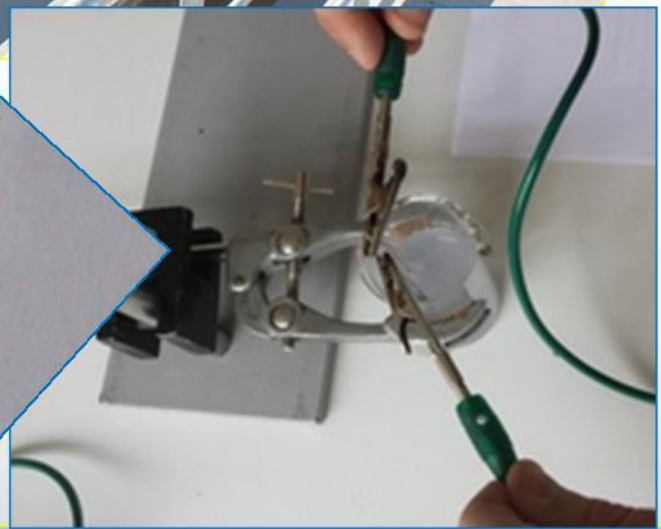


# Fachbereichsarbeit Tobias Fleiß



## Nanosilber und Metallströme im Abwasser



BG/BRG CARNERI 2014

---

## Inhaltsverzeichnis

I.	Danksagung .....	5
II.	Vorwort.....	6
III.	Einleitung.....	7
1	Das Element Silber.....	8
1.1	Eigenschaften von Silber.....	8
1.2	Die Bedeutung von Silber in der Geschichte .....	9
1.3	Vorkommen .....	10
1.4	Silbergewinnung.....	10
1.4.1	Amalgamation/Amalgierung.....	11
1.4.2	Cyanidlaugerei .....	11
1.4.3	Silber aus Bleierzen .....	12
1.5	Verwendung von Silber .....	13
1.5.1	Silber als Wertanlage.....	13
1.5.2	Silber in der Medizin .....	14
1.5.3	Silber in der Industrie .....	14
1.6	Antibakterielle Wirkung von Silber.....	15
1.7	Arten von Silber.....	16
2	Nanomaterial .....	17
2.1	Herstellung von Nanomaterialien.....	18
2.2	Einsatz von Nanomaterialien .....	18
3	Nanosilber .....	20
3.1	Eigenschaften von Nanosilber .....	20
3.2	Produktion von Nanosilber .....	21
3.2.1	Top-Down Methoden .....	21
3.2.2	Bottom-Up Methoden.....	22
3.3	Vorteil von Silber als Nanosilber.....	22
3.4	Verwendung von Nanosilber im Alltag.....	23
3.5	Toxizität von Nanosilber .....	24
4	Abwassersystem von Graz.....	25
5	Spektroskopie.....	27

---

5.1	Massenspektroskopie.....	27
5.2	ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry).....	28
5.2.1	Aufbau eines ICP-MS Geräts.....	29
5.2.2	Funktion des ICP-MS.....	29
6	Analyse der Metallströme im Abwasser von Graz .....	30
6.1	Geräte, Material und Chemikalien .....	31
6.1.1	Material .....	31
6.1.2	Chemikalien .....	31
6.1.3	Geräte.....	32
6.2	Durchführung.....	32
6.2.1	Filtration .....	34
6.2.2	Aufschluss.....	34
6.3	Ergebnis .....	35
6.3.1	1. Gruppe.....	35
6.3.2	2. Gruppe.....	39
6.3.3	3. Gruppe.....	42
6.3.4	Silber.....	45
7	Nachweis der antibakteriellen Wirkung von Nanosilber.....	48
7.1	Herstellung von Nanosilber durch Elektrolyse .....	48
7.1.1	Material .....	48
7.1.2	Durchführung .....	48
7.1.3	Ergebnis.....	49
7.2	Die Wirkung von Nanosilber auf das Wachstum von Bakterien.....	49
7.2.1	Proben .....	49
7.2.2	Geräte und Chemikalien .....	49
7.2.3	Durchführung .....	50
7.2.4	Ergebnis.....	51
7.2.5	Diskussion.....	51
IV.	Zusammenfassung .....	52
V.	Abbildungsverzeichnis.....	53
VI.	Tabellenverzeichnis .....	54
VII.	Literaturverzeichnis.....	55

## Erklärung

Ich erkläre, dass ich die Fachbereichsarbeit ohne fremde Hilfe verfasst und dazu nur die angegebene Literatur verwendet habe.

Außerdem habe ich die Arbeit einer Korrektur unterzogen und Tippfehler ausgebessert.

.....  
Datum :

.....  
Unterschrift

---

## I. Danksagung

Zuallererst möchte ich mich hiermit bei Herrn Professor Dellinger bedanken, der diese Fachbereichsarbeit von Seiten des BG/BRG Carneri betreut hat und für alle meine Fragen immer ein offenes Ohr hatte. Er investierte sehr viel Zeit, um meine Erkenntnisse zu prüfen, fachliche Fehler zu entdecken und Änderungen vorzuschlagen. Des Weiteren möchte ich mich bei Frau Professor Jaritz bedanken, da sie schon in der Unterstufe mein Interesse für das Fach Chemie geweckt hat. Auch verdanke ich ihr die Chance eines Praktikums am Institut für analytische Chemie an der Karl Franzens Universität Graz bei Univ.-Prof. Gössler. Er ermöglichte mir, diese Fachbereichsarbeit im Rahmen meines Praktikums zu schreiben und hat mir von Seiten der Universität immer geholfen, bei Fragen zur Auswertung und Analyse die richtige Antwort zu finden. Darüber hinaus hat er keine Mühen gescheut um mit mir das Equipment zu besorgen und die Proben in Gössendorf zu ziehen. Ich möchte mich dafür sehr herzlich bei ihm bedanken. Sein Team bestehend aus Jacqueline, Bianka und Hanna, ist mir bei den Messungen immer zur Seite gestanden und hat mir dabei geholfen, die nötigen Kenntnisse im Bereich Probenentnahme zu erlangen, um solch eine präzise Analyse überhaupt durchführen zu können. Aber auch die Mitarbeiter des Chemielabors in Gössendorf haben mich hervorragend unterstützt, indem sie mir ermöglichten, die Proben nach meinen Vorstellungen zu ziehen und mich berieten. Schließlich möchte ich mich bei Herrn Johannes Harmatha bedanken, der mir eine tolle Führung durch die Kläranlage geboten hat und mir alles ausführlich erklärte. Zuletzt möchte ich mich noch bei meiner Familie für die Unterstützung bedanken, insbesondere bei meiner Mutter, die jeden noch so unwesentlichen Rechtschreibfehler entdeckt und korrigiert hat.

---

## II. Vorwort

Gegen Ende des zweiten Semesters der siebten Klasse war ich eigentlich nur auf den kommenden Sommer fixiert und spielte noch nicht mit dem Gedanken eine Fachbereichsarbeit zu schreiben. Und dann erfuhr ich von Prof. Jaritz, dass eine Praktikumsstelle an der TU frei ist, aber die Aufnahmekriterien sehr streng sind. Als ich bei meinem Vorstellungsgespräch bei Prof. Gössler am Institut für Analytische Chemie der KFU von dieser moderneren Kläranlage im Süden von Graz erfuhr und er mir die schier endlosen Möglichkeiten der Analyse von Abwasser näherbrachte, war mein Ehrgeiz sofort erweckt und es formte sich das erste Grundgerüst für meine Arbeit. Zu Beginn stand zwar noch nicht genau fest, auf wie viele Metalle ich mich spezialisieren sollte, als ich mich dann jedoch genauer damit auseinandersetzte, stieß ich auf ein Metall, welches in der Nanoform gerade den Markt erobert. Sofort war die Entscheidung getroffen und Silber als das Kernthema meiner Fachbereichsarbeit gefunden.

Nachdem ich mit Prof. Dellinger die Details fixiert und die erste Planung beendet hatte, konnte ich schon in der letzten Schulwoche meine Arbeit an der Universität beginnen. Dort lernte ich zuerst die Grundlagen kennen, die für solch eine Analyse notwendig sind und konnte dann mit der Vorbereitung der Messungen beginnen. In der letzten Juliwoche holten Prof. Gössler und ich dann die endgültigen Proben und ich konnte mit der Analyse der Abwasserproben beginnen.

---

### III. Einleitung

Das Kernthema meiner Fachbereichsarbeit ist das Metall Silber, welches mit seinem einzigartigen Glanz schon seit Jahrtausenden Menschen fasziniert. Seit damals wird es in verschiedensten Bereichen unseres Lebens, ob z.B. als Zahlungsmethode, Geschirr oder einfach zur Dekoration, eingesetzt. Doch auch als antibakterieller Werkstoff wurde das Element früh erkannt und in diese Richtung verwendet.

Seit einigen Jahren jedoch ist eine neue Form von Silber auf dem Vormarsch und gewinnt zunehmend an Bedeutung. Das sogenannte Nanosilber wurde entdeckt und die durch die geringe Größe verbesserten Eigenschaften machen es zu einem bedeutenden Stoff. Da Silber in dieser Form eine noch größere toxische Wirkung zeigt und durch die kleinen Partikel auch leicht eingearbeitet werden kann, ist es aus vielen Produkten nicht mehr wegzudenken. Das genau macht den Reiz dieses „Wunderstoffes“ aus und veranlasste mich dazu, in der folgenden Arbeit noch tiefer in die Materie einzudringen.

Den praktischen Teil meiner Arbeit widme ich der Analyse des Grazer Abwassers, insbesondere hinsichtlich des Elements Silber, aber auch anderer Metalle. Mein besonderes Augenmerk lege ich dabei auf die sich ändernde Konzentration der unterschiedlichen Metalle im Laufe eines Tages bzw. einer Woche. Spannend dabei sind die verschiedenen Verhalten der einzelnen Elemente und die möglichen Ursprünge für die schwankenden Konzentrationen des jeweiligen Metalls. Zusätzlich werde ich mit einem Versuch unter Beweis stellen, wie einfach die Herstellung von Nanosilber in einem Labor durchzuführen ist und wie stark die toxische Wirkung von Silber tatsächlich ist. Das Ziel dieser Untersuchung ist, das Vorkommen von Silber sowie anderer Metalle im Abwasser aufzuzeigen und auf mögliche Ursachen zu schließen.

## 2 Das Element Silber

Silber ist ein chemisches Element mit dem Elementsymbol Ag, abgeleitet von der lateinischen Übersetzung „*argentum*“. Auch Argentinien trägt daher seinen Namen und ist somit das einzige Land, das nach einem Element benannt ist. Im Periodensystem der Elemente liegt es mit der Ordnungszahl 47 in der elften Gruppe (Kupfergruppe) und der fünften Periode. Silber ist ein Edelmetall und gehört zu den Übergangsmetallen. Es hat die höchste elektrische Leitfähigkeit aller Elemente sowie die höchste thermische Leitfähigkeit aller Metalle. Doch auf Grund seines hohen Preises wird Silber meist dennoch nicht zur Übertragung genutzt. Hauptsächlich besteht das elementare Silber aus den Isotopen  $^{107}_{47}\text{Ag}$  zu 51.83% und  $^{109}_{47}\text{Ag}$  zu 48.17%.<sup>1</sup>

### 2.1 Eigenschaften von Silber

Silber ist ein weiches, weißglänzendes Metall, das sich durch seine hohe Dehnbarkeit zu feinen, blaugrün durchscheinenden Folien von Blattsilber auswalzen lässt. Es wird daher als besonders duktil bezeichnet. Sein Schmelzpunkt liegt bei 960,8°C und bei 2212°C siedet es zu einem blauen, mehratomigen Gas.

Das Element Silber ist quasi ein Rekordjäger

unter den Elementen, denn es besitzt von allen Metallen die höchste Leitfähigkeit von Wärme

und Elektrizität und kann auch das höchste Reflexionsvermögen von Licht aller Stoffe aufweisen, wodurch darüber hinaus sein typischer weißmetallischer Glanz zustande kommt. Im Vergleich zu Kupfer ist Silber wenig reaktiv und verbindet sich daher auch bei hohen Temperaturen nicht mit Sauerstoff. Wegen dieser besonderen



Abbildung 1: Silbernugget

<sup>1</sup> vgl.: Holleman W.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, deGruyter, Berlin New York, 1985, S. 1010



---

Beständigkeit gegen Luftsauerstoff werden viele Gegenstände mit einer Silberschicht überzogen um mögliche Oxidationen zu vermeiden.<sup>2</sup>

## 2.2 Die Bedeutung von Silber in der Geschichte

Die Geschichte des Edelmetalls Silber reicht bis in das 5. Jahrtausend vor Christus zurück, wo es von vielen Völkern, wie den Griechen, Römern, Goten, Assyrern, Germanen und Ägyptern verwendet wurde. Wegen seines schimmernden metallischen Glanzes wurde es bereits von den Goten „*silubr*“, von den Germanen „*silabra*“ und von den Assyrern „*sarpu*“ genannt. Zu dieser Zeit war Silber sogar wertvoller als Gold, was auf die geringe Zahl an Silberlieferanten zurückzuführen ist. Eine der wichtigsten Produktionsstätten von Silber war damals eine Mine in der Nähe von Athen. Im Mittelalter wurde der Wert von Silber auch in Europa immer mehr erkannt und die Nachfrage stieg deutlich an. Achtzig Prozent des europäischen Silberbedarfs konnte durch seinen Abbau in der Ortschaft Schwarz in Tirol gedeckt werden. Doch mit der Entdeckung Amerikas wurden Unmengen des Edelmetalls nach Europa gebracht, was zu einer starken Entwertung führte. Noch dazu wurde der Markt auch durch Silber aus Japan überschwemmt, wodurch es immer mehr an Bedeutung verlor. Als es dann auch noch aus der Münzproduktion und der Geschirrherstellung verdrängt wurde, erreichte der Wert des Silbers seinen Tiefpunkt.

Doch mit der Entdeckung der Fotografie und der Einsatzfähigkeit von Silber in der Elektroindustrie als extrem guter Leiter, kam es wieder zurück auf den Markt und wurde seitdem immer wichtiger. Und bis heute änderte sich diese wichtige Stellung des Edelmetalls nicht mehr, da es durch seine einzigartigen Eigenschaften schwer zu ersetzen ist.<sup>3</sup>

---

<sup>2</sup> vgl.: Holleman W.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, deGruyter, Berlin New York, 1985, S. 1010

<sup>3</sup> vgl.: <http://www.edelmetalle-in.de/geschichte-des-silber.html>; 4.8.2013

## 2.3 Vorkommen

Das seltene Element Silber kommt in der Erdkruste nur mit einem Anteil von 0,079 ppm vor und ist damit nur 20-mal häufiger als Gold und mehr als 40-mal seltener als Uran.

In der Natur tritt Silber einerseits gediegen, also in reiner, elementarer Form in Körnern, Nuggets, dünnen Plättchen und Blechen oder als drahtig verästeltes Geflecht auf. Andererseits wird es in sulfidischen Mineralen wie den Silbererzen Akanthit  $\text{Ag}_2\text{S}$  mit einem



Abbildung 2: Akanthit



Abbildung 3: Stromeyerit

Silbergehalt von etwa 87 % und Stromeyerit  $\text{CuAgS}$  mit etwa 53 % Silberanteil gefunden. In ganz geringen Mengen von 0,01-1% kommt es noch in sogenannten silberhaltigen Erzen vor. Heute finden sich bedeutende Vorkommen in den USA, in Mexiko, Kanada, Peru, Kasachstan, Russland und in Australien.<sup>4</sup>

## 2.4 Silbergewinnung

Um die im Punkt 1.3 genannten Silbererze zu verarbeiten, gibt es viele verschiedene Möglichkeiten, die schon weit in die Vergangenheit zurückreichen. Am Beginn der Silbergewinnung wurde das Silbererz in Minen oder auch im Tagebau aus dem Gestein geschlagen und in einem Brennofen geschmolzen. Diese Öfen wurden jedoch mit sehr viel Kohle und Holz befeuert und es war sehr schwierig diesen enormen Verbrauch zu decken.<sup>5</sup>

<sup>4</sup> vgl.: Varnhorn B., et. al.: Das aktuelle wissen.de Lexikon, Wissen Media Verlag GmbH, Gütersloh/München, 2004, S. 164

<sup>5</sup> vgl.: <http://www.silber-kaufen.org/silbergewinnung-verarbeitung.html>; 4.9.2013

In der heutigen Zeit werden verschiedenste Methoden angewandt, um Silber aus den Erzen zu lösen. Viele von diesen sind jedoch für die Arbeiter relativ gefährlich und weisen wegen der Toxizität des Silbers und des hohen Schadstoffausstoßes des Herstellungsverfahrens eine große Schädlichkeit für die Umwelt auf. Außerdem sind wir aufgrund der Erschöpfung der natürlichen Reserven dazu gezwungen, Silber zu recyceln. Aus diesen Gründen werden die Verfahren zur Auslösung des Metalls aus den Erzen immer wieder überholt oder es werden gänzlich neue entwickelt.

Zu den heutzutage bekanntesten Verfahren zählen:

### 2.4.1 Amalgamation/Amalgierung

Amalgamation ist eine dieser Methoden und löst das Silber mittels Quecksilber aus dem Erz. Dabei bindet sich das Quecksilber an das Silber und es entsteht eine Legierung. Dann wird diese Verbindung erhitzt und das Quecksilber entweicht, sodass nur noch Silber übrigbleibt. Bedenklich dabei sind die hochgiftigen Quecksilber-Dämpfe, die bei offenen Systemen in die Umwelt gelangen und dort ein enormes Risiko darstellen. Abhilfe schaffen geschlossene Systeme, die den Dampf auffangen und wiederverwerten.

### 2.4.2 Cyanidlaugerei

Eine weitere Methode der Silbergewinnung ist die Cyanidlaugung. Bei diesem Verfahren wird das Silbererz zunächst zu Schlamm zerkleinert und dann in eine 0,1% Natriumcyanid-Lösung gegeben. Dabei gehen das elementare Silber und auch die Silbererze, Silbersulfid und Silberchlorid als Dicyanoargentat(I) in Lösung. Bei diesem gesamten Vorgang ist jedoch ausreichend Sauerstoff nötig.

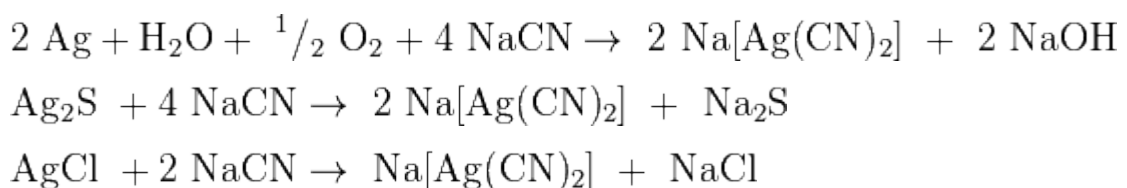


Abbildung 4: Reaktionsgleichung zur Cyanidlaugerei

---

Bei der Reaktion mit Silbersulfid entsteht ein Gleichgewicht, das durch das Oxidieren des Na<sub>2</sub>S oder durch die Fällung des Natriumsulfids entfernt wird. Danach wird das edlere Silber durch die Zugabe von unedlerem Zink gefällt.

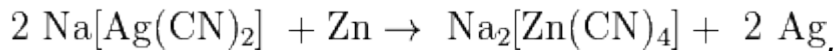


Abbildung 5: Reaktionsgleichung zur Fällung

Die daraus entstehende Aufschlammung wird anschließend gefiltert und zu Presskuchen geschmolzen, die aus 95% Silber bestehen.<sup>6</sup>

### 2.4.3 Silber aus Bleierzen

Silber kann aber auch durch Bleierze gewonnen werden. Die Bleierze werden geröstet und Silberoxide entstehen. Diese gerösteten Erze kommen in einen Schachtofen und werden unter Luftzufuhr mit Bleioxid geschmolzen. Daraus entsteht silberhaltiges Werkblei, das nun mit zwei verschiedenen Methoden weiterverarbeitet wird.<sup>7</sup>

Die erste Methode, um silberhaltiges Werkblei weiterzuverarbeiten, wird Parkes-Verfahren genannt. Das Werkblei wird zusammen mit Zink geschmolzen, wobei dieses dem Blei das Silber entzieht. Wird dieser Vorgang mehrmals wiederholt, entsteht ein silberhaltiges Zink. Um schließlich leicht bleihaltiges Silber zu erhalten, wird das Zink durch Destillation entfernt.

Die zweite Methode ist das sogenannte Pattinson-Verfahren, welches bei sehr silberarmen Werkblei angewandt wird. Man erhitzt dabei das Blei in großen Kesseln und kühlt es anschließend langsam ab. So entstehen an der Oberfläche Kristalle aus reinem Blei, die nun abgeschöpft werden können. Wiederholt man diesen Vorgang mehrmals, so entsteht ein silberreiches Blei, das dann zum Beispiel mit dem Parkes-Verfahren weiter verarbeitet werden kann.<sup>8</sup>

---

<sup>6</sup> vgl.: Holleman W.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, deGruyter, Berlin New York, 1985, S. 1010

<sup>7</sup> vgl.: <http://www.oeko-fair.de/kleiden-schmuecken/schmuck/gewinnung-verarbeitung-und-die-folgen/rohstoffe-fuer-die-schmuckherstellung/silber/methoden-der-silbergewinnung/methoden-der-silbergewinnung2>; 4.8.2013

<sup>8</sup> vgl.: Holleman W.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, deGruyter, Berlin New York, 1985, S. 1011ff

---

## 2.5 Verwendung von Silber

Silber wird schon seit mehr als 7000 Jahren vom Menschen verarbeitet und vielfältig in der Industrie und im Handwerk verwendet. Durch seine besonders hohe Leitfähigkeit ist es in vielen Bereichen in Verwendung und mittlerweile unersetzbar geworden, was zu einem konstant steigenden Silberpreis und zu einer starken Nachfrage führt. Diese Entwicklung zieht wiederum vermehrte Investitionen nach sich.<sup>9</sup>

### 2.5.1 Silber als Wertanlage

Silber zählt zu einer der sichersten Wertanlagen und wird daher von vielen Menschen neben Aktien, Immobilien und dem Erwerb anderer Edelmetalle zur Sicherstellung ihres Vermögens verwendet.

Eine häufige Form von Silber, die in vielen Haushalten gebräuchlich ist, ist das Tafelsilber. Darunter versteht man Bestecke, Geschirr und dekorative Gegenstände aus Silber, die bis heute wertvolle Familienerbstücke darstellen und von Generation zu Generation weitergereicht werden. In fast jedem Haushalt findet sich auch heute noch das Festtagsbesteck aus Silber, das nur zu besonderen Anlässen hervorgeholt und mühevoll geputzt und poliert wird. In wirtschaftlich schlechten Zeiten oder finanziellen Notsituationen konnte und kann auf diese Reserven zurückgegriffen und das Tafelsilber im Notfall verkauft oder verpfändet werden.<sup>10</sup>

Eine weitere Möglichkeit von Silber im Haushalt ist die Münze. Wer hat sie nicht, die Silbermünze in der Schmuckschatulle als Erinnerung an Taufe, Firmung oder Erstkommunion. Auch diese Form der Verwendung gibt es schon seit vielen tausend Jahren und wird auch heute noch genutzt. Jedoch werden jetzt nur noch Anlage- und Sammelmünzen geprägt und verkauft und nicht mehr wie früher Münzen zum wirklichen Handel angeboten.

---

<sup>9,10</sup> vgl.: <http://simplymaxx.de/silber-verwendung.html>; 2.9.2013

<sup>11</sup> vgl.: <http://www.goldseiten.de/wissen/info-silber.php>; 24.02.2014

---

Heutzutage kann man neben dem reinen Besitz von Silber auch durch Spekulation mit dem Silberpreis Geld vermehren. Dabei wird in Form von Aktien, Fonds, Anleihen und Optionsscheinen in Silber investiert.<sup>11</sup>

### **2.5.2 Silber in der Medizin**

Eine hervorragende Eigenschaft von Silber ist seine stark keimabtötende Wirkung, die seinen Einsatz in vielen medizinischen Bereichen erklärt. Besonders bei Verbrennungen agiert Silber stark desinfizierend. Daher dient Silber-Sulfadiazin auch als Infektionsschutz in Krankenhäusern auf der ganzen Welt.

Des Weiteren wird chirurgischem Besteck bei der Produktion ein Anteil Silber hinzugefügt, denn dieser gewährleistet die Sterilität. Tritt Silber mit Luftsauerstoff in Kontakt, entsteht eine hauchdünne Silberoxydschicht an der Oberfläche der Bestecke und wirkt wiederum desinfizierend.<sup>12</sup>

In der Zahnmedizin wird Silber zusammen mit Quecksilber in Amalganplomben eingesetzt. Wegen der hohen Toxizität von Quecksilber ist diese Methode jedoch umstritten und wird heute nicht mehr praktiziert.<sup>13</sup>

### **2.5.3 Silber in der Industrie**

Die Verwendung von Silber in der Industrie macht mit 70 Prozent den größten Anteil des eingesetzten Silbers aus. Schon im Jahre 1989 war das Edelmetall in über 1300 Patenten ein wichtiger Bestandteil. Und seit damals hörte der Siegesmarsch des Silbers nicht auf, da es durch seine einzigartigen Eigenschaften kaum zu ersetzen ist.

Zu den wichtigsten Anwendungsbereichen von Silber zählt primär die Fotoindustrie, wo es u.a. als Bestandteil von Kameras oder in der Fotoentwicklung eingesetzt wird. Jedoch geht dieser Bereich durch die Verbreitung von Digitalkameras immer weiter zurück. Weiters wird das Edelmetall noch in der Elektroindustrie verwendet, z.B. in Akkus, Knopfbatterien, Schaltern, Elektromotoren, Superleitern und Datenspeichern.

---

<sup>12</sup> vgl.: <http://www.silbernews.com/index.php/basisinfo/anwendungen/industrie>; 21.02.2014

<sup>13</sup> vgl.: <http://www.goldseiten.de/wissen/info-silber.php>; 17.01.2014

---

In der chemischen Industrie kommt Silber in Katalysatoren, der Wasseraufbereitung und im Holzschutz zum Einsatz und spielt auch noch in anderen Bereichen, wie der Spiegelherstellung, in Legierungen und Beschichtungen eine große Rolle.

Einen erneuten Boom erlebte die Silberindustrie durch den Trend zu erneuerbaren Energien. Besonders bei der Fotovoltaik wird Silber in größeren Mengen benötigt, da viele dieser Platten mit einer Glaspaste aus mindestens 90 Prozent Silber besprüht werden, um eine hohe Leitfähigkeit zu garantieren.<sup>14</sup>

## 2.6 Antibakterielle Wirkung von Silber

Silber hat eine stark toxische Wirkung auf Krankheitserreger wie Pilze, Bakterien und Viren. Die genaue Wirkungsweise ist noch nicht bekannt, doch wird vermutet, dass positiv geladene Silberionen mit Schwefelverbindungen, insbesondere mit schwefelhaltigen Aminosäuren und Proteinen reagieren und dadurch die Funktion dieser Proteine hemmen. So kommt es zu Fehlfunktionen und schließlich zum Absterben der Zelle.

Da es im Vergleich zu anderen Antibiotika gleichzeitig an mehreren Stellen der Zelle wirkt, ist Silber besonders effektiv und wird als Breitbandantibiotikum gegen verschiedenste Mikroorganismen eingesetzt. Weiters können diese Silberionen auch direkt mit den Aminosäuren der RNA und DNA reagieren und dadurch die Zelle beeinträchtigen oder zu deren Tod führen. Die Silberionen für diese Vorgänge werden durch Oxidation gebildet, wenn das Silber mit Feuchtigkeit in Berührung kommt.

Es konnte ebenso herausgefunden werden, dass neben der Größe der Partikel auch deren Form von Bedeutung ist. So zeigten zum Beispiel kugelförmige Silberpartikel eine höhere Wirkung als stabförmige.<sup>15</sup>

---

<sup>14</sup> vgl.: <http://www.silbernews.com/index.php/basisinfo/anwendungen/industrie>; 2.9.2013

<sup>15</sup> vgl.: [http://bmg.gv.at/cms/home/attachments/9/7/2/CH1180/CMS1288805248274/bmg\\_nanosilber\\_fassung\\_veroeffentlichung\\_final\\_\\_mit\\_deckblaetter1.pdf](http://bmg.gv.at/cms/home/attachments/9/7/2/CH1180/CMS1288805248274/bmg_nanosilber_fassung_veroeffentlichung_final__mit_deckblaetter1.pdf); 8.2.2013

---

## 2.7 Arten von Silber

Silberpartikel kommen im Alltag in verschiedenen Formen vor, die sich in ihrer Größe und damit in ihren Eigenschaften und Anwendungsbereichen unterscheiden. Wichtig dabei ist, dass die einzelnen Formen ineinander übergehen können. So werden Silberionen, die eine negative Ladung aufnehmen, zu elementarem Silber und durch Abgeben einer negativen Ladung wieder zu einem Ion. Dieser umgekehrte Prozess passiert an der Oberfläche, wobei Silberionen abgegeben werden, die dann für die biologische Wirkung verantwortlich sind.<sup>16</sup>

### Die Formen von Silber sind:

- **Silber als Element  $\text{Ag}^0$**

Diese reinen Silberatome mit einem Durchmesser von ca. 0,288nm kommen in der Natur nicht alleine vor, sondern hauptsächlich in Form von metallischem Silber zum Beispiel in Münzen und Schmuck.

Bei Kontakt mit Feuchtigkeit gibt metallisches Silber Silberionen ab.<sup>17</sup>

- **Silberionen  $\text{Ag}^+$**

Dieses positiv geladene Silberteilchen ist der Grund für die keimtötende Wirkung von Silber. Es kann gelöst theoretisch auch einzeln vorkommen und ist mit 0,258nm noch kleiner als ein Silberatom. Durch seine hohe Reaktivität bindet es sich leicht an negative Teilchen verschiedenster Verbindungen.<sup>18</sup>

- **Kolloidales Silber**

Bei dieser Form von Silber sind die Teilchen zwischen 1-1000nm groß. Sie sind in einem anderen Medium dispergiert und durch ihre Größe auch relativ reaktiv. Nanosilber ist eine Spezialform dieser Kolloide.<sup>19</sup>

- **Nanosilber**

Dieses Nanosilber, auch nanokristallines Silber genannt, hat einen Durchmesser von 1-100nm und besteht aus Silberatomen. In dieser Form kann es in Kleidung,

---

<sup>16</sup> vgl.: [http://www.bund.net/fileadmin/bundnet/publikationen/nanotechnologie/20091202\\_nanotechnologie\\_nanosilber\\_studie.pdf](http://www.bund.net/fileadmin/bundnet/publikationen/nanotechnologie/20091202_nanotechnologie_nanosilber_studie.pdf); 8.2.2014

<sup>17, 18, 19</sup> vgl.:

[http://bmg.gv.at/cms/home/attachments/9/7/2/CH1180/CMS1288805248274/bmg\\_nanosilber\\_fassung\\_veroeffentlichung\\_final\\_\\_mit\\_deckblaetter1.pdf](http://bmg.gv.at/cms/home/attachments/9/7/2/CH1180/CMS1288805248274/bmg_nanosilber_fassung_veroeffentlichung_final__mit_deckblaetter1.pdf); 8.2.2014



---

Kosmetika und medizinischem Zubehör eingearbeitet werden und gibt dann bei Kontakt mit Feuchtigkeit Silberionen ab. Diese Ionen können nun ihre toxische Wirkung entfalten und sind tödlich für Keime und Bakterien. Der Vorteil dieser Nanopartikel ist ihre vergleichsweise große Oberfläche, durch die mehr Ionen gelöst werden können.<sup>20</sup>

### 3 Nanomaterial

Heutzutage kommen Nanomaterialien in fast allen Bereichen des Lebens zum Einsatz und „Nano“ ist jedem Schüler ein Begriff. Dieser kommt aus dem Griechischen und bedeutet „Zwerg“. Bekannt ist Nano als Vorsilbe von Maßeinheiten wie zum Beispiel Nanometer (nm), was ein Milliardstel eines Meters bedeutet und ziemlich klein ist.

Einige Beispiele am menschlichen Körper verdeutlichen diese extrem kleine Einheit sehr anschaulich: Ein DNS-Strang ist 2,5nm, ein Proteinmolekül 5nm, ein rotes Blutkörperchen 7.000nm und ein menschliches Haar 80.000nm breit. Ein anderer guter Größenvergleich ist der Vergleich mit einem Fußball: Die Größe eines Nanopartikels verhält sich zur Größe eines Fußballs wie ein Fußball zur Erde.

Aber gehen wir von der Begriffsbestimmung nun wieder zurück zur Verwendung von Nanomaterialien. Die Nano-Form eines Materials wirkt sich sehr stark auf dessen chemische und physikalische Eigenschaften aus und ermöglicht den Einsatz in gänzlich unterschiedlichen Bereichen. Die Nanopartikel eines bestimmten Stoffs weisen eine höhere chemische Reaktivität, eine größere biologische Aktivität und ein stärkeres katalytisches Verhalten auf als der Stoff in „normaler“ Größe. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in dem veränderten Verhältnis von der Oberfläche zum Volumen des Stoffs. Durch die verhältnismäßig größere Oberfläche kann viel leichter eine Reaktion stattfinden.<sup>21</sup>

---

<sup>20</sup> vgl.: [http://bmg.gv.at/cms/home/attachments/9/7/2/CH1180/CMS1288805248274/bmg\\_nanosilber\\_fassung\\_veroeffentlichung\\_final\\_\\_mit\\_deckblaetter1.pdf](http://bmg.gv.at/cms/home/attachments/9/7/2/CH1180/CMS1288805248274/bmg_nanosilber_fassung_veroeffentlichung_final__mit_deckblaetter1.pdf); 8.2.2014

<sup>21</sup> vgl.: [http://www.bund.net/themen\\_und\\_projekte/nanotechnologie/nanomaterialien/](http://www.bund.net/themen_und_projekte/nanotechnologie/nanomaterialien/); 26.8.2013

---

Generell gibt es keine offizielle Definition von Nanomaterialien, doch wird meist von Partikeln gesprochen, deren Größe unter 100 nm liegt und deren Eigenschaften und Verhalten durch diese geringe Größe beeinflusst werden.

Diese Definition ist jedoch umstritten. So versteht zum Beispiel die britische Regierung unter Nanomaterialien jene Stoffe, die "in einer oder zwei Dimensionen bis zu 200 Nanometer" groß sind. Die US-amerikanische Lebensmittelbehörde (FDA) definierte Nanomaterialien wiederum als "Partikel mit Dimensionen unterhalb der Mikroskala, das heißt unter 1.000 Nanometer, die einzigartige Eigenschaften aufweisen". Die vermehrte Verwendung von Nanomaterialien in der Zukunft wird daher vordergründig eine genaue Definition seiner Eigenschaften erfordern.<sup>22</sup>

### 3.1 Herstellung von Nanomaterialien

Die beiden unterschiedlichen Herstellungsarten von Nanomaterialien werde ich im Kapitel Nanosilber detaillierter vorstellen, generell sind beide Methoden recht aufwendig und teuer, was sich jedoch durch die neuen Einsatzmöglichkeiten rasch amortisiert. Da auch die Form der Partikel eine große Rolle spielt, ist die Erforschung neuer spezifischer Herstellungsverfahren eine wesentliche Aufgabe, die mit dem steigenden Markt für Nanomaterialien immer wichtiger werden wird. Heutzutage sind die bekanntesten Methoden die Top-Down und die Bottom-Up Methode.<sup>23</sup>

### 3.2 Einsatz von Nanomaterialien

Nahezu in allen Lebensbereichen und in allen Branchen kommen Nanomaterialien zum Einsatz. Der Anwendungsbereich dieser „kleinen Helfer“ ist schon heute sehr breit gefächert: d.h. von der Verwendung in Textilien und Kosmetikprodukten, über medizinische und chemische Einsatzmöglichkeiten z.B. in Katalysen und Synthesen, über Anwendungen in der Elektronik, Optik, Energietechnik (Displays, Batterien,

---

<sup>22</sup> vgl.: [http://www.bund.net/themen\\_und\\_projekte/nanotechnologie/nanomaterialien/](http://www.bund.net/themen_und_projekte/nanotechnologie/nanomaterialien/) 21.12.2013

<sup>23</sup> vgl.: [http://www.produktionsforschung.de/ucm/groups/contribution/@pft/documents/native/ucm01\\_000317.pdf](http://www.produktionsforschung.de/ucm/groups/contribution/@pft/documents/native/ucm01_000317.pdf) 1.2.2014

Solarzellen), bis hin zur Autoindustrie, wo sie unter anderem in kratzfesten Lacken und Korrosionsschutz vorkommen.

Die folgende Tabelle zeigt die unterschiedlichen Einsatzmöglichkeiten von Nanomaterialien in den diversen Branchen:

<b>Branchen</b>	<b>Einsatzmöglichkeiten</b>
<b>Medizin/Gesundheit</b>	Nanoroboter, Diagnostik, Wundauflagen, Medikamente, Trägerstoffe
<b>Chemie</b>	Sensoren, Wirkstoffsuche, Synthese, Prozessüberwachung
<b>Elektronik/Optik</b>	Displays, Speicher, Chips, Photonik, Wellenleiter, Laser
<b>Automobilindustrie</b>	Kratzfeste Lacke, Leichtbau, Sensoren, Korrosionsschutz
<b>Umwelt/Alltag/Kosmetik</b>	Sonnenschutz, Textilien, antibakterielle Ausrüstung, Verpackung, Reinigung, Membrane

**Tabelle 1: Einsatzmöglichkeiten von Nanomaterialien**

Dabei sind besonders Beschichtungen jeder Art weit verbreitet und zählen zu den am meisten fortgeschrittenen und am häufigsten eingesetzten Möglichkeiten der Anwendung von Nanopartikel. Überwiegend handelt es sich dabei um sogenannte funktionelle Schichten, die spezifische Eigenschaften aufweisen, welche sonst nicht erreicht werden könnten. Das geschieht meist entweder durch die geringe Schichtdicke, den nanoskaligen Aufbau oder einfach den Zusatz bestimmter Nanomaterialien. Zu den beliebtesten Schichten, die durch den Einsatz der Nanomaterialien entstehen, gehören:

- Entspiegelungsschichten
- transparente, kratzfeste Schichten
- Schmutz- und wasserabweisende Schichten
- Polarisierungsschichten<sup>24</sup>

<sup>24</sup> vgl.: [http://www.produktionsforschung.de/ucm/groups/contribution/@pft/documents/native/ucm01\\_000317.pdf](http://www.produktionsforschung.de/ucm/groups/contribution/@pft/documents/native/ucm01_000317.pdf); 27.1.2014

---

## 4 Nanosilber

Nanosilber besteht aus Partikeln, die meist kleiner als 100nm sind und jeweils 15000-20000 Atome enthalten. Hauptsächlich liegen Nanosilberpartikel in Form von Würfeln, Stäben oder Kugeln vor.

Heutzutage kommt Nanosilber in vielen Medizin- und Gebrauchsprodukten zum Einsatz. Der typische weißmetallische Glanz von Silber ist bereits der wichtigste Beweggrund um Nanosilber zu verwenden, nämlich Gegenständen einen silbrigen Schimmer zu verleihen. Trotzdem ist die stark antibakterielle Wirkung sein Haupteinsatzgebiet.

Doch bei über 800 Produkten, die Nanosilber enthalten, bekennen sich nicht einmal ein Drittel der Hersteller zu diesem Inhaltsstoff, der beispielsweise in Lebensmittelverpackungen, Antischweißtextilien, elektronischen Geräten, Kosmetika, medizinischen Produkten, Wasserdesinfektionsmitteln und Raumsprays vorkommt. Der Grund für diese Zurückhaltung ist wohl der umstrittene Ruf des Nanosilbers. Mehreren Studien zu Folge sollen Nanosilberpartikel wichtige Bakterien auf der Haut zerstören oder in manchen Fällen sogar für den Menschen giftig sein. Deshalb stehen Regierungen und Wissenschaftler vor dem Problem, dass bei stark steigender Anzahl von Produkten, die Nanosilber enthalten, die Wissenslücken um mögliche Risiken nicht automatisch kleiner werden und es daher dringend notwendig ist, diese Risiken zu erforschen und die Bevölkerung dahingehend aufzuklären.<sup>25</sup>

### 4.1 Eigenschaften von Nanosilber

Nanosilber hat zahlreiche biologische und chemische Eigenschaften, die es in vielen Produkten zu einem nützlichen Bestandteil machen. Auch die Farbe wird durch die Partikelgröße beeinflusst. Wichtig dabei ist, dass viele dieser Eigenschaften jedoch nicht im elementaren Silber auftreten. Die Gründe dafür sind erstens das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, das bei immer kleiner werdenden Partikeln steigt. Da die Oberflächengröße proportional zu der Abgabe von Silberionen steht, deren

---

<sup>25</sup> vgl.: [http://www.bund.net/fileadmin/bundnet/publikationen/nanotechnologie/20091202\\_nanotechnologie\\_nanosilber\\_studie.pdf](http://www.bund.net/fileadmin/bundnet/publikationen/nanotechnologie/20091202_nanotechnologie_nanosilber_studie.pdf); 7.1.2014

---

Anzahl für die keimtötende Wirkung verantwortlich ist, wird bei vielen kleinen Partikeln, die dann im Vergleich zu ihrem Volumen eine große Oberfläche besitzen, eine große Menge an Silberionen freigesetzt.<sup>26</sup>

Der zweite Grund für die veränderten Eigenschaften ist die Fähigkeit des Silbers durch die geringe Partikelgröße auch durch Zellmembrane und andere Hindernisse mit Poren zu gelangen, bei denen Partikel anderer Silberformen stecken blieben. Dank dieser hohen Mobilität ist Nanosilber sogar für spezielle Einsatzorte, wie dem Inneren einer Zelle oder Zellorganellen, geeignet.

Diese neuen Dimensionen der Anwendung, aber auch die damit verbundenen Gefahren und Risiken, sind jedoch heute noch kaum untersucht und daher mit besonderer Vorsicht zu behandeln.<sup>27</sup>

Ausgesprochen gut geeignet zur Keimtötung ist Nanosilber, da es durch seine geringe Größe durch die Zellmembran in Bakterien eindringen kann und in deren Inneren kontinuierlich Silberionen freisetzt. Auch bei Viren konnte im Vergleich zu Makrosilber eine Wirkung erzielt werden, da Nanosilber im Bereich von 1-10nm an der Virusoberfläche haftet und so eine Bindung zum Wirt verhindert werden kann.<sup>28</sup>

## 4.2 Produktion von Nanosilber

Nanosilber kann wie alle anderen Nanomaterialien auf zwei verschiedene Arten hergestellt werden, die sich in der Herangehensweise stark voneinander unterscheiden. Die Wahl der Herstellungsmethoden richtet sich daher meist nach den Kosten oder möglichen Vor- bzw. Nachteilen der einen oder der anderen Methode.

### 4.2.1 Top-Down Methoden

Bei den Top-Down Methoden wird festes Silber mit Hilfe von physikalischen oder mechanischen Verfahren immer weiter zerkleinert, bis schließlich Silberteilchen in

---

<sup>26</sup> vgl.: <http://www.nanosilber.de/nanosilber/potential-von-nanosilber/>; 8.2.2014

<sup>27</sup> vgl.: [http://bmg.gv.at/cms/home/attachments/9/7/2/CH1180/CMS1288805248274/bmg\\_nanosilber\\_fassung\\_veroeffentlichung\\_final\\_\\_mit\\_deckblaetter1.pdf](http://bmg.gv.at/cms/home/attachments/9/7/2/CH1180/CMS1288805248274/bmg_nanosilber_fassung_veroeffentlichung_final__mit_deckblaetter1.pdf); 8.2.2014

<sup>28</sup> vgl.: [http://www.bund.net/fileadmin/bundnet/publikationen/nanotechnologie/20091202\\_nanotechnologie\\_nanosilber\\_studie.pdf](http://www.bund.net/fileadmin/bundnet/publikationen/nanotechnologie/20091202_nanotechnologie_nanosilber_studie.pdf); 5.2.2014

---

der Größe von 10-100 nm vorliegen. Zum Einsatz kommen dabei meist sogenannte Kugel- oder Kolloidmühlen. Diese Methoden sind jedoch sehr zeitaufwendig und werden daher mehr und mehr durch Bottom-Up Verfahren abgelöst.<sup>29</sup>

#### 4.2.2 Bottom-Up Methoden

Bei diesen Methoden werden ausgehend von einzelnen Atomen oder Molekülen Silberteilchen produziert. Diese reagieren so lange, bis Nanosilber im Bereich von 10nm entsteht. Das weitere Wachstum wird dann von absorbierenden Molekülen verhindert.<sup>30</sup>

Häufig angewandte Bottom-Up-Verfahren sind unter anderem:

➤ Fällung
➤ Sol-Gel-Verfahren
➤ Mikroemulsionsverfahren
➤ Gasphasenabscheidung
➤ Inertgaskondensation
➤ Elektrodeposition

Tabelle 2: Bottom-Up Verfahren

#### 4.3 Vorteil von Silber als Nanosilber

Der Vorteil von Nanosilber liegt in seiner sehr geringen Größe und damit verbunden in der vergleichsweise großen Oberfläche. Diese kann dadurch mehr  $\text{Ag}^+$ -Ionen für Reaktionen zur Verfügung stellen, die für die antibakterielle Wirkung zuständig sind. Darüber hinaus lassen sich Oberflächen oder auch Lebensmittel damit behandeln ohne sichtbare Spuren zu hinterlassen und können so als hauchdünne Schicht in ihrer Wirkungsweise tätig werden. Auch in Textilien oder anderen Alltagsgegenständen kann Nanosilber auf diese Weise unentdeckt eingearbeitet

---

<sup>29</sup> vgl.: <http://www.internetchemie.info/chemiewiki/index.php?title=Nanosilber>; 22.9.2013

<sup>30</sup> vgl.: <http://www.nanoproducts.de/index.php?mp=info&file=nanosilber>; 22.9.2013

werden und dadurch, ohne negativ aufzufallen, eventuelle Geruchsbildungen oder Keimbefall verhindern.<sup>31</sup>

#### 4.4 Verwendung von Nanosilber im Alltag

Weltweit kommt Nanosilber bereits in zahlreichen Produkten zur Anwendung und ist aus vielen Bereichen dank seiner besonderen Wirkungsweise gegen Keime kaum mehr wegzudenken. Vor allem in Amerika und Asien ist die Anwendung des Nanomaterials schon weit verbreitet. Dabei kommen verschiedenste Verarbeitungsformen zum Einsatz, zum Beispiel als Beschichtung, als Pulver oder eingearbeitet in Textilien und Kunststoffe.

Die folgende Tabelle zeigt die verschiedenen Anwendungsbereiche und die Einsatzmöglichkeiten von Nanomaterialien auf:<sup>32</sup>

Anwendungsbereiche	Einsatzmöglichkeit
<b>Kosmetika</b>	Zahnpasten, Zahnbürsten, Deos, Mundhygiene, Shampoo, Seifen, etc.
<b>Elektronik</b>	Tastaturen, Mäusen, Handys
<b>Textilien</b>	Sportwäsche, Socken, Einlagen
<b>Lebensmittel</b>	Verpackungsfolien, Kunststoffbehälter, Schneidbretter, Beschichtungen
<b>Haushaltsgeräte</b>	Staubsauger, Waschmaschinen, Geschirrspüler, Klimaanlage
<b>Medizin</b>	Wundauflagen, Implantate, medizinisches Besteck
<b>Farben</b>	Wandfarben, Einkaufswägen
<b>Haus</b>	Betten und Decken, Kopfpolster, Farbe für Spielzeuge

Tabelle 3: Anwendungsbereiche von Nanosilber

<sup>31</sup> vgl.: [http://www.bund.net/fileadmin/bundnet/publikationen/nanotechnologie/20091202\\_nanotechnologie\\_nanosilber\\_studie.pdf](http://www.bund.net/fileadmin/bundnet/publikationen/nanotechnologie/20091202_nanotechnologie_nanosilber_studie.pdf); 9.2.2014

<sup>32</sup> vgl.: [http://www.bund.net/fileadmin/bundnet/publikationen/nanotechnologie/20091202\\_nanotechnologie\\_nanosilber\\_studie.pdf](http://www.bund.net/fileadmin/bundnet/publikationen/nanotechnologie/20091202_nanotechnologie_nanosilber_studie.pdf); 9.2.2014

---

Die genaue Anzahl der sich am Markt befindenden Produkte kann jedoch nur geschätzt werden, da bis heute keine Deklarations- oder Registrierungspflicht von Produkten besteht, die Nanosilber enthalten. Nur durch freiwillige Herstellerangaben lässt sich ungefähr bestimmen, wie viele Artikel damit beinhaltet sind. Erschwert wird die Übersicht auch durch Verheimlichung der Inhaltsstoffe und die unterschiedlichen Silberformen, die in den Produkten zur Anwendung kommen und meist nur schwer und unter großem Aufwand voneinander zu unterscheiden sind. Denn um Nanosilber von anderen Silberverbindungen, wie Silberchlorid, Silbernitrat, Silberzeolith A, zu unterscheiden, sind chemische Fachkenntnisse und Analysegeräte nötig.

In Österreich kommen jedoch nur wenige Produkte vor, die Nanosilber enthalten und außerdem können auf verschiedensten Internetseiten die genaue Konzentration sowie die möglichen Wirkungsweisen erfragt werden.<sup>33</sup>

#### **4.5 Toxizität von Nanosilber**

Silber ist laut der Weltgesundheitsorganisation WHO eine toxische Substanz und dementsprechend gefährlich für den Körper. Jedoch hängen die gesundheitlichen Folgen wie bei den meisten Stoffen von der Dosis, der Dauer der Belastung und der Art der Aufnahme ab. Generell gilt eine Dosis von mehr als 300µg als bedenklich, da ein Mensch nicht mehr davon pro Tag abbauen kann. Für genaue Schwellenwerte fehlen aber ausreichend Daten und so kann eine umfassende Risikoeinschätzung nicht gegeben werden. Bekannt ist aber die Tatsache, dass höhere Dosen an Silber Magen- und Leberschäden sowie neurotoxische Erscheinungen hervorrufen. In Tierversuchen konnten auch DNA-Schädigungen und Tumorbildungen nachgewiesen werden, die durch das Wirken des Metalls begünstigt wurden.<sup>34</sup>

---

<sup>33</sup> vgl.: [http://www.bund.net/fileadmin/bundnet/publikationen/nanotechnologie/20091202\\_nanotechnologie\\_nanosilber\\_studie.pdf](http://www.bund.net/fileadmin/bundnet/publikationen/nanotechnologie/20091202_nanotechnologie_nanosilber_studie.pdf); 9.2.2014

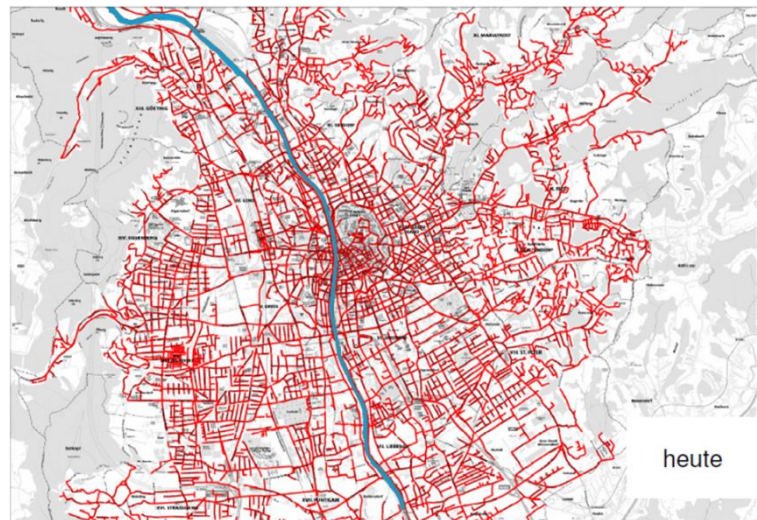
<sup>34</sup> vgl.: [http://bmg.gv.at/cms/home/attachments/9/7/2/CH1180/CMS1288805248274/bmg\\_nanosilber\\_fassung\\_veroeffentlichung\\_final\\_\\_mit\\_deckblaetter1.pdf](http://bmg.gv.at/cms/home/attachments/9/7/2/CH1180/CMS1288805248274/bmg_nanosilber_fassung_veroeffentlichung_final__mit_deckblaetter1.pdf); 13.9.2013



## 5 Abwassersystem von Graz

Um die Konzentration von Nanosilber aber auch von anderen Metallen in unserem unmittelbaren Umfeld zu erforschen, habe ich die Überlegung angestellt, dass ein Nachweis dieser Metalle im Abwasser auf ein vermehrtes Vorkommen in Alltagsmaterialien schließen ließe. Und wenn auch der Einsatz von giftigen Metallen für den einzelnen schwer zu erkennen ist, wenn dieser von den Herstellern nicht auf den Produkten vermerkt wird, so würde deren Nachweis im Abwasser aber definitiv auf die Verwendung in unseren Produkten hinweisen. Bevor ich nun aber über diesen Versuch berichte, möchte ich das Abwassersystem von Graz vorstellen:

Das Kanalsystem von Graz ist ein sogenannter Mischkanal mit über 825 Kilometer Länge. Dieser transportiert im Schnitt täglich 66.539 m<sup>3</sup> Abwasser der Haushalte zur Kläranlage Gössendorf bei Graz, wo es vollbiologisch, d.h. ohne Anwendung von Chemikalien, gereinigt und anschließend in



die Mur geleitet wird. Darüber hinaus läuft die [Abbildung 6: Kanalnetz von Graz](#) Anlage vollkommen autark, da in Faultürmen aus dem abfallenden Faulschlamm Gas gewonnen wird, welches dann in der Energiegewinnung Verwendung findet. Der so produzierte Strom versorgt die gesamte Kläranlage, wobei an besonders guten Tagen sogar überschüssiger Strom ins Netz eingespeist werden kann.

Täglich	bis zu 90.000 m <sup>3</sup> /d
Jährlich	2.286.849 m <sup>3</sup>
Spitzendurchfluss	3000 l/s
Durchschnittlicher Durchfluss	1426 l/s
Schlammanfall	600-800 m <sup>3</sup> /d

[Tabelle 4: Durchflussmengen und zusätzliche Daten](#)

In Gössendorf, einer der modernsten Kläranlagen Europas, wird das Abwasser in der ersten Stufe mechanisch geklärt. Zunächst werden dabei am Grobstofffang größere Gegenstände wie Steine und Äste aussortiert, dann werden in der Rechenanlage alle Feststoffe, die größer als 6 mm sind, herausgefiltert und über eine Waschpresse entwässert. Im Anschluss daran eliminiert der Sand- und Fettfang durch Belüftung die Sandanteile des Abwassers und das gelöste Fett. Im letzten Schritt der mechanischen Reinigung setzen sich im Vorklärbecken Schwebeteilchen ab. Nun gelangt das Wasser zur biologischen Reinigungsstufe.



Abbildung 7: Nachklärbecken in Gössendorf



Abbildung 8: Sand- und Fettfang in Gössendorf

In dieser zersetzen Kleinstlebewesen wie Pilze und Bakterien die gelösten Schmutzstoffe. Der dabei ablaufende Prozess entspricht dem von natürlichen Gewässern, jedoch mit höherer Organismendichte und unter optimalen Bedingungen, was diesen Ablauf wesentlich beschleunigt. Nun wird im Nachklärbecken der Schlamm mit den Mikroorganismen vom Wasser getrennt, dieses Klarwasser in die Mur geleitet und der Schlamm wieder zurück in das Belebungsbecken gebracht.

28.07.2013, Sonntag	56845 m <sup>3</sup> /d
29.07.2013, Montag	68476 m <sup>3</sup> /d
30.07.2013, Dienstag	92783 m <sup>3</sup> /d
31.07.2013, Mittwoch	65675 m <sup>3</sup> /d
01.08.2013, Donnerstag	63900 m <sup>3</sup> /d
02.08.2013, Freitag	66452 m <sup>3</sup> /d

Tabelle 5: Für die Analyse relevante Durchflussmengen

Für meine Messungen ist noch wichtig zu wissen, dass bei diesem System alle Firmen ihr Abwasser in dieses System leiten dürfen und es kein separates Netz für

---

höher belastetes Abwasser gibt. Jedoch müssen diese Firmen ihr Abwasser zuerst durch eine interne Kläranlage reinigen lassen, bevor sie es in den Kanal leiten dürfen. Bei Fehlern in diesen firmeneigenen Klärsystemen oder auch durch zu schwache Reinigung können auf diese Art bestimmte Stoffe, wie einige der untersuchten Metalle, in das Abwasser gelangen und somit bei den Messungen an der Kläranlage aufscheinen.<sup>35</sup>

## 6 Spektroskopie

Vom Abwasser kommen wir jetzt zur Analysemethode, mit der ich meine Proben untersucht habe. Bei dieser Methode handelt es sich um sogenannte Spektroskopie. Ein Spektrum (lat.: Bild) ist eine graphische Darstellung von Strahlung jeder Form, die von Wellenlänge, Masse, Frequenz oder anderen Größen abhängen kann. Um Moleküle zu untersuchen, werden diese mit Strahlung „beschossen“. Anschließend tritt diese Strahlung mit dem Molekül in Wechselwirkung. Danach wird die Strahlung analysiert und liefert durch Abschwächung der Strahlung auf Grund von Absorption bei bestimmten Wellenlängen oder veränderter Strahlung bzw. neu auftretender Strahlung, Auskunft über den Aufbau des Moleküls. Spektroskopie dient also nicht nur zum Nachweis von Substanzen, sondern auch zur Aufklärung von noch unbekanntem Strukturen.<sup>36</sup>

### 6.1 Massenspektroskopie

Von der allgemeinen Spektroskopie möchte ich jetzt zu einer Unterart, der Massenspektroskopie, überleiten. Diese Methode ist für meinen Versuch besonders wichtig, da ICP-MS eine massenspektroskopische Analysemethode ist.

Bei der Massenspektroskopie wird eine Probe im Hochvakuum verdampft und ihre Moleküle werden einer energiereichen Elektronenstrahlung ausgesetzt. Durch diesen Elektronenbeschuss werden aus den Hüllen der Atome Elektronen herausgerissen, die Moleküle ionisiert und zu Bruchstücken zerschlagen. Diese Bruchstücke sind

---

<sup>35</sup> vgl.: Broschüre des Grazer Kanalbauamtes: Die Kläranlage der Stadt Graz, 2007

<sup>36</sup> vgl.: Magyar, R. et al.: Moleküle, öbv, Wien, 2011, S.92

meist positiv geladene Ionen, es können aber auch vereinzelt ungeladene Radikale und kleinere Neutralmoleküle entstehen. Anschließend werden die Bruchstücke in einem elektrischen Feld beschleunigt und danach durch ein Magnetfeld von ihrer Bewegungsrichtung abgelenkt. Entsprechend dem Verhältnis zwischen Massenzahl und der Ladung, treffen die Teilchen früher oder später auf der Registriereinrichtung auf, wo die Intensität gemessen wird. Diese Daten werden nun in ein Massenspektrum umgewandelt. Das Massenspektrum zeigt ein nach Massen geordnetes Spektrum der Teilstücke. Die jeweiligen Massen können nun bestimmten Stoffen bzw. Molekülteilen zugeordnet werden. Generell ist die Massenspektroskopie ein apparativ aufwendiges Verfahren, welches jedoch in Analyselabors einen sehr wichtigen Bestandteil der Untersuchungsmethoden darstellt.<sup>37</sup>

## 6.2 ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

Das ICP-MS ist eine Form der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma. Es wurde Anfang der 1980er Jahre erfunden und gilt als eines der besten Analysemethoden der anorganischen Chemie.



Abbildung 9: ICP-MS

Mit der sehr hohen Messgenauigkeit im Bereich ppt

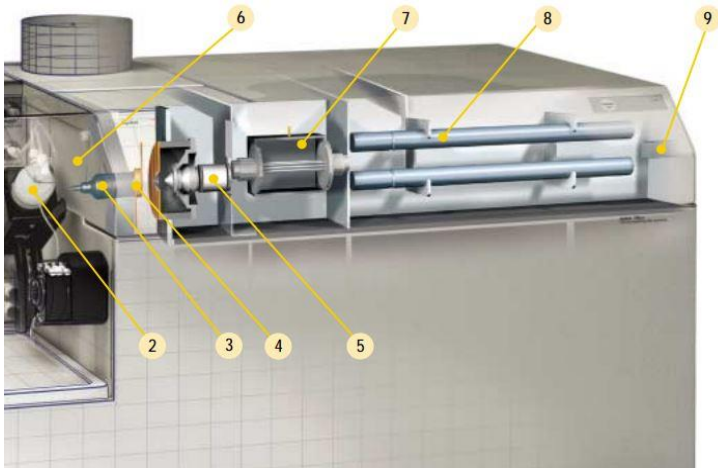
lassen sich auch kleinste Spuren der untersuchbaren Elemente, die fast alle Metalle und einige Nichtmetalle einschließen, nachweisen.

Außerdem können auch hochpräzise Isotope analysiert werden. Durch die unheimlich schnelle Analysezeit von allen möglichen Elementen, die pro Probe im Bereich von nur 4 Minuten liegt, lassen sich auch umfangreiche Messungen rasch erledigen.

<sup>37</sup> vgl.: Bayer, W.: Lehrbuch der Organischen Chemie, Hirzel Stuttgart, 1984, S.34 ff

### 6.2.1 Aufbau eines ICP-MS Geräts

Die folgende Abbildung zeigt, wie ein ICP-MS Gerät aufgebaut ist. Es besteht aus:



einem Zerstäuber (2), dem Plasma (3), dem Shield Torch System (4), das die Energie der Ionen kontrolliert um diese möglichst stabil zu halten, weiters den Linen (5), der Einleitung des Argongases (6), dem quadrupolen Massenfilter (7) und der Vakuum-Kammer (8).

Abbildung 10: Aufbau eines ICP-MS

### 6.2.2 Funktion des ICP-MS

Und nun zur Funktionsweise eines ICP-MS Geräts:

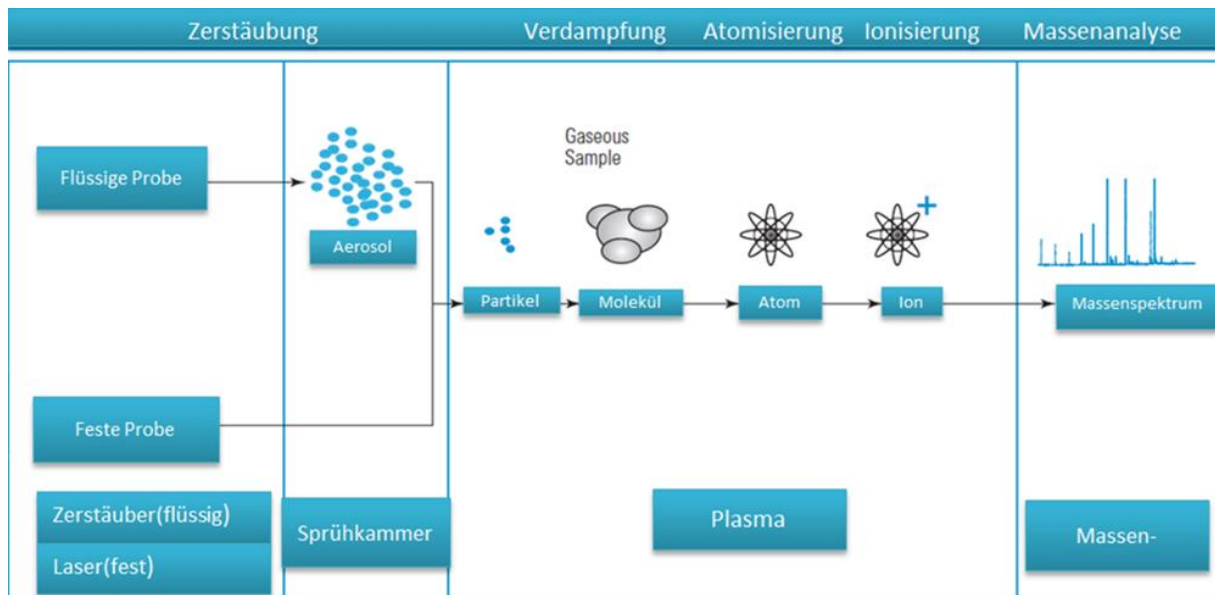


Abbildung 11: Prozess im ICP-MS

Zunächst wird die Probe entweder durch einen Zerstäuber bei Flüssigkeiten oder durch einen Laser bei Feststoffen zu einem Aerosol zerkleinert. Dann wird das entstandene Gas in das induktiv gekoppelte Plasma aus Argon induziert. Das

---

Plasma entsteht in einem Magnetfeld durch Kollisionen zwischen Elektronen und Argon-Atomen, die immer mehr Ionen und Elektronen produzieren, bis sich das Plasma schließlich mit sehr hoher Temperatur stabilisiert. Durch die hohe Temperatur von über 7500K in der Plasmaröhre wird das Aerosol augenblicklich getrocknet, gespalten, verdampft und atomisiert. Durch Entfernen eines Elektrons pro Atom entstehen positiv geladene Ionen, die dann durch sogenannte Blenden, welche zum Aufrechterhalten des hohen Vakuums notwendig sind, in die Vakuumkammer gelangen. Der ganze Prozess vom Anfangszustand bis zum Ion läuft in unter 7 ms ab. Die Ionen werden weiters durch elektrostatische Linsen fokussiert und in die letzte Kammer geleitet, in welcher sich das Massenspektrometer befindet. Außerdem haben die Linsen noch die wichtige Funktion, Photonen und anderes neutrales Material zu separieren.

In der letzten Kammer werden die Ionen nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis getrennt und an einem Detektor registriert, der die entstehenden Signale mit Hilfe einer Software auswertet. Das funktioniert jedoch nur, wenn vergleichbare Signalintensitäten zur Verfügung stehen, die entweder gespeichert sind oder, um möglichen Einflüssen entgegenzuwirken, durch Kalibration mit Standardlösungen einzelner Elemente erzeugt werden.<sup>38</sup>

## **7 Analyse der Metallströme im Abwasser von Graz**

Um die Metallströme im Abwasser von Graz zu analysieren, habe ich bei der Kläranlage Gössendorf Wasserproben gezogen und später mittels ICP-MS analysiert.

Um mögliche Spitzen im Verlauf des Tages und der Woche erkennen zu können und dann Ursachen dafür zu finden, wurden stündlich und täglich Proben gezogen. Diese Proben wurden zusätzlich noch am Ablauf und am Zulauf genommen, um feststellen zu können, ob im Laufe der Reinigung Elemente herausgefiltert werden oder nicht. In der Kläranlage Gössendorf im Süden von Graz wurden Abwasserproben für meine Messung aus dem Abwasser der gesamten Stadt Graz entnommen. Das geschah durch einen voll automatischen Probenzieher, der genau auf die gewünschte Zeit

---

<sup>38</sup> vgl.: Agilent Technologies, ICP-MS Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, A Primer, 2005, S. 6 ff.

und auf die gewünschte Menge der Proben eingestellt werden konnte. Dadurch wurde eine exakte Ausgangsprobe für meine Messungen gewährleistet. Nach der Entnahme der Probe wurde das Abwasser in die dafür vorgesehenen und beschrifteten Gefäße gefüllt, um nun von mir bearbeitet zu werden. Mein Versuch wurde in 3 Teilmessungen eingeteilt, um den Verlauf der Metallströme präzise aufzeigen zu können und um festzustellen, wie viele Nanopartikel im Laufe der Reinigung aus dem Abwasser ausgewaschen werden.

## 7.1 Geräte, Material und Chemikalien

### 7.1.1 Material

- Für die Filtration 2 ml Spritze: Terumo Syringe without Needle 2 ml
- 500 ml Gefäße zur Probenentnahme: Rotilabo®-Weithalsdosen, HDPE, 500 ml
- Filter: 25 mm Filter, hellblau; Membran: Nylon (PA), 0.2 µm
- 50 ml Tubes: greiner bio-one; Cellstar® Tubes, PP, graduated, conical bottom, blue screw cap, sterile
- 15 ml Tubes: greiner bio-one; Cellstar® Tubes, PP, graduated, conical bottom, blue screw cap, sterile
- Pipetten: 

Acura® manual 825	100-1000 µl, autoclavable
Acura® manual 825	10-100 µl, autoclavable
Acura® manual 835	0.5-5 ml, autoclavable
- Pipettenspitzen 1000 µl: Pipette Tip Universal, blue, LOT:A13020LX/00220
- Pipettenspitzen: 200 µl Universal Pipettenspitzen, gelb Art.-Nr. 739265
- Latexhandschuhe: Unigloves, Comfort Einmal Latex-Untersuchungshandschuhe, puderfrei, nicht steril; Art.-No. 1203
- Polystyrol Röhrchen: greiner bio-one, 12 ml, runder Boden, 16 X 100 MM, glasklar, Art.-Nr.: 160101
- Quarzgefäße zum Aufschließen: MLS

### 7.1.2 Chemikalien

Milli-Q-Wasser: Millipore GmbH, Wien, Österreich; 18,2 MΩ cm

#### Säuren:

HNO<sub>3</sub>: > 69% p.a. Sigma Aldrich, Wien, Österreich

---

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 96% ; Carl Roth GmbH + Co KG, Karlsruhe, Deutschland

### Referenzwasser:

Referenzwasser: NIST SRM 1643e - Trace Elements in Water

Elemente: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sr, Te, Tl, V, Zn

### Kalibrationsstandards:

- Single-Element Tin Standard: Sn in 2% HNO<sub>3</sub> + 0.5% HF ; 1000±3µg/mL
- Quecksilber Single-Element ICP-Standard-Solution; 1000mg/l± 0.2%;
- Antimon Single-Element ICP-Standard-Solution; 1000mg/l±0.2%
- Natrium Single-Element ICP-Standard-Solution; 1000mg/l±0.2%
- Kalium Single-Element ICP-Standard-Solution; 1000mg/l±0.2%
- Magnesium Single-Element ICP-Standard-Solution; 10000mg/l±0.2%
- Calcium Single-Element ICP-Standard-Solution; 10000mg/l±0.2%

### 7.1.3 Geräte

Waagen: Sartorius ME2545 Max=250 g, d=0,1 mg

Aufschlussgerät: UltraCLAVE III (MLS GmbH), Software: easyCLAVE 5, Version 5.05

Analysegerät: Agilent Technologies ICP-MS 7500 Series, Autosampler:  
Agilent Technologies ICP-MS Autosampler ASX-500 Series

## 7.2 Durchführung

### 1. Tages Messungen:

Dazu wurden 8 Proben entnommen.

Diese wurden stündlich von 7:00 bis

14:00 Uhr Proben gezogen, die den [Abbildung 12: Proben](#)

Verlauf der Nanometalle im Laufe des

Tages aufzeigen sollen, um mögliche Spitzen zu entdecken.





## 2. Wochen Messungen:

Hierbei wurde jeden Tag eine Mischprobe gemacht, wobei stündlich ein gleicher Teil Abwasser in den Probenbehälter gegeben wurde. So konnte wirklich ein Tagesdurchschnitt in der Probe garantiert werden. Diese Messung sollte den Verlauf der Metallströme in der Woche zeigen und auch hier wieder mögliche Spitzen aufzeigen. Dadurch können im Idealfall Rückschlüsse auf die Herkunft der Nanometalle gemacht werden.

## 3. Messung Presskuchen:

Dabei bekam ich jeden Tag eine Probe des Presskuchens, der aus den herausgefilterten Feststoffen bestand. So konnte der gesamte Kreislauf des Abwassers überwacht und festgestellt werden, wie viel Nanometalle im



Reinigungsprozess aus dem Abwasser herausgefiltert werden. **Abbildung 13: Presskuchen Proben**

Nach der Probenentnahme konnte die Analyse der Proben beginnen. Um mögliche Fehlerquellen auszuschließen und um auch die Feststoffe der Proben mitmessen zu können, was bei Filtration nicht möglich wäre, habe ich die Proben mit zwei verschiedenen Verfahren auf die Messung mit dem ICP-MS vorbereitet.



**Abbildung 14: Analyse der Proben**

### 7.2.1 Filtration

Bei dieser Methode wurden zuerst die Proben in 50ml Tubes umgefüllt um die ursprüngliche Probe nicht zu verunreinigen. Dann wurden die Proben mit 2ml Spritzen aufgezogen und durch Einwegfilter in 15ml Tubes filtriert. Nach der Filtration wurden die Proben auf der Waage noch 1+9 verdünnen und mit  $\text{HNO}_3$  10% angesäuert. Das heißt 1 ml Probe + 1ml  $\text{HNO}_3$  + 8ml Milli-Q.



Abbildung 15: Filtration

### 7.2.2 Aufschluss

Als zweite Methode wurde ein Aufschlussverfahren verwendet um auch die Bestandteile von festen Anteilen des Abwassers bestimmen zu können.

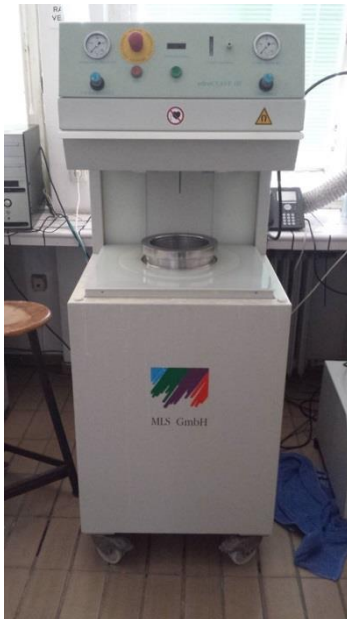


Abbildung 16: Ultra Clave II

Dazu wird die Probe wieder zuerst geschüttelt und dann in kleinere 50ml Tubes geschüttet. Dann nimmt man daraus 1ml Probe und gibt es zusammen mit 1ml  $\text{HNO}_3$  und 3ml Milli-Q in Quarzgefäße. Die befüllten Gefäße kommen nun zusammen mit drei Blanks in die Aufschlussmaschine Ultra Clave III und werden ca. 2 Stunden lang aufgeschlossen.



Abbildung 17: Aufschluss-Proben

Danach werden die fertigen Proben wieder mit Milli-Q auf 10ml aufgefüllt und zusammen mit 10 Kalibrationslösungen und einem Referenzwasser im ICP-MS analysiert.

## 7.3 Ergebnis

Bei der Auswertung der Metallströme ergab sich aufgrund der Ergebnisse eine



Abbildung 18: Auswertung der Proben

Einteilung der untersuchten Elemente in drei Gruppen mit gleichem Verhalten. Diese weisen große Ähnlichkeiten bei der Änderung der Konzentration im Verlauf der Woche und des Tages, dem Unterschied zwischen der Konzentration am Zulauf und am Ablauf und dem Unterschied zwischen der filtrierten Probe und der Aufschlussprobe auf.

### 7.3.1 1. Gruppe

In der ersten Gruppe befinden sich die Elemente Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium der Alkalimetalle; Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium der Erdalkalimetalle sowie Bor, Mangan, Molybdän und Uran.

Diese Metalle kommen im Abwasser im Vergleich zu anderen meist nur als Kationen und im gelösten Zustand vor, was bedeutet, dass sie nicht an die festen Bestandteile gebunden sind. Dem entsprechend ist auch deren Anteil im Presskuchen relativ gering und der Hauptanteil bleibt im Abwasser vorhanden. Das zeigt sich auch daran, dass sich die Konzentration der Aufschlussproben und der filtrierten Proben kaum voneinander unterscheidet. Da im Zulauf und im Ablauf fast die gleichen Mengen des jeweiligen Elements nachgewiesen werden können, wird anscheinend nur jener Bestandteil herausgefiltert, der an einen Feststoff gebunden ist.

Alle Elemente weisen im Verlauf des Tages eine relativ gleichbleibende Konzentration auf, was auf eine stetige Quelle hinweist, die sich trotz wechselndem Wasserbedarf - erhöhter Wasserbedarf am Morgen oder durch Kochen um die Mittagszeit - nicht ändert. Auch steigt die Konzentration all dieser Elemente im Verlauf der Woche leicht an.

Wenn man diese Elemente untereinander vergleicht, fällt sofort auf, dass sich deren Konzentrationen sehr stark voneinander unterscheiden. Während bei Natrium der Anteil bei ca. 100000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  liegt, misst dieser bei Lithium gerade einmal 6,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

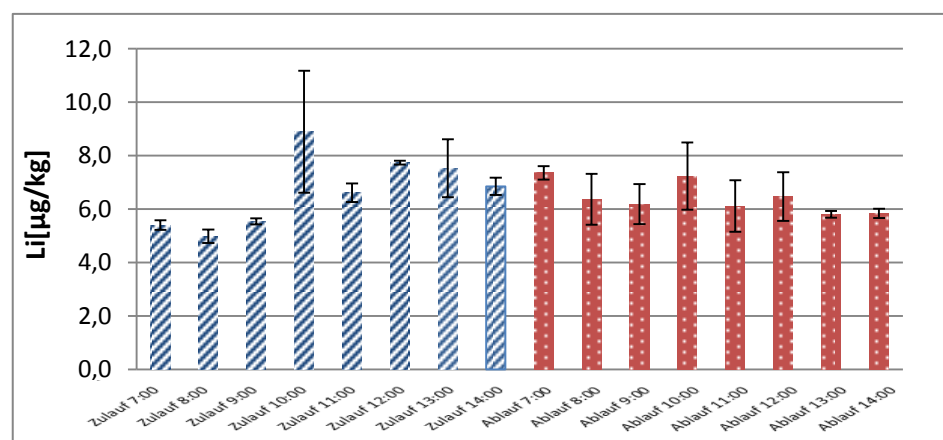
Das lässt sich jedoch auf ihr natürliches Vorkommen und ihre vielfältigen Einsatzmöglichkeiten im Alltag zurückführen. Natrium ist ein sehr häufig vorkommendes Metall und einer der Hauptbestandteile des anorganischen Anteils im Abwasser.

Im Vergleich dazu ist der Anteil des seltenen Lithium entsprechend gering, da dieses in der Natur kaum vorkommt und auch der Einsatz in u.a. Handyakkus die Konzentration im Abwasser nicht steigen lässt. Die messbaren Konzentrationen dieser Elemente im Abwasser entsprechen den natürlich vorkommenden Konzentrationen in der Erdkruste.

### Lithium:

Dieses Element ist ein sehr gutes Beispiel für die erste Gruppe und weist deren charakteristische Eigenschaften ziemlich genau auf. Im Verlauf des Tages nimmt die Konzentration des Alkalimetalls nur ganz leicht zu, wobei die Schwankungen jedoch höchstens 1/3 des niedrigsten Wertes betragen.

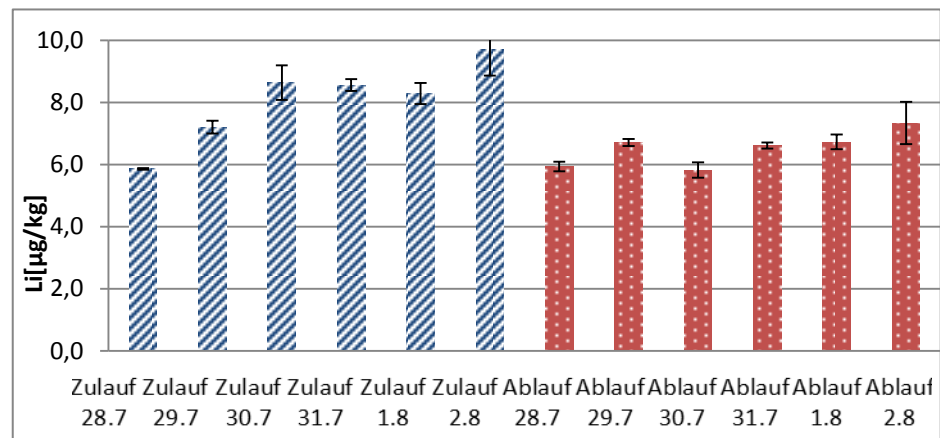
Abbildung 19:  
Lithiumkonzentration  
der  
Aufschlussproben



Dies zeigt, dass es einen konstanten Lithiumproduzenten gibt, der das Metall über den Tag verteilt gleichbleibend liefert. Die wahrscheinlichste Erklärung für dieses Phänomen ist der natürlich vorkommende Anteil von Lithium in der Erdkruste, wodurch es in den Wasserkreislauf gelangt und messbar ist.

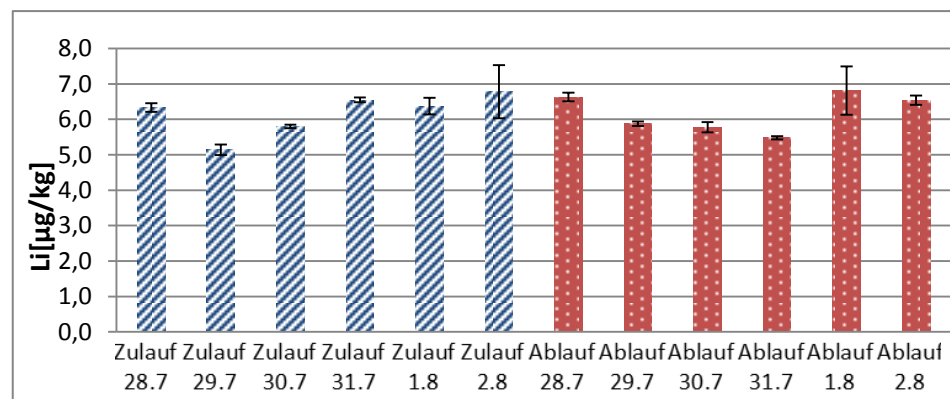
Bei den Messungen der Proben im Lauf der Woche zeigt sich ein leichter Anstieg der Konzentration um etwas mehr als 1/3.

Abbildung 20:  
Lithiumkonzentration  
der  
Aufschlussproben  
im Verlauf der  
Woche



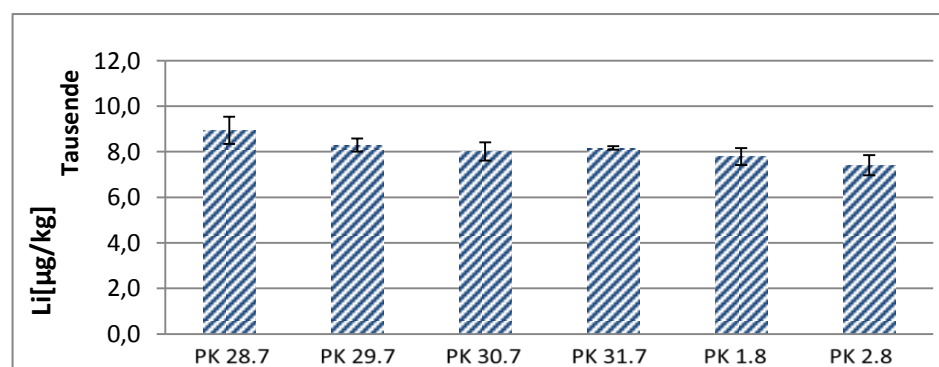
Erstaunlicherweise steigt die Durchflussmenge in Gössendorf jedoch nur stark bis zum 30.7, fällt dann wieder und bleibt im Endeffekt relativ gleich.

Abbildung 21:  
Lithiumkonzentration  
der  
filtrierten Proben  
im Verlauf der  
Woche



Bei dem Vergleich zwischen der Messung der filtrierten Probe und der aufgeschlossenen Probe fällt dann sofort auf, dass die Konzentrationen fast gleich sind. Das deutet darauf hin, dass sich das Element hauptsächlich im gelösten Zustand im Abwasser befindet. Nur die Unterschiede zwischen den Werten am Zulauf und am Ablauf weisen auf einen geringen gebundenen Bestandteil hin, der dann herausgefiltert wird und im Presskuchen landet.

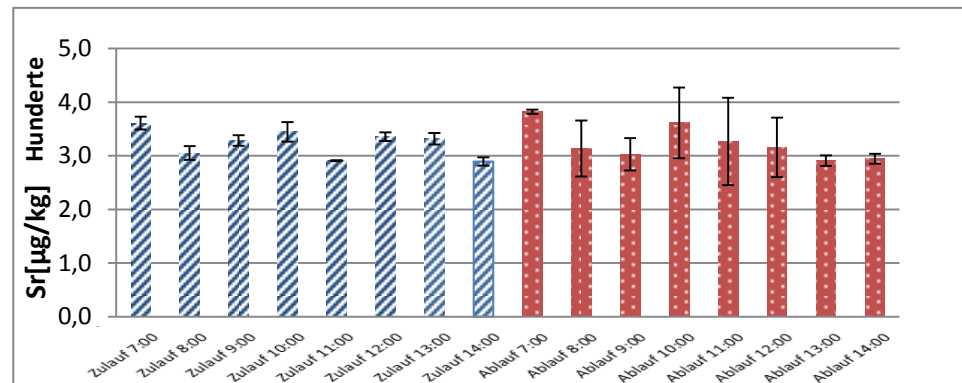
Abbildung 22:  
Lithiumkonzentration  
des Presskuchens



### Strontium:

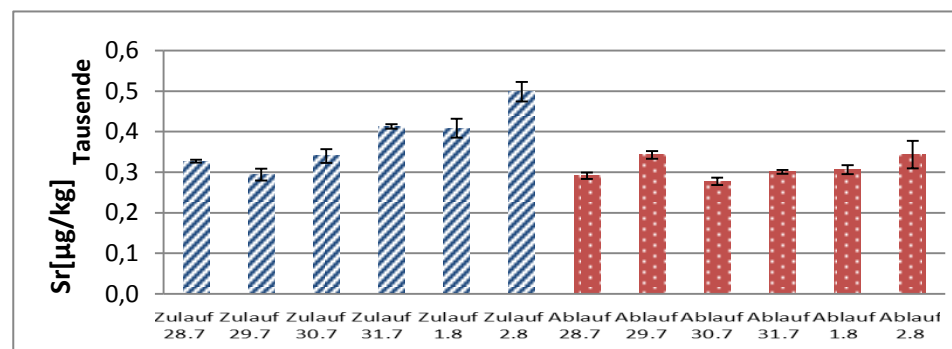
Bei Strontium zeigt sich das Verhalten der ersten Gruppe äußerst gut. Die Konzentration im Verlauf des Tages schwankt nur um ca. 50µg bei einer Gesamtkonzentration von durchschnittlich 300µg.

Abbildung 23:  
Strontium-  
konzentration der  
Aufschlussproben



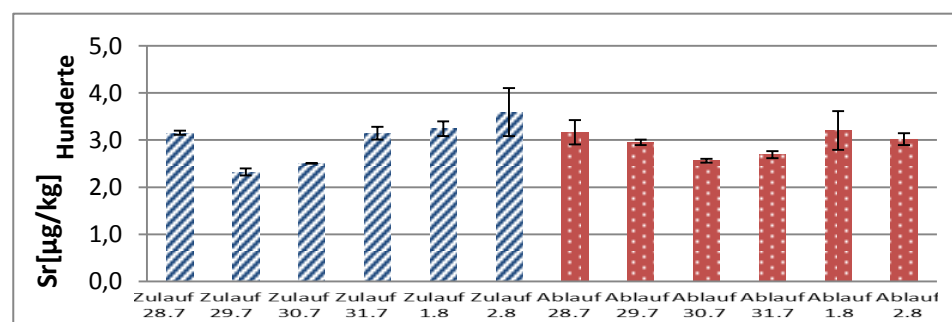
Auch bei diesem Metall deckt sich der natürlich vorkommende Anteil in der Erdkruste recht gut mit dem Anteil im Abwasser.

Abbildung 24:  
Strontium-  
konzentration der  
Aufschlussproben  
Abbildung



Das liegt daran, dass Strontium im Alltag eigentlich kaum verwendet wird und so fast nichts in den Wasserkreislauf gelangen kann, außer dem grundsätzlich vorkommenden Anteil.

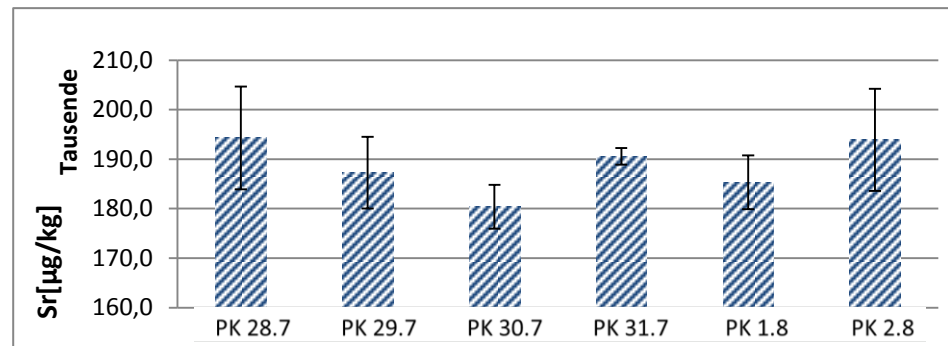
Abbildung 25:  
Strontium-  
konzentration der  
filtrierten Proben im  
Verlauf der Woche



Auch bei Strontium gibt es nur einen geringen Unterschied zwischen der Aufschlussprobe und der filtrierten Probe und es weist eigentlich die Gleichen

Merkmale auf wie Lithium. Das zeigt, dass sich die Alkalimetalle und Erdalkalimetalle auch in dieser Betrachtungsweise sehr ähnliche Eigenschaften aufweisen.

Abbildung 26:  
Strontium-  
konzentration des  
Presskuchens



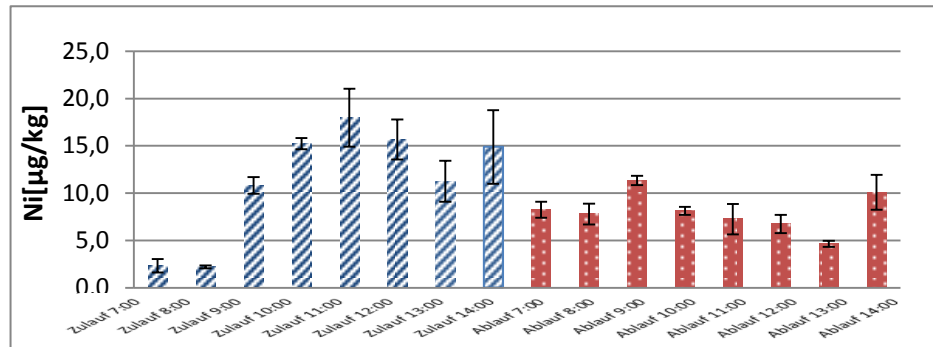
### 7.3.2 2. Gruppe

Die zweite Gruppe besteht aus den Elementen Antimon, Nickel, Thallium, Arsen, Selen, und Quecksilber. Sie werden schon teilweise aus dem Abwasser gefiltert und die Konzentration steigt im Laufe des Tages auch leicht an. Im Verlauf der Woche weisen sie so wie auch die Elemente der anderen Gruppen einen Anstieg der Konzentration auf, was sich wahrscheinlich auf die meteorologischen Umstände zurückführen lässt. Auffällig ist der große Unterschied zwischen der Konzentration der gefilterten und der aufgeschlossenen Proben, der bei ca. einer Zehnerpotenz liegt. Das zeigt, dass ein Großteil der vorhandenen Menge nicht gelöst sondern gebunden vorliegt und nur durch die Analyse nach dem Aufschluss gemessen werden kann. Erstaunlich ist dann jedoch, dass bei beiden Vorbereitungsmethoden nur ein geringer Teil herausgefiltert werden kann. Was wiederum zeigt, dass die Feststoffe, an die die Elemente gebunden sind, ebenso nicht herausgefiltert werden. Nun möchte ich noch zwei Beispiele für Elemente dieser Gruppe genauer beschreiben, um die Ergebnisse besser zu verdeutlichen.

**Nickel:**

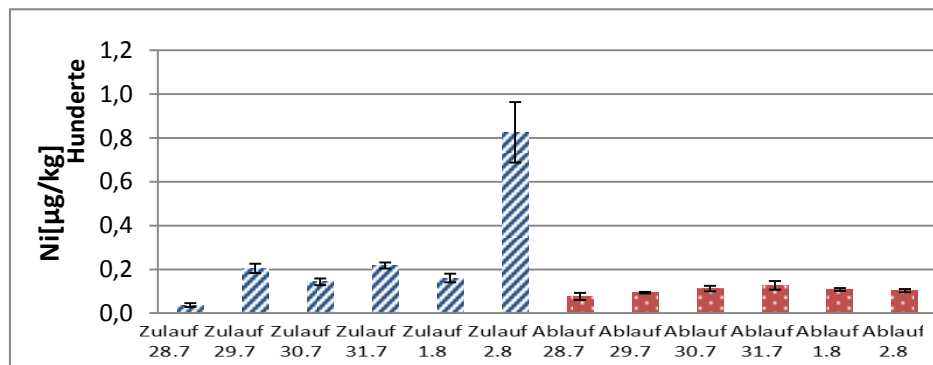
Wenn man die Konzentration von Nickel im Verlauf des Tages betrachtet, fällt sofort auf, dass diese bis 8 Uhr gleichbleibend ist und dann bis ca. 11 Uhr stark ansteigt, um dann wieder zu fallen und um 14 Uhr wiederum einen Hochpunkt erreicht.

Abbildung 27:  
Nickelkonzentration  
der Aufschlussproben  
im Verlauf des Tages



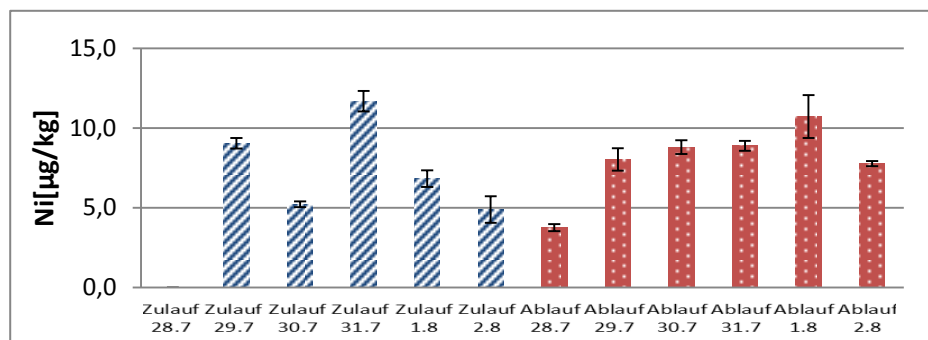
Eine mögliche Ursache dafür ist der Einsatz von Nickel in Legierungen, und die daraus resultierende vermehrte Herauslösung des Metalls bei hohem Wasserverbrauch.

Abbildung 28:  
Nickelkonzentration  
der  
Aufschlussproben im  
Verlauf der Woche  
blau: Zulauf. rot:  
Ablauf



Außerdem ist auffällig, dass der Unterschied der Konzentration zwischen Zulauf und Ablauf bei allen Messungen zwar vorhanden, jedoch nicht sehr ausgeprägt ist. Das lässt darauf schließen, dass die Reinigung das Nickel nicht so gut aus dem Abwasser entfernen kann und nur der gebundene Teil im Presskuchen landet.

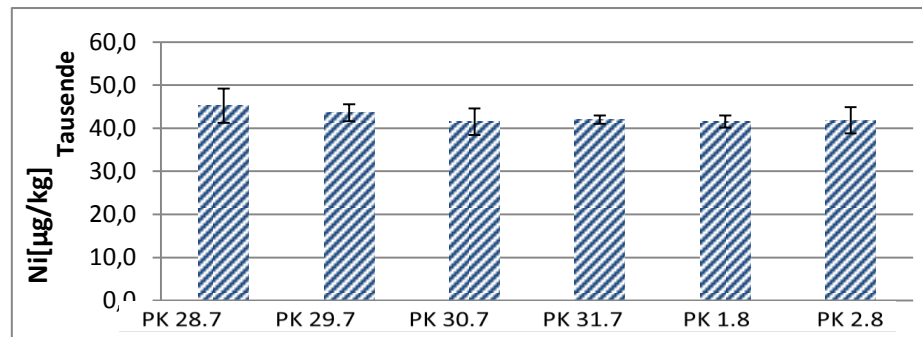
Abbildung 29:  
Nickelkonzentration  
der filtrierte Proben  
im Verlauf der Woche  
blau: Zulauf. rot:  
Ablauf





Der Vergleich zwischen der filtrierten Probe und der aufgeschlossenen Probe zeigt, dass ca. die Hälfte der Gesamtmenge von Nickel im Abwasser in gelöster und die andere in gebundener Form vorliegt.

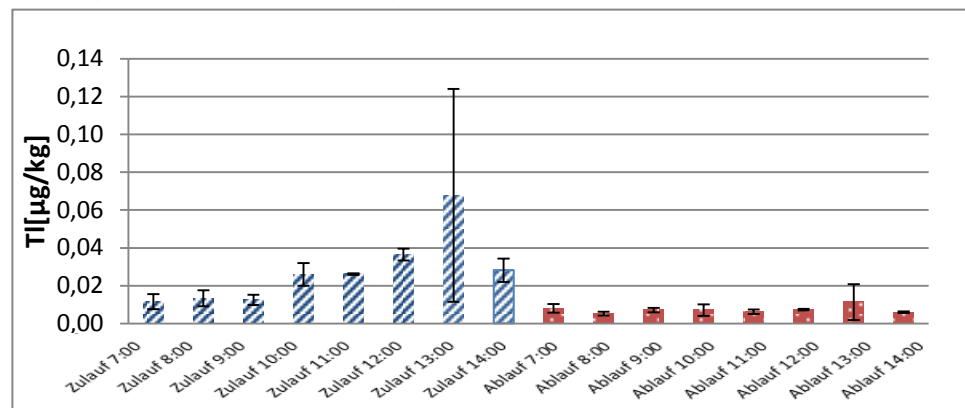
Abbildung 30:  
Nickelkonzentration  
des Presskuchens



### Thallium:

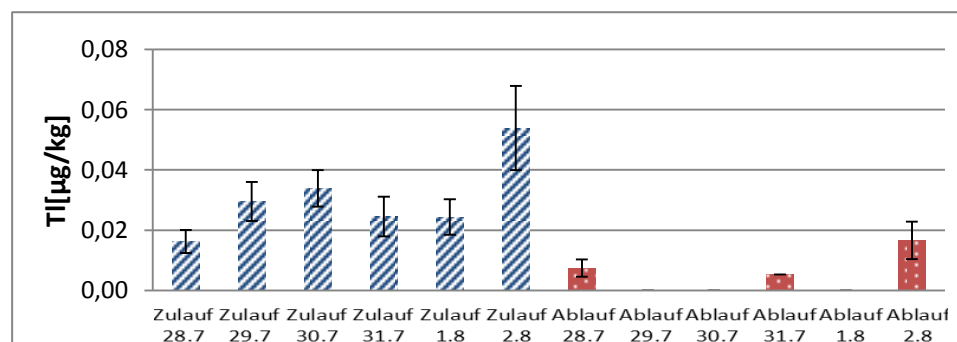
Auch die Konzentration von Thallium steigt im Verlauf des Tages monoton an und erreicht das Maximum um 13 Uhr. Die wahrscheinlichste Ursache dafür ist die steigende Abwassermenge im Verlauf des Tages.

Abbildung 31:  
Thallium-  
konzentration der  
Aufschlussproben



Besonders deutlich ist bei Thallium auch der Unterschied zwischen der filtrierten und der aufgeschlossenen Probe zu erkennen.

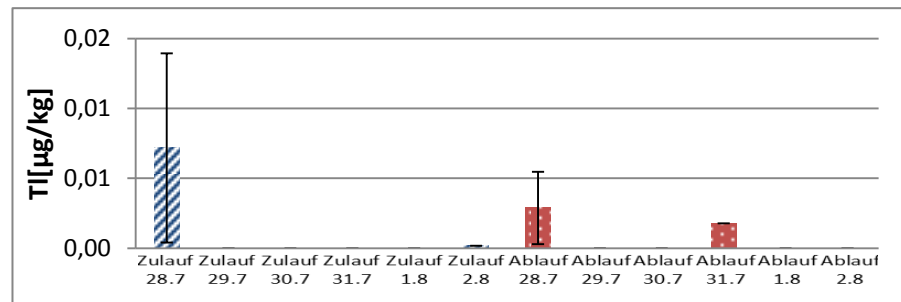
Abbildung 32:  
Thallium-  
konzentration der  
Aufschlussproben im  
Verlauf der Woche



Während die Aufschlussproben im Verlauf der Woche leicht ansteigen, sind die Konzentrationen der filtrierten Proben kaum bis überhaupt nicht messbar.

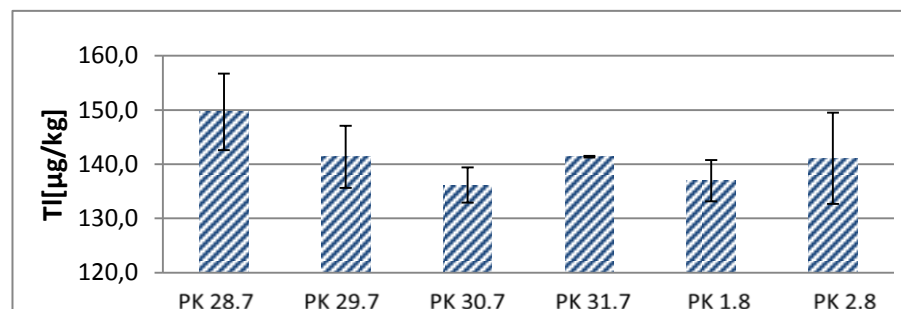
Das zeigt, dass der Großteil des Metalls in gebundener Form im Abwasser vorliegt.

Abbildung 33:  
Thalliumkonzentration  
der filtrierten Proben im  
Verlauf der Woche



Das wird auch durch den Unterschied zwischen Zulauf und Ablauf bestätigt, da am Ende der Reinigung fast kein Thallium mehr im Abwasser enthalten ist.

Abbildung 34: Thallium-  
konzentration des  
Presskuchens im Verlauf  
der Woche



### 7.3.3 3. Gruppe

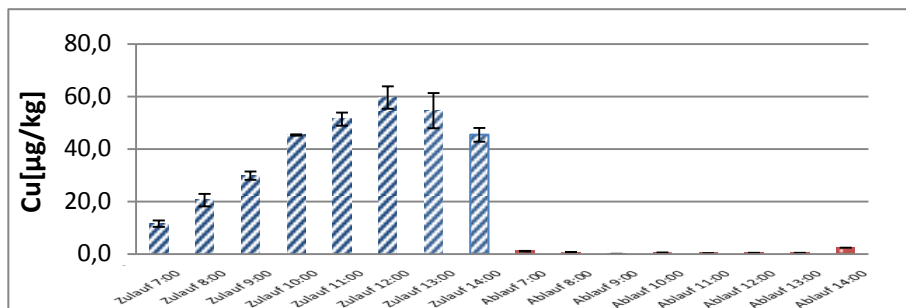
Die dritte Gruppe beinhaltet die Elemente Vanadium, Zinn, Barium, Eisen, Bismut, Blei, Chrom, Cadmium, Gallium, Kupfer, Kobalt und Zink. Sie weisen alle eine stark steigende Konzentration im Verlauf des Tages auf, was auf Verursachung durch den Menschen hinweist. Möglich ist zum Beispiel der Einsatz dieser Metalle in Firmen oder im häuslichen Bereich.

Weiters ist zu beobachten, dass ein Großteil der am Zulauf vorhandenen Menge am Ablauf nicht mehr nachweisbar ist. Das bedeutet, dass er innerhalb des Reinigungsprozesses herausgefiltert wird. Durch Vergleichen der filtrierten und der aufgeschlossenen Probe konnte ich außerdem herausfinden, dass auch bei diesen Elementen ein großer Unterschied zwischen der filtrierten und der aufgeschlossenen Probe besteht und das Element hauptsächlich in gebundener Form vorkommt. Dieser an Feststoffe gebundene Bestandteil wird aus dem Wasser gefiltert, der gelöste Teil bleibt vorhanden und kann dann im Ablauf wieder nachgewiesen werden.

**Kupfer:**

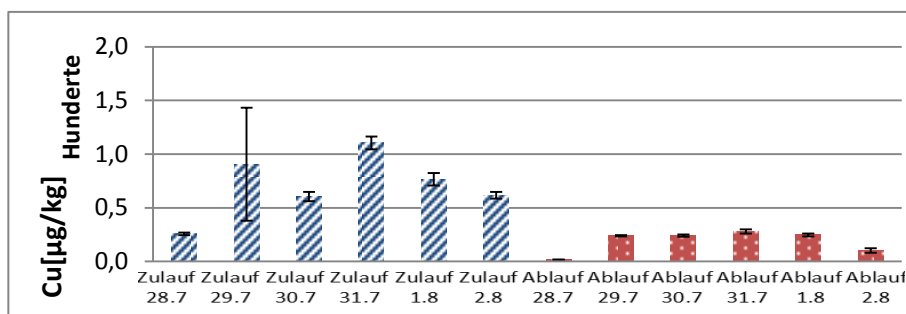
Ein sehr gutes Beispiel dieser Gruppe ist Kupfer. Die Messung zeigt eine stark zunehmende Konzentration im Verlauf des Tages, wobei der Anteil im Abwasser um das 6-Fache ansteigt.

Abbildung 35: Kupferkonzentration der Aufschlussproben



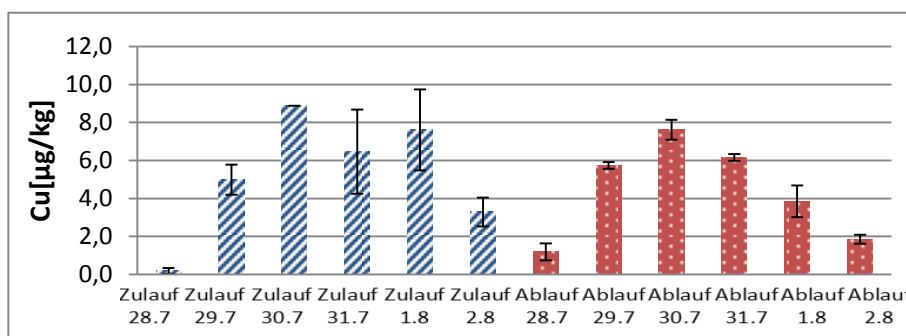
Das lässt auf eine Ursache schließen, die mit dem menschlichen Tagesrhythmus zusammenhängt.

Abbildung 36: Kupferkonzentration der Aufschlussproben im Verlauf der Woche



Das Halbmetall ist heute vermehrt in Verwendung und wird z. B. als Draht oder als Leitung eingesetzt.

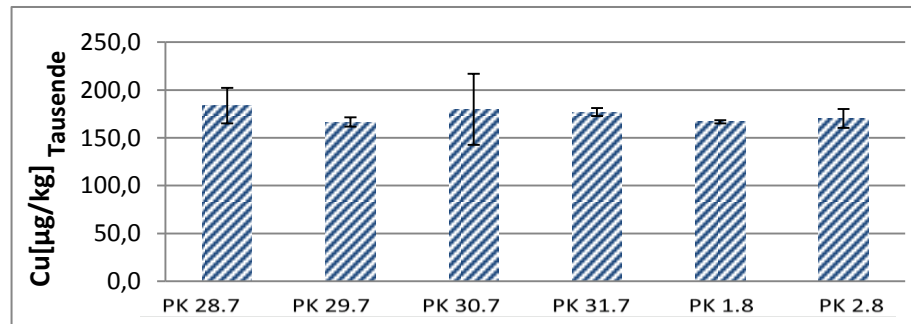
Abbildung 37: Kupferkonzentration der filtrierten Proben



Daraus lässt sich schließen, dass Wasser, das durch Kupferleitungen fließt, Kupfer aufnimmt und dieses dann an der Kläranlage messbar ist.

Bei steigenden Durchflussmengen im Verlauf des Tages wird auch mehr Kupfer aus den Leitungen gelöst und die Konzentration steigt dementsprechend an.

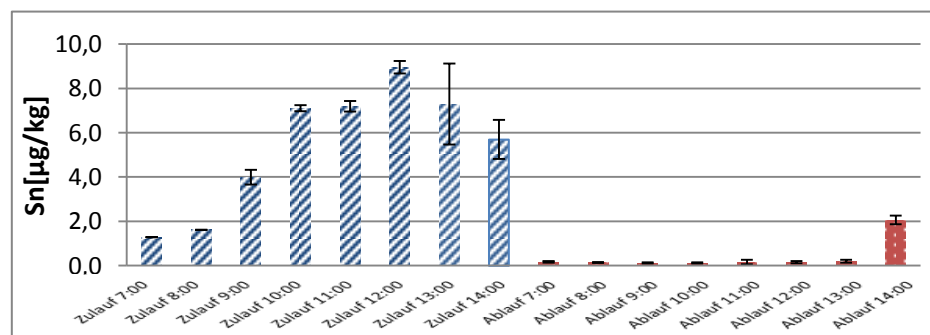
Abbildung 38:  
Kupferkonzentration  
des Presskuchens



### Zinn:

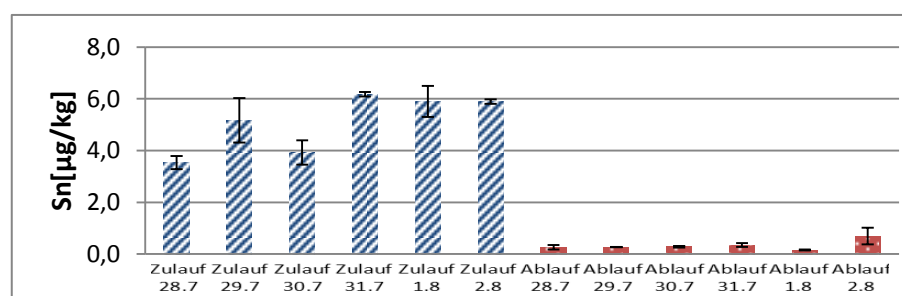
Auch Zinn ist ein Element, welches gut zu den Eigenschaften der dritten Gruppe passt. Im Verlauf des Tages steigt die Konzentration des Elements bis 12 Uhr stark an und fällt dann wieder kontinuierlich. Ein möglicher Grund für dieses Verhalten sind die großen Wassermengen um die Mittagszeit, die große Mengen des Zinns mittransportieren.

Abbildung 39: Zinn-  
konzentration der  
Aufschlussproben



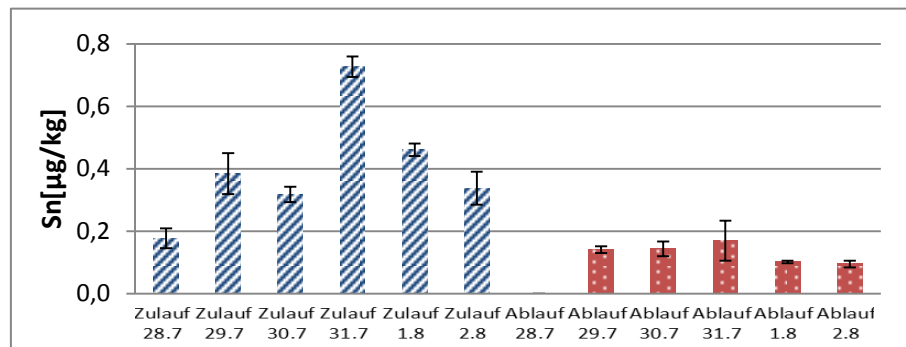
Das meiste Zinn stammt wahrscheinlich aus Beschichtungen von Dosen oder anderen Behältern zur Aufbewahrung von Lebensmitteln. Jedoch enthalten auch einige Desinfektionsmittel dieses Metall und es könnte auf diese Weise in den Wasserkreislauf gelangen.

Abbildung 40:  
Zinnkonzentration der  
Aufschlussproben im  
Verlauf der Woche



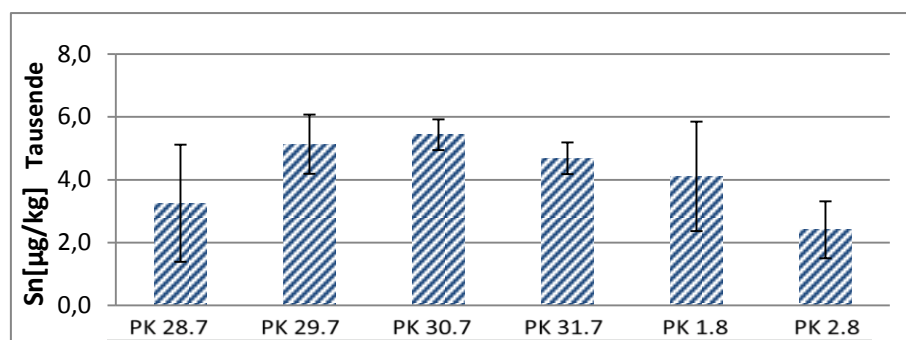
Ein weiterer wichtiger Punkt ist das Verhalten im Verlauf der Woche. Bei Zinn ist dieser zunehmend und verdoppelt sich fast zwischen Höchst- und Tiefststand. Erstaunlich ist jedoch, dass bei zunehmender Durchflussmenge nicht auch die Konzentration des Metalls steigt.

Abbildung 41:  
Zinnkonzentration der  
filtrierten Proben im  
Verlauf der Woche



Eher verhält es sich entgegengesetzt proportional und sinkt mit steigender Durchflussmenge. Das deutet darauf hin, dass die Menge an Zinn an jedem Tag fast gleich ist und sich die Konzentration nur durch die Menge an Wasser ändert, die es transportiert.

Abbildung 42:  
Zinnkonzentration des  
Presskuchens



### 7.3.4 Silber

Eigens behandeln möchte ich Silber, da dieses Metall das Kernthema meiner Arbeit darstellt.

Die Konzentration nimmt wie bei den Elementen der 3. Gruppe auch im Laufe des Tages immer stärker zu und erreicht um 12 Uhr seinen Höhepunkt. Dadurch wird ersichtlich, dass es wahrscheinlich etwas mit dem natürlichen menschlichen Rhythmus und dem damit verbundenen steigenden Wasserverbrauch im Laufe des Tages zu tun hat.

Die genaue Herkunft des Silbers kann zwar nicht bestimmt werden, jedoch lassen sich durch die Vorkommen und die Verwendung des Metalls Rückschlüsse ziehen.

Eine mögliche Ursache für die steigende Konzentration könnte das in Textilien vorhandene Nanosilber sein, das durch Waschen in das Abwasser gelangt und dadurch die Silberwerte erhöht. Des Weiteren könnten auch die in Kosmetika enthaltenen Silberpartikel durch Duschen, Zähneputzen etc. in das System gelangen und so in der Messung aufscheinen.

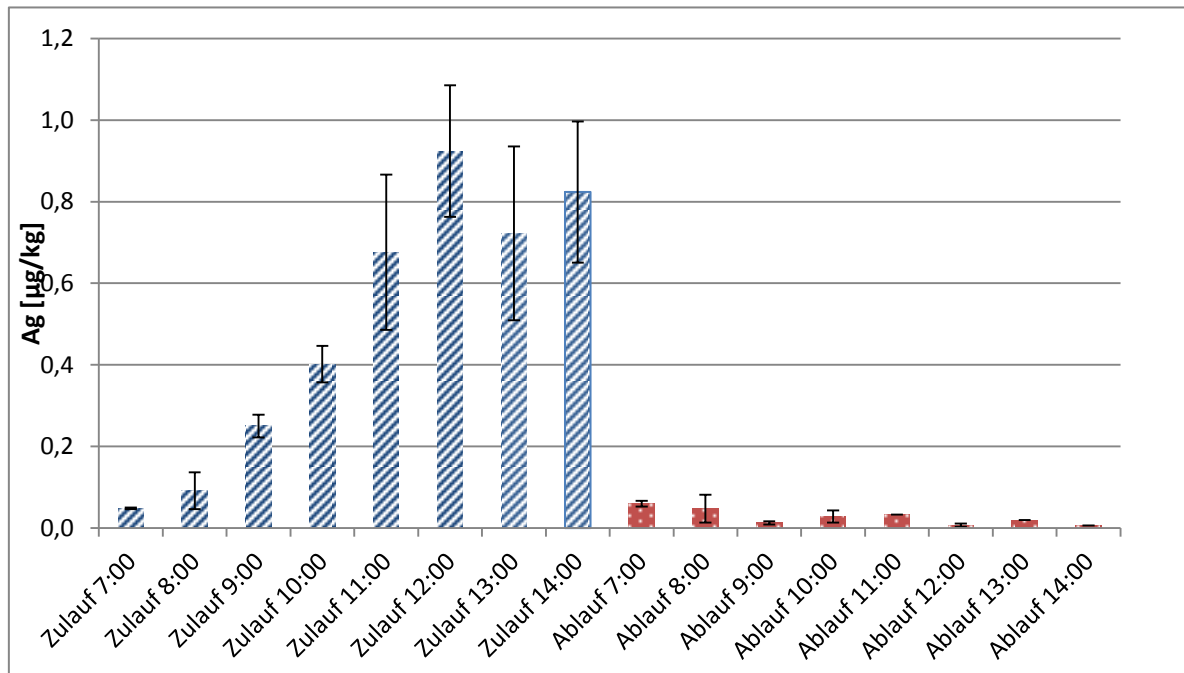


Abbildung 43 : Silberkonzentration der Aufschlussproben

Beim Betrachten der Diagramme, die die Silberkonzentration im Verlauf der Woche zeigen, fällt auch sofort auf, dass jenes mit den Daten der filtrierten Proben weniger Werte aufweist und die vorhandenen auch eine deutlich geringere Konzentration anzeigen.

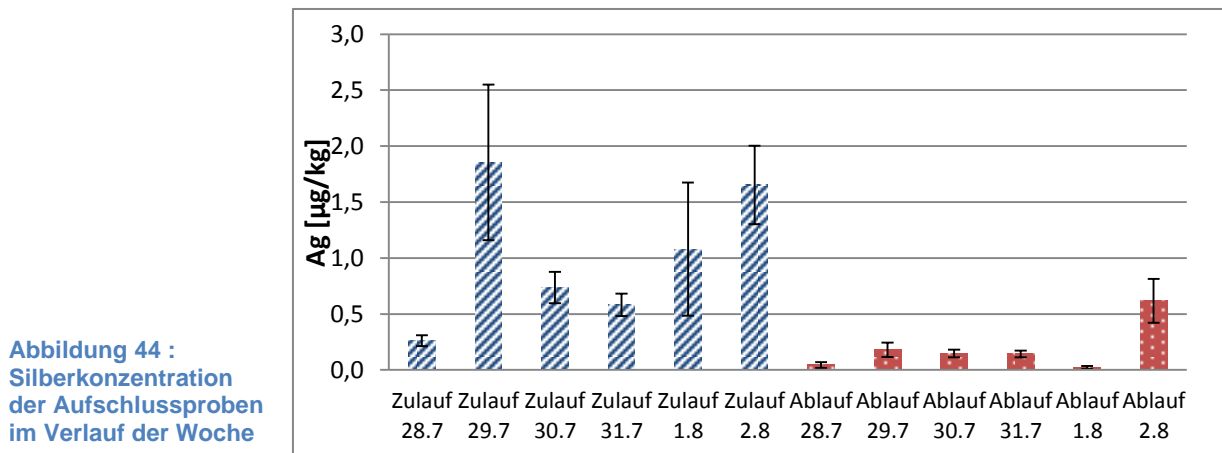
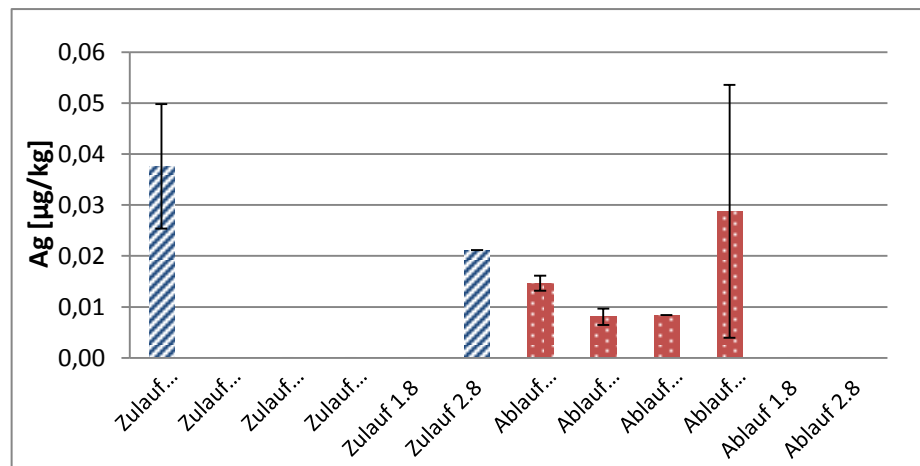


Abbildung 44 : Silberkonzentration der Aufschlussproben im Verlauf der Woche

Das weist darauf hin, dass das meiste Silber nicht im Abwasser gelöst vorliegt, sondern an Feststoffen gebunden ist. Eine mögliche Erklärung dafür könnte

Nanosilber sein, welches an den Feststoff absorbiert ist und deshalb nur durch das Aufschließen vor der Messung analysierbar wird.

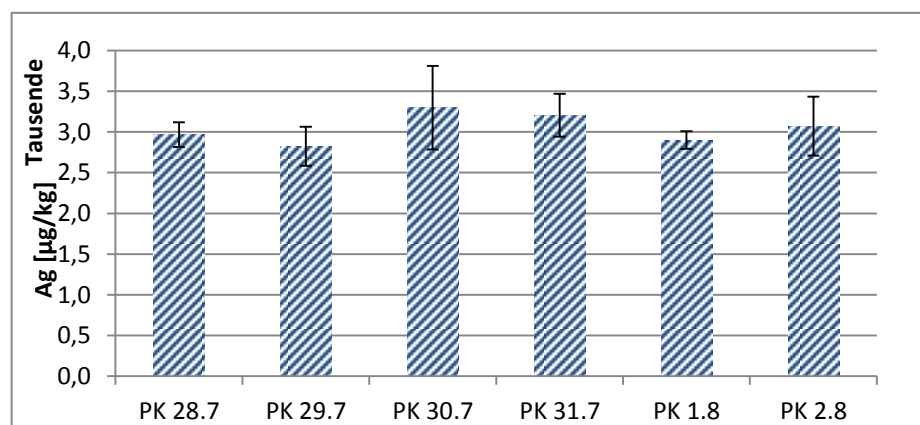
**Abbildung 45 :**  
Silberkonzentration der  
filtrierten Proben im  
Verlauf der Woche



Auch zeigen die Diagramme, dass das meiste Silber im Verlauf der Reinigung aus dem Wasser herausgefiltert wird und die Konzentration am Ablauf somit deutlich geringer ist. Auch das weist auf an feste Bestandteile gebundenes Silber hin, das leichter aus dem Abwasser entfernt werden kann.

Auch die um das tausendfache höhere Konzentration des Silbers im Presskuchen zeigt, dass viel Silber an größere Teile gebunden sein muss, da der Presskuchen hauptsächlich größere Feststoffe enthält.

**Abbildung 46:**  
Silberkonzentration des  
Presskuchens



## 8 Nachweis der antibakteriellen Wirkung von Nanosilber

Dieser Versuch besteht aus zwei Teilen: Zuerst die Herstellung des kolloidalen bzw. Nanosilbers und dann die Auswirkung von kolloidalem Silber auf das Wachstum von Bakterien.

Durch den ersten Versuch wird das später benötigte Nanosilber aus Silberdrähten und mit Hilfe von drei Blockbatterien hergestellt.

Durch die Elektrolyse mit Gleichstrom werden an der Anode Silberionen aus dem Silberdraht ins Wasser gelöst. Dadurch entsteht das kolloidale Silber mit dem dann die Bakterien abgetötet werden sollen.

Durch diesen einfachen Versuch soll mit einem geringen materiellen Aufwand gezeigt werden, ob die dem Silber nachgesagte antibakterielle Wirkung auch wirklich zutrifft. Weiters sollen die Ergebnisse ein klares Bild der bakterienhemmenden Eigenschaften des Silbers zeichnen.

### 8.1 Herstellung von Nanosilber durch Elektrolyse

#### 8.1.1 Material

- Silberdraht ca. 3 mm dick (99.9% Silbergehalt)
- 3 Blockbatterien 9V
- 2 Krokoklemmen
- Becherglas
- Leitungswasser
- Stativ

#### 8.1.2 Durchführung

Zuerst werden die drei Blockbatterien zusammengesteckt, um eine Serienschaltung mit 27V zu schaffen. Diese werden nun mit Hilfe der Krokoklemmen mit den Silberdrähten verbunden. Die Silber-

drähte dann in ein Becherglas mit Leitungswasser geben. *Achtung:* Die zwei



Abbildung 47: Versuchsaufbau



Silberdrähte sollen sich nicht berühren!

Das Silber sollte für ca. 20 Sekunden im Wasser bleiben, um ausreichend Nanosilber zu erzeugen.

### 8.1.3 Ergebnis

Das Ergebnis stimmt genau mit der Theorie überein. Während des Versuchs färbt sich das Leitungswasser leicht silbrig bzw. opaleszierend.

Nun kann das Silber gleich weiter für den zweiten

Versuch verwendet werden.



Abbildung 48: Wasser mit Nanosilber

## 8.2 Die Wirkung von Nanosilber auf das Wachstum von Bakterien

### 8.2.1 Proben

- Agarplatte mit Bakterien
- Agarplatte mit Nanosilber behandelt
- Agarplatte ohne Nanosilber

### 8.2.2 Geräte und Chemikalien

- Nanosilber aus dem 1. Versuch
- Agarplatten
- Glasstab
- Bunsenbrenner
- Bakterien
- Pipetten
- Leitungswasser
- Ethanol
- Trockenschrank

### 8.2.3 Durchführung

Zuerst werden Bakterien von den Fingern in das Leitungswasser übertragen, in dem man die Finger für ca. 1 Minute hineinhält. Danach wird das Wasser auf die Agarplatte geschüttet und mit dem davor mit Ethanol

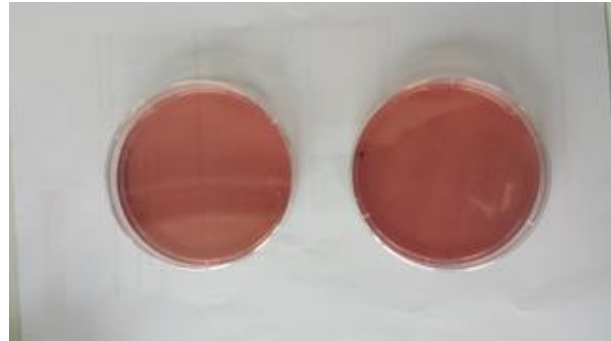


Abbildung 49: Agarplatten vor dem Versuch

sterilisierten Glasstab vorsichtig in den Nährboden gerührt, bis das Wasser ganz

eingezogen wurde. Dann wird die Agarplatte verkehrt in den Inkubator gegeben und der Bakterienkultur für 3 Tage bei 37° C Zeit zur Vermehrung gegeben.

Nachdem die Bakterien gewachsen sind, wird die Agarplatte aus dem Inkubator genommen.

Weiters wird der Glasstab in Ethanol getaucht und in der Flamme des Bunsenbrenners ausgebrannt und sterilisiert. Dann wird von der Agarplatte mit dem Glasstab eine einzelne Bakterienkultur entnommen und anschließend in ein Reagenzglas mit Leitungswasser getunkt um die Bakterien ins Wasser zu übertragen. Dieser Ablauf sollte unter dem Bunsenbrenner stattfinden, um Bakterienbefall von oben zu verhindern.

Das Wasser mit den Bakterien wird nun auf die Agarplatte gebracht und wieder bis zum völligen Einziehen in den Nährboden verrührt.

Das wiederholt man jetzt mit einer identischen Bakterienkultur, nur dass

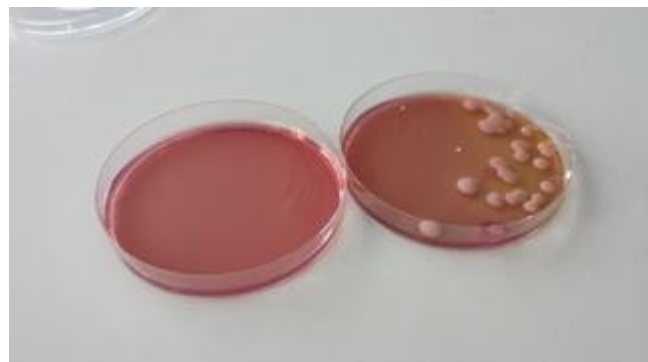


Abbildung 50: Agarplatten nach dem Versuch

bei dieser dann außer dem Leitungswasser auch 3 Tropfen

Nanosilber in das Reagenzglas gegeben werden. Die beiden Agarplatten, eine mit und eine ohne Nanosilber, werden nun wieder verkehrt für 3 Tage in den Inkubator gelegt. Letztlich sollte der Unterschied zwischen den 2 Agarplatten deutlich zu erkennen sein.

### **8.2.4 Ergebnis**

Nach der Zeit im Inkubator, in der die Bakterien gewachsen sein sollten, wurden sie entnommen und wiesen ein deutliches Ergebnis auf.

Bei der Platte mit Nanosilber war keine einzige Bakterienkultur zu erkennen. Hingegen waren bei der unbehandelten Platte mehrere Kulturen sichtbar.

### **8.2.5 Diskussion**

Durch diese zwei Versuche konnte gezeigt werden, wie leicht und schnell sich Nanosilber bzw. kolloidales Silber mit einfachen Mitteln selbst herstellen lässt.

Außerdem konnte ich so nachweisen, dass sich Nanosilber stark auf das Wachstum von Bakterien auswirkt und diese sogar ganz abtötet.

---

## IV. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit bin ich nun zuerst auf verschiedenste Bereiche zum Thema Silber eingegangen und beschäftige mich unter anderem mit den Fragen:

- ✓ „Was ist Silber?“,
- ✓ „Wie wurde es im Laufe der Geschichte hergestellt und verwendet?“ und
- ✓ „Welche sind die grundlegenden Eigenschaften dieses Metalls?“.

Danach ging es tiefer in die Welt der Nanomaterialien und ich widmete mich den außergewöhnlichen Leistungen, zu denen diese kleinen Partikeln imstande sind.

Um mich dann weiter zu spezialisieren, beschrieb ich nun das Nanosilber und beleuchtet es in meiner Arbeit von allen Seiten. Dabei ging ich besonders auf die zahlreichen Verwendungsmöglichkeiten, wie zum Beispiel in Deos oder Sporttextilien ein, beschrieb aber auch die möglichen Risiken, die durch das neue Material und seine daraus resultierende Unerforschtheit noch bestehen.

In meinem praktischen Teil konnte ich verschiedene und erstaunliche Verhalten einzelner Metalle im Abwasser aufzeigen und forschte nach, was die möglichen Ursachen dafür seien. So mancher Schreck über die eine oder andere auffällige Konzentration konnte dann jedoch durch einen Blick auf den natürlich vorkommenden Anteil in der Erdkruste wieder genommen werden und alles in allem hatten die meisten Elemente eine natürliche Konzentration.

Mit der Herstellung von Nanosilber im Chemielabor „meiner“ Schule und dem anschließenden Test konnte ich beweisen, wie stark die toxische und antibakterielle Wirkung von Silber in Nanoform wirklich ist.

Ich hoffe, dass ich mit meiner Arbeit so manche Neugier am Thema Nanosilber entfacht habe und gleichzeitig hoffentlich auch aufzeigen konnte, dass sich unbedachtes Verhalten im Zusammenhang mit unserem Abwasser schnell auf das gesamte Wassersystem auswirken.

---

## V. Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1 <http://jumk.de/mein-pse/silber-2.jpg> 25.02.2014
- Abbildung 2: <http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/Bildanzeige?pic=1219914657> 25.02.2014
- Abbildung 3: <http://www.mineralscollector.com/mineralogicky-system/sulfidy/stromeyerit-3615.html> 25.02.2014
- Abbildung 4: Holleman W., Lehrbuch der Anorganischen Chemie, deGruyter, Berlin New York, 1985, S. 1010
- Abbildung 5: Holleman W., Lehrbuch der Anorganischen Chemie, deGruyter, Berlin New York, 1985, S. 1010
- Abbildung 6: Karin Machaazek-König, Mike Urban, CAS und Kanalkataster der Stadt Graz, 2009
- Abbildung 7,8,9 Fotos Tobias Fleiß
- 12,13,14,15,16,17,  
18,47,48,49,50
- Abbildung 10: [http://www.chem.agilent.com/Library/brochures/5989-0774EN\\_ICP-MS\\_lo.pdf](http://www.chem.agilent.com/Library/brochures/5989-0774EN_ICP-MS_lo.pdf) 25.02.2014
- Abbildung 11: Agilent Technologies, ICP-MS Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, A Primer, 2005
- Abbildungen Diagramme Tobias Fleiß
- 19,20,21,22,23,24,  
25,26,27,28,29,30,  
31,32,33,34,35,36,  
37,38,39,40,41,42,  
43,44,45,46

---

## VI. Tabellenverzeichnis

- Tabelle 1: Einsatzmöglichkeiten von Nanomaterialien  
[http://www.produktionsforschung.de/ucm/groups/contribution/@pft/documents/native/ucm01\\_000317.pdf](http://www.produktionsforschung.de/ucm/groups/contribution/@pft/documents/native/ucm01_000317.pdf) 15.01.2014
- Tabelle 2: Bottom-Up Verfahren  
<http://www.internetchemie.info/chemiewiki/index.php?title=Nanosilber>  
14.02.2014
- Tabelle 3: Anwendungsbereiche von Nanosilber  
[http://www.bund.net/fileadmin/bundnet/publikationen/nanotechnologie/20091202\\_nanotechnologie\\_nanosilber\\_studie.pdf](http://www.bund.net/fileadmin/bundnet/publikationen/nanotechnologie/20091202_nanotechnologie_nanosilber_studie.pdf) 21.12.2013
- Tabelle 4: Durchflussmengen und zusätzliche Daten  
Broschüre des Grazer Kanalbauamtes: Die Kläranlage der Stadt Graz,  
2007
- Tabelle 5: Für die Analyse relevante Durchflussmengen  
Von Johannes Harmatha, Chemiker in Graz Gössendorf

---

## VII. Literaturverzeichnis

Agilent Technologies, ICP-MS Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, A Primer, 2005

Bayer, W.: Lehrbuch der Organischen Chemie, , Stuttgart: Hirzel, 1984

Broschüre des Grazer Kanalbauamtes: Die Kläranlage der Stadt Graz, 2007

Holleman W.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, deGruyter, Berlin New York, 1985

Varnhorn B., et. al.: Das aktuelle wissen.de Lexikon, Wissen Media Verlag GmbH , Gütersloh/München, 2004

<http://www.silber-kaufen.org/silbergewinnung-verarbeitung.html>

<http://www.oeko-fair.de/kleiden-schmuecken/schmuck/gewinnung-verarbeitung-und-die-folgen/rohstoffe-fuer-die-schmuckherstellung/silber/methoden-der-silbergewinnung/methoden-der-silbergewinnung2>

<http://simplymaxx.de/silber-verwendung.htm>

<http://www.goldseiten.de/wissen/info-silber.php>

<http://www.silbernews.com/index.php/basisinfo/anwendungen/industrie>

[http://bmg.gv.at/cms/home/attachments/9/7/2/CH1180/CMS1288805248274/bmg\\_nanosilber\\_fassung\\_veroeffentlichung\\_final\\_mit\\_deckblaetter1.pdf](http://bmg.gv.at/cms/home/attachments/9/7/2/CH1180/CMS1288805248274/bmg_nanosilber_fassung_veroeffentlichung_final_mit_deckblaetter1.pdf)

[http://www.bund.net/fileadmin/bundnet/publikationen/nanotechnologie/20091202\\_nanotechnologie\\_nanosilber\\_studie.pdf](http://www.bund.net/fileadmin/bundnet/publikationen/nanotechnologie/20091202_nanotechnologie_nanosilber_studie.pdf)

[http://www.bund.net/themen\\_und\\_projekte/nanotechnologie/nanomaterialien/](http://www.bund.net/themen_und_projekte/nanotechnologie/nanomaterialien/)

[http://www.produktionsforschung.de/ucm/groups/contribution/@pft/documents/native/ucm01\\_000317.pdf](http://www.produktionsforschung.de/ucm/groups/contribution/@pft/documents/native/ucm01_000317.pdf)

<http://www.nanosilber.de/nanosilber/potential-von-nanosilber/>

<http://www.internetchemie.info/chemiewiki/index.php?title=Nanosilber>

<http://www.nanoproducts.de/index.php?mp=info&file=nanosilber>

<http://www.edelmetalle-in.de/geschichte-des-silber.html>