

Sicheres Experimentieren - Das Ausgasen von Gefahrstoffen aus ihren wässrigen Lösungen und ihre Kennzeichnung

H. Klemeyer - Hamburg, D

Dr. Horst Klemeyer, Universität Hamburg, Lehrbeauftragter für Arbeitswissenschaften, Fachbereich Biologie



Die GHS-CLP Kennzeichnung und die Beurteilung von Freisetzungsgefahren

Die GHS-CLP Kennzeichnung führt im Vergleich zur EU-Kennzeichnung bei verdünnten wässrigen Lösungen häufig zur Kennzeichnung geringerer Gefahren oder abweichend sogar zu keiner Kennzeichnung¹. Es wurde untersucht, ob die GHS-CLP Kennzeichnung den Gefahren durch Einatmen der Ausgasungen gerecht wird, oder ob für den sicheren Umgang insbesondere in der Schule eine zusätzliche Kennzeichnung zu empfehlen ist.

Vorgehensweise

- Für die beim Einatmen gefährlichen Stoffe werden die in den Datenbanken zugänglichen Angaben über die temperaturabhängigen Dampfdrücke entnommen.
- Diese Angaben werden gemäß der TRGS 600, wie in der Tabelle (1) dargestellt, den Kategorien des Freisetzungsverhaltens und damit hier dem Freisetzungsvermögen sehr hoch, hoch, mittel, gering oder vernachlässigbar zugeordnet.
- Fehlten bei den Reinstoffen die für diese Zuordnung notwendigen Daten, wurden sie mittels der Antoine-Gleichung berechnet².
- Für die wässrigen Lösungen wurden anhand der Henry-Gleichung die Dampfdrücke berechnet³ und einem Freisetzungsvermögen zugeordnet⁴.

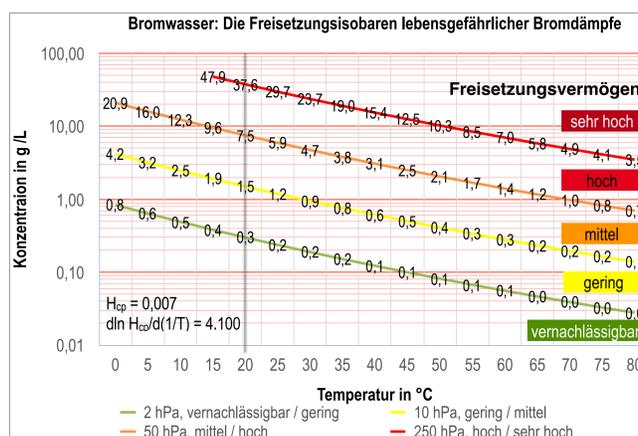
Lebensgefährliche Gase/Dämpfe

Das Bromwasser (Tabelle 1)

- Brom hat als Reinstoff bei 20 °C mit einem Dampfdruck von 220 hPa ein hohes Freisetzungsvermögen des beim Einatmen lebensgefährlichen Bromdampf.
- Gesättigtes Bromwasser wird für den Handel lediglich mit H332 Gesundheitsschädlich bei Einatmen gekennzeichnet.
- Gesättigtes Bromwasser hat mit seiner Konzentration von 4,3 % nach den Berechnungen bei Raumtemperatur bzw. schon ab einer Temperatur von 17 °C mit einem Dampfdruck von 250 hPa sogar ein sehr hohes Freisetzungsvermögen.

Ergebnisse:

- Flaschen mit gesättigtem Bromwasser sollten zusätzlich mit dem Warnhinweis „Lebensgefährliche Gase/Dämpfe“ gekennzeichnet werden.
- Bromwasser sollte nur mit den gleichen Schutzmaßnahmen, wie sie beim Umgang von Brom notwendig sind, verwendet werden!



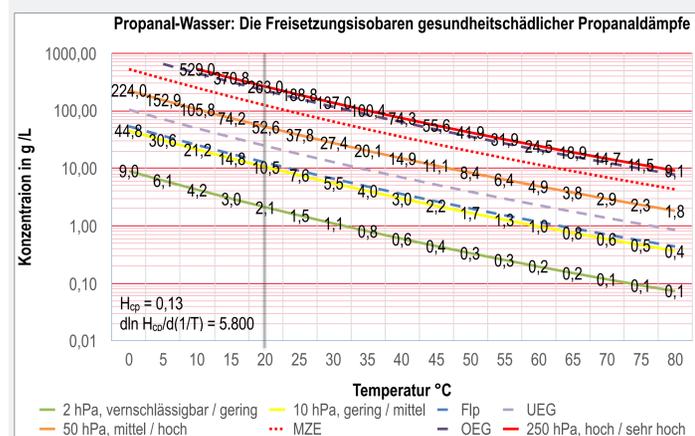
Gesundheitsschädliche Gase/Dämpfe

Propanal (Tabelle 1)

- Propanal ist ein beim Einatmen gesundheitsschädlicher Stoff.
- Propanal hat bei Raumtemperatur ein Dampfdruck von 341 hPa und damit ein sehr hohes Freisetzungsvermögen der gesundheitsschädlichen Propanaldämpfe.
- Propanal-Wassergemische haben bei Raumtemperatur ab einer Konzentration von 26% ebenfalls ein sehr hohes Freisetzungsvermögen.

Ergebnisse:

- Flaschen mit Propanal sollten ab einer Konzentration von 26% zusätzlich mit dem Warnhinweis „Gesundheitsschädliche Gase/Dämpfe“ gekennzeichnet werden.
- Propanal eignet sich grundsätzlich nicht für den offenen Umgang im Schülerpraktikum. Als Ersatzstoff für die Tollens-Probe eignet sich beispielsweise das schwer flüchtige Benzaldehyd⁵.



Physikalisch-chemische Gefahren

Die Darstellung der Freisetzungsisobaren zeigt, dass durch das Ausgasen der Propanaldämpfe auch physikalisch-chemische Gefahren verursacht werden können:

- Im Bereich des mittleren Freisetzungsvermögens liegen die berechneten Isobaren der unteren Explosionsgrenze (UEG) und der Flammpunkte (Flp);
 - im Bereich des hohen Freisetzungsvermögens liegen die berechneten Isobaren des zündfähigsten Gemisches (MZE = Mindestzündenergie) und der oberen Explosionsgrenze (OEG)⁶.
- Wässrige Propanallösungen können somit im Bereich des mittleren und des hohen Freisetzungsvermögens insbesondere unter Gleichgewichtsbedingungen eine brennbare bzw. explosionsfähige Atmosphäre bilden.

Zusammenfassung und Ausblick

Das Freisetzungsvermögen gegenüber gesundheitsgefährdenden Stoffen ist ein wichtiges Kriterium bei der Gefährdungsbeurteilung¹⁰ für den Unterricht mit Gefahrstoffen und für die Kennzeichnung gem. TRGS 201¹¹.

Da sowohl die GHS-CLP-Kennzeichnung im Handel als auch die Datenbanken^{12,13} und Hilfsmittel des DGUV hierzu keine ausreichenden Informationen liefern, werden hierzu folgende unterstützende Angebote entwickelt:

- In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Bernd Brand liefert das Gefahrstoffmanagementprogramm CHEmac-win bereits die Informationen, die zur Beurteilung des Freisetzungsvermögens reiner Stoffe notwendig sind¹⁴. Die weitere Entwicklung dieses Programms zur Beurteilung von Gemischen wird geprüft.
- In Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. Volkmar Vill wird die kostenfrei öffentlich zugängliche Datenbank CLAKS-Online-Bewertung (OBW) zielgerichtet weiter entwickelt¹⁵. Die automatische Berechnung des Freisetzungsvermögens reiner Stoffe anhand der Antoine Gleichung ist ebenfalls bereits implementiert, die Berechnung der Gemische mittel der Henry-Gleichung ist Gegenstand eines laufenden Projekts.



Kennzeichnung der Reinstoffe	Stoffgefahr durch Ausgasen	Freisetzungsvermögen*	Beispiele	weitere Beispiele
H330 Lebensgefahr bei Einatmen	Lebensgefährliche Gase/Dämpfe	Sehr hoch	Br ₂ (aq), ≥ 3,6%ig	H ₂ S (aq), ≥ 0,1%ig
		Hoch	ClO ₂ (aq), (0,4-2,1)%ig	Propanal (aq), (3-17)%ig
		Mittel	Cl ₂ (aq), ≥ 0,3%ig	Butenol (aq), ≥ 5,1%ig
H331 Giftig bei Einatmen	Giftige Gase/Dämpfe	Sehr hoch	SO ₂ (aq), ≥ 2,3%ig	NH ₃ (aq), ≥ 14,3%ig
		Hoch	HCl (aq), (3,6-17,9)%ig	CH ₃ OH (aq), ≥ 44%ig
H332 Gesundheitsschädlich bei Einatmen	Gesundheitsschädliche Gase / Dämpfe	Vernachlässigbar	CH ₂ O (aq), < 27%ig	HCO ₂ H (aq), < 68%ig
		Sehr hoch	Ethanol (aq), ≥ 19%ig	CH ₃ NH ₂ (aq), ≥ 32%ig
Nur bei Stoffen mit H373 Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition	Kann Nerven und Hirn schädigen (gem. BK-Report 2/2007 BK 1317)	Hoch	Propanal (aq), (5-26)%ig	t-Butanol (aq), ≥ 41%ig
		Mittel	Butanon (aq), ≥ 9,7%ig	Dichlormethan*
		Gering	Ethanol (aq), ≥ 58%ig	Hexan*
			Heptan	Toluol*
			Xylole*	Styrol*

TRGS 600; Dampfdruck: sehr hoch >250 hPa, hoch ≥50 hPa, mittel ≥10 hPa, gering ≥2 hPa

Bewertung und Konsequenzen:

Die Ergebnisse der Berechnungen wurden nach folgenden Kriterien bewertet und behandelt:

- Wenn ein Reinstoff aufgrund seiner Eigenschaften beim Einatmen als gefährlich eingestuft ist, sollte eine Lösung, die im gleichen Umfang den Stoff ausgast, wie der Reinstoff verdunstet, mit diesen gefährlichen Eigenschaften auch auf den Standardflaschen für den Handgebrauch gekennzeichnet werden^{5, 6}.
- Als Kriterium gilt dabei, dass wenn das Freisetzungsvermögen durch Ausgasen gleich oder höher als das Freisetzungsvermögen des Reinstoffes durch Verdunsten ist, sollte vor den Eigenschaften der freigesetzten Dämpfe oder Gase entsprechend dem Reinstoff gewarnt werden.

Giftige Gase/Dämpfe

Die Salzsäure (Tabelle 1)

- Chlorwasserstoff ist beim Einatmen giftig. Chlorwasserstoff ist bei Raumtemperatur ein druckverflüssigtes Gas und hat demzufolge ein sehr hohes Freisetzungsvermögen.
- Salzsäure hat im Handel keine Kennzeichnung seiner toxischen Eigenschaften.
- Salzsäure hat bei Raumtemperatur mit einer Konzentration ab 5 mol/l = 18%ig mit einem Dampfdruck oberhalb von 250 hPa ein sehr hohes Freisetzungsvermögen.

Ergebnisse:

- Flaschen mit Salzsäure sollten ab einer Konzentration von 5 mol/l zusätzlich mit dem Warnhinweis „Giftige Gase/Dämpfe“ gekennzeichnet werden.
- Salzsäure sollte bei dieser Konzentration nur in geschlossenen Systemen oder unter dem Abzug verwendet werden.
- Aus Vorsorgegründen sollten auch die Flaschen mit verdünnter Salzsäure und einem nicht zu vernachlässigendem Freisetzungsvermögen im Säureschrank gelagert werden.

Kann Nerven und Hirn schädigen

Butanon (Tabelle 1)

- Butanon ist als ein Stoff benannt, der als Reinstoff oder in Gemischen Nerven- und Hirnentzündungen verursachen kann⁷.
- Butanon hat im Handel keine GHS-Kennzeichnung, die auf diesen Eigenschaften beruht.
- Butanon hat bei Raumtemperatur ein Dampfdruck von 105 hPa und damit ein hohes Freisetzungsvermögen der gesundheitsgefährdenden Butanondämpfe.
- wässrige Butanongemische haben bei Raumtemperatur ab einer Konzentration von 2% ebenfalls ein hohes Freisetzungsvermögen.

Ergebnisse:

- Flaschen mit einem Inhalt, der mehr als 2% Butanon enthält, sollten zusätzlich mit dem Warnhinweis „Kann Nerven und Hirn schädigen“ gekennzeichnet werden.
- Butanon sollte grundsätzlich nur so verwendet werden, dass die Dämpfe nicht eingeatmet werden.

Literaturstellen und Hinweise (Alle Hyperlinks am 20. August 2018 abgerufen):

- Die GHS-CLP-Einstufung und Kennzeichnung der Inhalationstoxizität von Gemischen (3.1.3.6.1): https://www.reach-clp-biozid-helpdesk.de/de/Downloads/CLP-VO/CLP_VO_Anhang_1.pdf
- Eine Online-Hilfe zur Berechnung der Antoine-Koeffizienten: http://ftp.aip.org/epaps/rev_sci_instrum/E-RSINAK-88-046702/Antoine%20to%20RSI%202017-01-12.xlsx
- Ein Online-Angebot mit den Henry-Konstanten zur Berechnung der Dampfdrücke wässriger Lösungen: <http://www.henrys-law.org>
- Technische Regeln Gefahrstoffe „Substitution“, TRGS 600, Anlage 2 „Ersatzstoffprüfung“, Seite 20: <https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/TRGS-600.pdf>
- Die zusätzliche Kennzeichnung weiterer gefährlicher Eigenschaften ist gemäß CLP-Verordnung §25 (3) empfohlen: https://www.reach-clp-biozid-helpdesk.de/de/Downloads/CLP-VO/CLP_GHS_VO.pdf
- Technische Regeln Gefahrstoffe „Einstufung und Kennzeichnung bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen“, TRGS 201 <https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/TRGS-201.pdf>
- DGUV BK Report - BK1317 „Polyneuropathie oder Enzephalopathie durch organische Lösungsmittel oder deren Gemische“: <http://publikationen.dguv.de/dguv/pdf/10002/bk-rep-01-2018.pdf>
- Tollensprobe mit Propanal: http://amphoth.de/Chemie/aldehyd_nachweise.htm und alternativ mit Benzaldehyd: <http://www.korbis-labor.de/experimente/aldehyde/tollens.htm>
- DGUV Information 213-065 „Anlagensicherheit“, zündwilligstes Gemisch und Mindestzündenergie, Seite 25: https://downloadcenter.bgrci.de/resource/downloadcenter/downloads/R003_Gesamtdokument_07-2017.pdf
- Technische Regeln Gefahrstoffe „Gefährdungsbeurteilung für Tätigkeiten bei Gefahrstoffen“, TRGS 400: <https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/TRGS-400.pdf> und Richtlinie für Sicherheit im Unterricht, Kapitel I-3.4.1 (Fußnote) Seite 20: https://www.kmk.org/fileadmin/user_upload/Beschluesse/1994/1994_09_09-Sicherheit-im-Unterricht.pdf
- Hierzu ein Aufsatz: https://www.researchgate.net/publication/285912948_Sicheres_Experimentieren_im_Chemieunterricht, ein Plakat: <http://www.blume-im-inter.net/stoffgefahren-im-ghs-spaltenmodell.html> und ein weiterer Aufsatz: H. Klemeyer, Sicheres Experimentieren - Das Ausgasen von Gefahrstoffen aus ihren wässrigen Lösungen (Zur Veröffentlichung eingereicht)
- Die GHS-CLP-Einstufung aller Beispiele siehe „DEGINTU-Gefahrstoffinformationssystem für den naturwissenschaftlich-technischen Unterricht der Gesetzlichen Unfallversicherung“: www.degintu.dguv.de
- Das Gefahrstoffinformationssystem des DGUV die „GESTIS-Stoffdatenbank“: www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank und der „Gemischrechner“ zur GHS-CLP Kennzeichnung: <https://ssl.gischem.de/gemischrechner/anonym.htm>
- Das Gefahrstoffmanagementprogramm CHEmac-win: <http://www.chemac-win.com/index.html>
- Das Online-Gefahrstoffmanagementprogramm CLAKS: <https://www.chemie.uni-hamburg.de/claks/obw/index.php>

Dr. Horst Klemeyer
Diplom-Chemiker
Adjuncted Lecturer
Astweg 8, D-22523 Hamburg
Tel: 040 20932845
Fax: 03212 1169123
E-Mail: Horst.Klemeyer@uni-hamburg.de



Prof. Dr. Volkmar Vill
University of Hamburg, Department of Chemistry,
Head of IT Group
Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg
Tel: 040 42838 4269
Fax: 040 42838 7815
E-Mail: Volkmar.Vill@chemie.uni-hamburg.de

