

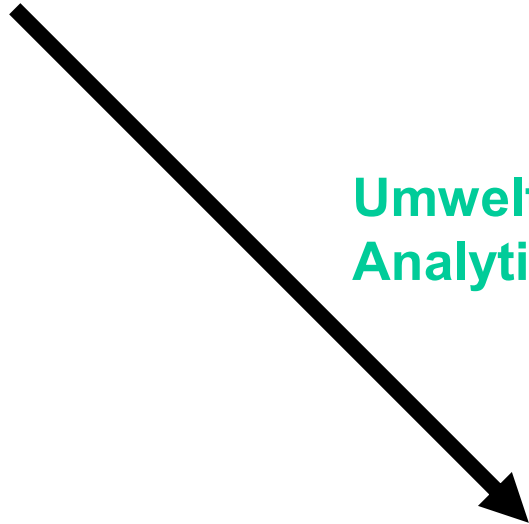
UC-11

7.2 Umweltanalytischer Prozess

Je empfindlicher die analytischen Methoden, desto „schmutziger“ wird unsere Umwelt, oder?

Umweltanalytischer Prozess

Problemstellung

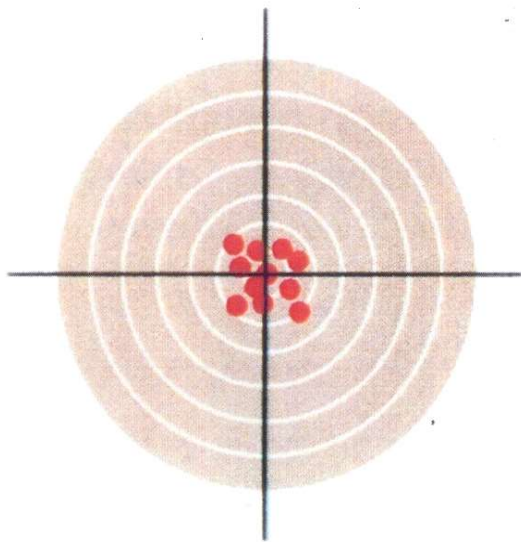


Umweltbezogenes Wissen,
Analytische Expertise

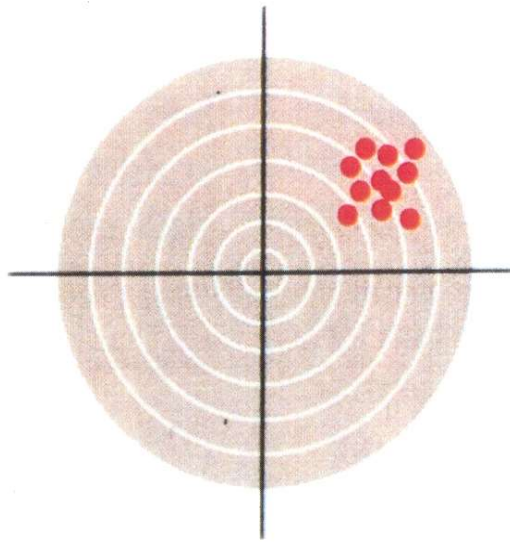
Resultat

7.2.1 Voraussetzungen

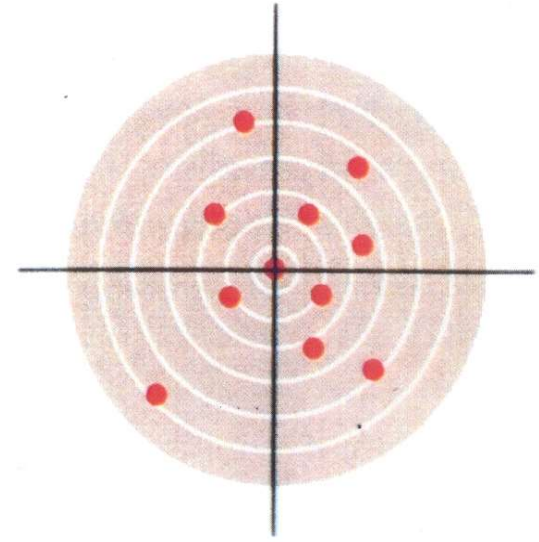
Richtigkeit und Genauigkeit von Analyseverfahren



Richtig und genau



Genau, aber nicht richtig



Richtig, aber nicht genau

- Technische und organisatorische Voraussetzungen

- Mitarbeiter, Geräte

- Qualifikation der Mitarbeiter
(Theorie, Praxis, Erfahrung, anwendungsbereites Wissen)**
- Qualität der Prüfeinrichtung (des Gerätes)
(Pflege und Handhabung der Prüfsysteme, Kalibrierung nach Vorgaben des Herstellers)**
- Qualität des Analyseverfahrens
(Einheitlichkeit, Vergleichbarkeit der Verfahren gewährleisten)**

- Verfahrenskontrolle (intern, extern)

intern:

- Standardlösungen, feste Standards
 - Blindproben
 - reale Proben
 - synthetische Proben
 - zertifizierte Referenzmaterialien
- (Kontrollproben laufen bei jeder Analysenserie mit !)

extern:

- Ringversuche (Standardisierung von Verfahren, Überwachung, Erstellung von zertifiziertem Referenzmaterial)
- Rückführbarkeit (Grundlage der Vergleichbarkeit ist der Bezug auf Standards)

Alles was nicht dokumentiert ist, ist nicht durchgeführt worden!

- Kompetenznachweis

- Zertifizierung

Zertifizierung eines Labors, wenn durch unparteiischen Dritten (Zertifizierungsstelle) bestätigt wird, dass

- ein Erzeugnis, ein Verfahren oder eine Dienstleistung in Übereinstimmung mit dafür geltenden Normen (DIN-, ISO-, Euronorm) steht. (gilt für das gesamte Unternehmen)

- Akkreditierung

- bedeutet die Anerkennung der nachgewiesenen Kompetenz eines Labors
- liegt dann vor, wenn dem Untersuchungslabor durch einen unparteiischen Dritten (Akkreditierungsstelle) bestätigt wurde, dass es zur Ausführung bestimmter Prüfungen oder Prüfungsarten kompetent ist (DIN, VDI).
(gilt für Labor und Verfahren)

Ziele:

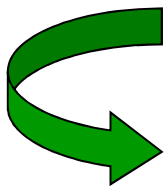
- Verbesserung des Produktes oder der Dienstleistung
- Aufbau vergleichbarer Qualitätsstandards
- Abbau nationaler technischer Normen, Erreichung höherer Internationalität

- Maßnahmen

* Verunreinigung verdünnter Lösungen durch Laborluft

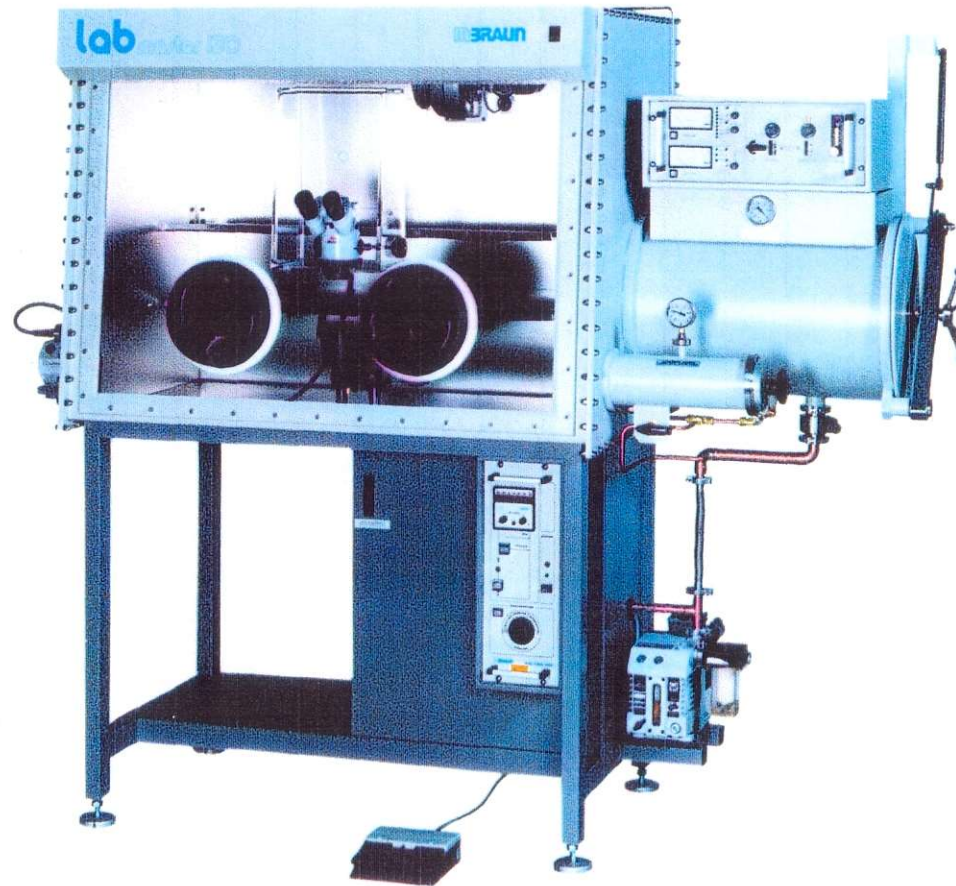
(Zugabe jedes Elements entsprechend einer Konzentration von 10 µg/l)

Bestimmtes Element (µg/l)	Na	Mg	K	Ca	Fe
Offener Arbeitsplatz: gefunden	13,2	12,4	13,7	9,1	20,6
Reinstarbeitsplatz: gefunden	10,2	10,0	10,5	9,1	9,3



Umweltanalytik ist in vielen Fällen Spurenanalytik

* Handschuhboxsystem



BRAUN

LABMASTER 130 mit Optionen / with options

* Werkzeuge zur Probenaufbereitung

- Geräte aus nichtrostendem Edelstahl

(Ni, Co, Cr, Mo - Gehalt beachten)

* für Probennahme aus aquatischen und terrestrischen Bereich meist geeignet (Baumproben, Gras, Boden, Tierorgane)

- Geräte aus Quarzglas, Titan, Keramik

* geeignet bei bestimmten Probenarten mit sehr niedrigen Elementkonzentrationen (Humanblut, Haare, Milch, Urin)

Verpackung von Umweltproben

- biologische Spurenanalytik:

je nach zu untersuchender Probe Kunststoff- und Glasgefäße, Verpackungen aus Aluminium und Edelstahl

- anorganische Analytik:

Kunststoffgefäße (PE- und Teflongefäße)

- organische Spurenanalytik:

Glasflaschen

* **Reinigung von Probengefäßen für die Ultrapurenanalytik**

Beispiel Polyethylenflaschen:

- Ausspülen, „Auskochen“ mit verdünnter Säure
Ausspülen mit Tridest bzw. Milipore-Wasser
- Trocknen unter einer Laminar-Flow-Box
- Verpacken der Flaschen mittels „Einweghandschuhe“ in vorgereinigte PE-Beutel
- für Lagerung in zweiten PE-Beutel geben (mit Bezeichnung)

Beispiel Gasflaschen:

- nach Reinigung mit verd. Säure mit Tridest-Wasser spülen, dann Ausglühen
- mit polarem, dann unpolarem Lösungsmittel reinigen in Laminar-Flow-Box (Partikelabwesenheit)

* Behältermaterialien

- Eignung nachfolgender Materialien für anorganische Ionen in saurer

Lösung: **Borsilikatglas < Natronkalkglas < Platin < Quarz**

< Polyethylen < Polypropylen < Polytetrafluorethylen

- pH-Änderung beachten !
- allgemeine Aussage:
 - * Analyse von Metallspuren sollten Lösungen angesäuert werden, als Gefäßmaterial sind organische Polymerisate vorzuziehen
 - * Proben mit organischen Spurenstoffen sollten in Quarzgefäßen behandelt oder aufbewahrt werden

7.2.2 Arbeitsschritte der Analyse

- Vor-Ort-Analytik

Hauptaufgaben (Vor-Ort-Analytik)

- schnelle und einfache Tests am Ort
(dadurch sofortige Einleitung von Schutzmaßnahmen möglich)
- leichte Handhabung, Tragbarkeit der Geräte, kurze Zeitdauer, kostengünstig
- Prinzip „so genau wie nötig“
- Aussage „kritisch oder nicht kritisch“
- Laborprobenverringerung, Optimierung der Analysenbedingungen im Labor

- **Methoden** (Vor-Ort-Analytik)

- **Mobile (tragbare) Gerätesysteme**

- **Geräte zur Bestimmung von pH, Eh, Sauerstoff, Leitfähigkeit**

- **tragbarer Gaschromatograph (auch GC-MS-System)**

- **tragbarer Flüssigkeits-Chromatograph**

- **mobiles Massenspektrometer**

- Testpapiere, Teststäbchen, Testbestecke

Testpapiere:

Charakter von Orientierungstests, ob Verbindung ab einer bestimmten Konzentration anwesend ist

Teststäbchen:

- halbquantitative Bestimmung von Ionen und Verbindungen**
- Prinzip „Eintauchen - kurz Abwarten - Ablesen“**
- konzentrationsabhängige Färbung mit messbereichsabgestufter Farbskala vergleichen**

Testbestecke:

Eigenschaft bestimmter Reagenzien genutzt mit dem gesuchten Parameter Farbreaktionen auszulösen, nach visuellem Farbvergleich des Prüfgefäßes mit einer Standardfarbskala (Komperator) kann der Messwert abgelesen werden, bei Substanzen, die selbst nicht färben, werden oft Indikatoren zugegeben, die sich verfärben

Testpapiere (Beispiele)

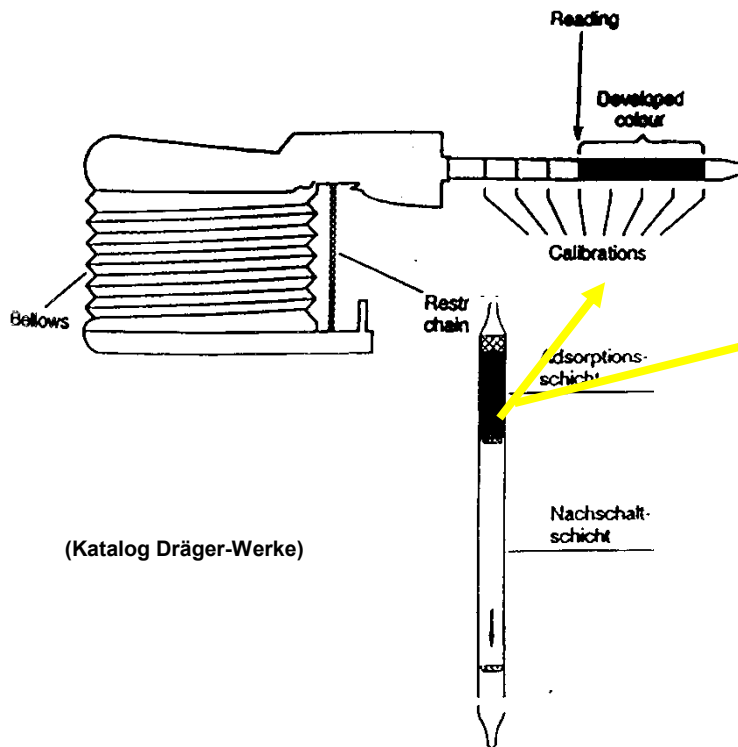
Bezeichnung	Farbreaktion	Empfindlichkeitsgrenze
Aluminium-Testpapier	hellrote Flecken auf gelbem Untergrund	10 mg/l Al
Ammonium-Testpapier	Braungelb auf Weiß (für Ammonium-Ionen und gasförmigen Ammoniak)	10 mg/l NH ₄
Antimon-Testpapier	orangerote Flecken für Sb(III)	5 mg/l
Arsen-Testpapier	Weiß --> Braun --> Schwarz (für Arsen bzw. Arsenwasserstoff)	keine Angabe
Bleiacetat-Papier	für Schwefelwasserstoff: von Weiß nach Braunschwarz (MN u. Merkck)	keine Angabe
Chlortesmo	für freie Halogene (Chlor, Brom, Iod): Blau auf Gelb	1 mg/l Chlor
Chrom-Testpapier	für Chromat-Ionen Violett auf Weiß	5 mg/l CrO ₄
Cuprotesmo	Rosa bis Purpurrot auf Gelbweiß (zum Nachweis Cu-haltiger Schädlingsbekämpfungsmittel)	0,05 µg auf Oberfläche, 3-5 mg/l Cu-Ionen
Curcuma-Papier	Gelb --> Rot (für Borat)	keine Angabe
Cyantesmo	von Bläßgrün nach Blau	0,2 mg/l Blausäure
Dypyridyl-Papier	Tiefrot für Fe(III)-Ionen	2 mg/l Fe
Eisen-Testpapier	rotbraune Flecken auf gelblich-weißem Untergrund	10 mg/l Fe(II) oder Fe(III)

Prüfröhrchen (Dräger-Röhrchen)

- **ca. 200 verschiedene Tests**
- **Kurz- und Langzeittests**
- **auf Querempfindlichkeit achten**
- **Bestimmung von MAK-Werten (maximale Arbeitsplatzkonzentration)**
- **Dräger-Gasspürpumpe + entsprechendes Dräger-Röhrchen**
Handbedienung, Hubzahl: 1 - 50 und höher, Hubvolumen 100 ml ($\pm 5\%$)

Prüfröhrchen (Dräger-Röhrchen)

- ca. 200 verschiedene Tests
- Kurz- und Langzeittests
- auf Querempfindlichkeit achten
- Bestimmung von MAK-Werten (maximale Arbeitsplatzkonzentration)
- Dräger-Gasspürpumpe + entsprechendes Dräger-Röhrchen
Handbedienung, Hubzahl: 1 - 50 und höher, Hubvolumen 100 ml ($\pm 5\%$)



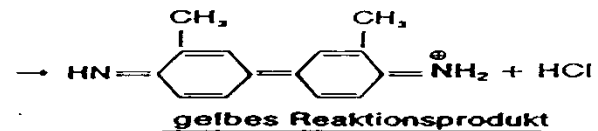
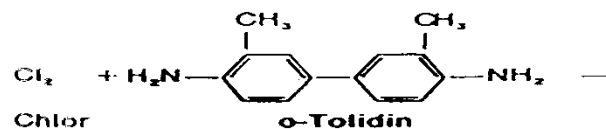
Meßbereich (20°C, 1013 mbar)
in absoluten Einheiten
in Konzentrationseinheiten
für maximale Einsatzzeit

Prüfluftvolumen
für maximale Einsatzzeit
Relative Standardabweichung

Beschreibung

Skalenröhrchen • weiße Vorschicht, Trockenmittel • weiße Anzeig-
schicht, Reagenz: o-Tolidin • Farbumschlag nach gelb-orange.

Reaktionsprinzip



Chlor

Querempfindlichkeit

Brom wird mit gleicher Empfindlichkeit wie das Chlor angezeigt.
5 ppm NO_2 täuschen etwa 0,3 ppm Cl_2 vor

- Arbeitsschritte bei einer Umweltanalyse

Problemstellung



- Probennahme
- Probenlagerung (Konservierung, Transport)
- Probenvorbereitung
- Messung
- Auswertung (Datenspeicherung, Kalkulation, Report)
- Interpretation

Resultat

- Probennahme

- **Allgemeine Anforderungen an die Probennahme**

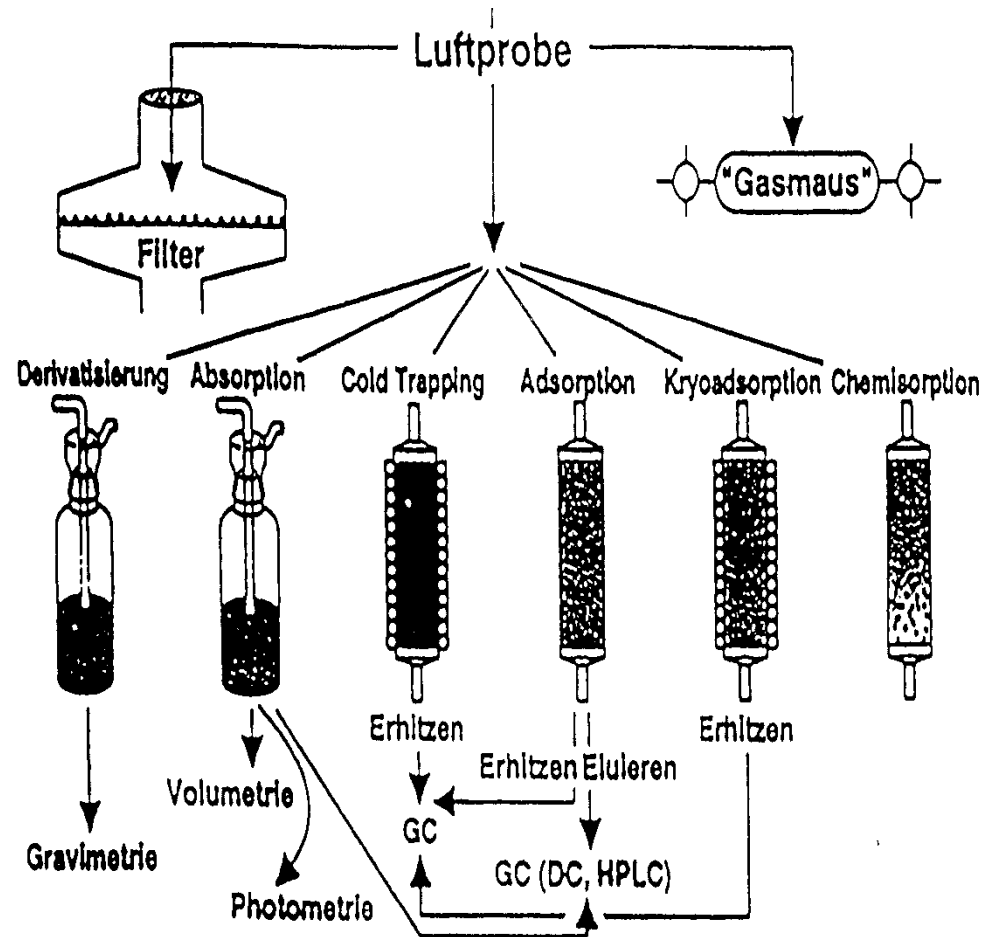
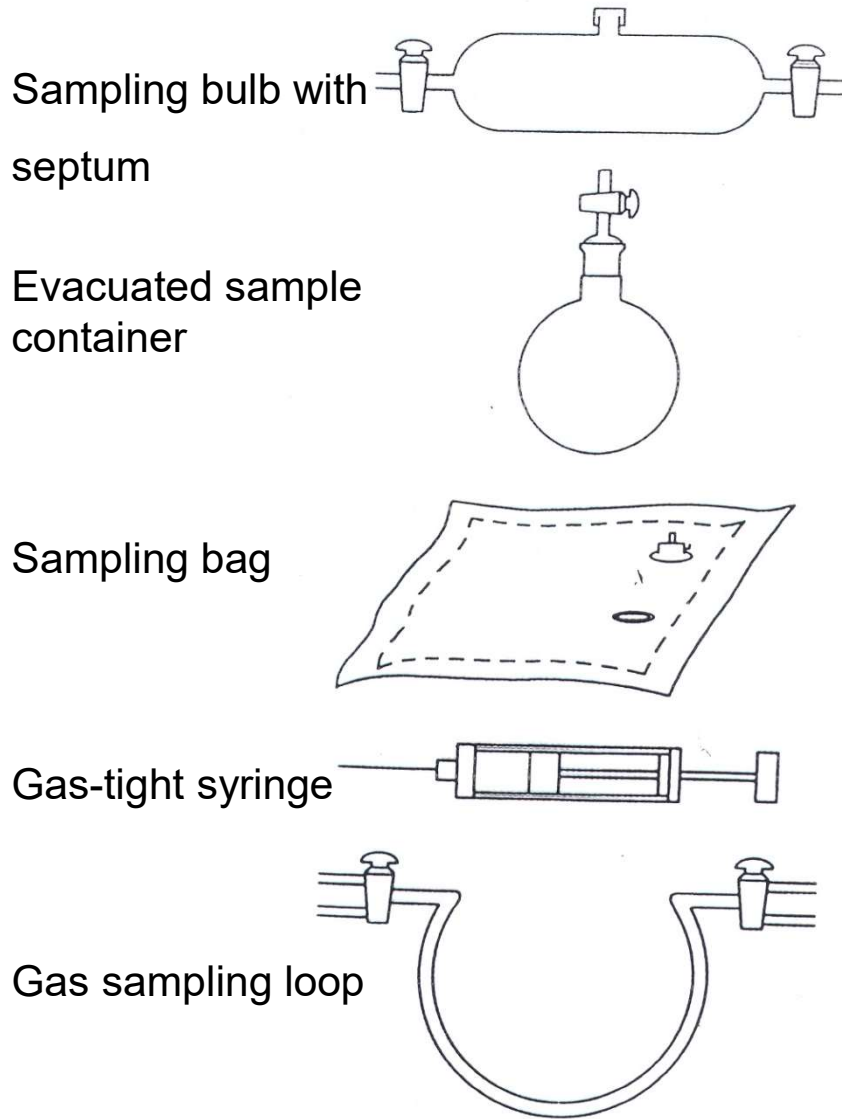
- **Repräsentanz**
(Stichprobe bis 5 Einzelproben)
- **Homogenität**
(Roh-, Misch-, Sammelprobe)
- **Materialfluss**
(zeitproportional, volumenproportional)
- **Zeitabhängigkeit**
(Jahreszeit, Tageszeit)
- **Ortsraster**
- **Teiltraster**
(z.B. Pflanze, Blüte, Stengel, Blatt, Gesamtpflanze)
- **Verhinderung von Kontaminationen**



Probenahme Gase

- gasgelöst

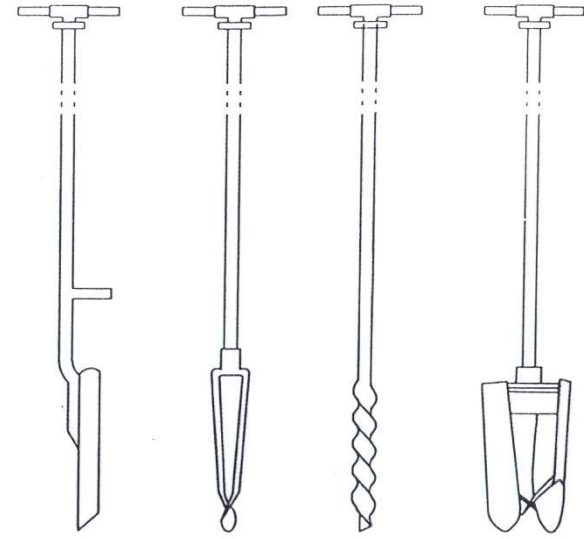
- als Aerosol



Probennahmen von Böden

Feststoffe

- Boden
- Sediment
- Schlamm
- Abfall, Müll
- Altlasten-Verdachtsflächen



- mindestens 20 Einzelproben pro 10000 m²
- Einstichtiefe: Ackerboden bis 20 cm, Grünlandproben bis 10 cm
- Benutzung von Stechzylindern, notfalls Spaten (Proben mind. 100 cm³)
- Aufbewahrung oft in Kunststoffbeuteln

Probennahme von Flüssigkeiten

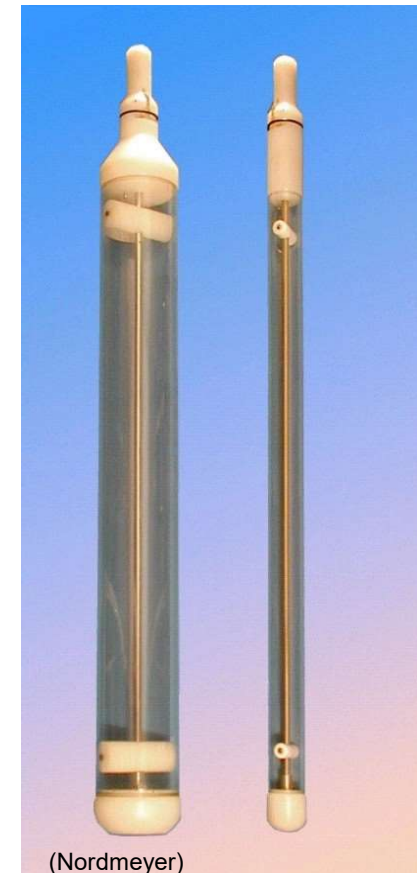
- *echt gelöst* - *Kolloide, Partikel*

Proben aus:

- Leitungssystemen
- Brunnen und Tiefbohrung (Trink- und Mineralwasser)
- Bohrlöchern (Sickerwasser)
- Kanäle (Abwasser- und Oberflächenwasser)
- Meere und Flüssen
- Seen, Teiche und Bäder
- Niederschlagswasser

Apparate:

- Schöpfbecher (oberflächennah)
- Schöpfapparate (tiefere Schichten)
- Leitungssysteme (by-pass)



Probennahme-Protokoll

- Probenkennzeichnung
- Probenart (z.B. Einzelprobe aus ...)
- Anlass der Probennahme
- Entnahmeort (genaue Lagebezeichnung)
- Datum, Uhrzeit, Name des Probennehmers
- Art der Probennahme (Gerät)
- örtliche Beobachtungen (Wetterverhältnisse)
- Beobachtungen an der Probe (Farbe, Gasentwicklung, Geruch, Vor-Ort-Messergebnisse)

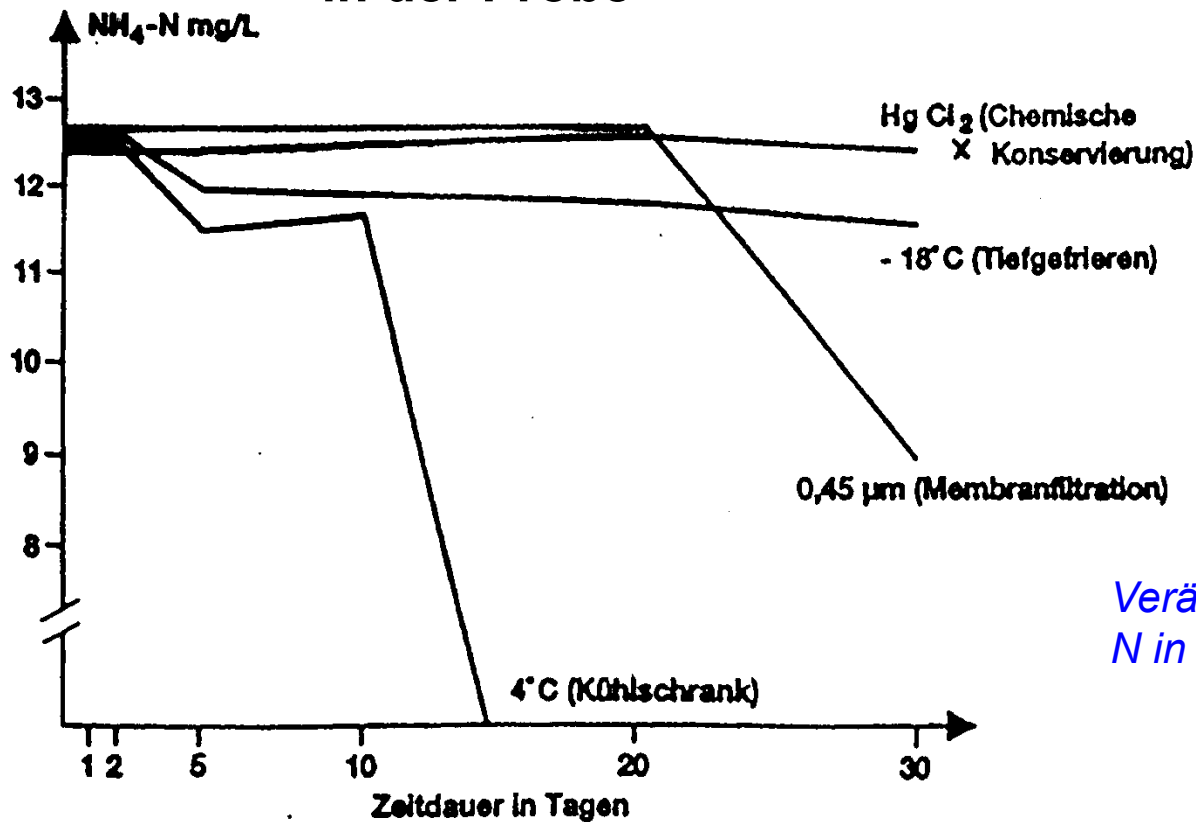
siehe auch entsprechende Vorschriften...Normung...DEV

- Probenlagerung

Probenlagerung

Ursachen der Parameterveränderung:

- Eintrag von störenden Stoffen
- Austrag von Stoffen
- chemisch-biochemische, mikrobielle Reaktionen in der Probe



Veränderung der Konzentration von N in ammonium-haltiger Probe

- Probenvorbereitung

- Probenvorbereitung (feste Proben)

Trocknung

- *Standardmethode (DIN 38414), trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C*
- zur Vermeidung von Verlusten (Dioxine, PCB, PAK) ist Gefriertrocknung günstiger

Zerkleinern und Sieben

- Nutzung von Kugel- und Schwingmühlen
- Probenmengen ca. 50 ml auf Korngröße <0,1 mm mahlen
- geeichte Siebsätze, automatische Siebeinrichtungen

Wässriger Auszug, Auflösen, Aufschließen

- direkte Lösung in Wasser, Salzauszug, Säuren, Laugen, organischen Lösungsmitteln; auch Erwärmung, Autoklav
(meist keine vollständige Löslichkeit umweltrelevanter Proben)
- Nassaufschlussverfahren - Trockene Aufschlussverfahren

Aufschluss durch Salzschnelzen

- saure Schmelze: KHSO_4 (Fp. 219°C)
- basische Schmelze: KOH (Fp. 404°C),
 Na_2CO_3 (Fp. 853°C)
- oxidierende, alkalische Schmelze: KNO_3 (Fp. 339°C), eutektisches
Gemisch $\text{KNO}_3/2\text{KOH}$ (Fp. 230°C)
- Tiegel: nichtoxidierende Schmelzen \Rightarrow Pt-Tiegel
alkalische Schmelzen \Rightarrow Ag-Tiegel
- Erhitzung: freie Flamme, Muffelofen, bis 10 min., da sich Auf-
schlussmittel selbst zersetzen
- Aufarbeitung: vermischen, pulverisieren, danach mit Wasser oder
Säure aufnehmen

7.3 Schadstoffanalytik (Beispiele)

- Methoden

- **Quantitative elementare Zusammensetzung der Probe**
- **Multielementanalyse**
 - * **Massenspektrometrische Verfahren**
 - * **Atom-Absorptions-Spektrometrie**



Untersuchungsmethoden - Analysenverfahren

Chemische Untersuchungsmethoden

- Titrimetrische Verfahren
- Gravimetrische Verfahren
- Elektrische Verfahren

Physikalische Untersuchungsmethoden

- Spektroskopische Verfahren
- Chromatographische Verfahren

Biologische Untersuchungsmethoden

- Bioteste mit Lebewesen
- Enzymimmunoassays

Mikrobiologische Untersuchungsmethoden

- Kolonienzahl
- Bakterien- und Pilzwachstum

Biologische, mikrobiologische und biochemische Methoden

Biologische Verfahren:

- Bioteste mit Lebewesen
Fischtest, Bakterientest, Algentest

Mikrobiologische Verfahren:

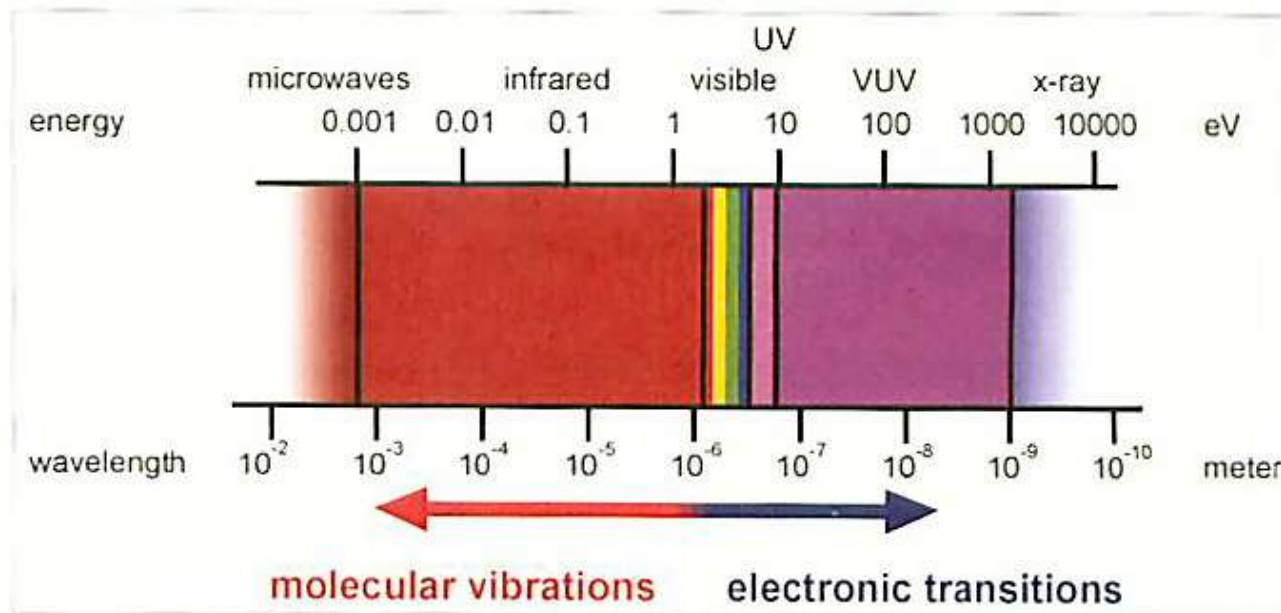
- Bestimmung der Kolonienzahl
- Bestimmung coliformer Keime
- Bestimmung ausgewählter Bakterienstämme (Escheria coli, Fäkalstreptokokken z. B.)

Biochemische Verfahren:

- Immunochemische Verfahren

Auswahl spektrometrischer Verfahren und bestimmbarer umweltrelevanter Analysenparameter

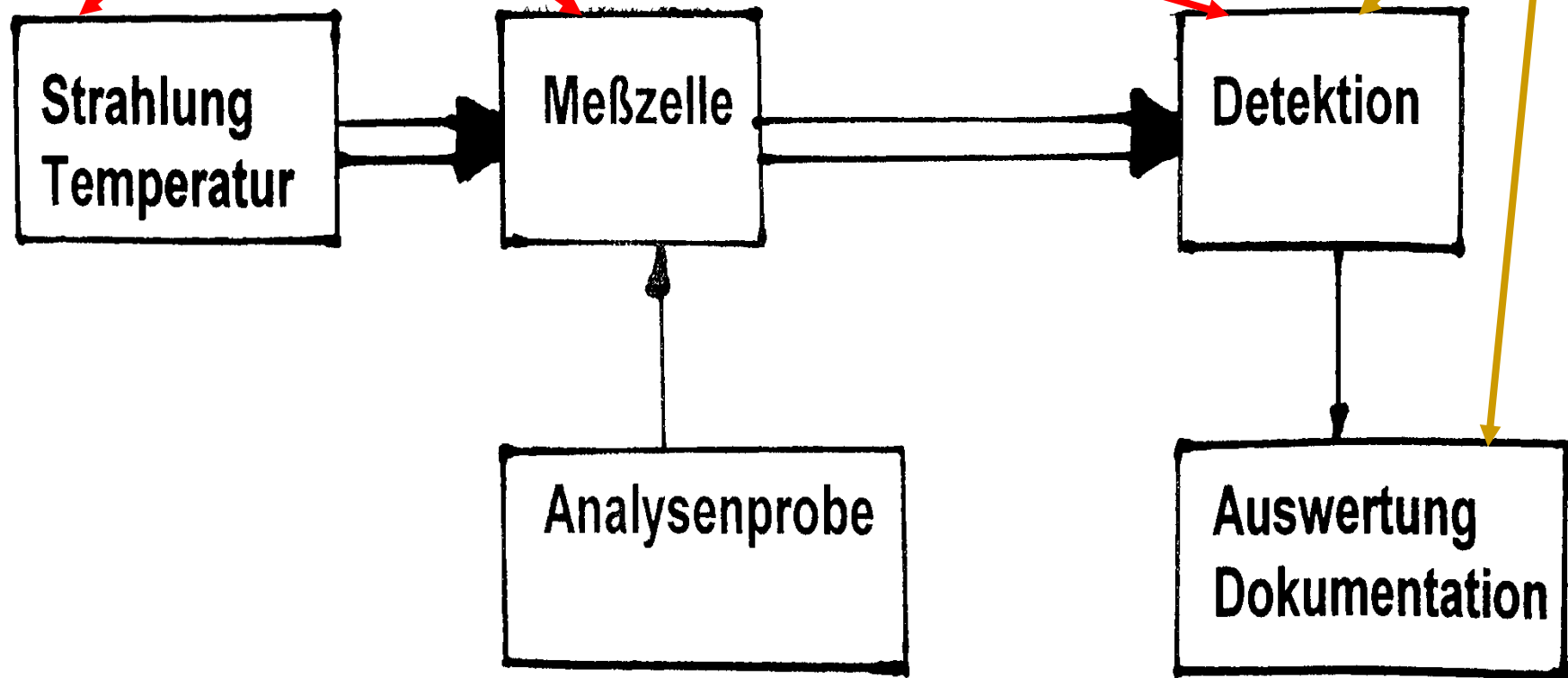
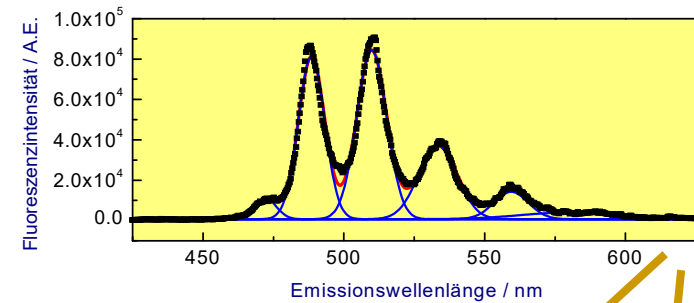
- **UV-vis-Spektrometrie** Anionen, Kationen, org. Verbindungen
- **Infrarot-Spektrometrie** Kohlenwasserstoffe, Tenside, Detektor bei TOC/DOC/GC-Messungen
- **Fluoreszenzspektrometrie** Kationen, Anionen, als HPLC-Detektor
- **Atomabsorptionsspektrometrie** Gehalt Metalle, Nichtmetalle
- **Emissionsspektrometrie** ICP-MS u.a. (Gehalte Metalle, Nichtmetalle)



Typische Anregungen für molekulare Schwingungen und elektronische Übergänge

Physikalische Untersuchungsmethoden

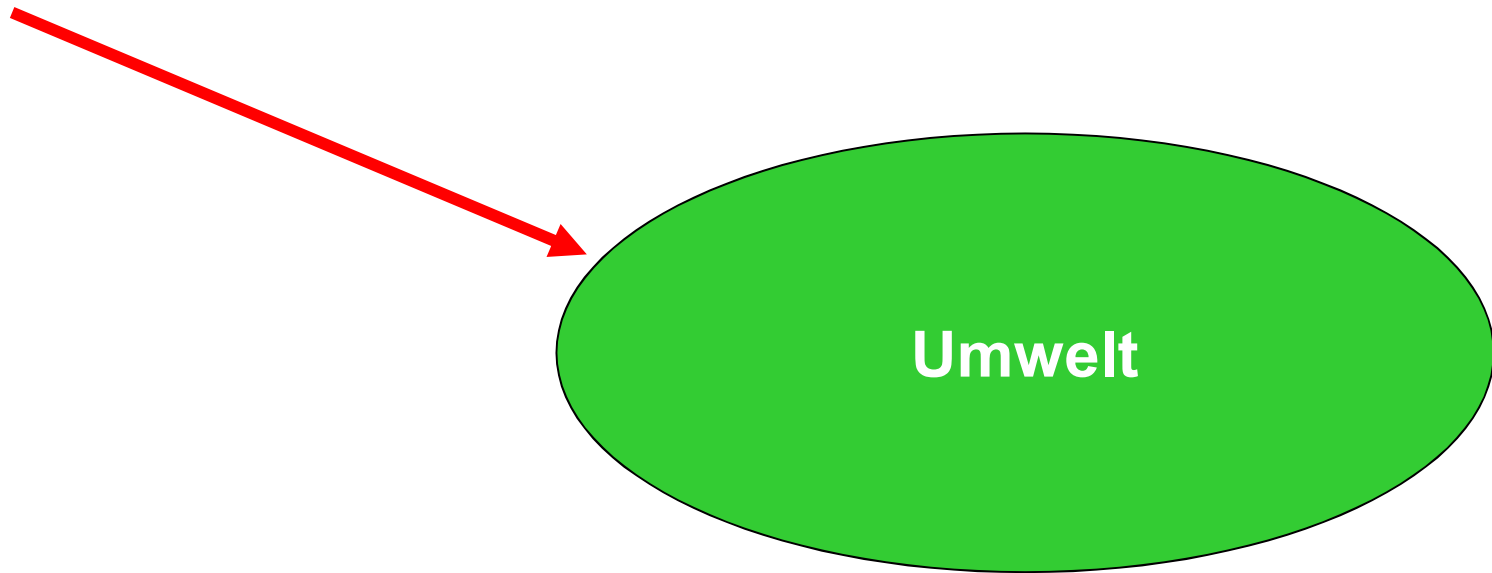
- Funktionsprinzip der Spektrometrie



8.0 Umweltauswirkungen bei Stoffgewinnung

Wechselwirkung Stoffherzeugung - Umwelt

- Abbau, Gewinnung von Rohstoffen
 - Bau von Produktionsanlagen und Verkehrswegen
 - Art der Technologie
 - Unfälle bei Produktion, Transport und Anwendung
 - Abfallentsorgung, Lagerung
 - Wirkung neuer Forschungen (Was entdeckt ist, wird angewendet!)
- ...



Naturkatastrophen:

- Erdbeben
- Hochwasser
- Winde (z.B. Tornado)
- Dürre
- Krankheiten / Epidemien

⇒ *Schutz oftmals auch in hochentwickelten Ländern noch relativ gering*

Technische Unfälle:

- bei Energieerzeugung
- bei Herstellung von chemischen Produkten

Chemischer Unfall:

- Unfälle beim Transport von Chemikalien
- Unfälle bei der Herstellung und Anwendung von Chemikalien

Umweltauswirkungen bei chemischen Unfällen und innerhalb der gesamten Wertschöpfungskette in Betracht ziehen. Dazu gehören auch die entsprechenden Transportprozesse (z.B. bei Erdöl: von Erschließung des Ölfeldes, dem Transport (Tanker, Pipeline, Tankwagen), der Zwischenlagerung, des Verbrauchs und der Renaturierung der Bohrfelder.

Tankerunfälle

Zeit	Schiff (Zulassungsstelle)	Unfallort	Eintragsmenge
2003	„Tasman Spirit“	Karicha (Pakistan)	12.000 t
NOV 2002	„Prestige“ (Bahamas)	Galizien (Spanien)	40.000 t
MÄR 2001	„Balu“ (Malta)	Nordküste Spaniens	8.000 t
OKT 2000	„Levoli Sun“ (Italien)	Le Hague (Frankreich)	6.000 t
DEZ 1999	„Erika“ (Malta)	Bretagne (Frankreich)	6.000 t
JUL 1997	„Diamond Grace“ (Panama)	Tokyo (Japan)	13.000 t
JAN 1997	„Nachodka“ (Russland)	Japan	19.000 t
FEB 1996	„Sea Empress“ (Liberia)	Wales (Großbritannien)	72.000 t
JAN 1996	„North Cape“	Rhode Island (USA)	3.000 t
JAN 1993	Dänisches Schiff	Sumatra	100.000 t
DEZ 1992	„Aegean Sea“ (Griechenland)	La Coruna (Spanien)	100.000 t
APR 1992	„Katina P“ (Griechenland)	Mocambique	2.000 t
JUL 1991	„Kirki“ (Griechenland)	Australien	15.000 t
APR 1991	„Haven“ (Zypern)	Genua (Italien)	65.000 t
NOV 1990	„Berge Broker“ (Norwegen)	Atlantik	150.000 t
JUN 1990	„Mega Borg“ (Nigeria)	Mexiko	11.000 t
DEZ 1989	„Kharg 5“ (Iran)	Marokko	70.000 t
APR 1989	Indischer Tanker	Saudi-Arabien	205.000 t
MÄR 1989	„Exxon Valdez“ (USA)	Alaska	42.000 t
JAN 1989	„Bahia Paraiso“ (Argentinien)	Antarktis	450 t
AUG 1983	„Castilla de Bellver“ (Spanien)	Südafrika	290.000 t
JUL 1979	Tankerollision	Tobago	350.000 t
MÄR 1978	„Amoco Cadiz“ (Liberia)	Brest (Frankreich)	230.000 t
FEB 1977	„Hawaiian Patriot“	Nordpazifik	99.000 t
MAI 1976	„Urquiola“	La Coruna (Spanien)	100.000 t

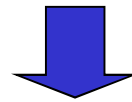
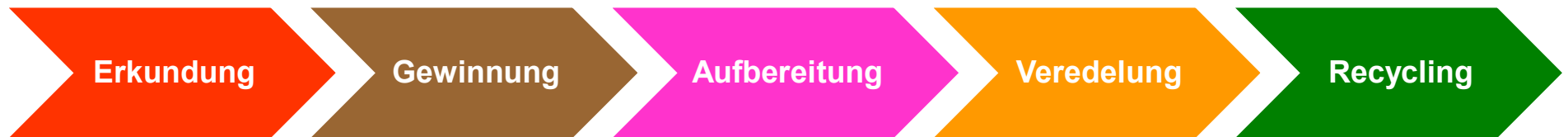


Transkript (Zeitschrift)

8.1 Mengenströme

Rohstoffgewinnung/Wertschöpfungskette

- Prozess als Gesamtheit sehen von der Erschließung einer Gewinnungsanlage bis zu deren Sanierung,
- Was sind (metallische) Rohstoffe der nächsten Jahrhunderte?
- Was kann man womit ersetzen!
- Energiebilanz, Verwendungszweck
- Reststoffverwertung, Recycling, Abfallbehandlung



Erz- Mineral- Elementgewinnung

Erkennen möglicher Umweltbelastungen im Vorfeld der Anwendung einer Technologie:

Einbeziehung möglicher Unfallszenarien, Erstellung von Umweltbilanzen, Erarbeitung notwendiger analytischer Methoden,

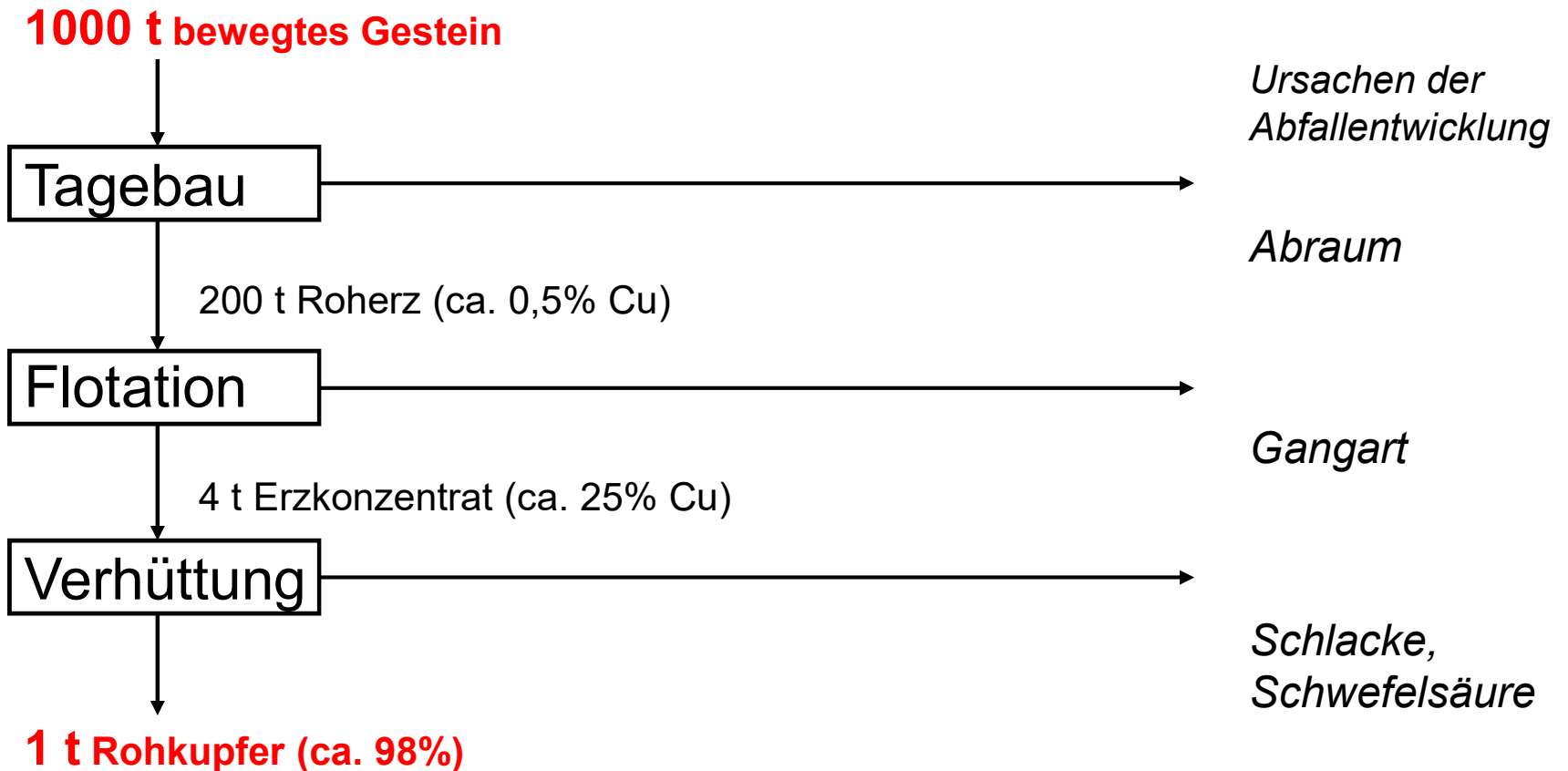
Umweltauswirkungen des globalen Transports von Rohstoffen und Produkten werden derzeit noch unterschätzt. Spektakuläre „Unfälle“ stehen im Fokus der Öffentlichkeit!

Globale und regionale Produkt- und Abfallströme

- Verwertungstechnologien sind Ausgangspunkte der Produkt- und Abfallströme
- nachhaltige Bewirtschaftung von Ressourcen enthält den Grundsatz, dass die Rate der Schadstoffemissionen die Kapazität zur Schadstoffadsorption nicht übersteigen darf
- der Anfall von Bergbauresten liegt mit 20 Mrd.m³ in der Größenordnung der aktuellen Erosionsrate von Boden und Gestein (dabei ist Erosion schon 6 mal größer als zu vorindustrieller Zeit)
- es müssen pro Einheit Metall immer größere Mengen von Material bewegt und gefördert werden

⇒ „Vielleicht sind diese riesigen Mengenströme langfristig für die Menschheit gefährlicher als viele chemische Schadstoffe“

Anreicherungsstufen und Rückstandsmengen bei der Gewinnung von Rohstoffen am Beispiel Rohkupfer



- Beispiel:

bei Herstellung eines Autos (ca. 1 t) werden ca. 25 t Abfall/Reststoffe produziert

Recycling

- Rückführung der bei Produktion und Verbrauch anfallenden Nebenprodukte und Reststoffe in den Produktions-Verbrauchs-Kreislauf
- Schließung bislang offener Produktionsabläufe in Analogie zu natürlichen Stoffkreisläufen
- Schwierigkeit, da starke Vermischung, starke Verdünnung der Wertstoffe, oft geringere technische Qualität der Recyclingprodukte auch hinsichtlich der Gewährleistung von definierten Qualitäten beim Sekundärprodukt

Bedingungen für die Einführung von Recyclingverfahren

- positiver Verwertungsanreiz (20 €/t bis >50 €/t), z.B. Papier, Eisen, NE-Metalle
- negativer Verwertungsanreiz z.B. Galvanikschlämme
- **Bedingungen:**
 - * ausreichende Menge des verbrauchten Produktes
 - * hohe Konzentration der zurückgewinnbaren Stoffe in der Matrix
 - * Rückführlogistik
 - * Separierung bei Rückgabe
 - * Verfügbarkeit einer Technologie
 - * vertretbarer Energiebedarf
 - * geringer zusätzlicher Stoffbedarf
 - * geringe Emissionen
 - * Wiederverwertbarkeit der Sekundärstoffe
 - * ausreichender Wert der Sekundärstoffe
 - * Wirtschaftlichkeit der Wiedergewinnung (incl. Deponiekosten)

Goldmine Elektroschrott

Auszug aus einer Studie des Umweltbundesamtes:

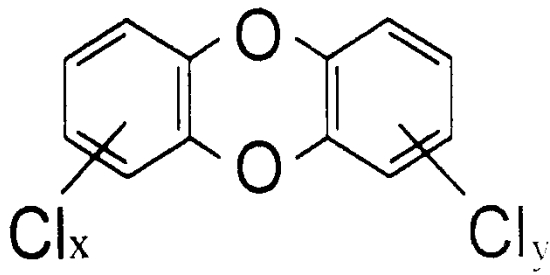
- In Deutschland fallen jährlich ca. 60.000 t Elektroschrott an.
 - 7,5 kg pro Person
 - Inklusive Edelmetalle wie Gold, Silber, Palladium
 - Hauptsächlich Mobiltelefone und Computer
- Verbrauch der IT-Industrie
 - 15 % weltweiter Jahres-Kobalt-Produktion
 - 13 % weltweiter Jahres-Palladium-Produktion
 - 3 % der weltweit abgebauten Gold- und Silbervorkommen
- 2008: Gold, Silber, Kupfer, Palladium und Kobalt im Wert von ca. 2,7 Mrd. EUR landeten allein in Computern

Problem: *Sammlung der Produkte, Aufarbeitung von Verbundwerkstoffen, geringe Konzentrationen an Zielprodukt, neue energiesparende Separationsverfahren notwendig, Gewinnung von mehreren Zielprodukten*

8.2 Chemischer Unfall

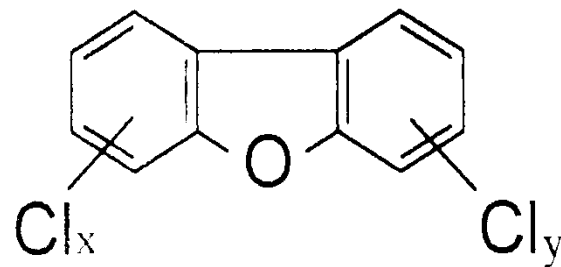
Als Beispiel wird ein Unfall bei der Produktion von 2,4,5-Trichlorphenol behandelt. Dabei wurde ein Dioxin freigesetzt. Als Konsequenz erfolgte eine Sensibilisierung auf die Analytik und die Umweltauswirkung der Stoffgruppen „Furane-Dioxine“.

Beispiel:



Polychlordibenzo-p-dioxine (PCDD)

Dioxine

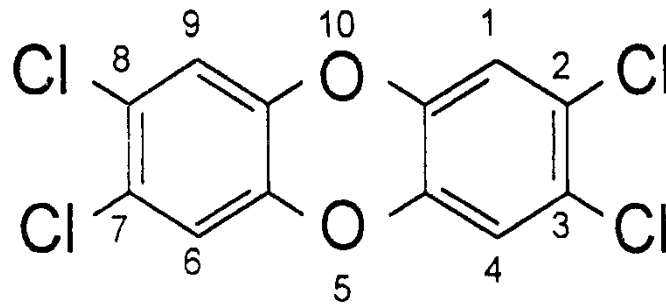


Polychlorodibenzofurane (PCDF)

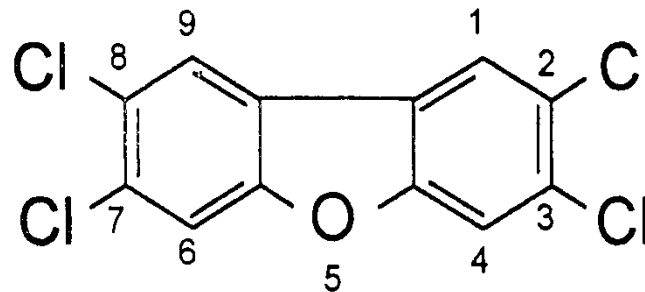
- **Umweltanalytik:**
 - 10^{-15} g/m³ Luft in Reinluftgebieten,
 - in verkehrsreichen Ballungsräumen Faktor 100 und mehr höher

Nomenklatur Dioxine, Furane

2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin - TCDD



2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran - TCDF



Chemischer Unfall - Seweso (Italien) 1976

Hergang:

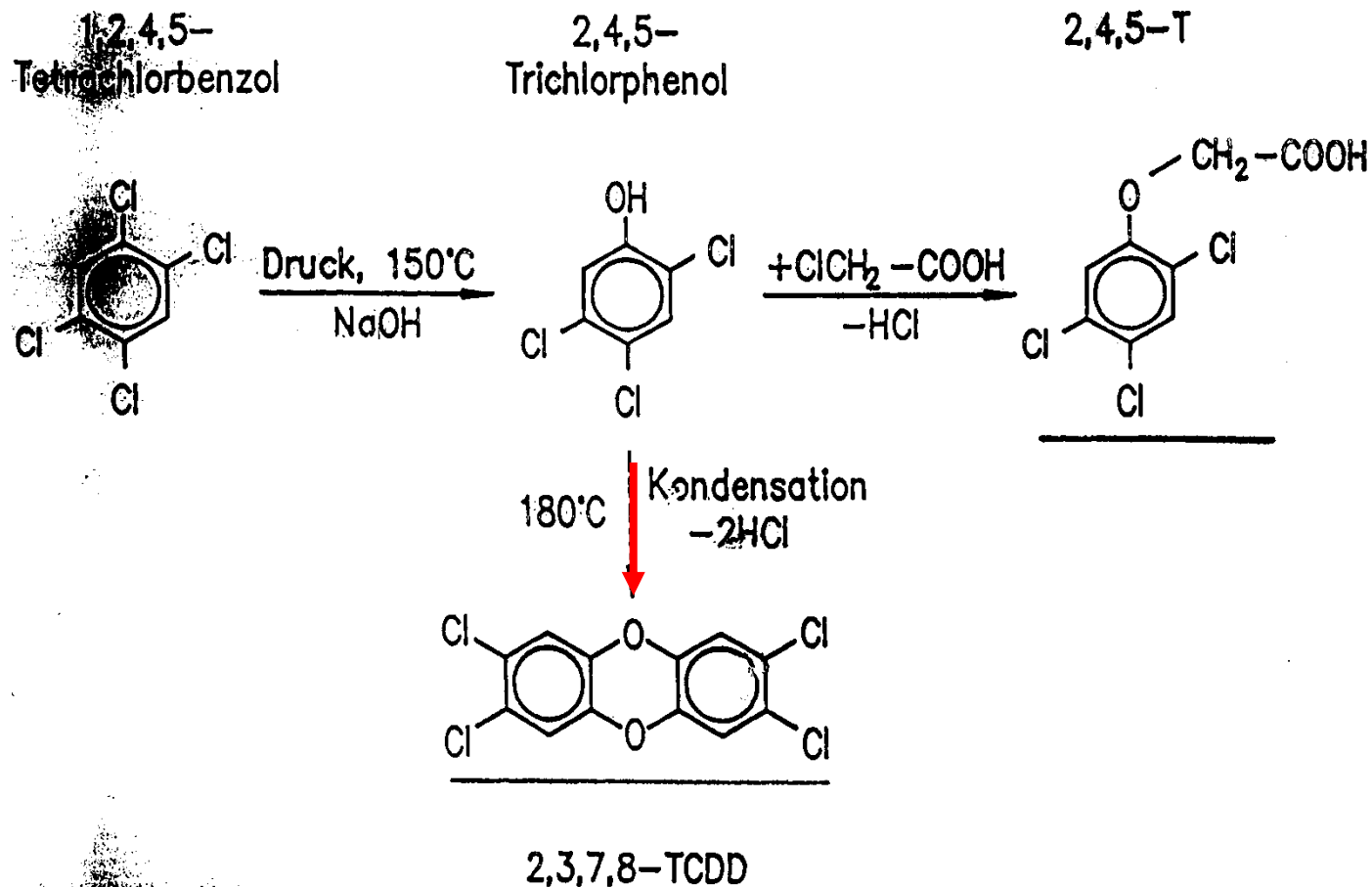
Bei der Herstellung von 2,4,5-Trichlorphenol, einem Entlaubungsmittel explodierte ein Kessel mit einer Charge von 600 kg.

Erst 2 Wochen danach fand man heraus, dass die gesundheitlichen Schädigungen auf gebildetes Dioxin zurückzuführen sind.

⇒ Dioxin wird bei höheren Temperaturen als Nebenprodukt gebildet

Nach Unfall wurde z.B. Defizite bei der Beurteilung von möglichen Reaktionsprodukten bei Änderungen von Parametern wie Luftzutritt, Temperaturveränderung, Druckänderung, aber auch in der Analytik.

Chemischer Syntheseweg von 2,4,5-Trichlorphenol und die Nebenreaktion zu 2,3,7,8-TCDD



DIOXIN

- Eigenschaften:

Kristalline Festkörper, Löslichkeit: Wasser $\mu\text{g/l} \dots \text{ng/l}$; org. Lösungsmittel g/l;
 LD_{50} (Meerschwein) $0,6 \dots 2 \mu\text{g/kg}$; Halbwertszeit 1 – 23 Tage bei Lichteinfluss

- *Vietnamkrieg (US-Army)*

Versprühen von 72 Mio. Liter Herbiziden \rightarrow ca. 500 kg Dioxin
(Agent Orange: Butylestermischungen von 2,4 – Dichlorphenoxyessigsäure / 2,3,4-Trichlorphenoxyessigsäure, im Wasser vorwiegend kolloidaler Transport an Ton- und Eisenkolloiden)

Dioxinbildung - Dioxinzerstörung

Bildung:

- **aus chlororganischen Verbindungen**
(als Nebenprodukte bei der Synthese von Chlorphenolen, Gas-Festkörperreaktionen)
- **aus „anorganischem“ Chlorid**
(z.B. Luftoxidation von bituminöser Kohle bei 600°C in Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Chlor)

Zerstörung:

- **thermische Gasphasenreaktion (>1200°C)**
- **katalytische Verfahren**
- **photochemische Zerstörung**
- **Reaktion mit Natrium**
- **Hydrolyse**

Dioxinanalytik

Dioxingehalte bis fg/kg je Umweltprobe sind zugänglich,

- gleichzeitiges Vorkommen in Gas- und Aerosolphase
- *Gefahr der Neubildung / Abbau bei Probennahme*

Verfahrenskenngrößen in Normen festgelegt:

- A) Probennahme nach VDI 3499, Blatt 1 – 3
 Verdünnungsmethode
 Filterkondensationsmethode
 gekühlte Sondenmethode
- B) DIN-EN 1948, Teil 1 – 3
 Probennahme
 Extraktion und Reinigung
 Identifikation und Quantifizierung
- C) Externe Reproduzierbarkeit
 0,05 ng TEQ/m³ (Toxizitätsäquivalentkonzentration zu 12
 Vertretern der D/F Familie)

Dioxin-Bestimmung (nach DEV)

Bestimmung von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF)

Probennahme

Herstellung von Standardlösungen (C-13), Geräte, Chemikalien, Testanalyse, Blindwert)

Durchführung

- Probenvorbereitung

- (1 – 5 l für Extraktion, mit Standardlösung versetzen, Feststoffe abtrennen)

Extraktion (mehrmals mit Dichlormethan)

- Reinigung des Extrakts (Ausschütteln mit Salzsäure, Schwefelsäure / Natriumhydroxid-Behandlung, Eluat auf Aluminiumoxidsäule geben, über Silbernitrat / Kieselgel-Säule)

- Herstellung der Messlösung (auf 0,5 ml eingeeengtes Eluat unter N₂ zur Trockene)

- Bestimmung mittels GC / MS:

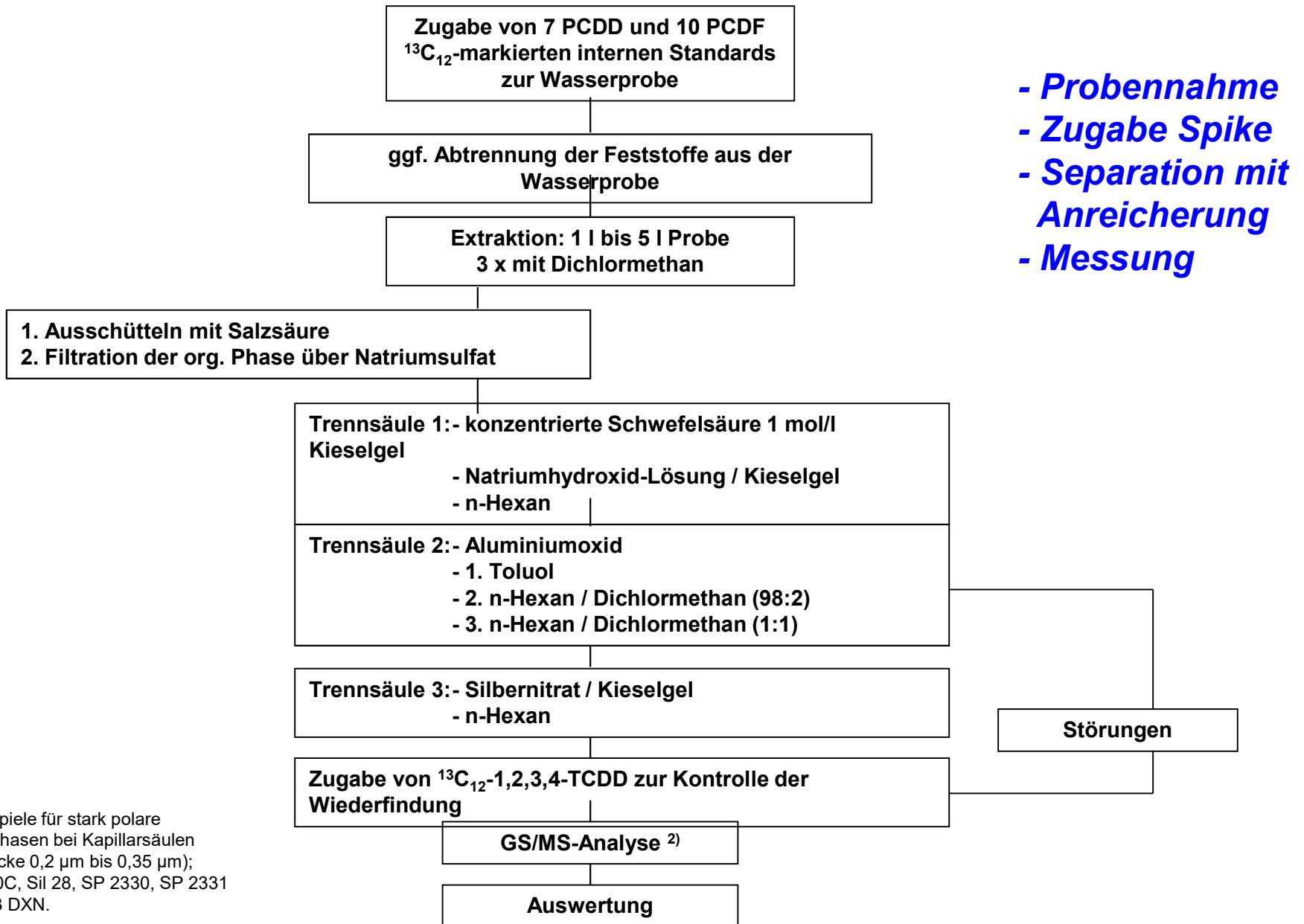
*GC (Kapillargaschromatographie mit stark polarer Trennsäule, Prüfung Arbeitsbereich, Trennleistung, Beobachtungszeit)

*MS (Chlorisotopenverhältnisse, Identifizierung, Ausführungsbeispiel)

- Auswertung, Ergebnisse

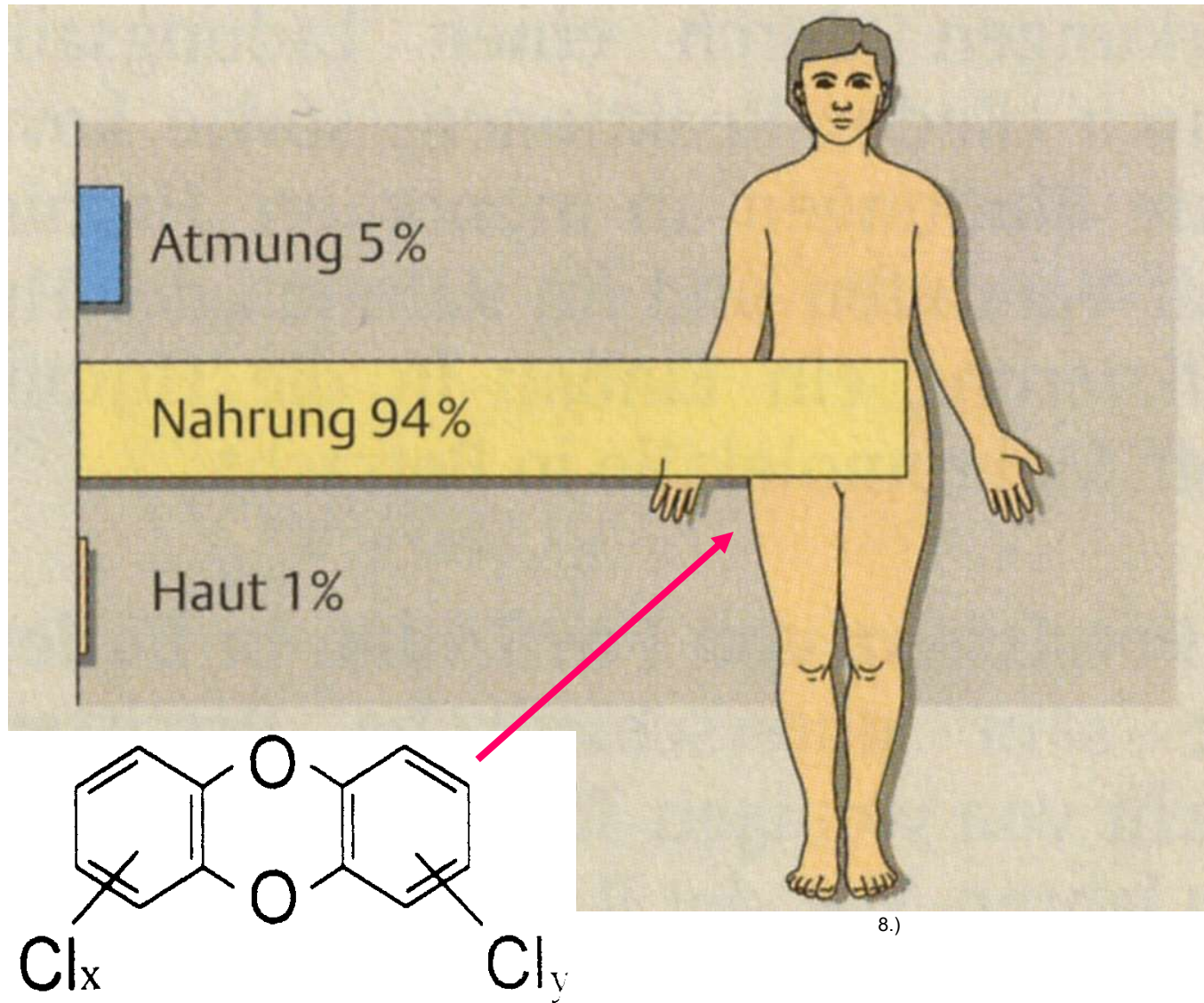
Verfahrensgang - Dioxinanalytik

Nach: Deutsche Einheitsverfahren für Abwasser und Schlammbehandlung (DEV)



2) Beispiele für stark polare Trennphasen bei Kapillarsäulen (Filmdicke 0,2 μm bis 0,35 μm); Silar 10C, Sil 28, SP 2330, SP 2331 und DB DXN.

Dioxin-Aufnahme beim Menschen



Toxizität von Dioxinen

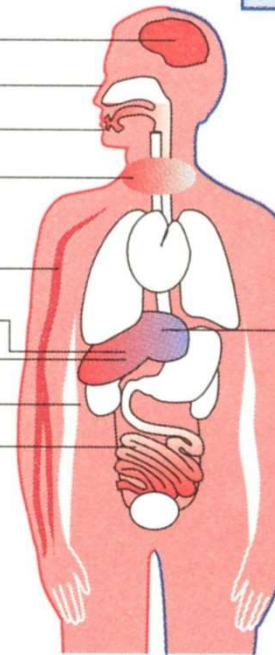


Chlorakne

akute Toxizität

Polyneuropathie
 Chlorakne
 Reizungen im Atemtrakt
 Funktionsstörungen
 der Schilddrüse
 Blutbildveränderungen
 Leberfunktionsstörungen
 Hypoglykämie
 Fettstoffwechselstörung
 Diarrhoe
 Störungen des Immunsystems,
 Störungen der Reproduktion,
 unspezifische Symptome:
 – Schwäche, Müdigkeit
 – Gewichtsabnahme

chronische Toxizität



Chlorakne

Veränderungen
 des Kohlenhy-
 drat- und Fett-
 stoffwechsels,
 Anstieg von
 Leberenzymen



Tumoren?

Auswirkungen des SEWESO - Unfalls

447 Menschen:	Hautverätzungen
193 Menschen:	Chlorakne
736 Menschen:	evakuiert
3700 Menschen:	medizinische Überwachung
3300 Tiere:	verstarben
77000 Tiere:	Notschlachtung
Fabrik und 40 Häuser:	abgerissen
18 km² Landwirtschaft:	6 Jahre eingestellt

Chemischer Unfall

- Gefahrenabwehr, umweltanalytische Verantwortung -

Produktherstellung

- * Produktbilanzierung
- * Erarbeitung der Analytik der Haupt-, Neben- und Spurenprodukte
- * Prognose der Chemie beim Störfall
Änderung der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Konzentration, O₂-Zutritt u.a.) führt zu anderen Reaktionsprodukten

Allgemeines Monitoring

- * Wetter, Windrichtung, Temperatur, Luftfeuchte, Bodenrelief u.a.
Bestimmung der Hauptaubreitungsrichtung

Umweltanalytisches Monitoring

- * Sonden/Probensammler
- * Vergleichsflächen, Wasser als Referenz - bekannter „Nullwert“
- * Bestimmung der Schadstoffe in den Proben, labor- und gerätetechnischer Zugriff
- * Dateninterpretation ⇒ Krisenmanagement (Evakuierung, Dekontamination)