzielt, wenn (1) in einem Gemisch aus Acetonitril und Wasser (9:1) vorliegt.

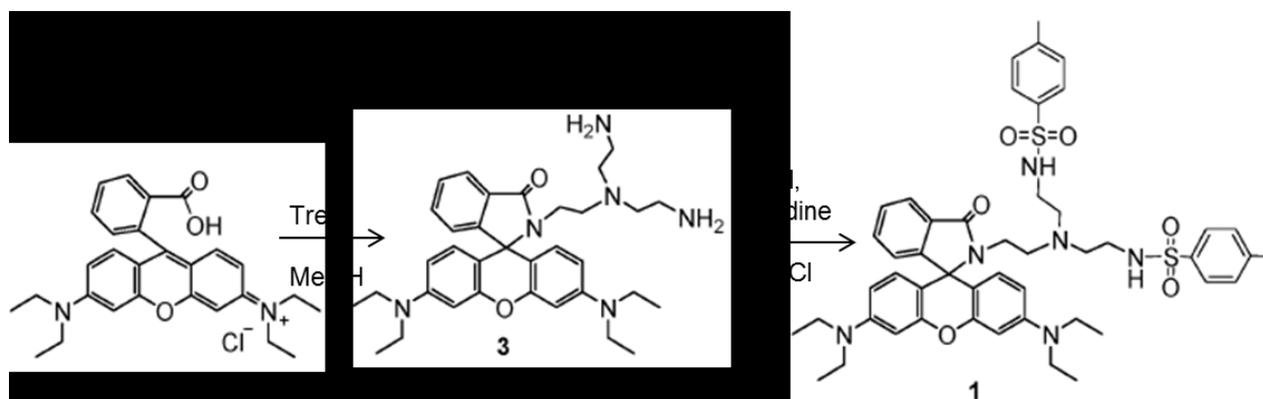


Abbildung 13: Syntheseverfahren des TREN-basierten Rhodamin Chemosensor [37]

Die Aufgaben der beiden Tosyl-Gruppen (Elektronenakzeptor) (siehe Abbildung 14) sind einerseits die Alkalität zu stabilisieren und andererseits die Bindungsstärke zu Kationen ( $\text{Hg(II)}$ ) zu erhöhen. Durch die Zugabe von  $\text{Hg(II)}$ - Ionen erfährt der Chemosensor (1) eine Farbänderung von farblos nach rosa, dargestellt in Abbildung 15. [37]

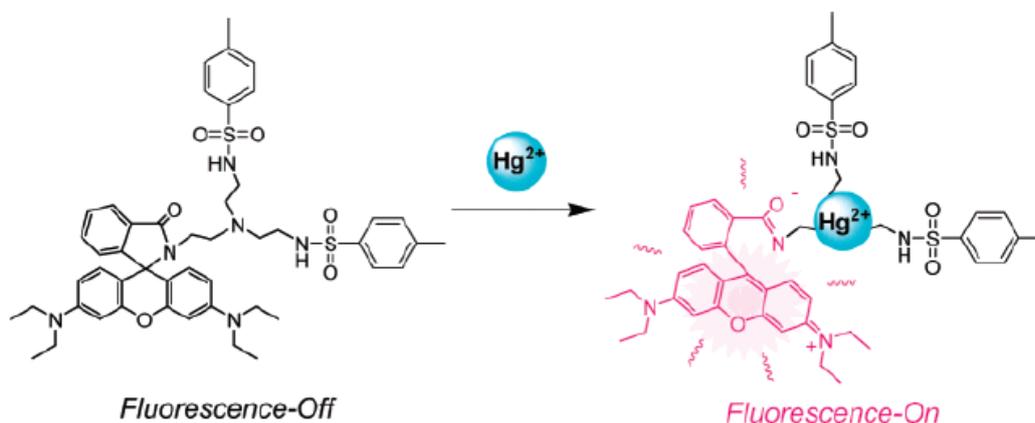
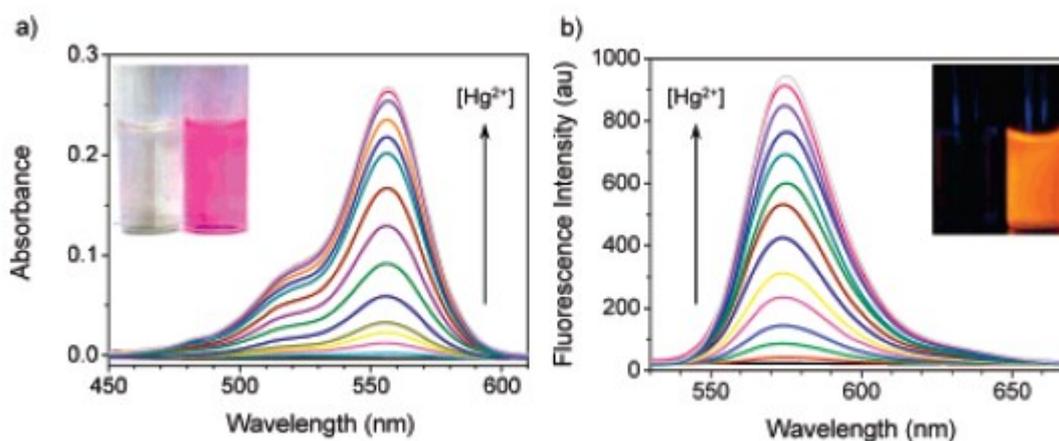


Abbildung 14: Funktion des Chemosensors nach Lee, Wu et al. [37]

Abbildung 15: Zusatz von unterschiedlichen  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  Konzentrationen in ein Gemisch aus Acetonitril und 1, a) Absorptionsspektrum und b) Fluoreszenzintensität [37]

#### 4.5 Rhodamin 6G-basierender Hg-Chemosimeter mit gekoppeltem Lawesson-Reagenz

Das Edukt Rhodamin 6G ist ein Derivat von Xanthen und zählt somit zu den heterocyclischen Verbindungen. Die Xanthen-Farbstoffe sind fluoreszierend und werden daher oft in der Fluoreszenzmikroskopie eingesetzt. Zusätzlich weist Rhodamin 6G hohe Quantenausbeuten auf, was sich positiv auf die photometrische Detektion auswirkt. Neben der hohen Quantenausbeute besitzt das Rhodamin 6G eine Carboxylgruppe, die meist für die Bildung von Konjugaten verwendet wird. Bei der Konjugation mit primären Aminen, oder mit anderen basischen Substanzen kommt es zu Spiro-Form Bildung (nicht fluoreszierend). Verbindet man hingegen sekundäre Amine mit Rhodamin, so bildet sich keine geschlossene Spiro-Form aus (fluoreszierend), siehe Abbildung 16. [39] In [40] wird beschrieben, dass durch eine gezielte Strukturveränderungen, beispielsweise durch einfügen einer reaktiven Gruppe die Stabilität des Derivates in einem pH-Bereich von 4 – 10 verbessert werden kann.

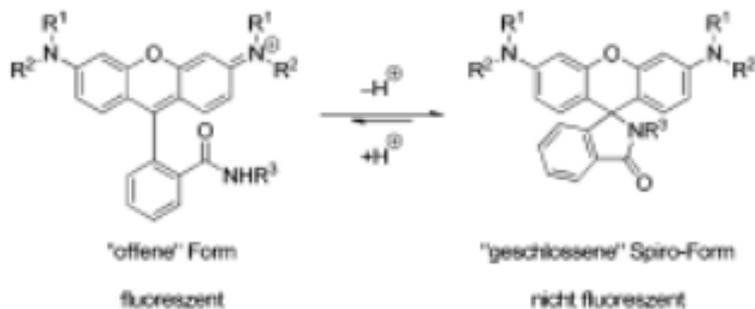


Abbildung 16: Thermodynamisches Gleichgewicht der Spiro-Formen von Rhodamin mit primären Aminen [39]

Aus der Abbildung 18 kann der Bindungsmechanismus durch die Zugabe von Quecksilber (II) Ionen nach [41] entnommen werden. In Anwesenheit von Hg(II) kommt es zu einer Komplexbildung und zugleich zu einer Ringöffnung. Wie beim folgenden Syntheseverfahren nach Yang [2], ist der Chemosensor auf ein Rhodamin 6G Derivat aufgebaut. Mit Hydrazin-Monohydrat wird im ersten Syntheseschritt die geschlossene nicht fluoreszierende Spirolactam Form erreicht, siehe Abbildung 17. Das Schwefelatom wird im zweiten Syntheseschritt durch das Lawessons Reagenz an das Amin gekoppelt. Um das Absorptionsverhalten des Chemosensors in Gegenwart von anderen Metallionen zu eruieren, wurde RS1 (Chemosensor) in gepufferter (NaAc-HAc, pH 7,0) Wasser/DMF (1/1, v / v) Lösung, mit verschiedenen Metallionen versetzt. Elemente aus der 1. und 2. Hauptgruppe zeigen im Verhältnis zu den Übergangsmetallen relativ geringe Absorptionsveränderungen. Das Absorptionsverhalten veränderte sich auffällig bei der Zugabe von Cu(II), siehe Abbildung 19. Diese Fluoreszenzstörung lässt sich laut [41] auf den paramagnetischen Effekt zurückführen. Das Quecksilber kann durch die Zugabe von S<sup>2-</sup>, aus dem der Metall-Liganden Komplex befreit werden, folge dessen sind auch mit diesem Chemosenor reversible Bestimmungen möglich.

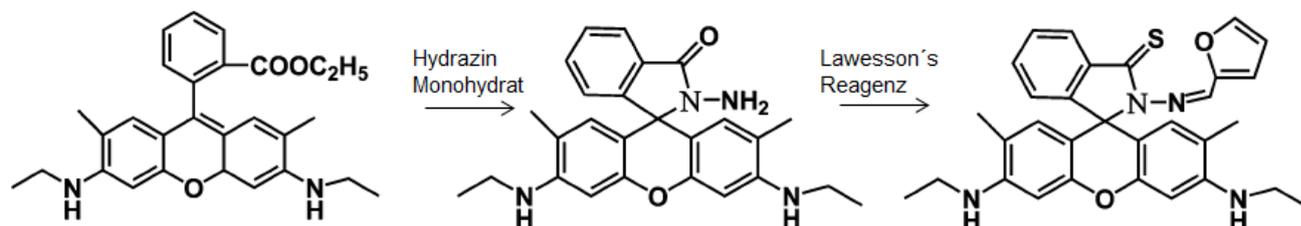


Abbildung 17: Syntheseverfahren nach [41]

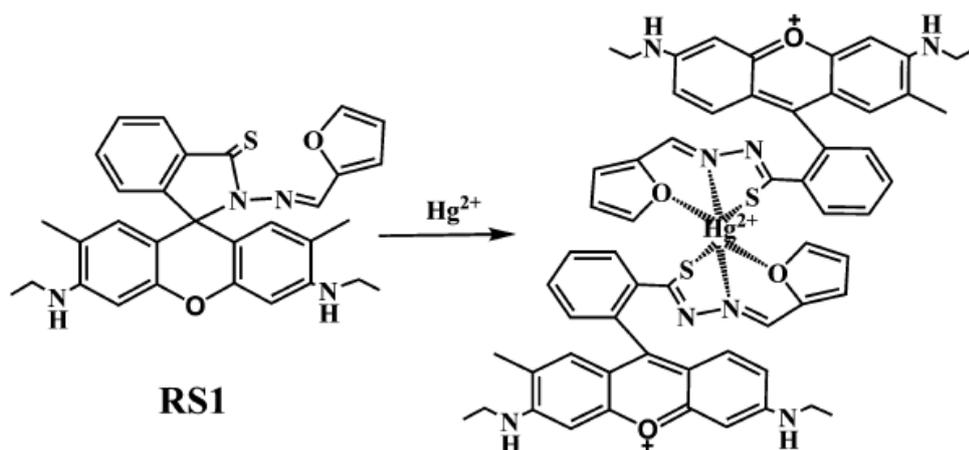


Abbildung 18: Fluoreszenzauslösung durch Zugabe von Hg(II) [41]

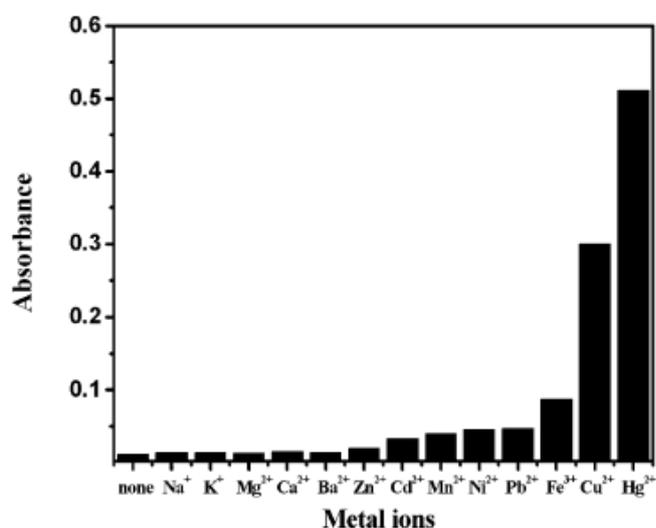


Abbildung 19: Absorptionsverhalten des Chemosensors gegenüber andere Metalle [41]

#### 4.6 Rhodamin 6G-basierter Hg-Chemosensor mit gekoppeltem Edman-Reagenz

Der Quecksilber-Chemosensor gemäß [2] wird durch eine 2-Schrittsynthese, wie in Abbildung 20 dargestellt, hergestellt. Beim ersten Syntheseschritt wird das Hydrazin-Monohydrat an den Rhodamin-Farbstoff gebunden. Dieses Additionsprodukt kann zwei vom pH-Wert abgängige Spiro-Formen ausbilden, entweder eine offene fluoreszierende oder eine geschlossene nicht fluoreszierende Spiro-Form, siehe Abbildung 16. Das Schwefelmolekül wird im Zuge des zweiten Syntheseschrittes mit Phenylisothiocyanat in Dimethylformamid an das Zwischenprodukt gebunden (siehe Abbildung 20). Die detaillierte Umsetzung ist aus dem Kapitel 5 zu entnehmen.

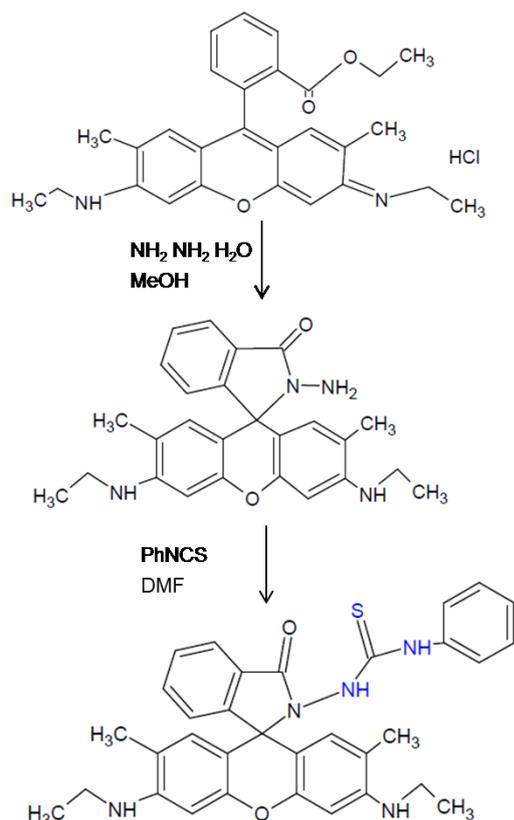
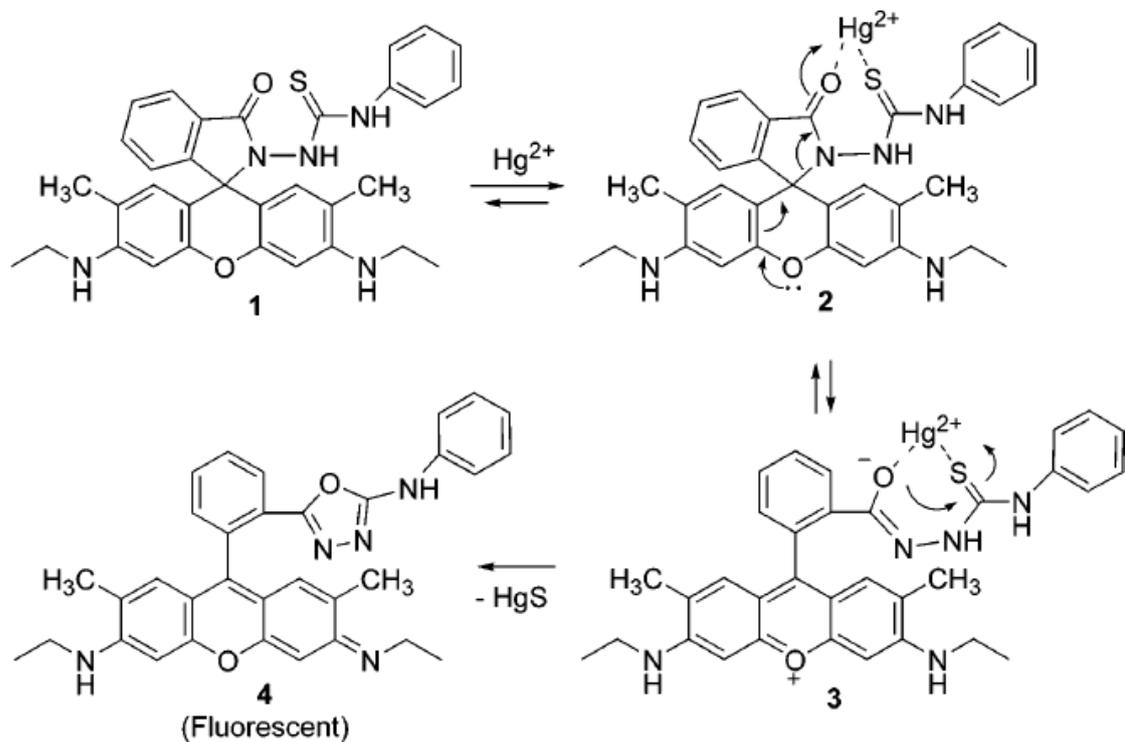


Abbildung 20: Reaktionsschema der 2-Schrittsynthese [2]

Im Vergleich zum vorherigen Chemosensor gemäß [41] wird nach [2] statt einer Komplexbildung eine Entschwefelungsreaktion erzwungen. Dadurch ändert sich das Fluoreszenzverhalten der Lösung und es kann auf die Hg- Konzentration rückgeschlossen werden. Durch die gezielte Ringöffnung wird dem Substituenten der Zugang zu Rhodamin 6G ermöglicht, (in Abbildung 21, Nr.1). Bei Zugabe oder Kontakt mit Quecksilber startet sie Entschwefelungsreaktion (2+3). Das Quecksilber geht eine chemische Bindung mit dem Schwefel ein und löst sich als Quecksilbersulfid vom Chemodosimeter. Durch die Entschwefelungsreaktion ist das System bereit ein 1,3,4-Oxadiazol zu bilden und zu fluoreszieren (4).

Abbildung 21: Darstellung der Reaktion mit  $\text{Hg}^{2+}$  [2]

#### 4.7 Vergleichende Gegenüberstellung der recherchierten Chemosensoren

Neben den chemischen Voraussetzungen wie beispielsweise **Wasserlöslichkeit**, das **Fluoreszenzverhalten gegenüber anderer Metallionen** und die geforderten **Nachweisgrenzen** wurden zusätzlich folgende Auswahlkriterien für den Hg-Chemosensor festgelegt.

##### Verfahrensablauf und –aufwand,

Aus den Verfahrensbeschreibungen der jeweiligen Synthesen, konnten die dafür notwendigen Apparaturen abgeleitet und danach mit den vorhandenen Geräten abgeglichen werden. Zudem wurden auch mögliche Störungen und Interferenzen die während der Synthese auftreten könnten, in der Planungsphase mitberücksichtigt.

##### Chemikalien,

Man achtete darauf, dass handelsübliche Chemikalien mit möglichst geringer Toxizität und Gefährlichkeit zum Einsatz kamen. Auch die Lieferzeit, Verfügbarkeit und Haltbarkeit der Chemikalien waren für die Auswahl des Chemodosimeters von Bedeutung.

##### Zeit und Kosten.

Aus der Gegenüberstellung der fünf näher beschriebenen Chemosensoren konnte folgendes Resümee gezogen werden. Alle Chemosensoren weisen in Verbindung mit Quecksilber(II) Absorptions- und Emissionsbanden im sichtbaren Bereich auf, siehe Tabelle 8. Alle bis auf einen Chemodosimeter bilden mit dem in der Lösung/Probe vorhandenen Quecksilber Komplexe. Ausgenommen davon ist der Chemosensor nach [2].

[35] beschreibt einen Chemosensor basierend auf Squarain. Der Syntheseweg von Squarain, deren Basis die Quadratsäure ist, ist bekanntlich sehr aufwendig und zeigt bescheidene Ausbeuten. Das Absorptionsspektrum des Chemosensors lässt gegenüber anderer Metalle nicht beeinflussen, eine Darstellung der Reaktivität gegenüber anderer Metalle auf das Fluoreszenzspektrum konnte aus dem Artikel nicht entnommen werden. Da leider keine öffentlich zugängliche Support-Information existierte, konnte weder das Syntheseverfahren noch das fluoreszierende Verhalten eruiert werden. Positiv erscheint jedoch die Möglichkeit der reversiblen Bestimmung mit Hilfe von Propanthiol.

Bei der Betrachtung der Support-Information des Chemosensors nach [36] ist ersichtlich, dass das Syntheseverfahren sich sehr aufwendig gestaltete. Aus technischer, ökonomischer und wirtschaftlicher Sicht, wäre es nicht sinnvoll diesen Chemosensor für ein automatisiertes Hg-Überwachungssystem einzusetzen.

Das Syntheseverfahren gemäß [37] zeigt sich vom apparativen Aufwand als sehr solide und einfach. Als problematisch erwies sich jedoch der in [38] beschriebene 12-stündige Rührvorgang und die angegebene Zwischenproduktausbeute von 85 % und Produktausbeute von 80 %. Im Vergleich dazu gibt das Syntheseverfahren nach [2] Synthesezwischenproduktausbeuten von 95 % und Syntheseproduktausbeuten von 90 % an. Des Weiteren konnten aus [37] keine Empfindlichkeiten und/oder Nachweisgrenzen für den Chemosensor gefunden werden.

Aus der Gegenüberstellung der beiden Chemosensoren Nr. 4 und 5 (siehe Tabelle 8) ist zu erkennen, dass der erste Reaktionsschritt ident ist. Wie zu Beginn erwähnt, bildet der in [2] beschriebene Sensor keinen Komplex aus, sondern führt in Verbindung mit Hg eine Entschwefelungsreaktion aus. Betrachtet man die Reaktivierung der beiden Chemosensoren, ist nur der Chemosensor [41] im Stande reversible Hg-Bestimmungen durchzuführen. Hinzuzufügen ist, dass die reversible Bestimmung nicht ein wesentliches Kriterium im Anforderungsprofil des Quecksilber Chemosensors einnahm, sondern als gesonderte Spezialeigenschaft vermerkt wurde. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden liegt in der Reaktivität gegenüber anderer Metalle. Beim Chemosensor [41] kann durch Kupfer eine Fluoreszenzauslöschung hervorgerufen werden. Wie auch beim Chemosensor nach [37] konnten bei [41] keine Empfindlichkeiten bezüglich Quecksilber gefunden werden. Der Chemosensor [2] zeigt im Gegensatz dazu, minimalste Auswirkungen gegenüber anderer Metalle. Nur durch  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Zn}^{2+}$  könnten gemäß [2] minimalste Beeinträchtigungen am fluoreszierenden Verhalten festgestellt werden. Aufgrund der Überempfindlichkeit gegenüber anderen Metallen, dem überschaubaren Syntheseverfahren, der Verwendung handelsüblicher Chemikalien und der angegebenen erzielten

Syntheszwischenprodukt- und Syntheseproduktausbeuten wurde ein Chemosensor nach [2] entwickelt und dargestellt.

Die Tabelle 8 zeigt im Überblick nochmal alle favorisierten Synthesewege, die sich mit der Herstellung von fluoreszierenden Chemosensoren für Hg beschäftigen.

Tabelle 8: Übersichtstabelle von unterschiedlichen fluoreszierenden Chemosensoren für Hg<sup>2+</sup>-Bestimmungen aus wässrigen Medien

Nr	1	2	3	4	5
<b>Autoren</b>	Ros-Lis José V. et al. [35]	Nolan Elizabeth M. und Lippard Stephen J. [36]	Lee Min Hee et al. [37]	Wang Hengguo et al. [41]	Yang Young-Keun et al. [2]
<b>Substanzklasse des Chemosensors</b>	Squarain	Fluorescein-Derivat	Rhodamin B	Rhodamin 6G	Rhodamin 6G
<b>Anregungswellenlängen</b>	$\lambda_{\text{abs}} = 642 \text{ nm}$ ,	$\lambda_{\text{abs}} = 501 \text{ nm}$ ,	$\lambda_{\text{abs}} = 556 \text{ nm}$ ,	$\lambda_{\text{abs}} = 537 \text{ nm}$ ,	$\lambda_{\text{abs}} = 530 \text{ nm}$ ,
<b>Fluoreszenzwellenlängen</b>	$\lambda_{\text{em}} = 670 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{em}} = 528 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{em}} = 575 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{em}} = 564 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{em}} = 557 \text{ nm}$
<b>Empfindlichkeiten</b>	2 ppb	2 ppb	k.A.	k.A.	ppb-Bereich

## 5 Experimenteller Teil- Dokumentation des Syntheseweges

Der experimentelle Teil der Masterarbeit wurde im umwelt- und prozessanalytischen Labor des Lehrstuhls für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft durchgeführt.

In diesem Kapitel werden anhand der Abbildung 23 die einzelnen Elemente der Synthese detailliert beschrieben. Es wird auf die Menge der Chemikalien und auf eingesetzte Apparaturen eingegangen. Es ist zu erkennen, dass es sich bei der Herstellung des Quecksilber-Chemosensors nach [2] um eine 2-Schrittsynthese handelt. Die Abbildung 22 stellt die beiden Reaktionsschritte und die Struktur des Eduktes, Zwischenprodukts und dem Produkt gemäß [2] dar. Die verwendeten Chemikalien und Geräte die im Zuge des Syntheseverfahrens notwendig waren, werden in den Tabelle 9, Tabelle 10 und Tabelle 11 gezeigt.

Dafür sind die beiden Reagenzien, Hydrazin-Monohydrat und Phenylisothiocyanat von wesentlicher Bedeutung. Während des Siedevorganges bildet das Edukt Rhodamin 6G (1) in Methanol mit Hydrazin-Monohydrat, das Zwischenprodukt (2). Weiterführend haftet sich während des Rührvorganges das Phenylisothiocyanat – auch Edman-Reagenz genannt – an das Zwischenprodukt und bildet so das Produkt (3).

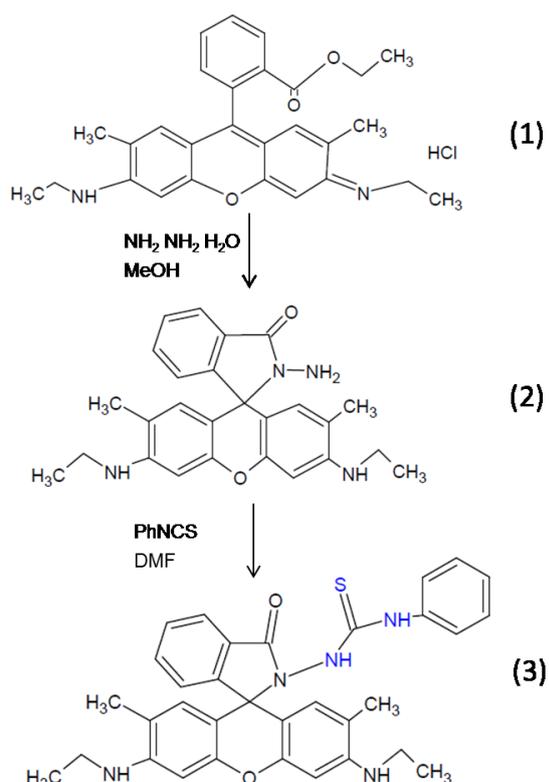


Abbildung 22: Reaktionsschema für die Synthese nach Yang [2]

Die folgenden Tabellen zeigen die verwendeten Chemikalien, Geräte und Hilfsstoffe die für die Umsetzung der Synthese notwendig sind. Die Sicherheitsmaßnahmen und Vorkehrungen

die im Rahmen dieser Synthese im Labor einzuhalten waren, können aus dem Anhang entnommen werden.

Tabelle 9: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Summenformel
Dichlormethan	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Essigsäure-ethylester/Ethylacetat/ EtOAc	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$
Hydrazin-Monohydrat	$\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Methanol	$\text{CH}_4\text{O}$
N,N-Dimethylformamid	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
n-Hexan	$\text{C}_6\text{H}_{14}$
Natriumhydroxid	$\text{NaOH}$
Natriumsulfat wasserfrei	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
Phenyl Isothiocyanat (Edman Reagenz)	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$
Rhodamin 6G	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$
Doppelt deionisiertes Wasser	$\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 10: Verwendete Geräte

Foto	Bezeichnung	Modell
	Analysewaage	Satorius ENTRIS224i-1S
	Filterpapier	Macherey-Nagel MN 640 w, Ø 125 mm, aschefrei
	Heizpilz	Isopad Heizpilz

	<p><b>Magnetrührer</b></p>	<p>IKA® RCT basic safety control</p>
	<p><b>Pipette</b></p>	<p>Eppendorf Research 1000</p>
	<p><b>Rotavapor</b></p>	<p>Büchi, Vacuum System B-172, Büchi Vacuum/ Distillations Controller B-168 Büchi, Rotavapor R-114 Büchi Waterbath B-480</p>
	<p><b>Rückflusskühler</b></p>	<p>—</p>
	<p><b>Säulen mit eingeschmolzener Fritte</b></p>	<p>Länge: 200 mm Volumen: 15 ml Innendurchmesser: 10 mm</p>

Tabelle 11: Verwendete Hilfsstoffe

Bezeichnung	
Fluka, DC-Alufolien Aluminiumoxyd	Fluoreszenzindikator 254 nm, Schichtdicke 0,2 mm, Abmessungen 10x20
Roth, Kieselgel 60	SiO <sub>2</sub>
UV-Lampe	Raytech Ultraviolet Equipment Model: R5-FLS-2

Die folgende Abbildung 23 zeigt den Ablauf der 2-Schrittsynthese in Anlehnung [2].

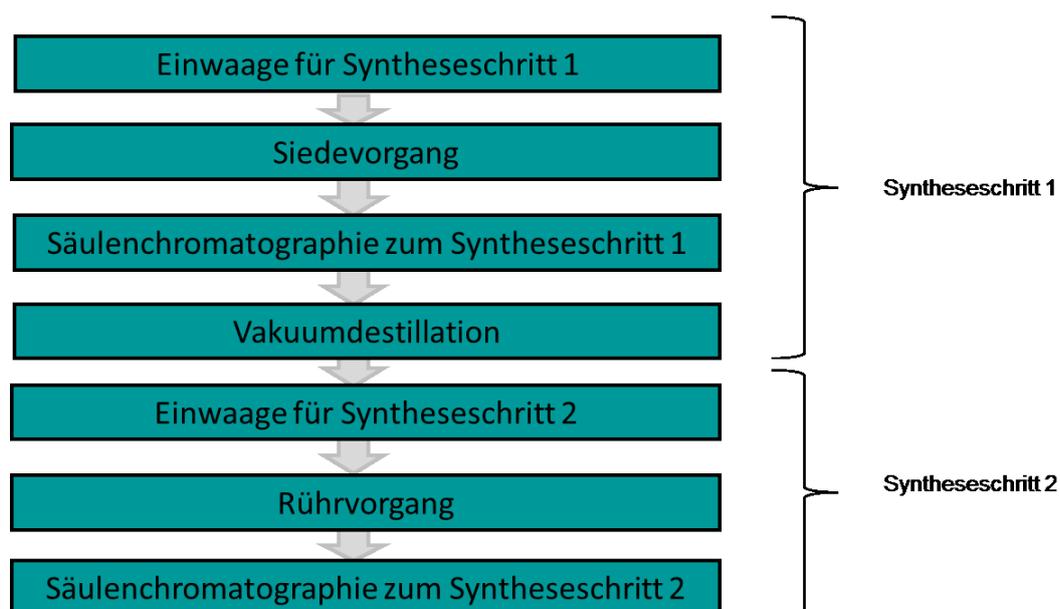


Abbildung 23: Fließbild des Syntheseverfahrens

## 5.1 Einwaage für Syntheseschritt 1

In einen 100 ml Zweihals-Rundkolben (NS 29/14, geschliffen) wurden in 2,0 ml Methanol, 300 mg (0,63 mmol) Rhodamin 6G gelöst. Nachdem das Rhodamin 6G gelöst in Methanol vorlag, wurden 0,1 ml (1,89 mmol) Hydrazin Monohydrat, ca. 30 – 35 ml Ethylacetat und zwei Siedesteinchen der Lösung hinzugefügt.

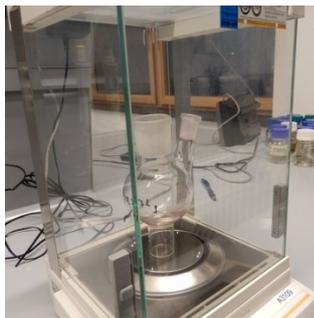


Abbildung 24: Einwaage der Chemikalien

## 5.2 Siedevorgang

Die Apparatur für den Siedevorgang setzte sich aus, einen Heizpilz und einen Rückflusskühler zusammen. Für die Sicherung der Glasverbindungen wurden zwei Schliffklemmen verwendet, siehe Abbildung 25.



Abbildung 25: Apparatur für den Siedevorgang

Nach sechs stündigem Sieden folgte die Abkühlphase. Da das Gemisch Methanol und Ethylacetat beinhaltet, ist ein vorzeitiges Öffnen – ohne einer Abkühlphase – dringlich zu vermeiden. Methanol und Ethylacetat besitzen nämlich relativ niedrige Siedetemperaturen und weisen im Vergleich zu den anderen Chemikalien in der Lösung hohe Dampfdrücke auf. Nach der Abkühlphase wird durch Extraktion die organische Phase von der wässrigen Phase getrennt. Hierfür wurden 10 ml doppelt deionisiertes Wasser und 10 ml einer 1 M NaOH-Lösung in den Rundkolben pipettiert und anschließend wurde das gesamte Gemisch in einen Scheidetrichter überführt und geschüttelt. Es entsteht, wie aus Abbildung 26 zu sehen ist, eine Phasentrennung.

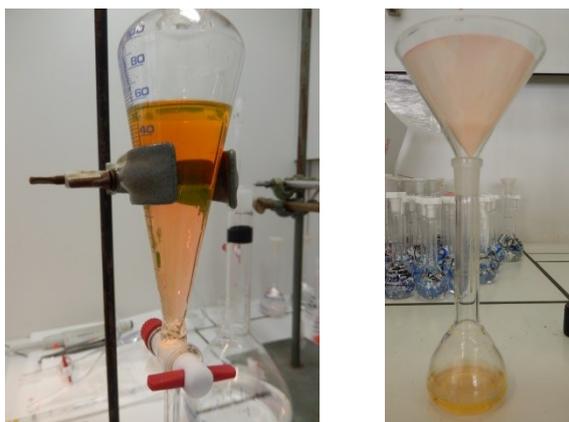


Abbildung 26: Phasentrennung durch flüssig-flüssig Extraktion und anschließender Trocknung mit wasserfreiem Natriumsulfat

Durch das Hahnventil am Scheidetrichter ist eine sorgfältige physikalische Trennung beider Phase möglich. Bevor es zu Chromatographie geht, wurde die erhaltene organische Phase mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Führt man keine Trocknung durch, könnte das während der chromatographischen Auftrennung zu Störungen und auch zu Minderung der Ausbeute führen. Das Filterpapier wurde an die Größe des Glastrichters angepasst und das wasserfreie Natriumsulfat mit einem Laborlöffel darin dosiert. Danach ließ man die organische Phase aus dem Scheidetrichter und über die Trocken-Apparatur, die die Abbildung 26 zeigt, laufen.

### 5.3 Säulenchromatographie zum Syntheseschritt 1

Für die erste, sowie auch für die im Kapitel 5.7 beschriebene zweiten Säulenchromatographie wurde mit herkömmlichen Glassäulen (siehe Tabelle 10) gearbeitet. Als stationäre Phase kam bei beiden Säulen das polare Material Kieselgel zum Einsatz, das möglichst dicht gepackt aufgegeben wurde.



Abbildung 27: Säulenchromatographie I mit stationärer Phase

Die Betthöhen der stationären Phase und das Laufverhalten der organischen Phase wurden durch Vorversuche mit Hilfe von Dünnschichtchromatographie-Platten identifiziert. Es stellte sich heraus, dass mit einer Betthöhe von 3,5 cm – bei beiden Säulenchromatographien – ein optimales Eluierverhalten durch die Säule gegeben ist. Es ist unbedingt darauf zu achten, dass die Lösungsmittel wasserfrei in die Säule aufgegeben werden. Kommt das Adsorbens mit Wasser in Berührung, wird dieses deaktiviert und die Trennleistung verschlechtert sich drastisch. Um Störungen während der Chromatographie zu vermeiden und ein gleichmäßiges Durchlaufen der zu trennenden Substanz zu gewährleisten, müssen Luftbläschen aus der Säule entfernt werden. Die mobile Phase für die erste Säulenchromatographie setzte sich aus folgendem Lösungsmittelgemisch zusammen: n-Hexan/Dichlormethan/Methanol 10:2:1

Anzumerken ist, dass die gewonnene organische Phase (siehe Abbildung 28) nach dem Trocknungsprozess möglichst rasch in die Säule aufgegeben werden muss, da binnen wenigen Stunden grüne algenartige Farbveränderungen auftreten können und diese wiederum Störungen während der Chromatographie auslösen.



Abbildung 28: Gewonnene aprikosen-farbige organische Phase nach dem Trocknungsprozess

Während der Trennung der organischen Phase in der Chromatographie-Säule bildete sich eine auffällig rote Phase, siehe Abbildung 29. Diese Phase wurde im Zuge der Masterarbeit als Synthesenebenprodukt klassifiziert. Das Synthesenebenprodukt wurde separat in einem Erlenmeyerkolben aufgefangen und getrennt vom Synthesezwischenprodukt behandelt. Dadurch konnten auch dessen Eigenschaften in weiterer Folge durch unterschiedliche Detektionsvarianten ermittelt werden.

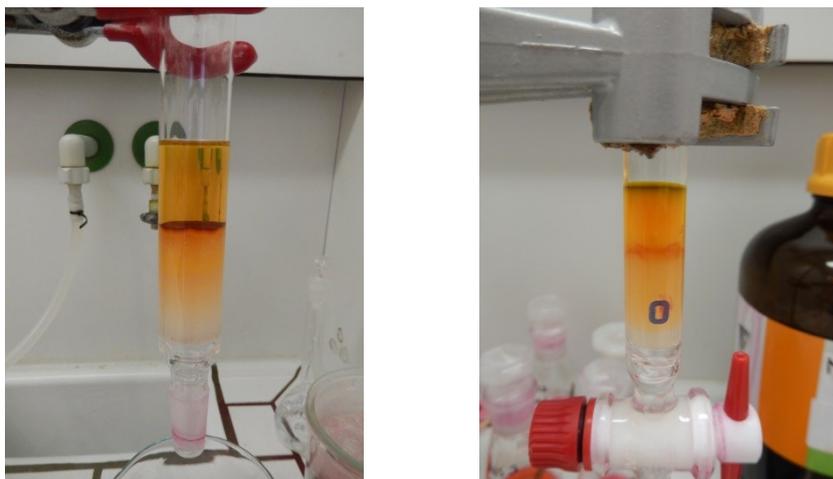


Abbildung 29: Säulenchromatographie I

Nach der Chromatographie wurde das Zwischenprodukt (siehe Abbildung 22, (2) ) mit einem relativ großen Anteil an Lösungsmittel in Rundkolben aufgefangen und dem nächsten Schritt der Synthese zugeführt.

## 5.4 Vakuumdestillation

Der Anteil an Lösungsmittel wurde mit einem Rotavapor entfernt. Da es sich um ein Gemisch aus drei Lösungsmitteln handelte, musste stufenweise nach einer Lösungsmitteltabelle (siehe im Anhang) eingengt werden. Die Temperatur des Wasserbades wurde normgemäß auf 40 °C erwärmt. Wie vorhin gezeigt, bestand das Lösungsmittelgemisch für die erste

Chromatographie aus Hexan, Dichlormethan und Methanol. Betrachtet man die Lösungsmitteltabelle, so entweicht Hexan bei 335 mbar, Dichlormethan bei 900 mbar und Methanol bei 337 mbar. Um eine Verschleppung des Synthesezwischenproduktes zu verhindern, wurde vorerst der Inhalt jedes Rundkolbens (siehe Abbildung 36) auf ca. ein Fünftel des Anfangsvolumens eingengt und danach alle reduzierten Lösungen in einen einzigen Rundkolben vereint und nochmal destilliert. Wie aus der Abbildung 30 zu sehen ist, liegt das Synthesezwischenprodukt in fester leicht rötlicher Form vor. Die Berechnung der Synthesezwischenproduktausbeute ist aus dem Kapitel 6.1.1 zu entnehmen.

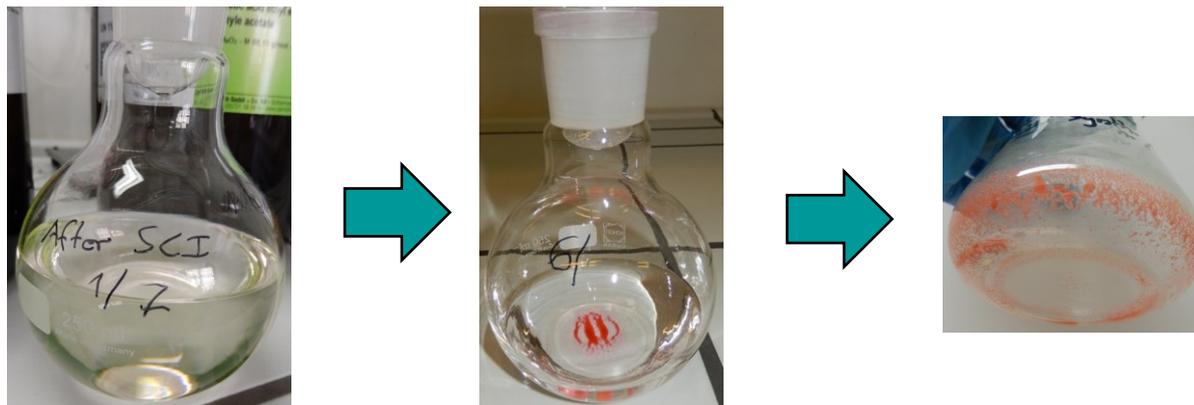


Abbildung 30: Vakuumdestillation

## 5.5 Einwaage für Syntheseschritt 2

Mit der zweiten Einwaage beginnt auch der zweite Schritt der Synthese. Zum vorliegenden Synthesezwischenprodukt wurden 1,5 ml Dimethylformamid (DMF) pipettiert und ein Magnetrührer eingelegt. Parallel dazu, wurde in einem Becherglas das Phenylisothiocyanat (0,1 ml) mit 1,5 ml Dimethylformamid versetzt. Danach wurde die Phenylisothiocyanat-DMF Lösung in den Erlenmeyerkolben zum Synthesezwischenprodukt in DMF pipettiert. Für den Schutz vor Verunreinigungen sorgte eine Parafilm Abdeckung.

## 5.6 Rührvorgang

Im Anschluss wurde die Lösung bei Raumtemperatur für sechs Stunden gerührt. Die Umdrehungen lagen in den Bereichen von 400 - 550 rpm.



Abbildung 31: Magnetrührer

Nach sechs Stunden Rühren konnte mittels DC-Kontrolle eine Reaktion zwischen Synthesewegzwischenprodukt und Phenylisothiocyanat festgestellt werden, siehe Abbildung 32. Mit Beginn des Rührvorganges, wurden alle 30 min mit einer Pasteurpipette eine Probe aus der Rührlösung entnommen und auf DC-Platten aufgetragen. Die DC-Platten wurden anschließend in die Kammer mit Laufmittelgemisch n-Hexan/EtOAc/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1:1) gestellt.

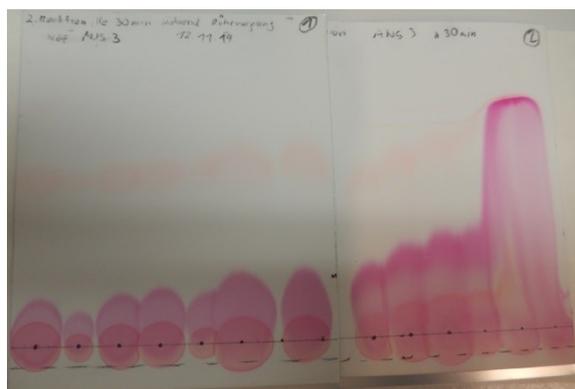


Abbildung 32: Reaktionsverhalten des Synthesewegzwischenproduktes während des Rührens

## 5.7 Säulenchromatographie zum Syntheseschritt 2

Die Säulenchromatographie II ist der letzte Schritt der Synthese, hier ist als mobile Phase das Laufmittelgemisch n-Hexan/EtOAc/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu den Anteilen 4:1:1 eingesetzt worden. Der Verlauf der zweiten Chromatographie wird in den beiden Abbildung 33 und Abbildung 34 veranschaulicht. Auffällig ist, dass bei der zweiten Säule keine chromatographische Auftrennung von Substanzen zu erkennen war. Folge dessen sah man die zweite Chromatographie als Aufreinigungsstufe des Syntheseproduktes.

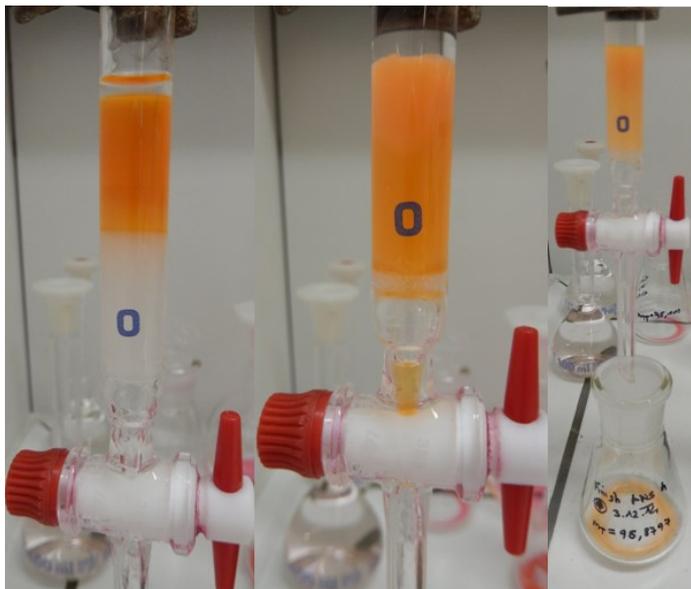


Abbildung 33: Verlauf der Säulenchromatographie II

Der Verlauf der Säulenchromatographie II und das Reaktionsverhalten der Substanz wurden erneut auf DC-Platten festgehalten und anschließend mittels einer UV-Lampe detektiert. Die in der nachfolgenden Abbildung orangen Spots zeigen, durch Detektion mit einer UV-Lampe, Eigenfluoreszenz. Hingegen zeigen die in Abbildung 34 erscheinenden zart rosa Schlieren keine fluoreszierende Eigenschaft. Im Vergleich zur ersten Chromatographie verlief die zweite wesentlich schneller, nach ca. 45 min nahmen die Produktmenge und zugleich die Intensität der Eigenfluoreszenz ab. Die folgenden abgebildeten Spots zeigen Probenahmen die während der chromatographischen Trennung nach bestimmten Zeitabständen gezogen wurden.

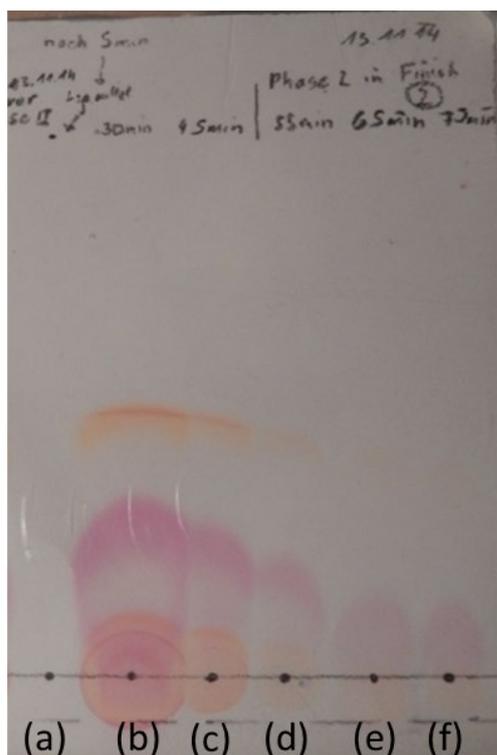


Abbildung 34: Darstellung des zeitlichen Verlaufs der zweiten chromatographischen Trennung, Probenahme nach 5 min (a); nach 30 min (b); nach 45 min (c); nach 55 min (d); nach 65 min (e) und nach 75 min (f).

Das Syntheseprodukt wurde nach der Chromatographie in Erlenmeyerkolben aufgefangen und vom enthaltenen Lösungsmittel, siehe Abbildung 35 (c), befreit. Die Abbildung 35 (a) und (b), zeigt die Farbveränderungen des Syntheseprodukts in Dimethylformamid binnen 24 h. Wie vorhin angemerkt, sind lange Leerlaufzeiten während des Syntheseverfahrens zu vermeiden.

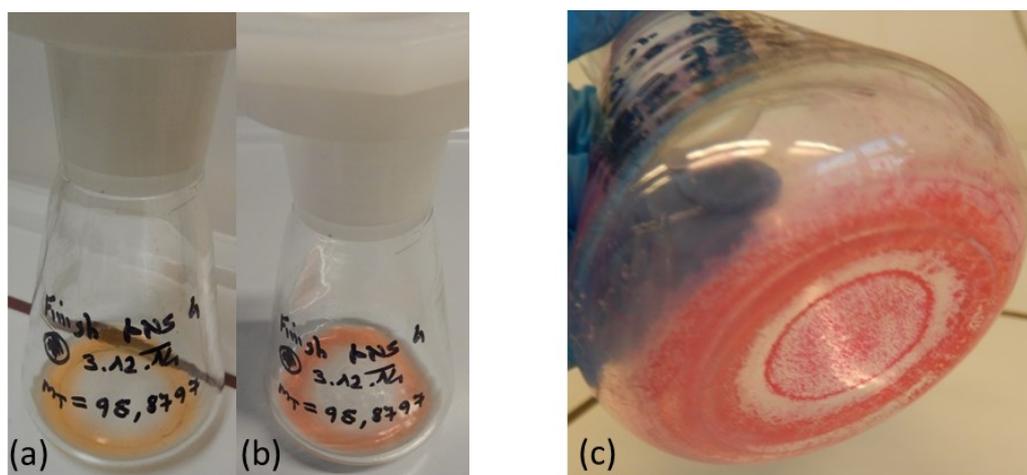


Abbildung 35: Syntheseprodukt in DMF (a); Farbänderung binnen 24 h (b) und Syntheseprodukt ohne DMF (c)

## 6 Ergebnisse / Diskussion

Im letzten Kapitel der Masterarbeit werden die Ergebnisse des experimentellen Teils kritisch hinterfragt und diskutiert. Das Synthesewenigprodukt und Syntheseprodukt werden in den Kapitel 6.1 und 6.2 separat analysiert. Im Kapitel **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** werden jene Massen dargestellt, die für die Berechnung der Ausbeute herangezogen wurden. Die Produktcharakteristik erfolgte durch visuelle Detektion, UV-Detektion und durch Detektion mit Tauchlösungen die von der Technischen Universität Graz zu Verfügung gestellt wurden.

### 6.1 Produktcharakterisierung des Synthesewenigprodukts

Das Zwischenprodukt wird durch Sieden einer Rhodamin 6G Lösung mit Hydrazin-Monohydrat gebildet.

Das Reaktionsverhalten der Lösung vor und nach dem Siedevorgang kann aus der Abbildung 36 abgeleitet werden. Auf der DC-Platte ist zu sehen, dass es sich durch das Auftreten einer roten Substanz um das nicht reagierte Edukt Rhodamin 6G handelt, siehe Spot (a). Der Spot (b) besitzt gegenüber dem linken keinerlei Spuren von Rhodamin. Durch Versuche mit DC-Platten, konnte festgestellt werden, dass sowohl offene und geschlossene Spiro-Formen nach dem ersten Reaktionsschritt vorlagen.



Abbildung 36: Dünnschichtchromatographie vor (a) und nach (b) dem Siedevorgang

Es kann davon ausgegangen werden, dass das Rhodamin mit Hydrazin-Monohydrat ein geschlossenes Spirolactam gebildet hat. Der Spot (b), zeigt eine orangefarbige fluoreszierende Substanz (offene Spiro-Form), die mit Hilfe der darauffolgenden Säulenchromatographie abgetrennt werden sollte. Die Theorie besagt, dass das Rhodamin

Derivat im Zusammenhang mit basischen Substanzen, ein nicht fluoreszierendes Spirolactam ausbildet. Die Abbildung 37, zeigt, das Resultat der ersten Säulenchromatographie. Der Spot (a) zeigt das Synthesezwischenprodukt und (b) das durch die Chromatographie abgetrennte Synthesenebenprodukt. Die DC-Platte zeigt nur noch ein sehr schwaches Fluoreszenzverhalten. Die Struktur des gewünschten Synthesezwischenproduktes kann aus der Abbildung 38 entnommen werden.



Abbildung 37: Synthesezwischenprodukt (a) und Synthesenebenprodukt (b) nach der ersten Säulenchromatographie

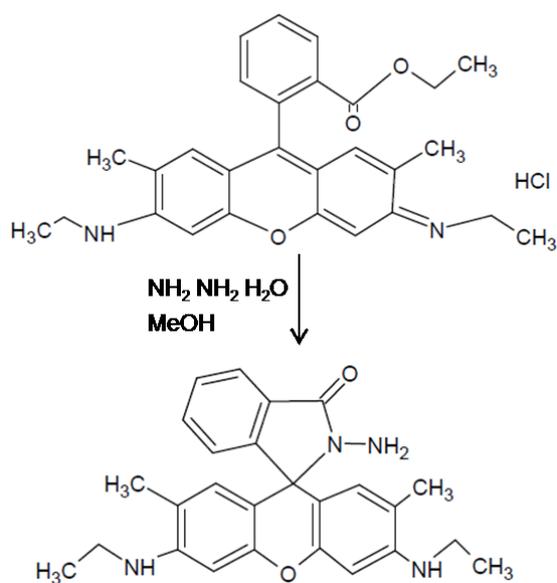


Abbildung 38: Umsetzung Synthesezwischenprodukt

Zieht man die Zwischenproduktausbeute (siehe Kapitel 6.1.1) heran, sind aus den Versuchen 1 und 2 enorme Streuungen zu erkennen. Bei Versuch 1, könnte das an der Polarität des Laufmittels liegen. Ist das Laufmittel zu unpolar, so ist kein optimales Laufverhalten der Substanzen gewährleistet und es besteht die Gefahr, dass die gebildeten Amine von der stationären Phase zurückgehalten werden. Das Gegenteil davon, zeigt die berechnete Ausbeute aus Versuch 2. Durch eine unvollständige Vakuumdestillation können noch Spuren von Laufmittel und Lösungsmittel in der Lösung vorhanden gewesen sein, die im Nachhinein mit gewogen wurden.

### 6.1.1 Berechnung der Synthesezwischenproduktausbeute

Für die Berechnung der Ausbeute wurden die Massen aus dem Versuch 1 und Versuch 2 (siehe Tabelle 15) herangezogen. Ein Vergleich der beiden Ausbeuten, gibt weitere Erkenntnis über das Streuverhalten und mögliche Fehler (siehe Kapitel 6.1).

Die Stoffmenge für das Edukt errechnete sich nach Formel 6.

$$n = \frac{m}{M} \quad (6)$$

Für die eingesetzte Menge von 300 mg, ergibt das 0,63 mmol

Die molare Masse des Zwischenproduktes beträgt 414,50 g/mol.

Die Stoffmengen der beiden Versuche sind aus der Tabelle 12 zu entnehmen. Durch die Division der Stoffmenge Edukt und der Stoffmenge Synthesezwischenprodukt konnte die Stoffmengenausbeute ermittelt werden.

Tabelle 12: Synthesezwischenproduktausbeute

Versuchsnummer	1	2
Gewogene Massen (Tabelle 15)	0,2314g	0,4176 g
Ermittelte Stoffmenge des Synthesezwischenprodukts	0,56 mmol	1,00 mmol
<b>Stoffmengenausbeute</b>	<b>88,9 %</b>	<b>158,7 % *)</b>

\*) Vermuteter Fehler durch Restgehalt an Lösungsmittel.

## 6.2 Produktcharakterisierung des Syntheseprodukts

Das Syntheseprodukt befand sich nach der zweiten Säulenchromatographie in einem Gemisch aus Lösungsmittel und DMF, wie im Kapitel 5.7 gezeigt. Zum größten Teil befand sich Dimethylformamid in der Syntheseproduktlösung. Aufgrund dessen Eigenschaften, wie in Tabelle 13 gezeigt wird, war eine vollständige Verflüchtigung mittels Rotavapor erfolglos. Daraufhin wurde versucht, das Dimethylformamid im Trockenschrank bei 105°C zu

entfernen. Nach ca. 24 h ist es gelungen das Syntheseprodukt vom DMF zu befreien. Nachteil der Trockenschrankmethode sind allerdings, die vorherrschenden Temperaturen. Diese könnten zu Schädigungen und strukturelle Veränderungen am Syntheseprodukt führen. Nachweise diesbezüglich, wurden im Rahmen dieser Abschlussarbeit nicht vorgenommen. Die eindeutig schonendere aber zeitintensive Alternative das DMF zu entfernen ist, den Erlenmeyerkolben mit dem Syntheseprodukt und dem Lösungsmittel unter dem Digestorium offen stehen zu lassen.

Tabelle 13: Eigenschaften von Dimethylformamid (DMF) [42]

<b>Form</b>	flüssig
<b>Farbe</b>	farblos
<b>Geruch</b>	aminartig
<b>Siedepunkt</b>	Siedepunkt = 153 °C
<b>Löslichkeit</b>	Vollständig mischbar
<b>Dichte</b>	0,95 g/cm <sup>3</sup>

Um mehr über das Reaktionsverhalten des zweiten Syntheseschrittes zu erfahren, wurden die Syntheseprodukte (3) und das Synthesenebenprodukt, die in DMF gelöst vorlagen, mit dem Synthesezwischenprodukt (2) in DMF gegenübergestellt, siehe Abbildung 39. Auf den DC-Platten ist zu sehen, dass sich beim Syntheseprodukt im Vergleich zum Synthesezwischenprodukt, ein rosa gefärbter Spot gebildet hat.

Zusätzlich ist aus der Gegenüberstellung zu erkennen, dass ausschließlich die fluoreszierende zart orange gefärbte Phase mit dem Laufmittelgemisch n-Hexan/EtAOc/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1:1) hochläuft. Im Gegensatz dazu bleibt die nicht fluoreszierende rosa Phase, die während des zweiten Syntheseschritts entstanden ist, am Startpunkt der Dünnschichtchromatographie hängen. Dies bedeutet darauf hin, dass das Syntheseprodukt über eine ausgeprägte Haftfähigkeit verfügt und relativ polar ist.

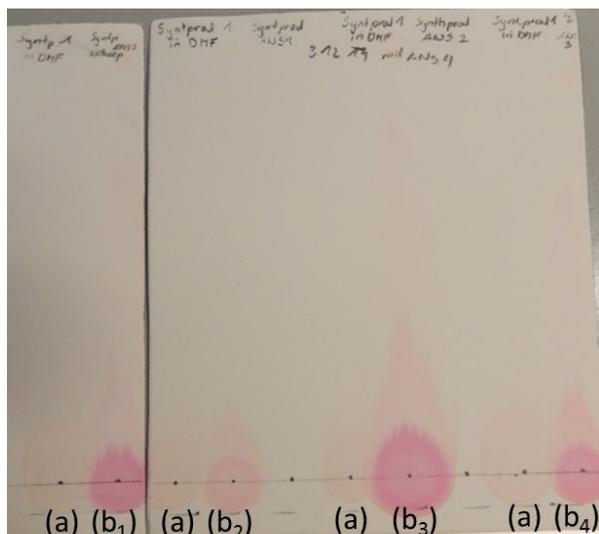


Abbildung 39: Gegenüberstellung der Syntheseprodukte (b<sub>2</sub>-b<sub>4</sub>) und des Synthesenebenproduktes (b<sub>1</sub>) in DMF mit dem Synthesezwischenprodukt (a) in DMF;

Neben der visuellen Detektion wurde auch eine Detektion mittels UV-Lampe durchgeführt. Die rosa gefärbten Schlieren absorbieren das UV Licht. So verringern sich die Emissionen des Fluoreszenzindikators (254nm) und sie erscheinen auf den DC-Platten als dunkle Flecken. Die orangen flammenartigen Spuren zeigen ein fluoreszierendes Verhalten. Fluoreszierende Substanzen sollten in diesem Abschnitt der Synthese eigentlich nicht mehr auftreten, man kann davon ausgehen, dass es sich um einen nicht umgesetzten Anteil von (2) handelt. Dieser nicht umgesetzte Anteil sollte durch die zweite Säulenchromatographie vollständig entfernt werden. Ergänzend wurde neben den beiden oben beschriebenen Detektionsvarianten auch eine Detektion mit Tauchlösungen durchgeführt. Die Zusammensetzungen dieser Lösungen wird in der Tabelle 14, dargestellt.

Tabelle 14: Zusammensetzung der Tauchlösungen

Bezeichnung der Tauchlösung	Zusammensetzung	Nachweis
Vanillin/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Tauchlösung	900 ml H <sub>2</sub> O, 120 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konzentriert, 750 ml Ethanol, 9 g Vanillin	Alkohole und Steroide
Ninhydrin/Pyridin-Tauchlösung	2,5 g Ninhydrin, 50 ml Pyridin, 950 ml Methanol,	Amine, Aminosäuren
Cer(IV)-sulfat/Molybdatophosphorsäure-Tauchlösung	Ammoniummolybdat (100 g) gelöst in 10 % Schwefelsäure (1000ml), Cer(IV)-Sulfat 8g in 10% Schwefelsäure (80ml)	

Aus der Detektion mit den Tauchlösungen ist noch klarer zu erkennen, dass neben dem nicht umgesetzten Anteil auch das Syntheseprodukt in der Lösung enthalten ist. Die in der Abbildung 40 dargestellten DC-Platten zeigen wieder die Gegenüberstellung der Syntheseprodukte (3) und Synthesenebenprodukte in DMF mit dem Synthesezwischenprodukt (2) in DMF. Aus dem Vergleich ist gut ersichtlich, dass das Syntheseprodukt (3) sich im oberen Bereich der DC-Platten aufhält, siehe Abbildung 40. Die intensiven Schlieren sind zurückzuführen auf die Spotkonzentration und die Spotgröße.

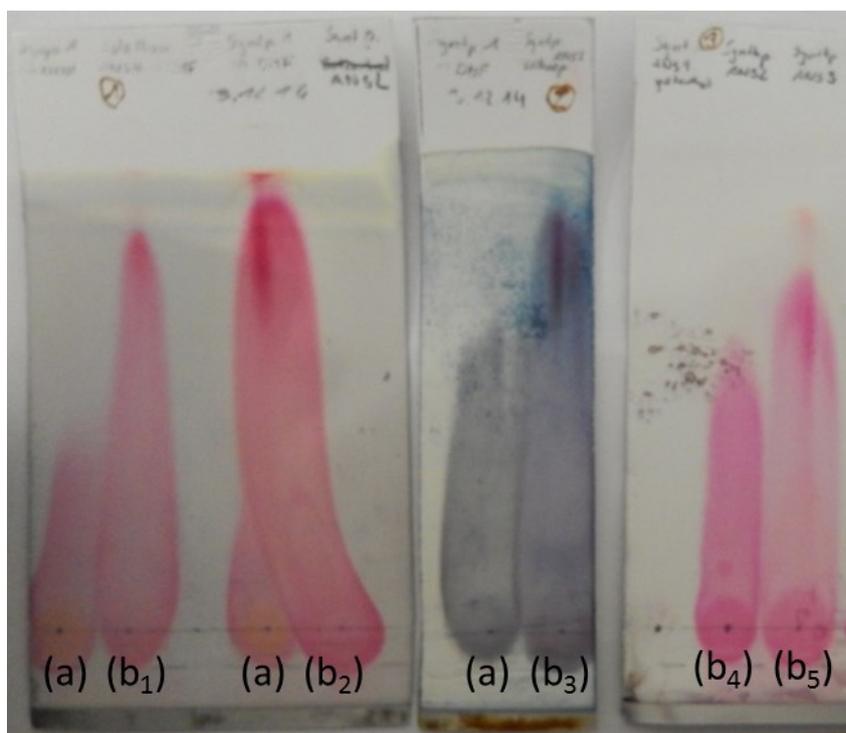


Abbildung 40: Derivatisierung der Gegenüberstellung Synthesezwischenprodukt (a), zu Syntheseprodukte (b<sub>2</sub>, b<sub>4</sub> und b<sub>5</sub>) und Synthesenebenprodukte (b<sub>1</sub> und b<sub>3</sub>) in DMF durch unterschiedliche Tauchlösungen

Durch die unzureichende Trennung der beiden Phasen (siehe Abbildung 39) auf den DC-Platten und der Erkenntnis, dass es sich um ein relativ polares aminhaltiges Molekül handelt, wurde die Laufmittelzusammensetzung, vorerst für die Dünnschichtchromatographie, geändert und dementsprechend angepasst. Das neue Laufmittelgemisch besteht aus Chloroform, Methanol und Ammoniak. Es wurden drei verschiedene Laufmittelzusammensetzungen alternativ hergestellt, um die optimalste Trennung zwischen den Phasen nicht umgesetzter Anteil und orangen Phase und dem Syntheseprodukt zu erzielen.

- 2:1:1/4
- 1:1:1/4
- 1:2:1

Die Laufmittelzusammensetzung  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{NH}_3$  1:2:1 zeigte eine sehr gute Auftrennung der Phasen, siehe Abbildung 41.

Nachdem die beiden Phasen im oberen Bereich der DC-Platten kaum Schlieren bildet, kann davon ausgegangen werden dass es sich hier die orange Phase (siehe Abbildung 39) und um Reaktionsüberschuss handelt. Durch die Detektion mittels UV-Lampe ist zu sehen, dass die orange fluoreszierende Phase zur Gänze mit dem Laufmittel hochgewandert ist. Mit der Änderung der Laufmittelzusammensetzung kann man die charakteristische Schlierenbildung von Aminen erkennen. Die Farbe des Syntheseproduktes ist zu Beginn zart rosa.

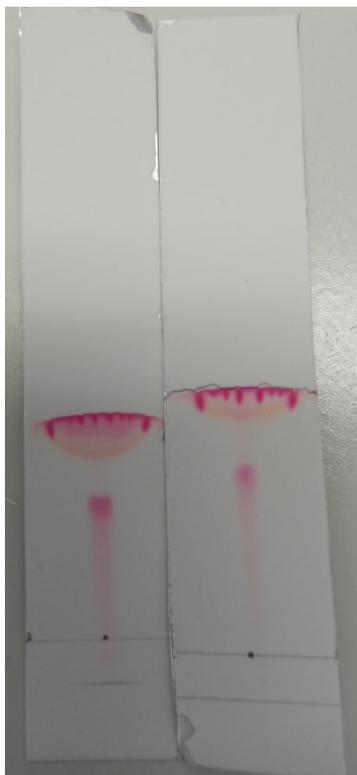


Abbildung 41: Auftrennung der in Lösung vorhandenen Phasen durch eine neue Laufmittelzusammensetzung  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{NH}_3$  1:2:1

Nach erneuter UV-Bestrahlung befindet sich die gesamte fluoreszierende Phase an der Laufmittelfront. Das Syntheseprodukt erscheint als dunkler nicht fluoreszierender Spot, siehe Abbildung 41 eingerahmter Bereich. Wird die Dünnschichtchromatographie-Platte mit dem enthaltenen Syntheseprodukt durch eine 1:1000-fach verdünnter Quecksilberstandard-Lösung gezogen, ändert sich nach visueller Detektion die Farbe von zart rosa nach rosa. Auch beim Eintauchen der CD-Platten in eine 50 % Schwefelsäure ist zu erkennen (siehe Abbildung 42), dass es sich beim Produkt um eine organische Substanz handelt.

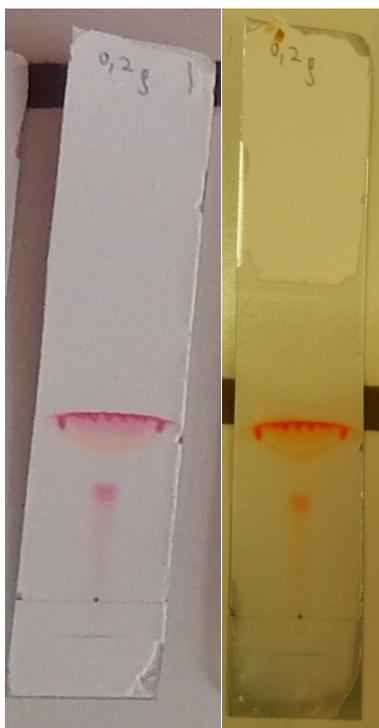


Abbildung 42: DC-Platte mit Auftrennung des Syntheseproduktes (links), DC-Platte in 50 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getränkt (rechts)

Eine Syntheseproduktausbeute zu berechnen wäre nicht sinnvoll, da die Lösung ein Substanzgemisch beinhaltet. Das Laufmittelgemisch n-Hexan/EtOAc/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeigte im Zuge des experimentellen Teils keine optimale Auftrennung bzw. Aufreinigung. Dieses müsste durch ein polares Gemisch, wie zum Beispiel  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{NH}_3$  substituiert werden

### 6.3 Darstellung der Massenermittlung

Die Tabelle 15 zeigt die Massenermittlungen für das gesamte Syntheseverfahren. Aus der Gegenüberstellung der beiden Versuche ist zu sehen, dass die Massenausbeuten variieren. Dieser Massenunterschied kann durch einen möglichen Restgehalt an Lösungsmittel entstehen. Beim Vergleich der Massen Synthesezwischenprodukt und Synthesenebenprodukt ist auffällig, dass sie annähernd identische Massen aufweisen. Bei den angeführten Massen nach der Säulenchromatographie handelt es sich um das Syntheseprodukt bzw. Synthesenebenprodukt befreit vom Lösungsmittelanteil DMF aber mit dem Anteil an nicht umgesetzten Substanzen.

Tabelle 15: Massenermittlung aus den Versuchen 1 und 2

Bezeichnung	[g]	
<b>Massen nach Siedevorgang</b>		
$m_{\text{Lösung}}$	112,849	
$m_{\text{Lösung+Wasser+NaOH}}$	132,821	
<b>Trocknung</b>		
$m_{\text{Lösungsmittel}}$	19,561	
$m_{\text{organische Phase}}$	28,301	
<b>Säulenchromatographie I</b>	<b>Versuch 1</b>	<b>Versuch 2</b>
$m_{\text{Synthesezwischenprodukt}}$	0,231	0,418
$m_{\text{Synthesenebenprodukt}}$	0,271	0,385
<b>Säulenchromatographie II</b>		
$m_{\text{Syntheseprodukt mit nichtumgesetzten Anteil}}$	0,042	
$m_{\text{Synthesenebenprodukt mit nicht umgesetzten Anteil}}$	0,057	

## 7 Zusammenfassung

Quecksilber(II) Verbindungen stellen bei unkontrollierter Freisetzung eine ernstzunehmende Umweltgefährdung dar. Der Grund dafür ist, dass anorganische Quecksilberverbindungen in wässrigen Medien durch Methylgruppen zu organischen Verbindungen umgeformt werden und dadurch die toxische Wirkung maßgebend verstärkt wird. Folge dessen kann das Methylquecksilber im Organismus durch die Blut-Hirn-Schranke diffundieren und so das Zentralnervensystem schädigen. Weltweit wird daran gearbeitet die industrielle Verwendung von Quecksilber einzudämmen und gegen andere Stoffe oder Substanzen zu ersetzen. Vorbildlich hinsichtlich Reduzierung von Quecksilberemissionen verhält sich der amerikanische Raum. Die EPA legt aktuell die schärfsten Grenzwerte, für Quecksilberausstoß in bestehenden Kohlekraftwerken fest. Durch diese verschärften Hg-Grenzwerte sind weltweit der Bedarf und das Interesse an sensibel und selektiv arbeitende Bestimmungsmethoden von Quecksilber gestiegen, vor allem in industriellen Bereichen in denen ein automatisiertes und schnelles Monitoring vorausgesetzt wird. Aus diesem Anlass, wurde in dieser Masterarbeit nach Möglichkeiten für fluoreszierende Chemosensoren recherchiert, die sensitiv gegenüber Quecksilber reagieren und in ein automatisiertes Onlinesystem eingesetzt werden könnten. Aus einer Vielzahl von synthetisch hergestellten Hg-Chemosensoren wurde ein Hg-Chemosensor, der das Anforderungsprofil erfüllte, ausgewählt. Im umwelt- und prozessanalytischen Labor des Lehrstuhls für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft wurde nach [2] das Syntheseverfahren umgesetzt und der Chemosensor anschließend charakterisiert. Das Syntheseverfahren zeigt zwei wesentliche Reaktionsschritte. Bei der ersten Reaktion wurde an ein Rhodamin 6G-Derivat eine Aminogruppe gekoppelt. Durch diese Kopplung wird eine Spiro-Form ausgebildet und das fluoreszierende Verhalten des Rhodamins gedämpft. Da Quecksilber eine hohe Affinität zu Schwefel besitzt, wird im zweiten Reaktionsschritt mit Phenylisothiocyanat in Dimethylformamid ein Schwefelmolekül an den Rhodamin-Amin Komplex gebunden. Da im Zuge des Syntheseverfahrens giftige Chemikalien zum Einsatz kamen, mussten vor, nach und während der Syntheszeit, definierte Sicherheitsmaßnahmen (siehe Anhang) eingehalten werden. Die Identifizierung des Synthesezwischenproduktes und des Syntheseproduktes erfolgte durch eine UV-Detektion und durch Detektion mittel Tauchlösungen. Anhand von Massenermittlungen konnte auf die Synthesezwischenproduktausbeute geschlossen werden. Um mögliche Fehler darzustellen wurden die Ausbeuten aus zwei Versuchen gegenübergestellt. Es stellte sich heraus, dass das Laufmittelgemisches, das im Zuge der zweiten Säulenchromatographie eingesetzt wurde, keine optimale Auftrennung bzw. Aufreinigung zulässt. Anlässlich der mangelhaften Aufreinigung, wurde die Zusammensetzung des Laufmittels verändert und erneut auf DC-Platten detektiert. Das Syntheseprodukt wurde dünnschichtchromatographisch isoliert, mittels Schwefelsäure-Reaktion auf der DC-Platte detektiert und dessen Farbreaktionsverhalten im Kontakt mit verdünnter Hg-Standard-Lösung nachgewiesen.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] UNEP Division of Technology, Industry and Economics: Global Mercury Assessment 2013: *Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport*. UNEP Chemicals Branch, Ed. Geneva, Switzerland. 2013.
- [2] Yang, Y.-K, Yook, K.-J, Tae, J.: A Rhodamine-Based Fluorescent and Colorimetric Chemodosimeter for the Rapid Detection of Hg<sup>2+</sup> Ions in Aqueous Media, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, Volume 127, Seite 16760.
- [3] Ralph H. Ahrens: Quecksilberausstoß der Kohlekraftwerke lässt sich halbieren, *VDI nachrichten*, 2014.
- [4] Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen: *17. BImSchV*. 17. BImSchV
- [5] Holleman, A. F. und Prof.Dr. Wiberg, N.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101 Auflage. Berlin: Walter de Gruyter, 1995.
- [6] Sperlich, K, Oehme, I, Kraus, K, Süring, K, Gleis, M, Butz, W, Schnee, E, Lehmann, C, Friedrich, B, Krüger, F, Mordziol, C. et al.: *Quecksilber in Umwelt und Produkten - Schwerpunkt Lampen*, Umweltbundesamt, 2014.
- [7] Bertau, M.: *Industrielle Anorganische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH 2013.
- [8] Knoch, W.: *Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Abfallentsorgung: Chemische und analytische Grundlagen*, 2 Auflage. Weinheim, New York, Basel, Cambridge: VCH 1994.
- [9] van Aardenne, J, Adams, M, Tista, M, Zuber, A.: *European Union emission inventory report 1990–2012 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP)*
- [10] Umweltbundesamt GmbH: *WebDab - EMEP database*. Online im WWW unter URL: [http://www.ceip.at/ms/ceip\\_home1/ceip\\_home/webdab\\_emepdatabase/](http://www.ceip.at/ms/ceip_home1/ceip_home/webdab_emepdatabase/). Stand: 19.08.2014.
- [11] Rosendorfer, D.: *Goldankauf Rosendorfer*. Online im WWW unter URL: <http://www.goldpreis-goldankauf.de/goldpreis/edelmetall-kunde/edelmetall-quecksilber.html>.
- [12] Heiko, P.: *Entwicklung und Anwendung eines neuartigen Analysenverfahrens zur Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen in Sedimenten mit Hilfe eines*
-

- gekoppelten SFC-AFSSystems. Dissertation, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, Hamburg. 1998.
- [13] Schröcke, H. und Weiner, K.-L.: Mineralogie: *Ein Lehrbuch auf systematischer Grundlage*. Berlin: Walter de Gruyter 1981.
- [14] Pawlek, F.: Metallhüttenkunde. Berlin, Germany, New York, N.Y: Walter de Gruyter 1983.
- [15] Bohla, A.: Entwicklung und Anwendung eines neuartigen Analysenverfahrens zur Bestimmung von Quecksilber(II) mit Hilfe der FI-CVAAS: Messung von Quecksilber(II) in Bodenproben aus dem Projekt REGION 10 des Bayerischen Geologischen Landesamts mit der FI-CVAAS. Dissertation, Fakultät für Geowissenschaften, Ludwig-Maximilians-Universität, München. 2002.
- [16] Fuhrmann, G. F.: Toxikologie für Naturwissenschaftler: *Einführung in die theoretische und spezielle Toxikologie*, 1. Wiesbaden: Teubner 2006.
- [17] Vohr, H.-W.: Toxikologie. Weinheim: WILEY-VCH Verlag 2010.
- [18] Kommission "Human-Biomonitoring" des Umweltbundesamtes: Stoffmonographie Quecksilber – Referenz- und Human-Biomonitoring-(HBM)-Werte in: *Bundesgesundheitsbl – Gesundheitsforsch – Gesundheitsschutz* 42, Seite 522.
- [19] Springer, A.: Entstehung von hochgiftigem Methylquecksilber geklärt, Die Welt, 04 Sep. 2014 Online: <http://www.welt.de/wissenschaft/umwelt/article113491220/Entstehung-von-hochgiftigem-Methylquecksilber-geklaert.html>,
- [20] VERORDNUNG (EG) Nr. 1102/2008 über das Verbot der Ausfuhr von metallischem Quecksilber und bestimmten Quecksilberverbindungen und -gemischen und die sichere Lagerung von metallischem Quecksilber: *L 304/75*. 2008.
- [21] VERORDNUNG (EG) Nr. 245/2009 DER KOMMISSION vom 18. März 2009 zur Durchführung der Richtlinie 2005/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates im Hinblick auf die Festlegung von Anforderungen an die umweltgerechte Gestaltung von Leuchtstofflampen ohne eingebautes Vorschaltgerät, Hochdruckentladungslampen sowie Vorschaltgeräte und Leuchten zu ihrem Betrieb und zur Aufhebung der Richtlinie 2000/55/EG des Europäischen Parlaments und des Rates: *L 76/17*. 24.2009.
- [22] VERORDNUNG (EU) Nr. 847/2012 der Kommission vom 19. September 2012 zur Änderung von Anhang XVII der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen
-

- Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) hinsichtlich Quecksilber: *L 253/1*. 20.2012.
- [23] RICHTLINIE 2000/76/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 4. Dezember 2000 über die Verbrennung von Abfällen: *L 332/91*. 28.2000.
- [24] RICHTLINIE 2000/53/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 18. September 2000 über Altfahrzeuge: *L 269/34*. 21.2000.
- [25] RICHTLINIE 2002/96/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 27. Januar 2003 über Elektro- und Elektronik-Altgeräte: *L 37/24*. 13.2003.
- [26] RICHTLINIE 2006/66/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 6. September 2006 über Batterien und Akkumulatoren sowie Altbatterien und Altakkumulatoren und zur Aufhebung der Richtlinie 91/157/EWG: *L 266/1*. 26.2006.
- [27] RICHTLINIE 2008/105/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG: *L 348/84*. 24.2008.
- [28] RICHTLINIE 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 24. November 2010 über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung): *L 334/17*. 17.2010.
- [29] Richtlinie 2011/97/EU des Rates vom 5. Dezember 2011 zur Änderung der Richtlinie 1999/31/EG im Hinblick auf spezifische Kriterien für die Lagerung von als Abfall betrachtetem metallischem Quecksilber: *L 328/49*. 2011.
- [30] Richtlinie 2011/65/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 8. Juni 2011 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten: *L 174/88*. 2011.
- [31] Delegierte Richtlinie 2014/14/EU der Kommission vom 18. Oktober 2013 zur Änderung — zwecks Anpassung an den technischen Fortschritt — des Anhangs III der Richtlinie 2011/65/EU des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich einer Ausnahme für die Verwendung von 3,5 mg Quecksilber je Lampe in einseitig gesockelten Kompaktleuchtstofflampen für allgemeine Beleuchtungszwecke < 30 W mit einer Lebensdauer von 20000 Stunden oder mehr: *L 4/71*. 2014.
- [32] Chmiel, H.: Bioprozesstechnik, 3 Auflage. Heidelberg: Spektrum Akad. Verl. 2011.
-

- [33] Universität des Saarlandes: Entwicklung von online-Messsystemen zur Bestimmung von Schwermetallen in Prozess- und Abwasserströmen der metallverarbeitenden Industrie. Abschlussbericht, Institut für Anorganische und Analytische Chemie und Radiochemie, Universität des Saarlandes, Saarland.
- [34] Daniel C. Harris: Quantitative Chemical Analysis: Spektrum Akademischer Verlag Gmbh 2013.
- [35] Ros-Lis, J. V, Marcos, M. D, Martínez-Máñez, R, Rurack, K, Soto, J.: Ein regeneratives Chemodosimeter für die hoch selektive und empfindliche optische Bestimmung von  $\text{Hg}^{2+}$ , basierend auf der metallinduzierten Bildung eines Farbstoffes, Angew. Chem, 2005, Volume 117, Seite 4479.
- [36] Nolan, E. M. und Lippard, S. J.: A "Turn-On" Fluorescent Sensor for the Selective Detection of Mercuric Ion in Aqueous Media, J. Am. Chem. Soc, 2003, Volume 125, Seite 14270.
- [37] Lee, M. H, Wu, J.-S, Lee, J. W, Jung, J. H, Kim, J. S.: Supporting Information: Highly Sensitive and Selective Chemosensor for  $\text{Hg}^{2+}$  Based on the Rhodamine Fluorophore, Org. Lett, 2007, Volume 9, Seite 2501.
- [38] Lee, M. H.; Wu, J.-S.; Lee, J. W.; Jung, J. H.; Kim, J. S.: Supporting Information: Highly Sensitive and Selective Chemosensor for  $\text{Hg}^{2+}$  Based on Rhodamine Fluorophore
- [39] Kölmel, D. K.: Chemische Biologie von neuen zellgängigen Peptoiden und Synthese fluoriger Farbstoffe. Berlin: Logos Berlin 2013.
- [40] Heisig, F.: Synthese neuer, funktionalisierter BODIPY-Fluorophore zur Fluoreszenzmarkierung von Membranrezeptor-Liganden. Dissertation, Pharmazeutischen Institut, Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn. 2007.
- [41] Wang, H, Li, Y, Xu, S, Li, Y, Zhou, C, Fei, X, Sun, L, Zhang, C, Li, Y, Yang, Q, Xu, X. et al.: Rhodamine-based highly sensitive colorimetric off-on fluorescent chemosensor for  $\text{Hg}^{2+}$  in aqueous solution and for live cell imaging, Org. Biomol. Chem, 2011, Volume 9, Seite 2850.
- [42] Weckemann: Sicherheitsdatenblatt: *gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006*. 2013.
-

## 9 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
a	Jahr
Bzw.	beziehungsweise
abh.	Abhängig
etc.	et cetera
v.a.	vor allem
z.Z.	zur Zeit
Pb	Blei
Cd	Cadmium
Hg	Quecksilber
ZNS	Zentrale Nervensystem
EU	Europäische Union
EPA	Environmental Protection Agency
US	United States
USA	Unites States of America
DC	Dünnschichtchromatographie
DMF	Dimethylformamid

---

## Anhang

**10. Lösungsmittel-Tabelle / List of Solvents / Liste des solvants**  
 (CRC Handbook 65th Ed)

Solvent	Formula	MW <i>Mol- masse</i>	Heat of vaporization		bp [°C]	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	Constant b	Vacuum [mbar] for boiling point at 40° C
			[J/mol]	[cal/g]				
Acetic acid	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60.0	41689	166	118	1.049	0.183	44
Acetone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58.1	31972	132	56	0.790	0.196	556
N-Amyl alcohol, n-Pentanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88.1	52281	142	137	0.814	0.158	11
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.1	42904	131	80	0.877	0.202	236
n-Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74.1	45901	148	118	0.810	0.155	25
tert. Butanol								
2-Methyl-2-Propanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74.1	43569	141	82	0.789	0.154	130
Carbontetrachloride, tetra Chloromethane	CCl <sub>4</sub>	153.8	34608	54	77	1.594	0.206	271
Chlorobenzene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	112.6	42250	90	132	1.106	0.202	36
Chloroform	CHCl <sub>3</sub>	119.4	31382	63	62	1.483	0.203	474
Cyclohexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84.0	32764	93	81	0.779	0.206	235
Diethyl ether	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74.0	29063	94	35	0.714	0.200	900
1,2-Dichloroethane	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	99.0	33266	80	84	1.235	0.201	210
1,2-Dichloroethylene (cis)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	97.0	31048	77	60	1.284	0.196	479
1,2-Dichloroethylene (trans)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	97.0	30305	75	48	1.257	0.196	751
Diisopropyl ether	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102.0	32540	76	68	0.724	0.207	375
Dioxane	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88.1	35757	97	101	1.034	0.200	107
DMF	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	73.1			153	0.949	0.180	11
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46.0	40476	210	79	0.789	0.159	175
Ethyl acetat	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88.1	34732	94	77	0.900	0.189	240
Heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100.2	37358	89	98	0.684	0.200	120
Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86.2	31912	88	69	0.660	0.206	335
Isopropyl alcohol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60.1	42106	167	82	0.786	0.154	137
Isoamyl alcohol, 3-Methyl-1-Butanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88.1	52281	142	129	0.809	0.158	14
Methyl ethyl ketone	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.1	34098	113	80	0.805	0.206	243
Methanol	CH <sub>3</sub> O	32.0	39234	293	65	0.791	0.167	337
Methylenechloride, Dichloromethane	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84.9	31683	89	40	1.327	0.194	900
Pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72.1	27594	91	36	0.626	0.214	900
n-Propyl alcohol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60.1	47274	188	97	0.804	0.154	67
Pentachlorethane	C <sub>2</sub> HCl <sub>5</sub>	202.3	41004	48	162	1.680	0.207	13
1,1,2,2-Tetrachloroethane	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	167.9	41493	59	146	1.595	0.198	35
1,1,1-Trichloroethane	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	133.4	33525	60	74	1.339	0.206	300
Tetrachloroethylene	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	165.8	38662	56	121	1.623	0.202	53
THF	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.1			67	0.889	0.192	357
Toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92.2	39198	102	111	0.867	0.202	77
Trichloroethylene	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	131.3	34789	63	87	1.464	0.202	183
Water	H <sub>2</sub> O	18.0	40706	540	100	1.000	0.167	72
Xylene (Isomers mixture)	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106.2	41440	93			0.199	25
(o)					144	0.880		
(m)					139	0.864		
(p)					138	0.861		

## Hg-Emissionen weltweit, 2012

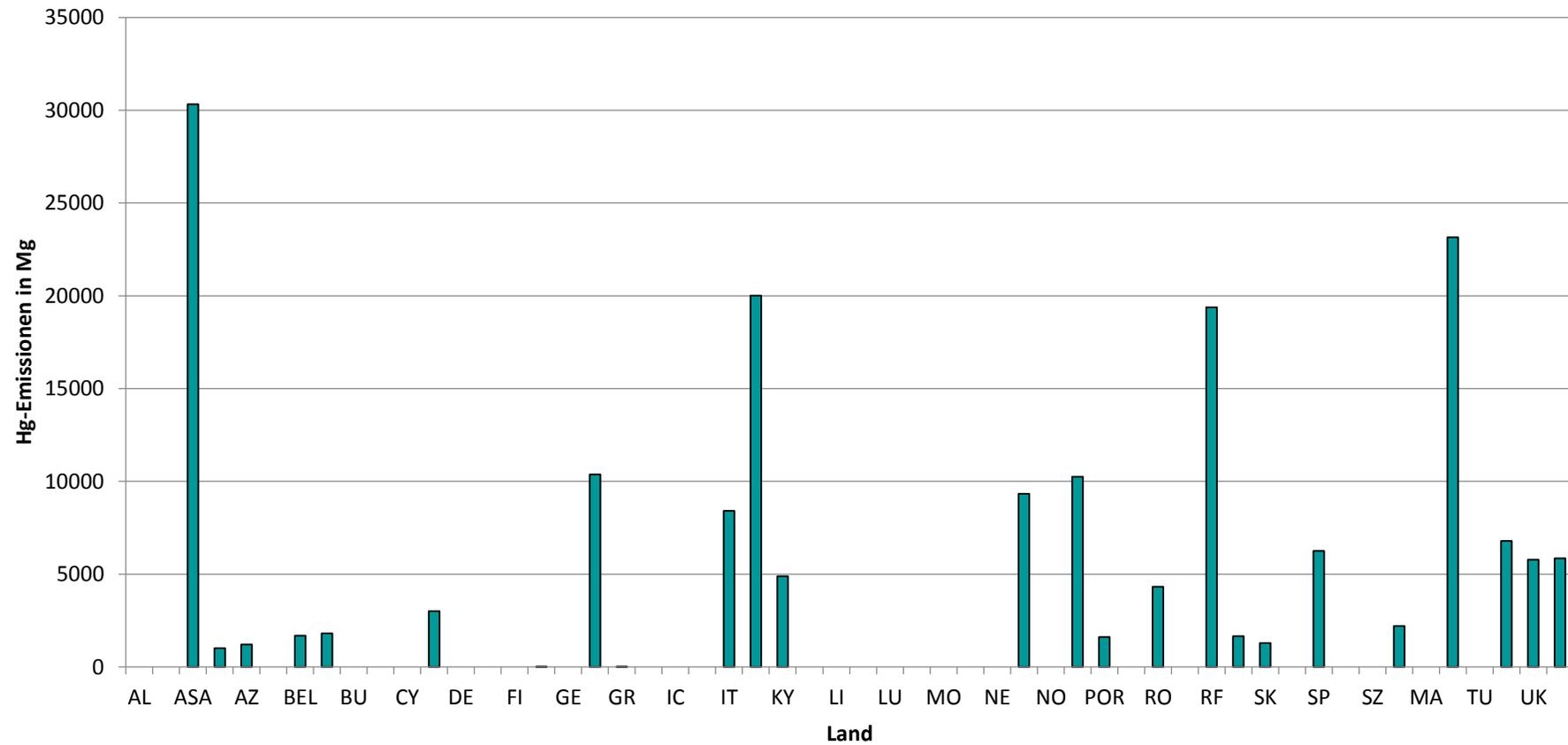


Abbildung 43: Quecksilberemissionen weltweit, 2012 [10]

Kurzbezeichnung	Langtext	Kurzbezeichnung	Langtext
AL	Albania	RF	Russian Federation in the extended EMEP domain (RU+RFE+RUX)
AR	Armenia	SE	Serbia
ASA	Asian areas in the extended EMEP domain (ASM+ASE+ARO+ARE+CAS)	SK	Slovakia
A	Austria	SLO	Slovenia
AZ	Azerbaijan	SP	Spain
BE	Belarus	SW	Sweden
BEL	Belgium	SZ	Switzerland
BO	Bosnia and Herzegovina	T	Tajikistan
BU	Bulgaria	MA	The former Yugoslav Republic of Macedonia
CR	Croatia	T	Turkey
CY	Cyprus	TU	Turkmenistan
CZ	Czech Republic	U	Ukraine
DE	Denmark	UK	United Kingdom
ES	Estonia	U	Uzbekistan
FI	Finland	IT	Italy
FR	France	KA	Kazakhstan
GE	Georgia	KY	Kyrgyzstan
GE	Germany	LA	Latvia
GR	Greece	LI	Liechtenstein
HU	Hungary	LIT	Lithuania
IC	Iceland	LU	Luxembourg
IR	Ireland	MA	Malta
MO	Monaco		
MON	Montenegro		
NE	Netherlands		
NOA	North Africa		
NO	Norway		
PO	Poland		
POR	Portugal		
MO	Republic of Moldova		
RO	Romania		
RU	Russian Federation		

### Sicherheitsmaßnahmen für die Durchführung des Syntheseverfahrens

Anhand von Sicherheitsdatenblätter, wurde das Gefahrenpotential von jeder einzelnen Chemikalie studiert und die ordnungsgemäße Handhabung verinnerlicht. Um Gefahren jeglicher Art zu minimieren wurden Schutzmaßnahmen getroffen und diese auch ständig kommuniziert. Im Folgenden werden die Sicherheitsmaßnahmen die während der gesamten Versuchsdurchführung eingehalten wurden, beschrieben.

Sicherheits- und Risikomaßnahmen, die für das Syntheseverfahren umgesetzt wurden, werden anhand der nachfolgenden Aufzählungspunkte dargestellt. Die Tabelle 16, zeigt alle verwendeten Chemikalien mit deren Sicherheitsmaßnahmen.

Durchgeführte/Festgelegte Sicherheitsmaßnahmen für die praktische Durchführung des Syntheseverfahrens nach [2]:

- Unterweisung über Gefahren bzw. Arbeiten von/mit Methanol, Hydrazin-Monohydrat und Phenylisothiocyanat,
  - Schulung und Information der Mitarbeiter, Studenten über potenzielle Gefahren und Sicherheitsmaßnahmen,
  - Anbringen von Warnhinweisen auf Behälter und Apparaturen,
  - Sicherheitsdatenblattsammlung im Labor,
  - Dokumentation von wichtigen Aktionen und Reaktionen im MA-Tagebuch,
  - Aufbewahren der Sicherheitsbekleidung im Arbeitsbereich, um eine Verschleppung der Chemikalien und Kontaminationen zu verhindern,
  - Hantiert mit giftigen Chemikalien ist ausnahmslos unter dem Digestorium gestattet und
  - Vor Arbeitsbeginn ist das obere Fensterband im Laborraum zu öffnen.
-

### Sicherheitsbestimmungen am Arbeitsplatz

Die Apparatur wurde im Reinlabor vom umwelt- und prozessanalytischen Labor des Lehrstuhls für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft aufgebaut. Gearbeitet wurde aufgrund der Chemikalien ausschließlich im Digestorium. Die Sicherung des Arbeitsplatzes erfolgte durchs Anbringen eines Warnhinweises, siehe Abbildung 44.

Die installierte Warnleuchte am rechten oberen Rand des Abzuges zeigt die Funktionsfähigkeit des Abzuges an. Zusätzlich zur Warnleuchte, wurde durch einen Labormitarbeiter der Arbeitsplatz täglich kontrolliert.



Abbildung 44: Sicherung des Arbeitsplatzes

### Lagerung/Entsorgung der Chemikalien

Nach einer Gefährdungsbeurteilung erfolgte die Lagerung der Chemikalien ordnungsgemäß für Gifte im Sicherheitsschrank oder bei Vorliegen von Lösungsmittel, Säuren und Basen in den dafür vorgesehenen Chemikalienschränken, siehe Abbildung 45. Die Abbildung 46 zeigt die Entsorgungsbehälter für unterschiedliche Chemikalien, wobei im Rahmen der Synthese neben Feststoffabfälle auch halogenierte organische Lösungsmittelabfälle angefallen sind.



Abbildung 45: Lagerungsvarianten der Chemikalien nach Gefährdungsbeurteilung



Abbildung 46: Entsorgungsbehälter für Chemikalien

### Persönliche Schutzausrüstung

Die Abbildung 47 zeigt die persönliche Schutzausrüstung. Beginnend vom Kopf, setzte sich die Schutzausrüstung aus einer Schutzbrille gemäß EN166, einem Gesichtsschutzschirm Bionic™ und aus einem Labormantel zusammen. Die PVC-Schürze von Ansell bietet mit einer Stärke von 0,508 mm zusätzlichen Chemikalien- und Spritzschutz gemäß EN 14605 (siehe Abbildung 48, links). Der Handschutz setzte sich aus Nitril- und Butylhandschuhe von KCL Butoject®, siehe Abbildung 48, zusammen.



→ Bionic™-Gesichtsschutzschirm

→ Schutzbrille (EN166)

→ Labormantel

→ Nitrilhandschuhe

→ Butoject® Butylhandschuhe

→ Ansell PVC-Schürze

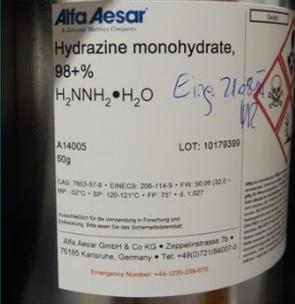
Abbildung 47: Persönliche Schutzausrüstung



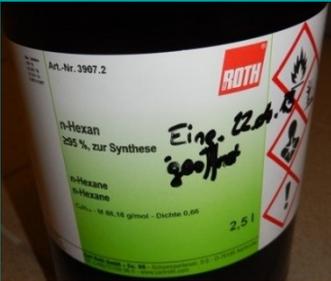
Abbildung 48: Details zur Chemikalienbeständigkeit

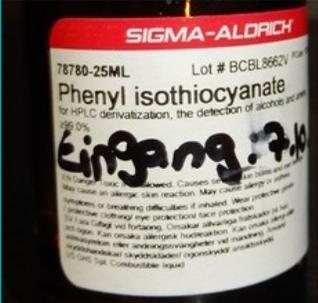
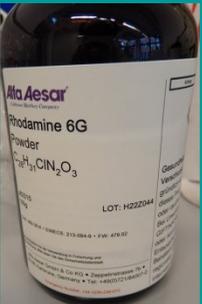
Tabelle 16: Verwendete Chemikalien mit deren Gefahrenkennzeichnungen und dazugehörigen Sicherheitsmaßnahmen

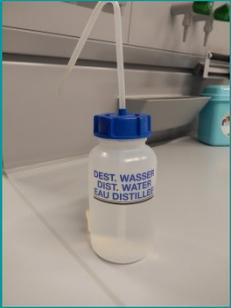
Foto	Bezeichnung	Summenformel	Gefahrenkennzeichnung	Sicherheitsmaßnahmen
	<b>Dichlormethan</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	 H351	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Schutzbrille (EN166),</li> <li>• Schutzhandschuhe (89/686/EWG).</li> </ul>
	<b>Essigsäureethylester/Ethylacetat/ EtOAc</b>	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	 H225,H319,H336	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Schutzbrille,</li> <li>• Schutzhandschuhe: Butylkautschuk,</li> <li>• Lösemittelbeständige Schutzkleidung.</li> </ul>

	<p><b>Hydrazin-Monohydrat</b></p>	$\text{NH}_2\text{NH}_2^*$ $\text{H}_2\text{O}$	 <p>H301,H310,H330,H317,H350,H314, H318,H400,H410,H227</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Schutzbrille (EN166),</li> <li>• Gesichtsschutz,</li> <li>• Schutzhandschuhe: Nitrilkautschuk,</li> <li>• Körperschutz: abhängig von eingesetzter Konzentration und Menge.</li> </ul>
	<p><b>Kieselgel 60</b></p>	$\text{SiO}_2$	<p>—</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dichtschließende Schutzbrille,</li> <li>• Schutzhandschuhe: Nitrilkautschuk,</li> <li>• Arbeitsschutzkleidung.</li> </ul>

 <p>Fluka Chemika 65542 2.5 l Methanol Methanol Methanol Methanol</p> <p>puriss., absolute, over molecular sieve (H<sub>2</sub>O &lt; 0.01%)</p> <p>3</p>	<p><b>Methanol</b></p>	<p>CH<sub>4</sub>O</p>	 <p>H225,H331,H311,H301,H370</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Schutzbrille,</li> <li>• Gesichtsschutz,</li> <li>• Schutzhandschuhe: Nitrilkauschuk oder Butylkauschuk,</li> <li>• Körperschutz: abhängig von eingesetzter Konzentration und Menge</li> </ul>
 <p>Art.-Nr. T921.1</p> <p>N,N-Dimethylformamid ROTIPURAN® ≥99,8 %, p.a., ACS, ISO</p> <p>N,N-Dimethylformamide N,N-Diméthylformamide</p> <p>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO - M 73,10 g/mol - Dichte 0,95</p> <p>1</p>	<p><b>N,N-Dimethylformamid</b></p>	<p>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO</p>	 <p>H226,H312+H332,H319,H360D</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dichtschließende Schutzbrille</li> <li>• Schutzhandschuhe: Butylkauschuk</li> <li>• Flammensichere, antistatische Schutzkleidung</li> </ul>

	<p><b>n-Hexan</b></p>	<p><math>C_6H_{14}</math></p>	 <p>H225,H315,H361f,H336,H373,H304, H411</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dichtschießende Schutzbrille</li> <li>• Schutzhandschuhe: Nitrilkautschuk</li> <li>• Flammensichere, antistatische Schutzkleidung</li> </ul>
	<p><b>Natriumhydroxid</b></p>	<p>NaOH</p>	 <p>H290,H314</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dichtschießende Schutzbrille,</li> <li>• Schutzhandschuhe: Nitrilkautschuk,</li> <li>• Laugenbeständige Schutzkleidung.</li> </ul>

	<p><b>Natriumsulfat wasserfrei</b></p>	<p><math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math></p>	<p>—</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dichtschließende Schutzbrille,</li> <li>• Schutzhandschuhe: Nitrilkautschuk,</li> <li>• Arbeitsschutzkleidung.</li> </ul>
	<p><b>Phenylisothiocyanat (Edman-Reagenz)</b></p>	<p><math>\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}</math></p>	 <p>H301,H314,317,H334</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dichtschließende Schutzbrille (EN166),</li> <li>• Gesichtsschutz (min 20cm),</li> <li>• Schutzhandschuhe: Butylkautschuk,</li> <li>• Körperschutz und Atemschutz: abhängig von eingesetzter Konzentration und Menge</li> </ul>
	<p><b>Rhodamin 6G</b></p>	<p><math>\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3</math></p>	 <p>H302</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Schutzbrille (EN166)</li> <li>• Schutzhandschuhe: Nitrilkautschuk</li> <li>• Körper und Atemschutz: abhängig von eingesetzter Konzentration und Menge</li> </ul>

	<b>Doppelt deionisiertes Wasser</b>	H <sub>2</sub> O	—	—
---	---	------------------	---	---