



Essigsäure-Bestimmung in galvanischen Chromelektrolyten

N. Wienand¹, S. Giese¹, M. Albers¹, M. Constapel¹, J. M. Marzinkowski², S. Gäb¹, O. J. Schmitz¹

¹Analytical Chemistry, University of Wuppertal, Germany

²Safety Engineering and Environmental Chemistry, University of Wuppertal, Germany

Einleitung

Beim Verchromen wird in der galvanischen Industrie Chromschwefelsäure verwendet. Prozessbedingt werden dabei Cr(VI)-haltige Aerosole gebildet. Zur Unterdrückung dieser Badnebel wird das Netzmittel Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) als Schaumbildner eingesetzt [1]. Diese perfluorierten Tenside sind persistente Stoffe, die sich in der Natur anreichern [2]. Es werden derzeit verschiedene Ansätze untersucht, die PFOS-Emission eines Galvanikbetriebes zu minimieren. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von nicht-fluorierten Tensiden im Chromelektrolyten. Dies ist generell problematisch, da diese Verbindungen einem Abbau unterliegen und deshalb nachdosiert werden müssen. In der vorliegenden Arbeit wurden Alkylaminethoxylate untersucht, die seit zwei Jahren in einem Galvanikbetrieb als Ersatzstoffe eingesetzt werden. Das Abbauverhalten und die gebildeten Abbauprodukte konnten in dieser Zeit im Chromelektrolyten beobachtet werden. Eine systematische Untersuchung zum Abbauverhalten nicht-fluorierter Netzmittel in Chrombädern ist bisher nicht beschrieben.

Ergebnisse und Diskussion

Die aus analytischer Sicht schwierige „Chrombad-Matrix“ verhinderte bisher die Bestimmung von Essigsäure in Chromelektrolyten. U. a. wegen der starken oxidativen Wirkung kann die Matrix nicht mit herkömmlichen Mitteln abgetrennt werden. Deshalb wurden zwei unabhängige Verfahren zur Acetatbestimmung entwickelt.

Analyt	mg/L	Analyt	mg/L
Ag	< 60	Mg	< 12
Al	50	Mn	< 10
B	100	Na	130
Ba	< 10	Ni	820
Be	< 1	P	< 100
Bi	< 60	Pb	130
Ca	100	Si	56
Cd	< 60	Sn	< 1000
Co	< 10	Sr	< 60
Cr	s. u.	Ti	130
Cu	400	V	< 10
Fe	14	Zn	1210
K	320	Zr	< 10
Li	< 100		

Cr	250 g/L
Chromat	465 g/L
Fluorid	550 mg/L
Sulfat	2200 mg/L

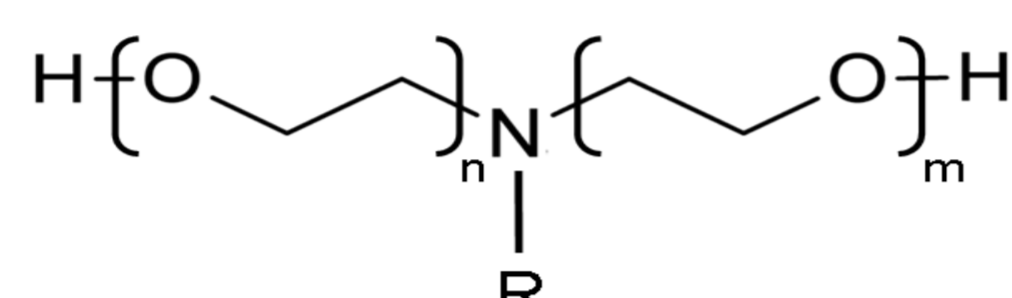


Abbildung 1 Strukturformel von Alkylaminethoxylaten

Aufbau des eingesetzten Netzmittels

In den untersuchten Chromelektrolyten wurden vor zwei Jahren fluorierte Tenside durch Alkylaminethoxylate ersetzt. Grundsätzlich handelt es sich bei diesen Tensiden um technisch hergestellte Fettamine, die ethoxyliert werden. Der zur Herstellung eingesetzte Fettsäureschnitt variiert in der Kettenlänge und in Anwesenheit und Anzahl von Doppelbindungen. Außerdem ist der Ethoxylierungsgrad unterschiedlich. Die Strukturformel eines Alkylaminethoxylates ist in Abbildung 1 dargestellt und Tabelle 1 zeigt exemplarisch die Zusammensetzung eines üblichen Chromelektrolyten.

Tabelle 1

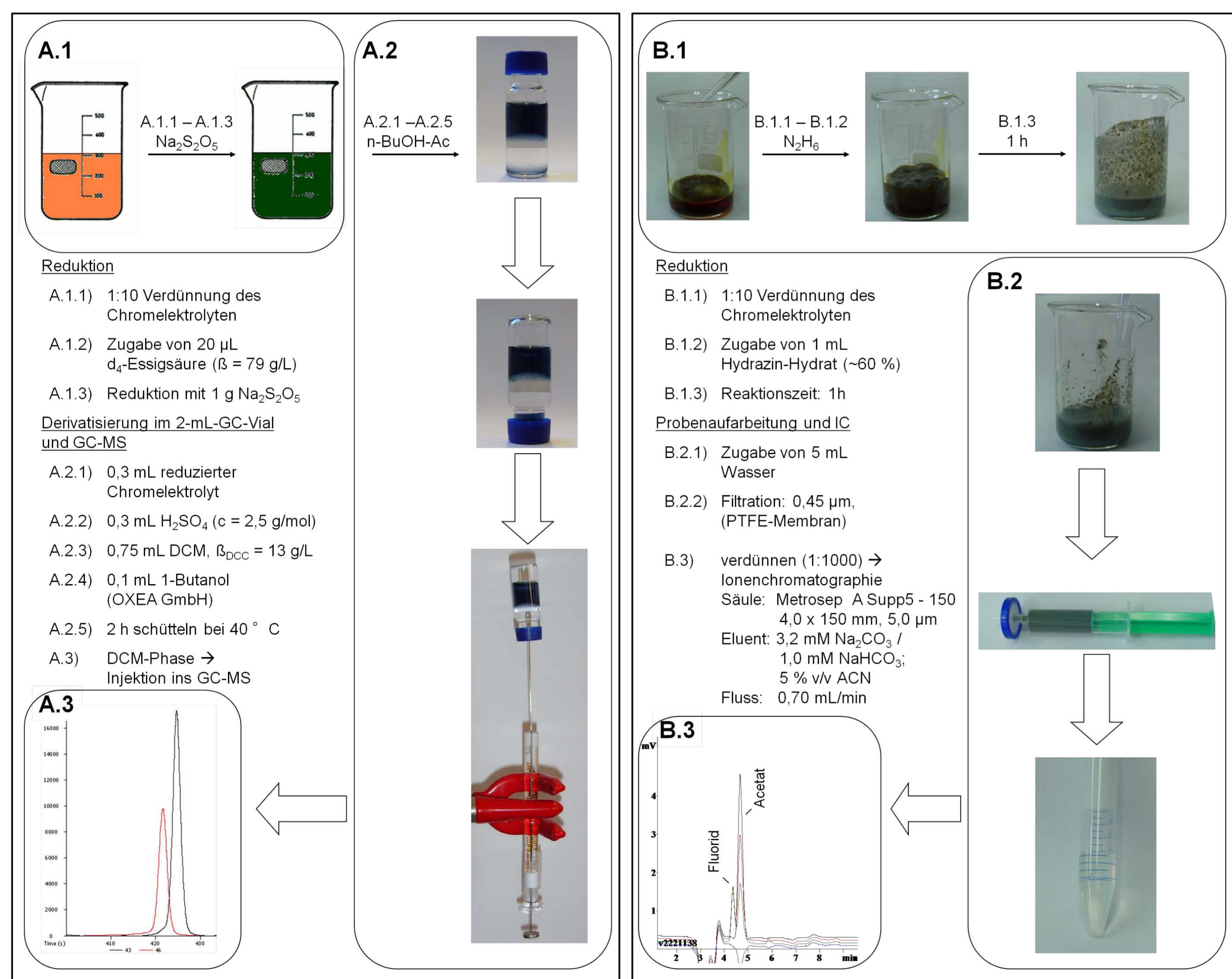


Abbildung 2 Methode A

Abbildung 3 Methode B

Beschreibung	Probenahmestelle	Probenahme	d ₃ -Ac-Methode	Hydrazin-IC-Methode	Tensid
Bestimmungsgrenze (S/N*6)			0,10	0,12	
Chromelektrolyt	Firma A (Anlage A)	2009-11-02	1,7	n.b.	Alkylaminethoxylat
Chromelektrolyt	Firma A (Anlage H)	2010-09-30	2,8	3,5	
Chromelektrolyt	Firma A (Anlage A)	2011-02-28	0,9	0,4	
Chromelektrolyt	Firma A (Anlage H)	2011-02-28	2,6	2,1	
Chromelektrolyt	Firma B	2011-02-11	1,3	n.b.	H4PFOS
Chromelektrolyt	Firma C	2011-02-11	< 0,1	n.b.	
Chromelektrolyt	Firma D	2011-02-14	0,3	n.b.	PFOS
Chrombeize	Firma D	2011-02-14	0,3	n.b.	
Chromelektrolyt	Firma E	2010-10-13	0,1	n.b.	
Chrombeize	Firma E	2010-10-13	< 0,1	n.b.	

n.b.: nicht bestimmt

Tabelle 2 Acetatkonzentration in verschiedenen Chromelektrolyten

Kontakt:

Bergische Universität Wuppertal
 FB C/ Analytical Chemistry
 Prof. Dr. Oliver J. Schmitz
 Gauss-Str. 20, 42119 Wuppertal
 Germany
 Phone: +49-2024392492
 Email: olivers@uni-wuppertal.de
 www.analytik.uni-wuppertal.de

Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass in Chromelektrolyten, denen Alkylaminethoxylate zugesetzt werden, Acetat-Konzentrationen im Bereich von 1 bis 2 g/L erreicht werden können. In herkömmlichen Chromelektrolyten mit perfluorierten Tensiden als Netzmittel konnte Acetat nicht nachgewiesen werden. Organische Verbindungen haben Auswirkungen auf den Verchromungsprozess, deshalb könnte die Essigsäurekonzentration ein Indikator für die Beurteilung der Qualität von Chromelektrolyten sein. Diese neuen Methoden zur Prozessüberwachung können dazu beitragen, stets eine optimale Produktqualität zu gewährleisten.

Methode A – Derivatisierung mit n-Butanol in Gegenwart von d₃-Acetat

Bei dieser Methode wird der Chromelektrolyt 1:10 verdünnt, mit d₃-Acetat als internem Standard versetzt und mit Natriumdisulfid (Na₂S₂O₅) reduziert. Bei der Derivatisierung wird Acetat und der interne Standard mit n-Butanol in Anwesenheit von Schwefelsäure und DCC (Dicyclohexylcarbodiimid) verestert [3]. Der entstehende Ester wird simultan mit Dichlormethan (DCM) extrahiert (vgl. Abbildung 2) und anschließend die Fragmente [CH₃CO]⁺ (43 Da) und [CD₃CO]⁺ (46 Da) mittels GC-MS quantifiziert.

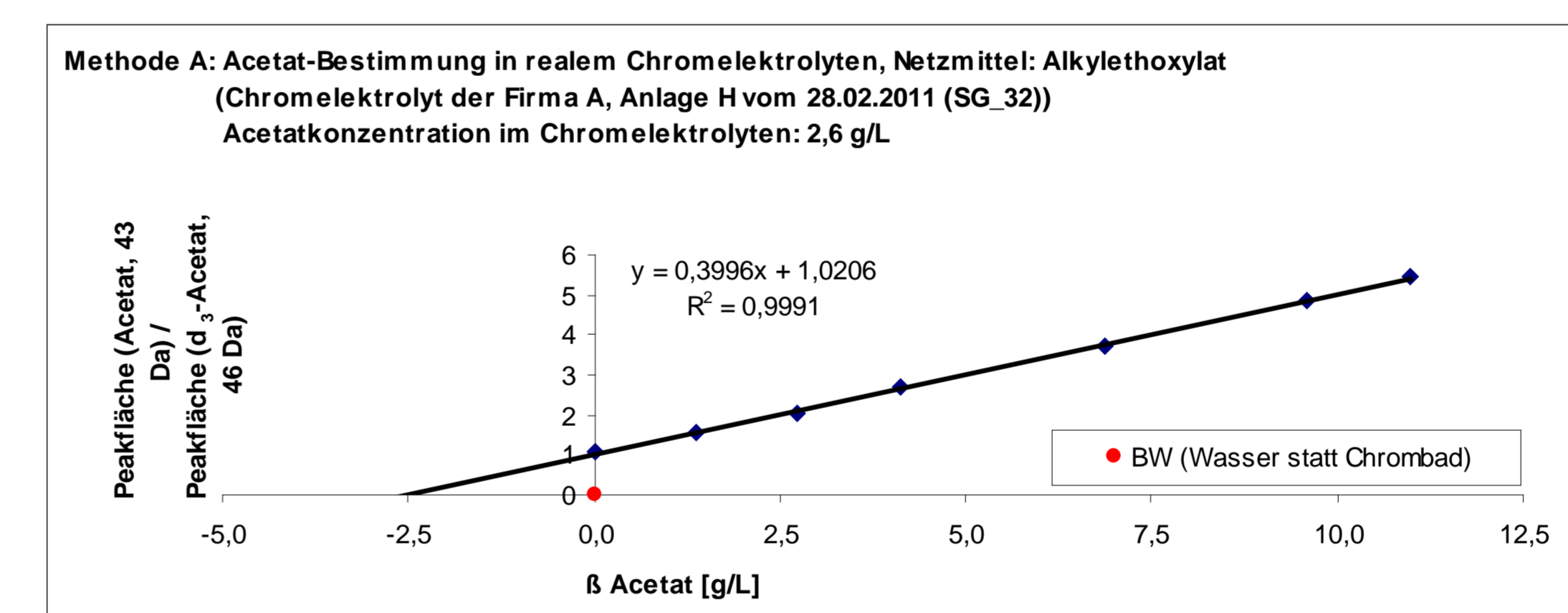
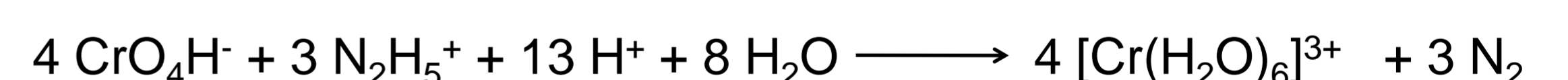


Abbildung 4 Methode A Standard-Additionsverfahren

Methode B – Reduktion mit Hydrazin und anschließender Ionenchromatographie

Auch bei diesem Verfahren wird der Chromelektrolyt 1:10 verdünnt. Die Reduktion wird mit Hydrazin-Hydrat durchgeführt [4]:



Die entstehende Suspension ist alkalisch und Cr(III) kann als Hydroxid abfiltriert werden; für die Ionenchromatographie wird das Probenmaterial verdünnt. In Chromelektrolyten ist Sulfat enthalten. Dieses wird als interner Standard verwendet, um Fehler bei Verdünnung und Injektion zu korrigieren. Die Probenvorbereitung ist schematisch in Abbildung 3 dargestellt.

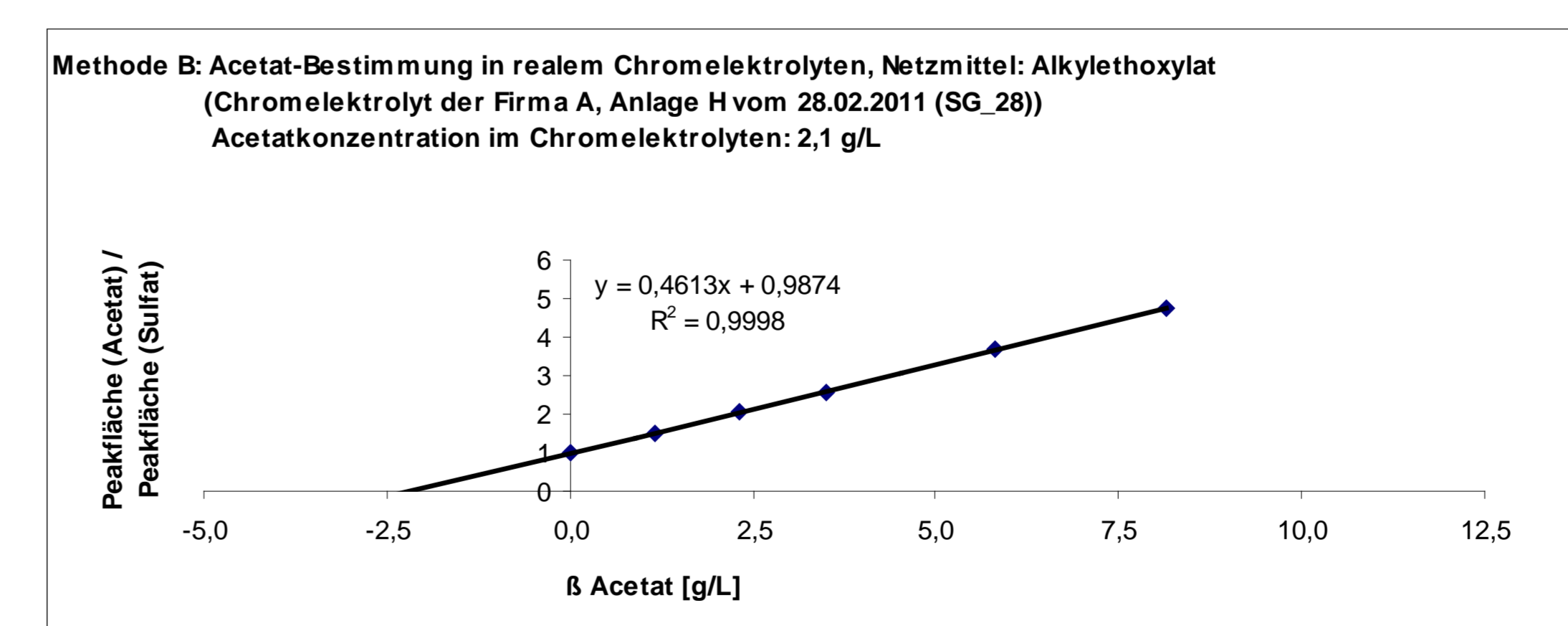


Abbildung 5 Methode B Standard-Additionsverfahren

Literatur

- [1] Enger und Szameitat, Metalloberfläche 37 1983 12 – 16
- [2] Skutlarek et al., Environ. Sci. Pollut. Res. 2006 13 299 – 307
- [3] Molnár-Perl, Chromatographia 1985 11 652 – 656
- [4] Beck und Durham, J. inorg. Nucl. Chem., 1970 32, 1971–1977