



Identifizierung unbekannter Substanzen

HLUG Seminar Altlasten und Schadensfälle

[Dr. Walter Hempe](#)

CAL GmbH & Co. KG, Darmstadt

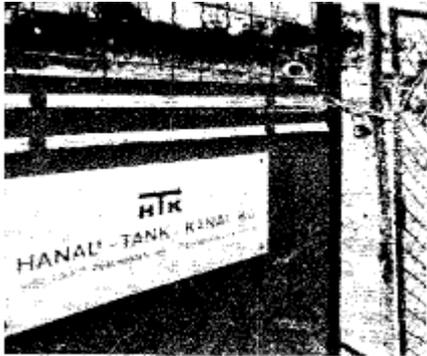


Laborgebäude CAL

Vortragsthemen

- Eigenschaften chemischer Verbindungen
- Welche Möglichkeiten haben analytische Laboratorien heute zur Identifizierung unbekannter Substanzen?
- Was ist beim Auffinden unbekannter Verunreinigungen zu beachten?
- Beispiel aus der Praxis
- Was können und dürfen Sie von einem guten Labor erwarten? Welche Wünsche sind in der Routine nicht erfüllbar?

Beispiele unbekannter Chemikalien in der Umwelt



Giftransport-Firma, Giftablageplatz bei Großkrotzenburg: „Wir haben's auch in Kanalschächte reingehauen“

siv und bundesweit gefahndet wird, suchte sich der Hanauer Fuhrunternehmer „meist nachts“ und „überall im Großraum Deutschland“, wie sich ehemalige Nacht- und Nebel-Fahrer erinnern, die zum Teil selbst mit Strafver-

reits im letzten Winter alarmierten Hanauer Bürger Landratsamt und Polizei. Präzise Angaben wiesen darauf hin, daß die Firma Plaumann in den frühen Morgenstunden „im Hanauer Umland“ giftige und säurehaltige Abfallstoffe

unabsehbar sind“, machte das Regierungspräsidium Darmstadt dem verdächtigen Müll-Mann den Laden zu. Wegen Betrugs, Urkundenfälschung und Verstoßes gegen Abfallbeseitigungs- und Wasserhaushaltsgesetz er-

PROZESSE

Eindruck gemacht

Tausende von Tonnen giftigen Industriemülls hat der Hesse Siegfried Plaumann illegal abgekippt, aber zur Bestrafung fehlt es an geeigneten Gesetzen.

Sachbearbeiter Rolf Schönrock von der Kunststoff-Firma Bostik GmbH aus Oberursel „war froh, überhaupt jemanden zu finden, der die Arbeit übernahm“. Bundesbahn-Amtmann Gerhard Scheckert aus Darmstadt machte sich „keine Gedanken, wie Herr Plaumann das verbrennen wird“. Für die Abfallbeseitigung schien den Herren „keiner kompetenter als Plaumann“.

Siegfried Plaumann, 34, gelernter Kaufmann und später Giftmüll-Trans-



Giftmüll-Transporteur Plaumann
Keiner war kompetenter

Illegale Abfallbeseitigung, Plaumann 1975



Schwermetall-, Cyanid- und PAK-Funde in Wohnsiedlung Pionierpark Mühlheim 1986



Schwermetall-, Cyanid- und PAK-Funde in Wohnsiedlung Pionierpark Mühlheim 1986

Nordische Ski-Weltmeisterschaften von No

Frankfurter

Unabhängige

Telefon (0 69) 2 19 91, Anzeigenannahme Telefon (0 69) 2 02 21

Montag, 1. März 1993 · Jahrgang 49 · Nr. 50/9

Mehr Giftstoffe bei Hoechst AG entwichen

Bundesamt: Informationen viel zu spät

Von unserem Redaktionsmitglied Claus-Jürgen Göpfert

FRANKFURT A. M., 28. Februar. Das Umweltbundesamt hat der Hoechst AG am Wochenende vorgeworfen, sie habe die Behörde viel zu spät über die Zusammensetzung der Chemikalienwolke in Kenntnis gesetzt, die am vorigen Montag im Frankfurter Werk Griesheim freigesetzt war. Neben dem Stoff o-Nitroanisol seien auch Substanzen entwichen, die dem krebserzeugenden Benzol verwandt sind, sagte Behördensprecher Hans-Jürgen Nantke unter Berufung auf einen Untersuchungsbericht der Firma. Die Hoechst AG gab unterdessen zu, schon seit mindestens 2. November 1992 davon gewußt zu haben, daß o-Nitroanisol bei Versuchen mit Ratten Krebs erzeugt hat.

Der Hoechst-Bericht wurde Nantke zufolge am Mittwoch erstellt, das Umweltbundesamt sei am Donnerstag unterrichtet worden. Zu den Substanzen, die vor allem über Schwannheim niedergegangen waren, zählten Anisidin sowie Chloranilin und fünf Tonnen Natriumformiat. Ein Teil dieser Stoffe werde als „leicht entzündlich“ und „ätzend“ eingeschätzt.

Die Hoechst AG räumte derweil ein, daß 4,5 Prozent der freigesetzten Chemikalien noch nicht identifiziert sind. 15 Stoffe kenne man, habe aber nur die Konzentrationen von „vier Leitstoffen“ gemessen: o-Nitroanisol, o-Chlornitrobenzol, 2,2-Dichlorazobenzol und 2,2-Dichlorazooxibenzol. Dabei fanden sich in einigen Bereichen Konzentrationen, die das Frankfurter Umweltamt am Sonntag mit dem Auftreten von Benzol auf Straßen

„mit starkem Verkehr“ verglich. Das Unternehmen bestätigte auch, daß es von 1987 bis 1992 „federführend“ an Untersuchungen von o-Nitroanisol beteiligt gewesen sei. Schon am 2. November 1992 erhielt der Konzern überdies einen Bericht des National Toxicology Program in den USA — die US-Forscher hätten in Tierversuchen die krebserzeugende Wirkung von o-Nitroanisol „bewiesen“, wie ein Hoechst-Sprecher sagte. Dennoch hatte die Werksleitung die Substanz nach dem Unfall vor einer Woche zunächst als „mindergiftig“ bezeichnet. Ferner wurde bekannt, daß sich das Spitzengremium von Chemieindustrie und Behörden vier Tage vor dem Chemieunfall bei Hoechst mit der krebserzeugenden Wirkung von o-Nitroanisol beschäftigt hat.

(Kommentar S. 3, Berichte im Lokalteil)

VOR DER BUDDHASTATUE „Daibutsu“ aus Kōhi während seines Japan-Besuches. Links Mitsuo Sato. Bericht auf Seite 2, Leitartikel auf

Chemieunfall Hoechst AG 1993



(Quelle: dpa)

Chemieunfall Hoechst AG 1993



Illegale Abfallablagerung, Messel 2008



Illegale Abfallablagerung, Messel 2008

Organische Chemikalien in der EU

- 100.000 Altchemikalien im EINECS Verzeichnis
- 4.300 Neuchemikalien REACH*
 - Humanpharmaka6.500 t/Jahr (2800 Substanzen)
 - Veterinärpharmaka.....2.400 t/Jahr
 - Pestizide.....30.000 t/Jahr
 - Tenside..... 188.000 t/Jahr
 - Kosmetika.....500.000 t/Jahr
 - EDTA.....29.560 t/Jahr

*Chemikalien ab einer Produktionsmenge von 1 t/Jahr

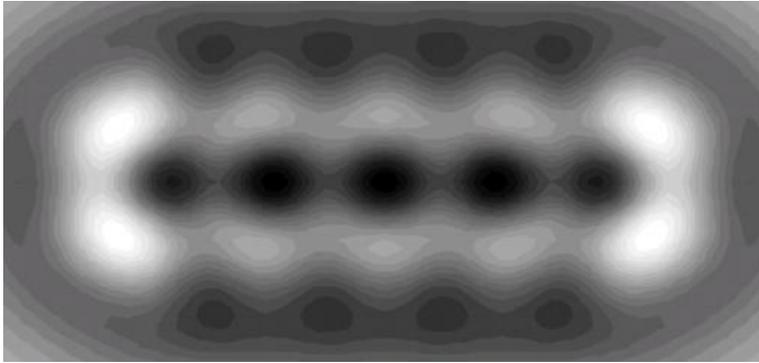
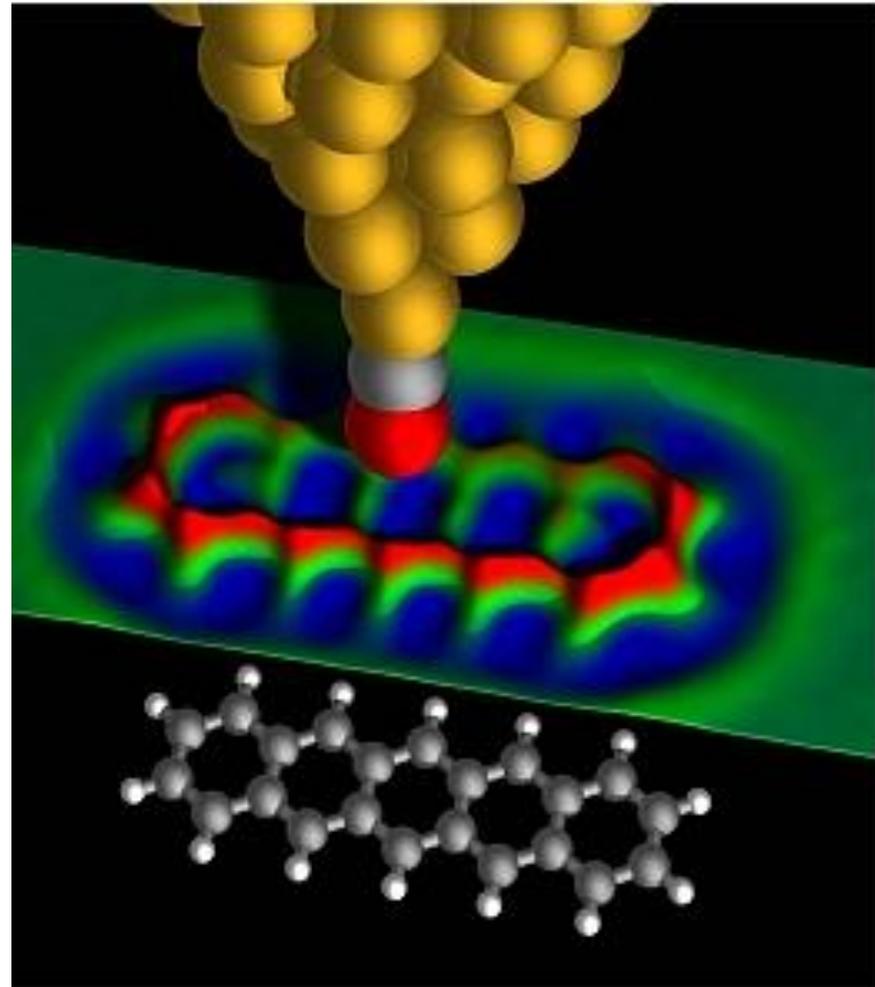
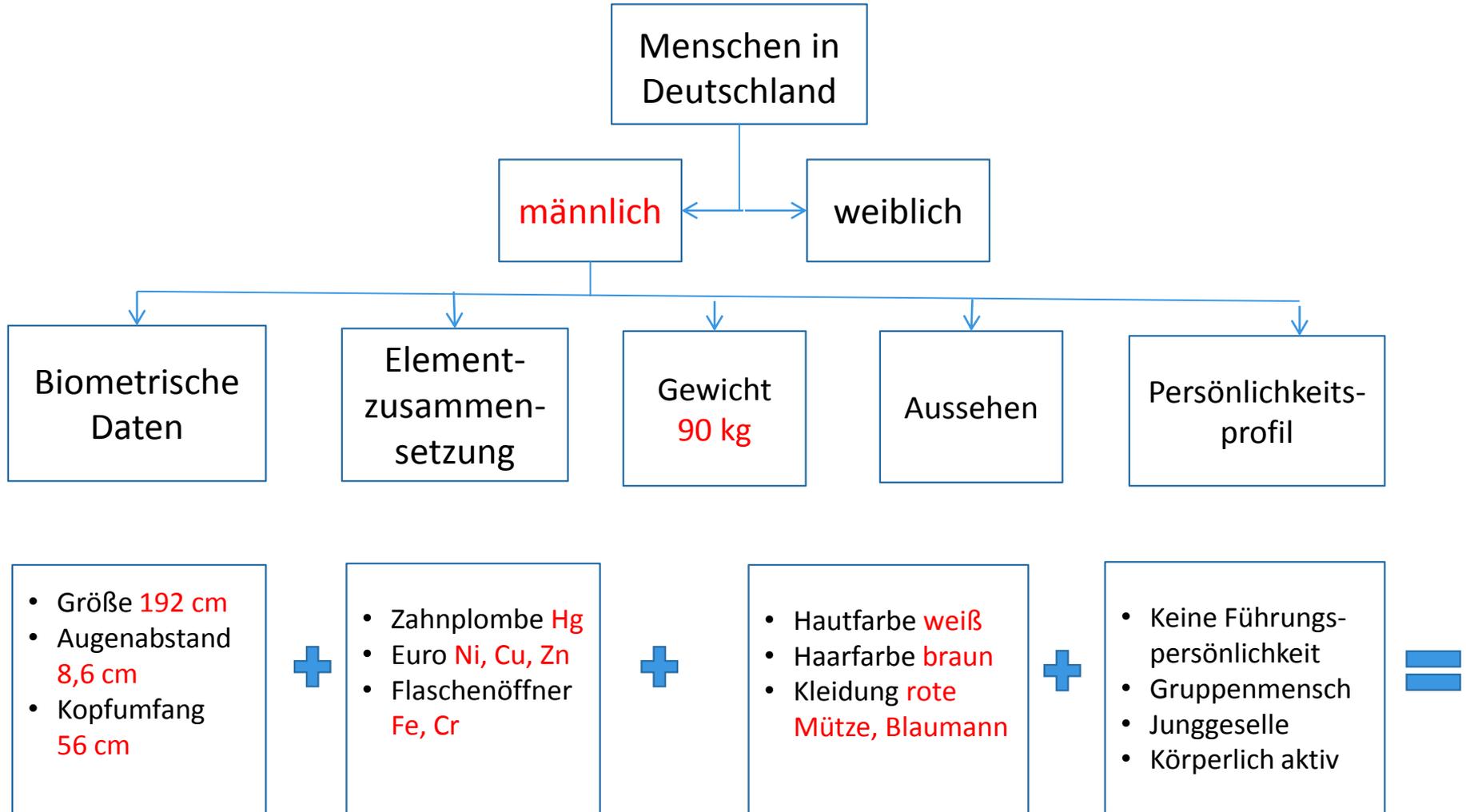


Abbildung eines Pentacen-
Moleküls mit einem
Rasterkraftmikroskop



Bilder: IBM Research, Zürich

Finden sie Horst!



Hier ist Horst!



Anhand welcher Eigenschaften können organische Substanzen identifiziert werden?

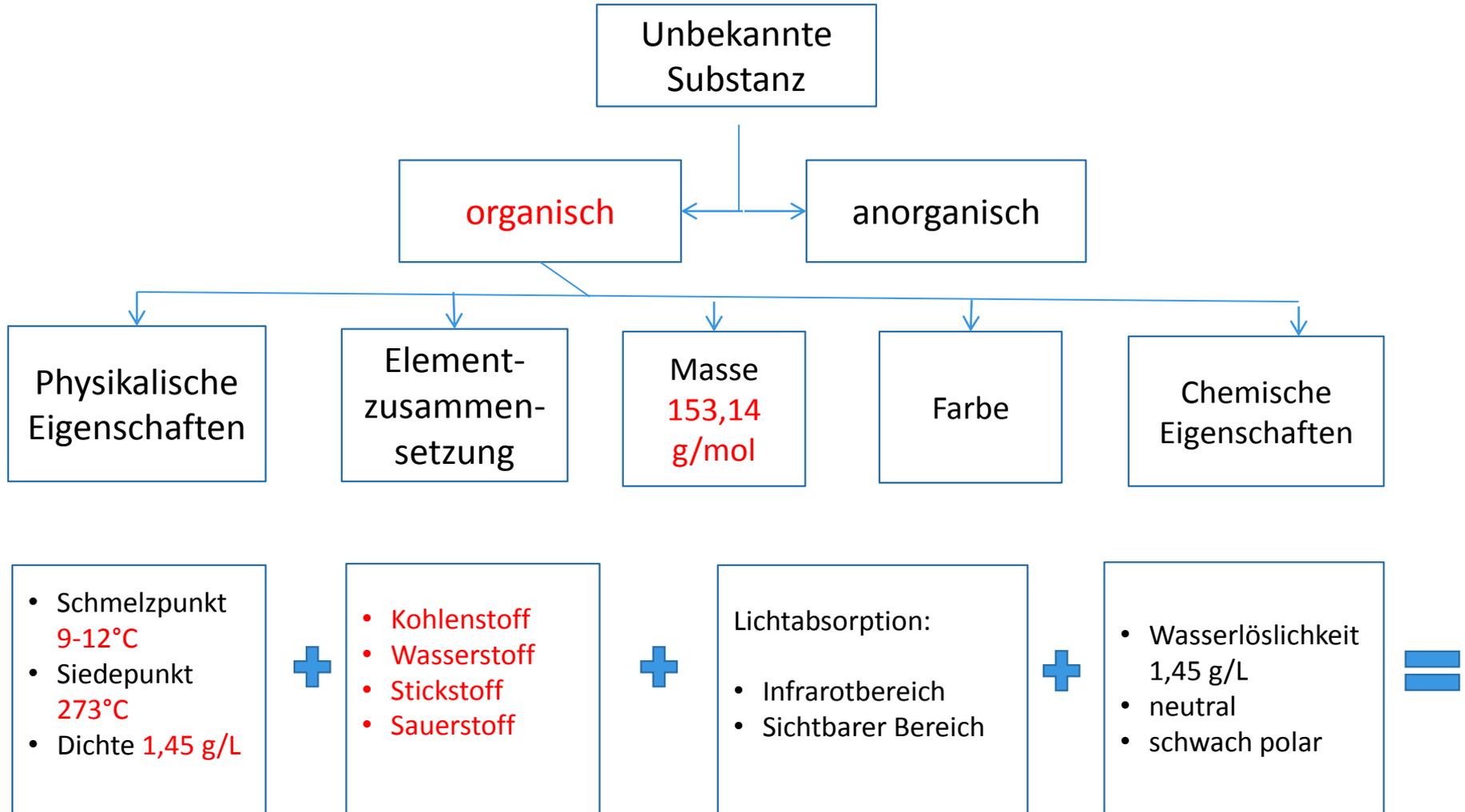
Organische Substanzen -

- enthalten Kohlenstoff
- haben unterschiedliche organoleptische Eigenschaften, Aussehen, Farbe, Geruch
- haben unterschiedliche physikalische Eigenschaften (Masse, Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte, Brechungsindex, Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln)
- haben unterschiedliche chemische Eigenschaften (Elementzusammensetzung, pH-Wert, Polarität, Reaktionsmöglichkeiten mit anderen Stoffen)
- Wechselwirkung mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge

Technische Ausführung der Untersuchung bei Einstoffsystemen

- Nachweis von organischem Kohlenstoff durch Verbrennungsanalyse unter Bildung von Kohlendioxid
- Schmelzpunktbestimmung auf heizbarer Platte
- Siedepunktbestimmung durch Destillation
- Bestimmung der Heteroatome (Stickstoff, Phosphor, Halogene)
- Infrarotspektroskopie
- UV-Spektroskopie
- Massenspektrometrie
- Spezifische chemische Nachweismethoden von funktionellen Gruppen

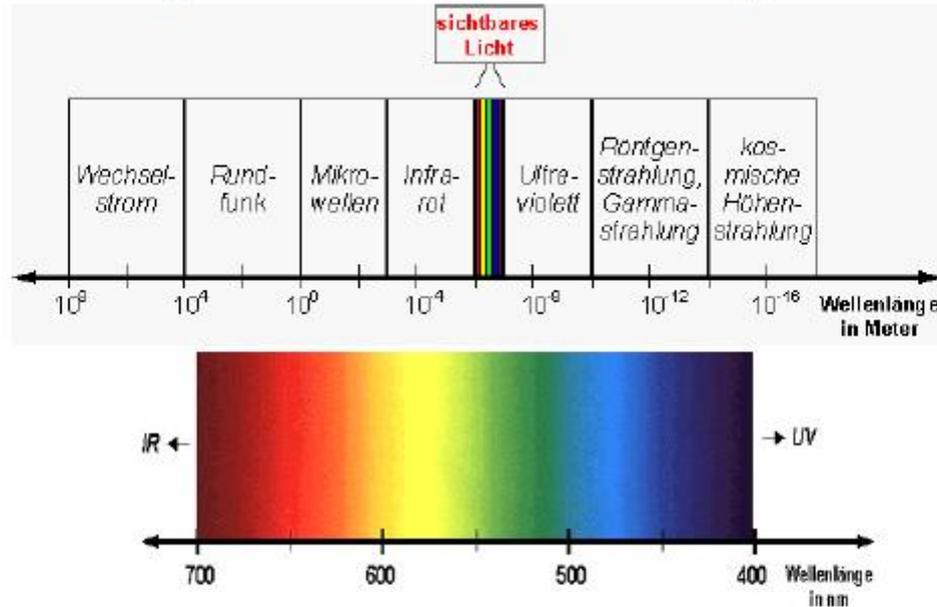
Identifizieren sie die Substanz!



Hier ist unsere unbekannte Verbindung!



Wechselwirkung organischer Substanzen mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge

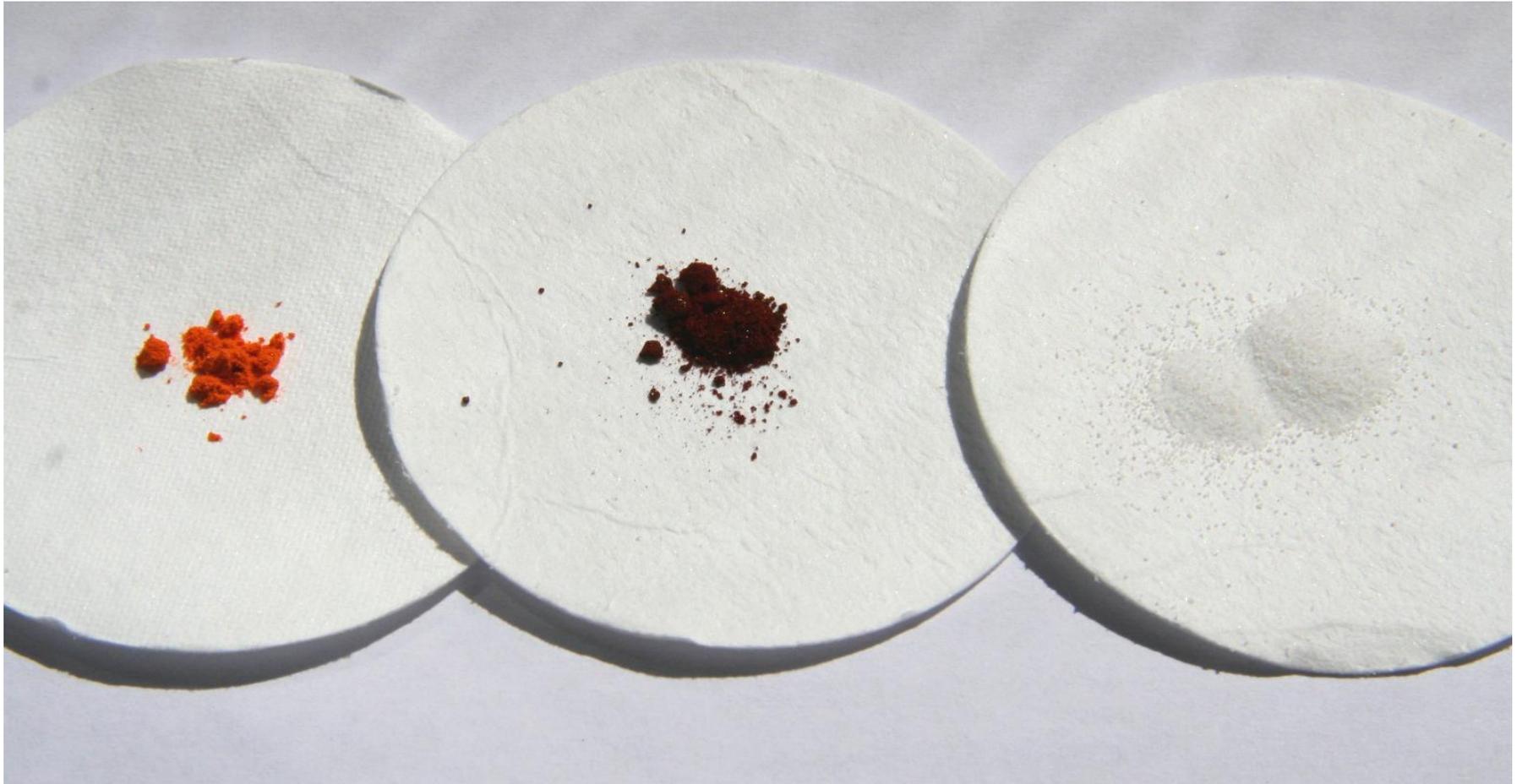


Frequenz ν

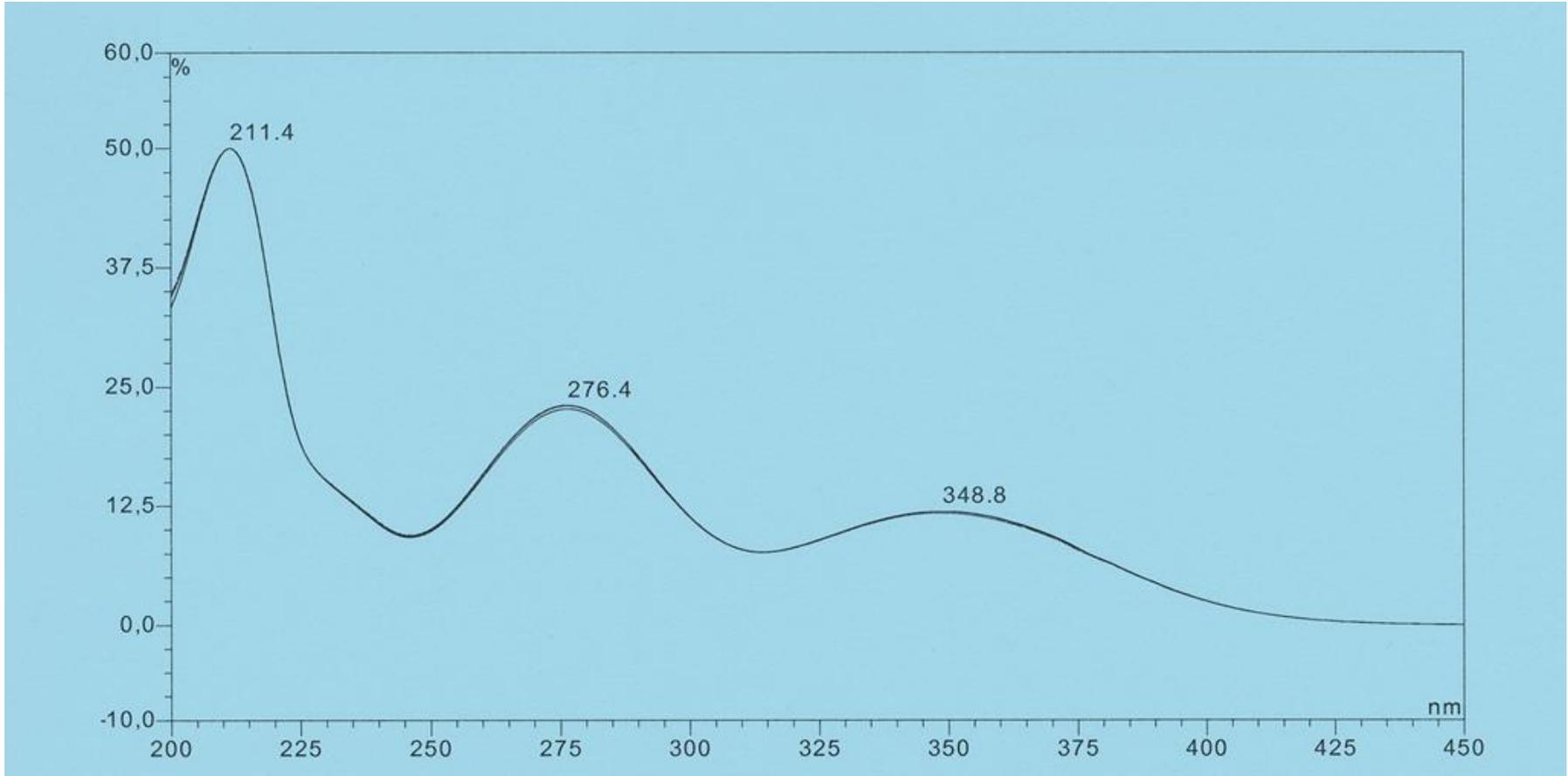
Wellenlänge $\lambda = c / \nu$ ($c = 2.99 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$)

Energie $E = h \nu$

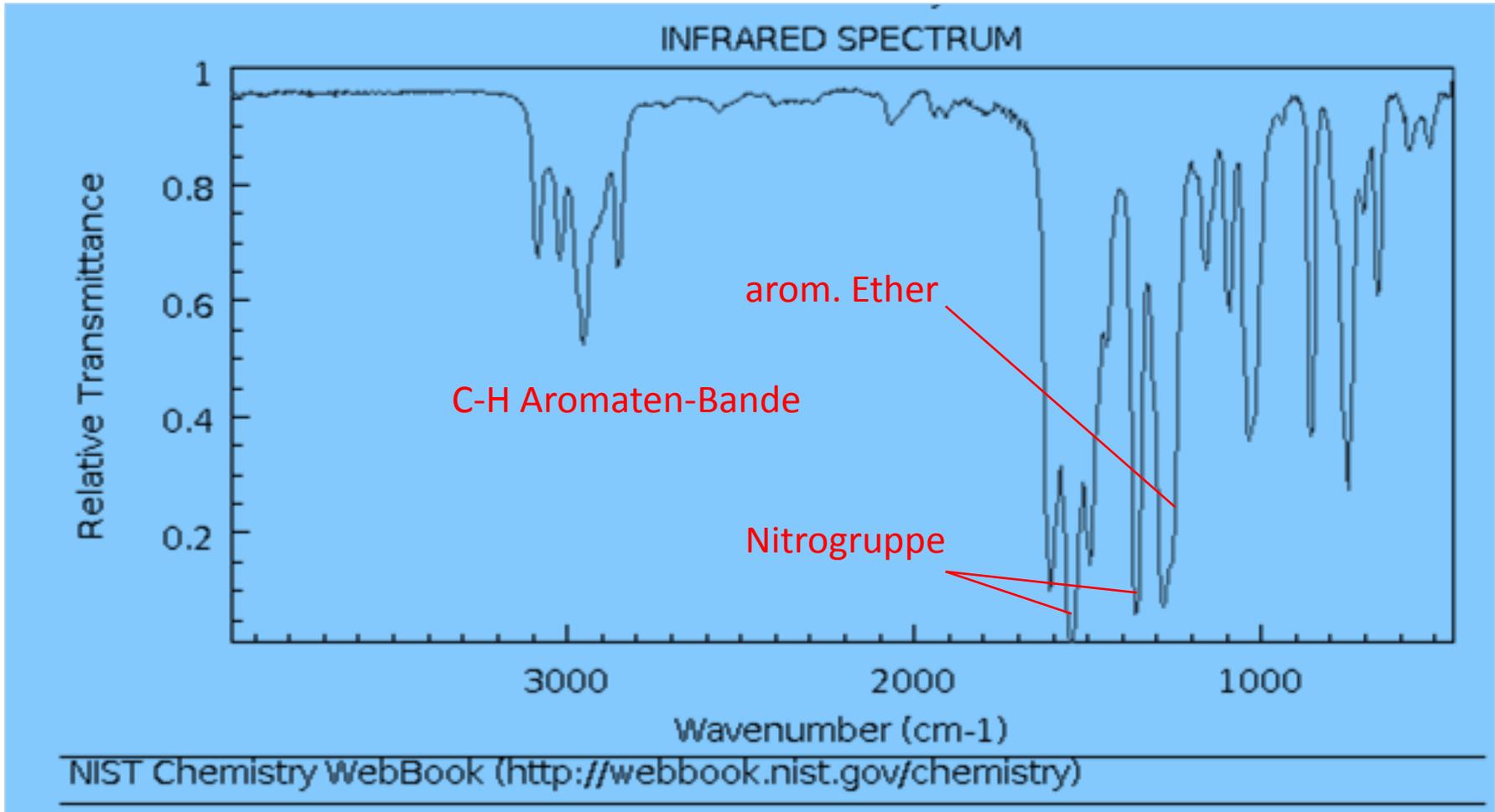
Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1 / \lambda$



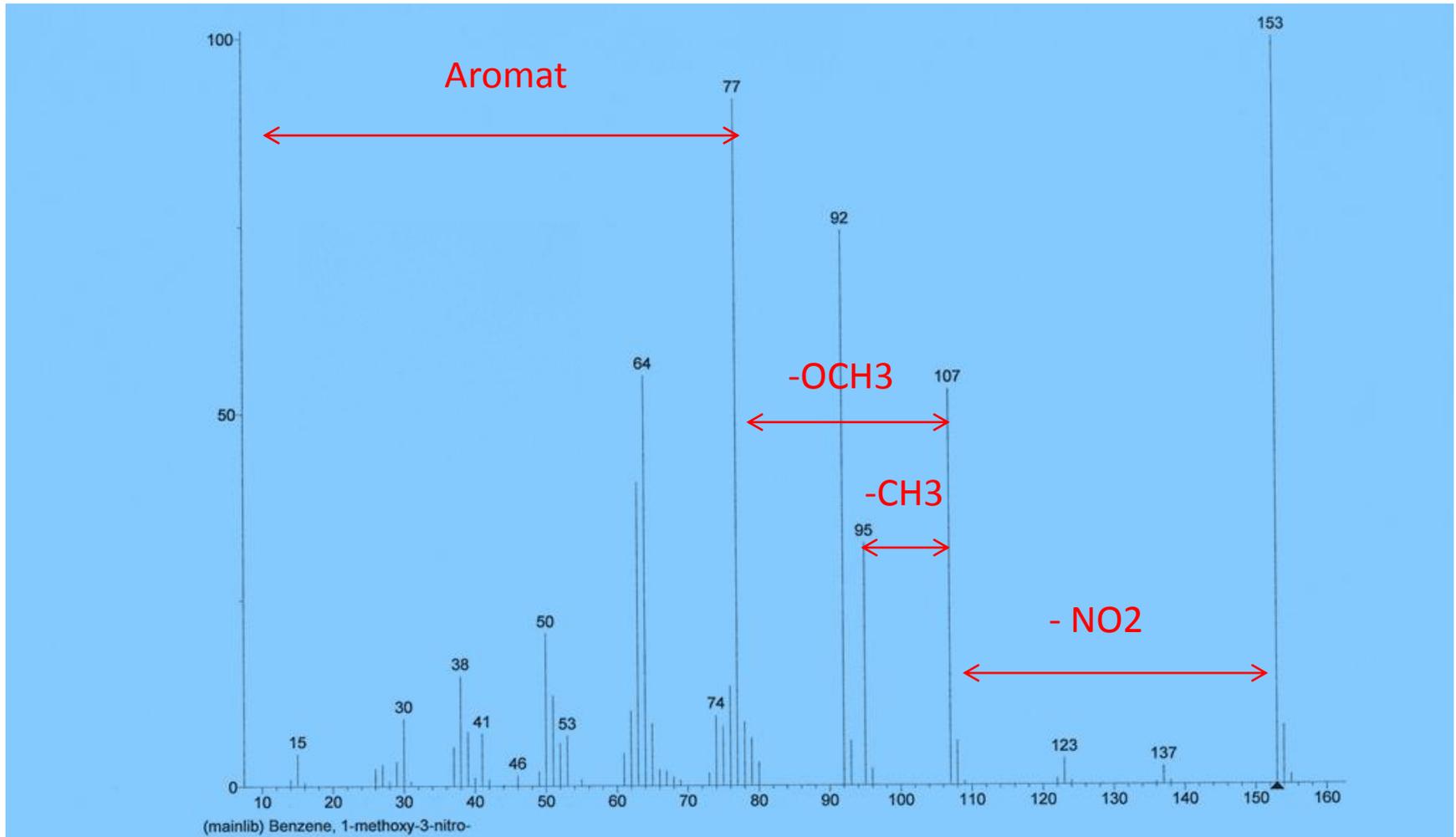
Lichtabsorption im sichtbaren Bereich führt zu farbigen Substanzen



UV-Spektrum mit charakteristischen Absorptionsbanden



IR-Spektrum mit charakteristischen Absorbptionsbanden

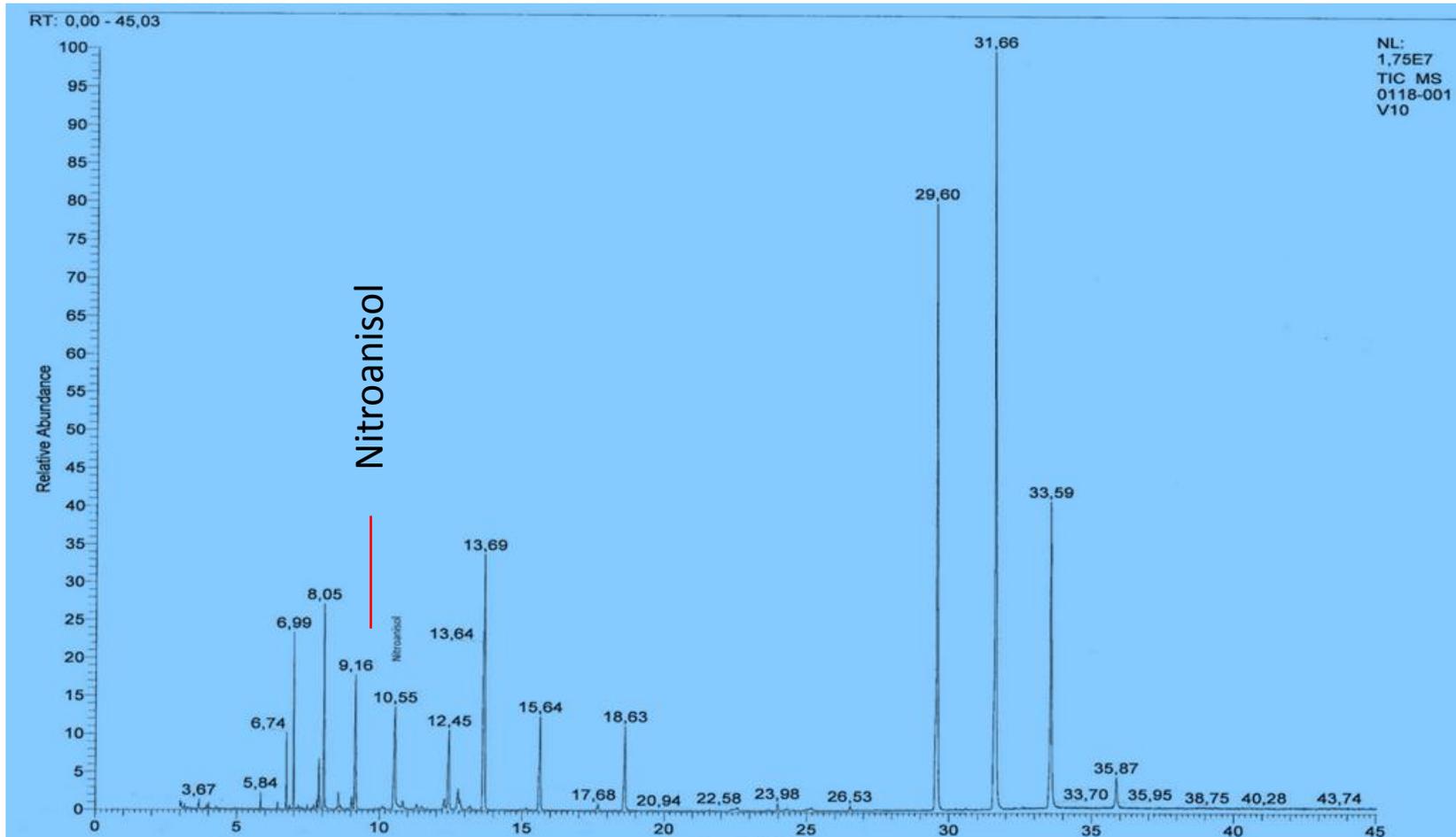


Massenspektrum mit charakteristischen Fragmentationen



Chemieunfall Hoechst AG 1993

Chemieunfall Hoechst 1993

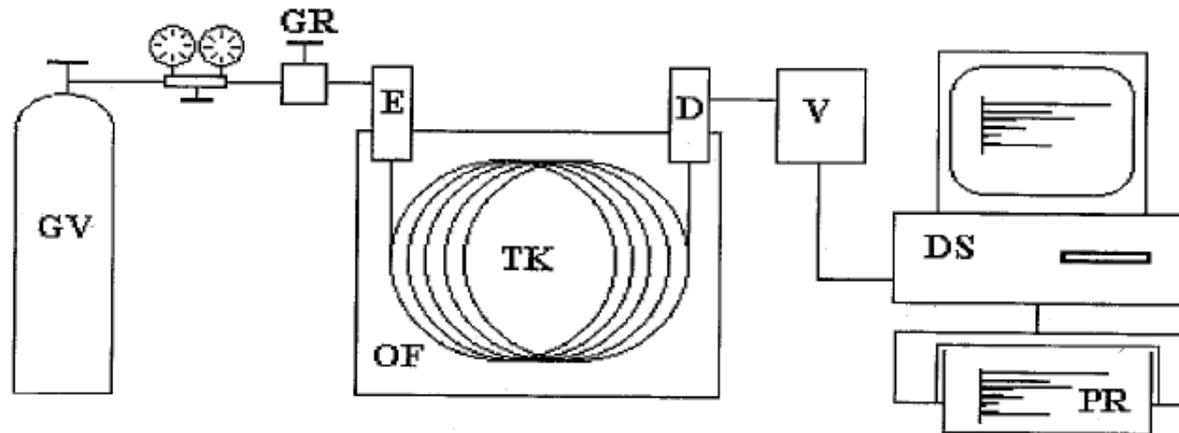


Totalionenstromchromatogramm der ausgetretenen Reaktionsmischung

Systemdarstellung eines Gaschromatographen

Prof. Dr. Harald Weber
FB 01 Chemie
FHN Instrumentelle Analytik

Lack- und Kunststoffchemische Analytik



- GV Gasversorgung durch Druckgasflasche
- GR Gasregelung: Druckregler, Strömungsregler
- E Einlaßteil: Injektor, Gasprobengeber etc.
- TK Kapillarsäule oder gepackte Säule
- OF Ofen
- D Detektor
- V Verstärker
- DS Datensystem
- PR Printer/Plotter

Der Gaschromatographie mit gekoppeltem Massenspektrometer kommt zur Identifizierung von Multikomponentenmischungen eine ganz besondere Bedeutung zu!

- Definierte Ionisierungsbedingungen führen auf allen Geräten zu vergleichbaren Massenspektren.
- Der digitaler Abgleich mit Datenbanken erlaubt einen schnellen Spektrenvergleich. Die NIST Spektrenbibliothek enthält z.Z. 200.000 Einträge.

Nachteile:

- Viele Substanzen haben nahezu gleiche Massenspektren.
- Polare, sich bei der Verdampfung zersetzende Substanzen können nicht untersucht werden!

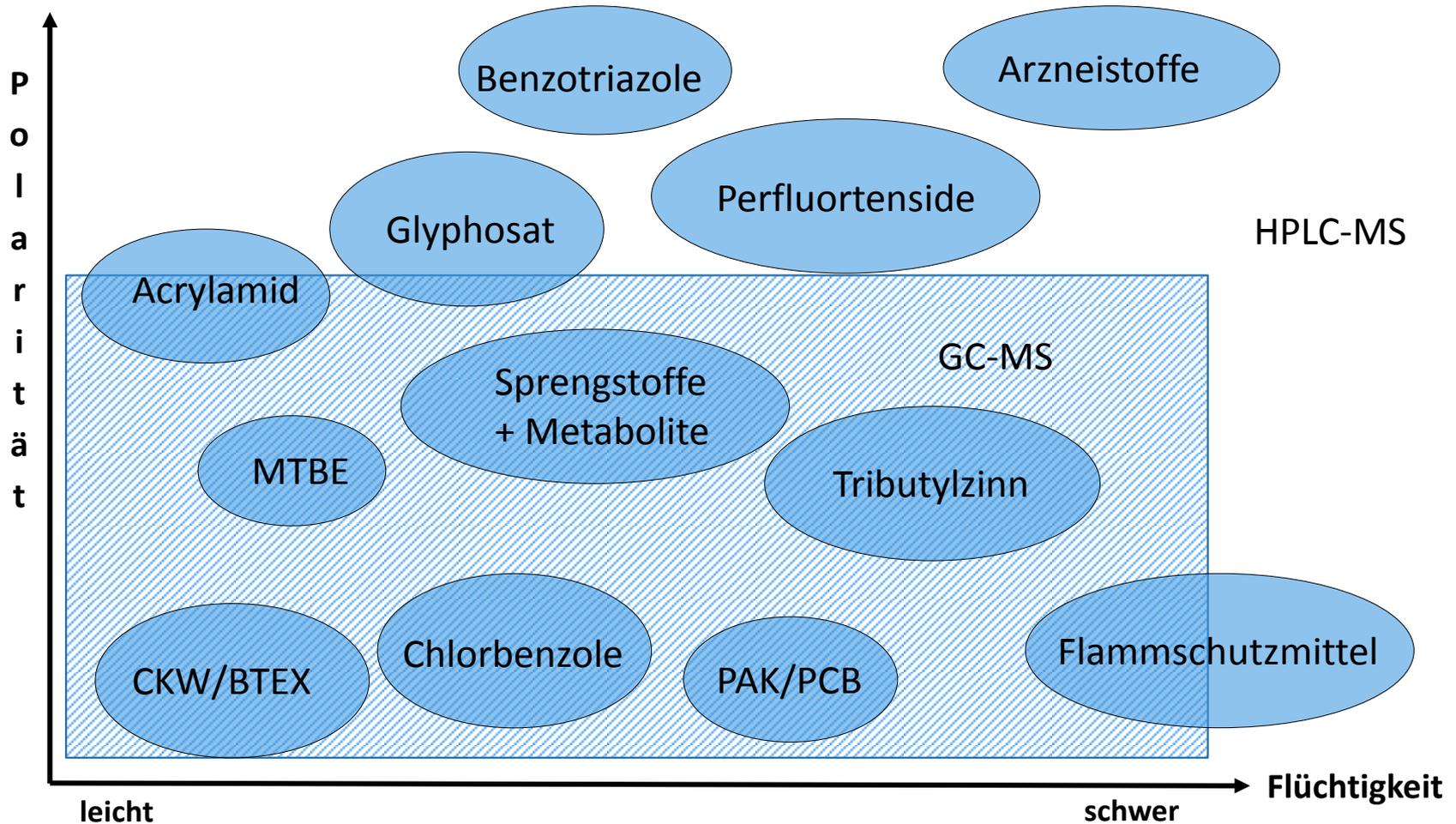
Die Flüssigchromatographie mit gekoppeltem Massenspektrometer (HPLC/MS) erlaubt die Trennung und den Nachweis großer, polarer Moleküle.

- Viele gaschromatographisch nicht untersuchbare Substanzen können getrennt und sehr empfindlich nachgewiesen werden.
- Die Molekülmasse kann meist ermittelt werden. Hochauflösende Geräte ermöglichen sogar die Bestimmung der Summenformel.

Nachteile:

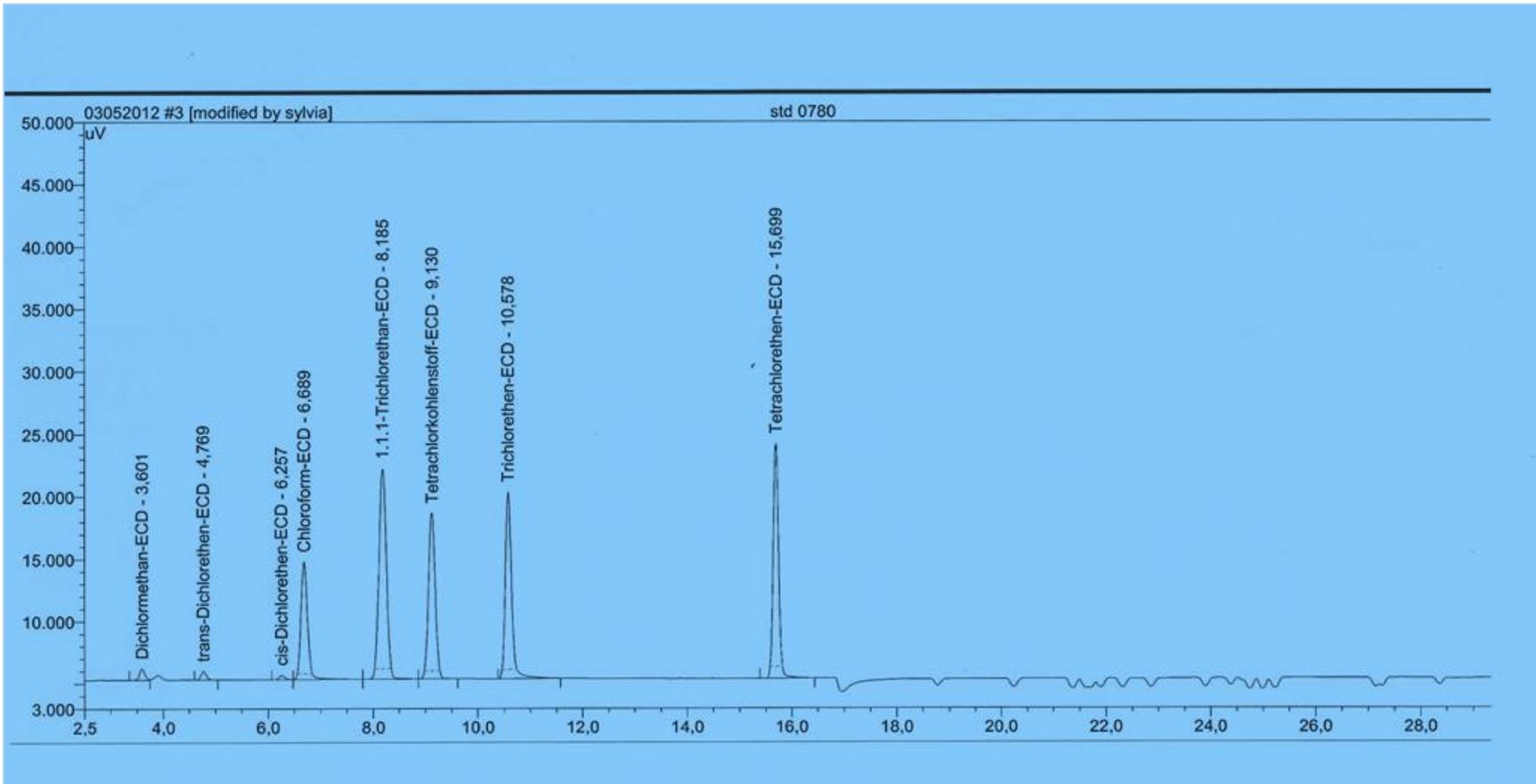
- Man erhält nur wenig fragmentierte Massenspektren mit wenig Informationsinhalt.
- Unterschiedliche Gerätetypen liefern unterschiedliche Spektren. Eine universelle Datenbank kann bis heute nicht erstellt werden.

Arbeitsbereiche der GC-MS- und HPLC-MS-Analytik



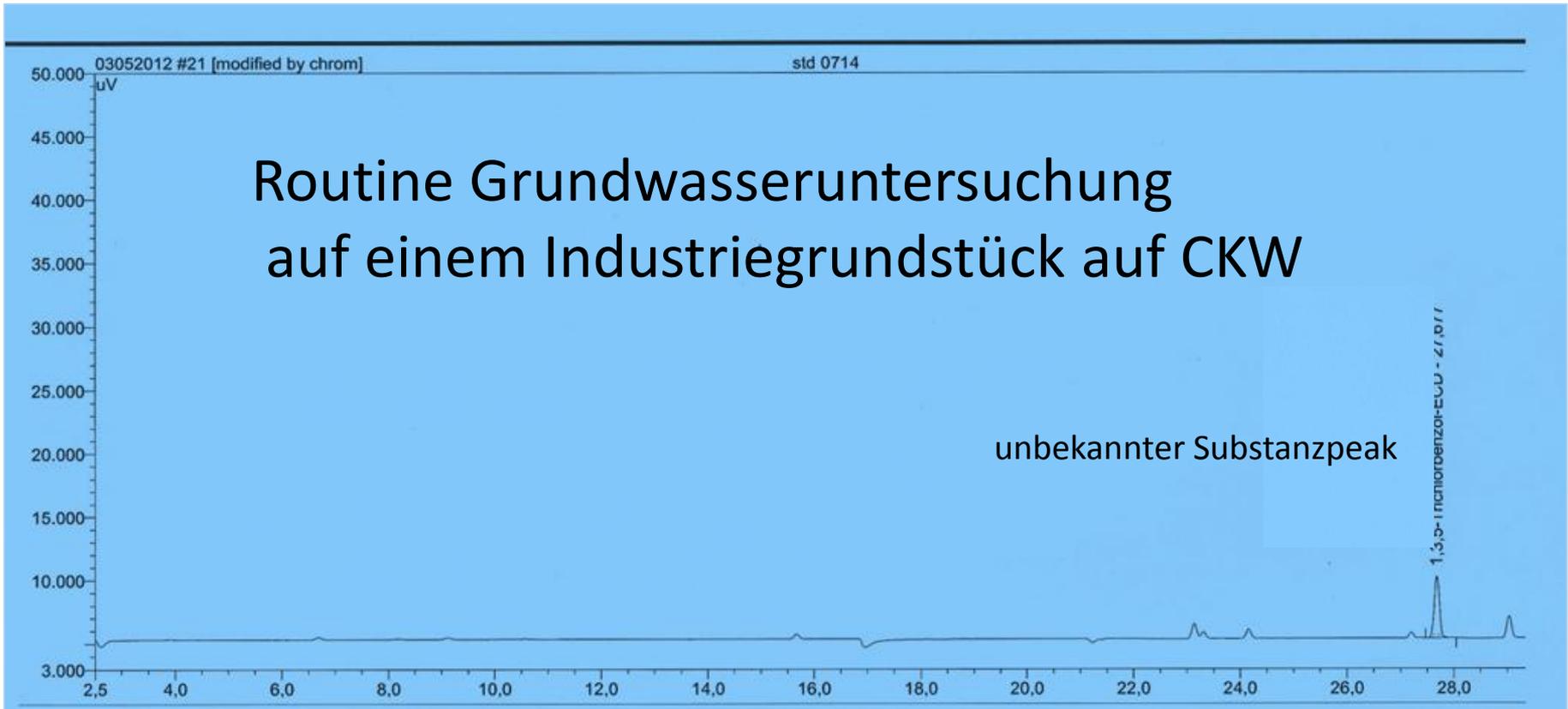
An welcher Stelle bemerkt ein Labor, ob eine Bodenverunreinigung mit unbekanntem Substanzen vorliegt?

- Organoleptische Auffälligkeiten, z.B. ein auffälliger Geruch oder Farbe ohne einen erklärenden Substanznachweis
- Erhöhte Gehalte an organischem Kohlenstoff, Stickstoff oder Halogenverbindungen (EOX / AOX) ohne Nachweis der zugehörigen Einzelsubstanzen oder Substanzgruppen
- Ungewöhnliche Eigenschaften des wässrigen Eluats (pH, elektr. Lf, Farbe, Geruch, DOC, AOX)
- **Unbekannte Signale bei gas- und flüssigchromatographischen Untersuchungen.**

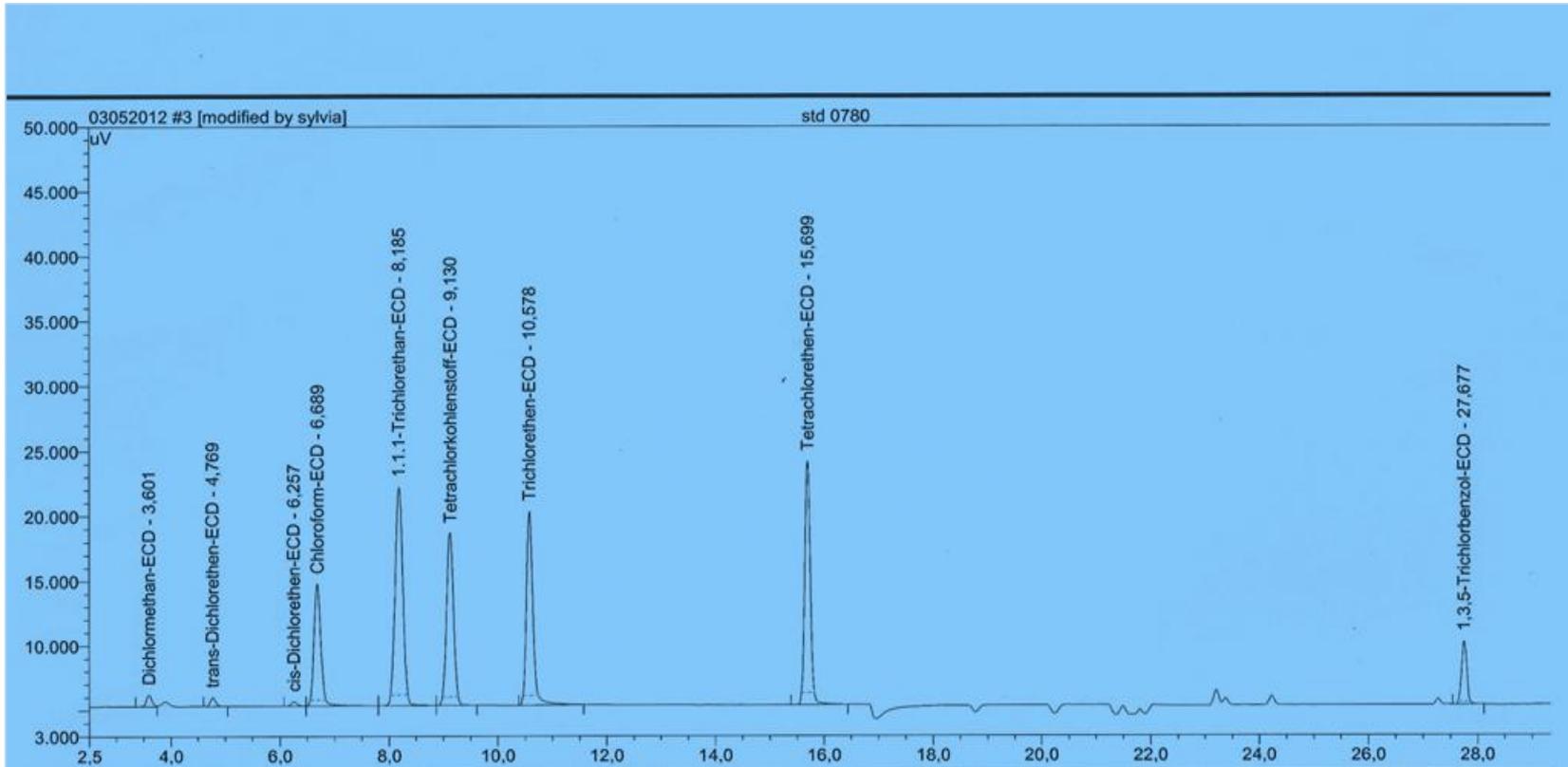


CKW-Standardchromatogramm: nach 16 min eluiert als letzte Substanz Tetrachlorethen

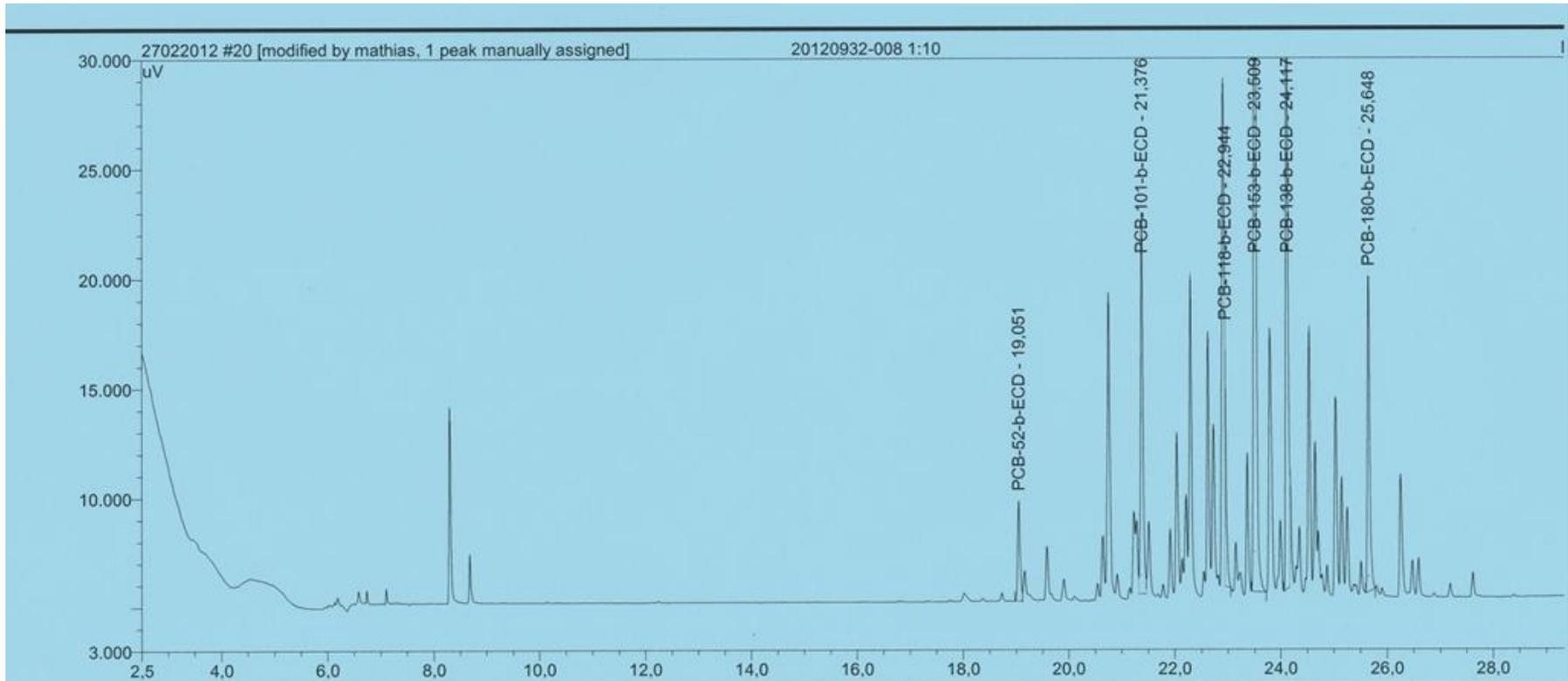
Routine Grundwasseruntersuchung auf einem Industriegrundstück auf CKW



Das Chromatogramm enthält ein zunächst unbekanntes Peaksignal bei ca. 28 min. Bei der automatischen Peakauswertung würde dieses Signal nicht weiter berücksichtigt.



Das unbekannte Peaksignal wird als 1,3,5-Trichlorbenzol identifiziert. Aufgrund der Historie war nicht mit Chlorbenzolen zu rechnen.



Weitere Untersuchungen im Umfeld führen zur Eintragstelle von Trafo-Öl (Askarele – Mischungen aus PCB und Chlorbenzolen).

Schwierigkeitsgrad der Identifizierung unbekannter organischer Substanzen

Polarität:

unpolar



polar

Mengen:

[g]-Bereich



[mg]/[µg]-Bereich

Substanzanzahl:

gering



hoch

Analytisches know-how:

hoch



gering

Zusammenfassung

- Wo können unbekannte Substanzen in der Umwelt auftreten?
- Identifizierungsmöglichkeiten organischer Substanzen mit Standardgeräten
- Probleme bei der Substanzaufklärung
- Auffinden unbekannter Substanzen in der Routineanalytik



Wir wissen zwar nicht, was es ist, aber es besteht keine gesundheitliche Gefahr!



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Chemisch Analytisches Laboratorium Darmstadt
Röntgenstraße 82
64291 Darmstadt

E-Mail: Walter.hempe@cal-darmstadt.de

Tel.: +49 6151 13633-14

Fax: +49 6151 374064

© Copyright 2012

Das Urheberrecht liegt beim Autor. Dieser Vortrag ist für den persönlichen Gebrauch der Teilnehmer eines Seminars oder einer Präsentation des Autors bestimmt. Die Verbreitung des Handouts innerhalb ihrer eigenen Organisation ist bis auf weiteres erlaubt. Die Verbreitung oder Speicherung des Dokuments in einem digitalen Medium oder im Internet ist aus dem Grund nicht erlaubt, da Dritte Urheberrechte an den in der Präsentation enthaltenen Bildern besitzen. Jegliche Übernahme von z. B. hier aufgenommenen Argumentationen und gezeigtem Zahlenmaterial in eigene Präsentationen, benötigen die Zustimmung des Autors.