

Freisetzung von Phosphorwasserstoff bei der Oberflächenreinigung von Aluminiumteilen

Dipl.-Chem. Hubert Faller

Dipl.-Ing. (FH) Gerhard Ott

OChR Ulrich Wurster*

*Korrespondenzadresse:
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
Referat Arbeitsschutz/Chemikalien
Postfach 210752
76157 Karlsruhe



Landesanstalt für Umweltschutz
Baden-Württemberg
Referat Arbeitsschutz/Chemikalien
Postfach 210752
76157 Karlsruhe

Zusammenfassung

Die Entstehung von Phosphorwasserstoff (Phosphin, PH_3) in relevanten Konzentrationen aus phosphathaltiger alkalischer Reinigungslösung bei der Reinigung von Aluminiumteilen in einer handelsüblichen Industriespülmaschine unter üblichen Betriebsbedingungen konnte nachgewiesen werden.

Im stark alkalischen Milieu wird offenbar Phosphat des Reinigers im Kontakt mit Aluminium reduziert.

Die für Phosphorwasserstoff existierende Maximale Arbeitsplatz Konzentration (MAK-Wert) von $0,15 \text{ mg/m}^3$ ($0,1 \text{ ppm}$) kann hierbei zeitweise überschritten werden – entsprechende Arbeitsschutzmaßnahmen sind deshalb zu beachten.

1 Einleitung

Beim Entladen einer Spülmaschine, die zur Reinigung von Aluminiumblechen eingesetzt wurde, klagte der Maschinenbediener über starkes Unwohlsein mit Schwindelgefühl und Atembeschwerden. Es wurde eine intensivmedizinische Behandlung nötig und ein "Reizgasinhalationsstrauma" diagnostiziert.

Mitarbeiter hatten schon vor diesem Unfallereignis mehrfach über einen carbidähnlichen Geruch (nach Knoblauch) beim Betrieb der Spülmaschine berichtet - ein Zusammenhang mit einer möglichen Entwicklung von Phosphorwasserstoff während des Reinigungsvorganges wurde jedoch zunächst nicht in Betracht gezogen.

Aufgrund des auch bei dem Arbeitsunfall deutlich wahrnehmbaren Geruches sollte auf Anforderung des zuständigen Staatlichen Gewerbeaufsichtsamtes durch Untersuchungen der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (LfU) geklärt werden, ob bei dem angewendeten Oberflächenreinigungsprozess unter den üblichen Betriebsbedingungen (Aluminiumbleche, alkalischer Phosphatreiniger, Temperatur ca. $60 \text{ }^\circ\text{C}$) möglicherweise eine Freisetzung von PH_3 (oder anderer Gefahrstoffe) stattgefunden haben könnte.

2 Toxikologie von Phosphorwasserstoff

Phosphorwasserstoff ist in die Kategorie I der lokal reizenden Stoffe eingeteilt, so dass der MAK-Wert von $0,1 \text{ ppm}$ zu keinem Zeitpunkt überschritten werden soll (Überschreitungs faktor = 1) [1].

Phosphorwasserstoff ist ein hochgiftiges Gas mit Wirkung auf wichtige Zellenzyme („Stoffwechselfgift“), das bei akuter Vergiftung unter den Anzeichen der inneren Erstickung zum Tode führen kann. Nach Inhalation ist ein toxisches Lungenödem möglich. Dabei treten bei mittleren Konzentrationen (10 bis 100 ppm ; Expositionszeit $0,5$ bis 1 h) meist erst nach Stunden Vergiftungserscheinungen auf. Bei Expositionszeiten von sechs Stunden sind schon 7 ppm wirksam.

Eine chronische Vergiftung ist nicht möglich, da im Organismus üblicherweise eine Entgiftung kleiner Konzentrationen bis $2,5 \text{ ppm}$ erfolgt [2].

Die Geruchsschwelle für die Phosphorwasserstoffwahrnehmung liegt mit ca. $0,02 \text{ ppm}$ [4] unter dem derzeit gültigen MAK-Wert von $0,1 \text{ ppm}$.

3 Beschreibung des Reinigungsverfahren

Die Reinigung von Aluminiumblechen erfolgt im vorliegenden Fall in einer handelsüblichen Industriespülmaschine. Die Reinigungslösung wird aus einem Spültank bei einer Solltemperatur von 55 bis $60 \text{ }^\circ\text{C}$ über 18 Düsen von unten auf die zu reinigenden Teile sprüht. Das Reinigungsprogramm dauert fünf Minuten, wobei in der letzten Minute das Spülgut mit demineralisiertem Wasser nachgespült wird. Ein Nachdosieren des Reinigerkonzentrates ist nach jedem Spülprozess erforderlich, da ein Teil des Spültankinhaltes während der Nachspülphase durch das demineralisierte Wasser ersetzt wird. Eine Dosiereinrichtung soll gewährleisten, dass die empfohlene Konzentration des Reinigerkonzentrates von ca. 4 g/l bei allen Spülvorgängen in der Reinigungslösung konstant bleibt. Damit wird ein mittlerer pH-Wert von $10,8$ erreicht (Mittelwert der Messwerte aus neun Spülvorgängen).

Die Zusammensetzung des unverdünnten Reinigerkonzentrates laut Sicherheitsdatenblatt ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1: Zusammensetzung eines Reinigerkonzentrates

Stoff	Anteil in Gew.-%
Kaliumhydroxid	1–5
Phosphate	15–30
Alkalisilikate	> 10
Amphotere Tenside	< 5
pH-Wert	14

Die zu reinigenden Aluminiumbleche bestehen aus den Legierungen AlMg1 und AlMg3 eingesetzt, die sich im wesentlichen durch ihren Anteil von ca. 1 bzw. 3 Gew.-% Magnesium unterscheiden. Der Summenanteil anderer Elemente (somit auch der Gehalt an Phosphor) ist mit $< 0,05 \text{ Gew.-%}$ spezifiziert.

4 Phosphorwasserstoff-Entstehung

4.1 Phosphorquelle

Für eine potenzielle Phosphorwasserstoff-Freisetzung in der Industriespülmaschine war zunächst die Herkunft des Phosphors zu klären. Bei einer typischen Beladung der Spülmaschine mit 30 Aluminiumblechen (Masse ca. 230 g ; Oberfläche ca. 80 cm^2) ergibt sich eine Gesamtmasse von

ca. 6,9 kg. Darin können entsprechend der Spezifikation max. 3,5 g Phosphor enthalten sein, die jedoch nur zu einem kleinen Teil (an der Blechoberfläche) für eine Reaktion zur Verfügung stehen können.

Bei einer gemessenen Aluminiumkonzentration von max. 10 mg/l in der Reinigungslösung (ca. 80 l) dürften insgesamt nur ca. 0,4 mg Phosphor aus den Aluminiumblechen gelöst worden sein.

Bei einer Reinigerkonzentration von ca. 4 g/l in der Reinigungslösung ergibt sich aus dem Gehalt an Phosphaten eine Sollkonzentration von ca. 0,2 g/l Phosphor in der Reinigungslösung. In einer Maschinenfüllung dieser Reinigungslösung liegt somit eine Phosphormenge von 16 g vor. Dieser Phosphor steht für Reaktionen zur Verfügung und wird ständig nachdosiert – die dominierende Phosphorquelle während des Spülprozesses ist demnach das Phosphat aus dem Reiniger.

4.2 Redoxreaktion

Als starkes Reduktionsmittel für die Reduktion von Phosphat zu Phosphorwasserstoff kommt Wasserstoff ("in statu nascendi") in Frage, der aus der Reaktion von Aluminium mit der Reinigungslösung bei hohem pH-Wert stammt. Da bei kleinen wie bei hohen pH-Werten die Oxidschutzschicht des Aluminiums nicht beständig ist, wird Aluminium bei alkalischen Bedingungen unter Wasserstoffentwicklung als Aluminat gelöst [1; 4; 5]. Nur im Bereich von

$4,5 < \text{pH} < 8,5$ ist die schützende Schutzschicht weitgehend unlöslich (siehe Bild 1).

Wesentliche Faktoren für die Reaktion dürften aber, neben Reaktionszeit, pH-Wert und Konzentration von Fremdionen [6], die Reaktionstemperatur sein, da Phosphorwasserstoff in einer endothermen Reaktion gebildet wird [4].

Bei pH-Werten im alkalischen Bereich kann durch Zusatz von Inhibitoren (z.B.: Alkalisilikate) der Angriff gehemmt werden [7].

In Bild 1 ist für die üblichen Betriebsbedingungen (pH ? 11; Temperatur ca. 60 °C; Aluminiumkonzentration in der Reinigungslösung von ca. 3,5 mg/l) die überschlägig ermittelte flächenbezogene Massenverlustrate des Reinigungsprozesses aufgetragen. Der Punkt liegt oberhalb des eingezeichneten Kurvenastes, da bei erhöhter Temperatur gearbeitet wird.

4.3 MAK-Wert-Überschreitung:

Zum Erreichen des für Phosphorwasserstoff festgelegten MAK-Wertes von 0,1 ppm im nur ca. 0,4 m³ großen Spülraum der Maschine sind nur 0,06 mg PH₃ erforderlich. Ein Vergleich mit der tatsächlichen in der Reinigungslösung vorhandenen Phosphormasse zeigt, dass ein mehr als 105-facher Überschuss an verfügbarem Phosphor bei Soll dosierung des Reinigerkonzentrates vorhanden ist. Ein nur geringfügiges Ausmaß der o.g. Redoxreaktion dürfte demnach ausreichen, um relevante PH₃-Konzentrationen im Bereich des MAK-Wertes im Spülraum zu erreichen.

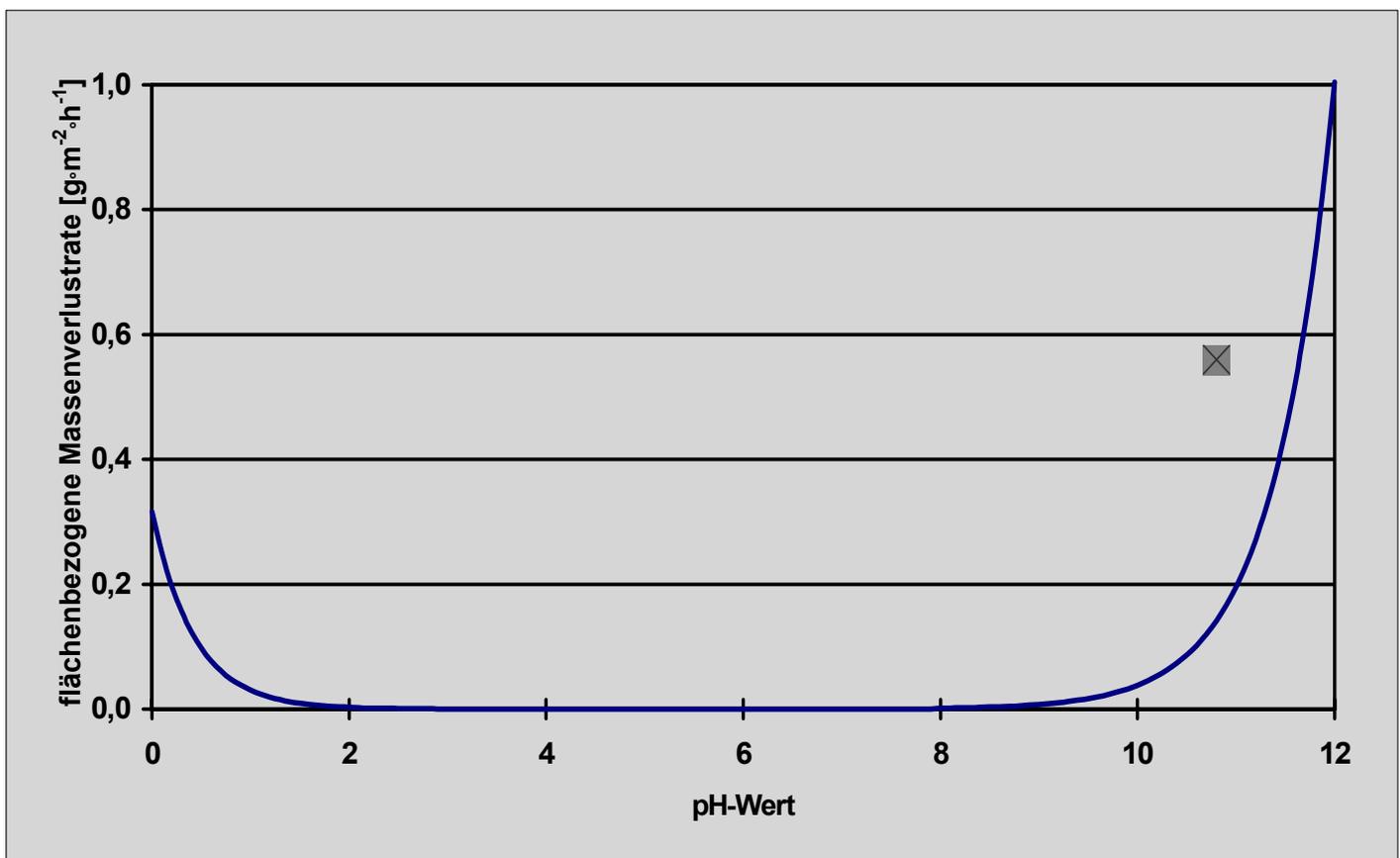


Abbildung 1: Einfluss des pH-Wertes auf die flächenbezogene Massenverlustrate für die Aluminiumoxidschutzschicht (Daten aus [5]). Der eingetragene Punkt zeigt die überschlägig ermittelte Massenverlustrate im Reinigungsprozess bei den üblichen Betriebsbedingungen.

Beim Öffnen der Spülmaschine (zur Entnahme der gereinigten Aluminiumbleche) ist deshalb bei entsprechenden Randbedingungen mit gesundheitlich relevanten Konzentrationen von Phosphorwasserstoff in der Atemluft am Arbeitsplatz zu rechnen.

5 Messungen und Ergebnisse

Die Messungen in der Luft am Arbeitsplatz erfolgten direktanzeigend durch einen Gaschromatographen mit Photoionisationsdetektor (GC-PID; Nachweisgrenze: ca. 0,01 ppm PH_3 in der Luft). Zur Absicherung der Luftmesswerte erfolgte eine zusätzliche Gasprobenahme mittels Gasmaus für die durch eine GC-MSD-Identifizierung ein positiver Phosphorwasserstoffnachweis geführt werden konnte. (Ein FTIR-Gas-Analysator konnte zur Messung der Phosphorwasserstoffkonzentration nicht eingesetzt werden, da hiermit nur eine Nachweisgrenze von ca. 1 ppm erreichbar ist).

Trotz des sehr kurzen Reinigungsprozesses von jeweils nur fünf Minuten (davon 1 min Spülvorgang) konnten bei den üblichen Betriebsbedingungen im Spülraum (je nach Spül- bzw. Reinigungsstatus) Phosphorwasserstoffkonzentrationen von 0,07 bis 0,45 ppm nachgewiesen werden – in der Luft am Arbeitsplatz wurden jedoch keine Konzentration an PH_3 oberhalb der Nachweisgrenze von jeweils < 0,01 ppm gemessen. Eine zwischenzeitlich eingebaute Erfassung der beim Öffnen der Tür aus der Spülmaschine austretenden Luft ist für diese niedrigen Messwerte ausschlaggebend.

Die Aluminiumkonzentration in der Reinigungslösung lag bei den üblichen Betriebsbedingungen bei ca. 3,5 mg/l, bei der Reinigungslösung vom Unfalltag jedoch bei 10 mg/l. Für die rückgerechnete Reinigerkonzentration ergibt sich eine Konzentration von ca. 8 g/l. Man muss aufgrund der vorliegenden Daten daher davon ausgehen, dass unter ungünstigen Randbedingungen (hohe Beladung der Spülmaschine, Temperatur am oberen Toleranzbereich, Dosiereinrichtung am oberen Toleranzbereich und daher hoher pH-Wert) im Spülraum der Spülmaschine eine merkliche Bildung von Phosphorwasserstoff aus dem Phosphat des verwendeten Reinigerkonzentrates stattfindet. In dieser Situation befindet man sich im Übergangsbereich vom Reinigungsprozess zum Beizprozess (starker Angriff der Oxidschicht unter starkem Materialabtrag).

Die Daten der chemischen Analyse der Reinigungslösung vom Unfalltag legen den Schluss nahe, dass dieser Übergangsbereich erreicht wurde (hoher pH-Wert, relativ hohe Reinigerkonzentration). Wird die Spülzeit, z. B. durch unbeabsichtigtes mehrmaliges Reinigen einer Charge verlängert und kommt eine hohe Beladung des Spülraumes hinzu, ist eine verstärkte Phosphorwasserstoffbelastung nicht mehr auszuschließen. Die gebildete Phosphorwasserstoff-

menge im Spülraum muss hierbei so groß gewesen sein, dass das festgestellte „Reizgasinhalationsstrauma“ erklärbar wird (akut toxische Wirkung von PH_3).

Durch Simulation des Reinigungsvorganges im Labor konnte der analytische Befund einer zunehmenden Phosphorwasserstoffentwicklung bei steigender Konzentration der benutzten Reinigerlösung tendenziell bestätigt werden, stieg jedoch innerhalb der kurzen Reaktionszeit nicht über eine Luftkonzentration von ca. 1 ppm PH_3 .

6 Maßnahmen

Die Installation einer Absauganlage (mit Abführung der Abluft ins Freie) zur Erfassung der Luft am Arbeitsplatz war zum Zeitpunkt der Messungen als erste Maßnahme bereits umgesetzt.

Die Funktion dieser Absaugung an der Austritts- oder Entstehungsstelle des Phosphorwasserstoffs ist künftig regelmäßig zu überprüfen und zu dokumentieren.

Die korrekte Funktionsweise der Dosiereinrichtung des Reinigers und der Temperaturregeleinrichtung ist ebenfalls zu überprüfen und zu dokumentieren.

Anhand einer Betriebsanweisung für den Reinigungsprozess von Aluminiumteilen sollte für die betroffenen Mitarbeiter in regelmäßigen Zeitabständen eine Unterweisung stattfinden.

7 Literatur

- [1] Technische Regel für Gefahrstoffe: Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz „Luftgrenzwerte“ (TRGS 900). Ausgabe Oktober 1996, BArbBl. (1996) Nr. 10, in der gültigen Fassung.
- [2] Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe - Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten. Greim, H. (Hrsg.); Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Weinheim: VCH, 29. Lfg. 1999, Loseblattsammlung.
- [3] Compilation of odour threshold values in air and water. van Gemert, Nettenbreijer, National Institute for Water Supply, Central Institute for Nutrition and Food Research, Netherlands, 1977.
- [4] Holleman-Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 101. Aufl. Berlin: Walter de Gruyter 1995.
- [5] Aluminium Taschenbuch. Hrsg.: Aluminium-Zentrale, Düsseldorf, 14. Aufl. Düsseldorf: Aluminium-Verlag 1983
- [6] Corrosion Handbook: corrosive agents and their interaction with materials, Vol. 1 und 2. Hrsg.: D. Behrens/DECHEMA (Hrsg.) Weinheim: VCH 1987/88
- [7] Aluminium-Oberflächen. Hrsg.: Aluminium-Zentrale, Düsseldorf, 1995

Der o.g. Beitrag wurde veröffentlicht in der Fachzeitschrift: „Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft“ 60 (2000) Nr. 7/8, S. 301 - 303

Ein ausführlicher Einzelbericht liegt dem Referat 34 (Arbeitsschutz, Chemikalien) der LfU vor.