

5 Experimenteller Teil I – Absorption und Anreicherung schwermetallhaltiger Gase

5.1 Absorption und Anreicherung von Schwermetallen in Lösung am Beispiel von Quecksilber

Bei der Bewertung von Luftkontamination durch toxisches Quecksilber muss beachtet werden, dass Quecksilber in der Luft hauptsächlich gasförmig vorkommt¹. Es kann aber auch in der Staubphase sowie in Tröpfchen gefunden werden. Das Gasgemisch wird unter Druck in mehrere hintereinander geschaltete Absorber mit den entsprechenden Absorptionslösungen geleitet.

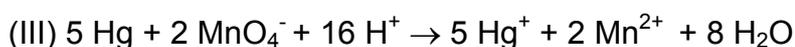
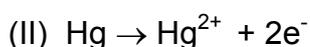
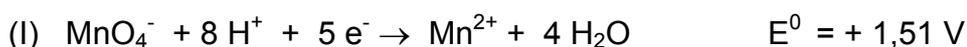
Das Quecksilber wird in der Lösung oxidiert. Es geht dabei in den zweiwertigen Zustand über und verbleibt als Ion in Lösung.

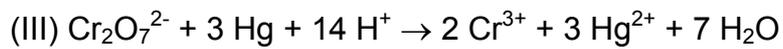
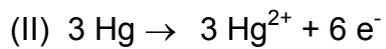
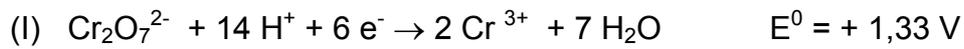
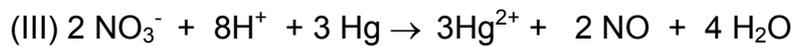
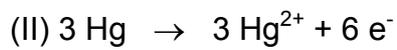
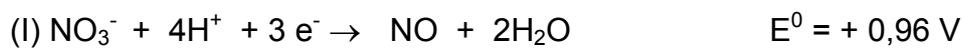
Um Quecksilber aus seinem elementaren Zustand in die Oxidationsstufe + II zu überführen, müssen entsprechend der elektrochemischen Spannungsreihe solche Oxidationsmittel verwendet werden, deren Normalpotential höher ist als +0,854.



5.1.1 Geeignete Oxidationsmittel und ihre Normalpotentiale

5.1.1.1 Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung



5.1.1.2 Kaliumdichromat in salpetersaurer Lösung**5.1.1.3 Salpetersäure**

5.2 Durchführung der Messung

Die Erfassung des Quecksilberanteils der mit Quecksilberdampf kontaminierten Luft erfolgt entsprechend den Bestimmungen aus den Normen zur Erfassung des gasphasigen Quecksilberanteils durch Absorption in Lösung, wie sie im VDI/DIN-Handbuch zur Reinhaltung der Luft, Band 5, aufgeführt werden.

In der DIN-Norm E DIN 51865-2, wird u.a. die Bestimmung des Quecksilbergehaltes durch quantitative Absorption von Quecksilber in Salpetersäure oder schwefelsaurer KMnO_4 -Lsg. beschrieben.

Im Europäischen Norm-Entwurf pr13211 wird ebenfalls die schwefelsaure Kaliumpermanganat-Lösung aufgeführt und als weitere Möglichkeit eine salpetersaure Kaliumdichromat-Lösung.

5.2.1 Apparativer Aufbau zur Absorption von Quecksilberdampf mittels Waschflaschen

Die DIN-Vorschriften legen fest, dass für eine effiziente Absorption zwei Absorber hintereinander installiert werden müssen. Entsprechend dem Europäischen Norm-Entwurf pr 13211 werden die Waschflaschen mit je 30 ml Absorptionslösung gefüllt. Um eine hohe Durchflussrate des Gases zu ermöglichen, wird hinter den Absorbern eine Vakuumpumpe angebracht.

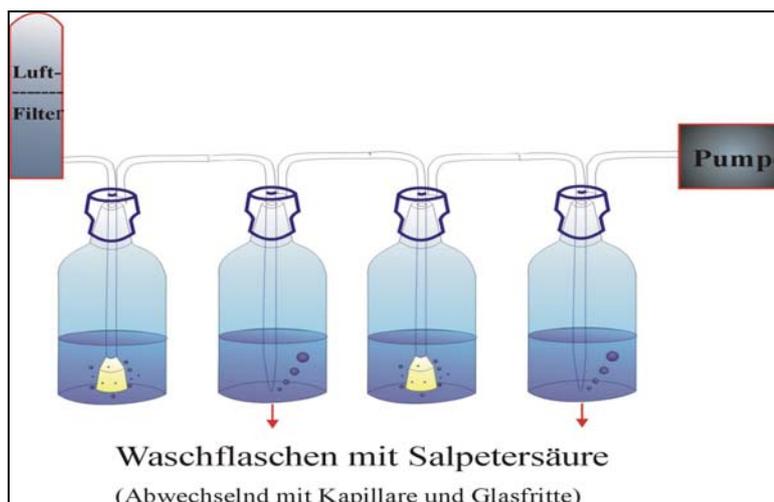


Abb. 5-1: Absorption von Gas in Waschflaschen

Damit kein Quecksilberdampf in die Pumpe und anschließend in die Abluft gelangt, werden vier Waschflaschen hintereinander geschaltet. Sie werden abwechselnd mit Kapillaren und Glasfritten versehen, so dass der Dampf

möglichst langsam und restlos aufgenommen wird. Die PTFE-Schlauchverbindungen werden so kurz wie möglich gehalten, um das Risiko von unerwünschter Adsorption an den Innenwänden der Schläuche zu verringern.

Die Waschflaschen bestehen aus Borosilikat-Glas. Damit wird möglichen Diffusionseffekten, sowohl von der Umgebung in die Probe, als auch in umkehrter Richtung vorgebeugt.

Das Gas wird vorerst durch einen Aktivkohle-Filter geleitet, um Staubteilchen und Aerosole aufzufangen. Die Gasdurchflussrate wird ständig mit einem Strömungsmesser überwacht.

5.2.1.1 Absorptions-Experimente

Zuerst wird geprüft, ob die Apparatur dicht ist. Durch Aufpinseln einer Seifenlösung auf die Verbindungsstellen der Apparatur, können auch kleinste Öffnungen erkannt und beseitigt werden.

Die Waschflaschen werden wie oben beschrieben mit jeweils 30 ml der Absorptionslösung gefüllt. Die Menge an Absorptionslösung reicht einerseits aus, um die Glasfritte zu bedecken, während andererseits das Überlaufen der Absorptionslösung in die nachgeschaltete Waschflasche bei höheren Flussraten verhindert wird.

Die Gasprobe wird mittels einer gasdichten 100 ml Spritze einem Gefäß entnommen, in dem sich eine gesättigte Quecksilberdampf-Atmosphäre eingestellt hat. Die Spritze wird durch ein Septum in das Probengefäß eingeführt und aufgezogen. Anschließend wird die Probe durch ein Septum in die Absorptionsapparatur injiziert. Dieser Vorgang wird zehn mal wiederholt, so dass insgesamt ein Liter gesättigter Quecksilberdampf in die Absorptionslösung gelangt.

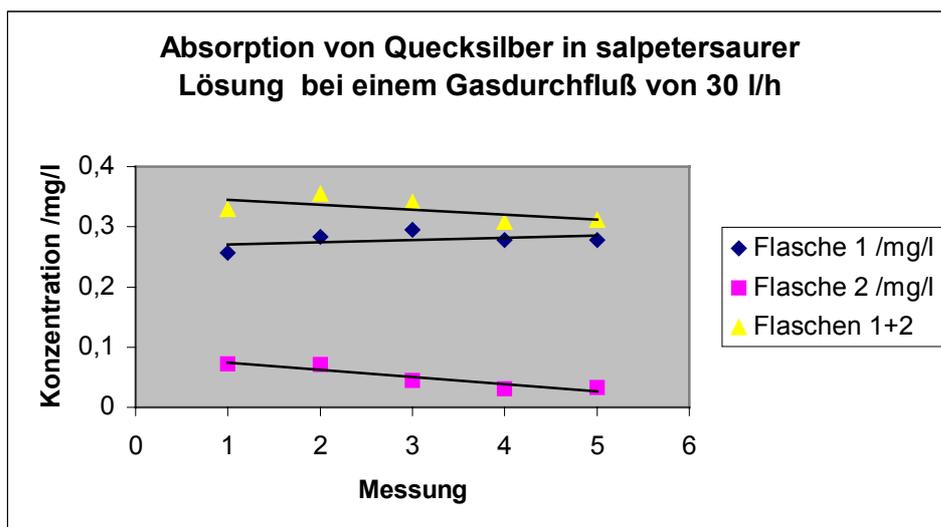
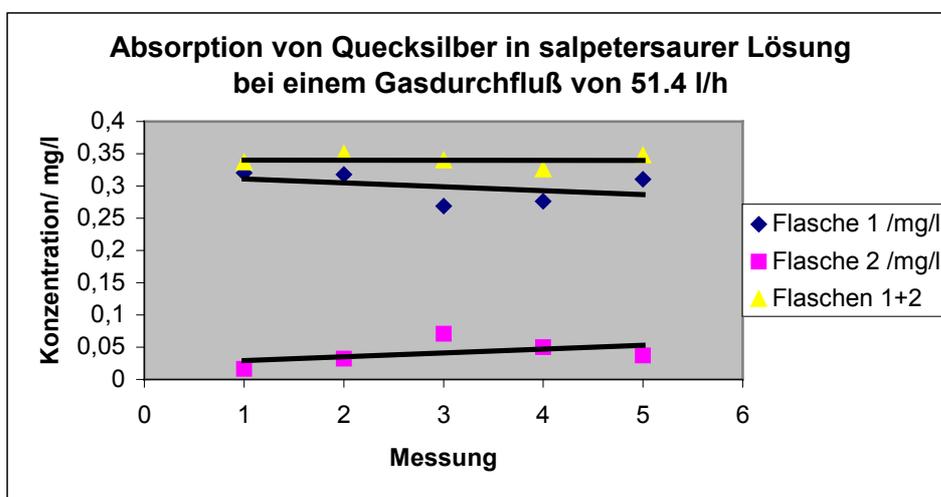
Gesättigter Quecksilberdampf enthält $13,19 \text{ ng/cm}^3$ Quecksilber ($20 \text{ }^\circ\text{C}$ und 1 bar). Es befinden sich also in 1000 ml gesättigtem Quecksilberdampf $0,01319 \text{ mg}$ elementares Quecksilber. Bei einer Füllmenge von 30 ml Absorptionslösung pro Flasche, können bei vollständiger Absorption maximal :

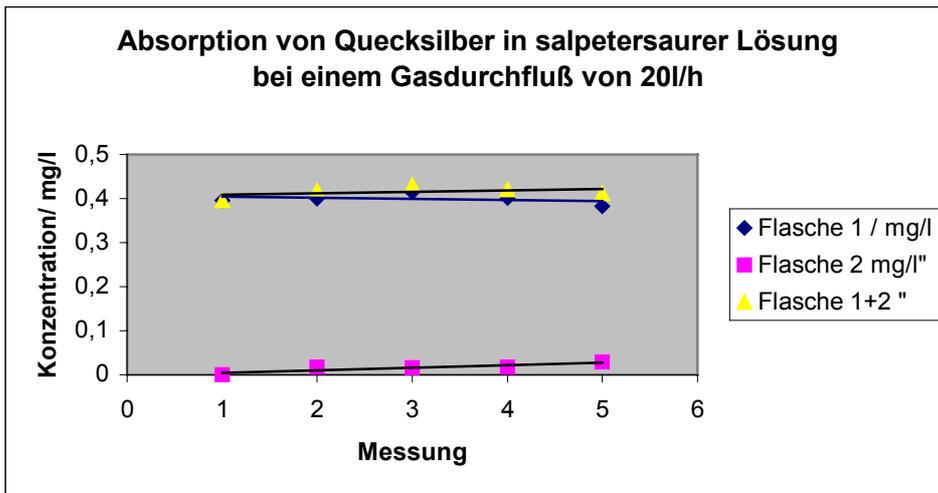
$0,01319 \text{ mg}/0,03 \text{ l} = 0,439666 \text{ mg/l} \rightarrow 0,44 \text{ ppm}$ Quecksilber detektiert werden.

Die Absorptions-Experimente finden in unterschiedlichen Lösungen bei unterschiedlichen Gasdurchflussraten statt, und zwar bei 20; 30 und $51,4 \text{ l/h}$. Ist die Gasdurchflussrate höher als $51,4 \text{ l/h}$, wird die Absorptionslösung verspritzt und

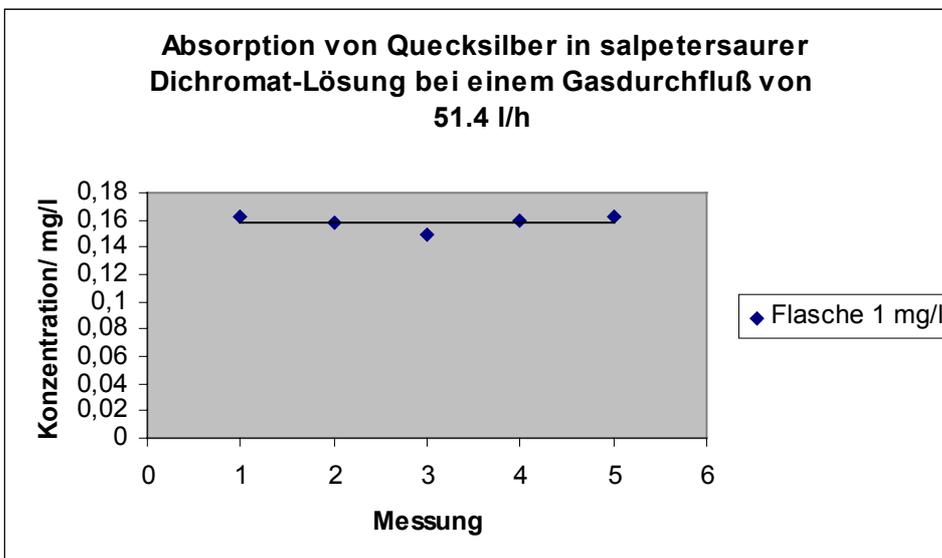
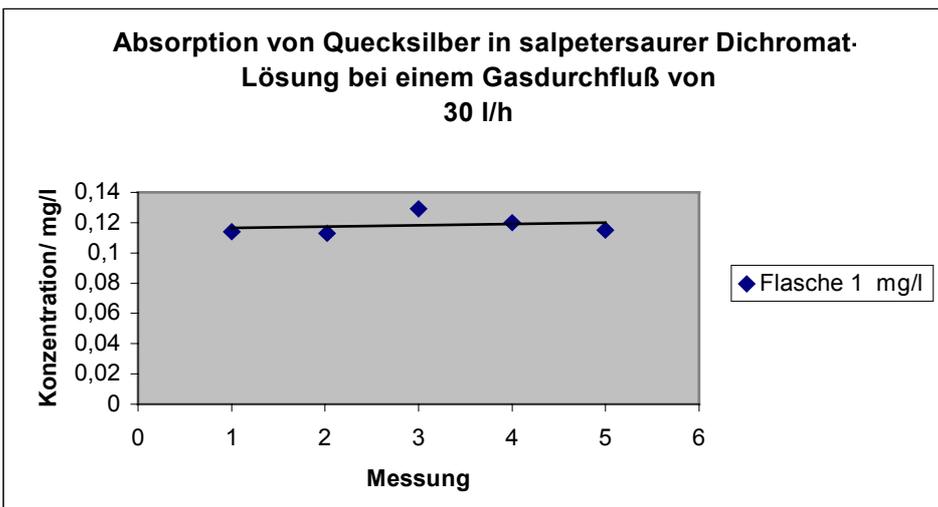
setzt sich an den Innenwänden der Waschflasche ab. Bei kleineren Durchflussraten als 20 l/h gelangt das Gas nicht mehr durch die Glasfritte in die Lösung. Der Vergleich der aufgenommenen Quecksilbermenge in der jeweiligen Lösung gibt Auskunft über die optimalen Bedingungen für die Absorption von Quecksilberdampf in Waschflaschen hinsichtlich der Auswahl der Absorptionslösung und der Einstellung einer definierten Gasdurchflussrate.

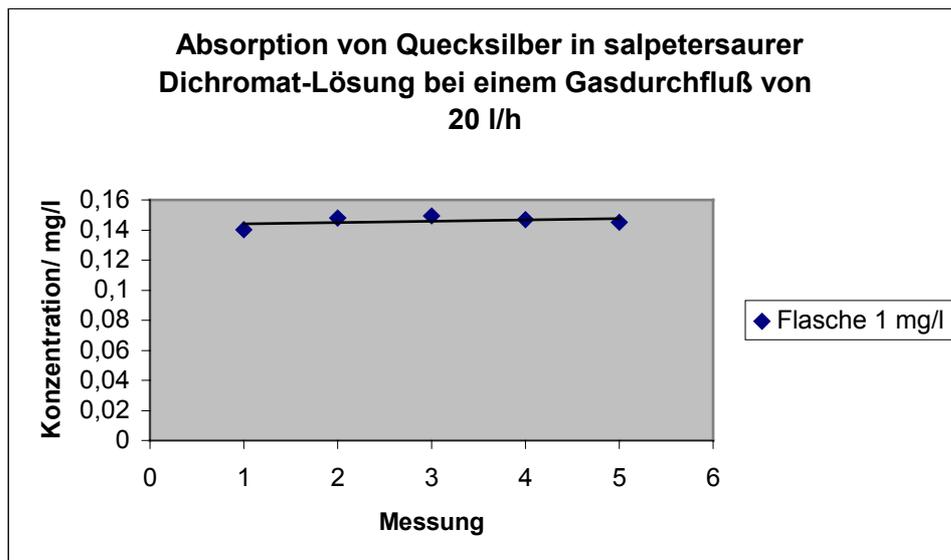
5.2.1.1 Absorption von Quecksilber in salpetersaurer Lösung bei verschiedenen Gasdurchflussraten





5.2.3 Absorption von Quecksilber in salpetersaurer Kaliumdichromat-Lösung





5.2.4 Absorption von Quecksilber in schwefelsaurer Kaliumpermanganat-Lösung

Die Bestimmung von Quecksilber in Kaliumpermanganat-Lösung kann selbst in stark verdünnter Lösung im ICP nicht vorgenommen werden, da sich in den Schläuchen und vor allem im Zerstäuber des Spektrometers Braunstein absetzt. Dieses Problem lässt sich auch nicht durch Ansäuern der Lösung beseitigen.

5.3 Absorption von Arsen- und Selenwasserstoff in salpetersaurer Lösung

Entsprechend den Ergebnissen aus den Absorptionsversuchen zur quantitativen Bestimmung von Quecksilberdampf aus der Luft, wird Arsen- und Selenwasserstoff mit einer Gasdurchflussrate von 20 l/h in salpetersaure Lösung eingeleitet.

5.3.3 Durchführung

Ein bestimmtes Volumen einer sauren Arsentrioxid-Lösung (As_2O_3) mit bekanntem Inhalt wird in einem Dreihalskolben vorgelegt. Es wird Stickstoff-Gas in die Lösung geleitet, so dass das nach dem Zutropfen von Natriumtetrahydridoborat entstandene Arsin-Gas von dem Inertgasstrom in das angeschlossene Absorptionsmedium transportiert werden kann.

Zur Darstellung von Selenwasserstoff wird zu einer definierten Menge Eisenselenid so lange konzentrierte Salzsäure zugetropft, bis sich der Feststoff vollständig zersetzt hat. Das sich bildende Gas wird im Stickstoffgasstrom in die Absorptionslösung geleitet.

