

5.1.4 Bestimmung von Chlorwasserstoff

5.1.4.1 Einführung

Chlorwasserstoffgas wirkt stark reizend bis ätzend auf die Haut, insbesondere auf die Augen und die oberen Atemwege.

Natürliche Emissionen von Chlorwasserstoff sind bei Vulkanausbrüchen zu beobachten. Die überwiegende Menge an HCl wird jedoch durch Niederschläge aus den Eruptionswolken schnell wieder zur Erdoberfläche zurückgebracht. Andere natürliche Chlorwasserstoff-Emissionen treten in Küstenregionen aufgrund der Bildung von Meersalzpartikeln durch brechende Wellen auf. Hierbei wird Chlorwasserstoff durch die Aufnahme von Schwefelsäure und Salpetersäure durch Meersalz-Aerosole freigesetzt. Durch die gute Wasserlöslichkeit von Chlorwasserstoff wird es schnell wieder aus der Atmosphäre entfernt. Der chemische Einfluß von HCl beschränkt sich daher auf die unteren 1 bis 2 km der Troposphäre in der Nähe ihrer Quellen.

Anthropogene Emissionen von Chlorwasserstoffen werden durch verschiedenartige Vorgänge (Müllverbrennungs-, Klärschlammverbrennungsanlage, Feuerverzinkung) verursacht.

Chlorwasserstoff reagiert z.T. sehr heftig mit Alkali-, Erdalkali- und Leichtmetallen, Ozon, starken Basen, Phosphor und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Außerdem werden viele Metalle korrodiert.

Der Verein Deutscher Ingenieure legte in der VDI-Richtlinie 2310 folgenden Mittelwert für Chlorwasserstoff für die Maximale Immissions-Konzentration (MIK-Wert) fest:

über 24 Stunden $0,8 \text{ mg/m}^3$

Die Maximale Arbeitsplatz-Konzentration (MAK-Wert) für Chlorwasserstoff beträgt derzeit 1 mg/m^3 .

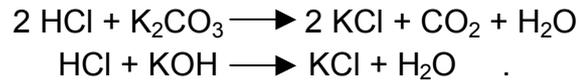
5.1.4.2 Bekannte Analysen-Methoden

Die Bestimmung von Chlorwasserstoff in der Umgebungsluft kann durch folgende Meßverfahren durchgeführt werden:

1. Filtersorptionsverfahren

A: Sorption an basisch beschichteten Filtern [87]

Bei diesem Meßverfahren werden Zellulosefilter mit einer wäßrigen Lösung aus Kaliumhydroxid oder Kaliumcarbonat getränkt und anschließend getrocknet. Die Ansammlung des Chlorwasserstoffes auf der Filteroberfläche erfolgt durch chemische Reaktion mit dem alkalischen Imprägnierungsmittel:



Die auf den Filtern sorbierten Anionen werden nach der Probenahme in Wasser eluiert. Zur quantitativen Analyse werden ionenselektive Elektroden, die coulometrische Titration und die Ionenchromatographie eingesetzt.

B: Sorption an Nylon-Filtern [88]

Bei dieser Methode nutzt man die basischen Eigenschaften der N-Gruppen, die in der Struktur des Nylons vorhanden sind. Die Sorption von Chlorwasserstoff kann auf zwei Arten erfolgen:

- HCl wird im Wasserfilm absorbiert, der durch Kondensation aus der Luftfeuchtigkeit auf der Filteroberfläche entstehen kann.
- HCl vollzieht eine Säure/Base-Reaktion direkt mit der basischen N-Gruppe des Nylons.

Das Chlorid wird nun mit einer Natriumcarbonat-Lösung von dem Nylon-Filter eluiert und quantitativ gemessen.

2. Diffusionsverfahren [89]

Als Diffusionssammler kommen Sorptionsrohre aus Quarzglas zum Einsatz. Die Wand, die eine Senke für HCl-Moleküle darstellt, wird mit einem Sorptionsmittel (Kieselgel-Suspension, Kaliumhydroxid-, Tetrabutylhydroxid-, oder Natriumfluorid-Lösung) imprägniert. Bei diesem Meßverfahren wird gasförmiger Chlorwasserstoff getrennt von Aerosolen aufgrund der größeren Diffusionsgeschwindigkeiten des Gases erfaßt. Die Quantifizierung des sorbierten Chlorwasserstoffes kann wie folgt durchgeführt werden:

- Desorption mit wäßrigen Lösungen und nachfolgender Konzentrationsbestimmung mit der ionenselektiven Elektrode.
- Thermische Desorption von HCl zur Derivatisierung beispielsweise mit Cyclohexenoxid zu 2-Chlorocyclohexanol und nachfolgender gaschromatographischer Trennung mit einem elektrolytischen Leitfähigkeitsdetektor.

3. Absorptionsverfahren in Waschflaschen [90]

Als Absorptionslösung wird Natriumcarbonat-Lösung eingesetzt. Die Sorption in Glaswaschflaschen ist nicht geeignet, da Kontaminationseffekte von Chlorid am Glas beobachtet wurden, die ein ständig wiederkehrendes Auskochen der Glasgefäße mit Salpetersäure bedingten. In diesem Fall sollte man Waschflaschenunterteile aus Hart-Polyethylen verwenden.

Als Analysenmethode zur Quantifizierung der bei der Absorption gebildeten Anionen wird die Ionenchromatographie eingesetzt.

5.1.4.3 Prinzip der Chromatomembran-Methode

1. Erzeugung eines Chlorwasserstoff-haltigen Gasgemisches:

Für die Erzeugung des Chlorwasserstoff-haltigen Gasgemisches wurde wie für die Herstellung des Schwefeldioxid-Gasgemisches Umgebungsluft gereinigt, indem sie durch einen mit Aktivkohle gefüllten Schlauch geleitet wurde. Anschließend wurde sie über Salzsäure gepumpt, die sich in einer 50-ml-Steilhalsflasche befand (siehe Abb. 5-9 auf Seite 75). Diese Salzsäure gab nun in geringen Mengen Chlorwasserstoff in die Gasphase ab:



Anmerkung: Während des gesamten Meßtages wurde fortdauernd Umgebungsluft durch den Schlauch mit der Aktivkohle und über die Salzsäure gepumpt. Aus diesem Grund wird bei dieser Reaktion kein Gleichgewicht mit der Gasphase erreicht.

2. Quantitative Bestimmung

Als Absorptionseinheit wurde die "3-Loch"-CM-Zelle verwendet (Aufbau siehe Abschnitt 4.5.2 auf Seite 27), die mit tridestilliertem Wasser gefüllt wurde. Chlorwasserstoffgas löst sich außerordentlich gut in Wasser. 100 Volumenanteile bzw. 100 Massenanteile Wasser lösen bei 0 °C etwa 50 700 Volumenanteile bzw. 83 Massenanteile Chlorwasserstoffgas bei normalem Atmosphärendruck [91].

Die Absorptionslösung aus der "3-Loch"-CM-Zelle wurde durch einen IC mit einer Anionensäule und einem Leitfähigkeitsdetektor geleitet. Im Falle, daß sich andere Gase in der Absorptionslösung lösen, kann die Chlorid-Konzentration anhand der Retentionszeit eindeutig identifiziert werden und so auf die Chlorwasserstoffgas-Konzentration bezogen werden.

Der Aufbau für die Bestimmung von Chlorwasserstoff ist identisch mit dem für die Bestimmung von Schwefeldioxid und in Abb. 5-10 auf Seite 76 dargestellt.

5.1.4.4 Versuchsdurchführung

Der Versuchsablauf erfolgte auf die gleiche Weise, wie im Abschnitt 5.1.2.4 auf Seite 77 für die Bestimmung von Schwefeldioxid dargestellt wurde.

5.1.4.5 Ergebnis und Auswertung

Die Meßwerte in Form der Chlorid-Massenkonzentrationen in der Absorptionslösung wurden unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen. Dabei wurde untersucht, wie sich die Meßwerte bei der Variation der Gasflußrate und der Anreicherungszeit verhalten.

1. Variation der Anreicherungszeit

Die gereinigte Umgebungsluft wurde mit einer Gasflußrate von $\dot{V} = 25 \text{ ml/min}$ über eine Salzsäure ($c = 6 \text{ mol/l}$) geleitet. Dies wurde bei unterschiedlichen Anreicherungszeiten durchgeführt.

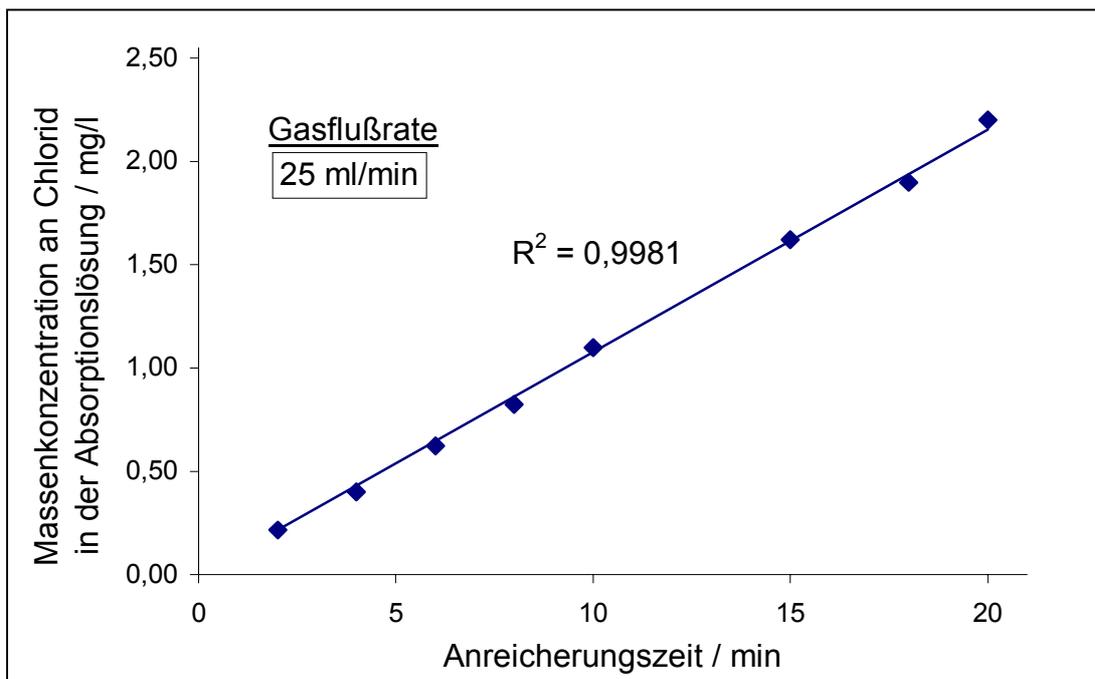


Abb. 5-20. Abhängigkeit der Chlorid-Massenkonzentration in der Absorptionslösung von der Anreicherungszeit des Chlorwasserstoff-haltigen Gasgemisches.

Die Meßwerte in der Abb. 5-20 zeigen eine lineare Abhängigkeit zwischen der Chlorid-Massenkonzentration in der Absorptionslösung nach der Gas-Flüssig-Extraktion und der Anreicherungszeit.

Die Berechnung des Meßbereiches wird auf die gleiche Weise durchgeführt, wie sie auf Seite 90 beschrieben wurde. Er lag im nmol/l-Bereich.

2. Variation der Gasflußrate

Die gereinigte Umgebungsluft wurde 3 min über eine Salzsäure ($c = 6 \text{ mol/l}$) geleitet. Dies wurde bei unterschiedlichen Gasflußraten durchgeführt.

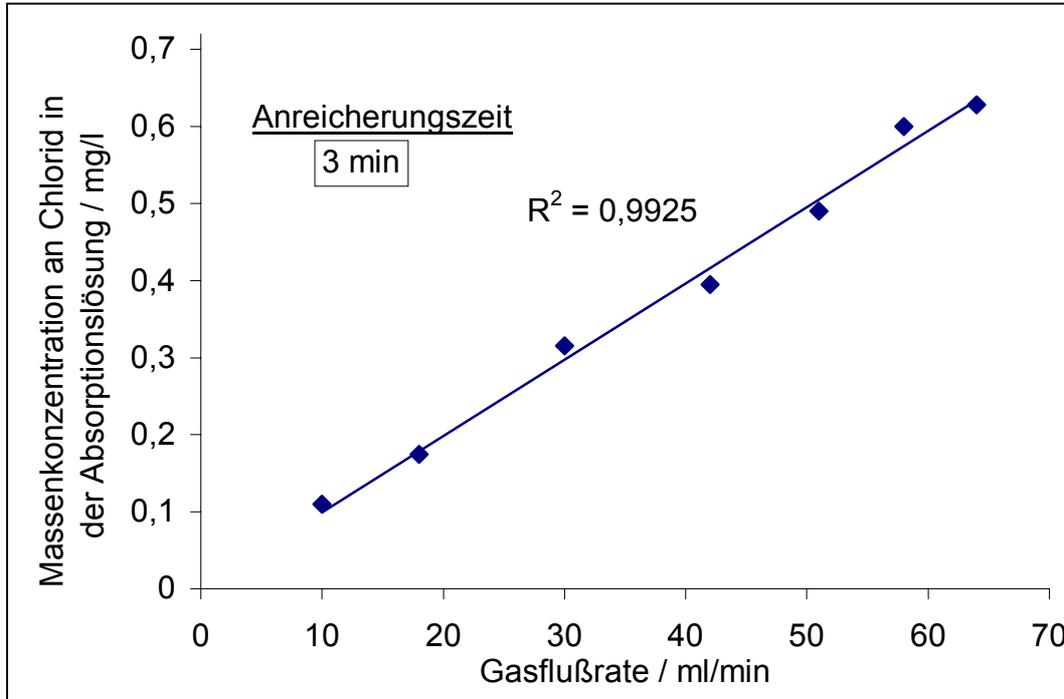


Abb. 5-21. Abhängigkeit der Chlorid-Massenkonzentration in der Absorptionslösung von der Gasflußrate des Chlorwasserstoff-haltigen Gasgemisches.

Wie bei der Abhängigkeit zwischen der Chlorid-Massenkonzentration und der Anreicherungszeit erhält man auch bei der Variation der Gasflußrate eine lineare Beziehung zur Chlorid-Massenkonzentration in der Absorptionslösung.

3. Schlußbetrachtung

Die erzielten Meßwerte für die Variation der Gasflußrate und der Variation der Anreicherungszeit zeigen zum einen die Konstanz der Chlorwasserstoff-Konzentration in dem hergestellten Chlorwasserstoff-haltigen Gasgemisch. Zum anderen wurde bewiesen, daß diese Methode zur quantitativen Bestimmung von Chlorwasserstoff geeignet ist. Wie die Messungen zeigen, lassen sich Chlorwasserstoff-Konzentrationen im nmol/l-Bereich erfassen.