

„Vorkommen von Quecksilber in der Raumluft und in der Außenluft – Bestimmung mittels Aktiv- und Passivsammler“



Dipl.-Chem. Steffen Ulrichson
ARGUK-Umweltlabor GmbH
Kreismühle 1
61440 Oberursel

Inhalt

1. Speziation
2. Toxikologie
3. Messverfahren
4. Prüfung Raumlufbelastung nach VDI
5. ARGUK-Analytik I – Die aktive Probenahme
6. Fallbeispiel
7. ARGUK-Analytik II – Die passive Probenahme
8. Fallbeispiel
9. Museum
10. Ausblick

1. Speziation

- **Elementares Quecksilber**
(Thermometer, Manometer, Energiesparlampen, Spiegel, Amalgam, Mülldeponien und Verbrennungsanlagen, etc.)
- **Anorganisches Quecksilber: HgCl_2 („Sublimat“)**
(Holzschutz, Desinfektions- und Konservierungsmittel, Topfkonservierer in älteren Wandputzen)
- **Organisch gebundenes Quecksilber:** Phenyl-Hg, Methyl-Hg, Hg-Naphthenate
(Konservierungsmittel für Präparate, Latex-Farben)

2. Toxikologie

Aufnahme von Quecksilber über die Luft

- Hg-Dampf wird über die Lungen gut aufgenommen, 80 % Resorption
- Anorganische Quecksilberverbindungen ca. 50 % Resorption
- Organische Quecksilberverbindungen ca. 80 % Resorption, allerdings fast 100 %-ige Resorption über Magen-Darm-Trakt

Wirkungen

- ZNS (Tremor, Erregbarkeit, Reizbarkeit)
- Niere (Proteinurie, tubuläre Schädigung)
- Mundschleimhaut (Salivation, Gingivitis, Stomatitis)

Richtwert RW I: 35 ng/m³

Richtwert RW II: 350 ng/m³

(kein toxikologisch abgeleiteter Wert, eher bezügl. vermeidbarer Zusatz-Belastung, für Hg⁰)

3. Messverfahren

- **VDI 2267 Blatt 9:2002-07**

Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft - Messen der Massenkonzentration von Quecksilber - Probenahme durch Sorption als Amalgam und Bestimmung mittels Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS) mit Kaltdampftechnik
(Bestimmungsgrenze: 1 ng/m³, 30 l SV)

- Probenahme auf Aktivkohle, Mikrowellenaufschluss und Analyse mittels **ICP/MS**

(Bestimmungsgrenze: 10 ng/m³, 200 l SV)

- Absorption in schwefelsaurer Kaliumpermanganat-Lösung, Bestimmung mittels **AAS und Kaltdampftechnik**

(Bestimmungsgrenze: 30 ng/m³, 200 l SV)

- **Vor-Ort-Messung mit direktanzeigenden Geräten**

Sorption von Hg⁰ als Amalgam

(Bestimmungsgrenze: 0,1 bis 10.000 ng/m³, 0,1-10 l SV)

4. Prüfung Raumbelastung nach VDI

1. Sammler [ng]	2. Sammler [ng]	Verhältnis 2./1.	Summe [ng/m ³]
0,17	0,21	124%	22
0,16	0,12	75%	10
0,06	0,06	100%	3
0,04	0,03	75%	2
0,16	0,04	25%	6
0,05	0,32	640%	16
0,05	0,15	300%	6
0,49	0,06	12%	18
0,19	0,07	37%	9
0,81	0,02	2%	28
0,20	0,14	70%	10
0,09	0,24	267%	13
0,06	0,21	350%	9

Auswahl aus 50 Raumluft-Proben aus dem selben Gebäude (Villa, ehemals als Lazarett nach 1945 verwendet).

4. Prüfung Raumbelastung nach VDI

- **VDI 2267, Blatt 9:2002-07:**
 „... Diese Richtlinie beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung der Massenkonzentration des gesamten gasförmigen Quecksilbers (TGM -Total Gaseous Mercury) in der Außenluft. ...“
- Die Durchbrüche in unterschiedlicher Größenordnung lassen darauf schließen, dass auf dem Gold lediglich das **elementare Quecksilber** mittels Amalgamierung gesammelt wird.
- Beim Vorliegen anderer gasförmiger Quecksilber-Spezies ist die VDI 2267, Blatt 8 und 9, nicht anwendbar.

VDI 2267 Blatt 8 und Blatt 9 sind bezüglich der zu sammelnden Spezies falsch!!!!

5. ARGUK-Analytik I

- Die aktive Probenahme

Ziel: Selektives Erfassen von Quecksilber-Spezies

Umsetzung:

- Aktive Probenahme mit 3 verschiedenen, nacheinander geschalteten Sammler
- 1. Sammler: **Harz** („Sublimat“)
- 2. Sammler: **Gold** (Hg^0)
- 3. Sammler: **Aktivkohle** (restliche Quecksilberverbindungen, vornehmlich Quecksilber-Organyle)

5. ARGUK-Analytik I

- Die aktive Probenahme

Probenahme:

- Pumpe: BiVOC, Fa. Holbach
- Sammelvolumen: 30 l
Durchflussrate: 0,4 l / min

6a. Fallbeispiel: Manometerbruch im Chemiesaal

Mess-Nr.	Hg gesamt	Hg metall.	Hg gesamt	Hg metall.	Bemerkungen
1	930	760	3700	1800	nach grober Dekontamination
2	41	38	77	59	gründliche Dekontamination
3	60	60	61	61	
4		78			Suche nach Quelle
5	11		18		nach Fund einer letzten Quelle
	Chemiesaal		Flur		

Die Angaben sind in ng/m³

- Nach einem Manometerbruch wurde grob dekontaminiert und anschließend Quecksilber gemessen
- Nach einer anschließenden gründlichen Dekontamination wurden immer noch auffällige Quecksilber-Werte gefunden
- Erst nach Auffinden einer versteckten Quecksilber-Lache und deren Beseitigung waren die Werte unterhalb des RW II

6b. Fallbeispiel: Verschleppung in einem Bürogebäude

Mess-Nr.	Raum 107	VW Bus	1. OG / vor Sekretariat	Flur, KG / am Fahrstuhl	Fahrstuhl kabine	Aufzugs schacht	Bemerkung
1	3700	100	250	90	1000	400	
2	220				320	58	nach Dekontamination

Alle Werte in ng/m³; Beprobung mit Gold-Sammler

- Quecksilber nach Bruch eines Manometers über Teppich verteilt
- Feuerwehr hat den Teppich zur Entsorgung über den Fahrstuhl ins Freie gebracht
- Verschleppung des Quecksilbers gut erkennbar

6c. Fallbeispiel: Thermometerbruch im Kinderzimmer

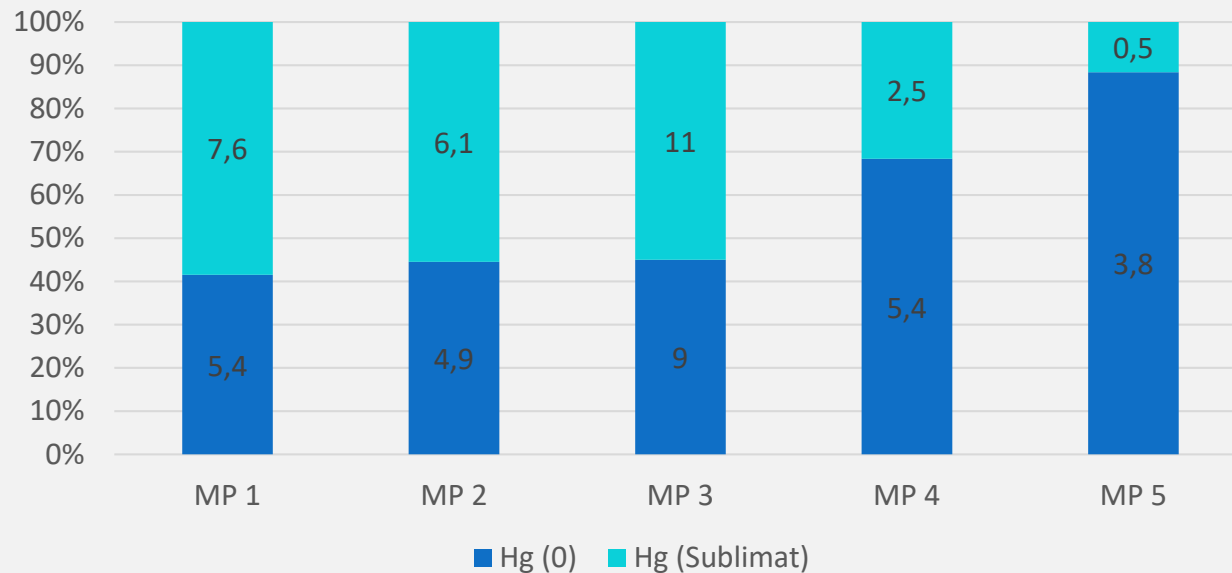
Mess-Nr.	Wohnzimmer	Schlafzimmer	Gäste-Zimmer	Kinder-Zimmer	Bemerkung
1	200	230	200	700	nach grober Dekontamination
2		70		14	nach Entfernung von Einrichtungsgegenständen und anschließender (privater) Dekontamination mit AgNO_3 -haltiger Lösung (Bildung von Ag_2Hg_3)

Alle Werte in ng/m^3 ; Beprobung mit Gold-Sammler

- Bruch eines Fieberthermometers im Kinderzimmer führt zu 700 ng/m^3 Hg in der Raumluft
- Verschleppung des Quecksilbers in die anderen Räume sehr gut erkennbar
- Dekontamination mit Silbernitrat-haltiger Lösung möglich (Achtung: Gefahr von Fleckenbildung !)

6d. Fallbeispiel: Nachmessung in Gebäude (Folie 6)

Messpunkt	Hg (0) [ng/m ³]	Hg (Sublimat) [ng/m ³]	Anteil Hg(0) in %
1	5,4	7,6	42
2	4,9	6,1	45
3	9,0	11	45
4	5,4	2,5	68
5	3,8	0,5	88



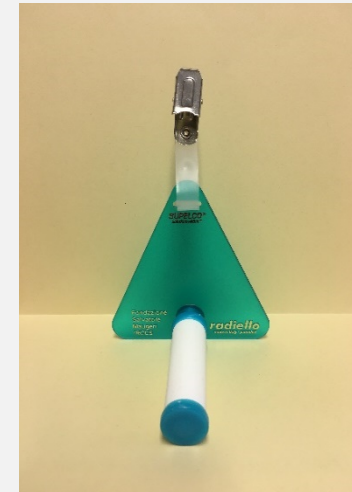
7. ARGUK-Analytik II

- Die passive Probenahme

Ziel: Langzeitmessungen von Quecksilber

Umsetzung:

- Einsatz des **Radiello®-Passivsammlersystems**
- Modifizierung des Sammlersystems für die Bestimmung des Gesamt-Quecksilber-Gehaltes
- Bestimmung des Diffusionskoeffizienten für Hg



Ziel: Probenahme durch den **Kunden**

Umsetzung:

- Einsatz des modifizierten Radiello®-Passivsammler

7a. Außenluftmessung passiv

- Einsatz des modifizierten **Radiello[®]-Passivsammlers**
- Im Außenbereich, stromlos, flexibel, witterungsrobust
- Überwachung von Deponien, Industriebetrieben, Müllverbrennungsanlagen etc.
- Hintergrundkonzentrationen: 1-2 ng/m³
- Bestimmungsgrenze: 0,1 ng/m³ (Sammeldauer: 24 h)

7b. Innenraumluftmessung passiv

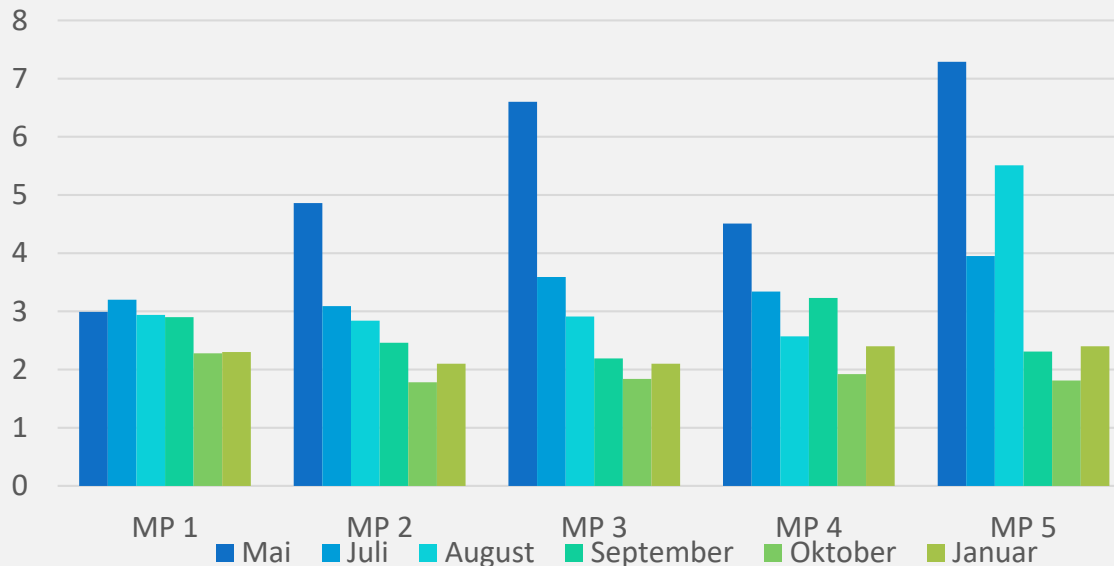
- Einsatz des modifizierten **Radiello[®]-Passivsammlers**
- Im Innenbereich, stromlos, flexibel
- leichte Handhabung für Kunden
- Keine Anfahrt zur Probenahme notwendig

- Überwachung von Arbeitsplätzen z.B. in Museen, Zahnarztpraxen, Schulen (Physik- und Chemieräume)
- Kontrolle in Wohnungen z.B. nach Bruch eines Quecksilber-Thermometers
- Bestimmungsgrenze: $0,13 \text{ ng/m}^3$ (Sammeldauer: 24 h)

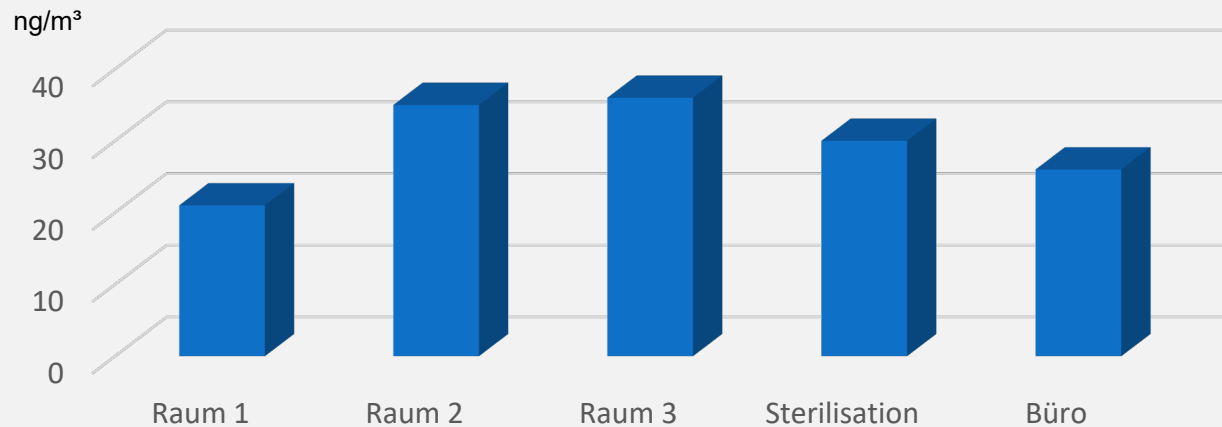
8a. Fallbeispiel

Überwachung einer Mülldeponie

- Messungen mittels Passivsammler nach Umschichtung der Halde (5 Messstellen)
- Anfangs Ein-Ort-Prüfung mittels tragbarem Hg-Analyse-Gerät (hoher logistischer Aufwand)
- Zukünftig: Überwachung der Deponie mittels Passivsammler



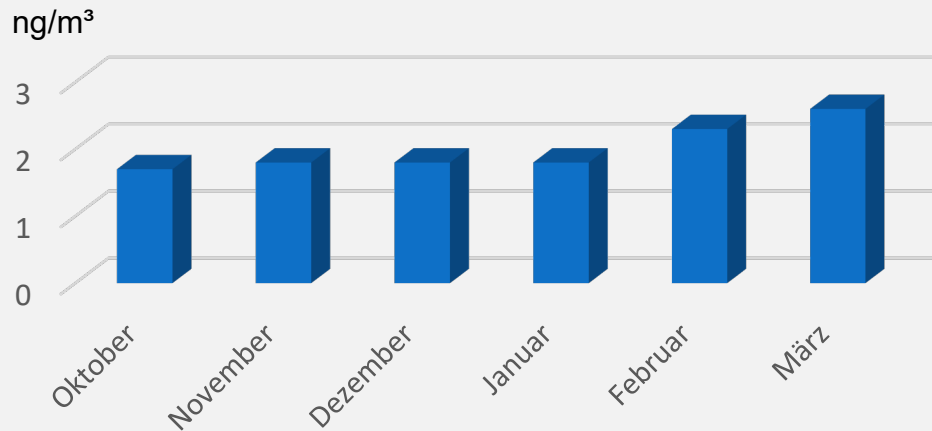
8b. Fallbeispiel Zahnarztpraxis



- Beprobung mittels Passivsammler
- Aufhängung der Sammler durch die Praxis
- Gut erkennbar, dass sich das Quecksilber über alle Räume verteilt hat

8c. Fallbeispiel

Außenluft-Messstation Oberursel



- Permanente Überwachung der Hg-Werte in der Luft durch die ARGUK-Messstation in Oberursel
- Derzeit nur zwei weitere aktiv messende Stationen des UBA in Waldhof (Niedersachsen) und Zingst (Mecklenburg-Vorpommern) bekannt

<http://arguk.de/leistung/gebäude/Quecksilber-Messstation-Oberursel-Aussenluft.htm>

9a. Museum – aktive Probenahme

- **Quecksilber-Speziation:**
ist erforderlich, da unterschiedliche Einsatzgebiete vorhanden
- **Einsatz unterschiedlicher Adsorbentien:**
Aktivkohle, Gold, Harz
- Je nach Fragestellung/Erwartung: Sammler-Kombination
- Anwendung:
Spiegel, Holzschutzmittel, Hg-haltige Messgeräte,
Konservierung von (Tier-)Präparaten

9b. Museum – passive Probenahme

Die passive Probenahme in Museen dient vor allem der Überwachung der Luftwerte:

- Überwachung der Arbeitsplätze der Restauratoren und Konservatoren
- Überwachung der Ausstellungen (Aufsichts- und Reinigungspersonal)
- Überwachung der Depots
- Orientierungsmessung, viel-räumige Prüfung

10. Ausblick



Ein empfindliches und leistungsstarkes Verfahren zur ausbaufähigen Bestimmung von Quecksilber und seiner Speziesformen in Umweltproben zur aktiven und passiven Probenahme

Vielen Dank für die geschätzte Aufmerksamkeit!