

Bergische Universität Wuppertal
Fachbereich C (Mathematik und Naturwissenschaften)

Nils Wienand, M.Sc.

Untersuchungen zum Abbau des nicht-fluorierten Netzmittels Oleylaminethoxylat in Glanzchromelektrolyten



genehmigte Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde
- Doktor der Naturwissenschaften -
(Dr. rer. nat.)

Wuppertal, Dezember 2013

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20140624-080628-2

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20140624-080628-2>]

Diese Arbeit begann im Arbeitskreis der Analytischen Chemie der Bergischen Universität Wuppertal unter Leitung von Herrn Prof. Dr. SIEGMAR GÄB und wurde durch die Betreuung von Herrn Prof. Dr. OLIVER J. SCHMITZ fortgeführt.

Eingereicht: 20.12.2013

Prüfung: 06.03.2014

Die Arbeit konnte zu einem Teil finanziell durch das Forschungsprojekt *GALVAREC* (Förderkennzeichen: 0330860 A) gefördert werden, dass vom Bundesministerium für Bildung und Forschung über den Projektträger Jülich finanziert wurde.

Auszüge dieser Arbeit sind in [1] und [2] veröffentlicht.

Ich erkläre, dass ich die eingereichte Dissertation selbstständig verfasst habe. Dabei habe ich nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt und wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen in Anlehnung an DIN 1505-2 als solche kenntlich gemacht [3]. Weiterhin erkläre ich, dass die Dissertation weder in der gegenwärtigen noch einer anderen Fassung einem anderen Fachbereich einer wissenschaftlichen Hochschule vorgelegen hat.

Wuppertal, 20.12.2013

(Nils Wienand)

Danksagung

Ich möchte einigen Personen für ihre Hilfe und Unterstützung danken, ohne die ich diese Arbeit nicht in dieser Form hätte vorlegen können. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. SIEGMAR GÄB, für die Möglichkeit diese interdisziplinäre Arbeit im Arbeitskreis Analytische Chemie anzufertigen und für die außergewöhnliche Unterstützung während dieser Zeit.

Herrn Prof. Dr. OLIVER J. SCHMITZ für die Übernahme der Betreuung nach der Pensionierung von **Herrn Prof. Dr. SIEGMAR GÄB** und nach dessen Tod.

Herrn Prof. Dr. JOACHIM M. MARZINKOWSKI für die Unterstützung und die vielen nützlichen Anregungen im Rahmen dieser Arbeit, und besonders für die Möglichkeit, mich eigenständig in Projektarbeit und Lehre während meiner Tätigkeit im Fachgebiet Umweltchemie einzubringen, was meinen fachlichen und auch allgemeinen Horizont nachhaltig erweitert hat.

Herrn Dr. MARC CONSTAPEL für die hervorragende wissenschaftlich Betreuung dieser Arbeit und für die kritischen Diskussionen.

Herrn Dr. WALTER V. TURNER für die Hilfe bei Übersetzungen ins Englische und die kritischen Diskussionen zu vielen Aspekten, die auch über diese Arbeit hinausgingen.

Weiterhin möchte ich mich bei den Personen bedanken, die wertvolle Beiträge zu dieser Arbeit geleistet haben, dies sind:

Herr Dr. RENÉ N. MÖNNIKES für die Programmierung der LCxLC-Software zur zweidimensionalen Darstellung von Chromatogrammen.

Herr Dr. RALF SCHIEWEK für die konstruktive Unterstützung bei der Synthese und Aufarbeitung der Modellverbindung.

Herr Prof. Dr. HANS-WILLI KLING für die Bereitstellung eines Oleylamins.

Frau Dr. JANE HÜBNER für ionenchromatographische Messungen.

Herr Dr. KLAUS BUDDE von der Siemens AG für die Durchführung von IC-MS Messungen und Diskussionen bezüglich der Interpretation der Ergebnisse.

Herr Dr. RAINER FÜLLING für die fachlichen Diskussionen und die Beschaffung von Literatur.

Frau Dr. JUTTA HILDENBRAND für die Diskussionen zur ökonomisch-ökologischen Betrachtung, die insbesondere ins Fazit dieser Arbeit eingegangen sind.

Frau SIGRUN VOLLMAR von der Oxea GmbH für die Bereitstellung eines *n*-Butanols.

Herrn Dr. VOLKER WULF für MALDI-Aufnahmen.

Herrn Dr. DUXIN LI für die Übersetzungen von Veröffentlichungen aus dem Chinesischen.

An dieser Stelle möchte ich mich bei den studentischen Hilfskräften und den Absolventen wissenschaftlicher Abschlussarbeiten für die gute Zusammenarbeit und die fachlichen Diskussionen bedanken, die unter meiner Anleitung durchgeführt wurden. Ganz besonders hervorheben möchte ich **Herrn LUKAS HYZAK**, **Frau SUSANNE GIESE** und **Herrn ADRIAN SCHULD**, da ihre Ergebnisse maßgeblich zum Inhalt dieser Arbeit beigetragen haben.

Wichtige Beiträge zu dieser Arbeit haben zentrale Einrichtungen der Bergischen Universität Wuppertal beigesteuert. Der Universitätsbibliothek Wuppertal möchte ich anerkennen, dass sie fast alle meiner teils exotischen Wünsche erfüllen konnte. Und für technische und organisatorische Unterstützung und Lösungen möchte ich mich bei **Herrn AXEL BRAKELMANN** und seinen Mitarbeitern der Mechanischen Werkstatt sowie **Herrn DIRK BOROWSKI** und seinen Mitarbeitern vom Umwelt-, Gefahrstoff- und Lagermanagement bedanken.

Ganz besonders möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Analytischen Chemie und der Umweltchemie für die gute Zusammenarbeit, die schöne Zeit und die Freundschaften, die sich z. T. daraus entwickelt haben, bedanken. Stellvertretend möchte ich hervorheben:

Frau MARTINA HENSELEIT wegen ihrer großen Unterstützung bei organisatorischen Angelegenheiten.

Frau INA EBERSBACH wegen unserer konstruktiven Diskussionen.

Für die Durchsicht vom Kapitel ‚*PFT in Löschmitteln*‘ bedanke ich mich bei **Herrn PHILIPP HAGEMANN** und für die Durchsicht von Inhalten mit medizinischem Hintergrund bei **Herrn Dr. FRIEDRICH STOCK**. Für das Korrekturlesen der Einleitung sowie Kapitel 5.7 und 5.8 möchte ich mich herzlich bei **Herrn ADRIAN SCHULD** bedanken und für das Korrekturlesen der gesamten Arbeit bei **Herrn SEBASTIAN MEINECKE**.

Ein ganz besonderer Dank gilt der Firma Galvano Röhrig GmbH und insbesondere **Herrn CHRISTIAN RÖHRIG** für seine Diskussionsbereitschaft und die Durchführung von Hull-Zellenversuchen und deren Interpretation sowie die Zustimmung, die gewonnenen Erkenntnisse veröffentlichen zu dürfen.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Verlagen und Urhebern, die dem Abdruck von Abbildungen zugestimmt haben.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden für die große Unterstützung bedanken.



Die in den Kapiteln 5.3, 5.4 und 7 mit dem Copyright © gekennzeichneten Abbildungen sind mit freundlicher Genehmigung von John Wiley & Sons abgedruckt. Die folgenden Abbildungen sind ebenfalls urheberrechtlich geschützt und wurden mit Erlaubnis der Rechteinhaber (und falls erforderlich der Urheber) wiedergegeben:

Abbildung 3 (Seite 22): American Chemical Society

Abbildung 4 (Seite 22): American Chemical Society

Abbildung 5 (Seite 38): Elsevier

Abbildung 63 (Seite 110): Elsevier

Abbildung 64 (Seite 112): I.G.T. Informationsgesellschaft Technik mbH

Abbildung 65 (Seite 112): Elsevier

Abbildung 82 (Seite 145): Elsevier

Abbildung 83 (Seite 145): Springer Science + Business Media

Abbildung 84 (Seite 146): American Chemical Society

Abbildung 85 (Seite 146): American Chemical Society

Abbildung 87 (Seite 147): Royal Society of Chemistry

Abbildung 90 (Seite 149): American Chemical Society

Inhaltsverzeichnis

	Abkürzungsverzeichnis	3
1	Zusammenfassung.....	5
2	Abstract.....	7
3	Einleitung	9
3.1	Herausragende Eigenschaften von perfluorierten Substanzen	10
3.1.1	Stabilität von perfluorierten Substanzen	10
3.1.2	Besondere Eigenschaften von perfluorierten Tensiden	11
3.2	Einsatzgebiete von perfluorierten Tensiden	12
3.2.1	PFT in Löschmitteln	13
3.2.2	Anwendung von PFOS in der Galvanik.....	14
3.3	Perfluorierte Tenside: Umweltverhalten, Verbreitung, Quellen und toxische Eigenschaften	15
3.3.1	Verhalten und Vorkommen von PFT in der Umwelt.....	16
3.3.2	Ökotoxikologische Eigenschaften von perfluorierten Tensiden.....	23
3.3.3	PFOS, PFOA und PFBS im Tierversuch.....	24
3.3.4	Perfluorierte Tenside im Menschen	26
3.3.5	Vertretbaren täglichen PFT-Aufnahme und PFT-Grenzwerte	30
3.3.6	Historische Entwicklung in Deutschland	31
3.3.7	Freisetzung von fluorierten Tensiden.....	33
3.4	Rechtliche Hintergründe zu PFOS und anderen perfluorierten Tensiden	36
3.5	PFT-Herstellung und neue fluorierte Ersatzstoffe	38
3.5.1	Historie zur Herstellung von PFOS	38
3.5.2	Herstellung und Historie von Flourelomeralkoholen.....	39
3.5.3	Fluorierte Ersatzstoffe.....	40
3.6	Verchromung aus Chrom(VI)-Elektrolyten	41
3.7	Eliminierung von PFT aus Prozess- und Abwässern der galvanischen Industrie	43
4	Problemstellung und Zielsetzung	49
5	Ergebnisse und Diskussion	50
5.1	Untersuchtes PFOS-Ersatzensid	50
5.1.1	Einsatz von Oleylaminethoxylat bei der Galvano Röhrig GmbH	50
5.1.2	Toxikologische und ökotoxikologische Einordnung von	
	Oleylaminethoxylat.....	51
5.1.3	Analytische Charakterisierung des Oleylaminethoxylat-Netzmittels ..	51
5.2	Synthese einer Modellverbindung mit definierter Zusammensetzung	55
5.2.1	Zusammensetzung des Syntheseproduktes	57
5.2.2	Abbau der Modellverbindung im Laborexperiment	60
5.2.3	ESI-Q-ToF-MS-Nachweis von Abbauprodukten der	
	Modellverbindung	61
5.3	Abbau der Handelsware.....	70
5.3.1	Nachweis von Carbonsäuren.....	71
5.3.2	Identifizierung von Dicarboxylaten mit IC-MS	72
5.3.3	Mikrowellenunterstützte Abbauprodukte zur Untersuchung von	
	prozessrelevanten Parametern	81

5.4	Chromabscheidung im Labormaßstab	85
5.4.1	PFOS und Oleylaminethoxylat im Laborversuch	85
5.4.2	Effekte durch Tensideinsatz auf Elektroden.....	88
5.4.3	Bildung von Abbauprodukten.....	90
5.5	Bestimmung von Essigsäure in Chromelektrolyten.....	94
5.5.1	Nachweis von Essigsäure aus Chromelektrolyten als <i>n</i> -Butylester ...	96
5.5.2	Nachweis von Essigsäure aus Chromelektrolyten mit	99
	Ionenchromatographie	99
5.5.3	Essigsäure-Konzentrationen in technischen Chromelektrolyten	101
5.5.4	Verchromung in der Hull-Zelle bei Anwesenheit von Essigsäure.....	102
5.5.5	Überwachung der Organikanreicherung im Betrieb	104
5.6	Abbaureaktionen von Organik in Cr(VI)-Chromelektrolyten	104
5.6.1	Abbau von Oleylaminethoxylat	104
5.6.2	Bleikorrosion	109
5.7	Auswirkung von PFOS und Oleylaminethoxylat auf die	110
	Oberflächenspannung.....	110
5.7.1	Oberflächenspannung in Chromelektrolyten bei Zusatz von PFT	111
5.7.2	Einfluss von unterschiedlichen Galvanonetzmitteln auf die	113
	Oberflächenspannung von Wasser.....	113
5.7.3	Laborergebnisse mit dem Netzmittel Oleylaminethoxylat	113
5.7.4	Ergebnisse aus dem technischen Prozess	114
5.8	Kreislaufführung mittels Ionenaustauscher und Nanofiltration	116
5.8.1	Gegebenheiten des technischen Prozesses.....	116
5.8.2	Wasserkreislaufführung	118
6	Fazit	123
7	Versuchsdurchführung und verwendete Utensilien	125
7.1	Allgemeine Vorgehensweisen, Utensilien und Software	125
7.2	Strukturaufklärung.....	126
7.2.1	PFOS-Ersatztensid	126
7.2.2	Synthese einer Modellverbindung mit definierter	128
	Zusammensetzung	128
7.3	Qualitative und quantitative Bestimmung von Abbauprodukten	129
7.3.1	Abbau der Modellverbindung und der Handelsware	129
7.3.2	Chromabscheidung im Labormaßstab	135
7.3.3	Bestimmung von Essigsäure in Chromelektrolyten.....	138
7.4	Verchromung in der Hull-Zelle bei Anwesenheit von Essigsäure.....	141
7.5	Oberflächenspannung und Kreislaufführung.....	141
7.5.1	Auswirkung von PFOS und Oleylaminethoxylat auf die	141
	Oberflächenspannung.....	141
7.5.2	Kreislaufführung mittels Ionenaustauscher und Nanofiltration	142
	Anhang.....	144
	Tabellenverzeichnis	152
	Abbildungsverzeichnis	154
	Literaturverzeichnis	160

Abkürzungsverzeichnis

3M	3M Company (3M steht für <i>Minnesota Mining and Manufacturing</i>)
6:2 FTS	6:2 Fluortelomersulfonat
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer
AFFF	wasserfilmbildende Schaummittel (<i>aqueous film forming foam</i>)
AOP	Aktivierete Oxidationsverfahren (<i>advanced oxidation processes</i>)
β	Massenkonzentration [m/V]
BW	Blindwert
c	Stoffmengenkonzentration [n/V]
CCP	<i>Closed Chromium Plating</i>
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff (<i>dissolved organic carbon</i>)
DOI	<i>digital object identifier</i> , Informationen und Dokumentenabruf: http://dx.doi.org
ECF	elektrochemische Fluorierung
EI	Elektronenstoß-Ionisation
EO	Ethoxygruppe
ESI	Elektrospray-Ionisation
FOSA	Perfluorooctylsulfonamid
FOSAA	Perfluorooctylsulfonamidoacetat
FOSE	Perfluorooctylsulfonamidoethanol
FTOH	Fluortelomeralkohole
FTS	Fluortelomersulfonate
HILIC	hydrophile Interaktions-Flüssigchromatographie
IC	Ionenchromatographie
ID	Innendurchmesser
LANUV NRW	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
LOAEL	<i>lowest observed adverse effect level</i>
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (<i>matrix-assisted laser desorption/ionization-mass spectrometry</i>)
n	Anzahl oder Stoffmenge
n. a.	nicht angegeben
n. b.	nicht bestimmt
N-EtFOSA	N-Ethylperfluorooctylsulfonamid
n. id.	nicht identifiziert

N-MeFOSA	N-Methylperfluorooctylsulfonamid
N-EtFOSAA	N-Ethylperfluorooctylsulfonamidoacetat
N-MeFOSAA	N-Methylperfluorooctylsulfonamidoacetat
N-EtFOSE	N-Ethylperfluorooctylsulfonamidoethanol
N-MeFOSE	N-Methylperfluorooctylsulfonamidoethanol
NOAEL	<i>no observed adverse effect level</i>
NP	Normalphasen
PAPS	polyfluorierte Alkylphosphat-Tensid (<i>polyfluorinated phosphate ester surfactant</i>)
PFBA	Perfluorbutancarboxylat
PFBS	Perfluorbutansulfonat
PFCA	perfluorierte Verbindungen (<i>perfluorinated compounds</i>), vgl. Fußnote ⁹ (Seite 15)
PFCA	perfluorierte Carbonsäuren
PFHxA	Perfluorhexancarboxylat
PFHxS	Perfluorhexansulfonat
PFOA	Perfluorooctancarboxylat
PFOMA	Perfluorooctylmethacrylat
PFNS	Perfluornonansulfonat
PFOS	Perfluorooctansulfonat
PFOSF	Perfluorooctansulfonylfluorid, C ₈ F ₁₇ SO ₂ F
PFT	per- und polyfluorierten Tensiden, vgl. Fußnote ¹ (Seite 9)
PFNA	Perfluornonansäure
PNEC	<i>predicted no effect concentration</i>
POP	<i>persistent organic pollutant</i>
PTFE	Polytetrafluorethen
Q-ToF	<i>Quadrupole-time-of-flight mass spectrometer</i>
Rf	perfluorierter Alkylrest
RP	Umkehrphasen (<i>reverse Phase</i>)
SPE	<i>solid phase extraction</i> (Festphasenextraktion)
TDI	<i>tolerable daily intake</i> (sinngemäß: vertretbare tägliche Aufnahme)
TIC	<i>total ion current</i> (Totalionenstrom)
TOC	gesamter organisch gebundener Kohlenstoff (<i>total organic carbon</i>)
ToF-MS	<i>Time-of-flight mass spectrometer</i> (Flugzeitmassenspektrometer)
t _R	Retentionszeit
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
URL	Quelle für Internetseite (<i>uniform resource locator</i>)
UV	Ultraviolettstrahlung
V/V	Volumenverhältnis

1 Zusammenfassung

Perfluorooctansulfonat (PFOS) ist ein persistenter, bioakkumulativer und toxischer Stoff, der wegen seiner herausragenden Eigenschaften in vielen Prozessen eingesetzt wurde. Infolge der schlechten Umwelteigenschaften bestehen für das Inverkehrbringen und die Verwendung von PFOS in Europa weitreichende Beschränkungen. Für die Anwendung in der Cr(VI)-Galvanik gibt es derzeit eine Übergangsregelung. Um die PFOS-Emissionen zu minimieren, werden von der Industrie verschiedene Ansätze verfolgt. Dazu gehören der PFOS-Rückhalt und die Umstellung auf Ersatzprodukte.

Sowohl im Labor als auch im industriellen Umfeld wurden Cr(VI)-Elektrolyte für die dekorative Verchromung untersucht, in denen ein kommerziell angebotenes, Fluor-freies Oleylaminethoxylat als PFOS-Substitut verwendet wurde. Das Ziel der Arbeit bestand darin, den Einfluss dieses Tensids als Substitut beim Einsatz in den Glanzverchromungsbädern zu beurteilen und Abbauprodukte zu identifizieren, die möglicherweise angereichert werden.

Es hat sich herausgestellt, dass der Ersatzstoff im untersuchten industriellen Prozess die notwendigen oberflächenaktiven Eigenschaften hat, um den Arbeitsschutz bzw. die Verfahrenssicherheit zu gewährleisten. Die Qualität der galvanischen Metallüberzüge im Untersuchungszeitraum von 2008 bis 2012 war einwandfrei. Das Netzmittel hat jedoch zwei Nachteile, zum einen muss es kontinuierlich nachdosiert werden, da es unter den stark oxidierenden Bedingungen einem Abbau unterliegt und zum anderen wurde Korrosion an den Bleianoden beobachtet.

Zur Identifizierung der Abbauprodukte musste zunächst die Zusammensetzung der Tensidformulierung aufgeklärt werden. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung wurden dazu u. a. chromatographische und massenspektrometrische Verfahren eingesetzt. Es zeigte sich, dass das Oleylaminethoxylat bezüglich der Alkylkette und auch beim Ethoxylierungsgrad eine Verteilung aufweist und deshalb aus vielen Einzelsubstanzen besteht. Die Oxidation dieses Produktgemisches führt zu einer kaum überschaubaren Vielzahl an Produkten. Daher wurde zu Anfang der Untersuchungen eine Vergleichssubstanz synthetisiert und charakterisiert, mit der in ersten Chromsäure-Abbauexperimenten das Produktspektrum ermittelt wurde.

Größere polare Abbauprodukte konnten mit Elektrospray-Ionisation erfasst und kleine Verbindungen ionenchromatographisch oder gaschromatographisch getrennt und massenspektrometrisch charakterisiert werden. Daraufhin konnte gezeigt werden, dass in technischen Chromelektrolyten, bei denen das Netzmittel Oleylaminethoxylat eingesetzt wird, ebenfalls eine komplexe Mischung von organischen Substanzen vorliegt. Bei den Abbauprodukten handelt es sich um Spalt- bzw. Oxidationsprodukte, mit einer breiten Molmassenverteilung, die vorzugsweise Carboxy-Gruppen tragen und wahrscheinlich über Essig- und Oxalsäure zu CO₂ mineralisiert werden.

Zur analytischen Erfassung von Essigsäure wurde eine Derivatisierungsmethode mit

anschließender GC-MS-Bestimmung entwickelt. Die Analytabtrennung erfolgt als *n*-Butylacetat während einer Dichlormethanextraktion. Um Verluste bei Phasentransfer und Veresterung quantitativ zu erfassen, wurde d_4 -Essigsäure als interner Standard hinzugesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass in technischen Chromelektrolyten bei denen Oleylaminethoxylat zugesetzt wurde, Essigsäure-Konzentrationen im Bereich von 1 bis 3 g/L erreicht werden können. Mit einer ionenchromatographischen Methode wurden die Ergebnisse bestätigt.

Einige der identifizierten Verbindungen (z. B. Dicarboxylate) zeichnen sich durch ein hohes Komplexierungsvermögen aus. Sie sind eventuell für Korrosionserscheinungen an den Bleianoden und der daraus resultierenden erhöhten Anodenschlammbildung mitverantwortlich.

Für die Qualitätsbeurteilung des Cr(VI)-Elektrolyten sind die aufgeführten Ergebnisse dieser Arbeit hilfreich. Die instrumentelle Technik, die zur Strukturaufklärung der Verbindungen eingesetzt wurde, ist jedoch sehr komplex und anspruchsvoll, sodass diese normalerweise in Galvaniken nicht zur Verfügung stehen. Wenn nur die Anreicherung von organischen Verbindungen im Chromelektrolyt überwacht werden soll, ist es möglich auf Summenparameter als Indikator zurückzugreifen. Aufwendiger ist die Bestimmung der Essigsäure oder anderer Carbonsäuren mit Ionenchromatographie.

In Abhängigkeit der Oberflächenspannung könnte zukünftig die Netzmitteldosierung geregelt werden. So würde erreicht, dass nur möglichst wenig Tensid zugeführt und dementsprechend weniger Organik angereichert wird. Dadurch könnte die Pb-Korrosion gemindert werden. Auch bezüglich der Verfahrenssicherheit ist eine solche Prozessüberwachung sinnvoll. So kann die Oberflächenspannung permanent niedrig gehalten und die Aerosolbildung unterdrückt werden.

Am Beispiel einer Pilotanlage auf Basis von Anionenaustauschern und Nanofiltrationsmembranen wurde an einer Kreislaufspüle gezeigt, dass Spülwässer so aufbereitet werden können, dass sie in den Prozess rückführbar sind. Die Einführung der Wasserrückführung kann nennenswerte ökonomische und ökologische Vorteile bringen, da neben Wasser auch Prozesschemikalien eingespart werden. Da infolge der Regeneration des Anionenaustauschers Chromat mit Na^+ verunreinigt wird, sind jedoch noch weitere Schritte erforderlich, um das Regenerat aufzureinigen und in den Prozess zurückzuführen.

2 Abstract

Studies of the Degradation of the Non-Fluorinated Wetting Agent Oleylamine Ethoxylate in Decorative Chromium Plating Solutions

Perfluorooctane sulfonate (PFOS) is classified as a persistent, bioaccumulative and toxic substance, but it has continued to be used because its other properties are excellent for many processes. On account of its undesirable environmental properties, however, the European Union has set up extensive regulations for marketing and using it. For application in Cr(VI) plating, there are transitional regulations. To minimize PFOS emission, industry has taken several approaches; these usually amount to retaining PFOS or replacing it with other surfactants.

Hexavalent chromium solutions for decorative chromium plating have been investigated both in the laboratory and in an industrial plant, with the commercially available, fluorine-free oleylamine ethoxylate being used as a substitute for PFOS. The aim of the investigation was to assess the effects of this substitution and to identify degradation products that accumulate in the plating bath.

It has been found that the substitute, oleylamine ethoxylate, has the necessary surface-activity properties to ensure safety in the industrial process. The quality of the decorative plating in the investigation period 2008 to 2011 was unobjectionable. However, two drawbacks were observed. The wetting agent must be added continuously because it is degraded under the highly oxidative conditions of Cr(VI) plating processes, and there is increased corrosion of the lead anodes.

The composition of the commercial surfactant formulation had to be studied before its degradation products could be identified. This formulation is complex, and its analysis entailed the use of multiple analytical methods, including the latest chromatographic and mass spectrometric techniques. The constituents of the oleylamine ethoxylate vary in both the alkyl chain and the degree of ethoxylation, so that the mixture consists of many individual compounds. The oxidation of this product mixture results in an unmanageable number of degradation products. Therefore, at the beginning of the studies, a comparison substance was synthesized and characterized. This made it possible to determine the product spectrum in degradation experiments with chromic acid.

Products of higher molecular weight were detected by mass spectrometry after electrospray ionization; small compounds were separated by ion chromatography or gas chromatography and detected by mass spectrometry. It was then demonstrated that technical chromate solutions in which the wetting agent oleylamine ethoxylate is used also contain a complex mixture of organic substances. The degradation products are cleavage and oxidation products with a wide molecular-weight distribution, most of which bear carboxy groups and may be mineralized via acetic acid and oxalic acid to CO₂.

Of the degradation products, only acetic acid was completely quantified. It was converted to *n*-butyl acetate and determined by GC-MS. The loss of analytes during phase transfer and esterification was quantified by a standard-addition method with d₄-acetic acid. Technical chromium electrolyte was found to contain acetic acid in concentrations in the range from 1 to 3 g/L. These results were confirmed with an ion chromatographic method.

Some of the compounds identified (e.g. dicarboxylates) possess complexing properties. They may be among the reasons for corrosion of the lead anodes and the resulting increase in anode-sludge formation.

The instrumentation required to determine the structures of organic compounds in this work was quite complex and sophisticated; it would not usually be available in the electroplating industry. Determining the acetic acid or other carboxylic acids by ion chromatography would also be complex and expensive. If, however, only the total accumulation of organic compounds in chromium baths has to be monitored, it should be possible to rely upon the more easily determined sum parameter dissolved organic carbon (DOC).

In the future, the need to add wetting agent could be determined by monitoring the surface tension. This would make it possible to add only minimal amounts of surfactant, so that less of the organic degradation products accumulates. This could reduce corrosion of the lead anodes. Such process monitoring is especially useful for occupational safety by keeping the surface tension permanently low and thus suppressing the formation of aerosols.

It has been shown in a pilot plant that chromate can be recovered from the water of the rinsing bath with anion exchangers and nanofiltration membranes. The water from this process can be reintroduced into the rinsing bath. The recovered chromate, however, is contaminated with sodium from the regeneration of the anion exchangers and cannot be put back as such into the plating bath. This means that additional clean-up steps would be required before reintroducing the regenerated chromate into the plating bath.

The results point to the suitability of a non-fluorinated PFOS substitute for hexavalent chromium baths for decorative plating. However, this substitution may not be transferable to every galvanic plant, and oleylamine ethoxylate apparently brings about increased lead anode corrosion. The findings of this work also contribute to the elucidation of these corrosion processes. The underlying mechanism is not conclusively deducible from the investigations carried out, and further research is required here.

3 Einleitung

In den kritischen Blick der Öffentlichkeit gelangte die chemische Industrie in den 1960er Jahren. Der Auslöser wird häufig mit dem Bestseller ‚*The Silent Spring*‘ von Rachel Carson in Verbindung gebracht [4]. Darin stand die Problematik von chlorierten Pestiziden im Mittelpunkt [5]. Zu den heute in der breiten Öffentlichkeit diskutierten umweltgefährdenden Verbindungen zählen häufig persistente Stoffe, wie beispielsweise perfluorierte Verbindungen.

Perfluorierte Tenside (PFT¹) haben einzigartige Eigenschaften. Damit einher gehen aber Gefahren für die Umwelt. Daher wird die Verwendung einiger Verbindungen aus dieser Substanzklasse derzeit weltweit reglementiert. In der Industrie gibt es z. T. schon umgesetzte Maßnahmen, diese Substanzen durch umweltverträgliche zu ersetzen; wenn dies nicht möglich ist, sollen diese Stoffe möglichst vollständig zurückgehalten werden.

Ein wichtiger Vertreter der PFT ist die Perfluorooctansulfonsäure (PFOS, siehe Strukturformel in Abbildung 1a). PFOS wurde als persistente, bioakkumulative und toxische Substanz klassifiziert und ist im Anhang B des Stockholmer Übereinkommens über persistente organische Schadstoffe aufgenommen [6]. Dieser Stoff wird biologisch nicht abgebaut und ist, wie viele andere PFT, ubiquitär in der Umwelt verteilt [7,8].

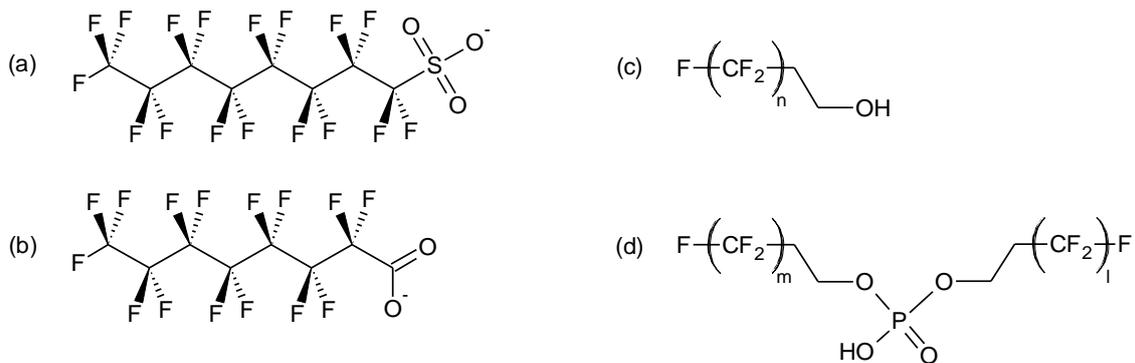


Abbildung 1: Beispiele für ausgewählte perfluorierte Tenside: a) Sulfonat (Perfluorooctansulfonat, PFOS), b) Carboxylat (Anion der Perfluorooctansäure, PFOA), c) Fluortelomeralkohol (FTOH, beispielsweise wird bei $n = 6$ das Akronym 6:2 FTOH verwendet, die „2“ gibt die Anzahl der C-Atome die mit Wasserstoff verknüpft sind wieder) und d) Beispiel für ein polyfluoriertes Phosphorsäureester-Tensid (diPAPS, *dialkyl polyfluorinated phosphate ester surfactant*); n , m und l sind bedingt durch die Synthese geradzahlig und stehen häufig für 6, 8 und 10.

¹ In dieser Arbeit wird der Begriff PFT für die Gesamtheit aller per- und polyfluorierten Tenside verwendet.

3.1 Herausragende Eigenschaften von perfluorierten Substanzen

Perfluorierte organische Tenside zeichnen sich durch herausragende Eigenschaften aus. Sie sind thermisch in einem großen Temperaturbereich belastbar, chemisch inert und weisen extrem stabile Strukturen auf. Zudem besitzen sie als außergewöhnliche Eigenschaft eine sowohl hydrophobe als auch lipophile Perfluoralkylkette – daneben sind sie allerdings biologisch nicht abbaubar und reichern sich in Organismen an (siehe Kapitel 3.3) [5,9,10].

3.1.1 Stabilität von perfluorierten Substanzen

Die Stabilität von perfluorierten Alkylketten ist in der Stärke der Fluor-Kohlenstoff-Bindung begründet. Die Elektronegativität in Höhe von 4,0² führt in der C-F-Bindung zu einem größeren Elektronegativitätsunterschied als der in der C-H-Bindung (H: 2,1, C: 2,5) [10,11]. Fluor wirkt stark elektronenziehend und übt einen Induktionseffekt aus. Die Bindung ist deshalb stark polarisiert ($C^{\delta+} \rightarrow F^{\delta-}$) und besitzt einen ionischen Charakter [9,12-15]. Da perfluorierte Verbindungen kein Inversionszentrum besitzen, liegt in deren Alkylkette kein permanentes elektrisches Dipolmoment vor. Daraus und aus der verhältnismäßig kleinen Elektronenhülle resultiert die geringe Polarisierbarkeit der perfluorierten Alkylkette [16-19]. Infolge seiner hohen Elektronenaffinität ($F + e^- \rightarrow F^-$, $E_{EA} = 327,8 \text{ kJ/mol}$) kann das Fluor-Atom leicht ein Elektron aufnehmen und so Edelgaskonfiguration einnehmen [15]. Die Anwesenheit der drei nicht-bindenden Elektronenpaare und die Interaktion zwischen den 2s- oder 2p-Orbitalen des Fluors mit denen des Kohlenstoffes sind mitverantwortlich für die Bindungsstabilität [12,19]. Die C-F-Bindung gehört zu den stärksten Einfachbindungen der organischen Chemie [9,15]. Im Vergleich zur C-H-Bindung befindet sich die C-F-Bindung bereits in einem *oxidierten* Zustand [11]. Dies ist bei perfluorierten Verbindungen ein weiterer Aspekt für die beachtliche thermische und chemische Stabilität [20,21]. Mit zunehmender Anzahl von F-Atomen steigen in einem organischen Molekül die Stärken der C-C-, C-H- und C-F-Bindungen an [9]. Beispielsweise sind von Methan-Derivaten die C-F-Bindungsenergien wie folgt angegeben: CH_3-F 448-457 kJ/mol, CH_2F-F 459-499 kJ/mol, CHF_2-F 480-529 kJ/mol und CF_3-F 486-552 kJ/mol [19,21]. Perfluoralkane sind somit relativ inert. Daher sind nur Reaktionen unter drastischen Bedingungen bekannt, wie z. B. in geschmolzenen Alkalimetallen oder mit Aluminium und Magnesium bei erhöhter Temperatur. Dabei werden Metallfluoride gebildet, die noch höhere Bindungsenergien als die C-F-Bindung haben [11]. Perfluoralkane cracken in Abhängigkeit der Kettenlänge im Bereich von 600-1.000 °C [11]. Für CF_4 wird angegeben, dass es bei 1.200 °C noch stabil ist [11].

Die Kohlenstoffkette in perfluorierten Alkylen wird durch die Fluor-Substituenten vor chemischen Angriffen abgeschirmt. Die C-F-Bindungslänge von $\sim 1,4 \text{ \AA}$ und der van der Waals-Radius des

² nach Pauling

Fluors ($\sim 1,4 \text{ \AA}$) führen stereochemisch dazu, dass perfluorierte Alkyle unbeweglicher als analoge nicht-fluorierte Verbindungen sind [16,18,19,22,23]. Diese „starre“ und helicale Struktur wird von *ab initio*-Berechnungen für das unverzweigte PFOS bestätigt. Die Fluor-Atome benachbarter Kohlenstoffatome liegen nicht im 180° -Winkel zueinander, sondern sind versetzt; der F-C-C-F-Winkel liegt im Bereich von 160° , die F-Atome eines C-Atoms haben einen F-C-F-Winkel von ca. 110° [22-26].

Die geringe Polarisierbarkeit von Fluor führt zu schwachen zwischenmolekularen Wechselwirkungen von Perfluoralkylen und damit zu einer kleinen Grenzflächenspannung [9,12,27]. Die geringe Wechselwirkung zwischen perfluorierten Ketten sind ursächlich für deren physikalische Eigenschaften, wie z. B. den – relativ zur molaren Masse – niedrigeren Siedepunkten von perfluorierten Alkanen im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen [9].

3.1.2 Besondere Eigenschaften von perfluorierten Tensiden

Tenside sind oberflächenaktive Substanzen, die einen hydrophoben und einen hydrophilen Molekülteil besitzen. Sie richten sich mit dem hydrophilen Teil zur wässrigen Phase, der hydrophobe Teil ist der nicht-wässrigen Phase zugewandt [28-30].

Perfluorierte Sulfonsäuren und perfluorierte Carbonsäuren sind stärkere Säuren als die entsprechenden nicht-fluorierten Säuren, da das Elektron des Wasserstoffs der Säurefunktion aufgrund der höheren Elektronegativität des Fluors in der Perfluoralkylkette stärker angezogen wird [31,32]. PFT mit Säurefunktion liegen deshalb überwiegend deprotoniert vor.

Aufgrund ihrer chemischen und thermischen Stabilität wurden perfluorierte Verbindungen in verschiedenen industriellen Feldern als Netzmittel für spezielle Anwendungen, aber auch in Konsumartikeln eingesetzt [8,17,19,33,34]. Ein weiterer Aspekt für die Verbreitung dieser Tenside liegt darin begründet, dass sie die Oberflächenspannung stärker senken als nicht-fluorierte Tenside und dafür geringere Konzentrationen erforderlich sind.

Chemische Stabilität

PFOS und PFOA sind in konzentrierten Mineralsäuren (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HF), konzentrierten Laugen und unter oxidierenden sowie reduzierenden Bedingungen beständig [15,17,19,20,35]. Bei den perfluorierten Tensiden ist die funktionelle Gruppe der reaktivste Teil der jeweiligen Verbindung [35]. Perfluorcarbonsäuren und ihre Salze sind unter erhöhter Temperatur instabiler als die analogen Sulfonsäuren und ihre Salze [11,35]. Die Säureformen von PFOA und PFOS sind thermisch stabiler als deren Salze [19].

Bei der Pyrolyse von Perfluorcarboxylaten erfolgt eine Abspaltung von HF und CO_2 . Zudem werden perfluorierte Alkene gebildet. Dies tritt je nach Gegenion im Bereich von 240°C bis 341°C auf – eine Ausnahme davon ist das Ammoniumsalz, das bereits bei 200°C eine pyrolytische Zersetzung zeigt. Die Säureform ist bis 400°C stabil [11,19,35,36].

PFOS-Salze zeigen in der Stickstoffatmosphäre erst bei höheren Temperaturen eine

Zersetzung, die je nach Gegenion im Temperaturbereich³ von 386 bis 532 °C liegt [19,35,37]. Perfluorooctansulfonsäure und ihre Salze bilden andere Spaltprodukte als polyfluorierte Carbonsäuren [35,38]. Bei der Pyrolyse entstehen Schwefeldioxid (SO₂), Carbonylfluorid (CF₂O), Sulfuryldifluorid (SO₂F₂), Fluorwasserstoff (HF), per- und polyfluorierte Alkene und Alkane [19,35]. CF₂O hydrolysiert in Gegenwart von Wasser schnell zu CO₂ und HF [8].

3.2 Einsatzgebiete von perfluorierten Tensiden

Wegen den außergewöhnlichen Eigenschaften fanden perfluorierte Tenside (kationische, anionische, nichtionische und amphotere) Verwendung für viele Anwendungen [19]. Neben ihrer chemischen Stabilität sorgt die starke Grenzflächenaktivität für verbesserte Eigenschaften bei der Benetzung, dem Spreitverhalten und sie trägt zur Bildung kleiner Gasblasen oder kleiner Tropfen bei [19,39].

Der Einsatz PFOSF⁴-basierter Produkte (Tenside und Polymere) ist nach heutiger Gesetzeslage in der EU nicht mehr zulässig (siehe Kapitel 3.4). In der Literatur waren diese Stoffe in Zusammenhang mit weit mehr als 200 Anwendungen beschrieben, darunter fallen [9,19,37,39-42]:

- Schmutz abweisende Mittel
- Bestandteile von Wachsen und Polituren
- Additiv in Fleckenentfernern (auch Konsumartikel)
- Beschichtungen von Bekleidungstextilien, Papier, Leder und Teppichen
- Lacke zur Bildung besonders gleichmäßiger Schichten (z. B. in Nagellack)
- Antibeslagmittel (z. B. von Glas)
- Emulgatoren in der Fotoindustrie
- Anwendungen für druckempfindliche Additive
- Feuerlöschmittel (siehe Kapitel 3.2.1)
- Additiv von Insektiziden⁵
- Hydraulikflüssigkeiten für die Luftfahrt
- Tensid im Bergbau⁶ und bei der Erdölgewinnung

Weiterhin ist PFOS eine Vorstufe für Sulfluramid⁷, das wiederum für die Formulierung von Organofluorpestiziden verwendet wurde [43]. Bei Röntgenfilmen wird PFOS ebenfalls einge-

³ Zersetzungstemperatur (50 % Massenverlust in der Stickstoffatmosphäre) von PFOS-Salzen der Form:

NH₄⁺ (386 °C), Li⁺ (401 °C), Na⁺ (480 °C), K⁺ (514 °C) und Ca²⁺ (532 °C) [35,19].

⁴ PFOSF: Perfluorooctansulfonylfluorid, C₈F₁₇SO₂F

⁵ PFT können die Benetzung von Pflanzen und das Eindringen des Wirkstoffes in das Insekt verbessern [19].

⁶ In Kupfer- und Goldminen wurden PFOSF-basierte Tenside eingesetzt, um die Benetzung mit Schwefelsäure oder Cyanid zu verbessern [41].

⁷ N-Ethylperfluorooctylsulfonamid, CF₃-(CF₂)₇-SO₂-NH-CH₂-CH₃

setzt [19]. Infolge der Umstellung auf digitale Fotografie ist dieses Einsatzgebiet jedoch rückläufig [44].

Viele der aufgelisteten Anwendungen mit PFOS erfolgten in Europa bis zu dessen Reglementierung im Jahr 2006 (siehe Kapitel 3.4), seither werden in vielen Applikationen andere PFT eingesetzt.

PFOA wird darüber hinaus häufig als Tensid in wässrigen Polymerisations-Medien bei der Synthese von perfluorierten Kunststoffen wie Polytetrafluorethen sowie bei der Polyurethan-Herstellung eingesetzt [19,39,40].

3.2.1 PFT in Löschmitteln

Bis zu dessen Verbot war PFOS ein Bestandteil in Feuerlöschmitteln. Diese Löschmittel wurden insbesondere bei Bränden von Kohlenwasserstoffen, wie sie in Raffinerien und der chemischen Industrie vorkommen können, eingesetzt. Wegen der guten Löscheigenschaften wurden sie auch bei Flugzeug-Unglücken verwendet [45-47].

Zu Beginn wurden den Löschmitteln Perfluorcarbonsäuren zugesetzt. In den 1970er Jahren erfolgte eine Umstellung auf PFOSF-basierte Produkte wie PFOS [39]. Die PFOS-Konzentration in den Formulierungen lag im Bereich von 0,1 bis 1,0 % (m/m) [39]. Seit dem 27.06.2011 ist der Einsatz von PFOS in Feuerlöschschäumen auch für Restbestände in der EU verboten [48,49]. Zur Brandbekämpfung werden heute in der Regel anionische und amphotere – insbesondere polyfluorierte Tenside – aber vermutlich auch Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) sowie Fluortelomeralkohole (6:2 FTOH und 8:2 FTOH) und Kombinationen daraus eingesetzt [47,50,51]. Die exakte Rezeptur bzw. die chemischen Strukturen der in Löschmitteln verwendeten PFT sind häufig ein Firmengeheimnis [52,53].

Grundsätzlich beruht die Löschwirkung von Schaumlöschmitteln auf der geringe Dichte des Schaums, der auf brennende Kraftstoffe aufgebracht werden kann [47]. Die enthaltenen fluorierten grenzflächenaktiven Substanzen in AFFF⁸-Schaummittel sind zudem entscheidend für deren gute Löschwirkung. Mitverantwortlich sind dafür die thermische Stabilität sowie die oleophoben und hydrophoben Eigenschaften der perfluorierten Alkylketten. Es gibt unterschiedliche Vorstellungen von den auf molekularer Ebene ablaufenden Vorgängen [11,45-47,50,54,55], die diskussionswürdig sind.

AFFF-Umweltverhalten

Brandereignisse und Übungen mit PFT-haltigem Löschmitteleinsatz führten zur direkten Freisetzung von PFT in Böden, Oberflächengewässer und in der Folge auch ins Grundwasser. Daneben sind Übungen und Brände auf Bohrinseln ein direkter Eintragungsweg in die Meere [39,46,56-58].

⁸ AFFF (*aqueous film forming foam*): wasserfilmbildende Schaummittel

Mit AFFF verunreinigte Wässer können nach PABON und CORPART mit Aktivkohle gereinigt werden [47]. Zudem gibt es Untersuchungen, die sich mit dem Ausfällen von AFFF-Tensiden mit kationischen Polymeren aus verunreinigtem Wasser befassen [52].

Im Jahr 1985 wurden in den Vereinigten Staaten von Amerika 75 % der AFFF-Produkte im militärischen, 13 % im zivilen und 12 % im industriellen Bereich verkauft [46]. Für die Zeit von 1965 bis 1974 wird die jährlich global genutzte Menge von perfluorierten Carbonsäuren für AFFF-Produkte auf 5 bis 10 t (Aktivgehalt) geschätzt [39].

Infolge des Verwendungsverbots wurde PFOS durch polyfluorierte Tenside ersetzt [59]. In einer Studie, bei der drei AFFF-Proben (Probenahme 2009) untersucht wurden, enthielt ein noch auf PFOS basiertes Produkt 0,6 g/L PFOS und 1,6 g/L weitere perfluorierte Sulfonate. Die beiden neuartigen AFFF waren frei davon, enthielten jedoch 0,04 g/L bzw. 0,8 g/L 6:2 Fluortelomersulfonat (6:2 FTS) und andere fluororganische Tenside [60]. Als Ersatzstoff für PFOS werden auch 6:2 Fluortelomersulfonamidalkylbetaine (siehe Abbildung 81 im Anhang auf Seite 144) und andere amphotere Tenside in AFFF-Löschmitteln eingesetzt [58,61-65].

3.2.2 Anwendung von PFOS in der Galvanik

Bei der Verchromung wird PFOS insbesondere als Tensid eingesetzt, um Mitarbeiter vor krebserzeugendem Cr(VI) zu schützen.

Der Verchromungsprozess findet bei einer Spannung von etwa 6 V statt, sodass aus dem wässrigen Elektrolyten Wasserstoff und Sauerstoff freigesetzt werden. Die aufsteigenden Gasbläschen bilden ein Cr(VI)-haltiges Aerosol, das trotz Absaugvorrichtung in die Raumluft gelangen kann [7,66].

PFOS-Wirkung in der Galvanik

Der Zusatz von Tensiden sorgt für die Senkung der Oberflächenspannung und die Bildung einer Schaumschicht. Besonders die Absenkung der Oberflächenspannung ist für die Aerosol-Unterdrückung verantwortlich, da so kleinere Gasblasen an den Elektroden entstehen. Diese steigen langsamer in der Lösung auf und bersten mit geringerer Intensität an der Elektrolytoberfläche – der Elektrolyt wird nicht aus der Lösung ausgetragen und Cr(VI) gelangt nicht in die Atemluft [7,11,67-70]. Es hat sich gezeigt, dass PFOS ein besonders effektiver Cr(VI)-Sprühnebelverhinderer ist (vgl. Abbildung 65 auf Seite 112) [11,69,70].

Eine ausreichende Prozessstabilität erfordert eine hohe Beständigkeit des eingesetzten Tensids im stark oxidierend und korrosiv wirkenden Chromelektrolyten. Damit ist sichergestellt, dass nur geringe Tensidmengen nachdosiert werden müssen und keine Tensidabbauprodukte angereichert werden, die den Prozess der Chromabscheidung negativ beeinflussen [7,69,71]. PFOS wird im Chromelektrolyt nicht abgebaut und hat keine negativen Effekte auf die Qualität und Effizienz des Verchromungsprozesses [11,68,69]. Darüber hinaus hat PFOS den Vorteil, den Chromabscheidungsprozess aufgrund der guten Benetzung zu begünstigen. Diese Eigenschaft

ist besonders bei der Verchromung verwinkelter Werkstücke von Bedeutung, da diese komplett mit dem viskosen Chromelektrolyt in Kontakt sein müssen, um gleichmäßig beschichtet zu werden [17]. Außerdem wird durch die niedrige Oberflächenspannung das Ablaufverhalten des Chromelektrolyten von den Werkstücken verbessert. Dadurch sinkt die Verschleppungsrate von Prozesschemikalien [11,17,72], sodass Ressourcen eingespart werden. Nicht-fluorierte Verbindungen, die alle diese Kriterien erfüllen, sind bisher nicht bekannt [69].

Infolge seiner Verschleppung bei den Spülprozessen muss PFOS in geringem Maße nachdosiert werden [69,71]. Bevor Rückhaltemaßnahmen getroffen wurden, ergab sich aus dieser Verschleppung ein Eintrag von PFOS in die Umwelt.

3.3 Perfluorierte Tenside: Umweltverhalten, Verbreitung, Quellen und toxische Eigenschaften

Seit 2001 ist bekannt, dass PFOS neben PFOA (siehe Abbildung 1b auf Seite 9) die dominierende Substanz aus der Gruppe der per- bzw. polyfluorierten Verbindungen (PFC⁹) in biologischem Material – wie Organen von Vögeln, Säugetieren und Fischen – ist [73].

Bezüglich ihrer Umwelteigenschaften sind PFOS und PFOA die am besten untersuchten perfluorierten Tenside.

Wie anhand der Abbildungen 3 und 4 (Seite 22) veranschaulicht ist, gehen die Konzentrationen von PFOS mittlerweile in der Umwelt zurück. Jedoch werden inzwischen unterschiedliche neuartige PFT eingesetzt. Aktuelle Studien zeigen, dass in verschiedenen Lebensmittelverpackungen aus Papier und Pappe aber auch in Klärschlämmen neuartige PFT, wie beispielsweise Phosphorsäureester mit polyfluorierten Resten (PAPS, siehe Abbildung 1d auf Seite 9) nachweisbar sind [74-77]. Vermutlich sind derartige polyfluorierte Tenside ebenfalls persistent, zumindest können PAPS im Säugetier und der Kläranlage zu perfluorierten Carbonsäuren transformiert werden [78,79].

In TRIER *et al.* ist eine ausführliche Zusammenstellung dieser neuartigen PFT mit den zugehörigen Strukturen, Akronymen und Handelsnamen enthalten [74]. Umfassendere PFT-Zusammenstellungen, welche Nomenklatur, systematische Abkürzungen, CAS-Nummern und Strukturformeln enthalten, geben WANG *et al.* und BUCK *et al.* (jeweils inkl. der *Supporting Information*) [80,81]. Darüber hinaus sind in der erst genannten Veröffentlichung experimentelle und theoretische Verteilungskoeffizienten verschiedener PFT angegeben.

⁹ Die englische Übersetzung von PFC ist je nach Definition: *perfluorinated compound*, *perfluorocarbon* oder *per- and polyfluorinated chemicals*; in der überwiegenden Zahl der Veröffentlichungen umfasst der Begriff alle perfluorierten Verbindungen inklusive PFT.

3.3.1 Verhalten und Vorkommen von PFT in der Umwelt

Aufgrund des niedrigen pK_s -Wertes ist davon auszugehen, dass PFOS in wässrigen Systemen bevorzugt dissoziiert als Anion vorliegt [32]. Daher ist wahrscheinlich, dass PFOS weitgehend über den Wasserpfad transportiert wird. Generell ist die Löslichkeit von den vorhandenen Ionen (insbesondere den Gegenionen) abhängig; sie liegt als Metallsalz in Reinstwasser unter 1 g/L. PFOS ist in Reinstwasser besser als in Trinkwasser und Meerwasser löslich (siehe Tabelle 1) [9,82]. In experimentellen Untersuchungen senkt die Na^+ - oder K^+ -Zugabe die Wasserlöslichkeit von PFOS [83]. Besser wasserlöslich sind Ammoniumsalze [17]. Es ist davon auszugehen, dass bei PFOS-Transportprozessen in wässrigen Systemen die Anwesenheit von bestimmten Kationen entscheidend ist.

GELLRICH *et al.* beschreiben, dass das Versickerungsverhalten (Adsorptions- und Remobilisierungsverhalten) verschiedener PFT im Lysimeter unterschiedlich ist. Insbesondere langkettige PFT zeigen eine erheblich längere Verweilzeit im Boden [84]. Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) und Perfluorbutansäure (PFBA) durchlaufen bei den Untersuchungen den Boden ähnlich schnell wie Chlorid [84]; das Potenzial ins Grundwasser oder durch Oberflächenabfluss in Gewässer zu gelangen könnte daher bei kurzkettigen PFT größer sein [84,85]. Infolge der besseren Wasserlöslichkeit der kurzkettigen PFT wird gleichwohl die Anreicherung in Umweltkompartimenten unwahrscheinlicher. Zudem gelten PFBS und PFBA (bzw. $< C_7$ -PFT) als weniger toxisch und bioakkumulativ als langkettige PFT (wie PFOS und PFOA) [86-91]. Mittlerweile geht die PFT-Fracht in Trinkwässern auch von kurzkettigen Tensiden aus ($< C_7$ -PFT) – dies wird sowohl auf deren bessere Löslichkeit und schlechtere Aktivkohle-adsorption bei der Wasseraufbereitung zurückgeführt, als auch darauf, dass in der Industrie PFOS und PFOA durch kurzkettige Substanzen substituiert worden sind [92,93].

<i>PFOS-Spezies</i>	<i>Wässriges Medium</i>	<i>Löslichkeit</i> [mg/L]		Tabelle 1: Löslichkeit von PFOS-Salzen in Wässern verschiedener Ionenstärke und K-PFBS in Reinstwasser.
K-PFOS	Reinstwasser	570	[9]	
K-PFOS	Trinkwasser	370	[9]	
K-PFOS	Meerwasser (filtriert)	25	[9]	
PFOS ^a	NaCl-Lösung (w = 3,5 %)	20	[82]	
PFOS ^a	Meerwasser (unfiltriert)	12	[82]	
Tetraethylammonium-PFOS	Reinstwasser	1.600.000	[17]	
K-PFBS	Reinstwasser	46.200	[94]	

^a PFOS-Gegenion ist nicht angegeben

Boden und Grundwasser

Langkettige PFT und auch andere Tenside, wie beispielsweise Fettsäuren, können vorzugsweise kurzkettige Perfluorcarbonsäuren aus Bodenmaterial verdrängen [84]. Auch die Bodenzusammensetzung hat Einfluss auf die PFT-Mobilität. So führt ein hoher Organikanteil zu einem längeren Verbleib in der Bodenschicht [84,85]. HIGGINS und LUTHY berichten, dass neben organischem Material auch Mineralien eine wichtige Rollen bei der Sorption von PFT spielen; im Grundwasserleiter ist der Transport stark von der Art des umgebenden mineralischen Materials abhängig [95]. Untersuchungen an Böhmit (AlO(OH)-Mineral) zeigen, dass anionische PFT an dem protonierten Mineral adsorbieren können und die Adsorption deshalb vom pH-Wert und der Ionenstärke des Wassers abhängt [96]. Der PFOS-Transport im Boden ist sowohl von Chemiesorption und hydrophoben und hydrophilen Wechselwirkungen abhängig. PFOS verbleibt in Abhängigkeit der Bodenbeschaffenheit über Jahrzehnte in diesem Kompartiment, bevor es ins Grundwasser gelangen kann [84,97]. Dies wird am Beispiel eines militärischen Übungsplatzes in Fallon (Nevada, USA) deutlich, bei dem von den 1950er Jahren bis 1988 das Löschen von Flugzeugen geübt wurde. Am Rande des Übungsplatzes wurde im Grundwasser (2 m Tiefe) eine PFOA-Konzentration von 6,6 mg/L nachgewiesen, in 100 m Entfernung (Grundwasserfließrichtung) lag die PFOA-Konzentration bei 0,5 mg/L [98]. An vielen Flugplätzen gibt es PFT-Belastungen des Grundwassers [58], wie beispielsweise in Düsseldorf [99].

PFT-Analytik

Die Probenvorbereitung und Analytik für die PFT-Bestimmung ist in diversen Reviews beschrieben [100,101]. Seit März 2011 steht die DIN 38407-42 zur *Bestimmung ausgewählter Perfluoralkyl-Substanzen in Trink-, Grund-, Oberflächen- und behandeltem Abwasser* zur Verfügung [102]. Die untere Anwendungsgrenze beträgt 0,01 µg/L bzw. für behandeltes Abwasser 0,025 µg/L [102]. Die PFT-Anreicherung erfolgt an schwachen Anionenaustauscher-Festphasen aus der unfiltrierten Wasserprobe und die Elution mit ammoniakalischem Methanol [103]. Quantifiziert wird nach DIN mit LC-MS/MS unter Verwendung von internen stabilisotopenmarkierten Standards. Die MS/MS-Fragmentbildung ist beschrieben in [104]. Für die Analyse von PFT aus Wässern sind auch Derivatisierungsmethoden beschrieben, die eine Analyse mit GC-MS ermöglichen [105,106]. Grundsätzlich muss bei der Analyse von PFT deren Sorption an Matrixbestandteilen, Partikeln und Oberflächen Beachtung finden [77,107].

Für Gewässersediment, Klärschlamm, Kompost und Boden gibt es seit August 2011 die DIN 38414-14 [103]

Oberflächengewässer und Sedimente

Praktisch in jedem Oberflächengewässer sind PFT nachweisbar (siehe Tabelle 2). PFOS und PFOA zeigen im deutschen Nord- und Ostseeraum die höchsten Konzentrationen in der Elbemündung bei Stade. Die Substanzen werden über die Flüsse ins Meer eingetragen und verdünnt (siehe Tabelle 2) [108]. Die Verteilung erfolgt wahrscheinlich durch ozeanische Mischprozesse und Strömungen. In der Nordsee nimmt die PFT-Konzentration von der Elbe in Richtung der Küstenregion ab und sinkt im offenen Meer [108].

Als einzige natürliche Senken für PFOA und deren Salze werden die Sedimentation und der Transport in tiefe ozeanische Schichten vermutet [39].

Tabelle 2: PFOS und PFOA Konzentrationen in verschiedenen Gewässern und aus Sedimenten (eine umfassendere Übersicht geben THEOBALD *et al.* [108]).

	Ort	Probenahme	PFOS		PFOA	
			Wasser [ng/L] bzw. Sediment [µg/kg] (Trockenmasse)			
Oberflächengewässer	Oberflächengewässer in Singapur (Trinkwassereinzugsgebiet)	2008	1-156	5-31	[109]	
	Tokyo Bay	2000-2003	150-192	13-25	[110]	
	Elbemündung bei Stade (5 m Wassertiefe)	2004-2005	7,9	9,0	[108]	
	Nordsee-Küstenregion (5 m Wassertiefe)	2004-2005	1,8	3,8	[108]	
	Westliches Ostseegebiet (5 m Wassertiefe)	2005	0,3-0,9	0,5-1,1	[108]	
	Nordsee: offenes Meer (5 m Wassertiefe)	2005	0,09	0,13	[108]	
	Pazifischer Ozean (4 km Wassertiefe)	2000-2003	0,003	0,05	[110]	
Sediment	Vorfluter einer Industriekläranlage in Serbien (10 bis 50 cm Tiefe)	2011	5,7	0,1	[111]	
	Sediment aus der Deutsche Bucht (0 bis 2 cm Tiefe)	2004-2005	0,08-1,6	0,04-2,4	[108]	

Generell sind in sandigem Grund PFT-Konzentrationen geringer als in lehmigem Sediment; aus diesem Grund schwanken die PFT-Konzentrationen im Sediment in Abhängigkeit von der Matrix (vgl. Tabelle 2). Die PFT-Konzentrationen korrelieren mit dem TOC-Gehalt¹⁰ [108]. Im Sediment der Tokyo Bay ist ein Anstieg der PFOS-Konzentration seit 1965 bis zur Jahrtausendwende erkennbar, danach stagniert die Zunahme (siehe Abbildung 2); ein Zusammenhang mit den PFOS-Verboten ist wahrscheinlich [112].

¹⁰ TOC (*total organic carbon*): gesamter organisch gebundener Kohlenstoff

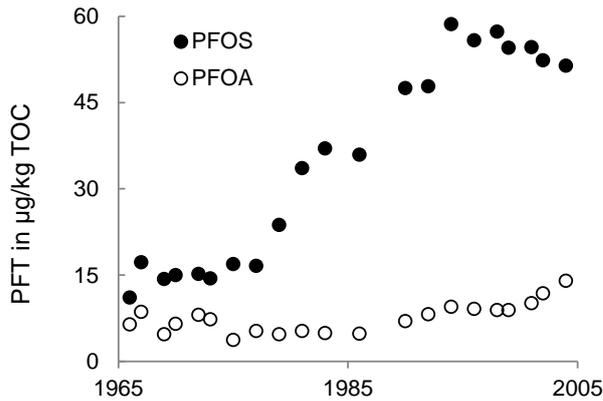


Abbildung 2: Zeitlicher Trend von PFOS und PFOA im Sediment der Tokyo Bay (bezogen auf den darin enthaltenen organisch gebundenen Kohlenstoff). Die Rohdaten der Darstellung sind ZUSHI *et al.* entnommen [112].

Bisher ist der gesamte Verteilungsmechanismus von PFT nicht vollständig aufgeklärt. Ein Grund dafür ist der Mangel bei der physikalisch-chemischen PFT-Datenlage [10,80]. Etablierte Vorhersageverfahren versagen bei PFT, da die Alkylkette sowohl hydrophob als auch lipophob ist. Deshalb galt der 1-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{OW}) für PFT als nicht aussagekräftig [4]. Neuere Untersuchungen zeigen jedoch, dass andere Verteilungskoeffizienten angewendet werden können [113].

Atmosphäre und Verbleib

Volatile PFT sind in der Atmosphäre nachweisbar. Als mögliche Vorläuferverbindungen (Precursor) von PFOS gelten polyfluorierte Sulfonamide wie z. B. *N*-EtFOSA, *N*-MeFOSE und *N*-EtFOSE¹¹ [4,114].

Auch der potentielle PFOA-Vorläufer 8:2 Fluortelomeralkohol (FTOH, siehe Abbildung 1c) kann nachgewiesen und über große Strecken in der Atmosphäre transportiert werden [4,114,115]. Literaturdaten zu FTOH-Konzentrationen in der Außenluft reichen von 1,4 (Norwegen) bis 2031 pg/m^3 (Japan) [116]. Generell zeigt sich eine höhere FTOH-Konzentration in der Atmosphäre der Nordhalbkugel als in der Atmosphäre der Südhalbkugel [116].

In Schnee der Arktis wurden höhere PFOA-Konzentrationen als im umgebenden Wasser gemessen [117]. Dies ist ein Hinweis auf den Eintrag über den Luftpfad, da die Schneedecke keinen direkten Kontakt zum Meerwasser hat. FTOH können in der Atmosphäre zu Perfluorcarbonsäuren oxidiert werden [117,118]. Untersuchungen in Simulationskammern zeigen, dass aus 8:2 FTOH in der Gasphase Perfluorononansäure (PFNA) und PFOA gebildet werden [119]. Bei perfluorierten Carbonsäuren, die in arktischen Tieren (z. B. Eisbärleber) nachgewiesen werden, zeigt sich, dass PFNA vorwiegend als lineares Isomer (> 99 %) enthalten ist, während von PFOA verzweigte und lineare Isomere nachgewiesen werden [119]. Dies weist darauf hin, dass lineares PFNA wahrscheinlich aus dem Precursor 8:2 FTOH, also aus atmosphärisch eingetragenen FTOH auf „Telomer¹²“-Basis gebildet wird. Die PFOA-Gehalte gelangen gemäß

¹¹ In Tabelle 27 im Anhang auf Seite 144 sind die Bezeichnungen und Strukturformeln von polyfluorierten Sulfonamiden angegeben.

¹² Herstellungsbedingt sind Telomere lineare Moleküle (siehe Kapitel 3.5.2).

dieser Studie sowohl über den Luftpfad als auch über den Wasserpfad in die Arktis [119]. Alternativ kann PFOA aus marinem Aerosol dorthin gelangen [117]. Der Anteil der Verteilung über den Luft- bzw. Wasserpfad von PFT in der Arktis ist derzeit nicht vollständig verstanden [120,121].

PFT-Bioakkumulation

PFT, die in die Umwelt gelangen, reichern sich vorwiegend in der Leber und Blut von Säugetieren an [122-125]. Die PFT-Konzentration in Lebewesen ist gewöhnlich höher als die Konzentration in deren Nahrung, sodass von einer Biomagnifikation in der Nahrungskette ausgegangen wird [73,126]. Chronische Auswirkungen auf Organismen gelten als möglich [127].

PFT in wilden Säugetieren

Die Konzentrationen von perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren wurden in vielen Arten gemessen. Im Blutplasma von Großen Tümmlern (*Tursiops truncatus*) aus dem Golf von Mexiko und dem Atlantischen Ozean war PFOS die vorherrschende Verbindung, gefolgt von PFOA [128]. Das geometrische Mittel der geografisch getrennten Populationen reicht für PFOS von 49 bis 1171 µg/kg (Feuchtmasse, Plasma) [128]. Bei vor der brasilianischen Küste vorkommenden Delfinen wurden PFOS-Leber-Konzentrationen von 43 bis 2431 µg/kg gemessen (*Sotalia guianensis*, n = 23, Trockenmasse) [129]. Die PFT-Belastung ist signifikant vom Lebensraum abhängig [128]. Die gleiche Größenordnung wurden in der Leber von Delfinen (*Sousa chinensis*) bestimmt, die um Hong Kong gestrandet waren. Die PFOS-Konzentration lag bei 26 bis 693 µg/kg (n = 10, Mittel 251 µg/kg, Feuchtmasse) [130]. Auch Leber von Schweinswalen (*Phocoena phocoena*), die in der deutschen Ostsee vorkommen, wiesen PFOS auf (n = 7, 534 ± 357 µg/kg, Feuchtmasse) [131]. In Leber von Ostsee-Kegelrobben-Jungtieren (*Halichoerus grypus*) war in der Zeit von 1974 bis 2008 PFOS ebenfalls das vorherrschende PFT. Die Konzentration lag im Bereich von 10 bis 1440 µg/kg (Feuchtmasse). PFOS zeigt ansteigende Konzentrationen bei Kegelrobben, die von 1974 und 1997 lebten und sank seit dieser Zeit [132]. Aussagen zu toxikologischen Auswirkungen für die Tiere sind nur begrenzt möglich, da die maximale PFOS-Konzentration in dieser Studie etwa 40-fach niedriger als der LOEL¹³ war [132].

In einer Studie von GIESY *et al.*, bei der von 17 wilden Alaska-Eisbären (*Ursus maritimus*) die Leber untersucht wurde, liegt die PFOS-Konzentration der einzelnen Individuen bei 180 bis 680 µg/kg (im Mittel bei 350 µg/kg, Feuchtmasse) [73]. Da Eisbären an der Spitze der Nahrungskette im arktischen Lebensraum stehen, werden diese Stoffe von ihnen in besonderem Maße angereichert. Im Anhang (Abbildung 82, Seite 145) sind die PFOS-Leberkonzentrationen (Feuchtmasse) von unterschiedlichen Meeressäugern aus YEUNG *et al.* dargestellt. Die bis zu diesem Zeitpunkt höchste PFOS-Konzentration in einem Wildtier (abseits von Produktionsanlagen) ist mit 1,3 mg/kg in der Leber eines Eisbären (*Ursus maritimus*)

¹³ LOAEL (*lowest observed adverse effect level*): Niedrigste Konzentration oder Menge einer Substanz, die eine von der Kontrollgruppe unterscheidbare Veränderung bei der untersuchten Spezies hervorruft [133].

gemessen worden [130]. Neuere Analysen von 128 Grönland-Eisbär-Lebern (z. T. eingefrorene Proben) zeigen, dass die PFT-Konzentration seit 1984 bis heute kontinuierlich zunimmt. Die PFOS-Leber-Konzentration lag 2006 (n = 8 Individuen) im Mittel bei 2,9 mg/kg PFOS (Feuchtmasse) [134]. Wenn die PFT-Konzentration in Eisbären weiter mit dem beobachteten Trend zunimmt, dann sollte der niedrigste NOAEL¹⁴ und LOAEL, der für Ratten und Affen bestimmt wurde, in den Jahren 2014 bis 2024 überschritten werden [134].

Extrem hohe PFT-Werte wurden von HOFF *et al.* in Waldmäusen (*Apodemus sylvaticus*) bestimmt, die in der Nähe einer Anlage zur Herstellung von fluorchemischen Produkten (Antwerpen) gefangen wurden. Die PFOS-Konzentration in der Leber lag bei 0,5 bis zu extrem hohen 180 mg/kg (n = 21, Feuchtmasse) [136]. Generell zeigt sich, dass in stark besiedelten Gebieten die PFT-Konzentrationen in Wildtieren zumeist höher sind als in schwach besiedelten Gebieten [136].

PFT in Wildvögeln

Die PFOS-Belastung von Weißkopfseeadlern (*Haliaeetus leucocephalus*) aus dem Mittleren Westen der Vereinigte Staaten von Amerika wurde von KANNAN *et al.* untersucht; sie reicht von 13 bis 2220 µg/L (n = 33, Mittel: 330 µg/L, Blutplasma) [137] – mit Ausnahme einer Probe, die keine quantifizierbare PFOS-Konzentration enthielt [137]. Die PFOS-Konzentration war im Blutplasma größer als im Vollblut [137]. Erhöhte PFOS-Konzentrationen wurden auch in verschiedenen Möwenarten gemessen, die in Nordamerika beheimatet sind [138,139]. Dabei wurden Proben über das ganze Gebiet der *Große Seen* verteilt aus 15 Kolonien entnommen. Die PFOS-Mittelwerte in den Eiern der einzelnen Kolonien lagen 2007 zwischen 90 µg/kg und 0,5 mg/kg (Feuchtmasse) [138]. Auffällig ist die hohe PFOS-Bioakkumulation in Seevögeln und Meeressäugern.

Besonders hohe PFOS-Werte von 0,6 mg/L (Mittelwert, n = 18, Frischgewicht) wurden in Eiern der Trottellumme (*Uria aalge*, auf der Ostseeinsel Stora Karlsö, Schweden) in der Zeit von 2001 bis 2003 gemessen [140]. Diese Konzentrationswerte bestätigen LÖFSTRAND *et al.* in Eiern derselben Art auf Stora Karlsö [141]. In anderen skandinavischen Ländern sind die Werte um den Faktor 5 bis 20 geringer (Brutgebiete in der Nordsee, je n = 10 Proben, Island, Färöer-Inseln, Mittel-Norwegen und Nord-Norwegen) [141]. Die PFT-Konzentrationsunterschiede bei Vögeln aus dem Gebiet der Nord- und Ostsee könnten darauf zurückzuführen sein, dass der Ostsee-Raum aufgrund des langsamen Wasseraustausch mit der Nordsee einen relativ isolierten Lebensraum darstellt [140].

Auch in den Eiern von standorttreuen Vögeln, wie beispielsweise dem Waldkauz (*Strix aluco*) sind PFT nachweisbar. In einer norwegischen Arbeit wurde gezeigt, dass im Mittel 10 µg PFOS pro kg in Eiern (Feuchtmasse) der Eulenart nachzuweisen sind [142]. Dies kann als Belastungsindikator für landlebende Säugetiere gelten, da sich der Waldkauz von diesen ernährt. Für die

¹⁴ NOAEL (*no observed adverse effect level*): Höchste Konzentration oder Menge einer Substanz, die keine nachweisbaren Veränderungen bei der untersuchten Spezies hervorruft [135].

Studie wurden 107 Eier aus der Zeit von 1986 bis 2009 untersucht [142]. Toxische Auswirkungen sind für den Vogel nicht wahrscheinlich, da die höchste bestimmte PFOS-Konzentration mit 49 µg/L 20 mal geringer als die PNEC¹⁵ ist, die für Stockenten (*Anas platyrhynchos*) bestimmt wurde (PNEC bei 1,0 mg/L PFOS Eidotter) [142,144].

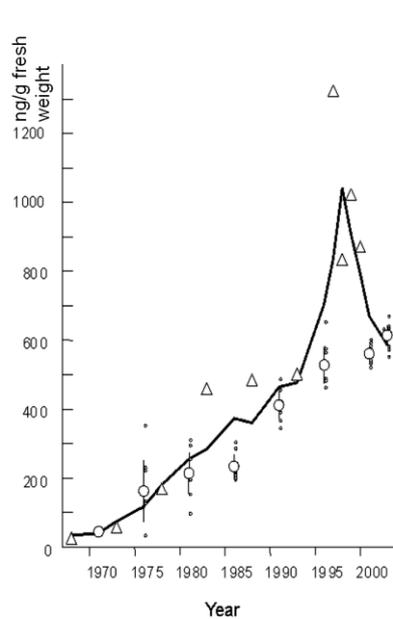


Abbildung 3: PFOS-Trend in Trottellummeneiern auf der Ostseeinsel *Stora Karlsö*: o) arithmetische Mittelwerte, Δ) Mischproben aus acht Eiern und •) Werte aus einzelnen Eiern (aus HOLMSTRÖM *et al* [140]; mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, © 2005).

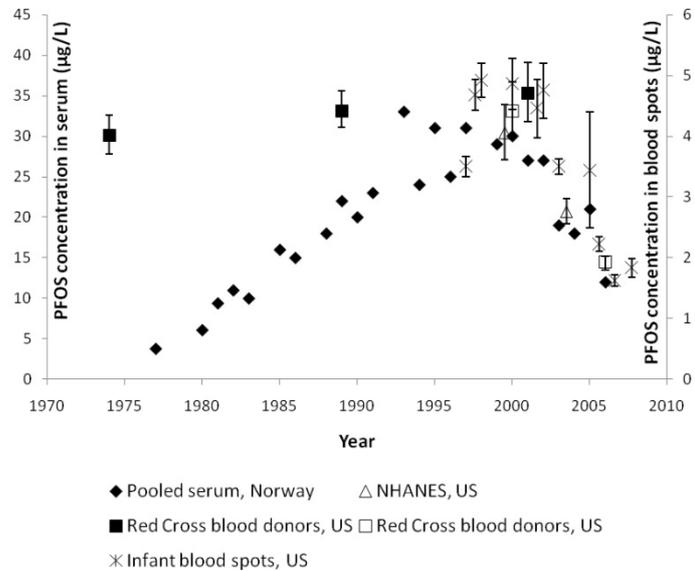


Abbildung 4: Zeitliche Entwicklung der PFOS-Konzentration in humanem Serum aus verschiedenen Studien sowie aus Blutproben von Säuglingen (x-Symbole, rechte y-Achse). Die Grafik ist VESTERGREN und COUSINS (mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, © 2009) entnommen und inhaltlich Kapitel 3.3.4 zuzuordnen [145].

Zeitlicher Trend von PFT in Organismen

Wie in Abbildung 3 dargestellt, ist die PFOS-Konzentration seit 1997 in Trottellummen, die im Ostseeraum leben, fallend. Eine sinkende PFOS-Konzentration ist auch in Miesmuscheln (*Mytilus edulis*, Ärmelkanal) seit 1990 nachweisbar [146]. Der gleiche Trend ist auch für PFOS in humanem Blut erkennbar (siehe Abbildung 4) – möglicherweise ist dieser Effekt auf das PFOS-Verbot rückführbar (siehe Kapitel 3.4).

¹⁵ PNEC (*predicted no effect concentration*): Ist ein vorhergesagter ökotoxikologischer Schwellenwert auf der Basis von toxikologischen Wirkwerten und unter Berücksichtigung von Sicherheitsfaktoren, bis zu dem ein Stoff keine Wirkung auf die Umwelt haben sollte [143].

3.3.2 Ökotoxikologische Eigenschaften von perfluorierten Tensiden

PFOS hat eine mäßige akute Toxizität auf aquatische Organismen (siehe Tabelle 3). Die NOEC¹⁶ (hier: Wachstumshemmung) von zwei Grünalgen und einer schwimmenden Wasserpflanze liegt unter 10 mg/L. Empfindlicher reagiert z. B. *Daphnia magna*. Laboruntersuchungen an Süßwasser-Organismen zeigen, dass bei PFOS-Konzentrationen von 100 mg/L mit akuter Toxizität zu rechnen ist [148]. Die berechnete PNEC von PFOS für aquatische Organismen liegt dagegen im Bereich von 0,6 bis 6,7 µg/L [149]. In natürlichen Gewässern liegen die Konzentrationen von PFOS im ng/L- oder niedrigen µg/L-Bereich (siehe Tabelle 2).

Tabelle 3: Toxische Wirkung von PFOS auf verschiedenen Wasserorganismen.

	Art	Parameter	[mg/L]	
Akute Toxizität	Dickkopfelnitze (<i>Pimephales promelas</i>)	96 h-LC ₅₀	4,7	[82]
	Hechtling-Embryo (<i>Oryzias melastigma</i>)	verkürzte Schlupfzeit und geringere Überlebensrate	4	[150]
	Salzwassergarnele (<i>Mysidopsis bahia</i>)	96 h-LC ₅₀	3,6	[82]
	Süßwassermuschel (<i>Ligumia recta</i> , Larve)	48 h-EC ₅₀	17	[151]
	Daphnie (<i>Daphnia magna</i>)	48 h-EC ₅₀	27	[82]
	Daphnie (<i>Daphnia magna</i>)	48 h-NOEC (Immobilität)	0,8	[148]
	Daphnie (<i>Daphnia pulicaria</i>)	48 h-NOEC (Immobilität)	13,6	[148]
	Algenart (<i>Skeletonema costatum</i>)	96 h-NOEC	> 3,2	[82]
	Grünalge (<i>Selenastrum capricornutum</i>)	NOEC	5,3	[148]
	Grünalge (<i>Chlorella vulgaris</i>)	NOEC	8,2	[148]
	schwimmende Wasserpflanze (<i>Lemna gibba</i>)	NOEC	6,6	[148]
Chronisch	Dickkopfelnitze (<i>Pimephales promelas</i>)	42 d-NOEC	0,3	[82]
	Garnele (<i>Mysidopsis Bahia</i>)	35 d-NOEC	0,25	[82]
	Wasserlinse (<i>Lemna gibba</i>)	7 d-IC ₅₀	108	[82]

Tenside weisen generell eine hohe akute Toxizität für Wasserorganismen auf. LI hat die akut-toxische Wirkung verschiedener Tensid-Klassen auf die Strudelwurm-Art *Dugesia japonica* untersucht [152]. Die akute Toxizität der untersuchten nicht-fluorierten Tenside ist demnach höher, als die der untersuchten PFT (siehe Tabelle 4).

Bezüglich der chronischen Toxizität für Wasserorganismen liegt die NOEC z. T. im Bereich von

¹⁶ NOEC: (*no observed effect concentration*): Höchste Konzentration eines Stoffes, die bei der untersuchten Spezies keine signifikante Wirkung hervorruft [147].

0,3 mg/L (siehe Tabelle 3). Für Wasserpflanzen tritt eine Wachstumshemmung durch PFOS oft erst bei höheren Konzentrationen auf.

Tabelle 4: Akute Toxizität von verschiedenen Tensiden bei einer Strudelwurm- (*Dugesia japonica*) und einer Daphnien-Art (*Daphnia magna*, rechte Spalte), die Daten sind LI entnommen [152].

<i>Tensid</i>	24 h ^a		48 h ^a		96 h ^a		48 h ^b	
	[mg/L]	LC ₅₀	LC ₅₀ /LOAEL/NOAEL		LC ₅₀ /LOAEL/NOAEL		LC ₅₀	
Laurylsulfat		0,36	0,36/0,5/0,25		0,36/0,5/0,25		6,2	
4-Nonylphenol		> 1	0,87/0,9/0,75		0,85/0,9/0,75		0,19	
Hexadecyltrimethylammoniumbromid		3,16	2,83/1/0,25		0,45/1/0,25		0,05	
Dodecylbenzolsulfonat		6,83	1,79/2/1,5		1,45/1,5/1		9,55	
Benzethoniumchlorid (CAS: 121-54-0)		7,58	2,34/5/1		2,04/1/0,25		n. a. ^c	
Polyethylenglycol-[4-(octyl)phenyl]-ether		11,8	9,4/10/7,5		8,5/7,5/5		n. a. ^c	
PFOS		53	25/20/18		17/18/12		130	
PFOA		548	536/500/450		458/450/400		268	

^a *Dugesia japonica* ^b *Daphnia magna* ^c n. a.: nicht angegeben

3.3.3 PFOS, PFOA und PFBS im Tierversuch

Bei Ratten und Vögeln hat PFOS eine mäßige akute Toxizität (siehe Tabelle 5) [82]. PFOS wirkt auf Bienen bei oraler Gabe und auch beim Kontakt mit der Substanz stark toxisch [82]. Auf Amphibien (Krallenfrosch) zeigt PFOS schon bei 13,8 mg/L akut-toxische Wirkung und führt zu Fehlbildungen in dessen Embryonen im gleichen Konzentrationsbereich [82].

Untersuchungen an Rhesusaffen zeigen, dass bei einer PFOS-Gabe von 10 mg/kg/Tag keines der Tiere länger als drei Wochen überlebt. Bei 4,5 mg/kg/Tag sind alle Individuen nach sieben Wochen verendet. Keine toxischen Effekte wurden bei Javaner-Affen bei Dosen von 0,15 mg/kg/Tag innerhalb von sechs Monaten beobachtet [82].

Da PFOS und PFOA vornehmlich in der Leber angereichert werden, sind Auswirkungen auf dieses Organ wahrscheinlich; deshalb gibt es eine Fülle von Veröffentlichungen zu durch PFOS induzierten Leberveränderungen. PFOA ist mit abnormen Lebervergrößerungen (Hepatomegalie) bei Ratten ab Dosen von 50 mg PFOA pro kg Ratte verbunden [153]. Bei Mäusen kann PFOS nach dreitägiger Gabe von 10 mg/kg/Tag oder nach siebentägiger Gabe von 5 mg/kg/Tag eine signifikante Lebergewicht-Zunahme induzieren [154]. Auf die potenzielle krebserregende Wirkung von PFOS und PFOA weist eine weitere Studie an Nagetieren hin. Dabei kam es zu einer signifikanten Zunahme von Lebertumoren (hepatozelluläres Adenomen) bei Ratten [82,155]. Im Tierversuch konnte gezeigt werden, dass PFOA kovalent an Plasma- und Leberproteinen bindet [156]. In anderen Untersuchungen wurde bestätigt, dass PFOS und

PFOA auch kovalent an Proteinen (Albumine, Globuline, Betalipoproteine) in humanem Blut bindet [157-159].

Tabelle 5: Toxische Wirkung von PFOS auf verschiedene Versuchstiere [82].

<i>Tierart</i>	<i>Parameter</i>	<i>Aufnahme</i>	<i>Konzentration</i>
Ratte	LD ₅₀	oral	251 mg/kg
Virginiawachtel (<i>Colinus virginianus</i>)	LC ₅₀	oral	220 mg/kg
Stockente (<i>Anas platyrhynchos</i>)	NOEC (Körpergewicht- reduktion)	oral	37 mg/kg
Krallenfrosch (<i>Xenopus laevis</i>)	96 h-LC ₅₀	Konzentration in Wasser	13,8 mg/L
	96 h-EC ₅₀ (repro- duktionstoxisch)		12,1 mg/L
Westliche Honigbiene (<i>Apis mellifera</i>)	72 d-LD ₅₀	oral	0,40 µg/Biene

PFOS hat *in vitro* eine hemmende Wirkung auf das Aktionspotenzial von Nervenzellen und die Reizübertragung¹⁷, sodass PFOS möglicherweise neurotoxisch ist [161,162]. Jüngste Studien deuten auch auf eine endokrine Wirkung von PFOA bei Fischen ab ~ 500 µg/L hin [163].

Genotoxizität konnte in verschiedenen Testsystemen für PFOS nicht gefunden werden [82]. Gemäß FROMME wird dies auch nicht erwartet [159]. PFOS weist beim Ames-Test (Standardverfahren zur Ermittlung von Mutagenität) ein negatives Ergebnis auf und wurde daher als nicht mutagen eingeordnet [82]. In verschiedenen Tests (u. a. mikrobiologische), die auch an humanen Lymphozyten durchgeführt wurden, konnte keine Mutagenität von PFOS und PFOA festgestellt werden [82]. Möglicherweise können PFT jedoch bei oxidativem Stress und hohen Dosen das Erbgut schädigen [164].

In tierexperimentellen Studien, bei denen trächtigen Ratten und Mäusen PFOS und PFOA induziert wurde, traten Tumore und Entwicklungsstörungseffekte auf. Ab 0,8 mg/kg/Tag PFOS-Aufnahme können reproduktionstoxische Effekte (Trächtigkeitsdauer) festgestellt werden [165].

Eine Vielzahl von Geburtsschäden, einschließlich Gaumenspalte, Anasarka (generalisiertes Ödem der Unterhaut), Ventrikelseptumdefekt (Loch in der Herzkammerscheidewand) und Erweiterung des rechten Vorhofs wurden bei Ratten und Mäusen beobachtet. Dies trat bei Dosen ab 10 bzw. 20 mg/kg (PFOS/Tag) auf [166]. Nachgeburtliche Effekte (PFOS wurde den Muttertieren verabreicht) konnten bei Ratten und Mäusen ab 10 mg/kg (Ratte) und 20 mg/kg

¹⁷ HARADA *et al.* haben an isolierten Nervenzellen (Purkinjezellen von Ratten) gezeigt, dass eine Wirkung von PFOS auf das Aktionspotenzial besteht. Das Aktionspotenzial, der Schwellenwert des Aktionspotenzials und das Ruhemembranpotenzial werden verschoben. Wahrscheinlich belegt PFOS die Zellmembran und verändert damit die Ladungsdichte der Oberfläche; zudem kann der Calciumtransport in Nervenzellen beeinflusst werden [160,161].

(Maus) PFOS/Tag beobachtet werden [127]. Die Neugeborenen waren blaß, inaktiv und starben innerhalb von 30 bis 60 min [127]. Bei 5 mg/kg (Ratte) und 15 mg/kg (Maus) überlebten die Neugeborenen nur für 8 bis 12 Stunden [127]. Bei geringerer Dosis zeigen überlebende Jungtiere von Ratten und Mäusen Verzögerungen beim Öffnen der Augen, Zunahmen beim Lebergewicht, Verzögerungen bei Wachstum und Entwicklung sowie Hypoproteinämie (verminderte Konzentration des Gesamteiweißes im Blutplasma) [127].

Untersuchungen von LIEDER *et al.* ergaben, dass bei PFBS im Vergleich zu PFOS geringere postnatale Effekte bei Ratten auftraten. Es wurden keine negativen Auswirkungen bei der Fortpflanzung (reproduktionstoxisch) in den nachfolgenden Generationen beobachtet [167]. Erst ab 300 mg pro kg Ratte und Tag (NOAEL) werden Effekte hinsichtlich des Lebergewichtes sichtbar und bei 200 bis 600 mg/kg tritt eine Verringerung der Anzahl roter Blutkörperchen und eine Veränderung der Nierenzellen auf [167,168]. Selbst 1.000 mg/kg Ratte hatten keine Auswirkungen auf die Fruchtbarkeit, das Überleben, die Größe oder das Geburtsgewicht der Jungtiere im Vergleich zur Kontrollgruppe [167]. Jedoch war das Körpergewicht bei männlichen Tieren bei 1.000 mg/kg/Tag reduziert und die Trennung vom Muttertier leicht verzögert [167]. Bis heute sind nur geringe Effekte durch PFBS bei Studien mit wiederholten hohen Dosen bei Ratten beobachtet worden. PFBS wird von Ratten schnell über den Urin ausgeschieden – etwa 50 % innerhalb eines Tages – die Eliminationshalbwertszeit im Serum liegt im Bereich von drei Tagen, ursächlich ist vermutlich die im Vergleich zu PFOS bessere Wasserlöslichkeit [94,169].

3.3.4 Perfluorierte Tenside im Menschen

Human-toxische Eigenschaften von perfluorierten Tensiden

Die akute Toxizität von PFOS für den Menschen wird derzeit als gering eingestuft [5,159]. Gleichwohl ist die Toxikokinetik von perfluorierten Tensiden bislang nicht vollständig aufgeklärt [39]. Es hat sich herausgestellt, dass PFT nicht wie andere (lipophile) persistente Stoffe im Fettgewebe angereichert werden [170]. PFT binden im Blut an Proteinen und werden bevorzugt in bestimmten Geweben deponiert. Dies sind vor allem Leber, Niere, Lunge, Gehirn und Schilddrüse [39,170,171]. PFOS kann die Blut-Hirn-Schranke (Barriere zwischen Blutbahn und Zentralnervensystem) durchdringen [172].

PFOS und PFOA verbleiben für mehrere Jahre im menschlichen Organismus. Die mittlere Eliminationshalbwertszeit liegen nach OLSEN *et al.* (Medical Department, 3M Company) im Serum bei etwa fünf Jahren für PFOS und etwa vier Jahren für PFOA [173]. Die Eliminationshalbwertszeit von PFOS beträgt in Javaner-Affen (*Macaca fascicularis*) weniger als 200 Tage [173]. PFBS hat eine Halbwertszeit von etwa einem Monat in menschlichem Serum [169].

Die fast 80-fach erhöhten PFOA-Serum-Konzentrationen der Bevölkerung von *Little Hocking* (siehe Kapitel 3.3.6) konnten im Vergleich zur unbelasteten Bevölkerung nicht in Verbindung mit niedrigem Geburtsgewicht und Frühgeburten gebracht werden [174]. Die Auswertung verschiedener Studien schließt diesen Zusammenhang jedoch nicht aus [175].

Bisher sind nur wenige Studien veröffentlicht, die einen Zusammenhang zwischen Serum-PFT-Konzentration und auffällige klinische Parameter beim Menschen aufzeigen [159,173]. Studien mit exponierten Personengruppen ließen eine Korrelation von PFOA-Konzentration mit erhöhtem Harnsäurespiegel erkennen [176,177].

Die Veränderungen des Cholesterinspiegels konnten in Abhängigkeit von der PFOA-Konzentration statistisch beobachtet; aber aufgrund von verbleibenden Störfaktoren nicht eindeutig damit verknüpft werden [177-179]. Vergleichbare Ergebnisse gibt es für Diabetes-Erkrankungen [180]. Diese konnten jedoch von MACNEIL *et al.* für eine andere PFOA-exponierte Gruppe nicht bestätigt werden [181]. Kürzlich veröffentlichten SHANKAR *et al.* erstmals Ergebnisse einer Studie, bei der erhöhte PFOA-Konzentrationen im Blut von 1.216 Probanden mit dem Auftreten von Herz-Kreislauf-Erkrankungen (wie z. B. arteriellem Verschluss) in Beziehung gebracht werden konnten [182]. Die Autoren weisen aber darauf hin, dass eine erhöhte PFOA-Exposition nicht im ursächlichen Zusammenhang mit Verschluss- und Herz-Kreislauf-Erkrankungen stehen muss. MELZER *et al.* beobachteten einen Zusammenhang zwischen der PFOS- und der PFOA-Konzentration im Blut und Schilddrüsenerkrankungen von n = 3.974 Personen [183]. Eine aktuelle Studie stellt den möglichen Zusammenhang zwischen Übergewicht bei weiblichen Nachkommen und der PFOA-Konzentration im Blutserum der Mutter her [184]. Ergebnisse von FEI *et al.* deuten auf eine verminderte Fruchtbarkeit bei erhöhten PFOS- und PFOA-Plasmaspiegeln einer Bevölkerungsgruppe hin [185]. Dies konnte von VESTERGAARD *et al.* jedoch nicht bestätigt werden [186]. Erhöhte PFT-Werte gingen auch mit einer verminderten Immunantwort bei Impfungen (Tetanus und Diphtherie) und Abnahme der Antikörper-Konzentrationen bei färöischen Kindern einher [187].

PFOS und PFOA zeigen bei hohen Konzentrationen und langer Exposition (~ 150 mg/L bzw. ~ 100 mg/L bei 24 h Exposition) zytotoxische Wirkung auf humane Leberzellen. Hinweise auf Reaktionen mit DNS, DNS-Schäden oder Karzinogenität wurden nicht beobachtet [188]. Möglicherweise kann die PFOS-Exposition oxidativer Stress in Gewebe von Versuchstieren und -zellen induzieren [164,189,190]. Die im menschlichen Organismus gemessene PFOS- und PFOA-Konzentrationen liegen generell um Größenordnungen unter den Konzentrationen, die im Tierversuch einen entsprechenden Effekt zeigen [155].

Vorkommen von Perfluorierte Tenside im Menschen

Für den Nachweis von PFT in Blut sind standardisierte Verfahren beschrieben worden. Umfassende Übersichten zur Probenvorbereitung und Detektion von PFT in biologischem Material geben VALSECCHI *et al.* sowie LENG und WILLMERSDORF [101,191].

Studien aus mehreren Ländern zeigen, dass PFOS und PFOA in humanem Blut weltweit nachweisbar sind. OLSEN *et al.* zeigen, dass die PFOS-Konzentration in menschlichem Serum aus dem Jahr 1989 signifikant um 25 % höher ist als in Serum, das 1974 abgenommen wurde [192]. Seit der Jahrtausendwende zeigt sich eine Abnahme von PFOS und PFOA im Blut (siehe Abbildung 4 auf Seite 22) [116,159,193].

Die Bevölkerungen in Entwicklungsländern und abgelegenen Regionen haben PFT in der

gleichen Größenordnung im Blut wie Menschen aus industrialisierten und städtischen Gebieten. In europäischen Studien werden PFOS-Gehalte in Blut (Mittelwerte) von 4 bis 18 µg/L und PFOA-Gehalte von 3 bis 7 µg/L beobachtet (siehe Tabelle 6 und Abbildung 83 auf Seite 145) [116,194].

Nicht nur in menschlichem Blut, sondern auch in Frauenmilch werden PFT nachgewiesen. Die Konzentration ist geringer, im Mittel liegt die Konzentration von PFOS sowie PFOA bei je ~ 0,1 µg/L Milch [195]. Eine ausführlichere Literaturübersicht geben KUBWABO *et al.*, die erstmals auch in humaner Milch diPAPS (siehe Abbildung 1d auf Seite 9) in erwähnenswerter Konzentration bestimmt haben [196].

Tabelle 6: PFOS- und PFOA-Konzentrationen im Blut von Bevölkerungsgruppen aus unterschiedlichen Regionen.

PFOS [µg/L]	PFOA [µg/L]	Material	Region	Anzahl n	Zeitraum (Probenahme)	Studie
52	4,8	Serum	Grönland (Inuit-Volksgruppe)	196 ♂	2002-2003	INUENDO [197]
19	5,2	Serum	Polen (Warschau)	190 ♂	2002-2003	INUENDO [197]
8,1	1,8	Serum	Ukraine (Charkiw)	203 ♂	2002-2003	INUENDO [197]
33,4	5,7	Serum	USA	743 ♂	1999-2000	NHANES [198]
28,0	4,8	Serum	USA	819 ♀	1999-2000	NHANES [198]
37,8	4,9	Serum	USA	332 ♂	2000-2001	[199]
31,3	4,4	Serum	USA	313 ♀	2000-2001	[199]
13,5	5,7	Plasma	Deutschland (Bayern)	356 ♀+♂	2005	[194]

Bei Inuit-Grönländern sind die Messwerte von PFOS in humanem Blut höher, möglicherweise ist dies auf die Ernährung der Bevölkerung zurückzuführen [197]. Auffällig ist, dass die Konzentration von PFOA in dieser Gruppe trotzdem ähnlich der von Europäern und Bürgern der USA ist (siehe Tabelle 6) [197].

U. a. demonstriert die NHANES¹⁸-Studie, dass sowohl die Konzentrationen von PFOS als auch die von PFOA bei Männern signifikant höher sind als bei Frauen [198,199]. Die Konzentration bei Frauen sind für beide Stoffe etwa 20 % geringer. Die Autoren nehmen an, dass die Regelblutung einen Eliminierungsweg für PFT darstellt [198].

OLSEN *et al.* zeigen, dass die PFOS-Konzentration im Serum amerikanischer Senioren (Alter 65-96 Jahren geringer als im Bevölkerungsdurchschnitt ist [200]. In einer anderen Studie beobachten OLSEN *et al.*, dass die PFOS-Konzentration im Serum amerikanischer Kinder (Alter

¹⁸ NHANES: National Health and Nutrition Examination Survey

2-12 Jahren) im Vergleich zu Erwachsenen (Alter 20-69 Jahren) erhöht ist. Die Autoren vermuten, dass u. a. das Spielen der Kinder auf Teppichböden diese Unterschiede erklären kann [170]. Die relativ hohen Konzentrationen von PFOS, die in danach durchgeführten Untersuchungen in Hausstaub nachgewiesen wurden und die Möglichkeit, dass Kleinkinder Staub verschlucken können, unterstützen diese Hypothese [201,202]. In einer Fallstudie stellen BEESON *et al.* einen Zusammenhang zwischen der PFHxS-Konzentration in Hausstaub und im Serum der Bewohner her (siehe Kapitel 3.3.7) [203].

Die PFBS-Konzentration in der Bevölkerung ist deutlich geringer als die von PFOS und PFOA. Bei einer Studie an der US-Bevölkerung mit 2.093 Probanden wurde in nur 0,4 % der Proben PFBS nachgewiesen (Nachweisgrenze 0,4 µg/L) [204]. HÖLZER *et al.* berichten, dass beim verunreinigten Trinkwasser im Hochsauerlandkreis (siehe Kapitel 3.3.6) nur 691 der 40.000 Betroffenen ($\approx 1,7$ %) einen positiven PFBS-Befunden hatten, im Vergleich dazu hatte eine unbelastete Kontrollgruppe in 2,4 % positive PFBS-Befunde (Nachweisgrenze 0,1 µg/L) [205]. Bei einer mit PFOA und PFBS belasteten Bevölkerungsgruppe in China sind sowohl Wohngebiet als auch Trinkwasser erheblich mit PFBS und PFOA belastet – die PFBS-Konzentration in der Umwelt ist dort eine Größenordnung höher als die PFOA-Konzentration [206]. Im Serum der betroffenen Chinesen ist jedoch die PFOA-Konzentration eine Größenordnung höher als die PFBS-Konzentration. Wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben, wird PFBS schnell aus Mäusen ausgeschieden.

PFBS kann vermutlich als weniger human-bioakkumulativ als PFOS und PFOA angesehen werden.

Die summarische Bestimmung von anionischen PFT lässt vermuten, dass ein Teil der Stoffe, die die humane PFT-Belastung ausmacht, unbekannt ist und mit den standardisierten Verfahren nicht erfasst wird [130,207-210]. Auch Untersuchungen von Organismen aus der Umwelt lassen darauf schließen (vgl. Abbildung 84 auf Seite 146 im Anhang) [211].

Die Aufnahmewege von PFT für den Menschen sind nicht vollständig verstanden [194], sie beinhalten jedoch die Aufnahme von Nahrung und Trinkwasser sowie der Kontakt zu Hausstaub [212,213]. Die PFOS- und PFOA-Konzentrationen in von GELLRICH *et al.* untersuchten Trinkwässern sind relativ gering, sodass die Autoren zu dem Schluss kommen, dass diese Aufnahmequelle eine eher untergeordnete Rolle spielt [93].

Die PFT-Anreicherung im Blut ist ein Zeichen für eine ungewollte Entwicklung. PFOS und PFOA haben eine sehr hohe Verweilzeit in Säugetieren und sind nicht abbaubar. Bei den beobachteten Konzentrationen in Wildtieren und humanem Blut ist der Sicherheitsabstand bezüglich der Dosen, die bei Versuchstieren einen toxischen Effekt auslösen, zu gering [4,214]. Weitere Forschung ist auf diesem Feld nötig, um Langzeit- und Kombinationswirkungen abschätzen zu können sowie die Wirkmechanismen und toxikokinetischen Profile vollständig zu verstehen [155,215] und um das Risiko für Mensch und Umwelt abschätzen zu können.

3.3.5 Vertretbaren täglichen PFT-Aufnahme und PFT-Grenzwerte

PFT-Aufnahme

Die *European Food Safety Authority* schlägt für PFOS einen TDI¹⁹ von 150 und für PFOA von 1.500 ng/kg Körpergewicht pro Tag vor [216]. Die Trinkwasserkommission hat einen TDI in Höhe von 100 ng/kg Körpergewicht pro Tag für die Summe von PFOS und PFOA abgeleitet [217]. Wahrscheinlich liegt die durchschnittliche gesamte tägliche Aufnahme von PFOS bzw. PFOA im Bereich von 1,6 bzw. 2,9 ng/kg Körpergewicht pro Tag [116]. Durch die Unsicherheit und Variabilität von PFT-Konzentration und der Kontaktparameter liegt das untere und obere Expositionsszenario bei PFT für alle Konsumentengruppen um mindestens eine Größenordnung auseinander [201].

PFT-Grenzwerte

Nach PFT-Funden in Grundwasserbrunnen (in der Nähe einer PFC-Produktionsstätte) wurden vom *Minnesota Department of Health* im Jahr 2008 Gesundheitsrisiken ab 300 ng/L für PFOS und PFOA in Trinkwasser abgeleitet [218]. Im Januar 2009 veröffentlichte die USEPA²⁰ vorläufige Gesundheits-Richtwerte für PFOS und PFOA im Trinkwasser, die bei 200 bzw. 400 ng/L lagen [219]. In Deutschland gilt nach Empfehlung der Trinkwasserkommission aus dem Jahr 2006 ein Trinkwasserleitwert von 300 ng/L Trinkwasser (Summe aus PFOS und PFOA), bei dem das Wasser von allen Bevölkerungsgruppen lebenslang bedenkenlos getrunken werden kann [220]. Das langfristige Mindestqualitätsziel liegt bei 100 ng/L (allgemeiner Vorsorgewert). Für Säuglinge wird der vorsorgliche Maßnahmenwert mit 500 ng/L²¹ (Summe PFOS und PFOA) bzw. 1 µg/L für die Summe aller PFT angegeben [221]. Der Trinkwasser-Maßnahmewert für Erwachsene liegt bei 5 µg/L (Summe aller PFT), bei dessen Überschreitung soll das Wasser nicht mehr als Trinkwasser verwendet werden [221].

Seit 2006 werden in NRW Klärschlämme kommunaler und industrieller Kläranlagen, die für bodenbezogene Verwendung vorgesehen sind, auf PFT untersucht. Bei positiven Befunden sollen mögliche Verursacher identifiziert werden [71]. Wenn der in der Düngemittelverordnung angegebene Grenzwert von 100 µg/kg (Trockenmasse, Summe PFOS und PFOA) überschritten wird [222], ist die landwirtschaftliche bzw. landschaftsbauliche Verwertung des Klärschlammes untersagt [223]. Mit PFT belastete Klärschlämme werden deshalb thermisch verwertet. Dadurch steigen die Kosten der Kläranlagenbetreiber [224].

Bei einer Untersuchung von industriellen und kommunalen Kläranlagen (n = 403) im Zeitraum von 2006 bis 2008 in NRW wurden bei 9 % der Anlagen Überschreitungen festgestellt. Der höchste Gehalt reichte bis etwa 6 mg/kg (Summe PFOS und PFOA, Trockenmasse) im Klärschlamm [223]. Im Vergleich dazu lag bei Klärschlamm aus Shanghai (n = 25 Kläranlagen)

¹⁹ TDI: *tolerable daily intake* (sinngemäß: vertretbare tägliche Aufnahme)

²⁰ USEPA steht für: *United States Environmental Protection Agency*

²¹ Bei Überschreitung des vorsorglichen Maßnahmenwert für Säuglinge soll das Wasser aus Vorsorgegründen nicht mehr für die Zubereitung von Säuglingsnahrung und von stillenden Müttern verwendet werden [221].

die PFOS-Konzentration bei 30 bis 170 µg/kg und die PFOA-Konzentration bei 0,1 bis 0,8 mg/kg und (Trockenmasse) [225].

3.3.6 Historische Entwicklung in Deutschland

In Deutschland kamen PFT in den Blickpunkt der Medien, als in Oberflächengewässern und im Trinkwasser des Hochsauerlandkreises im Jahre 2006 unerwartet hohe Konzentrationen von Perfluortensiden nachgewiesen wurden [226].

Im Rahmen einer Beprobungskampagne des Rheins wurde festgestellt, dass die PFOA-Konzentration im Mündungsbereich der Ruhr bei 48 ng/L lag und flussabwärts bis Wesel als PFT-Leitsubstanz vorlag; gewöhnlich ist PFOS die vorherrschende Substanz in der Umwelt. Rheinabwärts der Ruhr-Mündung war die PFOA-Konzentration stets < 10 ng/L [226,227]. Ruhraufwärts stieg die PFOA-Konzentration bis auf 139 ng/L (Meschede-Wehrstapel) an. Im Ruhrzufluss Möhne stieg die PFOA-Konzentration weiter an und erreichte bei Heidberg 3,6 µg/L; in den Möhne-Zuflüssen war die PFOA-Konzentration z. T. erheblich höher [227]. Im Möhnesee lag die PFOA-Konzentration bei 0,7 µg/L [226]. Dieser Stausee dient insbesondere der Regulation des Wasserstands der Ruhr, um eine gleichmäßige Versorgung des Ruhrgebiets mit Rohwasser zu gewährleisten [226]. Insgesamt 23 Wasserwerke nutzen Rohwasser der Ruhr um ca. 5 Millionen Menschen mit Trinkwasser zu versorgen [227]. Die Konzentration im Trinkwasser im Arnsberger Stadtteil Neheim lag bei bis zu 0,5 µg/L PFOA und korreliert mit den hohen PFOA-Konzentrationen des verwendeten Rohwassers [226]. Offensichtlich wurden die perfluorierte Tenside durch die Wasseraufbereitungsschritte nicht entfernt [227].

PFT-Situation im Trinkwasser

Wenn keine Punktquelle für PFT vorhanden ist, liegt die Trinkwasser-Hintergrundkonzentration in Industrieländern laut verschiedener Studien bei ≤ 0,1 bis 50 ng/L PFOS und ≤ 0,1 bis 27 ng/L PFOA [116]. In einer aktuellen Studie wurden 177 Trinkwässer (Mineral-, Leitungs-, Quell- und Rohwasser) aus dem mitteleuropäischen Raum auf PFT untersucht. Bei 52 % der Proben lag die Konzentration über 1 ng/L, die höchste PFT-Konzentration lag in einem Leitungswasser bei 43 ng/L (Summe PFT) [93] (siehe auch Kapitel 3.3.5, TDI-Werte). Eine globale Beurteilung von PFOS- und PFOA-Konzentrationen in Trinkwasser erlaubt Abbildung 85 im Anhang (Seite 146).

Hintergrund des PFOA-Schadensereignisses in Nordrhein-Westfalen

Als Ursache für die Gewässerbelastungen wird ein mit PFT-haltigen Chemieabfällen belasteter Bodenhilfsstoff angesehen [228]. Die beschuldigte²² Firma aus Borcheln soll kontaminierte Industrie- und Klärschlämme aus Belgien und den Niederlanden importiert haben, diese sollen in einem Mischwerk zu einem Bodenverbesserer verarbeitet worden sein [228]. Die voraus-

²² Die Vorkommnisse konnten vom Landgericht Paderborn nicht abschließend aufgeklärt werden, der Prozess wurde eingestellt [229-231].

gehende PFT-Herkunft über die nationalen Grenzen hinaus ließ sich nicht komplett zurückzuverfolgen [229,232]. Das mit PFOS und PFOA belastete Produkt (Handelsname Terrafarm) wurde auf landwirtschaftlich sowie für die Weihnachtsbaumkultur genutzte Flächen im Hochsauerlandkreis und im Kreis Soest ausgebracht [228]. Infolge der Ausschwemmung von den betroffenen Flächen gelangte PFOA in die Möhne und in die Ruhr, während PFOS nur in sehr geringem Umfang remobilisiert wurde [97,226].

Als besonders belastete Bereiche wurden zwei Flächen bei Brilon-Scharfenberg (ca. 10 ha) und bei Rüthen (ca. 2 ha) identifiziert [228]. Die Bodenpartien bei Rüthen wurden ausgekoffert und entsorgt, im Anschluss daran soll eine Rekultivierung der Fläche erfolgen [228].

In den oberen Bodenschichten der Fläche bei Brilon Scharfenberg wurden PFT bis zum unteren mg/kg-Bereich nachgewiesen und das Gesamtdepot auf 390 kg geschätzt [97,227,228]. Das abfließende Wasser dieses Bereiches wird gegenwärtig über ein Drainagesystem gesammelt und über Gräben und Brunnen in ein Becken geleitet [228,233]. Anschließend erfolgt eine chemisch-physikalische Vorbehandlung und eine Reinigung mit Aktivkohlefiltern [228,233]. Mit der Sanierungsmaßnahme werden mehr als 99 % der PFT aus dem belasteten Gebiet von den Gewässern ferngehalten [234].

Trinkwasserbehandlung

Die Trinkwasseraufbereitung erfolgt bei kontaminiertem Rohwasser durch Adsorption von PFOA an Aktivkohle [235]. Zur Aufbereitung von mit PFOS und PFOA verunreinigtem Grundwasser ist der Einsatz von Anionenaustauschern bis in den µg/L-Bereich beschrieben [236]. Derzeit wird die Kombination von Aktivkohlefiltern und Ionenaustauschern für die Aufreinigung von belastetem Grundwasser mit einer Pilotanlage untersucht [237]. Mit Aktivkohle und Umkehrosmose können PFT aus Trinkwasser auf einem Niveau von unter 0,2 µg/L abgesenkt werden [8,98,238]. Dabei ist die Adsorption effektiver, wenn der Anteil an organischer Matrix gering ist [239].

Auswirkung auf die Bevölkerung durch PFOA in Trinkwasser

Bei den betroffenen Personen in Arnsberg, die regelmäßig Trinkwasser aus dem Einzugsgebiet getrunken haben, ist die PFOA-Konzentration im Blutplasma im Mittel fünfmal höher (Bereich von 25 bis 29 µg/L) als in einer Kontrollgruppe aus Siegen und Brilon (PFOS oder PFOA konnte in Trinkwasser-Proben der Kontrollregion nicht nachgewiesen werden) [205]. Die PFOA-Konzentration korreliert im Blutplasma mit dem Trinkwasserkonsum [205]. Dies zeigt, dass PFOA mit dem Trinkwasser vom Menschen aufgenommen wird und sich im Blut anreichert. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt eine Studie aus den USA. In *Little Hocking* war das Trinkwasser in den Jahren 2002 bis 2005 mit ~ 3,6 µg/L PFOA belastet. Die Ursache der Kontamination war vermutlich eine Produktionsstätte von Fluor-Polymeren der Firma DuPont [240]. Die untersuchten Probanden hatten bis zu 60- bis 80-mal mehr PFOA im Serum als die durchschnittliche US-Bevölkerung [174,240].

Es wird angenommen, dass PFT eine Auswirkung auf Leber-, Nieren- oder Schilddrüsenfunktionen haben können (siehe Kapitel 3.3.4), Studien an den Betroffenen aus *Little Hocking*

konnten jedoch keine signifikanten Beziehungen zwischen der Serum-PFOA-Konzentration und derartigen Erkrankungen herstellen [241]. Auch war die Serum-PFOA-Konzentration bei Patienten mit Leber- oder Schilddrüsenerkrankungen nicht erhöht [241].

Auswirkung auf Fische und Fischverzehr

In Fischen aus dem Mönnesee lag die PFOS-Konzentration in deren Muskelgewebe zwischen 4,5 (Rotaugen) und 150 µg/kg (Barsch); der PFOA-Gehalt in den Fischen war erstaunlicherweise unbedeutend [242]. Bei Anglern (n = 105), die regelmäßig Fisch aus dem Gewässer aßen, war die PFOS-Konzentration im Blutplasma etwa siebenmal höher als bei Personen, die geografisch in dieser Region leben und keinen Fisch aus dem Mönnesee verzehrt haben [242]. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass PFOS über die Nahrung aufgenommen wird [197].

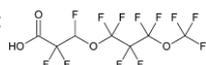
Andere PFOA-Funde mit öffentlichem Interesse

Infolge der PFT-Funde in der Möhne bestand ebenfalls ein großes öffentliches Interesse gegenüber erhöhten PFOA-Werten in der Alz [243]. In Brunnen im Umfeld des Industrieparks *Werk Gendorf* (Burgkirchen) wurde eine PFOA-Konzentration von > 1 µg/L überschritten. In dem Industriepark werden Fluorpolymere hergestellt, bei denen PFOA als Produktionshilfsstoff diente²³ [235]. Im Raum Gendorf wurden teils erhöhte PFOA-Werte in Grund- und Trinkwasser gemessen [235,243]. Möglicherweise wurde dies durch Immissionen über den Luftpfad verursacht, wobei PFOA auf umliegenden Böden deponiert wurde [243,245]. Bei einer Messkampagne im Jahr 2008 war der höchste Mittelwert der Luftkonzentration 426 pg/m³ partikelgebundenes PFOA [245]. Möglicherweise handelt es sich bei diesen Messwerten um Minderbefunde wie aus der Veröffentlichung hervorgeht [245], denn der zuvor zugesetzte isotoopenmarkierte Standard (¹³C₈-PFOA) wurde nur zu geringen Teilen wiedergefunden. Die atmosphärische Hintergrundkonzentration kann je nach Belastung von 1,4 bis 552 pg PFOA/m³ und 0,6 bis 7,3 pg PFOS/m³ variieren [116,246].

3.3.7 Freisetzung von fluorierten Tensiden

Die PFT-Expositionsquellen sind noch nicht vollständig aufgefunden. Zudem ist bislang nicht geklärt, wie groß der Beitrag von potenziellen PFT-Vorläuferverbindungen für die Freisetzung von PFT in die Umwelt ist [121,247].

²³ PFOA wurde im Jahr 2008 im Industriepark Werk Gendorf durch einen anderen Produktionshilfsstoff ersetzt, der mittlerweile in der Umgebung der Produktionsstätte nachweisbar ist [244]. Der Ersatzstoff wird als „ADONA“ bezeichnet [244], die Struktur wird nicht genannt. Möglicherweise handelt es sich um eine ähnliche polyfluorierte und etherverbrückte Carbonsäure wie die im *Supplementary Material* von WANG *et al.* als „DONA“ bezeichnete Verbindung [80]:



Direkte PFT-Emission

Nach Ansicht des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen ist die Galvanikindustrie derzeit eine relevante Quelle für PFOS-Emissionen [220]. Inzwischen haben hier Minderungsmaßnahmen oft zu deutlichen Abnahmen der emittierten PFT-Mengen geführt.

Daneben sind Punktquellen vorhanden, die infolge des Einsatzes von PFT-haltigen Löschmitteln entstanden sind [44,56,220]. PFOS-haltige Löschmittel sind jedoch seit Mitte 2011 nicht mehr zulässig (siehe Kapitel 3.2.1 und 3.4) [49].

Indirekte PFT-Emission

Es wird vermutet, dass der nicht-fluorierte Teil eines PFT-Vorläufers durch Hydrolyse oder Photolyse abgebaut werden kann [121,248]. Es ist abzusehen, dass diese Vorläufer vollständig zu perfluorierten Stoffen (wie PFOS oder PFOA) umgewandelt werden; jedoch ist wenig dazu bekannt – insbesondere die Geschwindigkeiten dieser Abbaureaktion sind kaum beschrieben [121,247,249]. Untersuchungen von RUSSELL *et al.* legen nahe, dass der aerobe biologische Abbau von Fluortelomer-Acrylaten und Fluortelomer-basiertem Polyurethan lange dauern könnte. Die ermittelten Halbwertszeit bezüglich der PFOA-Bildung liegen im Bereich von 1.500 bzw. 100 Jahren [250-252]. Sollte sich dies bestätigen, so sind Fluortelomer-Acrylate kaum für aktuelle PFT-Funde mit verantwortlich. Abbauversuche von Copolymeren, an denen PFT gebunden sind, wurden für ethoxylierte Fluortelomere durchgeführt [121,253]. Ob Copolymere eine potenzielle PFT-Quelle für die Umwelt darstellen, kann derzeit nicht abschließend beurteilt werden [121].

Freisetzung aus Konsumgütern

Während des Lebenszyklusses PFOSF-basierender Produkte können diese zu PFOS umgesetzt werden [9,247]. PFOS hingegen wird unter Umweltbedingungen – außer durch Verbrennung – nicht weiter abgebaut [9]. Das Unternehmen 3M ging davon aus, dass ein großer Teil der PFOS-Emissionen die Folge von Verlusten der Fleckschutzausrüstung ist; also auch Abspaltung aus mit PFT funktionalisierten Polymeren (von Konsumgütern wie Teppichen, Kleidung, Papier, Verpackung, usw. während ihrer Verwendung und Entsorgung) [254].

So wird angenommen, dass Teppiche, die mit PFOSF-Verbindungen enthaltenden *Scotchban*-Produkten behandelt wurden, während der Lebensdauer von 10 Jahren bis zu 95 % der PFOS-Äquivalente durch Reinigung freisetzen [254]. Dies könnte auch die Ursache dafür sein, dass im Serum von Kindern die PFOS-Konzentration höher ist als bei Erwachsenen (siehe Kapitel 3.3.4) [170].

Auch Perfluorsulfonate, die in Hausstaub nachgewiesen werden, stammen möglicherweise in besonderem Maß aus Formulierungen, die zur Teppichreinigung angewendet wurden [203]. Der Staub aus 112 US-amerikanischen Kindertagesstätten zeigt in 95 % der untersuchten Proben, dass PFOS und PFOA die dominierenden PFT-Komponenten sind [202]. Die PFOS-Konzentration lag im Mittel bei 0,8 mg/kg und die höchste Konzentration war 12,1 mg PFOS pro kg Hausstaub; in einer Probe lag die PFHxS-Konzentration bei 35,7 mg/kg [202]. In

verschiedenen internationalen Studien werden PFT-Gehalte in gleicher Größenordnung in Hausstaub gemessen, vgl. [203,212,255]. Auch berichten XU *et al.* von hohen Gesamt-PFT-Konzentrationen in deutschen Hausstaubproben [256]. Ebenso geht vermutlich ein erheblicher Anteil der PFT-Gehalte in Hausstaub auf polyfluorierte Alkylphosphate (PAPS, siehe Abbildung 1d auf Seite 9) zurück, wie DE SILVA *et al.* kürzlich berichtet haben [257]; in den vorgenannten Studien wurden diese Substanzen nicht analysiert.

In einer skandinavischen Studie wurden im Jahr 2009 stichprobenartig Teppiche und Leder untersucht. In zwei Lederproben war der PFOS-Grenzwert²⁴ um den Faktor 21 bzw. 38 überschritten. Die beiden untersuchten Teppiche wiesen PFOS-Konzentrationen im Bereich des Grenzwertes auf [49,60]. Aktuell wird in den Medien von PFT in Outdoor-Bekleidung berichtet (beispielsweise in 258,259); die Berichte gehen auf eine *Greenpeace*-Studie zurück [260]. Gefunden wurden perfluorierte Tenside (per- und polyfluorierte Carboxylate, Acrylate sowie Fluortelomeralkohole) [260]. In einem Forschungsprojekt, das vom Umweltbundesamt unterstützt wird, soll derzeit der Verbleib und die Emission von PFT, die zur Oberflächenveredelung auf Outdoor-Bekleidung eingesetzt sind, untersucht werden [248]. In Ladenlokalen, in denen Outdoor-Bekleidung vertrieben wird, konnten erhebliche FTOH-Konzentrationen in der Luft nachgewiesen werden (bis 286 ng/m³ 8:2 FTOH) [261,262].

Lebensmittel-Zubereitung und -Verpackungen

Es ist bekannt, dass Perfluorcarbonsäuren beim Überhitzen von PTFE (z. B. aus Kochgeschirr-Beschichtung) emittiert werden können [263].

Den Nachweis, dass per- und polyfluorierte organische Verbindungen und deren Vorläuferverbindungen nach wie vor in Lebensmittel-Verpackungen vorhanden sind, konnten TRIER *et al.* liefern [74,264]. Zudem entdeckten sie, dass 1/3 der detektierten polyfluorierten Verbindungen bisher nicht im Fokus der Wissenschaft standen. Dies ist möglicherweise eine weitere humane PFT-Quelle [5,44].

Deponiesickerwasser und Kläranlagen

Eine PFT-Quelle stellt Deponiesickerwasser dar [265]. In einer kanadischen Hausmüll-Deponie wurde beispielsweise eine jährliche Fracht von etwa 16 kg PFT (Summe per- und polyfluorierter Tenside) in deren Ablauf zur Kläranlage berechnet [266].

In vielen Kläranlagenzuläufen sind die PFT-Gehalte geringer als in deren Abläufen [248,267]. Es ist möglich, dass diese erst in der Kläranlage gebildet werden. Diese These stützen auch Ergebnisse von HOUTZ und SEDLAK [268]. SINCLAIR und KANNAN zeigen, dass der Massenstrom von PFOA innerhalb der Behandlungsanlage ansteigen kann, und führen dies auf das Vorhandensein und die biologische Transformation von Fluortelomeralkoholen zurück [269]. In weiteren Untersuchungen wurde festgestellt, dass PFOA die Kläranlage weitestgehend

²⁴ Grenzwert für PFOS in Büromöbelleder, Schuhleder, Textilien und anderen beschichteten Werkstoffen liegen bei 1 µg/m² [60,49].

passiert, wohingegen Teile der PFOS-Fracht an Belebtschlamm sorbieren [44,270,271]. Das Ausmaß dieser Effekte soll jedoch von den Bedingungen der Anlage abhängig sein.

Müllverbrennung

Die Firma 3M vertrat im Jahr 2000 die Ansicht, dass Verbrennung wegen der hohen Stabilität der PFC das vorzuziehende Verfahren zu deren Entsorgung sein sollte [9].

Bei der Pyrolyse von PTFE können in Gegenwart von Sauerstoff kurzkettige perfluorierte Alkene, Carbonsäuren und gesättigte perfluorierte Cycloalkane gebildet werden [263,272,273], die Laborexperimente unterscheiden sich jedoch vom Aufbau und den Bedingungen einer Müllverbrennungsanlage. Möglicherweise werden PFT (bzw. PFC) dort aufgrund ihrer Stabilität bei Temperaturen unter 800 °C nicht zerstört oder sogar gebildet und in unbekannter Weise freigesetzt. In der Literatur gibt es Hinweise, dass das Brandgas 1.200 °C erreichen muss, um eine vollständige Spaltung der C-F-Bindungen zu erreichen [274]. Vermutlich kann die Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zur Steigerung der PFT-Mineralisierung beitragen [275].

Bei Untersuchungen an einer Klärschlammverbrennungsanlage (Wirbelschichtfeuerung, Abgas mindestens ≥ 850 °C), bei der PFT-haltige Schlämme verbrannt werden, lagen die PFOS- und PFOA-Konzentrationen im Abgas unter der Nachweisgrenze von 15 ng/m^3 (Probenahme mit Kühlfalle) [276]. Auch in den Prozesswässern, dem Abgas und der Asche konnten weder PFT noch fluorierte Abbauverbindungen nachgewiesen werden [276]. In einer anderen Studie wurden PFT in Asche von verbranntem Klärschlamm nachgewiesen [267], die Bedingungen bei der Verbrennung werden dort nicht genannt. In einer anderen Studie wurden mit Fluortelomer-Acrylaten ausgestattete Polymere thermisch zersetzt, jedoch konnte der Nachweis nicht erbracht werden, ob die fluorierte Alkylgruppe bei 1.000 °C mineralisiert wird [277].

Das Umweltbundesamt gibt in einer Broschüre bekannt, dass sich perfluorierte Verbindungen nur durch Hochtemperaturverbrennung mit nachgeschalteter Abluftreinigung entsorgen ließen [235]. Derzeit ist nicht abschließend geklärt, ob in Müllverbrennungsanlagen PFC vollständig mineralisiert werden bzw. ob fluorierte Nebenprodukte bei der Verbrennung freigesetzt werden können.

3.4 Rechtliche Hintergründe zu PFOS und anderen perfluorierten Tensiden

In vielen Ländern gibt es gesetzliche Einschränkung zu Vermarktung, Produktion und Vertrieb von PFOS. In den Vereinigten Staaten von Amerika wurde PFOS im Jahr 2007 von der USEPA mit wenigen Ausnahmen (z. B. für die Galvanotechnik) beschränkt [278]. In Europa wurden PFOS und seine Derivate²⁵ (einschließlich Polymere) zunächst in den Anhang XVII der REACH-

²⁵ Perfluorooctansulfonsäure und ihre Derivate: $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{X}$ (X = OH, Metallsalze, Halogenide, Amide und andere Derivate einschließlich Polymere) [49].

Verordnung (1907/2006/EG) aufgenommen. Nach der Klassifizierung als POP²⁶ durch das Stockholmer Übereinkommen wurde PFOS mit der Verordnung 757/2010/EU in die Verordnung 850/2004/EG (Verordnung „über persistente organische Schadstoffe“ (EG-POP-Verordnung)) überführt und entfällt wegen Überflüssigkeit und mit Wirkung von 207/2011/EU aus Anhang XVII der REACH-Verordnung [6,49,279,280]. Durch die Verordnung 850/2004/EG sind Herstellung und Inverkehrbringen der in Anhang I aufgelisteten Stoffe verboten. Da PFOS aber noch weltweit in vielen Prozessen verwendet wird, bei denen bislang keine Alternative gefunden werden konnte, sind eine Reihe von Ausnahmen wirksam [49,280]. Die Ausnahmen wurden weitestgehend aus der REACH-Verordnung in die Verordnung 850/2004/EG übernommen [49,279,280].

In Verordnung 757/2010/EU wird die PFOS-Konzentration in bestimmten Gütern²⁷ geregelt und ein PFOS-Einsatz in Feuerlöschschäumen ab dem 27.06.2011 verboten. Ausnahmen gibt es für spezielle Anwendungen in der Fotoindustrie und für Hydraulikflüssigkeiten der Luftfahrt, sowie als Netzmittel für die überwachte Galvanik (bis 26.08.2015) und für die Cr(VI)-Hartverchromung zur Sprühnebelunterdrückung in geschlossenen Kreisläufen [49]. Die Ausnahmen sollen regelmäßig überprüft und die PFOS-Emissionen in die Umwelt sollen durch Einsatz der besten verfügbaren Technologien auf ein Minimum reduziert werden [49].

Im Jahr 2006 wurde von der USEPA das *PFOA Stewardship Program* gestartet, an welchem die acht größten Fluorpolymer- und Fluortelomer-Hersteller²⁸ teilnehmen [281]. Sie verpflichteten sich bis 2010 eine 95-%ige Reduktion von PFOA-Herstellungs-Emissionen (bezogen auf 2000), inklusive Emissionen von PFOA-Vorläuferverbindungen herbeizuführen [40,281]. Die Emissionen der teilnehmenden Unternehmen konnten in dem Zeitraum von 2006 bis 2012 je nach Unternehmen um 72 % bis 100 % gesenkt werden [282].

Das Umweltbundesamt befürwortet ähnliche regulatorische Maßnahmen für PFOA mit der Zuordnung als SVHC²⁹ gemäß der REACH-Verordnung [214]; mittlerweile ist PFOA in die REACH-Kandidatenliste aufgenommen [283]. Weiterhin sollen auch PFOA-Precursor und längerkettige perfluorierte Carbonsäuren einer Beschränkung unterliegen [214,284].

²⁶ *persistent organic pollutant*

²⁷ Ausnahmen gelten für (1) Zubereitungen mit höchstens 10 mg/kg PFOS, (2) Halbfertigerzeugnisse von höchstens 1 g/kg PFOS, (3) Textilien und andere beschichtete Werkstoffe, wenn weniger als 1 µg/m² PFOS enthalten ist oder (4) Artikel, die vor dem 25. August 2010 bereits verwendet wurden [49].

²⁸ Zu den teilnehmenden Unternehmen gehören: Arkema, Asahi, BASF Corporation, Clariant, Daikin, 3M/Dyneon, DuPont und Solvay Solexis [281].

²⁹ SVHC (*substance of very high concern*) sind *besonders besorgniserregende Stoffe*, die die Kriterien der REACH-Verordnung erfüllen.

3.5 PFT-Herstellung und neue fluorierte Ersatzstoffe

3.5.1 Historie zur Herstellung von PFOS

Die kommerzielle Produktion von PFOSF-basierten Substanzen begann in den 1950er Jahren [19]. Der größte PFOSF-Anteil wurde für die kovalente Bindung mit Polymeren genutzt, um deren Oberflächeneigenschaft zu verändern [9,247]. Die Herstellung erfolgte erstmals Ende der 1940er Jahre auf Basis von elektrochemischer Fluorierung (ECF) [54]. Dieses Herstellungsverfahren für die kommerzielle Synthese von Perfluoralkylsulfonaten wurde überwiegend von der Firma 3M angewendet [39,54,254]. Beim ECF-Verfahren wird das nicht-fluorierte Sulfonylfluorid des Ziel-Tensids (bei PFOS: $C_8H_{17}SO_2F$) in wasserfreiem HF elektrochemisch bei 5 bis 7 V zur Reaktion gebracht, H-Atome werden so durch F-Atome ersetzt [9,17,19]. An der Kathode wird Wasserstoff und an der Anode das in HF unlösliche perfluorierte Tensid abgeschieden [17]. Bei der Reaktion entsteht bis zu 40 % PFOSF. Die Zielverbindung wird über mehrere Stufen isoliert [19]. ECF-PFOS besteht zu ca. 70 % aus linearen und zu 30 % aus verzweigten Perfluoralkylketten, obwohl vom unverzweigten Tensid ausgegangen wird [9,17]. Als Nebenprodukte werden andere kürzer- und länger-kettige sowie verzweigte Perfluoroctansulfonylfluoride und flüchtige perfluorierte Alkane gebildet [9,34]. 3M gibt an, dass bis zum Jahr 2000 die flüchtigen Nebenprodukte bei der Produktion in die Atmosphäre entwichen [9]. Für die Zeit danach sollten Verfahren eingerichtet worden sein, die flüchtige PFC zurückhalten [9].

Im Jahr 2000 lag die weltweite Produktion von Sulfonyl-basierten Organofluorchemikalien bei 4.600 t. Davon wurde von 3M 3.700 t produziert [254,285]. Die größten 3M-Fluorchemikalien-Produktionsstätten waren in den Vereinigten Staaten von Amerika (Decatur, Alabama) und Belgien (Antwerpen) [9,254].

Nachdem 3M im Jahr 2000 die PFOS-Produktion und 2002 die komplette PFOSF-Produktlinie eingestellt hat, wurde in der westlichen Welt insgesamt die Produktion dieser Substanzen gesenkt [4]. Daraufhin stieg von 2002 bis 2006 die Produktion in China auf 250 Jahrestonnen, danach soll sie bis 2008 auf 100 t/a gesunken sein (siehe Abbildung 5) [43]. In China sind 13 PFOS-Produzenten bekannt [43].

Nach Angaben des Umweltbundesamt soll das italienische Unternehmen Miteni seit 2002 der weltweit größte Hersteller von perfluorierten Chemikalien sein, die durch elektrochemische Fluorierung hergestellt werden [235].

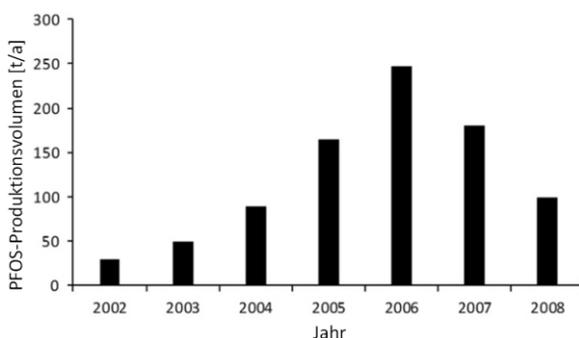


Abbildung 5: Produktionsvolumen von PFOS von 2002 bis 2008 in China aus ZHANG *et al.* (mit freundlicher Genehmigung von Elsevier, © 2011) [43].

Die gesamte weltweite Produktion von PFOSF wurde von PAUL *et al.* auf 96.000 t für die Zeit von 1970 bis 2002 geschätzt [254]. Dennoch sind die zugrunde liegenden Daten zu PFOS-Quellen begrenzt [254]. Diese Informationen wären aber ebenfalls notwendig, um verlässliche Modelle für die Verteilung und den Verbleib der Chemikalie zu entwickeln.

Der geschätzte Verbrauch in der EU im Jahr 2004 von PFOS-Verbindungen und Vorläuferverbindungen ist in Tabelle 7 dargestellt. An der globalen PFOS-Konzentration in der Umwelt sollte demnach auch die Beschichtung von Textilien und Papier einen Anteil haben, da davon auszugehen ist, dass die chemischen Bindungen im nicht-fluorierten Anteil von PFOS-Polymeren abbaubar sind. Tabelle 7 zeigt, dass 2004 ein deutlich größerer Teil von PFOS und seinen Verbindungen für die Oberflächenbehandlung (hier chemisch gebunden) als bei anderen Anwendungen verwendet wurde.

<i>Einsatzgebiete</i>	<i>EU Verbrauch [t/a]</i>	<i>Verbindung</i>	Tabelle 7: Geschätzter Verbrauch von PFOS-Verbindungen in der EU im Jahr 2004 aus FRICKE und LAHL [4].
Verchromung	10	PFOS, FOSE ^a	
Fotolithografie	0,47	nicht angegeben	
Fotografie	0,85	FOSAA ^b	
	0,75	Polymer	
Luftfahrt	0,73	PFOS	
Feuerlöschmittel	0,57	FOSA ^c	
Faserveredelung	240	FOSE-Polymere	
Papierveredelung	160	FOSE-Polymere	
Beschichtung	90	nicht angegeben	

^{a-c} Tabelle 27 (Seite 144) zeigt die Nomenklatur und Strukturformeln dieser Sulfonamide

3.5.2 Herstellung und Historie von Flortelomeralkoholen

PFT lassen sich ausgehend von Tetrafluorethen auch nach dem Telomerisations-Verfahren herstellen [19], dabei wird Tetrafluorethen mit Iod und Iodpentafluorid zum Pentafluoriodethan umgesetzt, welches im Folgenden mit weiterem Tetrafluorethen telomerisiert wird. Im Anschluss führt die Umsetzung mit Ethen zu Perfluoralkylethylidiodid, das mit Wasser zu Fluortelomeralkoholen (siehe Struktur in Abbildung 1c auf Seite 9) derivatisiert wird [81,286].

Nach Schätzungen, die auf Herstellerangaben von 2000 bis 2002 beruhen, lag die globale FTOH-Produktionsmenge bei 5.000 bis 6.500 Jahrestonnen [115] und stieg danach auf 11.000 bis 14.000 t/a [118,235]. An Polymere verknüpfte FTOH werden zu einem großen Teil für die Fleckschutzausrüstung von Textilien eingesetzt [287]. Schätzungsweise 80 % der produzierten

Fluortelomeralkohole werden zur Synthese von Fluortelomer-Acrylaten eingesetzt, die ein Monomer³⁰ dieser Kunststoffe darstellen [289]. FTOH ist somit mit den entstehenden Polymeren verestert [115].

Möglicherweise wird ein großer Teil des in die Umwelt freigesetzten FTOH bzw. PFOA durch Spaltung von Polymeren mit fluorierten Seitenketten verursacht [115,289,290]. Jedoch wird vermutet, dass gerade Fluortelomer-Acrylate durch Hydrolyse oder unter aeroben Bedingungen sehr langsam zu FTOH bzw. PFOA transformiert werden [248,250,251]. Dies könnte für einen unüberschaubaren Zeitraum eine Quelle für perfluorierte Carboxylate sein [289], erklärt aber nicht die aktuellen Funde.

In biologischen Systemen wird aus 8:2 FTOH PFOA gebildet, PFNA tritt nur in geringe Mengen auf (in der Atmosphäre kann hingegen auch PFNA gebildet werden, siehe Kapitel 3.3.1 auf Seite 19) [291-294]. Ein Abbauschema, das auf Daten mit ¹⁴C-markiertem 8:2 FTOH beruht, gibt Abbildung 86 (Seite 147) wieder [295]. Die beim Abbau von FTOH entstehenden Intermediate führen bei *Daphnia magna* (Großer Wasserfloh) zu ausgeprägteren akuten Toxizitätseffekten als Perfluorcarbonsäuren [296]. Vermutlich werden FTOH auch im Menschen zu perfluorierten Carbonsäuren transformiert [297].

Über die weltweite Produktionsmenge von anderen und neuartigen PFT gibt es eine erhebliche Datenlücke [53].

3.5.3 Fluorierte Ersatzstoffe

Als alternative Substanz für industrielle Prozesse wurde unter anderem der Einsatz kurzkettiger PFT – wie PFBS – vorgeschlagen. In industriellen Prozessen ist PFBS stabil, in der Umwelt jedoch persistent. Anders als PFOS ist PFBS nicht bioakkumulativ (siehe Kapitel 3.3.4) [90,298,299].

Im *Journal of Fluorinated Chemistry* beschreiben Mitarbeiter von DuPont die Synthese von polyfluorierten Tensiden, bei denen perfluorierte Molekülteile entweder durch einen Ethersauerstoff oder eine Methylengruppe (-CH₂-) verbunden sind (siehe Abbildung 6a und b) [300]. Die durch diese Verbindungen verursachte Absenkung der Oberflächenspannung im Wässrigen ist vergleichbar mit der von PFOS [300].

Als nicht-bioakkumulative und biologisch abbaubare PFT-Substitute werden von KOSTOV *et al.* in einem Übersichtsartikel einige Substanzen aufgelistet [40]. Dabei beschränkt sich der fluorierte Teil auf CF₃O-, (CF₃)₂N- und (CF₃)₂FC-Endgruppen bzw. auf sauerstoffverbrückte Per- und Polyfluoralkylketten (zu letzteren, siehe Beispiel Abbildung 6c) [40,114,301-303].

Sulfonsäuren, an deren Alkylkette endständig eine Trifluormethoxygruppe gebunden ist, können

³⁰ Eine gängige Methode ist die Veresterung von Fluortelomeralkoholen mit Acrylsäure (Propensäure), nach der Polymerisierung dieses Monomers wird ein Polyacrylsäureester (Fluorcarbonharz) erhalten [287,250,288].

die Oberflächenspannung von Wasser vergleichbar effektiv senken³¹ wie PFOA [40]. Diese Verbindungen werden biologisch abgebaut. Die fluoriierte Gruppe wird dabei bis zum Fluorid mineralisiert [299], wahrscheinlich wird dabei letztlich Trifluormethanol zu Carbonylfluorid umgesetzt; dies reagiert im Wässrigen zu CO₂ und Fluorid [299]. Informationen zur technischen Anwendbarkeit dieser Substanzen – insbesondere als Netzmittel in der Galvanik – sind in der Literatur nicht verfügbar.

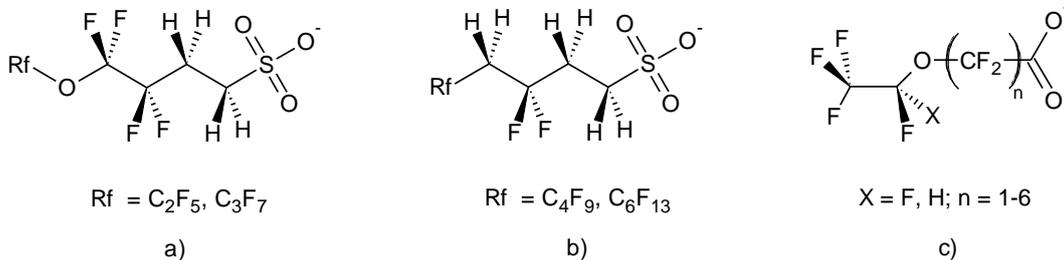
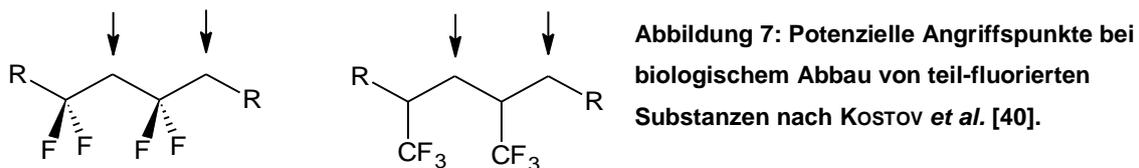


Abbildung 6: Fluortenside bei denen perfluorierte Molekülteile durch a) einen Ethersauerstoff oder b) eine Methylengruppe (-CH₂-) unterbrochen sind [300] und c) Beispiel für einen per- bzw. polyfluorierten Carbonsäureether [301].

Eine andere Alternative stellen eventuell Tenside dar, die ein mit Fluor oder Trifluormethyl teilfluoriertes Alkan-Rückgrat besitzen (siehe Abbildung 7). Solche Strukturen könnten durch Enzyme angegriffen werden und sind somit potenziell biologisch abbaubar [40]. Die Oberflächenspannung kann mit diesen Verbindungen in ähnliche Bereiche wie mit perfluorierten Verbindungen verschoben werden [40].



3.6 Verchromung aus Chrom(VI)-Elektrolyten

Chrom kommt auf der Erde am häufigsten in den Oxidationsstufen +III und +VI vor [304-306]. Dreiwertiges Chrom ist für den Menschen vermutlich essenziell, sechswertige Chromverbindungen sind dagegen starke Oxidationsmittel und äußerst giftig [304,305]. Sie wirken mutagen und krebserzeugend beim Menschen [304,305].

³¹ Mit einer wässrigen 100 mg/L Lösung von 10-(trifluoromethoxy)-Decan-1-Sulfonat (CF₃O-(CH₂)₁₀-SO₃Na) kann die Oberflächenspannung von Wasser auf 25 mN/m gesenkt werden, zum Vergleich: mit PFOA kann bei gleicher Konzentration 19 mN/m erhalten werden [40]. Abbildung 87 im Anhang auf Seite 147 veranschaulicht das Vermögen von Tensiden mit endständigen (CF₃)₂FC-Gruppen die Oberflächenspannung zu senken [303].

Schon im Jahr 1843 wurde von *A. C. Becquerel* die Abscheidung von Chrom-Metall aus Cr(III)-Lösungen vorgestellt [306]. Die gegenwärtige Verchromungstechnik geht auf die Jahre 1920 und 1921 zurück, als die ersten technisch relevanten Patente zur Zusammensetzung von Cr(VI)-Lösung durch *E. Liebreich* eingereicht wurden [304,306]. Die Behandlung erfolgt heute meistens automatisiert in mehreren Schritten, in denen Werkstücke verschiedene Prozessstufen durchlaufen. Eine dieser Prozessstufen ist die elektrolytische Chromabscheidung aus Cr(VI)-Lösung – diese Lösung wird in der Fachwelt häufig als ‚Chromelektrolyt‘ bezeichnet [1,307]. Bei den galvanotechnischen Betrieben handelt es sich heute in der Regel um kleine und mittelständische Betriebe [308]. Der Gesamtumsatz dieser Industriebranche inklusive der Zulieferfirmen liegt in Deutschland bei etwa sechs Milliarden Euro [308].

Oberflächenbeschichtungen aus galvanisch abgeschiedenem Chrom haben eine hohe Verschleißfestigkeit und Härte [304]. Die Beschichtung trägt zur Widerstandsfähigkeit gegen Hitze, Abnutzung und Korrosion bei. Häufig werden Chrom-Metallschichten zur dekorativen und optischen Verschönerung eingesetzt (Glanzverchromung), die Schichtdicken liegen bei 0,2 bis 1,2 µm. Beim Hartverchromen werden Schichtdicken von 10 bis 500 µm aufgebracht [306,309,310].

Chrom ist ein verhältnismäßig unedles Metall, bezüglich seiner Korrosionseigenschaften sollte es sich ähnlich wie Eisen verhalten. Das Normalpotenzial liegt bei - 0,744 V ($\text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$) [304,311]. Mit Luftsauerstoff wird die Chromoberfläche schnell durch eine zusammenhängende Schicht aus Chrom(III)-Oxid passiviert [304]. In der passivierten Form liegt das Normalpotenzial bei + 1,33 V (zum Vergleich Gold: + 1,50 V) [304].

Chrom wird hauptsächlich aus Chromat-haltigen Lösungen abgeschieden. Diese Schichten gelten als unempfindlicher und optisch hochwertiger [1,304]. Chrom(VI)-Elektrolyte enthalten in der Regel 200 bis 400 g/L Chromsäure [306,312,313]. Die Schwefelsäurekonzentration liegt in der Glanzverchromung häufig bei 1 %, bezogen auf die CrO_3 -Konzentration [306].

Aus Cr(VI)-haltigen Lösungen, die kein Cr(III) enthalten, ist es nicht möglich, Chrom-Metall abzuscheiden. Stattdessen werden ungewünschte braune Chromat-haltige Beläge niedergeschlagen; deshalb wird erfahrungsgemäß Cr(III) hinzugesetzt [306,314]. Zu Chromelektrolyten werden auch verschiedene Anionen als Katalysator gegeben. In der Praxis gebräuchlich ist neben Sulfat z. B. Fluorid.

Der genaue Mechanismus der Cr-Abscheidung aus Cr(VI)-Lösungen ist abschließend nicht aufgeklärt [306]. Bekannt ist, dass verschiedene Teilreaktionen zur Abscheidung führen. Zunächst wird aus Cr(VI) das Cr(III) gebildet, danach entsteht aus Cr(III) vermutlich Cr(II) und aus dieser Spezies schließlich Cr^0 . Auch der bei der Elektrolyse frei werdende und zunächst atomar vorliegende Wasserstoff kann an der Reduktion der Cr-Spezies beteiligt sein. Dass das aus Cr(VI)-Elektrolyten (die Cr(III) enthalten) abgeschiedene Cr^0 fast ausschließlich aus hexavalentem Chrom stammt, konnte durch Untersuchungen mit radioaktivem ^{51}Cr bestätigt werden [306].

3.7 Eliminierung von PFT aus Prozess- und Abwässern der galvanischen Industrie

Wie im Folgenden beschrieben, kann eine PFOS-Emissionsminderung im Bereich der Galvanik erzielt werden durch:

- Umstellung auf Cr(III)-Verfahren³² (nur Glanzverchromung)
- Verzicht auf Tenside mit dem Einsatz eines mechanisch-physikalischen Spritzschutzes
- Rückhalt von PFOS und anderen PFT
- Mineralisieren der poly- und perfluorierten Tenside
- Austausch von PFOS gegen andere per- oder polyfluorierte Tenside
- Austausch von PFOS gegen nicht-fluorierte Tenside (insbesondere Glanzverchromung)

Verzicht auf Tenside

Bei der Hartverchromung scheint durch größere Dimensionierung der Absaugung auf im Elektrolyten gelöste Netzmittel zur Unterdrückung von Aerosolen verzichtet werden zu können. Dies führt allerdings zu erhöhten Verlusten von Prozesschemikalien und geringerer Benetzung der zu verchromenden Werkstücke. Die Aerosole gelangen in die Abluftwäscher und Elektrolytreste laufen langsamer von Werkstücken und Gestellen ab, sodass diese in die nachfolgenden Spülen verschleppt werden [7,68]. Andere Verfahren, wie der Einsatz von mechanischen Abdeckmitteln (Kunststoffbälle³³), können die Aerosolbildung vermindern, haben sich jedoch in der Praxis als ungeeignet erwiesen [66,68,70,316]. Gerade in der Glanzverchromung stören die Kunststoffbälle, da sie beim Ein- und Ausfahren der Gestelle aus Chromelektrolyten an den Gestellen verkanten [11]. Eine sehr veraltete Methode zur Unterdrückung von Cr(VI)-Aerosolen ist die Abdeckung mit Kerosin. Problematisch ist hierbei, dass auf den unbeschichteten Teilen ein Schmutzfilm abgelagert wird, der die Verchromung negativ beeinflusst [317].

Rückhalt von PFOS

Der Einsatz von Rückhalteverfahren bietet den Vorteil, PFOS weiterhin einsetzen zu können. Je komplexer die zu reinigenden Abwässer sind, desto geringer sind jedoch die Erfolgsaussichten bei der Eliminierung. Beispielsweise gilt der erfolgreiche Rückhalt aus Deponiesickerwasser als fraglich [266].

Sorptionsverfahren (Anionenaustauscher und Aktivkohle) oder Membranverfahren³⁴ (Nanofil-

³² Da die Beschichtung mit Cr(VI)-haltigen Elektrolyten möglicherweise in Zukunft stärkeren Beschränkungen unterliegen kann, gibt es derzeit verstärkt Bemühungen in Industrie und Forschung, eine Verchromung auf Basis von Elektrolyten mit dreiwertigem Chrom zu ermöglichen. Derzeit gelten Beschichtungen aus Cr(VI)-Elektrolyten als hochwertiger bezüglich Aussehen und Haltbarkeit [308,315,1].

³³ Der Einsatz von Kunststoffbällen ist nur effektiv, wenn diese mehrschichtig eingesetzt werden [306].

³⁴ Aufgrund von Scaling oder Biofouling kann der Einsatz von Membranverfahren problematisch sein [45].

tration und Umkehrosiose³⁵) sind geeignet, PFOS aus Prozesswässern oder dem Abwasser zu entfernen [1,8,319,320].

PFT wie PFOS adsorbieren sowohl an Anionenaustauschern als auch an Aktivkohle [320-322]. Mit abnehmender Kettenlänge der perfluorierten Tenside nimmt die Affinität sowohl zum Anionenaustauscher als auch zur Aktivkohle ab. PFBS wird nur noch in geringem Maße adsorbiert [322]. Der Einfluss chromhaltiger Matrix auf den Adsorptionsprozess wurde im Rahmen des Projektes GALVAREC sowie von DENG *et al.* mit unterschiedlich konzentrierten Lösungen untersucht [1,323]. Erwartungsgemäß verringerte sich das Ausmaß der Adsorption bei hohen Chromatgehalten. Dieser Effekt ist bei den Tensiden PFBS und 6:2 FTS stärker ausgeprägt als bei PFOS [1].

Die Regeneration von Anionenaustauschern auf Basis von quartären Ammonium-Tauschergruppen mit den üblichen Verfahren (z. B. NaOH) funktioniert nicht, da insbesondere PFOS teilweise auf den Tauschern verbleibt. Dafür verantwortlich sind wahrscheinlich sowohl die Wechselwirkungen der perfluorierten Alkylketten untereinander als auch mit dem Harz sowie Ionenaustausch-Effekte der polaren Kopfgruppe mit den funktionellen Gruppen des Tauschermaterials. Eine Regeneration ist aber trotzdem mit organischen Lösungsmitteln in Kombination mit Ionenpaarreagenzien möglich [322-324].

Ein Verfahren zur Reduktion der PFT-Emissionen ist die CCP-Technologie (*Closed Chromium Plating-Technologie*). Dabei werden verschiedene Methoden, wie das Aufkonzentrieren des Spülwassers mit Verdampfern und das Oxidieren von Cr(III) zu Cr(VI) eingesetzt [71,325]. Auf diese Weise werden die Prozesschemikalien zum Großteil im Kreislauf gehalten, sodass PFOS in erheblichem Maße zurückgeführt wird [71].

Bei Rückhalteverfahren verbleibt jedoch ein Restrisiko durch Störfälle, außerdem ist davon auszugehen, dass ein 100-%iger Rückhalt nicht realisierbar ist.

PFT-Mineralisierung

PFT auf chemischem Wege zu mineralisieren ist mit den üblichen Verfahren eine Herausforderung. Einige Photolyseverfahren führen zu Abbau bei höheren PFT-Konzentrationen [326,327]. In der Literatur sind oxidative Verfahren (AOP³⁶: UV, UV/TiO₂, Fenton's Reagenz³⁷, Ozon) beschrieben, um PFOS oder PFOA oxidativ abzubauen. Die bei diesen Methoden gebildeten OH-Radikale sind jedoch nur wenig reaktiv gegenüber diesen Verbindungen [8,330,331]. Der Abbau mit Hydroxyl-Radikalen findet vorwiegend an gesättigten Verbindungen durch eine Wasserstoffabstraktion statt. Dafür ist im perfluorierten Teil eines PFT keine

³⁵ Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit von PFT (vgl. auch Tabelle 1 auf Seite 16) kann es bei Umkehrosiose durch Konzentrationspolarisation zur Beeinträchtigung des Membrandurchflusses kommen [318]. Außerdem scheint Umkehrosiose für die Anwendung in der Trinkwasseraufbereitung aufgrund der dort herrschenden und zu erzielenden geringen PFT-Konzentration ungeeignet zu sein [238].

³⁶ *advanced oxidation processes*: Aktivierte Oxidationsverfahren finden unter Einsatz von OH-Radikalen Anwendung, um die Konzentration von oxidierbaren Schadstoffen in Abwasser zu senken [328].

³⁷ Bei der Reaktion von H₂O₂ und Eisen(II)-Salzen entstehen reaktionsfreudige OH-Radikale [329].

Angriffsstelle vorhanden; außerdem absorbieren PFT nur geringfügig im UV-Bereich. In Laboruntersuchungen hat sich dies bestätigt, PFT lassen sich in geringen Konzentrationen nur langsam mineralisieren [8,330]. Mit Permanganat kann PFOS bei 65 °C oxidiert werden. Auch hier deuten die Abbauumsätze und Reaktionszeiten darauf hin, dass dieses Verfahren nicht in der Praxis einsetzbar ist [332]. Die Oxidation von PFOA mit Peroxodisulfat führt bei 60 °C zur Bildung von Fluorid und kurzkettigen perfluorierten Carbonsäuren [333]. In Gegenwart von UV kommt es zu einer umfangreicheren Mineralisierung, wobei eine Temperaturerhöhung auf 80 °C auch hier diesen Effekt verstärkt [330,334]. Dennoch ist die Reaktionszeit bei diesen drastischen Bedingungen mit 6 h sehr hoch [330,334]. In der Praxis, bei relativ geringer PFT-Konzentration und in Gegenwart anderer Matrixbestandteile, sollte dieses Verfahren nicht wirtschaftlich sein [8].

Eine Mineralisierung von PFT ist mit der Aquasonolyse im hochfrequenten Ultraschall bei Konzentrationen im Bereich von 10 nmol/L bis 10 µmol/L möglich [327,335]. Dadurch entstehen mikroskopische Gasblasen, die beim Kollabieren kinetische Schockwellen auslösen und lokal hohe Temperaturen erzeugen [327]. Dabei werden Radikale gebildet, die für den Abbau von PFOS und PFOA sorgen, wobei kurzkettige perfluorierte Nebenprodukte gebildet werden können [327]. Dieses Verfahren benötigt jedoch auch relativ viel Energie.

Mit Bor-dotierten Diamant-Elektroden kann die Elektrolyse von Wasser gehemmt werden; somit können Schadstoffe mit höherer Spannung angegriffen werden. CARTER und FARRELL konnten auf diese Weise PFOS relativ schnell und mit guten Ausbeuten zu Fluorid mineralisieren [331]. Da es sich um eine Reaktion nullter Ordnung handelt, sollte die Reaktionsgeschwindigkeit konzentrationsunabhängig sein.

FATH berichtet von einer elektrochemischen Behandlung³⁸, bei der poly- und perfluorierte Tenside aus galvanischen Prozesslösungen abgebaut werden. Bei dem Verfahren kommen Bleianoden und Spannungen von 4 bis 8 V zum Einsatz [336]. Abbauraten bis 99 % sollen je nach Bedingungen möglich sein [336]. Ähnliche Voraussetzungen liegen im Oxamaten vor, mit dem Cr(III) im Chromelektrolyten zu Cr(VI) oxidiert wird [337]. Daher wäre es interessant zu untersuchen, inwieweit es bei diesem Prozess auch zu einer Eliminierung von PFOS kommt.

Technische Voraussetzung für Ersatznetzmittel

Grundsätzlich ist die Eignung eines Netzmittels in der Galvanik von vielen Faktoren abhängig, die sich gegenseitig beeinflussen und in ihrer Gesamtheit betrachtet werden müssen. Ein Tensid oder eine Formulierung kann nur dann als geeignet angesehen werden, wenn mindestens die folgenden Eigenschaften erfüllt sind. Bei der galvanischen Verchromung besteht insbesondere eine wichtige funktionelle Eignung darin, eine Aerosolbildung zu unter-

³⁸ Das beschriebene Verfahren soll bei einer Stromdichte von 2 A/dm², einer Temperatur von 50 bis 60 °C und einer Reaktionszeit von 2,5 h besonders effektiv sein. Das Verfahren funktioniert prozessnah im stark sauren Bereich (pH < 2) und der Abbau kann in Gegenwart von Cr(VI) stattfinden. Es wird eine Mineralisierung von PFOS und 6:2 FTS bis zum Fluorid beschrieben. Die Tensidkonzentration soll bei dem beschriebenen Verfahren im Bereich von 1 mg/L bis 20 mg/L liegen [336].

drücken [68], um sicherzustellen, dass keine Chromat-haltigen Aerosole in den Arbeitsraum³⁹ eines Galvanik-Betriebes emittiert werden. Mit dem Netzmittel PFOS kann dies erreicht werden (vgl. Abbildung 65 auf Seite 112).

An den Schaum werden daneben weitere Anforderungen gestellt – er soll metastabil sein und keine zu hohe Schichtdicke ausbilden. Bei der elektrolytischen Verchromung geht die Schaumbildung letztlich auf den geringen Wirkungsgrad bei der Cr⁰-Abscheidung zurück, da durch etwa 75 bis 80 % der zugeführten Energie Wasser elektrolysiert wird [306]. Dabei gebildeter Wasserstoff und Sauerstoff führen in Verbindung mit den vorhandenen Tensiden zur Ausbildung von Schaum. Bei einer zu voluminösen Schaumdecke besteht die Gefahr einer Knallgas-Explosion [69,70]. Zudem können große Schaummengen oder Schäume mit haftender Eigenschaft leichter mit Werkstücken und Gestellen ausgetragen und somit verschleppt werden. Aus diesem Grund soll der Schaum nach Beendigung der Gasentwicklung möglichst rasch zerfallen [7]. Darüber hinaus ist sowohl bei der galvanischen Verchromung als auch besonders in Kunststoffbeizen eine effektive Benetzung der Teile unentbehrlich.

Austausch von PFOS gegen fluorierte Sulfonate und deren funktionale Eignung

Ein polyfluoriertes Netzmittel, das auch unter den stark oxidierenden Bedingungen der Chrombeize mit Erfolg eingesetzt wird, ist das 6:2 Fluortelomersulfonat (6:2 FTS, siehe Strukturformel auf Abbildung 8b, Seite 50). Viele Galvanik-Betriebe haben von PFOS auf 6:2 FTS umgestellt [320,336]. Nach POULSEN *et al.* ist die Cr(VI)-Aerosol-Unterdrückung und die Benetzung von Werkstücken durch PFOS und 6:2 FTS unter Laborbedingungen und in der Praxis vergleichbar [316]. Der Hersteller von *Proquel OF* – einer 6:2 FTS-Formulierung – gibt an, dass diese in Lösungen mit 6-wertigen Chromverbindungen beständig und auch in ABS-Beizen einsetzbar ist [341]. Diese Formulierung enthält demnach weder PFOS noch PFOA [341] und die Bildung von PFOS im Chrombad wird als äußerst unwahrscheinlich angenommen [341]. Dennoch wird die elektrochemische Fluorierung von 6:2 FTS während des galvanischen Prozesses zu PFOS diskutiert [71]. Untersuchungen von ALBERS deuten darauf hin, dass 6:2 FTS eine geringere Beständigkeit als PFOS unter den oxidativen Bedingungen des Chromelektrolyten besitzt [322]. Zudem wird auch aus Unternehmen von einem vergleichsweise höheren Verbrauch berichtet [1,34]. 6:2 FTS kann mit Sorptionsverfahren aus Prozesswässern der Galvanik zurückgehalten werden [322]. Ein weiterer funktional geeigneter Ersatzstoff sind chlorierte polyfluorierte Ethersulfonate (wie z. B. C₆ClF₁₂OC₂F₄SO₃K), vermutlich sind solche Sulfonate ähnlich persistent wie PFOS [342].

³⁹ Cr(VI) ist als krebserzeugend (Kategorie 1) eingestuft; ein Arbeitsplatzgrenzwert liegt nicht vor [338]. Liegt die Cr(VI)-Konzentration in der Glanzverchromung unterhalb von 6 µg/m³ (Empfehlung des Berufsgenossenschaftlichen Institutes für Arbeitsschutz), so kann davon ausgegangen werden, dass der Stand der Technik erreicht ist [338]. Darüber hinaus gilt die Toleranzgrenze für krebserzeugend eingestufte Stoffe als nicht überschritten, wenn die analytische Bestimmungsgrenze nicht überschritten ist [339], die für Cr(VI) in Umgebungsluft bei 0,27 µg/m³ (berechnet als Cr für 1,2 m³ Probeluftvolumen) liegt [340].

Umweltverhalten von 6:2 Fluortelomersulfonat

Grundsätzlich gibt die chemische Struktur Grund zur Annahme, dass die Eigenschaften im Hinblick auf Persistenz, Bioakkumulation, Toxizität und des Verteilungsmechanismus denen von Perfluorverbindungen nahe stehen [343-345]. Die Verbindung wird als persistent und grundwassergängig bezeichnet [346]. Unter aeroben und schwefelarmen Bedingungen wurde von KEY *et al.* ein biologischer 6:2 FTS-Primärabbau zu flüchtigen Fluorverbindungen nachgewiesen [18]. PFOS wird unter diesen Bedingungen nicht primär abgebaut [347]. Im Gegensatz zu PFOS ist ein Primärabbau von 6:2 FTS durch Belebtschlamm möglich, er wird aber als langsam bis nicht signifikant beschrieben [343,348]. Weiterhin wird vermutet, dass Abbau nur bis zur PFHxS stattfindet [44,59,344]. Bis jetzt ist die Bewertung zum ökotoxikologischen und bioakkumulativen Verhalten in der Umwelt von 6:2 FTS nicht abgeschlossen und die verfügbaren Daten in der Literatur sind sehr begrenzt [344].

Bodenuntersuchungen der norwegischen Umweltbehörde in der Umgebung von Feuerlösch-Ausbildungseinrichtungen zeigen, dass das Ausmaß der Bodenbelastung und der Bioakkumulation von 6:2 FTS in Regenwürmern vergleichbar mit dem von PFOS ist [57,345]. Bis jetzt gibt es nur wenige Studien zur 6:2 FTS-Konzentration in der Umwelt. In der Elb-Mündung beträgt die 6:2 FTS-Konzentration bis zu 4 % der PFT-Fracht [349]. Messungen in Kläranlagenabläufen belegen, dass 6:2 FTS einen erheblichen Anteil an der Fracht von per- und polyfluorierten Verbindungen haben kann. Besonders wenn der Anteil des industriellen Abwassers im Kläranlagenzulauf groß ist, kann die 6:2 FTS-Fracht bei bis zu 30 % des PFT-Massenstroms liegen. In einer anderen Studie wird ebenfalls 6:2 FTS im Kläranlagenzulauf gefunden [270]. In Deponiesickerwasser von verschiedenen Deponien aus den Vereinigten Staaten von Amerika ist die 6:2 FTS-Konzentration in der Größenordnung der PFOS-Konzentration und teilweise sogar darüber [350,351]. In den Sommermonaten der Jahre 2008 und 2009 hatte 6:2 FTS in einem Oberflächengewässer in Singapur einen Anteil im Bereich von 9 % an der Fracht der analysierten per- und polyfluorierten Sulfonsäuren [109].

Infolge des zunehmenden Einsatzes von 6:2 FTS und anderen fluorierten Ersatzstoffen in der Galvanik und in anderen Industrien ist auch zukünftig damit zu rechnen, dass diese Verbindungen durch Verschleppung in die Umwelt gelangen können.

Der Einsatz von 6:2 FTS ist aus heutiger Sicht eher als Übergangslösung zu sehen, da ein ähnliches Schadpotenzial wie bei PFOS vorhanden ist und vermutlich durch Oxidationsprozesse auch andere teil- oder perfluorierte Verbindungen freigesetzt werden können [1,320].

Austausch von PFOS gegen nicht-fluorierte Tenside

Aufgrund der hohen Chromat-Konzentration im Glanzchromelektrolyten wirkt diese Lösung stark oxidierend. Nahezu alle nicht-fluorierten organischen Verbindungen werden unter solchen Bedingungen oxidiert [11,352]. Auch sind nicht-fluorierte Tenside beispielsweise in Batterien in Gegenwart von Schwefelsäure bei angelegter Spannung weniger stabil als PFT [353]. Es sind keine nicht-fluorierten Tenside bekannt, die PFOS ohne erhöhte Tensidnachdosierung in Chromelektrolyten ersetzen können [11]. So sollen beispielsweise Alkylsulfonate keine

ausreichende Beständigkeit in Chromelektrolyten haben und deren Oxidation zu vermehrter Cr(III)-Bildung führen [69,71]. Für die Prozessstabilität in der Galvanotechnik ist wichtig, dass eine gute Beständigkeit des Tensids im Prozess gegeben ist, sodass Abbauprodukte nicht die galvanische Chromabscheidung negativ beeinträchtigen [7,67]. Auch besteht die Möglichkeit, dass bestimmte Abbauprodukte angereichert werden. Daher bringt die Verwendung solcher Netzmittel unweigerlich Probleme bei der Prozessführung mit sich und ist eine Herausforderung an den Galvaniseur.

Es werden verschiedene Tensidformulierungen von der Industrie angeboten, die PFT-frei sind und als Netzmittel für Chromelektrolyten und teilweise auch für Kunststoffbeizen vorgesehen sind [7,354]. Einem Patent der Firma Goldschmidt TIB GmbH zufolge, gibt es ein aus Alkylsulfonsäuren bestehendes Tensidgemisch, das im Chromelektrolyten die Oberflächenspannung sowie die Aerosolbildung herabsetzt und als Glättungsmittel verwendet wird. Außerdem soll dessen Einsatz in Kunststoffbeizen benetzend auf die Werkstücke wirken [354].

Das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Netzmittel ist ein Oleylaminethoxylat, das für die Glanzverchromung vorgesehen ist (siehe Abbildung 8c auf Seite 50) [355].

4 Problemstellung und Zielsetzung

Derzeit werden in den meisten Cr(VI)-Galvaniken per- oder polyfluorierte Tenside eingesetzt. Aufgrund der umweltgefährdenden Eigenschaften dieser Tenside sollte auf diese Verbindungen in Zukunft verzichtet werden. Daher wird in dieser Arbeit ein nicht-fluoriertes Netzmittel (Oleylaminethoxylat) auf seine Eignung als Ersatzprodukt untersucht. Zunächst soll die Zusammensetzung der Tensidformulierung und der Einfluss auf die Oberflächenspannung im Vergleich zu PFOS ermittelt und die Stabilität des Ersatzstoffes in Chromelektrolyten bestimmt werden.

Es ist anzunehmen, dass das Tensid in den korrosiv wirkenden Prozessbädern abgebaut wird. Die dabei entstehenden Abbauprodukte sollen identifiziert werden. Dazu sollen Labor-experimente mit definierten Parametern zeigen, welche Zielverbindungen zu erwarten sind. Als zentrale Aufgabenstellung ist in diesem Zusammenhang die Probenvorbereitung bzw. die Analytabtrennung vom Prozessbad anzusehen. Mit dieser Kenntnis soll die Analytik von Realproben durchgeführt werden.

Zudem soll im Laborexperiment auch geklärt werden, ob bestimmte organische Produkte angereichert werden bzw. negative Auswirkungen auf den Verchromungsprozess bestehen. Mit der Identifizierung von typischen Abbauprodukten sollen Indikatoren für die Prozessüberwachung ermittelt werden.

Ein weiteres Ziel besteht in der Prozessoptimierung, bei der die Reinigung eines Galvanik-teilstroms von Chromat und möglicherweise angereicherten Abbauprodukten realisiert werden soll. Für dieses Vorhaben stehen Anionenaustauscher und eine Membrananlage zur Verfügung. Damit soll ein Wasserrecycling ermöglicht werden, das zusätzlich auch das Potenzial zur Einsparung von Prozesschemikalien hat.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Untersuchtes PFOS-Ersatz tensid

Das untersuchte Netzmittel ist ein Oleylaminethoxylat (siehe Abbildung 8c). Das Verhalten bei der Glanzverchromung wurde in einem technischen Prozess und im Labor beobachtet. Der Netzmittel-Hersteller gibt an, dass das Tensid vornehmlich den Austrag von Cr(VI)-Aerosolen bei der Glanzverchromung verhindern soll [355]. Oleylaminethoxylat wurde bereits 1983 für diese Anwendung in einem Patent von BURYAN *et al.* beschrieben [356].

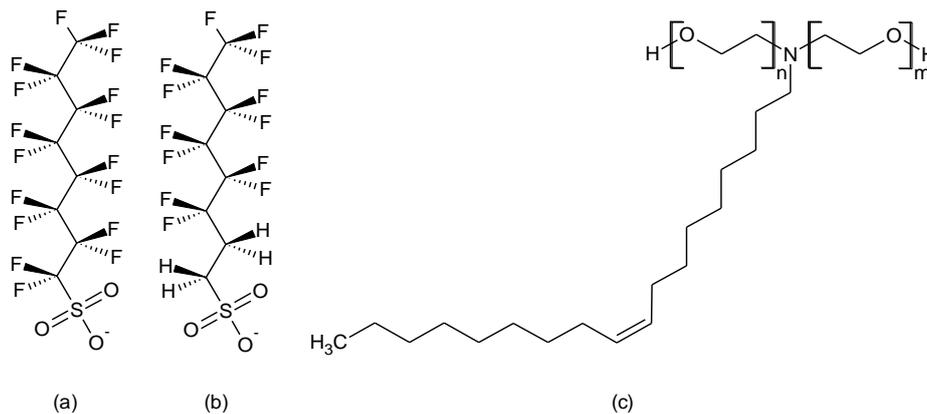


Abbildung 8: a) Perfluorooctansulfonat (PFOS), b) 6:2 Fluortelomersulfonat (6:2 FTS) und c) Oleylaminethoxylat ($n+m = \text{EO}_4$ bis EO_{17} , die Alkylkette besteht überwiegend aus den Resten $\text{C}_{18:1}$ sowie $\text{C}_{18:2}$ und $\text{C}_{16:0}$).

5.1.1 Einsatz von Oleylaminethoxylat bei der Galvano Röhrig GmbH

Bei der mittelständischen Metallgalvanik *Galvano Röhrig GmbH* werden metallische Teile durch das Aufbringen von Metallschichten oberflächenveredelt. In dem Betrieb sind eine automatisierte Galvanisierstraße (Automat-Anlage) und eine Handgalvanik, in der die Gestelle händisch in die Prozesslösungen getaucht werden, vorhanden. Der dort verwendete Chromelektrolyt enthält etwa 400 g/L Cr(VI), 2 g/L Sulfat und 0,5 g/L Fluorid, detaillierter ist die Zusammensetzung in Kapitel 5.8.1 wiedergegeben. Seit Beginn der Untersuchungen (erstes Quartal 2008) wird Oleylaminethoxylat als Netzmittel eingesetzt. Die Tensid-Nachdosierung erfolgt an der Automat-Anlage kontinuierlich in Abhängigkeit von der zugeführten Strommenge. An der Handanlage wird manuell dosiert. Die Nachdosierung beläuft sich auf etwa 1,2 bis 1,5 L der verwendeten Formulierung je 10.000 Ah. Dies entspricht beim durchschnittlichen Teiledurchsatz etwa der Zeit einer 8-Stunden-Schicht. Die anodische und die kathodische Stromdichte bleiben infolge des Einsatzes von Oleylaminethoxylat unverändert, ebenso der Wirkungsgrad von etwa 25 % [1,307].

5.1.2 Toxikologische und ökotoxikologische Einordnung von Oleylaminethoxylat

Bezüglich seines Umweltverhaltens scheint der Einsatz von Oleylaminethoxylate vorteilhafter zu sein. Eine akute Toxizität zeigt sich bei Ratten ab 600 mg/kg Körpergewicht (oral, LD₅₀). Die dermale Toxizität (LD₅₀) liegt bei > 10 g/kg (Ratte) und die Fischtoxizität im Bereich von 50 mg/L (96-Stunden-LC₅₀, *Leuciscus idus*) [357,358]. Jedoch gibt es Hinweise, dass Alkylaminethoxylate, die in Breitbandherbiziden⁴⁰ auf Basis von Glyphosat als Netzmittel eingesetzt werden, eine verstärkende Amphibien-Toxizität ausüben [359,361].

Die untersuchte Formulierung ist biologisch abbaubar [357]. In der Galvanik ist davon auszugehen, dass der Ersatzstoff zum einen bereits während des Prozesses primär abgebaut und in der betrieblichen Abwasseraufbereitung oder der Kläranlage weitgehend zurückgehalten bzw. mineralisiert wird. Es ist wahrscheinlich, dass durch die Verwendung von Oleylaminethoxylaten in der galvanischen Industrie keine umweltrelevante PBT-Stoff-Problematik auftritt. Auch Polyethylenglycole und Esterquats, die solche ethoxylierten Strukturelemente (wie Oleylaminethoxylate) tragen, können biologisch umgesetzt werden [30,362,363].

5.1.3 Analytische Charakterisierung des Oleylaminethoxylat-Netzmittels

Die stoffliche Zusammensetzung der in dieser Arbeit untersuchten Tensidformulierung wurde bestimmt. Im Sicherheitsdatenblatt des Netzmittels ist der Inhalt von polymerem Oleylaminethoxylat (CAS: 26635-93-8, Abbildung 8c) angegeben [357]. Das Infrarotspektrum der Handelsware wurde bei einem Projektpartner gemessen, charakteristische Ethoxy-Banden konnten zugeordnet, die Spektren von Fettalkoholethoxylaten und Fettaminethoxylaten konnten jedoch infrarotspektroskopisch nicht sicher unterschieden werden [364]. Die Zusammensetzung der Formulierung und die Struktur der Komponenten wurden näher untersucht. Dies war erforderlich, um die Ausgangsverbindung so weit wie möglich zu charakterisieren, sodass die strukturelle Aufklärung von Abbauprodukten möglichst eindeutig erfolgen kann.

Kennzahlen und elementare Zusammensetzung

Um den Aktivgehalt der Formulierung zu bestimmen, wurden das enthaltene Wasser und Leichtsieder mithilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Es wurde ein Aktivgehalt von 20 % (m/m) bestimmt. Zur weiteren Charakterisierung wurde die Hydroxylzahl nach DIN 53240-2 in Kombination mit DIN EN ISO 2114 ermittelt [365,366]. Bezogen auf die Trockenmasse beträgt die OH-Zahl 0,24 g KOH/g. Wie nachfolgend beschrieben, sind die Alkylreste vom Tensid der Handelsware zum größten Teil Oleylreste (C_{18:1}) und der Ethoxyierungsgrad liegt im Mittel bei 10. Daraus ergibt sich eine mittlere Summenformel von C₃₈H₇₇NO₁₀ mit einer molaren Masse

⁴⁰ Das Tensid ist in den Formulierungen enthalten, um die Herbizid-Aufnahme in die Lipid-Schichten von Pflanzen zu verbessern [359]. Nach dem Einsatz dieser Herbizide sind Alkylaminethoxylate im Boden der behandelten Flächen nachweisbar [360].

von etwa 708 g/mol. Das Oleylaminethoxylat trägt zwei OH-Funktionen, mit der Summenformel folgt daraus eine theoretische Hydroxylzahl von 0,16 g KOH/g. Mit GC-MS-Messungen von der Tensidformulierung wurde auch kurzkettiges Polyethylenglycol nachgewiesen (nicht gezeigt), das wahrscheinlich herstellungsbedingt enthalten ist. Damit kann die erhöhte Hydroxylzahl erklärt werden. Die theoretische Elementar-Zusammensetzung einer Verbindung mit der Summenformel $C_{38}H_{77}NO_{10}$ ist C: 64,5 %, H: 11,0 %, N: 2,0 % und O: 22,6 %. Bei der Elementaranalyse des getrockneten Oleylaminethoxylates wurde eine Zusammensetzung von C: 64,5 %, H: 10,7 % und N: 2,1 % (Sauerstoff wird bei der Analyse nicht erfasst) bestimmt. Die Elementaranalyse stimmt mit der theoretisch berechneten Zusammensetzung überein und bestätigt die ermittelte mittlere Summenformel des Polymers.

Der direkt aus der Handelsware bestimmte gelöste organische Kohlenstoff (DOC, *dissolved organic carbon*) beträgt 120 g/kg (berechnet als Kohlenstoff) [364]. Bezogen auf die Trockenmasse entspricht dies einem Kohlenstoffanteil von 60 % (m/m). Die Handelsware wurde außerdem in einer Verbrennungsbombe in Sauerstoffatmosphäre aufgeschlossen. Die Verbrennungsprodukte wurden im wässrigen Medium aufgefangen und ionenchromatographisch untersucht. Die detektierte Nitrat-Konzentration entspricht einer gebundenen Stickstoff-Konzentration in Höhe von 3,6 g/kg in der Handelsware [364]. Bezogen auf die Trockenmasse in Höhe von 20 % (m/m) der Formulierung, liegt der so bestimmte Stickstoffgehalt bei 1,8 % (m/m) und ist im Einklang mit dem Ergebnis der Elementaranalyse. Fluorid ist in der Handelsware nach Durchführung des Bombenaufschlusses ionenchromatographisch nicht nachweisbar [364]. Gaschromatographisch konnte nach Bromwasserstoffaufschluss die Etherzusammensetzung bestimmt werden. Es wurden Dibromethan und geringe Mengen Dibrompropan detektiert [364]. Die Ethergruppen sind folglich vornehmlich Ethoxylate. Eine nasschemische Quantifizierung der Ethoxygruppenanzahl wäre nach KUHN und ROTH möglich. Dabei würde die Substanz in einem Chromschwefelsäuregemisch unter Rückfluss erhitzt, nach Reduktion des Reaktionsgemisches kann danach die gebildete Essigsäure destillativ abgetrennt und z. B. via Titration quantifiziert werden [367,368].

Polymerverteilung

Mittels Elektrosprayionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) wurde die Polymerverteilung der Tensidformulierung näher charakterisiert. Die Zusammensetzung des Handelsproduktes ist mit etwa 100 Verbindungen unterschiedlicher homologer Reihen komplex. Da es sich um ein technisches Produkt handelt, besteht das untersuchte Netzmittel nicht aus einer einzelnen Verbindung, sondern aus einem Produktgemisch. Das aus natürlichen Fettsäuren aufgebaute Oleylaminethoxylat variiert wegen des zur Herstellung eingesetzten Fettsäureschnittes in der Kettenlänge und in der Anwesenheit und Anzahl der Doppelbindungen. Auch der Ethoxylierungsgrad ist produktionsbedingt verschieden, da bei der Synthese aminierte Fettsäuren mit Ethylenoxid umgesetzt werden und bei diesem Verfahren Ethoxylate mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad entstehen. Abbildung 9 zeigt den Ausschnitt eines ESI-Massenspektrums bei positiver Ionisierung (hochauflösender Modus, Flow-Injection) des Handelsproduktes. Dort ist die $C_{18:1}$ -Ethoxy-Verteilung (Hauptbestandteil) gekennzeichnet. Die Alkylreste umfassen

jedoch mindestens sieben unterschiedliche Fettsäurereste, die überwiegend ein bis zwei Doppelbindungen enthalten. Im vergrößerten Ausschnitt von Abbildung 9 sind exemplarisch die Signale von Verbindungen mit $C_{18:1^-}$, $C_{18:2^-}$ und $C_{16:0}$ -Resten und EO_{10} sowie Na^+ - und K^+ -Addukte zugeordnet. Grau sind die Verbindungen gekennzeichnet, die einen anderen EO-Grad als 10 aufweisen. Mittels MALDI-MS konnte auf Dithranol-Kaliumchlorid-Matrix eine vergleichbare Verteilung gemessen werden (siehe Abbildung 88 im Anhang auf Seite 148). Der Ethoxylierungsgrad liegt im Bereich von EO_4 bis EO_{17} ($n+m$, vgl. Abbildung 8c). Die mittlere molare Masse liegt demzufolge bei etwa 708 g/mol.

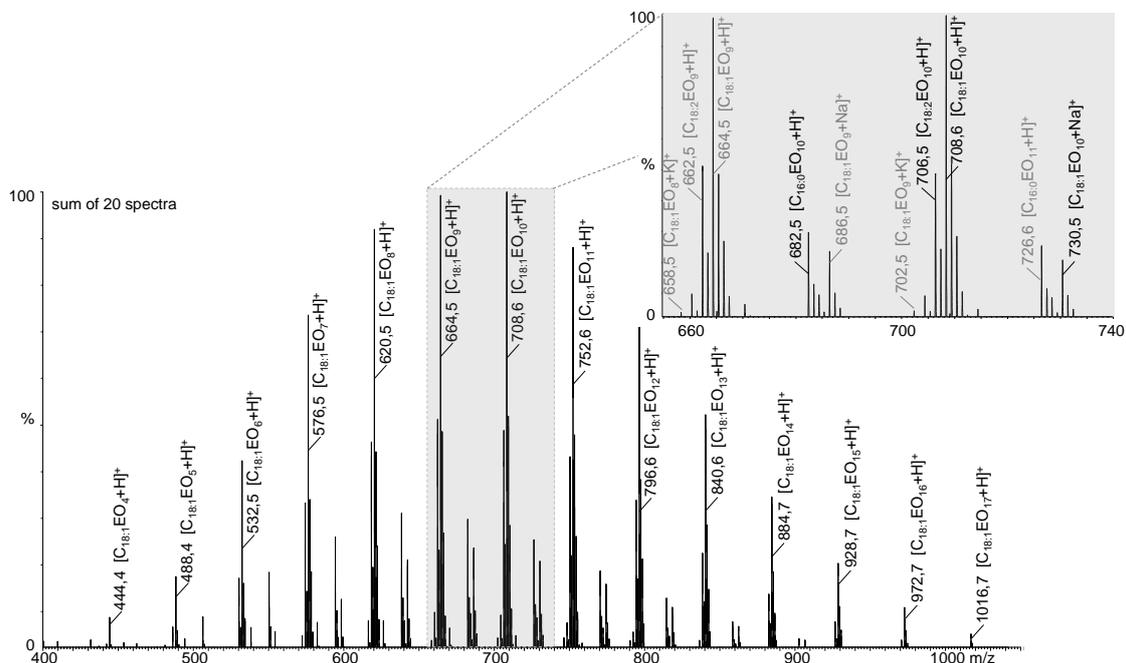


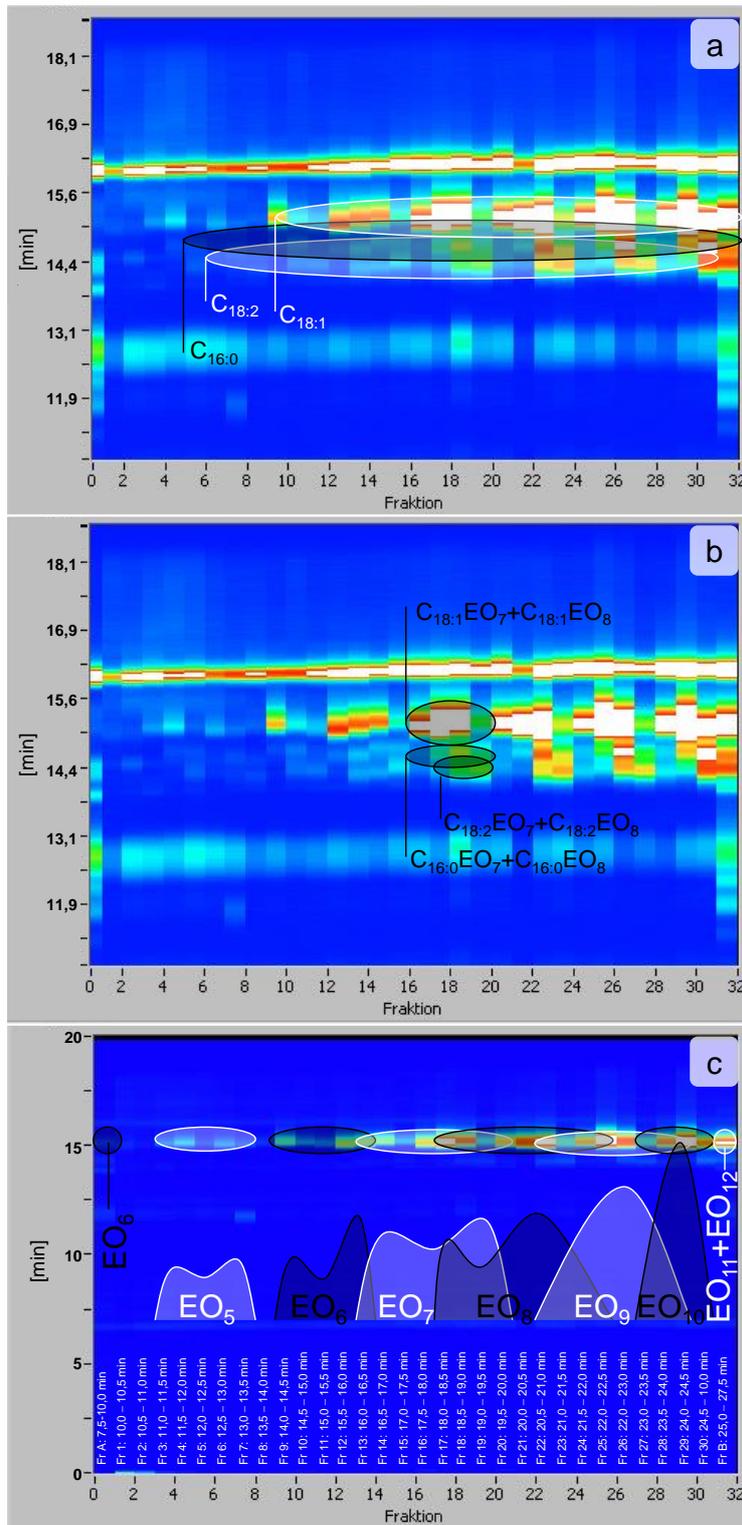
Abbildung 9: ESI-Massenspektrum der Handelsware im positiven Modus (Flow-Injection), gezeigt sind M^+ des untersuchten Oleylaminethoxylates, schwarz hervorgehoben im rechten Ausschnitt: EO_{10} -Signale mit $C_{18:1^-}$, $C_{18:2^-}$ und $C_{16:0}$ -Alkylrest.

Zweidimensionale chromatographische Trennung

Eindimensionale LC-Trennungen sind beispielsweise in Abbildung 15 (Seite 59) und in den folgenden Kapiteln zu sehen. Um die massenspektrometrisch ermittelte Produktzusammensetzung mit einer chromatographische Trennung abzusichern, wurde eine *off-line* zweidimensionale LC-Trennung durchgeführt. (Eine detaillierte Beschreibung und Gegenüberstellung der *on-line* und *off-line* LCxLC gibt Dück [369] und literaturbekannte LC-Trennungen von ethoxylierten Verbindungen sind in Kapitel 5.2.1 ab Seite 58 angegeben.) Mit der LCxLC-Technik war es möglich, sowohl die EO-Verteilung als auch die Alkylreste zu separieren.

In der ersten Dimension wurde an einer Normal-Phase nach Ethoxylierungsgrad getrennt. Dazu wurde eine Diol-Phase mit einem Hexan-2-Propanol-Gradienten verwendet [370]. In der zweiten Dimension erfolgt die Trennung nach Alkylkettenlänge und Polarität, zum Einsatz kam eine C18-Phase mit einem Wasser-Methanol-Gradient. Die Separierung nach EO-Gruppen und Alkylresten ist in Abbildung 10a-c an einem Chromatogramm mit unterschiedlichen Kennzeich-

nungen und m/z -Darstellungen wiedergegeben. Es wurden bei den Messungen Verbindungen bis zum EO_{12} -Alkylamin erfasst, die experimentellen Daten sind in Kapitel 7.2.1 (ab Seite 127) angegeben. Mit der Analysetechnik wurde die EO-Verteilung bestätigt.



a) Im Chromatogramm sind die m/z -Verhältnisse von Analyten mit 2 bis 12 EO-Gruppen und den Alkylgruppen $\text{C}_{16:0}$, $\text{C}_{18:1}$ und $\text{C}_{18:2}$ dargestellt, markiert sind Analyten mit unterschiedlichen Alkylgruppen.

b) Die Darstellung des Chromatogramms ist identisch mit der in Abbildung 10a; gekennzeichnet sind Ionenspurmarkierte Analyten mit sieben bzw. acht EO-Gruppen und unterschiedlichen Alkylketten.

c) Dargestellt sind Analyten m/z -Verhältnisse von 2 bis 12 EO-Gruppen, die einen $\text{C}_{18:1}$ -Alkylrest tragen. Gezeichnet ist der EO-Grad. Die in weißen und schwarzen Flächen dargestellte Signalintensität ist aus den Chromatogrammen der zweiten Dimension nachempfunden.

Abbildung 10: Off-line zweidimensionale Flüssigchromatographie der Handelsware (jeweils identischer Chromatographielauf (a-c) mit unterschiedlicher Analytenkennzeichnung und m/z -Darstellung (c)). Auf der x-Achse ist die Trennung nach EO-Gruppen und auf der y-Achse nach Alkylketten dargestellt.

Um eine Basislinientrennung der ethoxylierten Verbindungen zu erreichen, wurde die Laufzeit der Analyse erhöht (siehe Abbildung 11). Es ist festzustellen, dass damit bei Alkylresten von $C_{18:1}$ eine deutliche Basislinientrennung der unterschiedlichen EO-Gruppen erfolgt ist. Aufgrund der zeitaufwendigen Fraktionierung bei der *off-line* Trennung wurde diese Untersuchungsmethode nicht weiter verfolgt.

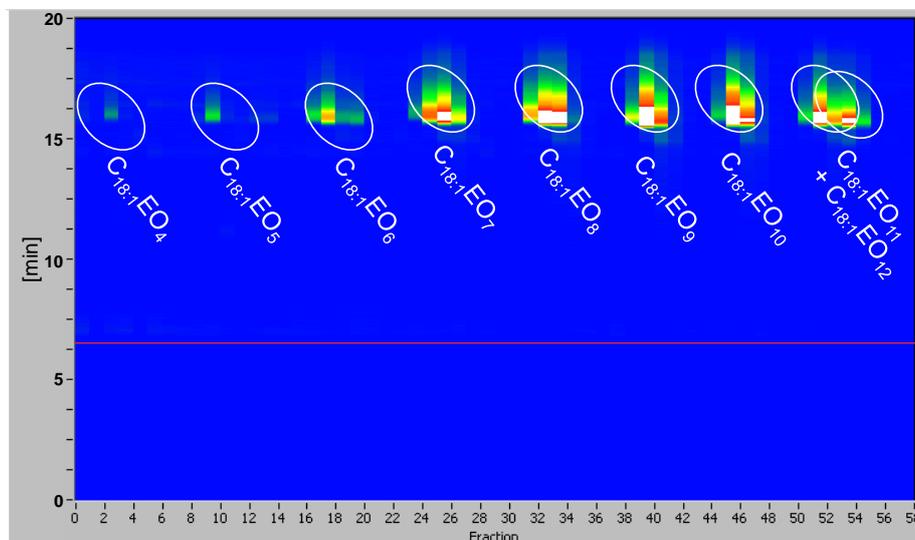


Abbildung 11: Verbesserte EO-Trennung bei der *off-line* zweidimensionale Flüssigchromatographie der Handelsware. (Dargestellt sind m/z -Verhältnisse von Analyten mit 2 bis 12 EO-Gruppen und $C_{18:1}$ -Alkylrest.

5.2 Synthese einer Modellverbindung mit definierter Zusammensetzung

Aufgrund der komplexen Zusammensetzung der untersuchten Handelsware (siehe Kapitel 5.1.3) sowie der zu erwartenden großen Anzahl an Oxidationsprodukten können bei Abbauprodukten die Umsetzungsprodukte kaum identifiziert bzw. Vorläuferverbindungen nicht eindeutig zugeordnet werden. Insbesondere können bei Bindungsbrüchen Verbindungen entstehen, die ursprünglich in der Polymerverteilung bereits enthalten sind. Also können auch Verbindungen gebildet werden, die mehreren Edukten zuzuordnen sind. Daher können Abbauprodukte und der Abbauprodukte ist daher eine erheblich weniger komplex zusammengesetzte Probe erforderlich. Im Fachhandel kann jedoch kein Oleylaminethoxyolat bezogen werden, das sowohl identische Alkenyl- als auch Ethoxyketten aufweist. Deshalb wurde eine Modellverbindung synthetisiert, damit sollte es möglich sein, Abbauprodukte und typische Abbaureaktionen zu ermitteln.

Es ist bekannt, dass bei der Behandlung von primären Aminen mit Halogenalkanen ein Produktgemisch von sekundären Aminen, tertiären Aminen und quartären Ammoniumverbindungen gebildet wird, wie es schematisch in Abbildung 12 dargestellt ist [371,372].

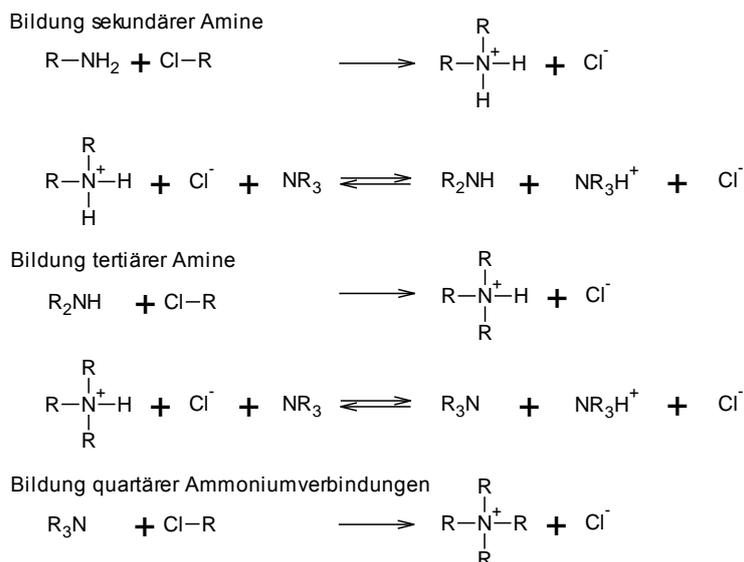


Abbildung 12: Reaktionsschema zur Bildung von sekundären und tertiären Aminen sowie quartären Ammoniumverbindungen aus primären Aminen mit Halogenalkanen [371].

Statt mit Halogenalkanen ist die Bildung von tertiären Aminen auch mit monochlorierten Polyethylenglycolen in Anwesenheit von Na_2CO_3 möglich (siehe Abbildung 13) [373].

Der Hauptbestandteil der Handelsware ist $\text{C}_{18:1}\text{EO}_{10}$ (siehe Abbildung 9), zur Synthese stand jedoch keine monochlorierte Verbindung mit fünf, sondern eine mit drei EO-Einheiten zur Verfügung. Damit lässt sich ein tertiäres Oleylamin, das zwei EO_3 -Gruppen besitzt und einen Ethoxylierungsgrad von sechs ($n+m$) hat, synthetisieren (siehe Abbildung 13). Als Amin stand ein Oleylamin in technischer Qualität zur Verfügung, dessen Verunreinigungen aus Hexadecyl-, Octadecyl- und Linolamin bestehen. Um die Anzahl von Produkten bei der Synthese möglichst gering zu halten und eine aufwendige Aufarbeitung nach der Synthese zu vermeiden wurde das Ausgangs-Oleylamin aufgereinigt (vgl. Kapitel 7.2.2).

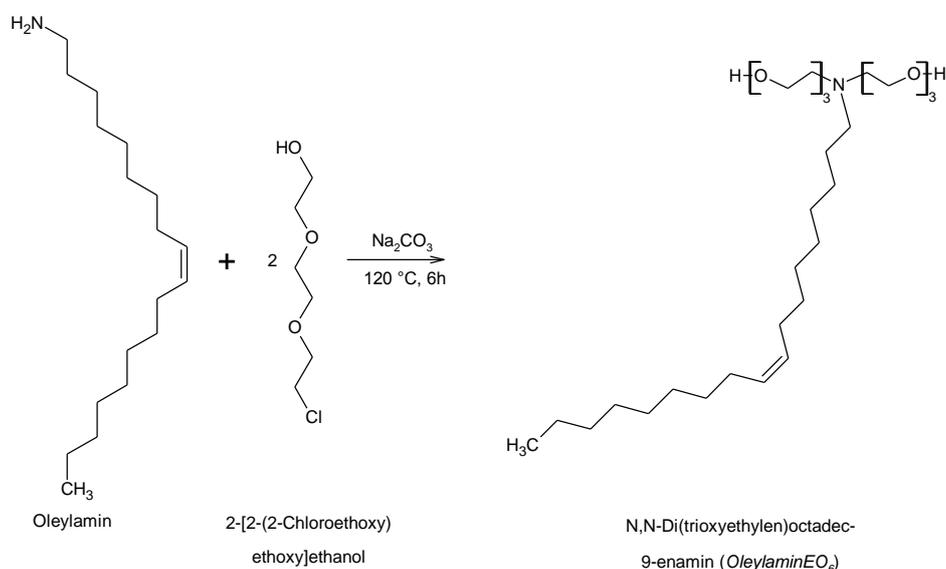


Abbildung 13: Reaktionsgleichung zur Darstellung eines tertiären Amins mit sechs Ethoxygruppen (N,N-Di(trioxyethylen)octadec-9-enamin).

5.2.1 Zusammensetzung des Syntheseproduktes

Zur Produktkontrolle wird das synthetisierte *N,N*-Di(trioxyethylen)octadec-9-enamin mittels Elementaranalyse (siehe Tabelle 18 auf Seite 129), ESI-MS-Flow-Injection, LC-MS und NMR charakterisiert. Die Verbindung wird im Folgenden als *OleylaminEO₆* bezeichnet.

Präzisionsmassenbestimmung

Mit der Präzisionsmassenbestimmung kann das *m/z*-Verhältnis eines Ions exakt bestimmt und so die Summenformel von unbekanntem Verbindungen ermittelt werden. Dazu wird das *m/z* des Analyt-Ions mit einem Standard im gleichen Massenbereich und bei ähnlicher Signalintensität korrigiert; dieses Verfahren ist für das verwendete MS in [374] beschrieben. Für die Absicherung der Summenformel ist die Abweichung zwischen der theoretischen monoisotopischen Masse und der gemessenen Masse definitionsgemäß mit maximal 5 ppm festgelegt [375].

Die ermittelten Präzisionsmassen der gebildeten Produkte sind in Tabelle 8 dargestellt. Bei der ESI-MS-Aufnahme können verschiedene Nebenprodukte identifiziert werden, wie z. B. das einfach mit 2-[2-(2-Chloroethoxy)ethoxy]ethanol (EO₃) alkylierte Oleylamin sowie die zweifach alkylierten (EO₆) Lauryl- (C_{12:0}), Myristyl- (C_{14:0}), Palmityl- (C_{16:0}), Stearyl- (C_{18:0}), und Linoleylamine (C_{18:2}), siehe Abbildung 14. Weiterhin ist die quartäre Ammoniumverbindung (C_{18:1}EO₉) in geringer Menge enthalten. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass das Syntheseprodukt mit C_{18:1}-Alkylrest und zwei EO₃-Gruppen als Hauptkomponente vorliegt.

Tabelle 8: Präzisionsmassen von OleylaminEO₆ nach Flow-Injection im positiven hochauflösenden Modus aus dem in Abbildung 14 gezeigten Spektrum. Die Massen wurden mit zeitgleich injizierter Phosphorsäure korrigiert.

<i>Detektiertes Ion [M+H]⁺</i>	<i>Monoisotopische Masse [Da]</i>		<i>Abweichung [ppm]</i>
	<i>gemessen</i>	<i>theoretisch</i>	
[C _{18:1} EO ₃ +H] ⁺	400,3783	400,3791	-2,0
[C _{12:0} EO ₆ +H] ⁺	450,3812	450,3795	3,8
[C _{14:0} EO ₆ +H] ⁺	478,4109	478,4108	0,2
[C _{16:0} EO ₆ +H] ⁺	506,4445	506,4421	4,7
[C _{18:2} EO ₆ +H] ⁺	530,4432	530,4421	2,1
[C _{18:1} EO ₆ +H] ⁺	532,4573	532,4577	-0,8
[C _{18:1} EO ₉] ⁺	664,5367	664,5364	0,5

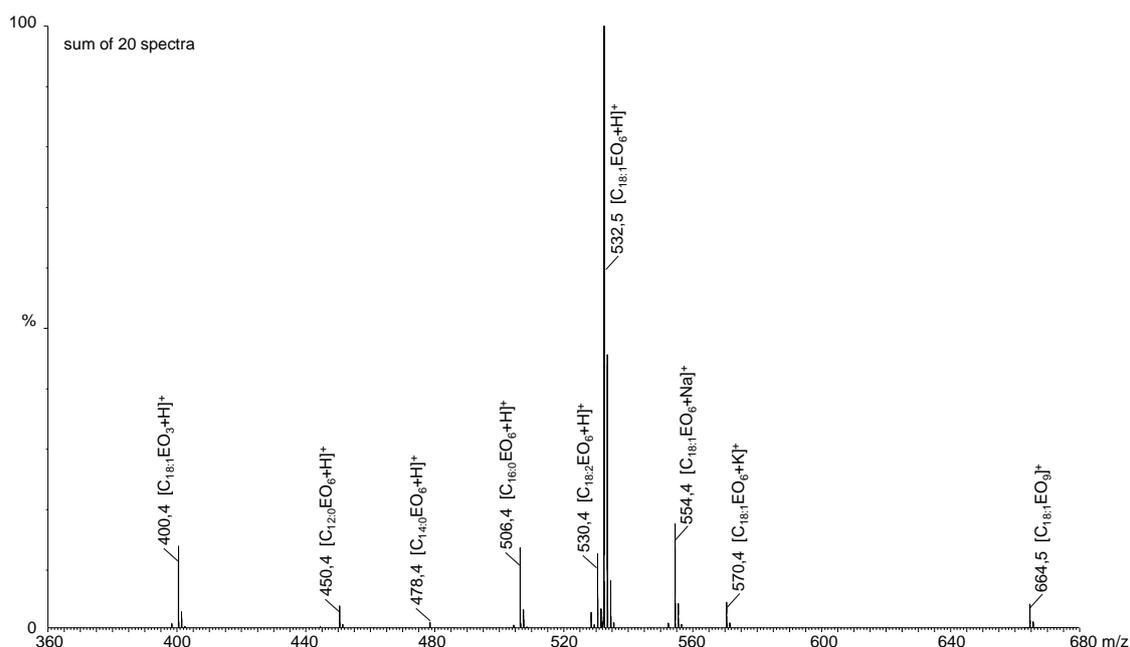


Abbildung 14: ESI-Massenspektrum des Syntheseproduktes *N,N*-Di(trioxyethylene)octadec-9-enamin (positiv Ionisierung im hochauflösenden Modus, Flow-Injection).

Flüssigkeitschromatographische Trennung

Die LC-Trennung von ethoxylierten Verbindungen nach der Alkylkettenlänge an RP-Phasen (CN, RP8 und RP18) sind beschrieben. Eine Trennung nach EO-Gruppen ist mit Normalphasen (Diol- oder Amino-Phase) und mit hydrophiler Interaktions-Flüssigchromatographie (HILIC) möglich [370,376-380]. LANG *et al.* zeigen für ethoxylierte Fettamine die vollständige Trennung von EO₅ bis EO₆₀ an einer Diol-Phase innerhalb von drei Stunden mit einem Hexan-2-Propanol-Gradienten [370]. Die Eluenten enthalten jeweils 25 mmol/L Triethylamin⁴¹.

Wie oben beschrieben, ist eine Trennung nach EO-Gruppen an der Normalphase möglich. Bei der Verwendung einer ESI-Quelle sind Eluenten, die H₂O enthalten vorteilhaft, deshalb wurden hier RP-Phasen verwendet. Die Trennung erfolgt somit nach Alkylresten, die EO-Reste wurden nur massenspektrometrisch separiert. Als Gradienten wurde Wasser/Methanol mit Ameisensäurezusatz verwendet, um die synthetisierte Verbindung nach Alkylkettenlänge zu trennen (siehe Kapitel 5.2.3, Abbildung 20). Nach weiterer Optimierung der LC-Trennbedingungen wurde schließlich Ameisensäure durch Ammoniumacetat ersetzt (siehe Abbildung 15 sowie Tabelle 19 und 20 auf Seite 129). Es ist zu sehen, dass nahezu alle Verbindungen wiedergefunden wurden, die bereits bei der Flow-Injection zugeordnet werden konnten. Zusätzlich ist in dem Chromatogramm eine Verunreinigung vorhanden, bei der es sich möglicherweise um Diethylhexylphthalat ($[M+H]^+$ bzw. $[M+Na]^+$) handelt [382]. Im Massenspektrum (Abbildung 16)

⁴¹ Triethylamin wird bei der LC als Modifier eingesetzt, damit SiO⁻-Gruppen besetzt sind und aminische Analyten nicht mit diesen Gruppen interagieren, sodass die Analyten von der stationären Phase eluieren [381].

der Hauptkomponente kann die Masse 532 Da dem OleylaminEO₆ [C_{18:1}EO₆+H]⁺ und die Masse 554 Da dem Natrium-Addukt zugeordnet werden.

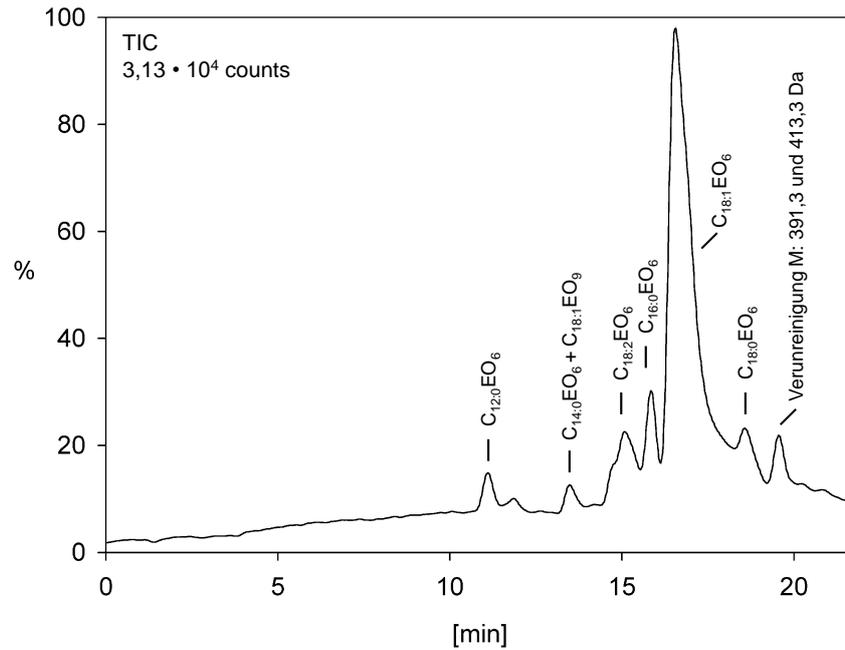


Abbildung 15: LC-ESI-MS-Chromatogramm von OleylaminEO₆ im positiven hochauflösenden Modus (Wasser-Methanol-Gradient mit Ammoniumacetat-Zusatz (siehe Tabelle 20 auf Seite 129)).

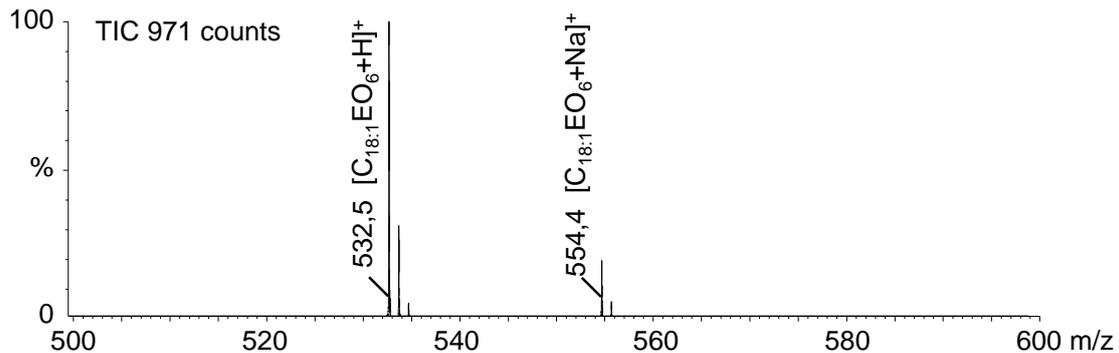


Abbildung 16: ESI-Massenspektrum im positiven Modus bei $t_R = 16,7$ min aus der in Abbildung 15 gezeigten chromatographischen Trennung von OleylaminEO₆.

Bei der verwendeten LC-MS-Methode wurde zur Präzisionsmassenbestimmung das Locksprayverfahren genutzt (dieses Verfahren ist in [374] beschrieben). Zur zeitgleichen Korrektur des gemessenen m/z -Verhältnisses wurde als Referenzsubstanz Polyethylenglycol verwendet. In Tabelle 9 sind die Präzisionsmassen, die während eines Chromatographielaufes erhalten wurden, aufgelistet. Die ermittelten Präzisionsmassen weichen weniger als 5 ppm von den berechneten Massen ab. Damit konnten die per Flow-Injection gemessenen Massen bei der LC-MS-Methode bestätigt werden.

Tabelle 9: Präzisionsmassen der Syntheseprodukte von OleylaminEO₆, die bei der in Abbildung 15 dargestellten chromatographischen Trennung ermittelt wurden.

t_R [min]	monoisotopische Masse [Da]		Abweichung [ppm]	Verbindung [M+H] ⁺
	gemessenen	theoretisch		
11,10	450,3812	450,3795	3,9	C _{12:0} EO ₆
13,47	478,4109	478,4108	0,3	C _{14:0} EO ₆
	664,5367	664,5364	0,5	C _{18:1} EO ₉
14,73	400,3783	400,3791	-1,9	C _{18:1} EO ₃
15,08	530,4432	530,4421	2,1	C _{18:2} EO ₆
15,84	506,4445	506,4421	4,8	C _{16:0} EO ₆
16,52	532,4573	532,4577	-0,8	C _{18:1} EO ₆
18,56	534,4726	534,4734	-1,4	C _{18:0} EO ₆

5.2.2 Abbau der Modellverbindung im Laborexperiment

Im Laborexperiment wurde Oleylaminethoxylat mit sauren Chromat- und Sulfat-haltigen Lösungen oxidiert. Zugleich wurde die Probenvorbereitung für Realproben entwickelt. Chrom-elektrolyte enthalten besonders große Mengen von Chromat und Sulfat. Damit die instrumentelle Analysentechnik nicht durch diese Matrixbestandteile belastet wird, müssen bei der Probenvorbereitung die Gehalte der störenden Begleitsubstanzen verringert werden. Grundsätzlich bestand das Bestreben Chromat durch Reduktion oder Fällung zu entfernen, um den krebserregenden Gefahrstoff möglichst frühzeitig zu entfernen. Bei den folgenden Laborexperimenten wurde so vorgegangen, dass Cr(VI) nahezu komplett bei der Oxidation des Tensids reduziert wurde und die Chromat-Abtrennung überflüssig war.

Die Analyse von mittelpolaren Analyten erfolgt mit RP-HPLC und die der polaren mit Ionenchromatographie (IC, siehe Kapitel 5.3.2).

Probenvorbereitung

Für die Abtrennung der Analyten aus dem Probenmaterial hat sich Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Dichlormethan (DCM) als geeignet herausgestellt. Zur Charakterisierung von abgebauten Verbindungen wurden die Proben im Volumenverhältnis 1:1 mit Dichlormethan extrahiert und nach dem Einengen des Extraktionsmittels im Stickstoffstrom in Methanol/Wasser (4:1, V/V) aufgenommen.

Bei der Extraktion ist jedoch zu beachten, dass kleine organische Carbonsäuren protoniert und Ammoniumverbindungen deprotoniert vorliegen sollten; es ist nicht möglich den pH-Wert so einzustellen, dass alle Substanzen mit einer Extraktion quantitativ erfasst werden. Bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion gehen außerdem polare Abbauprodukte nur zu geringen Anteilen in die organische Phase über, wie z. B. kurzkettige Analyten, die Carboxy- oder Amin-Gruppen

tragen. Daher wurde für die Ionenchromatographie (siehe Kapitel 5.3.2) eine andere Vorbereitung angewendet.

Im Folgenden sind ESI- Aufnahmen im positiven Modus gezeigt. Untersuchungen im negativen Modus zeigten auch nach vielen Optimierungsversuchen sehr schlechte Ionisierungen, jedoch konnten kurzkettige Anionen mit IC-MS erfasst werden.

Mikrowellenunterstützter Abbau

Die Abbauprobe erfolgte im Mikrowellenreaktor bei 148 °C. Die experimentellen Parameter wurden so gewählt, dass Cr(VI) weitgehend reduziert wird. Cr(VI) wurde in verschiedenen Verhältnissen zum Tensid bei Anwesenheit von 0,2 molarer Schwefelsäure hinzugegeben. Der Abbaugrad des Tensids steigt mit zunehmender Dichromat-Konzentration. Auf diese Weise konnte der Abbaugrad beliebig eingestellt werden.

Da während der Reaktion in der Mikrowelle keine Säure ergänzt werden kann, besteht eine Einschränkung darin, dass Chromat in den generierten Lösungen in geringer Konzentration verbleibt, da H_3O^+ bei der Cr(VI)-Reduktion verbraucht wird und so organische Bestandteile nicht weiter abgebaut werden.

5.2.3 ESI-Q-ToF-MS-Nachweis von Abbauprodukten der Modellverbindung

Bei diesen Untersuchungen wurde der experimentelle Aufbau überschaubar gewählt, um eine Strukturaufklärung der gebildeten Abbauprodukte ohne aufwendige Matrixabtrennung zu ermöglichen. Mit dem Aufbau konnten Proben mit variierender Analytkonzentration generiert werden, die auch zur Entwicklung der Analytik verwendet wurden.

ESI-Flow-Injection

Bei den mikrowellenunterstützten Abbauprobeversuchen wurde das synthetisierte Tensid mit unterschiedlichen Mengen Dichromat oxidiert. Eine Probe wurde in gleicher Weise, aber ohne den Zusatz von Dichromat behandelt; dieser Ansatz wird als 1:0 bezeichnet. Berücksichtigt sind auf diese Weise Verbindungen, die bereits im OleylaminEO₆ enthalten waren oder ohne den Einfluss von Dichromat bei den Reaktionsbedingungen entstehen.

In Abbildung 17 ist die Signalintensität von der Ausgangsverbindung und Reaktionsprodukten gegen das OleylaminEO₆-Dichromat-Stoffmengenverhältnis aufgetragen. In Tabelle 21 (Seite 130) sind die Messwerte und experimentelle Bedingungen angegeben.

Abbildung 17a zeigt die Konzentrationsabnahme von OleylaminEO₆ mit zunehmender Cr(VI)-Konzentration. Bereits bei einem Tensid-Dichromatverhältnis von 2:1 sind weniger als 10 % der ursprünglichen Verbindung nachweisbar. Die Konzentration jedes Einzelnen in den Abbildungen 17b-h dargestellten Abbauprodukten ist deutlich geringer ($F \approx 40$ bis 200) als die Konzentration der Ausgangsverbindung, da die Anzahl der resultierenden Produkte hoch ist. In den Abbildungen 17b-h sind die m/z-Signalintensitäten ausgewählter Abbauprodukte in der Reihenfolge (b übergehend zu h) aufgetragen, wie sie in Abhängigkeit von der steigenden

Cr(VI)-Konzentration gebildet wurden. (Die Identifizierung durch Präzisionsmassenbestimmung der aufgeführten Verbindungen während einer LC-Trennung ist im Verlauf dieses Kapitels beschrieben; vgl. Tabelle 11 auf Seite 68.) In Abbildung 17b kann mit dem Signal 488,4 m/z die Abspaltung einer EO-Gruppe verfolgt werden, sie tritt insbesondere bei einem OleylaminEO₆-Dichromatverhältnis von 2:1 und 1:2 auf. Die Verbindung ist im Syntheseprodukt nicht enthalten (vgl. Abbildung 14 auf Seite 58), sie wird aber auch bei den Reaktionsbedingungen ohne Chromat (1:0-Ansatzes) in gewissem Maße gebildet. Die Bildung von ein oder zwei COOH-Gruppen kann in den Abbildungen 17c-h beobachtet werden. Die Abbildungen 17d, f, g und h zeigen zusätzlich die Addition von Wasser. Eine Kombination der aufgeführten Reaktionen mit EO-Abspaltungen veranschaulichen die Abbildungen 17f und h.

Das gebildete Produktspektrum lässt den Schluss zu, dass unter Labor-Bedingungen Wasser-Adduktbildung, Carboxylatbildung und Ethoxy-Abspaltung parallel erfolgen. Verbindungen, die bei der Oxidation mit Chromat kurzfristig vorliegen, werden während des Reaktionsverlaufs abgebaut. Die Bilanz aus den Laborversuchen kann nicht analog auf den Realprozess übertragen werden. Jedoch ist zu vermuten, dass dort die Reaktionen in vergleichbarer Weise ablaufen und Intermediate nur kurzfristig vorliegen und weiter abgebaut werden. D. h. unmittelbar nach der Netzmittelzudosierung im Betrieb zum Chromelektrolyten werden COOH-Funktionen gebildet, die Abbauprodukte unterliegen im weiteren Verlauf einem stufenweisen Abbau.

Auf Realproben ist die dargestellte analytische Betrachtung nicht anwendbar. Die Zusammensetzung der verwendeten Tensidformulierung ist zu komplex. Das lässt bereits dieses vereinfachte Laborexperiment mit der Modellsubstanz und ohne chromatographische Trennung der Analyten erkennen. Es wurden diverse Signal-Interferenzen beobachtet. Für die grafische Darstellung in Abbildung 17 kann so beispielsweise die EO₃-Abspaltung nicht herangezogen werden, da C_{18,1}EO₃ (400,4 Da) bereits aus der Synthese als Nebenprodukt enthalten ist. Das 506,4 m/z (C₂₈H₆₀NO₆) würde bei der Wasseraddition und Abspaltung einer EO-Gruppe aus OleylaminEO₆ entstehen – das C_{16,0}EO₆-Nebenprodukt hat dieselbe Summenformel und ist bereits durch die Synthese enthalten. Beim Abbau der Handelsware sind viele Intermediate zu erwarten, die identische Summenformeln aufweisen. Um Verbindungen mit identischer Summenformel aber unterschiedlicher Struktur betrachten zu können, wurde im Folgenden eine chromatographische Trennung durchgeführt.

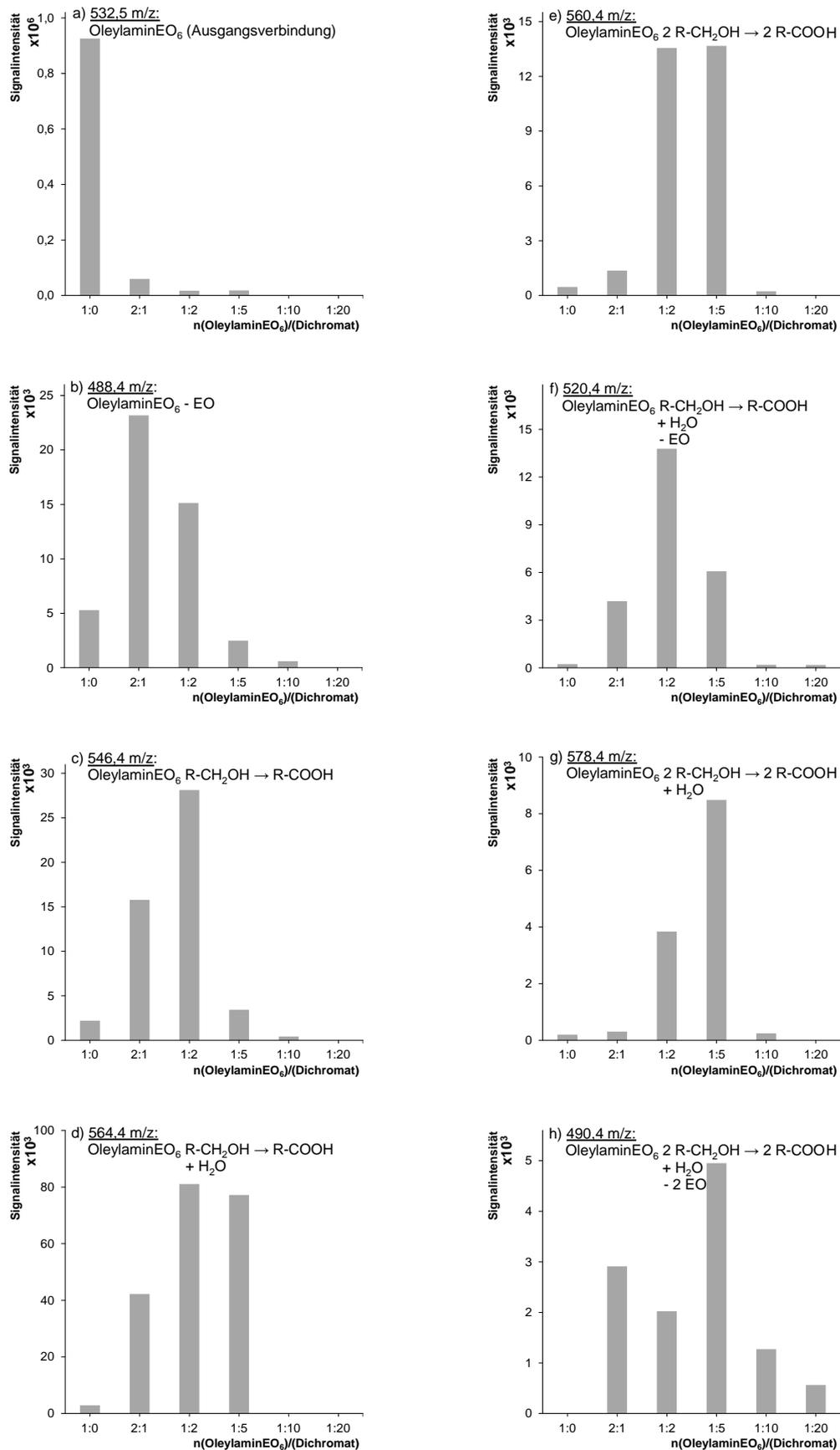


Abbildung 17a-h: Tensid-Oxidation mit Dichromat im Laborexperiment bei $T = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aufgetragen ist die Signalintensität (ESI-MS, Flow-Injection) gegen das eingesetzte OleylaminEO₆-Dichromat-Stoffmengenverhältnis; a) OleylaminEO₆ und b-h) Abbauprodukte.

LC-MS

Die Proben wurden so generiert, wie es zuvor (in Kapitel 5.2.2 auf Seite 61) beschrieben ist (Abbau von 2 mmol/L Tensid mit 4 mmol/L Dichromat). Abbildung 18 zeigt die Trennung mit Ameisensäure-Zusatz, sie richtete sich vorwiegend nach der Alkylkettenlänge. Die Anzahl von Ethoxygruppen beeinflusst die Trennung der Analyten hingegen nur in geringem Maße. In jedem Peak coeluierten mehrere Substanzen.

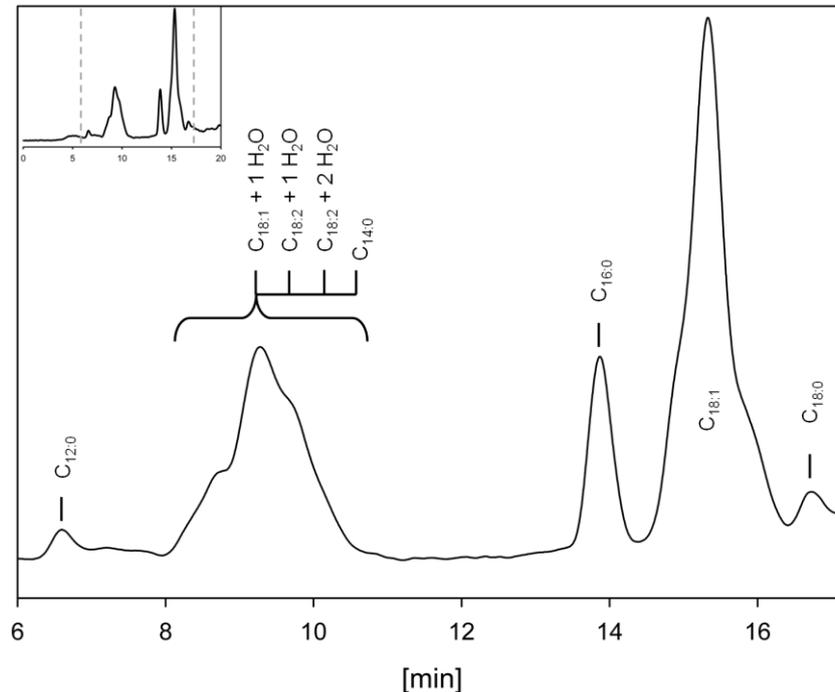


Abbildung 18: Ausschnitt aus dem in Abbildung 20b dargestellten LC-ESI-MS-Chromatogramm des abgebauten OleylaminEO₆ (ESI im positiven Modus, Eluent mit Ameisensäure-Zusatz) mit Zuordnung der Alkylkettenverteilung (In jedem Peak sind EO₃- bis EO₆-Verbindungen mit nicht oxidierten endständige OH- und oxidierten COOH-Gruppen enthalten.) Eine Zuordnung kann Tabelle 10 entnommen werden.

In Tabelle 10 sind die mit der LC-MS detektierten *m/z*-Signale, die bei der Behandlung von OleylaminEO₆ mit Chromat gebildet werden, dargestellt. Die Zunahme von 14 Da beruht vermutlich auf der Oxidation einer OH-Gruppe zur Carbonsäure. Diese Massezunahme ist sowohl bei der synthetisierten Hauptkomponente OleylaminEO₆, als auch bei Verbindungen mit anderen Alkylkettenlängen zu beobachten. Weiterhin wird offenbar Wasser an die freie Doppelbindung addiert (Massezunahme 18 Da). Diese Reaktion ist im Sauren bei Anwesenheit von Schwefelsäure bekannt [383]. Die Abnahme der Molekülmassen um 44 Da entspricht wahrscheinlich der Abspaltung von Ethoxygruppen. Neben den genannten Masseänderungen bzw. Reaktionen traten Kombinationen davon auf und werden in Abbildung 19 schematisch gezeigt.

Tabelle 10: Zugeordnete m/z-Signale aus der in Abbildung 18 dargestellten LC-MS-Aufnahme von abgebautem OleylaminEO₆. (Hinweise zur Auswertung sind in Tabelle 22 auf Seite 131 wiedergegeben.)

t_R [min]	Signale ^a [m/z]				Alkylkette/Reaktion ^b
	EO ₆	EO ₅	EO ₄	EO ₃	
6,6	450,3	406,4			C _{12:0} ↓ +14
	464,4	420,3			C _{12:0} ↓ +14
9,2	550,5	506,4	462,4	418,4	C _{18:1} + 1 H ₂ O ↓ +14
	564,4	520,4	476,4	432,4	C _{18:1} + 1 H ₂ O ↓ +14
	578,4				C _{18:1} + 1 H ₂ O ↓ +14
	548,5	504,4	460,4	416,4	C _{18:2} + 1 H ₂ O ↓ +14
	562,4	518,4	474,4	430,4	C _{18:2} + 1 H ₂ O ↓ +14
	576,4				C _{18:2} + 1 H ₂ O ↓ +14
	566,5	522,4			C _{18:2} + 2 H ₂ O ↓ +14
	580,4				C _{18:2} + 2 H ₂ O ↓ +14
	478,4	434,4			C _{14:0} ↓ +14
		448,4			C _{14:0} ↓ +14
13,9	506,4	462,4	418,4		C _{16:0} ↓ +14
	520,4	476,4	432,4		C _{16:0} ↓ +14
	534,4				C _{16:0} ↓ +14
15,3	532,5	488,4	444,4	400,4	C _{18:1} ↓ +14
	546,4	502,4	458,4	414,4	C _{18:1} ↓ +14
	560,4	516,4			C _{18:1} ↓ +14
16,7	534,5	490,4	446,4	402,4	C _{18:0} ↓ +14
	548,5	504,4	460,4	416,4	C _{18:0} ↓ +14
	562,4				C _{18:0} ↓ +14

^a Natrium-Addukte sind in dieser Tabelle nicht aufgeführt, EO₂- und EO₁-Verbindungen waren nicht nachweisbar

^b H₂O zeigt eine Massenzunahme von 18 Da und +14 Da symbolisiert die Reaktion: -CH₂-OH → -COOH

Bei der Untersuchung mit LC-MS konnten homologe und auch isobare Verbindungen chromatographisch getrennt und eine Vielzahl von Abbauprodukten mit Hilfe von Präzisionsmassenbestimmung charakterisiert werden. Jedoch entstanden schon beim Abbau von 2 mmol/L OleylaminEO₆ mit einem Überschuss von 4 mmol/L Dichromat so viele verschiedene Produkte, dass die LC-Trennung optimiert werden musste. Ein mit Ammoniumacetat gepuffertes Wasser-Methanol Eluentensystem führt zu einer besseren Trennung (siehe Abbildung 21), weshalb im Verlauf der Arbeit Ameisensäure durch Ammoniumacetat ersetzt wurde (siehe Tabelle 20 auf Seite 129).

Die Trennung von Alkylaminethoxylaten an der RP-Phase ist vom pH-Wert abhängig [384]. Im sauren Milieu liegen COOH-Gruppen und Aminfunktionen protoniert vor, im neutralen pH-Bereich können bei vielen Analyten beide funktionelle Gruppen geladen vorliegen. Möglicherweise führt auch die Bildung von Ionenpaaren dazu, dass die Analyten unpolarer werden und weniger stark mit der stationären Phase interagieren.

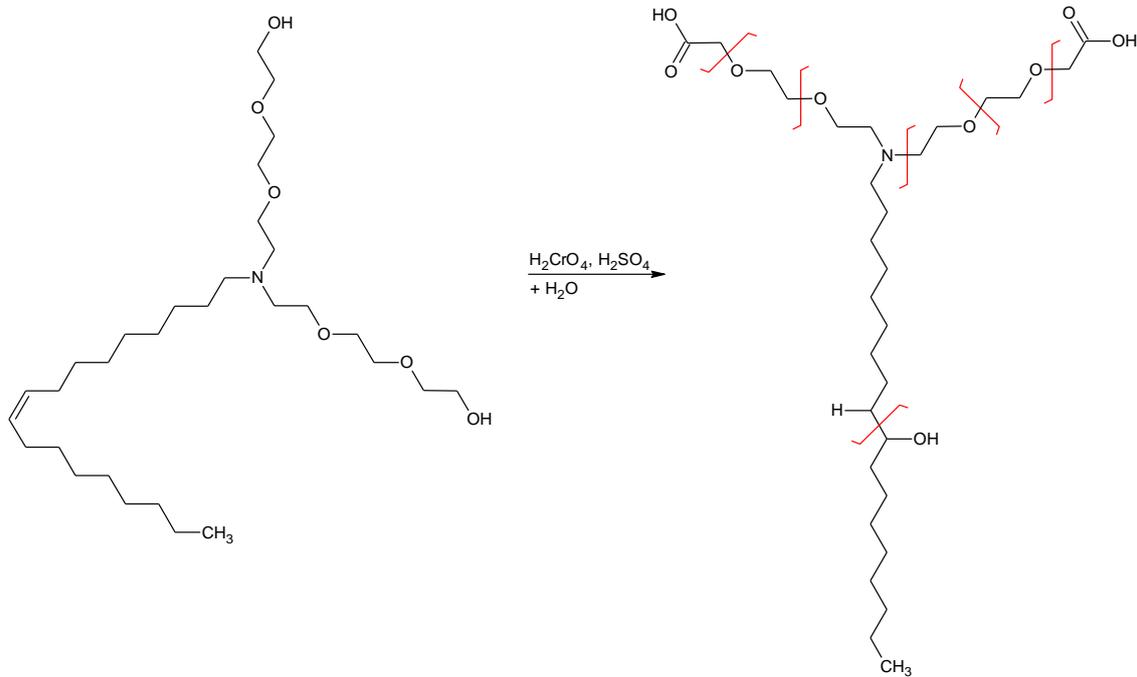
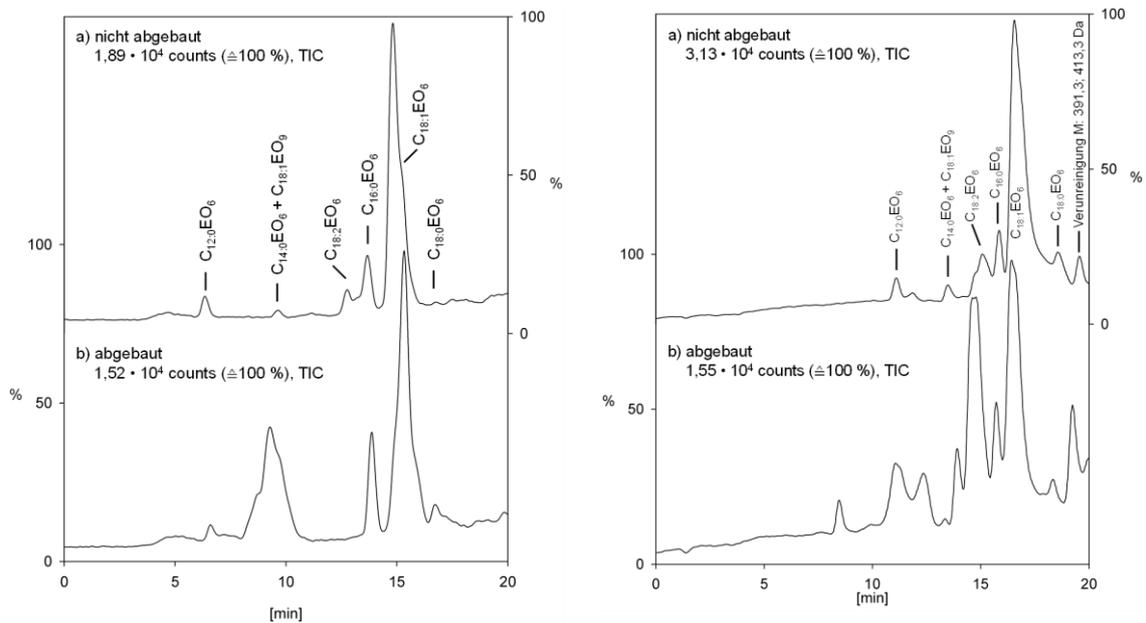


Abbildung 19: Mögliche Reaktion von OleylaminEO₆ in Gegenwart von Cr(VI) im schwefelsäure-sauren Milieu. (Denkbare Bindungsbrüche sind durch rote Striche symbolisiert).



Abbildungen 20 und 21: LC-ESI-MS-Chromatogramme von OleylaminEO₆ (RP18-Phase, ESI-MS im positiven hochauflösenden Modus).

Abbildung 20: Wasser-Methanol-Gradient mit Ameisensäure (Gradient siehe Tabelle 19), a) nicht abgebaut, b) abgebaut (Zuordnung siehe Tabelle 10).

Abbildung 21: Wasser-Methanol-Gradient mit Ammoniumacetat (Gradient siehe Tabelle 20), a) nicht abgebaut, b) abgebaut (Zuordnung siehe Tabelle 11).

Bei der mit Ammoniumacetat gepufferten LC-Trennung konnte die Identität der Summenformeln mit Präzisionsmassenbestimmung abgesichert werden, die Ergebnisse sind in Tabelle 11

dargestellt. Abbildung 21b zeigt die LC-Trennung einer abgebauten Probe (2 mmol/L Tensid und 4 mmol/L Dichromat). Auch mit der optimierten LC-Methode können die Abbauprodukte nicht vollständig nach EO-Grad getrennt werden, sodass in einem Peak die ursprüngliche Verbindung zusammen mit den entsprechend kleineren EO-Homologen vorkommt. Durch den Verlust der EO-Gruppen ändert sich die Retentionszeit nur minimal. Die Retentionszeitverschiebung ist jedoch im zeitlichen Verlauf eines solchen Peaks mithilfe der Massenspuren zu erkennen. Je mehr EO-Gruppen abgespalten werden, desto länger verbleiben die Komponenten auf der RP18-Phase. Chromatographisch nicht getrennte Substanzen können zu Ionensuppression führen, deshalb wurde keine quantitative Auswertung durchgeführt. Die Massenspuren wurden für die Strukturaufklärung betrachtet. Mit der Präzisionsmassenbestimmungen können nur Summenformeln bestimmt werden. Die Zuordnung der EO-Abnahme wurde durch die kaskadenartige Abnahme und deren chromatographisches Verhalten bestätigt (vgl. Tabelle 11). Diese Betrachtung spricht auch für die Oxidation von OH-Gruppen zu COOH-Funktionen. Bei IC-MS-Messungen wurden mit Vergleichssubstanzen der Verlust von EO-Gruppen und die Bildung von COOH-Gruppen für kleine Moleküle abgesichert (Kapitel 5.3.2).

An Verbindungen mit ungesättigten Alkylgruppen wird Wasser addiert, sodass sekundäre Alkohole entstehen. Die Hauptkomponente OleylaminEO₆ eluiert bei $t_R = 16,6$ min. Reaktionsprodukte mit der Zunahme von 18 Da werden nur aus Verbindungen mit Doppelbindungen gebildet. Beispielsweise resultiert aus der Hauptkomponente das C_{18:1}EO₆+H₂O mit 550,5 Da, das bei $t_R = 12,4$ eluiert. C_{16:0}EO₆ zeigt hingegen keine Massenzunahme von 18 Da. Die sekundären Alkohole zeigen eine Verkürzung der Retentionszeit um etwa 4 min. Offensichtlich geschieht dies infolge der schwächeren Wechselwirkung mit dem RP18-Säulenmaterial bzw. der besseren Löslichkeit im Eluenten. Abbildung 22 zeigt schematisch bevorzugt stattfindende Reaktionen:

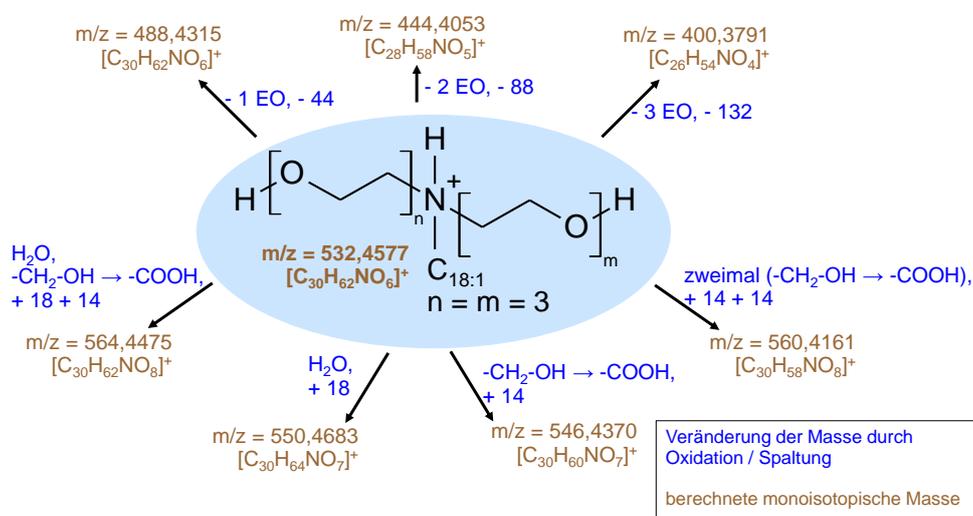


Abbildung 22: Abbauschema von *N,N*-Di(trioxyethylen)oleylamin in Gegenwart von Chromelektrolyt. Die gezeigten Summenformeln wurden durch Präzisionsmassenbestimmungen mit LC-ESI-MS-Messungen im hochauflösenden Modus abgesichert.

Tabelle 11: Gefundene m/z-Signale aus dem Chromatogramm in Abbildung 21b. Die aufgeführten Verbindungen/Summenformeln sind anhand von Präzisionsmassen ermittelt worden.

t_R [min]	mono-isotopische Masse [Da]		Abweichung [ppm]	Verbindung [M+H] ⁺
	gemessen	theoretisch		
10,9	562,4316	562,4319	- 0,5	C _{18:2} EO ₆ +14+H ₂ O
	518,4053	518,4057	- 0,7	C _{18:2} EO ₅ +14+H ₂ O
	474,3777	474,3795	- 3,7	C _{18:2} EO ₄ +14+H ₂ O
	576,4120	576,4112	1,5	C _{18:2} EO ₆ +28+H ₂ O
11,4	564,4466	564,4475	- 1,7	C _{18:1} EO ₆ +14+H ₂ O
	520,4239	520,4213	4,9	C _{18:1} EO ₅ +14+H ₂ O
	476,3943	476,3951	- 1,7	C _{18:1} EO ₄ +14+H ₂ O
	432,3675	432,3689	- 3,2	C _{18:1} EO ₃ +14+H ₂ O
	578,4271	578,4268	0,5	C _{18:1} EO ₆ +28+H ₂ O
12,1	548,4499	548,4526	- 5,0	C _{18:2} EO ₆ +H ₂ O
	504,4269	504,4264	1,0	C _{18:2} EO ₅ +H ₂ O
	460,4023	460,4002	4,6	C _{18:2} EO ₄ +H ₂ O
	416,3761	416,3740	5,1	C _{18:2} EO ₃ +H ₂ O
12,4	550,4678	550,4683	- 0,9	C _{18:1} EO ₆ +H ₂ O
	506,4447	506,4421	5,2	C _{18:1} EO ₅ +H ₂ O
	462,4165	462,4158	1,4	C _{18:1} EO ₄ +H ₂ O
	418,3909	418,3896	3,0	C _{18:1} EO ₃ +H ₂ O
13,3	478,4086	478,4108	- 4,5	C _{14:0} EO ₆
	434,3851	434,3845	1,3	C _{14:0} EO ₄
13,9	520,4213	520,4213	0,0	C _{16:0} EO ₆ +14
	476,3948	476,3951	- 0,7	C _{16:0} EO ₅ +14
	432,3710	432,3689	4,9	C _{16:0} EO ₄ +14
	534,4010	534,4006	0,8	C _{16:0} EO ₆ +28
14,8	546,4355	546,4370	- 2,7	C _{18:1} EO ₆ +14
	502,4120	502,4108	2,5	C _{18:1} EO ₅ +14
	458,3858	458,3845	2,7	C _{18:1} EO ₄ +14
	414,3608	414,3583	6,0	C _{18:1} EO ₃ +14
	560,4159	560,4161	- 0,6	C _{18:1} EO ₆ +28
15,7	506,4410	506,4421	- 2,1	C _{16:0} EO ₆
	462,4170	462,4158	2,5	C _{16:0} EO ₅
	418,3915	418,3896	4,5	C _{16:0} EO ₄
16,1	548,4521	548,4526	- 1,0	C _{18:0} EO ₆ +14
	504,4274	504,4264	2,0	C _{18:0} EO ₅ +14
16,6	532,4600	532,4577	4,3	C _{18:1} EO ₆
	488,4326	488,4315	2,3	C _{18:1} EO ₅
	444,4054	444,4053	0,3	C _{18:1} EO ₄
	400,3780	400,3791	- 2,7	C _{18:1} EO ₃
18,3	534,4705	534,4734	- 5,4	C _{18:0} EO ₆
	490,4494	490,4471	4,6	C _{18:0} EO ₅

Um das Produktspektrum bei verschiedenen Abbaugraden chromatographisch zu trennen, wurde im Folgenden die Dichromat-Konzentration erhöht und Probenmaterial bei den OleylaminEO₆-Dichromat-Stoffmengenverhältnissen 1:2, 1:5 und 1:15 generiert. Abbildung 23 zeigt Chromatogramme dieser Proben. Durch die Erhöhung der Chromat-Konzentration wird die Konzentration der erfassten Abbauprodukte stark verringert. Bei einem Tensid/Chromat-Verhältnis von 1:5 liegen nur noch Spaltprodukte vor, die zwei bis drei EO-Gruppen tragen. Bei 1:15 sind keine Peaks im TIC erkennbar. Die ursprünglichen Substanzen sind auch auf deren Massenspuren nicht mehr nachweisbar, obwohl das Probenmaterial (siehe Abbildung 23d) um den Faktor 8 angereichert wurde (nur diese Probe). Vermutlich sind bei diesem Verhältnis viele kurzkettige Verbindungen entstanden, die kleiner als der erfasste Messbereich von > 150 Da sind. Möglicherweise ist auch ein Teil der Organik zu CO₂ mineralisiert. Untersuchungen zur Bildung von CO₂ sind im Kapitel 5.3.3 beschrieben. Die hoch oxidierten polaren Verbindungen haben wahrscheinlich kürzere Retentionszeiten, da sie wenig mit der RP18-Phase wechselwirken. In dem Bereich von < 7 min werden jedoch im positiven und negativen Modus keine Signale (> 150 Da) detektiert. Möglicherweise werden bei der Probenvorbereitung (Extraktion mit Dichlormethan) kurzkettige polare Verbindungen nicht erfasst. Daher wurden mit einer anderen Probenvorbereitung (Kapitel 5.3.2) Chromat und Sulfat abgetrennt und mit IC-MS die niedermolekularen polaren Verbindungen nachgewiesen.

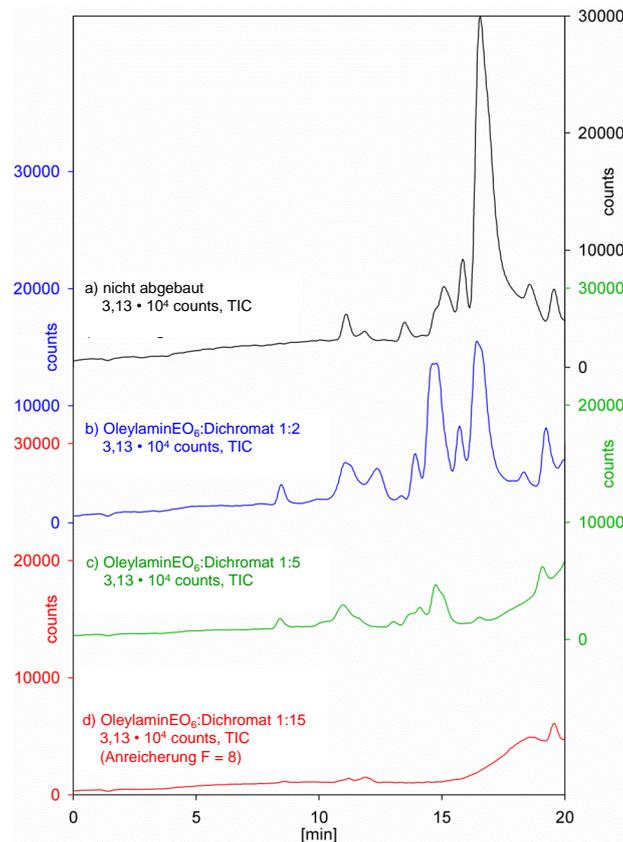


Abbildung 23: LC-ESI-MS-Chromatogramme von OleylaminEO₆-Proben, die mit unterschiedlichen Mengen Dichromat oxidiert wurden. (Wasser-Methanol-Gradient mit Ammoniumacetat-Puffer, MS-Aufnahmen im positiven hochauflösenden Modus, alle Chromatogramme sind auf 3×10^4 Counts skaliert).

5.3 Abbau der Handelsware

Nachdem Oxidations- und Spaltprodukte der Modellverbindung zugeordnet werden konnten, soll nun die komplex zusammengesetzte Formulierung (siehe Abbildung 9 auf Seite 53) in gleicher Weise untersucht werden. Dabei können Erkenntnisse aus Kapitel 5.2.3 genutzt werden. Abbildung 24a zeigt die chromatographische Trennung der Handelsware (Verdünnung 1:15.000, V/V). Der Abbau der Handelsware wurde unter gleichen Bedingungen durchgeführt, wie bei den zuvor gezeigten Untersuchungen. Abbildung 24b zeigt die im Labor abgebaute Probe (Tensid:Dichromat-Stoffmengenverhältnis 1:2).

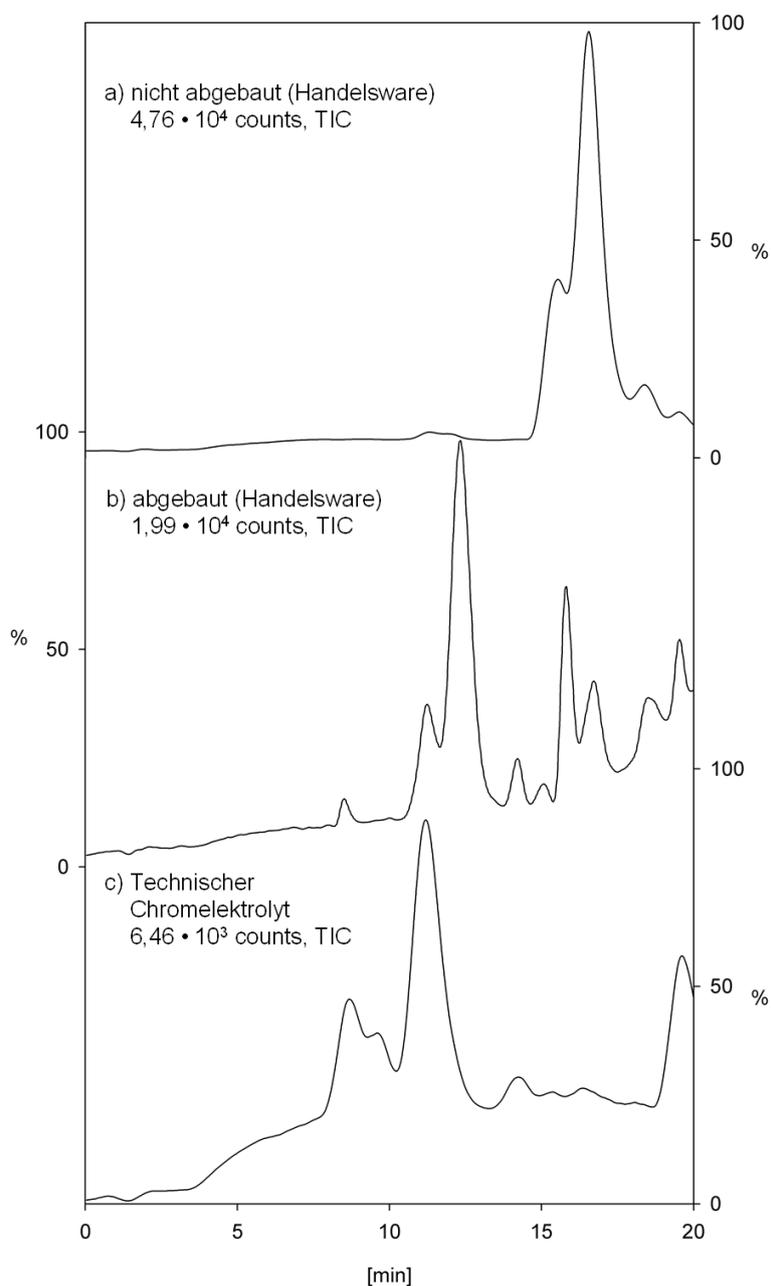


Abbildung 24: LC-ESI-MS-Chromatogramme im hochauflösenden Modus a) Handelsware nicht abgebaut, b) Handelsware abgebaut im Labormaßstab und c) Auszug aus technischem Chromelektrolyten.

In Abbildung 24c ist das Chromatogramm eines Auszuges von einem technischen Chromelektrolyten der Firma Galvano Röhrig GmbH, in dem die Handelsware als Netzmittel eingesetzt wird, zu sehen. Die Probe wurde mit Dichlormethan im Volumenverhältnis von 1:1 extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Stickstoffstrom entfernt und der Rückstand in Methanol:H₂O 4:1 aufgenommen. Bei den identifizierten Verbindungen aus dem Chromelektrolyten (siehe Tabelle 12) können die gleichen Analyten nachgewiesen werden wie im Laborexperiment. Im technischen Prozess ist somit die gleiche EO-Verteilung zu erkennen und die Verbindungen weisen überwiegend endständige COOH-Gruppen auf. Der mittlere Ethoxylierungsgrad sinkt bei der Oxidation, wie es sich bei den Laboruntersuchungen herausgestellt hat.

Tabelle 12: In der Handelsware enthaltene Verbindungen. Bei der LC-Trennung wird nach Alkylketten separiert, die die aufgeführte Ethoxy-Verteilung aufweisen.

<i>Retentionszeit t_R [min]</i>	<i>Alkylkettenlänge</i>	<i>Ethoxylierungsgrad</i>
11,3	C _{12:0}	7 bis 13
14,2	C _{18:3}	5 bis 12
15,3	C _{18:2}	4 bis 12
15,8	C _{16:0}	4 bis 12
16,4	C _{18:1}	6 bis 12
18,3	C _{18:0}	6 bis 12

5.3.1 Nachweis von Carbonsäuren

Die Oleylaminethoxylat-Handelsware (1,4 mmol/L) wurde in 0,18 mol/L Schwefelsäure 40 min bei 148 °C mit 10 mmol/L Dichromat behandelt. Bei der nachfolgenden gaschromatographischen Analyse des Dichlormethan-Extraktes konnten Alkylcarbonsäuren mit $\leq C_{10}$ sowie Stearinsäure (C_{18:0}) und Palmitinsäure (C_{16:0}) nachgewiesen werden; Ölsäure (C_{18:1}) hingegen nicht. Der Oleylrest hat den größten Anteil in der Handelsware (vgl. Kapitel 5.1.3); offensichtlich wird die Doppelbindung bei den Reaktionsbedingungen bevorzugt angegriffen und quantitativ abgebaut. Die Doppelbindung liegt in der Molekülmitte (C₉), erwartungsgemäß wird Nonansäure als Abbauprodukt mit der größten Konzentration gebildet. Geringe Mengen von Decansäuren können möglicherweise vom Abbau anderer ungesättigter Alkylreste herrühren, die in geringem Umfang auch im Netzmittel enthaltenen sind. Die gebildeten Carbonsäuren sind erst nach der Oxidation mit Cr(VI) in dem Probenmaterial nachweisbar. Die Dichlormethan-Extraktion wurde bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt. Direkt aus der sauren Lösung werden die größten Signale erhalten.

Wenn die Dichromat-Konzentration auf 30 mmol/L erhöht wird, verschiebt sich das Produktspektrum der detektierten Carbonsäuren zu kürzerkettigen Verbindungen und die erhaltene Signalintensität wird insgesamt erhöht (siehe Abbildung 25). Aufgrund des verwendeten *solvent delays* wurden Carbonsäuren mit weniger als fünf Kohlenstoffatomen nicht detektiert.

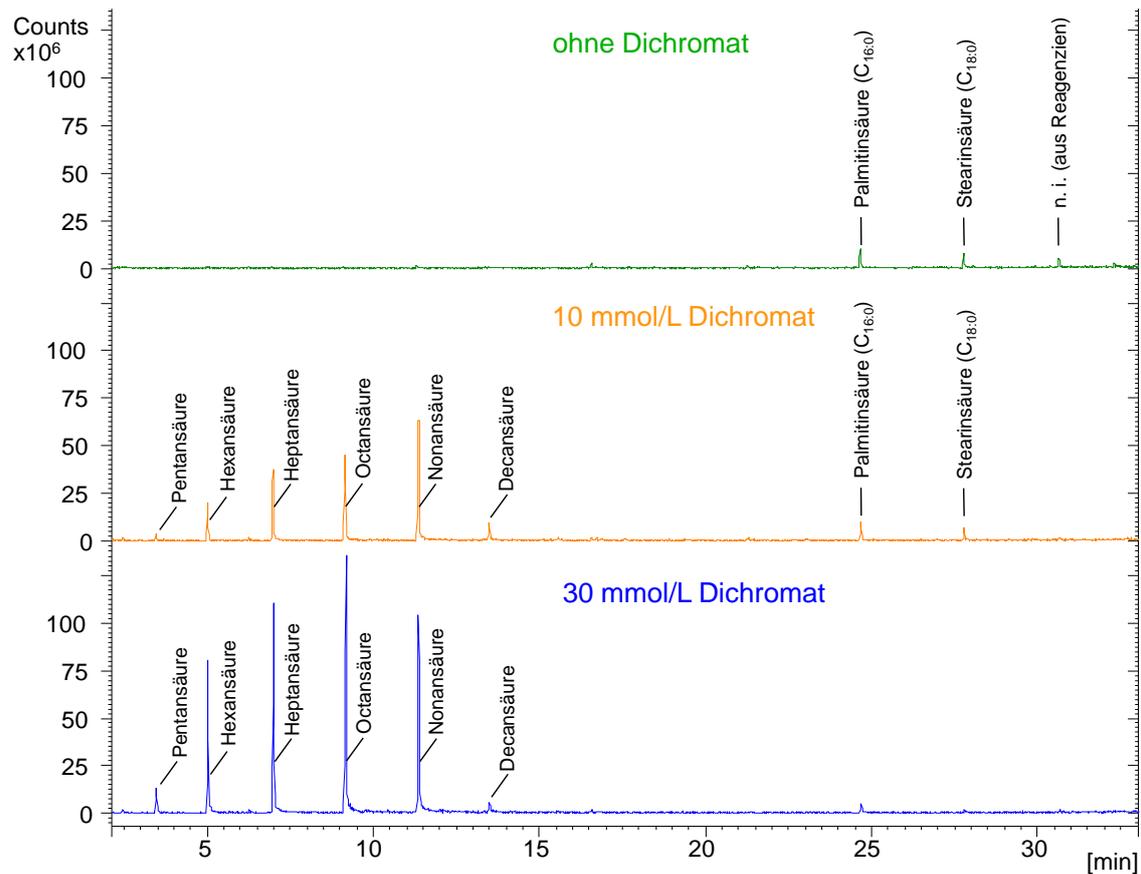


Abbildung 25: GC-EI-MS-Chromatogramme der Handelsware nach Einwirkung von unterschiedlichen Cr(VI)-Stoffmengen und Dichlormethan-Extraktion; gezeigt sind Massenspuren der Fragment-Ionen mit 60, 73 und 87 Da.

5.3.2 Identifizierung von Dicarboxylaten mit IC-MS

Bei mikrowellenunterstützten Abbauprobungen (Kapitel 5.3.3) und Laborexperimenten im Reaktor (Kapitel 5.4) wurde ionenchromatographisch und mittels Leitfähigkeitsdetektion eine unbekannte Peak-Gruppe vor dem Sulfat-Signal detektiert. Beim mikrowellenunterstützten Abbau korrelieren die Intensitäten dieser Signale mit dem Cr(VI)-induzierten Abbaugrad. Dieselben Komponenten konnten auch in Realproben nachgewiesen werden, wenn Oleylaminoethoxylat als Tensid eingesetzt wurde (siehe Abbildung 26). Mit der unspezifischen Leitfähigkeitsdetektion war jedoch keine Strukturaufklärung möglich.

Die in Abbildung 26 gezeigte IC-Trennung orientiert sich an einer Applikation für anorganische Anionen in Chromsäurebäder bzw. Anionen aus Prozesswässern [385,386]. Bei synthetisch hergestellten Proben wurde die Lösung um den Faktor 400 verdünnt, da eine relativ hohe Sulfat-Konzentration enthalten war und zudem bei der Cr(VI)-Reduktion (durch das Tensid während der Probenherstellung) Cr(III) eingebracht wurde. In Realproben ist die CrO_3 -Konzentration deutlich größer, weshalb diese vor der IC-Leitfähigkeitsdetektion stärker verdünnt werden mussten (Faktor 4.000).

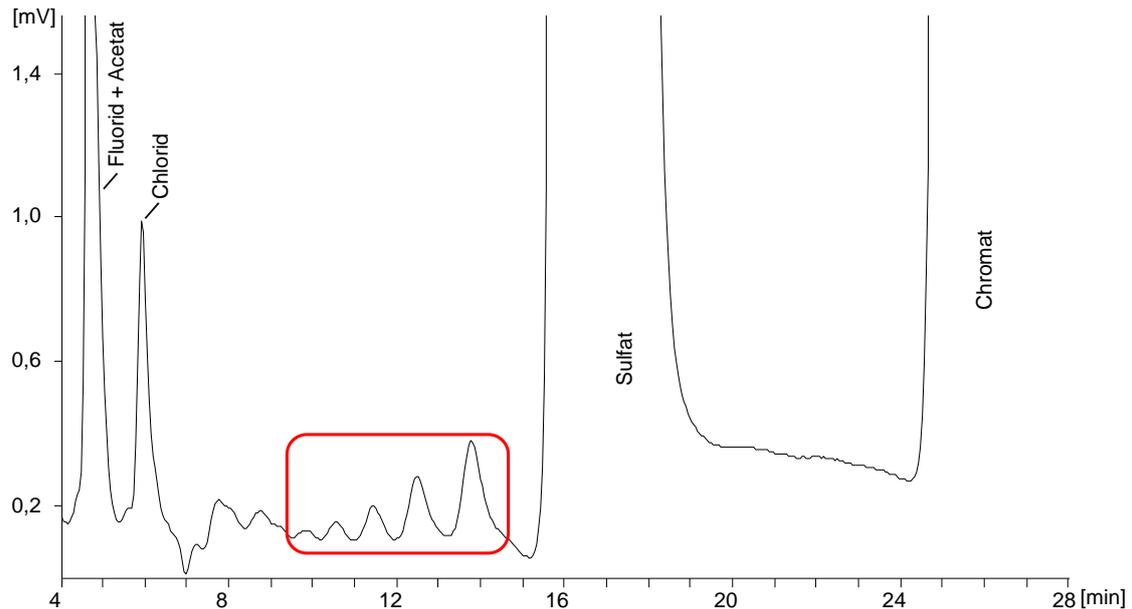


Abbildung 26: IC-Chromatogramm (Leitfähigkeitsdetektion) eines 1:4.000 verdünnten technischen Chromelektrolyten (Chromat wurde nicht reduziert und Cr(III) sowie Sulfat nicht gefällt). Eingrahmt sind unbekannte Komponenten, die durch den Einfluss von Cr(VI) gebildet werden.

Zur Identifizierung der unbekanntesten Verbindungen wurde ein IC-MS-System eingesetzt, das parallel auch eine Leitfähigkeitsdetektion ermöglicht. Die Messungen an verdünnten Proben konnten hinsichtlich der Peak-Reihenfolge und der relativen Intensitäten zueinander im Leitfähigkeitschromatogramm reproduziert werden. Eine Strukturaufklärung der Komponenten konnte dennoch mit IC-MS zunächst nicht erfolgen, da sich die Massenspektren der gering konzentrierten Analyten durch den Verdünnungsschritt nicht eindeutig vom Grundrauschen unterschieden.

Hohe Chromat- und Sulfat-Frachten können in instrumentellen Analysegeräten Korrosion verursachen, bzw. Memory-Effekte auslösen. Deshalb sollten diese Bestandteile weitgehend entfernt werden.

Chromatabtrennung

Insbesondere die hohe Konzentration an Chromat sollte gesenkt werden. Dazu kann Cr(VI) direkt gefällt werden oder es wird zu Cr(III) reduziert und dann gefällt.

Eine Chromat-Abtrennung aus dem nicht reduzierten Chromelektrolyten wurde mit der Fällung durch Blei-Salze und Bariumhydroxid untersucht. Das Löslichkeitsprodukt von PbCrO_4 liegt bei $1,8 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$, das von BaCrO_4 bei $1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ [311]. Die Kombination von Pb^{2+} und Ba^{2+} als Fällungsreagenz ist vorteilhaft, da so auch größere Mengen Sulfat ausfallen (Löslichkeitsprodukt von PbSO_4 $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ und BaSO_4 $1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ [311]). Das resultierende Sediment kann abfiltriert werden. Die Messergebnisse haben gezeigt, dass die Signalintensität der Analyten bei dieser Methode sinkt; es wurde von deren Mitfällung ausgegangen und deshalb die Methode zur Probenvorbereitung nicht weiter untersucht.

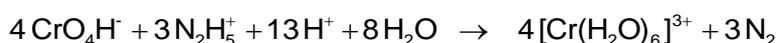
Eine Reduktion von Chromat ist mit Fe(II)-Salzen möglich. Im alkalischen Milieu können Cr(III) und Fe(III) als Hydroxide gefällt werden. Die Reduktion von Cr(VI) verbraucht H_3O^+ , die entstehende Lösung ist alkalisch genug, um Chrom(III)-Hydroxid zu fällen [387]. Der Einsatz von Fe(II)-Salzen hat jedoch den Nachteil, dass damit auch die anionischen Gegenionen des Reduktionsmittels eingetragen werden.

Bei der Reduktion von Cr(VI) mit Sulfit wird neben dem eingetragenen kationischen Gegenion das Oxidationsprodukt Sulfat gebildet, welches mit dem bereits vorhandenen Sulfat während der Probenvorbereitung entfernt werden müsste. Aus diesem Grund wurden Chromat-haltige Proben mit Hydrazin reduziert. Als Produkt entsteht N_2 , das gasförmig entweicht, sodass keine zusätzlichen Salze eingetragen werden.

Ein alternatives Verfahren zur Abtrennung von Salzen ist prinzipiell die Festphasenextraktion. Der Rückhalt von Chromat und Sulfat auf Anionenaustauscher-Sorbentien hat sich jedoch als problematisch erwiesen, da auch die polaren Analyten mit Carboxy-Funktion adsorbieren und sich so der Analytik entziehen. Die Anreicherung der Analyten auf unpolaren Materialien führt ebenfalls nicht zum Erfolg. Bei Proben mit hoher Chromat-Konzentration besteht die Gefahr, dass Chromat die Festphase oxidieren kann und dies wahrscheinlich zur Bildung von Artefakten führt.

Chromatreduktion mit Hydrazin

Um mit geringerer Verdünnung arbeiten zu können und eine Identifizierung der niedrig konzentrierten Stoffe zu ermöglichen, wurde die Chromat- und Sulfat-Matrix für die IC-MS-Untersuchungen abgetrennt. Die Probenvorbereitung wurde mit synthetisch angesetzten Chromelektrolyten optimiert. Dabei erfolgt zunächst eine Reduktion des Chromats mit Hydrazin. Die Reaktionsgleichung ist im Folgenden dargestellt [388]:



Sulfat wurde mit Bariumhydroxid gefällt (Löslichkeitsprodukt BaSO_4 $1 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$) [311]. Das gebildete Sediment wurde mit einem 0,45- μm -Filter zurückgehalten (siehe Tabelle 24 auf Seite 133 bzw. Abbildung 74 auf Seite 134).

Im Verlauf dieses Kapitels wird die Identifizierung von Dicarboxylaten beschrieben. Zur Absicherung, dass diese Analyten mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ nicht ausgefällt werden, wurden sie gelöst (Diglycolsäure und {2-[2-(Carboxymethoxy)ethoxy]ethoxy}essigsäure zu je 1,2 g/L, 150 mg/L und 26 mg/L) und in gesättigte Bariumhydroxid-Lösung hinzugegeben. Es wird dabei kein Niederschlag gebildet [2].

Infolge der geänderten Probenvorbereitung resultiert das in Abbildung 27 dargestellte Leitfähigkeitschromatogramm. Die Substanzen eluieren nach der Reduktion zur selben Retentionszeit wie bei unbehandelten Proben (Abbildung 26). Die Verdünnung bei der Probenvorbereitung liegt bei Proben die maximal 160 mmol/L Chromat beinhalten bei $F = 2,2$. Realproben, die mehr als 160 mmol/l Chromat enthalten, können in diesen Konzentrationsbereich verdünnt werden.

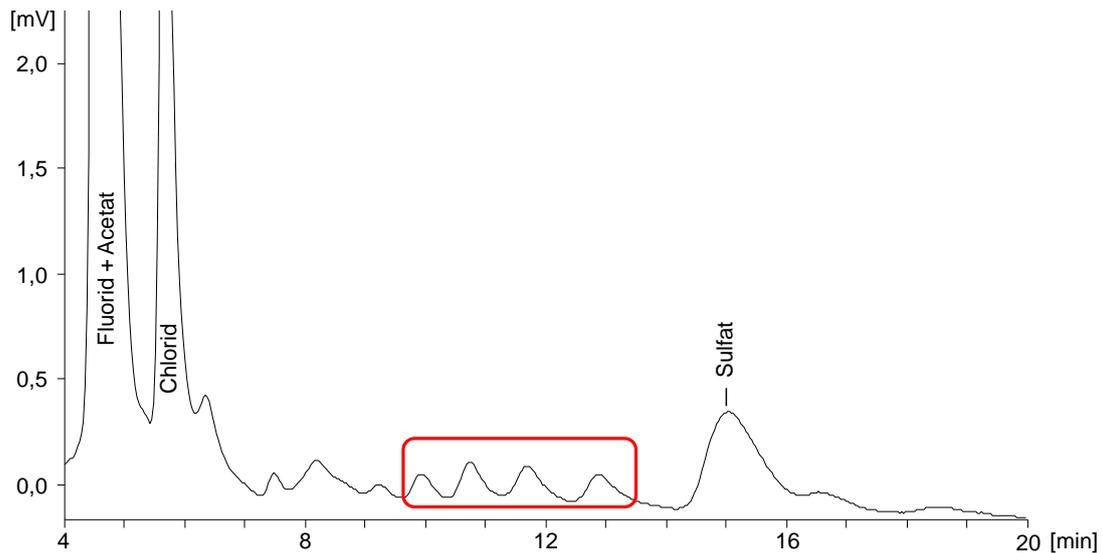


Abbildung 27: IC-Chromatogramm (Leitfähigkeitsdetektion) vom im Labor abgebauten Netzmittel (Handelsware, $c_{\text{Tensid}} = 6 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{Schwefelsäure}} = 0,2 \text{ mol/L}$ und $c_{\text{Dichromat}} = 80 \text{ mmol/L}$). Vor der Ionenchromatographie wurde Chromat reduziert und das entstehende Cr(III) sowie Sulfat gefällt.

Die so behandelten Proben verursachen jedoch lange Spülzeiten der IC-Säule, da vermutlich höhermolekulare Tenside und deren Abbauprodukte auf der Säule verbleiben. In orientierenden Experimenten wurde auch die SPE-Abtrennung (*solid phase extraction*) der verbleibenden Organik vor oder nach der Hydrazin-Behandlung untersucht (siehe Abbildung 28). Da auch die Analyten zurückgehalten werden, wurde die Methode verworfen (siehe experimentelle Daten in Tabelle 25 auf Seite 134).

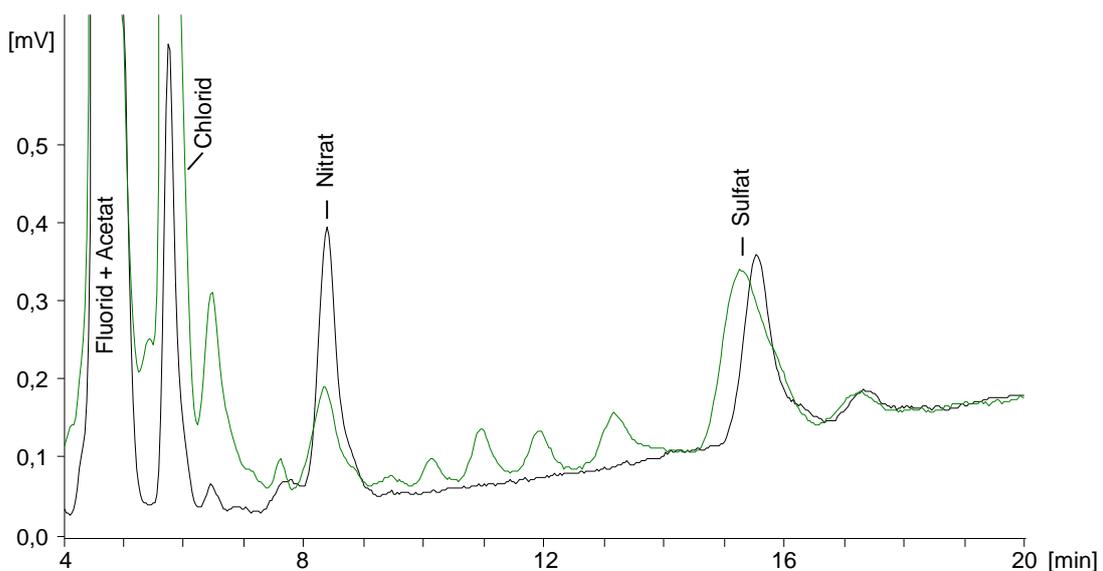


Abbildung 28: IC-Chromatogramme (Leitfähigkeitsdetektion) von dem im Labormaßstab abgebauten Netzmittel (Handelsware, $c_{\text{Tensid}} = 6 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{Schwefelsäure}} = 0,2 \text{ mol/L}$ und $c_{\text{Dichromat}} = 80 \text{ mmol/L}$). Vor der Ionenchromatographie wurde Chromat reduziert und das entstehende Cr(III) sowie Sulfat gefällt (grün), bei dem schwarzen Chromatogramm wurde zusätzlich eine SPE durchgeführt.

Nachteilig bei der Cr(VI)-Reduktion mit Hydrazin ist, dass die Analyten ebenfalls reduziert werden können. Bei synthetischen Proben, die mit unterschiedlichen Mengen Hydrazin behandelt wurden, hat sich herausgestellt, dass ein Einfluss insbesondere auf die Carboxy-Gruppen besteht. Aus den Analyten werden wahrscheinlich Aldehyde gebildet, die bei der Ionenchromatographie nicht separiert werden. Bei der Reduktion werden gute Resultate erzielt, wenn Cr(VI) vollständig zu Cr(III) umgesetzt wird und gleichzeitig nur geringe Mengen der Carboxylate reduziert werden. Bei den Probenvorbereitungsbedingungen führt ein Cr(VI)-Hydrazin-Verhältnis von 1 zu 10 zur vollständiger Cr(VI)-Reduktion. Bei - 8 °C liegt die Lagerstabilität der Proben dann bei ein bis maximal zwei Tagen. Folglich müssen die Proben zügig nach der Reduktion vermessen werden. In folgenden Untersuchungen sollte die Stabilisierung der Hydrazin-haltigen Proben optimiert werden. Möglicherweise kann dazu überschüssiges N_2H_4 katalytisch zerstört werden [389,390].

Identifizierung von Dicarboxylaten

In Abbildung 29 ist ein nach der Hydrazin/ $Ba(OH)_2$ -Behandlung erhaltenes IC-TIC-Chromatogramm von einem technischen Chromelektrolyten zu sehen. Bei den schwarz umrandeten Substanzen handelt es sich um Dicarboxylate. Methoxycarboxylate unterscheiden sich von den entsprechenden Dicarboxylaten in der Summenformel, weisen aber gleiche Nominalmassen auf (siehe Abbildung 30), die mit dem verwendeten Quadrupol-Massenspektrometer nicht unterschieden werden können. Zur Absicherung erfolgte eine Aufstockung der postulierten Dicarboxylate mit entsprechenden Vergleichsstandards.

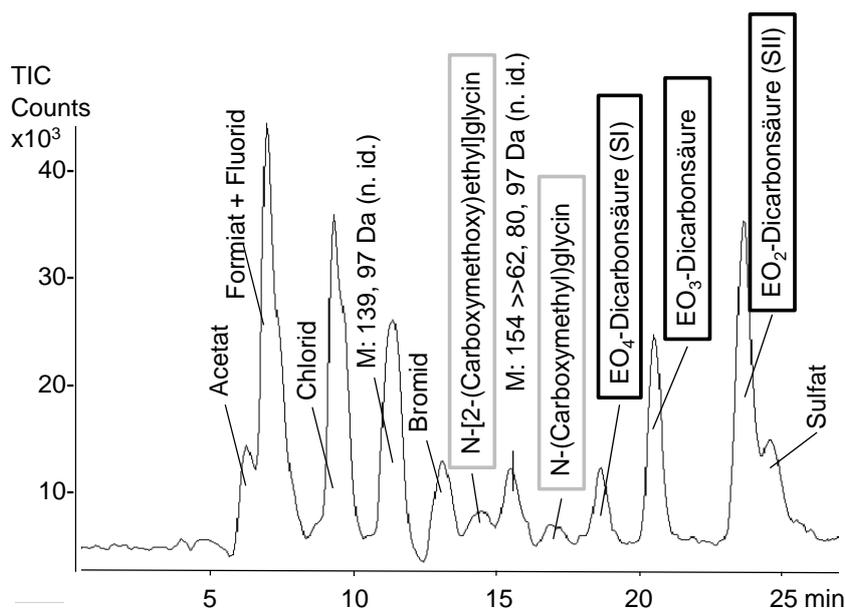


Abbildung 29: IC-MS-Chromatogramm eines technischen Chromelektrolyten ohne Zusatz von Vergleichssubstanz im negativen Modus; Dicarbonsäuren (schwarz) und Betaine (grau) sind durch Umrandungen gekennzeichnet (n. id.: nicht identifiziert, © 2013 WILEY-VCH [2]).

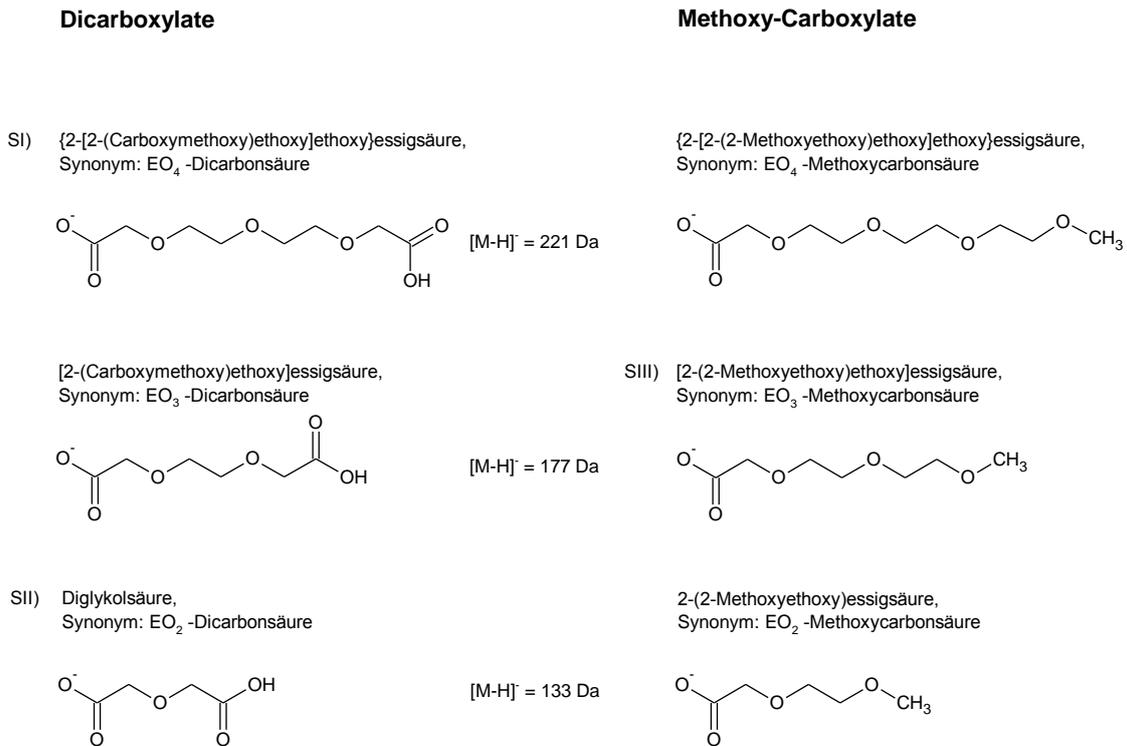


Abbildung 30: Strukturformeln von Dicarboxylaten und Methoxycarboxylaten als einfach geladene Anionen. Eingesetzt zur Aufstockung von Realproben bei der Ionenchromatographie wurden die Vergleichssubstanzen SI, SII und SIII.

Ein technischer Chromelektrolyt wurde nach dessen Hydrazin/Ba(OH)₂-Behandlung direkt und jeweils mit einer der drei zugesetzten Vergleichssubstanzen gemessen. Die IC ist mit dem MS und auch mit einem Leitfähigkeitsdetektor gekoppelt, der vor dem Massenspektrometer positioniert ist. Die Retentionszeiten beider IC-Aufnahmen sind deshalb zeitlich versetzt. Die entsprechenden Leitfähigkeitsionenchromatogramme wurden in Abbildung 31 übereinandergelegt. Es ist ersichtlich, dass eine Signalerhöhung durch den Zusatz der Vergleichssubstanz EO₃-Methoxycarbonsäure (SIII), EO₄-Dicarbonsäure (SI) bzw. EO₂-Dicarbonsäure (SII) erfolgt. Im vorderen Bereich ($t_R = 6,5$ min) eluiert das Methoxycarboxylat (177 Da) als größtes Signal. In Realproben konnte die Verbindung jedoch nicht nachgewiesen werden. Methoxycarboxylate enthalten nur eine COOH-Funktion und wechselwirken geringer mit der stationären Phase. Die Dicarboxylate (SI und SII) haben eine größere Affinität zur Ionenaustauscher-Säule und eluieren im Bereich von $t_R = 18$ min bis 26 min. Zwischen den beiden Peaks eluiert eine weitere Substanz bei $t_R = 21$ min, die in der Realprobe enthalten ist und ebenfalls durch den Zusatz von EO₄-Dicarbonsäure (SI) Signalerhöhung zeigt. Dieser Peak konnte als EO₃-Dicarbonsäure identifiziert werden. Vermutlich ist diese Substanz als Verunreinigung aus produktions-technischen Gründen in der Vergleichssubstanz SI enthalten; die Reinheit der Chemikalie betrug lediglich 70 %. Da bereits EO₄-Dicarbonsäure und EO₂-Dicarbonsäure als Abbauprodukt identifiziert werden konnten, ist zu erwarten, dass auch EO₃-Dicarbonsäure in Chromelektrolyten gebildet wird.

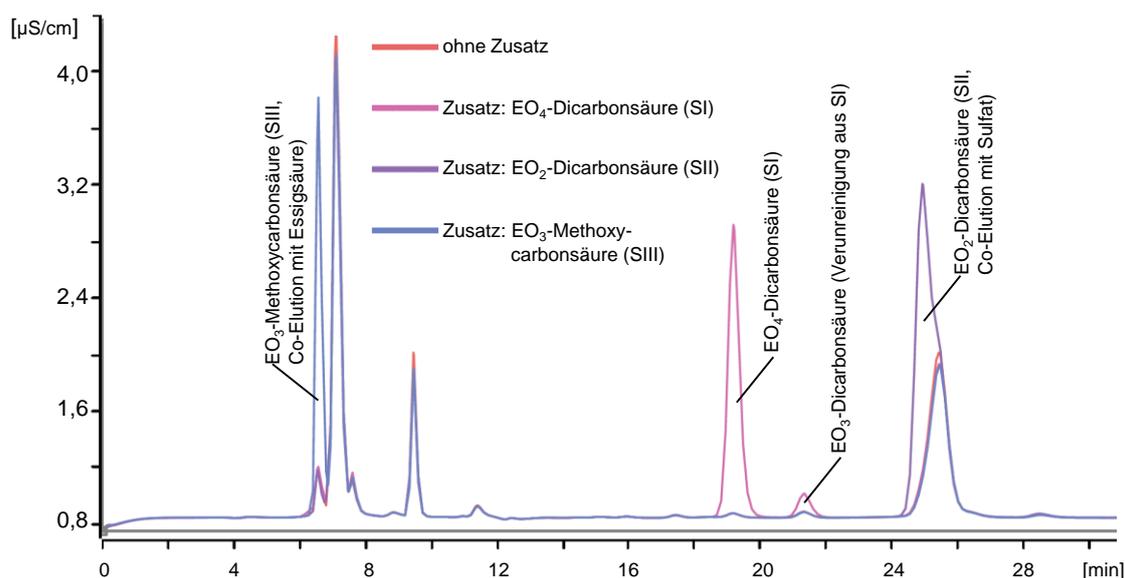


Abbildung 31: IC-Chromatogramm (Leitfähigkeitsdetektion) eines realen Chromelektrolyten (rot), darübergelegt sind Chromatogramme, bei denen die Probe mit Vergleichssubstanzen aufgestockt wurde (© 2013 WILEY-VCH [2]).

Die Dicarboxylat-Spektren der nicht aufgestockten und der entsprechend dotierten Proben zeigen identische Fragmente. Sowohl das Quasimolekülion $[M-H]^-$ als auch die Signalintensität der detektierten Fragmente werden durch die Aufstockung im gleichen Verhältnis verstärkt. Die Abbildungen 32 bis 34 zeigen Massenspektren von EO_4^- , EO_3^- und EO_2^- -Dicarbonsäuren. In der jeweils oberen Hälfte ist das Spektrum des technischen Chromelektrolyten und in der unteren das der aufgestockten Probe dargestellt. Abbildung 32 zeigt das Massenspektrum des Peaks bei $t_R = 19,3$ min. Zu erkennen ist das $[M-H]^-$ -Molekülion mit 221 Da, sowie das $[M-2H]^{2-}$ mit $m/z = 110$ der EO_4^- -Dicarbonsäure, daneben sind Fragmente vorhanden. Die Bildung von $m/z = 119$ Da (2-Hydroxyethoxyacetat) kann durch die Abspaltung von $C_4H_6O_3$ erklärt werden. Bei dem Fragment 75 Da kann es sich um Glycolat ($HO-CH_2-COO^-$) handeln, dass durch die Abspaltung von 146 Da ($C_5H_6O_5$) oder durch Abspaltung von CO_2 (44 Da) aus dem 2-Hydroxyethoxyacetat-Fragment entstehen könnte.

EO_3^- und EO_2^- -Dicarbonsäure können auf die gleiche Weise charakterisiert werden: Bei $t_R = 21,3$ min eluiert EO_3^- -Dicarbonsäure. Neben dem $[M-H]^-$ mit 177 Da zeigt sich wie im Spektrum zuvor das m/z des 2-Hydroxyethoxyacetates (119 Da, Abbildung 33). Der Massenverlust um 102 Da kann auch hier durch die Abspaltung von $C_4H_6O_3$ entstehen. Das Fragment 75 Da ist mit einer $C_2H_2O_2$ -Abspaltung oder wieder durch Abspaltung von CO_2 aus dem 2-Hydroxyethoxyacetat-Fragment erklärbar.

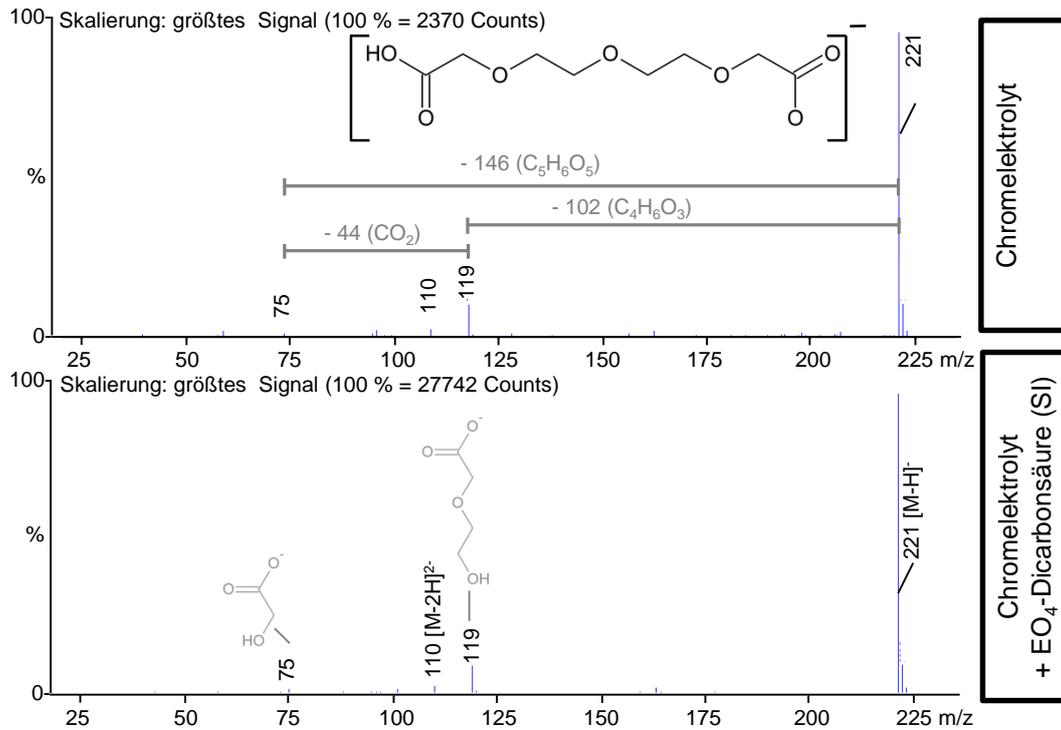


Abbildung 32: Massenspektren aus IC-Chromatogrammen bei $t_R = 19,3$ min von einem technischen Chromelektrolyten ohne (oben) und mit zugesetzter Vergleichssubstanz SI (unten, EO₄-Dicarbonsäure, © 2013 WILEY-VCH [2]).

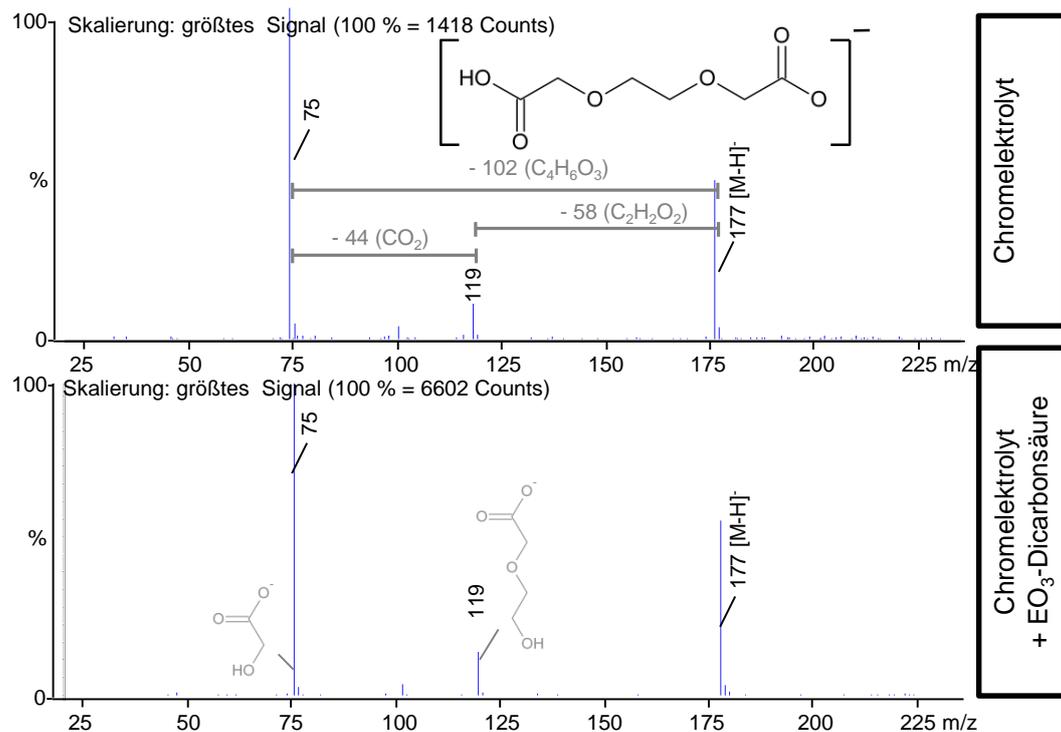


Abbildung 33: Massenspektren aus IC-Chromatogrammen bei $t_R = 21,3$ min von einem technischen Chromelektrolyten ohne (oben) und mit aufgestockter Vergleichssubstanz SI (unten), die neben EO₄-Dicarbonsäure auch EO₃-Dicarbonsäure als Verunreinigung enthält.

Neben dem $[M-H]^-$ mit 133 Da ist in dem Massenspektrum von EO_2 -Dicarbonsäure ($t_R = 24,9$ min) das Glycolat-Fragment (75 Da) in Abbildung 34 zu sehen. Für diese Verbindung ist ein Vorschlag zur Fragmentierung in Abbildung 35 dargestellt. Das Fragment mit der Masse 89 Da könnte Methoxyacetat sein, das eventuell infolge einer CO_2 -Abspaltung gebildet wurde. Die Abspaltung von C_2H_4O aus EO_2 -Dicarbonsäure entspricht auch einen Masseverlust von 44 Da, dies ist aber chemisch nicht plausibel erklärbar. Eine Absicherung durch Präzisionsmassen war mit dem verwendeten Quadrupol-Massenspektrometer nicht möglich.

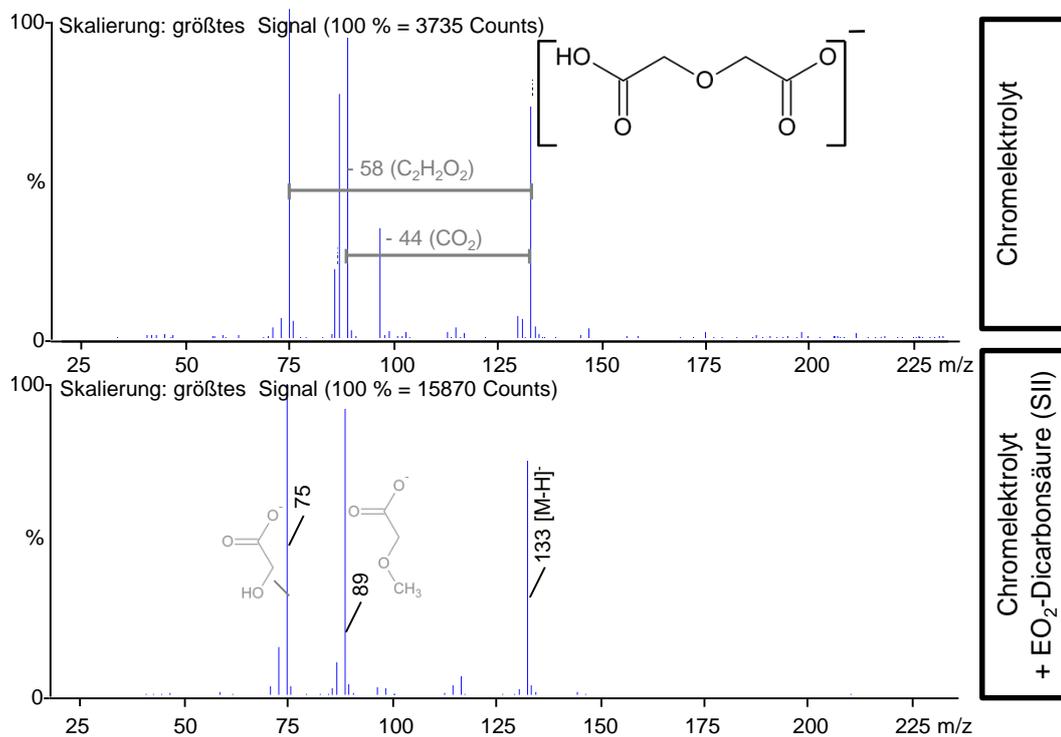


Abbildung 34: Massenspektren aus IC-Chromatogrammen bei $t_R = 24,9$ min von einem technischen Chromelektrolyten ohne (oben) und mit aufgestockter Vergleichssubstanz SII (unten, EO_2 -Dicarbonsäure).

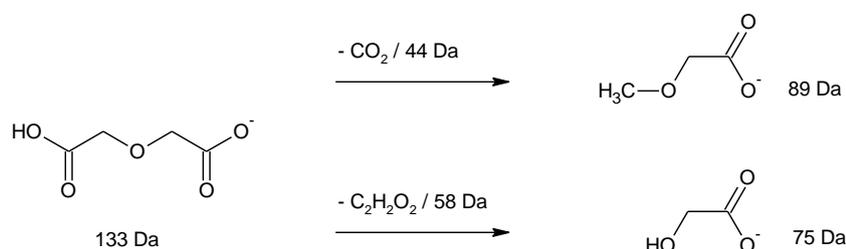


Abbildung 35: Postulierte Fragmentierungsreaktionen von EO_2 -Dicarbonsäure (Diglycolsäure, $t_R = 24,9$ min).

Darüber hinaus wurden Dicarboxylate identifiziert, die eine Betainstruktur enthalten. Der Peak bei $t_R = 14,4$ min (Abbildung 29 auf Seite 76) zeigt im Massenspektrum ein Signal von 176 Da (siehe Abbildung 36), dies ist möglicherweise auf das $[M-H]^-$ von *N*-[2-(Carboxymethoxy)ethyl]-glycin zurückzuführen. Bei $t_R = 16,8$ min eluiert eine Substanz mit 132 Da, bei der es sich

wahrscheinlich um das $[M-H]^-$ von *N*-(Carboxymethyl)glycin handelt (Abbildung 37). Im Gegensatz zu den zuvor gezeigten Dicarboxylaten werden bei den amphoteren Aminodicarboxylaten einfach geladene Ionen detektiert, die keine Fragmentierung zeigen. Die Zuordnung der Betaine wurde nicht mit Vergleichssubstanzen abgesichert.

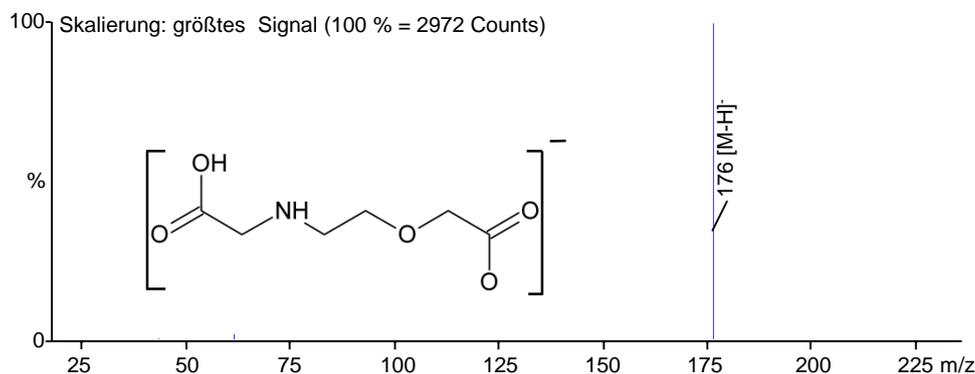


Abbildung 36: Massenspektrum aus IC-Chromatogramm von *N*-[2-(Carboxymethoxy)ethyl]glycin bei $t_R = 14,4$ min von einem technischen Chromelektrolyten (© 2013 WILEY-VCH [2]).

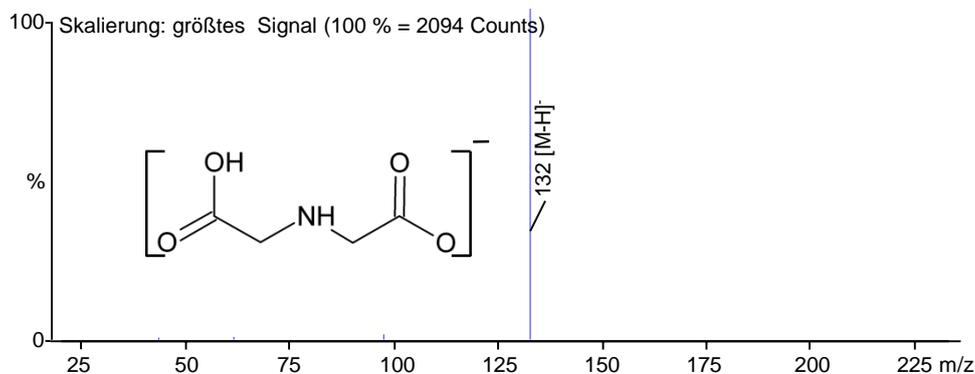


Abbildung 37: Massenspektrum aus IC-Chromatogramm von *N*-(Carboxymethyl)glycin bei $t_R = 16,8$ min von einem technischen Chromelektrolyten (© 2013 WILEY-VCH [2]).

Da die COOH-Gruppen der Analyten teilweise infolge der Hydrazinbehandlung bei der Proben-
vorbereitung reduziert werden kann, ist die Methode (ohne internen Standard) zur Quantifizierung nicht geeignet. Eine quantitative Bestimmung sollte mit externer Kalibrierung und IC-Leitfähigkeitsdetektion nach Verdünnung in Anlehnung an [385] oder [386] möglich sein.

5.3.3 Mikrowellenunterstützte Abbauprobversuche zur Untersuchung von prozess-relevanten Parametern

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse von Laborversuchen beinhalten technisch relevante Parameter. Die Schaumhöhe und die Oberflächenspannung sind abhängig von der Tensidzusammensetzung und -konzentration. Der TOC kann auf die Anreicherung von Abbauprodukten

produkten hinweisen. Die Parameter stehen in Bezug zu Effekten, die im Chromelektrolyten beim Abbau des Tensids unter realen Bedingungen mit einfachen Mitteln vom Galvaniseur messbar sind. Deren kontinuierliche Bestimmung könnte zur Qualitätsverbesserung beitragen, da die Parameter von vielen Variablen beeinflusst werden, müsste deren Relevanz bei der Badüberwachung im Betrieb zukünftig überprüft werden.

Wie in Kapitel 5.2.2 erläutert, wurde der Tensidabbau hier auch mit Dichromat in der Mikrowelle für 2 h durchgeführt. Als Tensid wurde hier sowohl OleylaminEO₆ als auch Oleylaminethoxylat der Handelsware eingesetzt. Bei den Experimenten wurden 6 mmol/L Tensid, 0,2 mol/L Schwefelsäure und variierende Konzentrationen Dichromat vorgelegt. Im Anschluss an den Abbau wurden die Oberflächenspannung und die Schaumhöhe (siehe Kapitel 7.3.1 und Tabelle 23) nach 15 s Schütteln bestimmt. Die Parameter wurden drei Mal ermittelt. Zusätzlich wurde der TOC in den Lösungen gemessen, sowie ionenchromatographisch (vgl. Kapitel 5.3.2) die Bildung von Dicarboxylaten bestimmt. Die Mineralisierung des Tensids wurde durch den Nachweis von CO₂ verfolgt.

Verfolgung der Mineralisierung

Wie bei den mikrowellenunterstützten Abbauprodukten wurde Oleylaminethoxylat (Handelsware) bei erhöhter Temperatur durch Cr(VI) oxidiert. Es sollte untersucht werden, ob und in welchem Umfang die Mineralisierung zu CO₂ stattfindet.

Die Mineralisierung wurde mit einem modifizierten TOC-Schnelltest verfolgt (siehe Kapitel 7.3.1). Der schematische Aufbau ist in Abbildung 38 gezeigt. CO₂ strömt bei dem Küvetten-Test durch eine Membran und beeinflusst den pH-Wert der darüber stehenden Bromthymolblau-Lösung. Die Lichtabsorption der Indikatorlösung wird bei 435 nm photometrisch gemessen und daraus der TOC berechnet.

Um die Mineralisierung (CO₂-Entwicklung) in Gegenwart von Cr(VI) zu beobachten, wurde das original Reagenz aus der Aufschlussküvette entfernt.

Danach wurden die Küvetten mit 3,33 mL Lösung (dies entspricht dem ursprünglichen Volumen) befüllt, sodass das entstehende Kohlendioxid die Membran mit dem vorgesehenen Druck passieren kann. Die Lösungen enthielten jeweils 6 mmol/L Oleylaminethoxylat (Handelsware), 0,2 mol/L Schwefelsäure sowie variierende Konzentrationen Dichromat (analog zu den Konzentrationsverhältnissen der mikrowellenunterstützten Experimente).

Die Reaktionszeit dieser Experimente betrug zwei Stunden und sie wurden bei 100 °C durchgeführt. Bei der Temperatur von 148 °C (Mikrowellen-Experiment) würden sich die Druck-

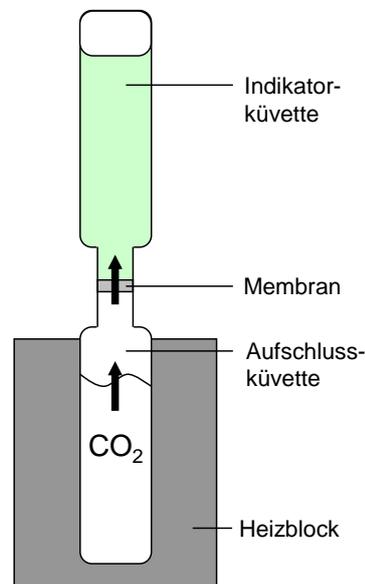


Abbildung 38: Schematischer Aufbau eines Küvetten-Tests zur Bestimmung von TOC in wässrigen Proben.

verhältnisse vom unmodifizierten TOC-Schnelltest unterscheiden, außerdem wird die Kunststoffverschraubung der Küvetten undicht und CO₂ kann entweichen.

Mit dem unveränderten Test wurde der TOC vom Tensid bestimmt. Der erhaltene Wert entspricht einer 100-%igen Mineralisierung. Bei dem modifizierten TOC-Test wurde der erhaltene TOC-Wert via Dreisatz in die Mineralisierungsrate umgerechnet. Die Experimente wurden jeweils dreimal durchgeführt.

Ergebnisse der Abbauprobungen

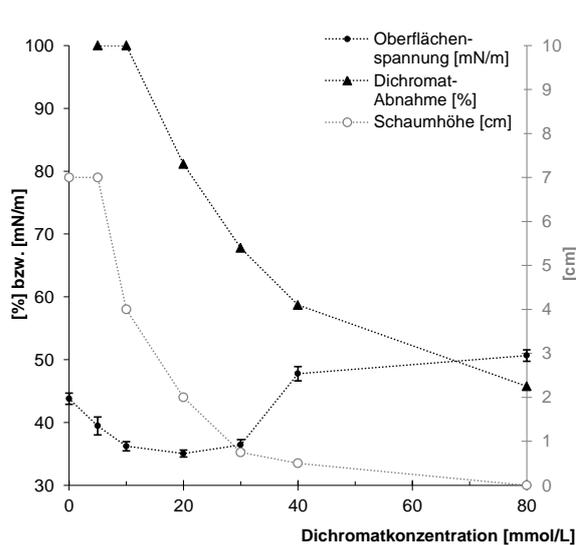
In den Abbildungen 39a-c sind die Ergebnisse der Abbauprobungen grafisch dargestellt. Die Parameter (Oberflächenspannung, Schaumhöhe und Dichromatverbrauch in Abbildung 39a und b) sind gegen die Dichromat-Konzentration aufgetragen. Das Schaumvermögen vom Handelsprodukt sinkt nach einem Umsatz mit > 5 mmol/L Dichromat. Die Proben schäumen bei Behandlung mit 80 mmol/L Dichromat nicht mehr, da die gebildeten Produkte offensichtlich nicht amphiphil sind. Dies steht im Einklang mit den nachgewiesenen Abbauprodukten (siehe Kapitel 5.3.2). Durch Bindungsbrüche in den hydrophilen Ethoxyketten verlieren die Verbindungen vermutlich ihre tensidischen Eigenschaften.

Die Oberflächenspannung liegt bei Beginn (ohne Dichromat) im Bereich von 44 mN/m, durch die Oxidation des Tensids sinkt die Oberflächenspannung auf bis zu 35 mN/m. Dies könnte damit erklärt werden, dass zunächst die OH- zu Carboxy-Gruppen oxidiert werden und die Hydrophilie der polaren tensidischen Gruppen verstärkt wird. Ab 40 mmol/L Dichromat steigt die Oberflächenspannung über die Ausgangsbedingungen des Experiments. Bezüglich der Schaumbildung und der Oberflächenspannung zeigt die Modellsubstanz OleylaminEO₆ ein vergleichbares Verhalten wie die Handelsware.

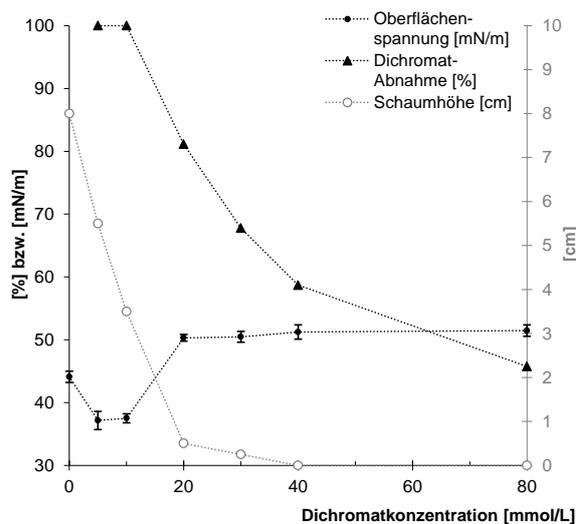
Die mit dem unmodifizierten Küvettentest bestimmte TOC-Abnahme zeigt den Totalabbau vom Tensid an, also den Verlust von organischem Kohlenstoff aus dem System und ist ein Hinweis auf Mineralisierung, die bis zum CO₂ fortgeschritten ist. Bei Anwesenheit von 5 mmol/L Dichromat (siehe Abbildung 39c), beträgt die TOC-Abnahme ~ 4 %. Der TOC sinkt bei 40 mmol/L Dichromat auf ~ 64 % des Ausgangswertes. Schon bei geringer Cr(VI)-Konzentration setzt also Mineralisierung ein. Dies deutet darauf hin, dass bei der Abspaltung von EO-Gruppen gebildete Intermediate umgehend in CO₂ überführt werden können (vgl. Kapitel 5.6.1 auf Seite 105).

Die mit dem modifizierten TOC-Test verfolgte Mineralisierung zeigt einen Anstieg in Abhängigkeit von der Dichromat-Konzentration (Abbildung 39c). Bei Anwesenheit von 5 mmol/L Dichromat wird eine Mineralisierung von ~ 16 %, bei 40 mmol/L Dichromat von ~ 32 % angezeigt.

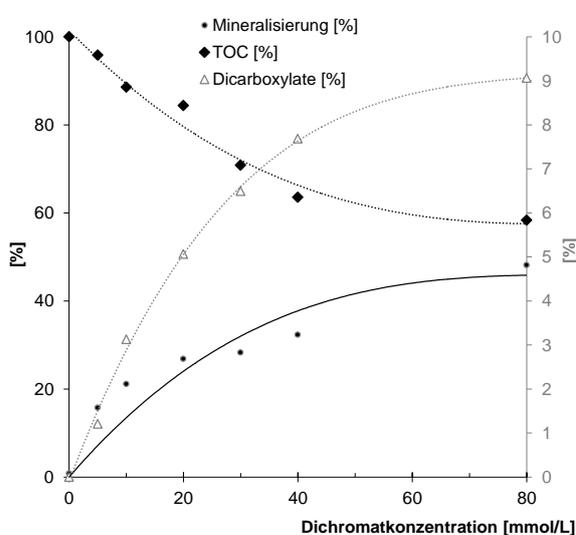
Die Konzentrationen der mit Ionenchromatographie detektierten Dicarboxylate steigen mit zunehmender Dichromatzugabe. Dies ist ein weiterer Beleg für den Abbau der Tenside. Die Anreicherung der polaren Dicarboxylate wird in Abbildung 39c durch den steigenden Verlauf der Kurve angedeutet.



a) Oleylaminethoxylat (Handelsware): Dargestellt sind das Schaumverhalten, die Oberflächenspannung und Dichromatabnahme in Abhängigkeit von der bei 148 °C induzierten Oxidation durch Cr(VI).



b) OleylaminEO₆: Dargestellt sind das Schaumverhalten, die Oberflächenspannung und Dichromatabnahme in Abhängigkeit von der bei 148 °C induzierten Oxidation durch Cr(VI).



c) Oleylaminethoxylat (Handelsware): Dargestellt sind die bei 148 °C durch Cr(VI)-induzierte TOC-Abnahme, die Dicarboxylat-Bildung (als Anteil vom eingesetzten Tensid) und Mineralisierung (berechnet aus der CO₂-Entwicklung; von den anderen Parametern abweichende experimentelle Bedingungen: 100 °C statt 148 °C), jeweils in Abhängigkeit der Cr(VI)-Konzentration.

Abbildung 39a-c: Grafische Darstellung von verschiedenen Parametern in Abhängigkeit der zugegebenen Dichromat-Menge ($c_{\text{Tensid}} = 6 \text{ mmol/L}$, konstant), schwarz dargestellte Messpunkte sind der linken und grau dargestellte Daten der rechten y-Achse zuzuordnen.

5.4 Chromabscheidung im Labormaßstab

Nachdem bei Projektpartner Firma Galvano Röhrig GmbH auf das Ersatztensid (Oleylaminethoxylat) umgestellt wurde, fällt dort vermehrt Anodenschlamm im Chromelektrolyten an [307]. Zudem wurde beobachtet, dass Bleianoden kürzere Standzeiten haben und ausgeprägtere Korrosionserscheinungen zeigen. Teilweise sind die Metallstäbe verbogen, wie in Abbildung 40 zu sehen ist. Solche Erscheinungen wurden vor der Umstellung auf das Oleylaminethoxylat nicht beobachtet. Vermutet wird, dass der Einsatz des nicht-fluorierten Tensids im technischen Prozess mit diesem Phänomen im Zusammenhang steht [307].

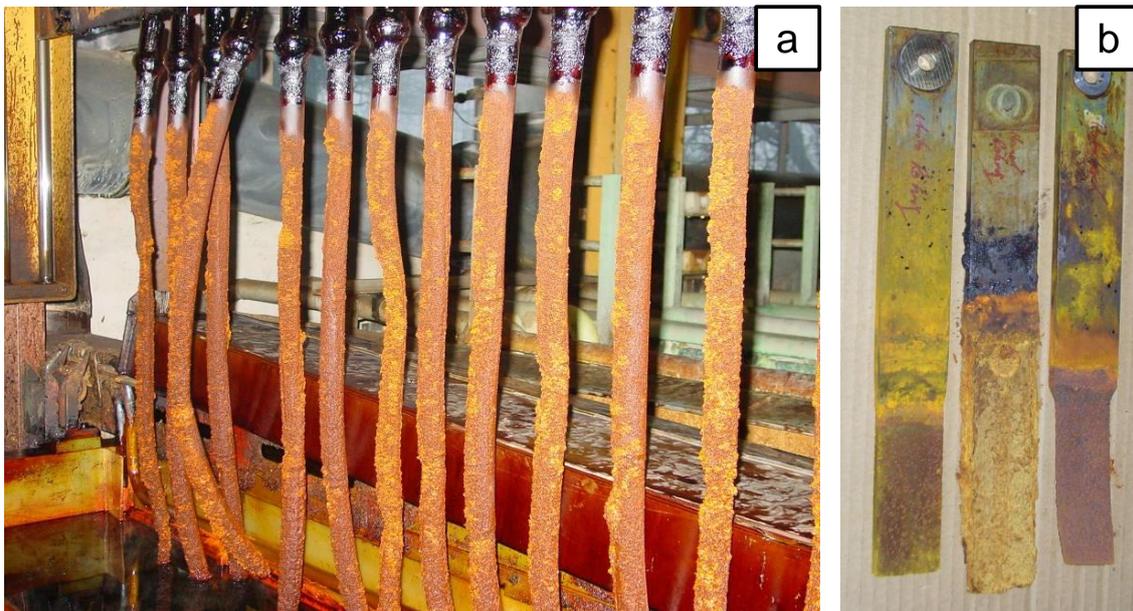


Abbildung 40: Korrodierte Bleianoden a) in der Automat-Anlage und b) in der Handgalvanik; beide Aufnahmen entstanden bei der Firma Galvano Röhrig GmbH.

5.4.1 PFOS und Oleylaminethoxylat im Laborversuch

Unter systematischen Laborbedingungen wurde der Prozess nachgestellt, um den Zusammenhang zwischen dem Einsatz des nicht-fluorierten Netzmittels und der Korrosion festzustellen. Die Auswirkungen des Netzmittels Oleylaminethoxylat wurden mit dem zuvor eingesetzten PFOS verglichen.

In Anlehnung an die Realbedingungen im Chromelektrolyten wurde ein technisches Bad simuliert, das vergleichbar ist, jedoch durch die Verwendung von Chemikalien in analytischer Qualität eine definierte⁴² Zusammensetzung hat.

In dem PFOS-Ansatz waren 0,59 g/L (\pm absolut 0,21 g/Ansatz) PFOS-Tetraethylammonium-

⁴² Technische Chromelektrolyte werden mehrere Jahre im Prozess gehalten. Aus diesem Grund reichern sich eine große Menge von Verunreinigungen an.

Salz und im Oleylaminethoxylat-Ansatz waren 6,0 g/L (\cong absolut 2,2 g/Ansatz, vgl. Tabelle 26 auf Seite 137) der Aktivsubstanz. Die Experimente wurden außerdem ohne Netzmittel (Kontrolle) und mit Pyridiniumfluorid durchgeführt. Letzteres wurde eingesetzt, da im technischen Prozess diese Verbindung auch bei der Umstellung auf das Ersatztensid als galvanischer Katalysator bzw. Fluorid-Quelle im Chromelektrolyten gegen die zuvor verwendete Substanz ausgetauscht wurde. Die Fluorid-Konzentration kann außerdem Einfluss auf die Bleianodenkorrosion haben [391]. Die Stromdichte im Betrieb liegt bei 10 A/dm². Im Labor wurde eine höhere Stromstärke verwendet damit das gleiche Potenzial, wie im Betrieb (5 bis 6 V) anliegt. Beim Experiment lag die Stromdichte der Kathode im Bereich von 161 bis 182 A/dm². Die Variation ergibt sich aus leicht differierenden Kathoden Abmessung und Unterschieden bei der Laufzeit des jeweiligen Experimentes. Da für das Ausmaß von Korrosionsphänomenen die Ladungsmenge eine größere Bedeutung als die Stromstärke haben sollte, wurde das Experiment auf diese Weise durchgeführt. Um die Ergebnisse vergleichbar darzustellen zu können, sind diese in Tabelle 13 auf eine Elektrizitätsmenge von 100 Ah normiert.

Unter Produktionsbedingungen werden bei 10 A/dm² innerhalb von wenigen Minuten auf der Kathode optisch hochwertige Chromschichten abgeschieden. In der miniaturisierten Laborapparatur wäre die Abscheidung von *schönen* Schichten nicht ohne periodischen Austausch der Kathode realisierbar. Da die Korrosion an der Bleianode untersucht werden soll, ist dies auch nicht erforderlich. Außerdem sind im Prozess bisher keine Qualitätsunterschiede⁴³ aufgetreten.

Um ein aussagekräftiges Ergebnis bei den Laborexperimenten zu bekommen, lag die Versuchsdauer bei etwa 30 h. Bei den Experimenten wurde die Spannung nur während der regulären Arbeitszeit angelegt. Die Laufzeit differiert bei jedem einzelnen Experiment etwas. Eine ausführlichere Darstellung der experimentellen Daten gibt Tabelle 26 (Seite 137) wieder. Abbildung 41 zeigt schematisch die verwendete Apparatur (siehe auch Abbildung 75 auf Seite 135).

Bei Anlegen einer Spannung beim Verchromen ohne Tensidzusatz (Kontrolle und Pyridiniumfluorid) wird im Reaktionsgefäß kein Schaum ausgebildet (siehe Fotos in Tabelle 28 auf Seite 148). Mit Zusatz von Oleylaminethoxylat bzw. PFOS entsteht nach dem Anlegen einer Spannung eine dichte Schaumschicht. Bei der Verwendung von Oleylaminethoxylat sinkt die Schaumhöhe kontinuierlich, bis nach 16 h kein Schaum mehr vorhanden ist (siehe Abbildung 42, sowie Abbildung 89a und 89b auf Seite 149). In Abbildung 42 deuten die Senkrechten Linien die Phasen an, in denen die Apparatur stromlos war. Das Oleylaminethoxylat verliert auch während dieser Zeit sein Schaumvermögen; das ist ein Hinweis darauf, dass es auch während der spannungslosen Zeit zu dessen Abbau kommt.

Beim PFOS-Einsatz wird die maximale Schaumhöhe erreicht, wenn die Spannung etwa 30 min

⁴³ Für die Qualitätsprüfung zur Abscheidung aus Chromelektrolyten gibt es spezielle, standardisierte Verfahren, wie Hull-Zellen-Untersuchungen [392,393].

angelegt ist. Dadurch kommt das Sägezahn-Profil in der Grafik zustande. PFOS zeigt nur eine geringe Veränderung beim Schaumverhalten. Eine Spitze bei der Schaumentwicklung ist am ersten Tag erkennbar. Möglicherweise wurde ein Teil des Tensids mit der Gasentwicklung und dem Gas, dass die Anlage durchspült, ausgetragen, da der Schaum bis zur Gasauslassöffnung stieg. Die Schaumhöhe an den folgenden Tagen hat jeweils ein ähnliches Maximum, nachdem ein Gleichgewicht nach dem Kurzschließen erreicht ist.

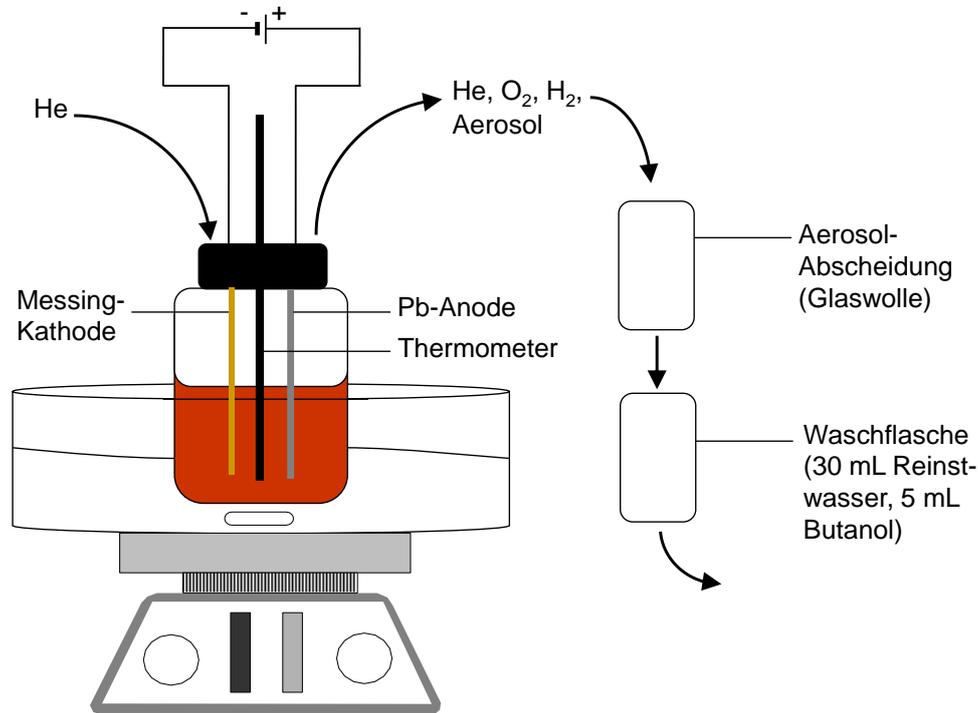


Abbildung 41: Schematische Darstellung der Laborapparatur. Das Volumen des Chromelektrolyten betrug 360 mL und die Temperatur des Wasserbades lag bei etwa 51 °C. Die Anlage wurde mit Helium gespült, um gebildeten Sauerstoff und Wasserstoff zu entfernen. Das Abgas wurde in Waschflaschen geleitet, um das Aerosol aufzufangen (© 2013 WILEY-VCH [2]).

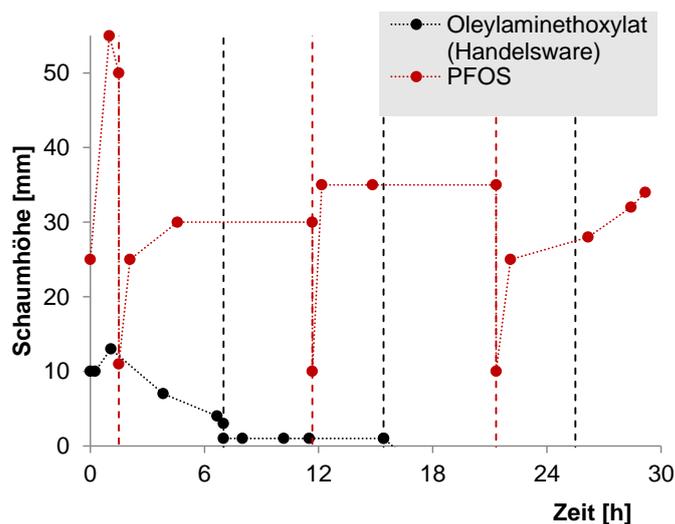


Abbildung 42: Schaumhöhe in der Laborapparatur (Abbildung 41) mit Zusatz von Oleylaminethoxylat bzw. PFOS. (Die Schaumhöhe wurde 5 min nach dem Kurzschließen und während der Verchromung bestimmt. Die gestrichelten, senkrechten Linien kennzeichnen das Anlegen der Spannung.)

5.4.2 Effekte durch Tensideinsatz auf Elektroden

Die Laborversuche zeigen, dass die Bleianoden während der Verchromung leichter werden. Je größer die geflossene Elektrizitätsmenge ist, desto größer ist die Gewichtsabnahme der Blei-Elektroden (vgl. Tabelle 13). In Abbildung 43 ist das Reaktionsgefäß des Kontrollexperimentes nach 30 h abgebildet. Auf dem Boden ist das gebildete Sediment erkennbar. Die Blei- und Chromgehalte im Chromelektrolyten und im Sediment wurden bestimmt, so konnte im System der Verbleib der Metalle bilanziert werden (siehe Tabelle 13).



Abbildung 43: Sedimentbildung beim Kontrollexperiment (ohne Netzmittel) nach 30 h Reaktionszeit.

Abbildungen der Sedimente von jedem einzelnen Experiment sind in Tabelle 28 (Seite 148) gezeigt. Es zeigt sich, dass die Pb-Anodenverluste bei den experimentellen Bedingungen ohne den Einsatz eines Additives bei 195 mg liegen, dies entspricht einem Verlust von 0,94 mmol Pb. Wird Oleylaminethoxylat als Netzmittel zugesetzt, so wird die Pb-Anode 247 mg leichter ($\pm 1,19$ mmol Pb). Beim Zusatz von PFOS als Netzmittel nimmt das Gewicht um 180 mg (0,87 mmol Pb) ab und beim Zusatz von Pyridiniumfluorid um 190 mg (0,92 mmol Pb). Die Blei-Gewichtsverluste sind somit bei Verwendung von Oleylaminethoxylat höher als bei der Kontrolle und beim Einsatz von PFOS oder Pyridiniumfluorid.

Die Summe von Blei, die nach dem Experiment im Chromelektrolyten und im Sediment gefunden wird, liegt in Übereinstimmung mit den Pb-Anoden-Gewichtsverlusten (siehe Tabelle 13).

Durch die Belegung der Oberfläche mit porösem Bleichromat kann die Abmessung der Pb-Elektrode nach dem Experiment nicht als Parameter für den Pb-Verlust genutzt werden, da es nicht repräsentativ vermessen werden kann (siehe Abbildung 45, gelb-bräunliche Schicht im Vergleich zu den Startbedingungen in Abbildung 44a). Aus dieser Oberflächenbelegung resultiert auch ein Fehler bei der Auswaage, alle Anoden-Massen sind durch PbCrO_4 -Belegung zu groß. Da dies jede Anode des Experimentes betrifft, ist dieser Umstand vermutlich zu vernachlässigen.

Zu Beginn der Untersuchungen war eine Hypothese, dass PFOS auf den Pb-Anoden einen korrosionsinhibierenden Schutzfilm bildet, ähnlich den Effekten, wie sie TORCHEUX *et al.* für Blei- H_2SO_4 -Akkumulatoren beschreiben, bei denen 6:2 FTS an der Anoden/Flüssigkeits-Grenzfläche adsorbiert. Danach soll sich die anionische funktionelle Gruppe der PFT an die Elektrode anlagern, während die perfluorierte Alkylkette zum Elektrolyten orientiert ist [353]. So könnten anionische PFT eine hydrophobe passivierende Schicht auf den Elektroden ausbilden, wie es auch SHI *et al.* für Effekte in Batterien beschreiben [394,395]. Eine Inhibierung konnte mit den hier durchgeführten Experimenten nicht bestätigt werden, da der Pb-Verlust beim PFOS-Einsatz etwa genauso groß ist, wie bei den Experimenten ohne Netzmittel. Bei Verwendung von Pyridiniumfluorid kann nicht auf Begünstigung von Bleianoden-Korrosion geschlossen werden,

da das Kontrollexperiment zu vergleichbaren Blei-Verlusten führt (siehe Tabelle 13). Die experimentellen Bedingungen sind in Tabelle 26 (Seite 137) angegeben.

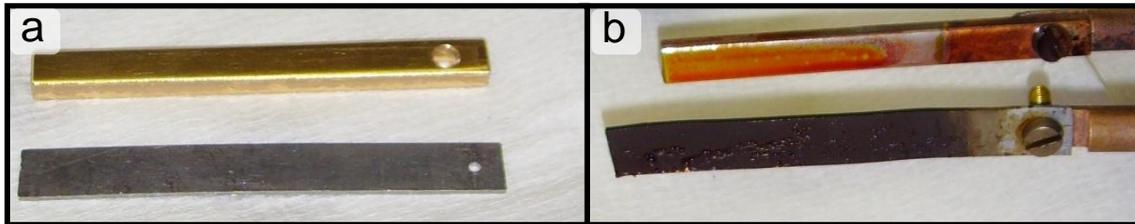


Abbildung 44: Im Labor verwendete Elektroden, oben sind jeweils Messingkathoden und unten Bleianoden abgebildet: a) vor Beginn und b) nach etwa 8 h Chrom-Abscheidung bei 2,7 V im Laborreaktor aus einem Chromelektrolyten mit Oleylaminethoxylat bei 10 A/dm^2 . Dies entspricht technischen Betriebsbedingungen, die anderen vorgestellten Abscheidungsexperimente wurden bei 161 bis 182 A/dm^2 durchgeführt. Die Rotfärbung auf der Kathode stammt vom Chromelektrolyten und ist auf $\text{Cr(VI)}_{\text{aq}}$ zurückzuführen.

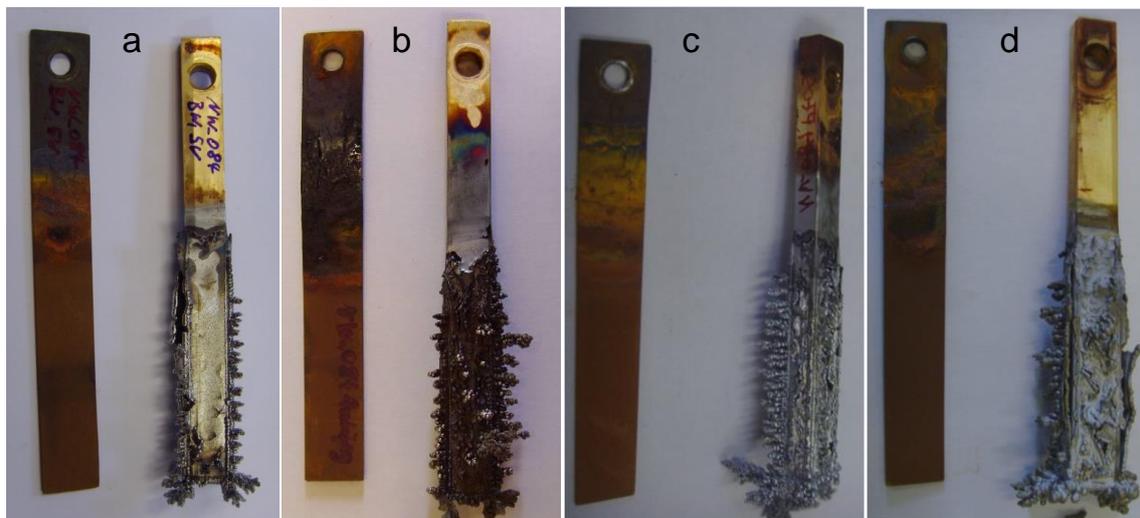


Abbildung 45: Elektroden nach den Laborexperimenten (30 h) mit den folgenden Additiven: a) Kontrolle, b) Oleylaminethoxylat (Handelsware), c) PFOS und d) Pyridiniumfluorid; Anoden sind links und Kathoden rechts abgebildet (© 2013 WILEY-VCH [2]).

Bei der Chrom-Bilanzierung zeigt sich, dass durch die Verwendung von Oleylaminethoxylat etwa 20 % weniger Chrom abgeschieden wird. Dies wurde in der Praxis bisher nicht beobachtet. Beim Zusatz von Oleylaminethoxylat wird diese Substanz oxidiert, sodass in der Folge das Cr(III)/Cr(VI) -Verhältnis anders als bei den übrigen Experimenten ist. Möglicherweise ist die verringerte Chromabscheidung auf die geringere Cr(VI) -Konzentration zurückzuführen. Technische Chromelektrolyten enthalten mehr dreiwertiges Chrom, der Effekt ist somit nicht korrekt durch die Laborexperimente abgebildet und ohne weitere Untersuchungen nicht auf die Praxis übertragbar [306,307]. Ebenso ist dieser Effekt (Chrom-Abscheidungseffizienz) zwischen den einzelnen Versuchen wegen des unterschiedlichen Cr(III)/Cr(VI) -Verhältnisses nicht vergleichbar. Sollte dieses Phänomen auch in der Praxis auftreten, würde im technischen Prozess mehr elektrische Energie aufgebracht werden müssen, da die Dauer für eine vergleichbare Verchromung höher wäre.

Tabelle 13: Blei- und Chrom-Bilanz bei Verchromungsexperimenten mit verschiedenen Additiven (Kontrolle, Oleylaminethoxylat, PFOS und Pyridiniumfluorid) nach 30 h Chromabscheidung im Labormaßstab (ausführlichere Daten zeigt Tabelle 26, Seite 137).

	<i>Kontrolle (ohne Additiv)</i>	<i>Oleylaminethoxylat (Handelsware)</i>	<i>PFOS</i>	<i>Pyridiniumfluorid</i>
<i>nach Experiment, Ergebnisse sind auf 100 Ah normiert.</i>				
Elektroden				
<i>Pb-Anoden Gewichtsverlust [g]</i>	-0,195	-0,247	-0,180	-0,190
<i>Pb-Anoden Verlust [mmol]</i>	-0,94	-1,19	-0,87	-0,92
<i>Pb-Anodenverlust im Verhältnis zum Oleylaminethoxylat-Experiment) [%]</i>	21	-	27	23
<i>Kathoden-Gewichtszunahme [g]</i>	4,833	3,944	4,854	4,782
<i>Kathoden-Cr⁰-Stoffmengenabscheidung [mmol]</i>	93	76	93	92
<i>Cr⁰-Abscheidung im Verhältnis zum Oleylaminethoxylat-Experiment) [%]</i>	23	-	23	21
Chromelektrolyt				
<i>β_{Cr} [g/L]</i>	224	251	171	132
<i>β_{Pb} [g/L]</i>	0,075	0,029	0,029	0,050
Sediment				
<i>Masse des Sedimentes (Trockenmasse) [g]</i>	0,259	0,403	0,359	0,226
<i>ω_{Cr} [mg/g]</i>	186	144	136	206
<i>ω_{Pb} [mg/g]</i>	676	630	546	830
Pb-Wiederfindung				
<i>Pb-Summe in Chromelektrolyt und Sediment [g]</i>	0,20	0,26	0,21	0,21
<i>Anteil an der Pb-Anode [%]</i>	2,4	3,0	2,3	2,2
Essigsäure-Bilanz				
<i>Chromelektrolyt [g]</i>	< 0,04	0,29 ^a	0,04 ^b	< 0,04
<i>Waschflasche [g]</i>	< 0,04	0,24	< 0,04	< 0,04
^a ≙ 1,2 g/L Essigsäure im Chromelektrolyt		^b ≙ 0,1 g/L Essigsäure im Chromelektrolyt		

5.4.3 Bildung von Abbauprodukten

Essigsäure wurde nach dem Experiment sowohl im Chromelektrolyten als auch im Aerosol bestimmt. Das gebildete Aerosol wurde in Anlehnung an SILVERMAN und THOMSON in Waschflaschen aufgefangen [317]. Die Waschflaschen enthielten 30 mL einer wässrigen NaOH-Lösung die mit 50 % *n*-Butanol versetzt war. NaOH wurde zugesetzt, damit Essigsäure in der wässrigen Phase verbleibt. Butanol hat den Vorteil, dass es nur in geringerem Umfang ausgetragen wird. Weiterhin wird *n*-Butanol zur Derivatisierung bei der nachfolgenden Essigsäureanalytik eingesetzt, sodass dieser Alkohol die Analytik nicht behindert. Die Quantifizierung erfolgte gaschromatographisch als Essigsäure-Butylester durch Standard-Addition (siehe Kapitel 5.5.1), die Ergebnisse sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Erwartungsgemäß ist weder bei der Kontrolle noch beim Einsatz von Pyridiniumfluorid Essigsäure nachweisbar. Bei Verwendung von PFOS wird jedoch Essigsäure gefunden. Dies kann wahrscheinlich auf das in der PFOS-Formulierung genutzte organische Gegenion Tetraethylammonium, welches zur Essigsäure abgebaut wird, zurückgeführt werden. Bei dem

Experiment wurden absolut 0,21 g PFOS-Salz eingesetzt und in Summen (Chromelektrolyt + Waschflasche) 0,04 g Essigsäure gemessen.

Beim Einsatz von Oleylaminethoxylat wird ebenfalls Essigsäure im Chromelektrolyten gebildet, z. T. ausgetragen und in der Waschflasche angereichert. Bei dem Oleylaminethoxylat-Ansatz wurden 2,2 g der Aktivsubstanz eingesetzt, in Summen (Chromelektrolyt + Waschflasche) wurden 0,53 g Essigsäure gemessen.

Die in Abbildung 45 gezeigten Elektroden belegen, dass beim Einsatz des Oleylaminethoxylates nach Anlegen der Spannung die Pb-Anoden insbesondere im Bereich der Phasengrenze, zwischen Chromelektrolyt und Gasraum dunkle Verfärbungen aufweisen (Abbildung 45b). Die Verfärbung deutet auf die Abscheidung von organischen Abbauprodukten hin. Besonders auffällig ist die Schwarzfärbung der Anode, wie in Abbildung 44b zu erkennen ist – hier wurde die Chromabscheidung etwa 8 h in Gegenwart von Oleylaminethoxylat bei einer Stromdichte von 10 A/dm^2 durchgeführt. Zudem weist das abgeschiedene Cr^0 auf der Kathode eine dunkel-graue Färbung auf (siehe Abbildung 45b). Bei unsachgemäßer Dosierung wird beim Einsatz von nicht-fluorierten Tensiden manchmal ein dunkel gefärbter Schaum oder eine dunkle Schmierfilmbildung beobachtet, die die Qualität der Werkstücke negativ beeinflussen können [69].

In der Technik ist die Abscheidung von Schwarzchromüberzügen aus Cr(VI)-Lösungen bekannt, entsprechende Chromelektrolyten enthalten kein Sulfat. Für die Färbung soll die Einlagerung von Cr(VI) verantwortlich sein. Der Zusatz von Carbonsäuren und insbesondere von Acetat in Schwarzchromelektrolyten führt zu glänzenden dunklen Schichten [306,396].

In Abbildung 46 sind Massenspektren von Flow-Injection-Messungen zu sehen, die den Abbaugrad des Netzmittels beim Start und nach verschiedenen Reaktionszeiten zeigen. Die Analyten wurden aus dem mit Oleylaminethoxylat versetzten Chromelektrolyten der Laborverchromungsapparatur durch Dichlormethan extrahiert. Der saure Elektrolyt wurde nicht weitergehend behandelt; stark polare und protonierte Verbindungen (z. B. Amine) werden wahrscheinlich nicht repräsentativ erfasst. Die hohe Komplexität des Produktspektrums erlaubt für die überwiegende Mehrzahl von Signalen keine eindeutige Zuordnung einzelner Abbauprodukte zu Vorläuferverbindungen. Erwartungsgemäß ist eine Verschiebung zu kurzkettigen Verbindungen erkennbar.

In vorhergehenden Kapiteln sind vereinfachte Versuche mit der synthetisierten Verbindung OleylaminEO₆ beschrieben (siehe Kapitel 5.2.3). Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse wurden mit der Handelsware erhalten. Abbauege wurden bereits aus den Laborversuchen abgeleitet - hier sollte möglichst nahe an den realen Bedingungen gearbeitet werden.

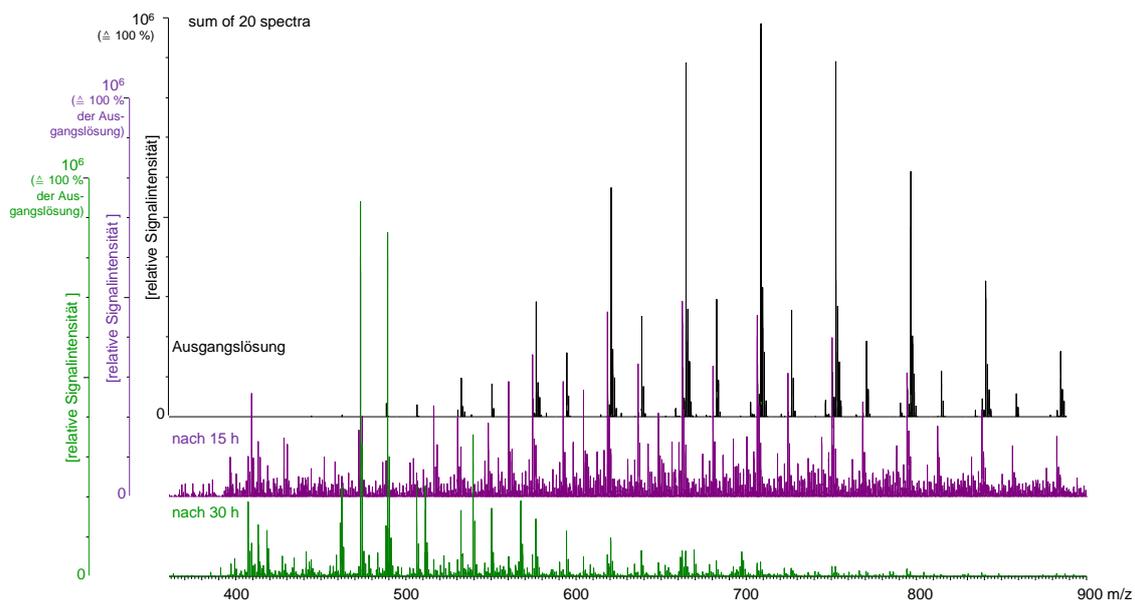


Abbildung 46: Handelsware (Oleylaminethoxylat) zu Beginn, nach 15 und 30 h angelegter Spannung im Cr(VI)-haltigen Elektrolyten. Gezeigt sind ESI-Massenspektren im positiven Modus (Flow-Injection nach Extraktion mit Dichlormethan, das Lösungsmittel wurde im N₂-Strom eingengt und ohne Anreicherung in Methanol:H₂O 4:1 aufgenommen). Bei dem Ausgangsspektrum ist das höchste Signal = 100 % gesetzt; die Spektren der abgebauten Proben sind auf diesen Ausgangswert skaliert und zeigt jeweils die identische Summe von Spektren.

Die Massenspektren in Abbildung 47 zeigen, dass durch Einwirkung von Chromat und elektrischen Strom auf die Handelsware Abbaukaskaden vorkommen, die in vorhergehenden Laborversuchen identifiziert wurden. Zum einen ist auch hier eine Massezunahme und zum anderen eine Abnahme des Molekulargewichts erkennbar. Es wird wieder eine Abspaltung der EO-Gruppen, die Bildung von COOH-Gruppen und auch die Addition von Wasser beobachtet. Abbildung 48 deutet die Verteilung von Abbauprodukten nach 2 h an. Dargestellt ist die Intensität der Signale von Flow-Injection-Messungen. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass die Substanzen nicht chromatographisch getrennt wurden und die Signale demnach durch Ionensuppression beeinflusst sein können. Da die abgebildeten Substanzen chemisch relativ ähnlich aufgebaut sind, werden diese Effekte hier als verhältnismäßig klein, bzw. für alle Analyten ähnlich, angenommen. Es kann aus Abbildung 48 geschlossen werden, dass durch die Abspaltung von EO-Gruppen Verbindungen gebildet werden, die OH-Gruppen tragen und OH-Gruppen oxidiert werden. Als Beispiel für gebildete Dicarbonsäuren sind Verbindungen mit dem Alkylrest C_{18:1} (■) sowie Nebenkomponenten mit dem Alkylrest C_{18:2} (●, bei der an der Doppelbindung Wasser unter den Reaktionsbedingungen addiert wurde) dargestellt. Für Monocarbonsäure sind ebenfalls Verbindungen mit dem Alkylrest C_{18:1} (□) und die Nebenkomponenten mit C_{16:0} (Δ) herangezogen. Die entsprechenden Ausgangsverbindungen sind in der Handelsware bereits enthaltene. Das Mittel der EO-Verteilungen von einfach carboxylierten Ethoxyverbindungen (Δ und □) liegt nach 2 h Reaktionszeit bei einer geringeren EO-Gruppenanzahl als das der zweifach carboxylierten Verbindungen (● und ■). Vermutlich werden zuerst die endständigen OH-Gruppen der ethoxylierten Amine zu COOH-Gruppen oxidiert und dann

EO-Gruppen abgebaut, sodass die Verteilungmaxima der Monocarbonsäuren (Δ und \square) bei einer geringeren EO-Gruppenanzahl liegen.

Infolge der Nachdosierung und der permanenten Bildung von Abbauprodukten ist eine Anreicherung von Abbauprodukten und damit einhergehend DOC-Zunahme unter technischen Bedingungen unvermeidlich, dies zeigt sich auch im Betrieb bei Realproben, bei denen 3,1 bzw. 7,0 g/L DOC gemessen wurde.

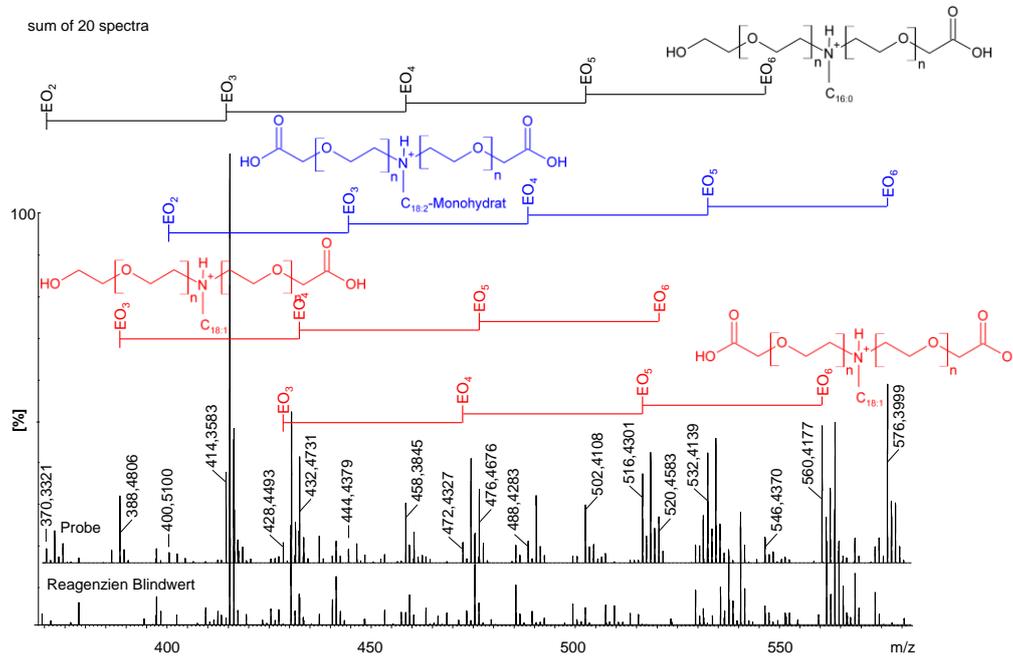


Abbildung 47: Handelsware (Oleylaminethoxylat) nach 2 h angelegter Spannung im Cr(VI)-haltigen Elektrolyten. Gezeigt sind die ESI-Massenspektren im positiven Modus (Flow-Injection, Probenvorbereitung vgl. Abbildung 46).

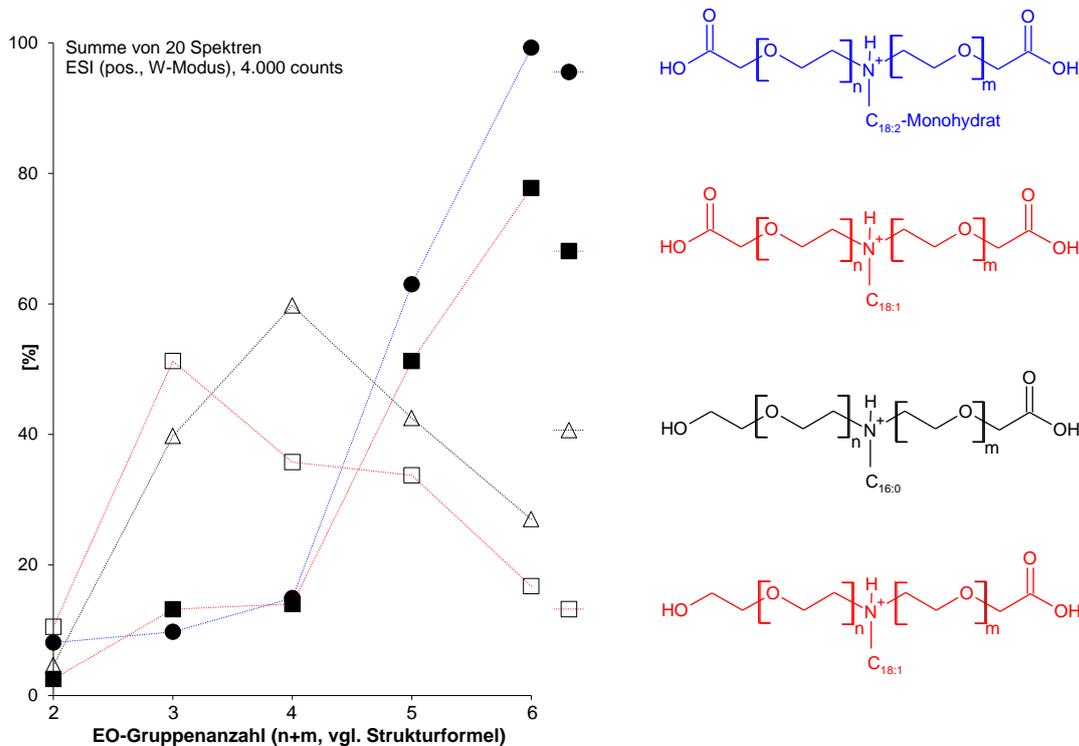


Abbildung 48: Signalintensität von exemplarisch ausgewählten Abbauprodukten beim Laborexperiment mit dem Handelsprodukt (Oleylaminethoxylat) nach 2 h. Erkennbar ist die Bildung von kürzerkettigen Abbauprodukten ausgehend von sechs EO-Gruppen. Die Daten wurden aus ESI-Massenspektren im positiven Modus entnommen (Flow-Injection, Probenvorbereitung siehe Abbildung 46).

5.5 Bestimmung von Essigsäure in Chromelektrolyten

Für die Galvanikbetriebe ist die in dieser Arbeit verwendete Analytik normalerweise nicht verfügbar, da sie zu aufwendig und zu teuer ist. Bisher konnte nur mit dem DOC⁴⁴ eine quantitative Aussage zur Organikbelastung von hexavalenten Cr-Lösungen getroffen werden. Bei anderen Verfahren besteht die Gefahr, dass sich bei der notwendigen Cr(VI)-Abtrennung das organische Produktspektrum ändert oder Teile davon nicht erfasst werden. Aus diesem Grund wurde eine Bestimmungsmethode für ein zentrales Abbauprodukt des Oleylaminethoxylates in Chromelektrolyten als Indikator entwickelt.

Es ist naheliegend, dass aus Verbindungen mit Ethoxy-Ketten $[-CH_2CH_2O-]_n$ bei Oxidation neben Oxalsäure auch Essigsäure gebildet wird, bevor eine Mineralisierung eintritt. Erwartungsgemäß konnte Oxalsäure jedoch nicht erfasst werden, denn Oxalat wird von Chromsäure schnell oxidiert [397]. Dies zeigten auch durchgeführte Laborversuche, bei denen Chromat-

⁴⁴ Der DOC (berechnet als Kohlenstoff) in dem Chromelektrolyten der Firma Galvano Röhrig GmbH betrug bei einer Stichprobe 3,1 g/L in der Automat-Anlage und 7,0 g/L in der Handgalvanik.

haltigen Proben Oxalsäure zugeführt und die Cr(III)-Bildung verfolgt wurde. Im Gegensatz dazu weist Essigsäure eine relativ große Oxidationsbeständigkeit gegenüber Cr(VI) auf [398].

Die Bestimmung von Essigsäure aus Chromelektrolyten ist bisher in der Literatur nicht beschrieben, da dieser Analyt bei klassischen Methoden nicht erfasst oder durch die Matrix zerstört wird (beispielsweise Erwärmung des Chromelektrolyten bei Headspace-GC). Bei der direkten ionenchromatographischen Analyse eines Chromelektrolyten muss die Probe beträchtlich verdünnt werden, dies hat zur Folge, dass Essigsäure nicht erfasst wird. Um Cr(VI) abzutrennen, kann dies reduziert werden. Gebräuchliche Reduktionsmittel führen zu einer Erhöhung der Salzfracht⁴⁵, womit weitere Abtrennungsschritte erforderlich werden, die zu Analytverlusten führen können.

Ein in der Literatur beschriebenes Verfahren, das eventuell auf die Essigsäurebestimmung in Cr(VI)-Lösungen übertragen werden könnte, wurde beispielsweise zur Analyse von kurzkettigen Fettsäuren eingesetzt und basiert auf einer Flüssigphasen-Mikroextraktion. Extrahiert wird dabei mit *n*-Butyl-Phthalat. Die Methode ist für die Untersuchung von Blutplasma ausgelegt [399].

Zur Derivatisierung von Carbonsäuren stehen eine Reihe von Verfahren, wie Silylierung oder Alkylierung zur Verfügung. Diese Verfahren können jedoch nicht in wässrigen Medien durchgeführt werden. Eine *n*-Butanol-Veresterung von Aminosäuren in Gegenwart von Perchlorsäure als Katalysator ist von MOLNÁR-PERL *et al.* und zur Veresterung von Carbonsäuren in Gegenwart von Bortrifluorid von LI und YU beschrieben. In beiden Fällen werden die Derivate anschließend mit einem unpolaren Lösungsmittel extrahiert [400,401]. SADIA und PAUZI halten halogenierte Essigsäure aus wässriger Lösung auf SPE-Kartuschen zurück und führen eine Veresterung auf der Festphase mit 10-%iger methanolischer Schwefelsäure durch; die Analyten werden danach mit Methyl-*tert*-butylether extrahiert und gaschromatographisch bestimmt [402].

Weitere Möglichkeiten, um Carbonsäuren in wässrigem Milieu zu derivatisieren und parallel zu extrahieren, sind die Umsetzungen mit Chlorameisensäureethylester und Tetrachlorkohlenstoff oder die Alkylierung mit Pentafluorbenzylbromid [403,404].

In dieser Arbeit wurde eine Methode zur Essigsäurebestimmung aus Chromelektrolyten entwickelt, die aus den oben genannten abgeleitet wurde. Dabei wird zunächst in einer einfachen Probenvorbereitung Cr(VI) reduziert und Essigsäure mit *n*-Butanol derivatisiert. Danach wird der gebildete Ester in Dichlormethan überführt und mit GC-MS die Konzentration bestimmt.

Mit diesem Verfahren wurden bei Einsatz von Oleylaminethoxylat in technischen Chromelektrolyten Konzentrationen im Bereich von 1 bis 3 g/L gefunden. Solch hohe Konzentrationen wurden von Vertretern der Galvanikindustrie als unrealistisch eingestuft. Um die Ergebnisse zu validieren, wurde eine ionenchromatographische Essigsäure-Nachweismethode entwickelt, bei

⁴⁵ Im zeitlichen Verlauf der Arbeit war im Rahmen der Probenvorbereitung die Abtrennung von Cr(VI) mit Hydrazin zunächst nicht in Betracht gezogen worden.

der Chromat ohne Salzfrachterhöhung durch Hydrazin reduziert und dabei abgetrennt wird (siehe Kapitel 5.5.2). Mit dieser zweiten Methode wurden die Messwerte bestätigt. Die hohe Essigsäuremenge ist ein klarer Hinweis für deren Anreicherung in Folge der Netzmittelnachdosierung.

Das Vorhandensein von Essigsäure in Chromelektrolyten beim Einsatz von ethoxylierten Verbindungen ist rückblickend nicht überraschend. Schon 1933 wurde beschrieben, dass Ethoxygruppen in Chromschwefelsäure zu Essigsäure abgebaut werden. Diese Reaktion wurde zur analytischen Bestimmung des Ethoxyierungsgrads von ethoxylierten Verbindungen genutzt [367,368].

Ursächlich für die Bemühungen eine Essigsäurebestimmungsmethode für Chromelektrolyten zu entwickeln war auch die Einschätzung von an dem Forschungsprojekt beteiligten Galvanisuren, dass Essigsäure einen negativen Effekt auf die Chromabscheidung haben kann. Der Essigsäure-Einfluss bei der Cr^0 -Abscheidung aus Chromelektrolyten wurde mit der Hull-Zelle⁴⁶ (siehe Kapitel 5.5.4) untersucht. Demnach scheinen negative Effekte geringer zu sein, als dies zuvor befürchtet wurde.

5.5.1 Nachweis von Essigsäure aus Chromelektrolyten als *n*-Butylester

Bei dieser Methode wird zunächst der Chromelektrolyt 1:10 verdünnt. Wenn mit isotopenmarkierten Standards gearbeitet wird, dann wird bereits nach der Verdünnung d_4 -Essigsäure hinzugesetzt. Diese Vorgehensweise dient der Handhabung der Gleichgewichte bei Phasentransfer und Veresterung, um die Wiederfindung zu kompensieren. Danach erfolgt die Chromatreduktion mit Natriumdisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$). Anschließend wird Essigsäure mit *n*-Butanol zu *n*-Butylacetat in Dichlormethan umgesetzt. Mit der Verwendung von Dicyclohexylcarbodiimid konnte die Ausbeute des Esters erhöht werden [405]. Die zuvor genannten Bedingungen bei der Derivatisierung wurden hinsichtlich der eingesetzten Edukt-Stoffmengen, Reaktionszeit und Temperatur mit Reinsubstanzen und synthetisch angesetzten Proben optimiert und die Derivatisierungsausbeute mit GC-FID verfolgt. Die Reaktion erfolgt innerhalb von zwei Stunden unter Schütteln bei 40 °C. Das Reaktionsprodukt kann direkt aus der organischen Phase gaschromatographisch analysiert werden. Das Vorgehen bei der Probenvorbereitung ist schematisch in Abbildung 76 (Seite 139) dargestellt.

Besonderes Augenmerk ist auf die Auswahl des für die Derivatisierung notwendigen Alkohols zu legen, da Essigsäure-Ester enthalten sein können. Es wurden viele kommerziell angebotene Alkohole in analytischer Qualität getestet, die einen Blindwert im Bereich von 0,5 g/L Essigsäure bezogen auf den Analysenwert des untersuchten Chromelektrolyten verursachen (nicht gezeigt).

⁴⁶ Die Durchführung von Hull-Zellen-Untersuchungen ist beschrieben [392,393].

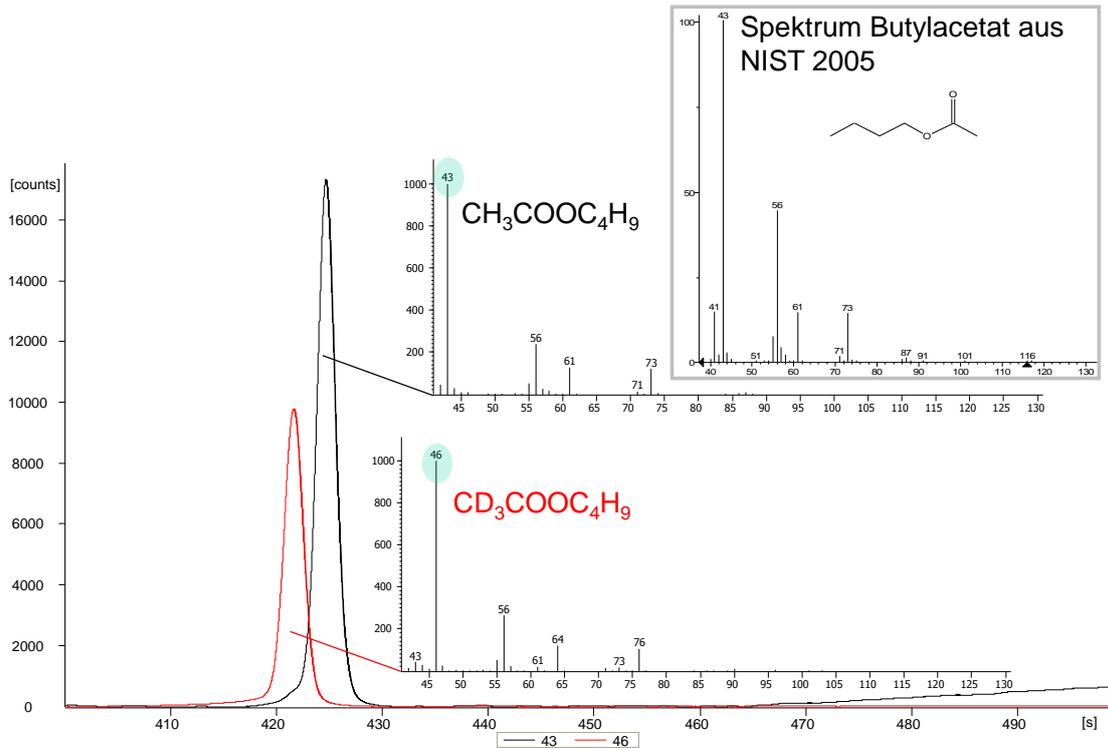


Abbildung 49: GC-EI-MS-Chromatogramm einer derivatisierten Chromelektrolyt-Probe. Zudem sind die Massenspektren des Analyten, des isotopenmarkierten Standards sowie von *n*-Butylacetat aus der NIST-Datenbank wiedergeben [406].

Zur Quantifizierung des Esters wurde GC-MS mit Elektronenstoß-Ionisation (EI) verwendet (siehe Abbildung 49). Bei der Fragmentierung des *n*-Butylacetates werden durch α -Spaltung intensive Signale mit 43 und 73 Da (bzw. 46 und 76 Da beim *n*-Butyl-d₃-acetat, siehe Abbildung 50a und 50b) gebildet [407]. Die Alkylgruppeneinheit (-OC₄H₉) in *n*-Butylacetat ist länger als der Propylrest, dies führt bei der McLafferty-Umlagerung zur charakteristischen Bildung vom Radikalkation [C₄H₈]⁺ (56 Da) sowie bei der Abspaltung von Essigsäure zu [C₂H₅O₂]⁺-Signalen (61 bzw. 64 Da, siehe Abbildung 50c) [401,407]. Um eine Korrektur durchzuführen, können zur Quantifizierung nur Fragment-Ionen herangezogen werden, die den potenziell isotopenmarkierten Rest -C(=O)H₃ bzw. -C(=O)D₃ beinhalten. Geeignet sind somit die Fragmente mit 43, 73 oder 61 Da. Zur Quantifizierung wurden die Fragmente [CH₃CO]⁺ und [CD₃CO]⁺ verwendet. Sie liefern bei den untersuchten Proben die höchste Signalintensität und weisen bei gegebener Retentionszeit keine Interferenzen auf.

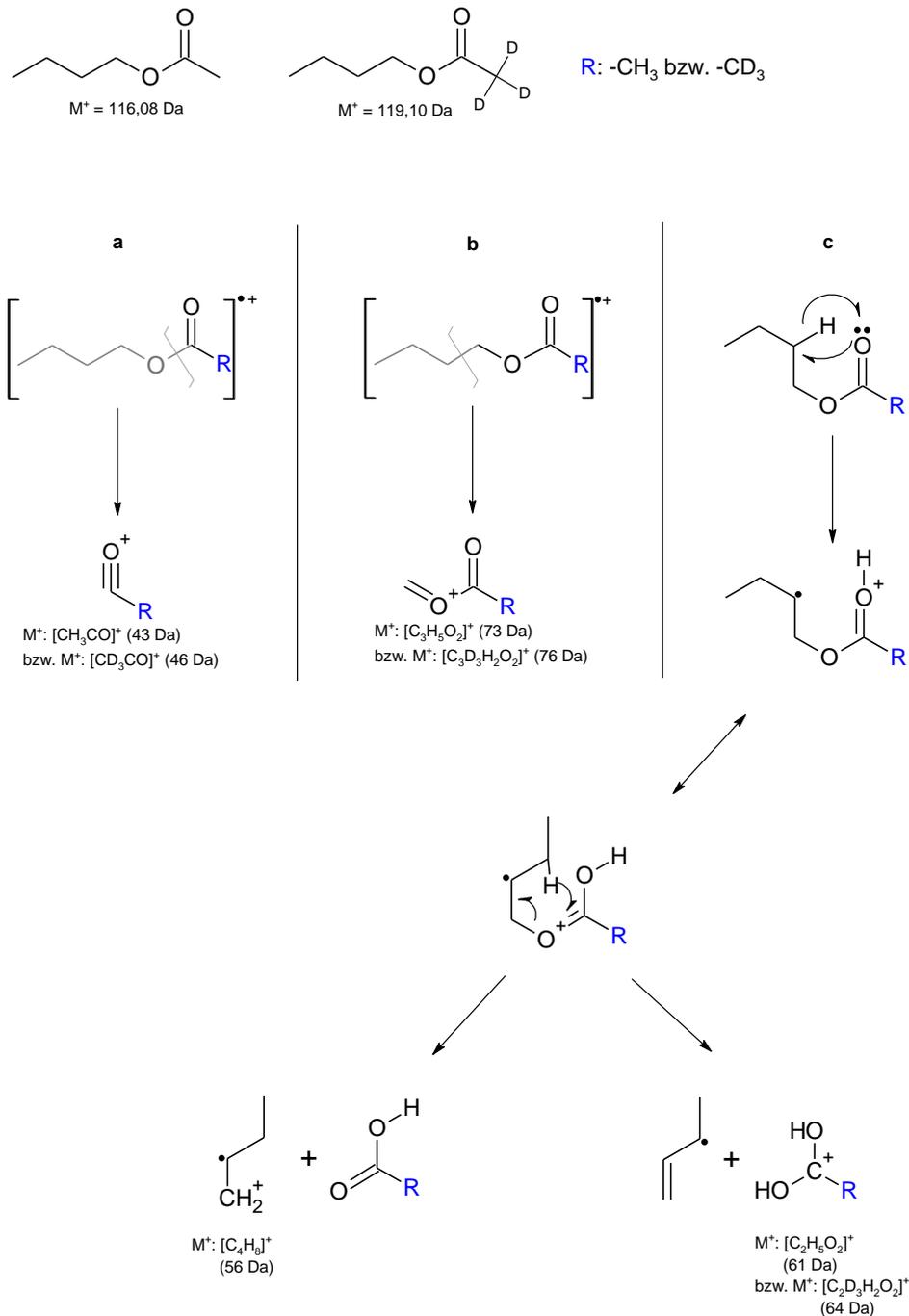


Abbildung 50: Fragmentierung von *n*-Butylacetat bei Elektronenstoß-Ionisation [401,407].

Um Verluste bei der Probenvorbereitung durch die Flüssig-Flüssig-Extraktion, unvollständige Veresterung bzw. Reduktion der Essigsäure durch Disulfit quantitativ zu erfassen, wird isotopenmarkierte d_4 -Essigsäure bereits zu Anfang als interner Standard hinzugesetzt. Das Ergebnis der Untersuchung eines technischen Chromelektrolyten nach dem Standard-Additionsverfahren zeigt Abbildung 51 (nicht korrigiert) und Abbildung 52 (mit d_4 -Essigsäure korrigiert). Mit der Korrektur ist ein deutlich besserer linearer Verlauf der Geraden zu erkennen.

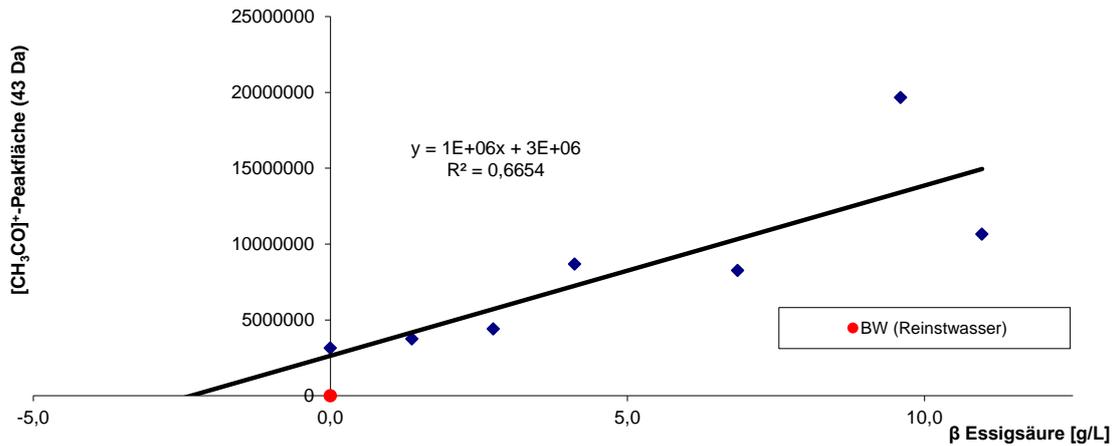


Abbildung 51: Standard-Addition einer Essigsäurebestimmung ohne Korrektur mit internem Standard. (In Abbildung 52 sind die Signale der identischen Probe mit einem isopenmarkierten Standard korrigiert.)

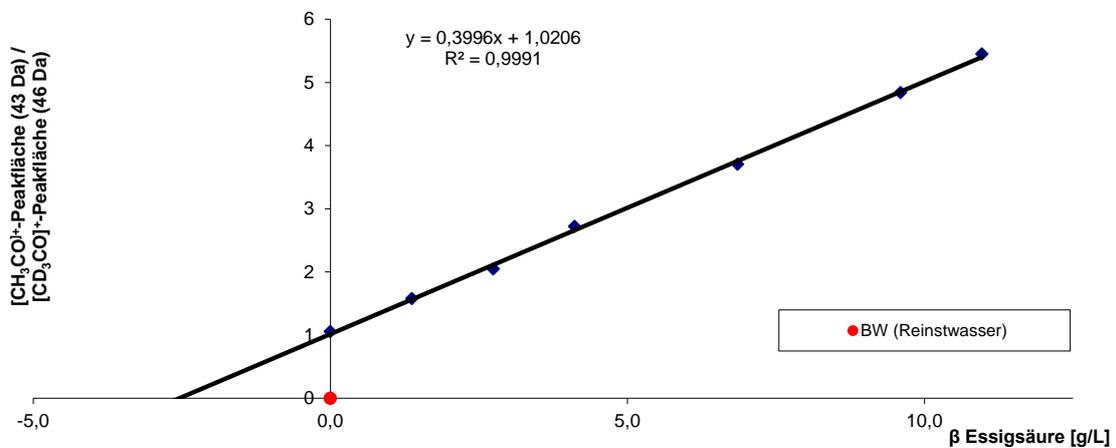


Abbildung 52: Essigsäurebestimmung von einem technischen Chromelektrolyten mit dem Standard-Additionsverfahren. Das Probenmaterial wurde reduziert und der Analyt als *n*-Butanol-Ester erfasst und die Probenvorbereitung wurde mit einem isopenmarkierten Standard korrigiert. (Probenmaterial aus der Handanlage von Firma Galvano Röhrig GmbH, Netzmittel: Oleylamin-ethoxylat, ermittelte Essigsäure-Konzentration: 2,6 g/L.)

5.5.2 Nachweis von Essigsäure aus Chromelektrolyten mit Ionenchromatographie

Bei dieser Methode wird das Chromatanion mit Hydrazin reduziert. Dabei entsteht keine weitere Aufsalzung (siehe Reaktionsgleichung in Kapitel 5.3.2 auf Seite 74), sodass das instrumentelle Analyseverfahren nicht belastet wird. Weiterhin eröffnet die „Hydrazin-Methode“ die Möglichkeit mit der IC zu quantifizieren. Das Verfahren hat den Vorteil, dass es auch in Laboratorien, in denen kein Massenspektrometer verfügbar ist, angewendet werden kann. Die Probe wird 1:10

verdünnt und danach eine Stunde in Gegenwart von Hydrazin reduziert. Bei der Reaktion wird H_3O^+ verbraucht, sodass Chrom(III)-Hydroxid ausfällt. Die entstandene Suspension wird mit Reinstwasser verdünnt, damit ein ausreichendes Volumen vorhanden ist, um die Lösung mit einem Spritzenfilter zu filtrieren. Anschließend wird die Probe ionenchromatographisch vermessen. Das Vorgehen bei der Probenvorbereitung ist in Abbildung 77 (Seite 140) schematisch dargestellt. Bei dieser Methode ist die Reproduzierbarkeit im Vergleich zur zuvor beschriebenen Methode (Kapitel 5.5.1) schlechter. Möglicherweise wird während der Reaktion mit Hydrazin neben Cr(VI) auch Essigsäure reduziert. Der Fehler konnte durch zügiges Vermessen der Proben, Kühlung und niedrigen Hydrazin-Überschuss gering gehalten werden. Da die anschließenden Messungen an einer IC mit Leitfähigkeitsdetektor erfolgten, konnte kein isotopenmarkierter Standard zur Korrektur von Essigsäureverlusten verwendet werden.

Abbildung 53 zeigt IC-Chromatogramme eines technischen Chromelektrolyten, einer mit Essigsäure aufgestockten Probe, eine Acetatlösung und einen Blindwert. Die Quantifizierung wurde mit Hilfe des Standard-Additionsverfahrens durchgeführt (siehe Abbildung 54). Das Signal des bereits in den Proben enthaltenen Sulfates wurde dabei als interner Standard verwendet, da die Peakflächen ohne Korrektur relativ stark streuen.

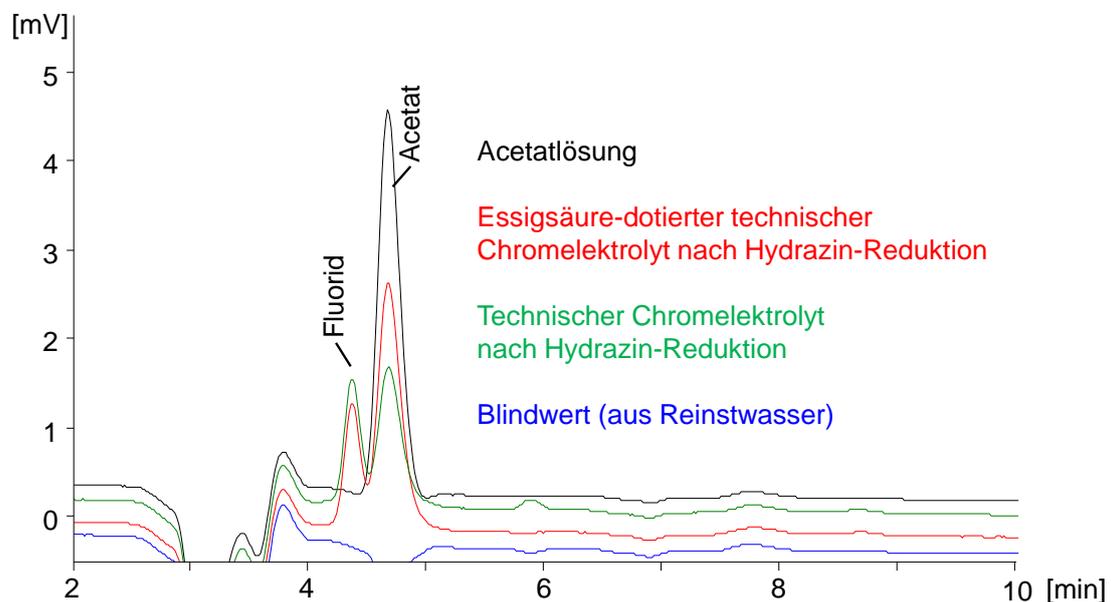


Abbildung 53: IC-Chromatogramme (Leitfähigkeitsdetektion) nach Hydrazin-Behandlung von verschiedenen Lösungen.

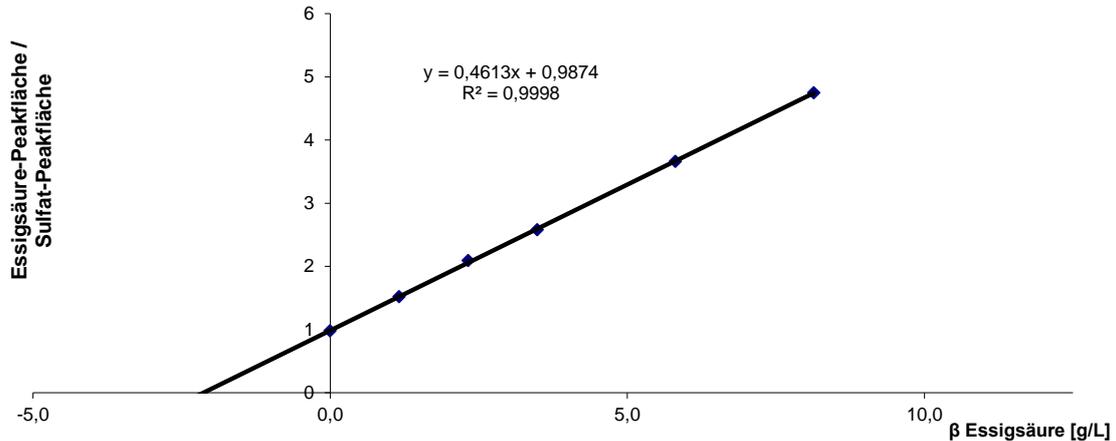


Abbildung 54: Essigsäurebestimmung von einem technischen Chromelektrolyten mit dem Standard-Additionsverfahren. (Die Proben stammen aus der Handanlage von Firma Galvano Röhrig GmbH, Netzmittel: Oleylaminethoxylat.) Das Material wurde mit Hydrazin reduziert und Acetat ionenchromatographisch erfasst. Die Signale wurden mit Sulfat, das in der Probe enthaltenen ist, korrigiert. Die ermittelte Essigsäure-Konzentration beträgt 2,1 g/L.

5.5.3 Essigsäure-Konzentrationen in technischen Chromelektrolyten

Die Untersuchungen zeigen, dass neben den bereits identifizierten organischen Substanzen auch Essigsäure in technischen Chromelektrolyten nachweisbar ist. Das entwickelte Essigsäure-Messverfahren könnte als ein Indikator für die Organik- bzw. Carboxylat-Belastung dienen, wenn ethoxylierte Netzmittel eingesetzt werden. In Tabelle 14 sind die Essigsäure-Konzentrationen von verschiedenen industriellen Cr(VI)-Lösungen aufgeführt. Bei den beprobten Firmen wird entweder Oleylaminethoxylat oder ein per- bzw. polyfluoriertes Tensid als Netzmittel eingesetzt. Bei Verwendung von PFT (herkömmliche Bäder) ist vergleichsweise wenig Essigsäure enthalten (< 0,1 bis 0,3 g/L). Beim Einsatz von Oleylaminethoxylat liegt die Konzentration bei 1 bis 3 g/L und steht demnach offensichtlich in Zusammenhang mit dem eingesetzten Tensid. Möglicherweise geht die Herkunft der Essigsäure in herkömmlichen Bädern vom Gegenion der PFT, von anderen organischen Additiven oder von Polymeren aus, die beispielsweise die Werkstück-tragenden Gestelle überziehen. In ABS-Beizen könnte Essigsäure auch von den dort angeätzten Kunststoffen herrühren.

Die Messwerte, die mit der d_4 -Essigsäure- und der Hydrazin-IC-Methode erhalten wurden, sind vergleichbar und liegen in derselben Größenordnung.

Die Methoden sind geeignet zur Prozessüberwachung und können genutzt werden, um eine gleichbleibende Bad- bzw. Produktqualität zu gewährleisten. Einige Erscheinungen in der Galvanik (Teile-Qualität, Stromverbrauch etc.) stehen möglicherweise in Zusammenhang mit der Organikbelastung. Sollte der Parameter *Essigsäure* in der Galvanik-Branche auf Interesse stoßen, können weitere Optimierungen die Analytik ggf. weiter vereinfachen.

Tabelle 14: Essigsäure-Konzentrationen in verschiedenen industriellen Cr(VI)-Lösungen. (Die Identität von Firma II, IV und V ist bekannt, die Firmen-Verantwortlichen möchten diese jedoch nicht offenlegen; n. b.: nicht bestimmt.)

Matrix	Firma/ Probenahmestelle	Verwendetes Netzmittel	<i>d</i> ₄ -Essigsäure- Methode	Hydrazin-IC- Methode	Essigsäure [g/L]	
					Bestimmungsgrenze (S/N*6)	
Chromelektrolyt	Firma Galvano Röhrig GmbH/ Automat-Anlage				1,7	n. b.
Chromelektrolyt	Firma Galvano Röhrig GmbH/ Handgalvanik				2,8	3,5
Chromelektrolyt	Firma Galvano Röhrig GmbH/ Automat-Anlage	Oleylamin- ethoxylat			0,9	0,4
Chromelektrolyt	Firma Galvano Röhrig GmbH/ Handgalvanik				2,6	2,1
Chromelektrolyt	Firma II				1,3	n. b.
Chromelektrolyt	Firma Detlef Bingen GmbH				< 0,1	n. b.
Chromelektrolyt	Firma IV	6:2 FTS			0,3	n. b.
Chrombeize	Firma IV				0,3	n. b.
Chromelektrolyt	Firma V	PFOS			0,1	n. b.
Chrombeize	Firma V				< 0,1	n. b.

5.5.4 Verchromung in der Hull-Zelle bei Anwesenheit von Essigsäure

Einem technischen Chromelektrolyten der Firma Galvano Röhrig GmbH wurden unterschiedliche Essigsäure-Konzentrationen zugesetzt und die Cr⁰-Abscheidung in der Hull-Zelle⁴⁷ auf Messingblechen untersucht. In Abbildung 56 sind Fotografien der Abscheidungen zu sehen. Der Bereich hoher Stromdichte befindet sich unten in der Darstellung, die Chromabscheidung bei Hull-Zellen-Untersuchungen nimmt mit niedriger Stromdichte nach oben hin ab (vgl. Abbildung 55) [408].

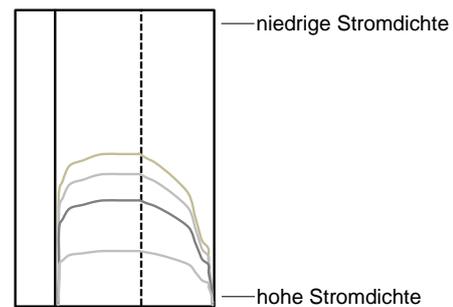


Abbildung 55: Stromdichteverteilung von Hull-Zellen-Prüfblechen [408].

Die Versuche wurden jeweils drei Mal wiederholt und zeigten das gleiche Ergebnis. Der Zusatz von 5 g/L Essigsäure zum Chromelektrolyten zeigt eine schlechtere Abscheidung als beim unveränderten Chromelektrolyten (original). Im Bereich hoher Stromdichte sehen beide Bleche ähnlich aus, wobei 5 g/L Essigsäure zu weniger Glanz und einer matten Erscheinung führen. Im Bereich niedriger Stromdichte ist die Chromabscheidung matt, streifig und rau [1,307]. (Ungleichmäßiger Glanz, matte Flecken und Schleierbildung kann ein Hinweis auf organische Verunreinigungen im Chromelektrolyten sein [393].) Dieser Effekt hebt sich erstaunlicherweise nahezu auf, wenn die Konzentration der Essigsäure auf 20 g/L erhöht wird. Insgesamt ist die

⁴⁷ Zur Qualitätsprüfung bei der Abscheidung aus Chromelektrolyten werden häufig Untersuchungen in Hull-Zellen durchgeführt [392,393].

Chromschicht bei 20 g/L Essigsäure geringfügig matter als beim *original* Chromelektrolyten [1,307].

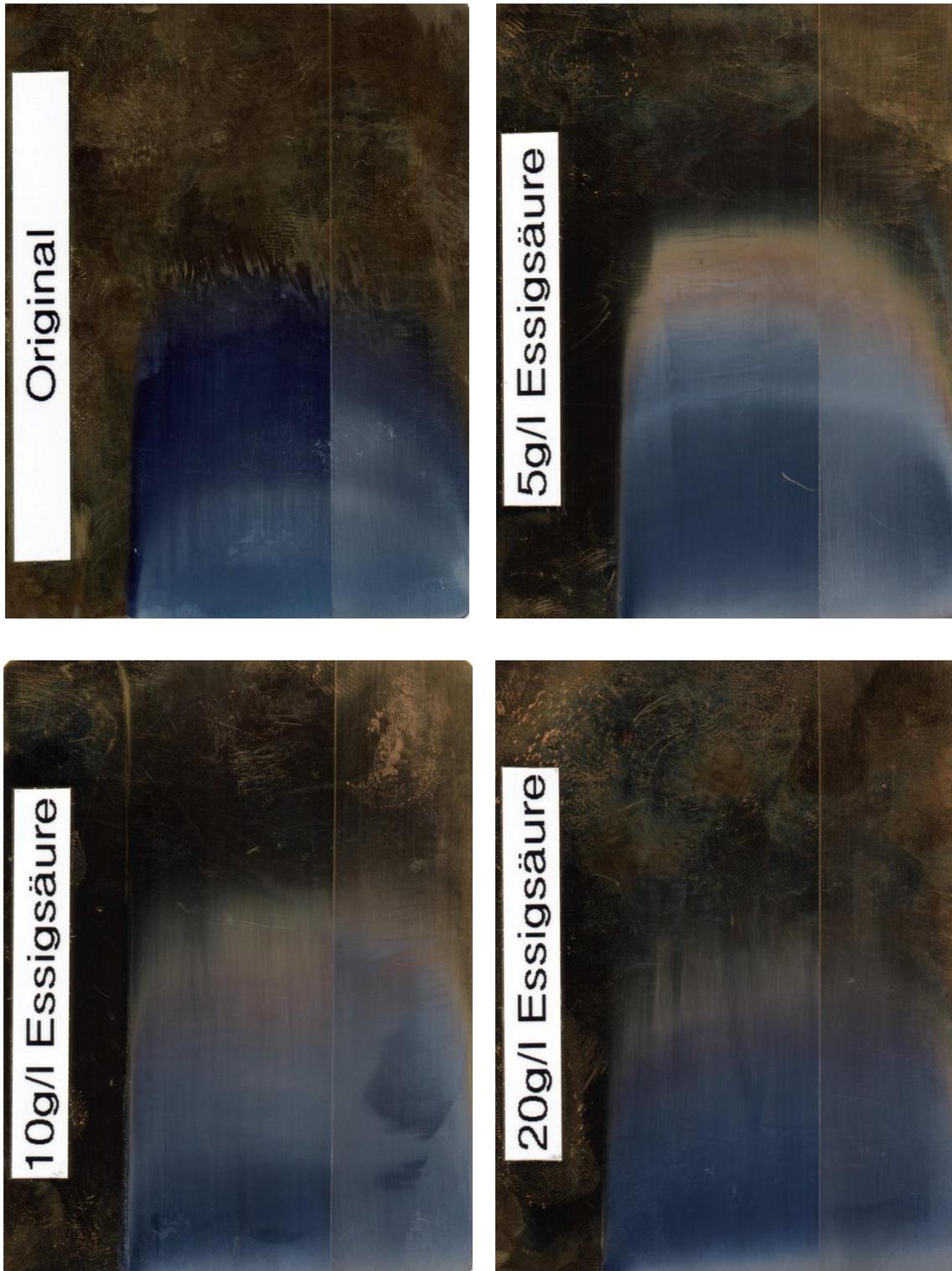


Abbildung 56: Aus technischem Chromelektrolyt verchromte Messingbleche bei einer Expositionszeit von 5 min, einer Zellstromstärke von 5 A/dm², einer Temperatur von 40 °C und variierenden Essigsäure-Konzentrationen.

Eine Essigsäure-Konzentration in Höhe von 20 g/L wurde in technischen Chromelektrolyten bisher nicht gemessen. Vermutlich reichert sich Essigsäure beim Abbau von Oleylaminethoxylat im Chromelektrolyten an und erreicht eine Gleichgewichts-Konzentration, die mit Variation der Netzmittelzugabe einer Schwankung unterliegen sollte. Essigsäure wird vermutlich über den Luftpfad ausgetragen (vgl. Tabelle 13 auf Seite 90, Essigsäure in der Waschflasche) und unterliegt einem Abbau. Weitere Essigsäure-Bestimmungen und Untersuchungen zur Essigsäure-verweildauer müssten folgen, damit abgeschätzt werden kann, welche Konzentrationen in Chromelektrolyten tatsächlich erreicht werden können. Nur mit diesen Daten kann nicht belastbar abgeschätzt werden, ob negative Auswirkungen auf verchromte Teile bei der Verwendung von nicht-fluorierten Tensiden auftreten könnten.

5.5.5 Überwachung der Organikanreicherung im Betrieb

Für Galvanikbetriebe ist die in dieser Arbeit eingesetzte Analytik normalerweise nicht verfügbar, da sie zu aufwendig und teuer ist. Für die Beurteilung eines Bades hinsichtlich der Anreicherung von organischen Verbindungen könnte auch der DOC als Indikator bestimmt werden. Dies kann nach DIN EN 1484 erfolgen. Bei Chromelektrolyten ist zuvor eine Verdünnung und ggf. auch eine Cr(VI)-Reduktion und Salzabtrennung erforderlich [409].

Die summarische Bestimmung von organischen Substanzen gibt jedoch keinen Hinweis auf die Carboxylat-Konzentration. Aber gerade von diesen Verbindungen wird angenommen, dass sie Schwermetall-Komplexe bilden und damit Korrosion begünstigen (vgl. Kapitel 5.6). Ein Summenparameter, der alle Carbonsäuren in Chromsäure erfasst, ist gegenwärtig nicht verfügbar.

Mit der IC-Methode zur Bestimmung von Essigsäure in Chromelektrolyten könnte eine selektivere Methode zur Prozessüberwachung eingeführt werden, die Hinweise auf Carboxylate gibt. Im Betrieb sollte untersucht werden, ob eine Korrelation zwischen der Essigsäure-Konzentration und der Qualität bzw. Korrosion besteht. Dies könnte die Grundlage für eine Prozessoptimierung sein.

5.6 Abbaureaktionen von Organik in Cr(VI)-Chromelektrolyten

5.6.1 Abbau von Oleylaminethoxylat

Ausgehend vom Oleylaminethoxylat (**i**) sind Abbaureaktionen an dessen Ethoxygruppen in Abbildung 57 dargestellt. Es werden Carboxylate (**ii**, vgl. Kapitel 5.3) gebildet. Daneben verringert sich der EO-Grad vom Netzmittel. Es wurden Intermediate nachgewiesen, die endständig OH- (**iii**) und COOH-Gruppen (**iv**) tragen. Da beide funktionelle Gruppen am verbleibenden Tensid-Gerüst beobachtet wurden, kann nicht beurteilt werden, ob die Abbauwege

nebeneinander vorkommen oder bei der EO-Abspaltung erst Alkohole (iii) gebildet werden, die dann zu Carbonsäuren (iv) oxidiert werden (siehe Kapitel 5.3.3). EO-Gruppen werden vermutlich nicht nur endständig abgebaut, da auch kurzkettige dicarboxylierte Ethoxylate (Polyethylenglycole mit COOH-Gruppen, v, vgl. Kapitel 5.3.2) angereichert werden, die kein Stickstoffheteroatom enthalten.

Bei einer CO₂-Abspaltung unmittelbar aus dem Tensid könnten theoretisch Methoxygruppen (ix) gebildet werden, diese Reaktion wird in Abbildung 57 von der grün eingekreisten Route dargestellt. Dabei könnten auch Methoxygruppen mit Hydroxy-Funktion (x) entstehen. Hinweise auf die Bildung von Verbindungen mit Methoxygruppen (ix) wurden nicht gefunden (vgl. Kapitel 5.3.2). Aus Oxidationsprodukten von (ix) und (x) würden Kohlensäure(mono)ester (xi) entstehen. Kohlensäureester sind jedoch sehr instabil und sollten nur isoliert werden können, wenn die Hydroxygruppe substituiert ist [410]. Insbesondere in dem oxidierenden Medium sollte eine solche unsubstituierte Verbindung nicht lange existent sein. Die Bildung von Kohlensäureestern ausgehend von (ii) würde zu einer Masseabnahme von 14 Da (-CH₂-) führen. Entsprechende Massen/Summenformeln wurden zwar in geringem Maße gefunden. Dies ist aber vermutlich auf geringe Mengen Propoxylyat in den EO-Ketten des Handelsproduktes (vgl. Kapitel 5.1.3 auf Seite 52) zurückzuführen. (Die Abspaltung einer Propoxygruppe führt zum Verlust von 58 Da, statt 44 Da bei einer Ethoxygruppe.) Die Präzisionsmassenbestimmung der Abbauprodukte (vgl. Tabelle 11 auf Seite 68) und die mit IC-MS vermessenen Vergleichssubstanzen (siehe EO₃-Methoxycarbonsäure, Kapitel 5.3.2 auf Seite 77) geben keinen Hinweis auf die Bildung der Intermediate (ix) oder (x). Vermutlich findet also entweder eine CO₂-Abspaltung direkt aus dem Tensid statt oder EO-Gruppen werden abgespalten. Möglicherweise ist die Abspaltung von EO-Einheiten gegenüber der CO₂-Abspaltung aus dem Tensid bevorzugt.

Die weitere Oxidation der Intermediate verläuft wahrscheinlich über Oxal- (vii) und/oder Essigsäure (vi). Essigsäure wurde in Laborexperimenten und Realproben (Kapitel 5.4.3 und 5.5.3) in beachtlicher Menge nachgewiesen. Außerdem ist nach KUHN und ROTH eine nasschemische EO-Quantifizierung beschrieben, bei der Ethoxylate mit Chromschwefelsäure in Essigsäure überführt werden und diese anschließend quantifiziert wird [367,368]. Beide Aspekte sprechen für eine Beständigkeit von H₃CCOOH in Chromschwefelsäure. Im weiteren Verlauf wird vermutlich Oxalsäure (vii) gebildet. Das Reduktionsmittel Oxalsäure (E = - 0,90 V) reagiert in Gegenwart von Schwefelsäure schnell mit Cr(VI) zu CO₂ (viii) [411,411,412]. Die CO₂-Entwicklung wurde im Laborversuch (vgl. Kapitel 5.3.3) verfolgt. Oxalsäure konnte jedoch neben den Dicarbonsäuren aufgrund der kurzen Lebenszeit im Chromelektrolyten nicht nachgewiesen werden.

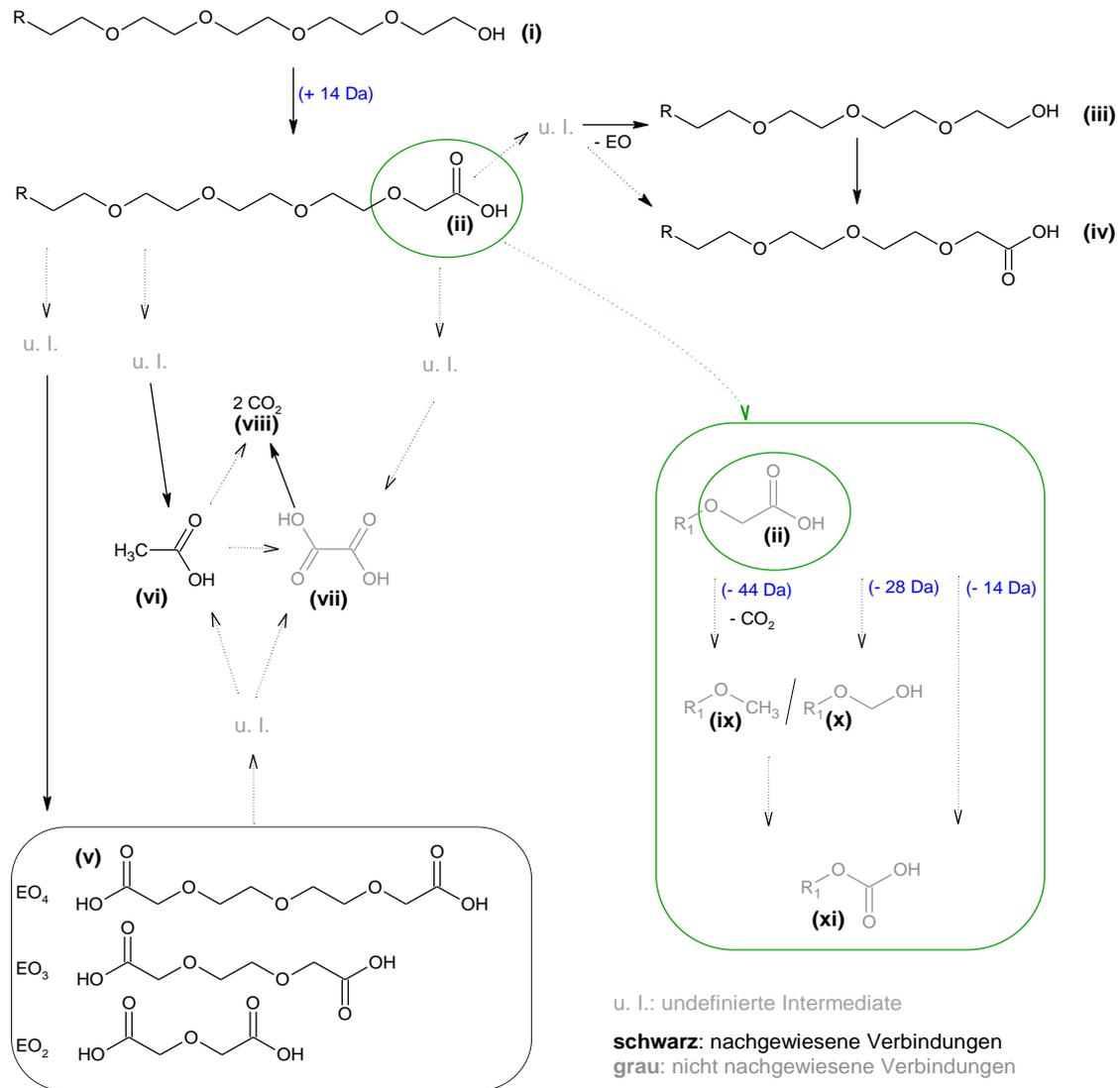


Abbildung 57: Vorschlag für Mineralisierungsreaktionen von Ethoxygruppen im Chromelektrolyten.

Einige der beim Abbau gebildeten Primärverbindungen sind wahrscheinlich z. T. gegenüber einer weiteren Oxidation reaktiver als das Tensid. Prinzipiell wird vermutlich ein weitgehender Abbau bis hin zur Mineralisierung erfolgen. Infolge der Nachdosierung gelangen ständig Tenside in den Chromelektrolyten, sodass nicht ausgeschlossen werden kann, dass sich mit der Zeit stabilere Abbauprodukte in signifikanten Mengen im Elektrolyten anreichern können.

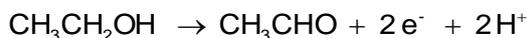
Chromsäure-Reaktionen

Chromat ist ein starkes Oxidationsmittel, bei dessen Reduktion Cr^{3+} gebildet wird. Je nach Cr(VI) -Spezies und pH-Wert unterscheiden sich die Redoxpotenziale [306,413,414]:

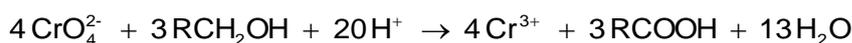


Oxidation von Alkoholen

Chrom(VI) findet in der organischen Synthese zur Oxidation Verwendung. Dabei ist eine wichtige Reaktion die Bildung von Carboxylaten aus Alkoholen [413,415]. Auch im Chromelektrolyten werden aus Alkoholen Carbonsäuren gebildet. Aus Ethanol entsteht Essigsäure über die Zwischenstufe Ethanal [306]:



Im sauren Milieu ergibt sich mit Chromat und primären Alkoholen die folgende Reaktion [306,413]:



Der Reaktionsmechanismus erfolgt über die Bildung eines Chrom(VI)-Komplexes (vgl. Abbildung 58) [411]. Im ersten Schritt wird säurekatalysiert Wasser abgespalten und ein Chromsäureester gebildet. Daraufhin wird ein Proton abgespalten und es entsteht ein Aldehyd (bzw. Keton) [413,415,416]. Für den Mechanismus des zweiten Schrittes werden in der Literatur verschiedene Wege vorgeschlagen [415]. Cr(IV) kann bei der Reduktion zu Cr(III) eine weitere OH-Gruppe oxidieren. Zudem ist auch eine Disproportionierung zu Cr(III) und Cr(VI) möglich [416].

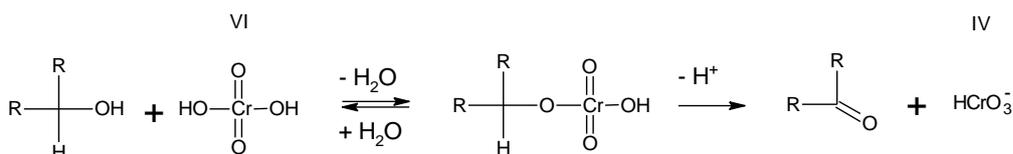


Abbildung 58: Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden mit Cr(VI) [413,416].

Der Aldehyd reagiert im weiteren Reaktionsverlauf mit Wasser und bildet ein Aldehydhydrat, das über einen Chrom(VI)-Komplex zur Carbonsäure reagiert (vgl. Abbildung 59) [417]:

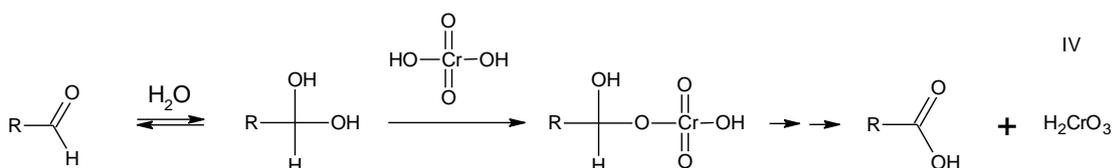
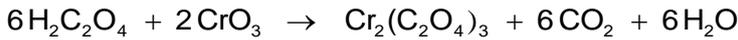


Abbildung 59: Bildung von Carbonsäuren aus Aldehyden in Gegenwart von Cr(VI) [417].

Mineralisierung zu Kohlendioxid

Bei der Mineralisierung von Organik ist Oxalsäure ein CO₂-Vorläufer. Die Reaktion läuft im sauren Milieu schnell ab. Ist Oxalsäure deprotoniert, ist die Kinetik langsamer [411]. Es liegt die folgende Stöchiometrie vor [313]:



Auch die Oxalsäureoxidation umfasst die Bildung von Ester-Zwischenprodukten, ein entsprechendes Schema zeigt Abbildung 60 [411]. Essigsäure begünstigt die Oxalsäureoxidation [411].

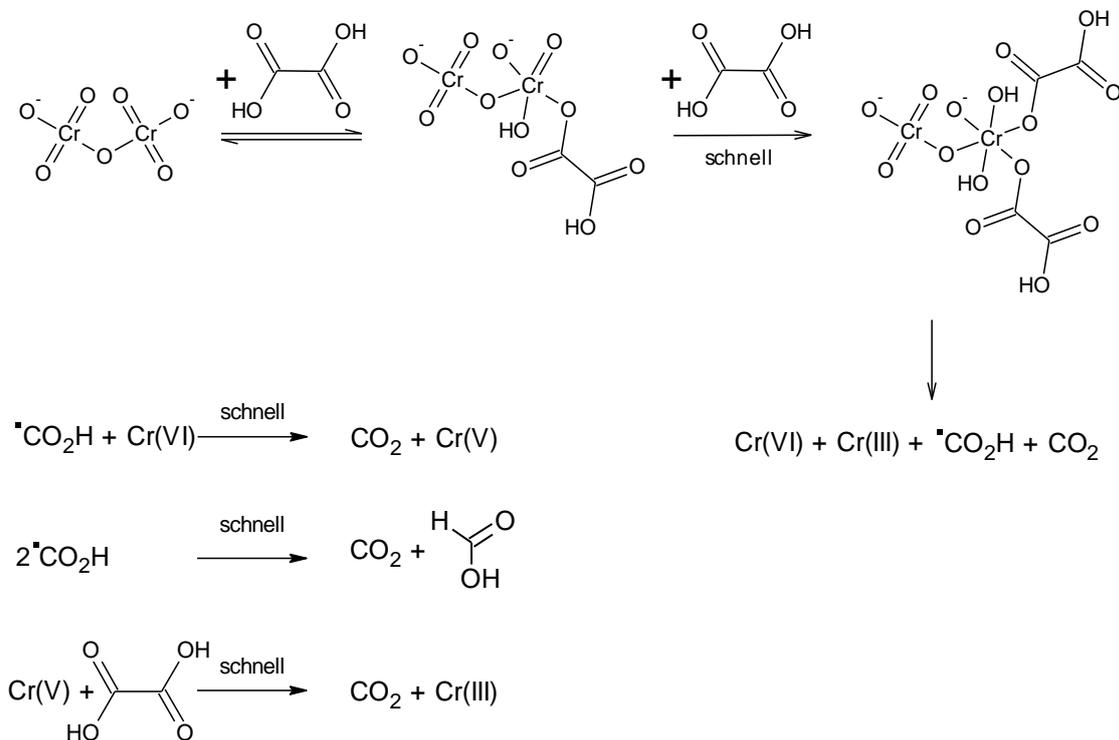


Abbildung 60: Bildung von Chrom(VI)-Oxalsäurekomplexen und Oxidation von Oxalsäure [411,418].

Zusatz von organischen Bestandteilen zu Chromelektrolyten

Obwohl nicht-fluorierte Tenside in Chromelektrolyten abgebaut werden und so zu negativen Auswirkungen auf den Verchromungsprozess führen können, werden organische Substanzen mit oberflächenaktiven Eigenschaften als Additiv in Bädern zur elektrolytischen Verchromung eingesetzt. Beispielsweise ist die Verwendung von Alkylsulfonsäuremethylestern zur Glättung der Chromschicht beschrieben [419]. Sie sollen darüber hinaus das Anhaften von Chromsäure und die Aerosolbildung verringern [419]. Diese Verbindungen sollen jedoch neueren Erkenntnissen zufolge in der Praxis ungeeignet sein, da sie sich bei der Verchromung zu schnell zersetzen [354].

Bei der Hartverchromung kann Propantrisulfonsäure zur verbesserten Stromausbeute zugesetzt werden [420]. Auch organische Carbonsäuren können dem Chromelektrolyten zugegeben werden, um die Stromausbeute zu verbessern und den Glanz auf den Werkstücken bzw. die Härte der Schicht durch Graphitausscheidung zu erhöhen. Der Zusatz von Dicarbonsäuren ist für eine Verbesserung der Deckfähigkeit bekannt [306].

Organische Säuren wie z. B. Oxalsäure, Malonsäure (Propandisäure), Ameisensäure, Glycin (Aminoessigsäure), Bernsteinsäure (Butandisäure) und Milchsäure führen zur Reduktion von

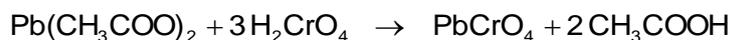
Cr(VI) im Chromelektrolyten [313]. Daraus folgt, dass sich das Cr(VI)/Cr(III)-Verhältnis ändert und der Prozess entsprechend zu überwachen ist.

5.6.2 Bleikorrosion

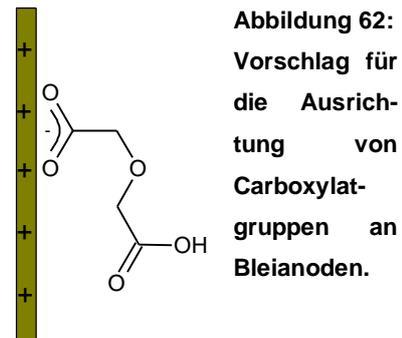
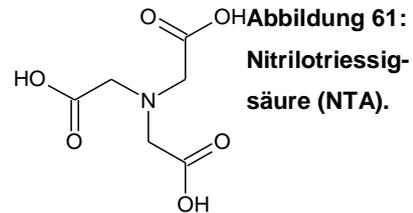
Bleianoden werden unter typischen Betriebsbedingungen allmählich bei der Verchromung gelöst. Die Korrosionsrate liegt bei etwa 1 bis 10 mg der Bleilegierung je Ah [421]. Auch bei anderen industriellen Prozessen unterliegen Bleianoden einer kontinuierlichen Korrosion [422]. Sie ist von verschiedenen Faktoren abhängig, wie z. B. der Zusammensetzung des Chromelektrolyten (insbesondere der Fluorid- und Chromat-Konzentration) oder der Anodenlegierung [421,423]. Neben der Korrosion infolge der durchflossenen Ladung findet vermutlich auch Erosion an der Oberfläche durch interkristalline Korrosion und die gebildeten Sauerstoffblasen an der Bleichromat- und Bleioxidschicht (α -PbO₂, β -PbO₂) statt [421,424].

Die in Kapitel 5.3.2 identifizierten Verbindungen haben strukturelle Ähnlichkeit mit Nitrilotriessigsäure, die bekannt für besonders stabile Komplexbindungen ist (siehe Abbildung 61) [425]. Das Ausmaß der Anodenkorrosion kann möglicherweise durch Pb-Komplexbildung vergrößert werden. Die Polyethylenglycol-Ketten des teil- oder nicht abgebauten Tensids richten sich möglicherweise an den positiv geladenen Elektroden aus, da der Sauerstoff eine Elektronegativität von 3,4 und Kohlenstoff von 2,6 hat und sie dadurch eine negative Partialladung besitzen [426]. Außerdem könnten sich die im Chromelektrolyten enthaltenen Carboxylate zur positiv geladenen Anodenoberfläche ausrichten (siehe Abbildung 62). Dies würde dazu führen, dass diese Verbindungen an Anoden angereichert werden.

Die Komplexierung von Pb²⁺ mit Dicarboxylaten und Aminodicarboxylaten erfolgt mit relativ hohen Komplexbildungskonstanten. Beispielsweise zeigt Essigsäure in wässriger Lösung bereits bei $\beta_{\text{HAC}} = 0,06$ g/L korrosive Wirkung auf Pb-Sn-Legierungen [427]. Das gebildete Bleiacetat würde im Chromelektrolyten zum schwer löslichen Blei(II)-Chromat (oder Bleisulfat) umgesetzt und ausfallen [304]:



Im sauren Milieu des Chromelektrolyten ($\text{pH} \leq 1$) werden COOH-Gruppen⁴⁸ nahezu quantitativ protoniert sein. Deshalb ist das oben beschriebene Modell für Pb-Komplexbildung durch



⁴⁸ Diglycolsäure: $\text{pK}_{\text{s}1}$ 3,0, $\text{pK}_{\text{s}2}$ 4,4 (25 °C); *N*-(Carboxymethyl)glycin: $\text{pK}_{\text{s}1}$ 2,5, $\text{pK}_{\text{s}2}$ 9,4 (25 °C) [428].

Dicarboxylate eher unwahrscheinlich. Möglicherweise führt eine COO^- -Anreicherung an den Anoden lokal zu einer erhöhten Konzentration von Dicarboxylaten und Aminodicarboxylaten. An der positiven Anode kann möglicherweise die deprotonierte COO^- -Gruppe auch bei niedrigem pH-Wert stabilisiert sein. So könnten sich an der Grenzfläche koordinative Pb^{2+} -Carbonsäure-Bindungen bilden, ohne dass Chelatkomplexe ausgebildet werden. Das Herauslösen von Blei könnte begünstigt und der normale Korrosionsprozess der Pb-Anoden würde auf die beschriebene Weise beschleunigt sein.

Es sind weitere Bestimmungen des Bleianodenverlustes erforderlich, um den Mechanismus, der der Korrosion zugrunde liegt, aufzuklären. Außerdem könnten die vorgestellte Methodik und die verwendete Analytik in Folgearbeiten auf andere organische Ersatzstoffe übertragen werden, um deren Einsetzbarkeit als Substitut für fluorierte Tensiden in der Cr(VI)-Galvanik weiter voranzutreiben und Ersatzstoffe zu finden, die eine höhere Stabilität in Chromelektrolyten aufweisen.

5.7 Auswirkung von PFOS und Oleylaminoethoxylat auf die Oberflächenspannung

Tenside mit Rf- und RH-Ketten verhalten sich an der Luft/Flüssigkeit-Phasengrenze unterschiedlich [429]. Perfluortenside senken die Oberflächenspannung stärker als entsprechende nicht-fluorierte Tenside. Beispielsweise ist in Reinstwasser zum Erreichen von 22 mN/m die Zugabe von 0,7 g/L⁴⁹ ($\cong 1,1$ mmol/L) PFOS-Tetraethylammoniumsalz erforderlich [17]. Mit einer vergleichbaren Menge an $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3\text{Na}$ 1,0 g/L ($\cong 4,6$ mmol/L) kann die Oberflächenspannung von Wasser nur auf 65 mN/m gesenkt werden [37]. Als Minimum kann mit 29 g/L ($\cong 119$ mmol/L) $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3\text{Na}$ eine Oberflächenspannung von 36 mN/m erzielt werden [430].

Technisches PFOS enthält etwa 30 % *iso*- und 70 % *n*-Alkylketten [17]. Unverzweigtes PFOS senkt die Oberflächenspannung in wässrigen Systemen etwas wirkungsvoller als verzweigtes PFOS; hingegen hat das verzweigte PFOS eine höhere Wasserlöslichkeit [66]. Die Effektivität zur Senkung der Oberflächenspannung in Reinstwasser steigt von der freien PFOS-Säure über

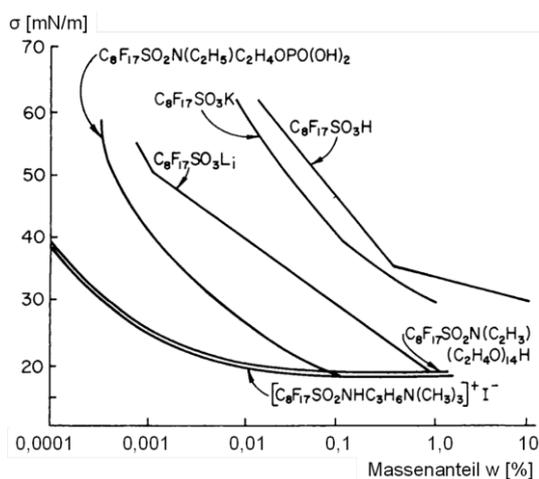


Abbildung 63: Einfluss von verschiedenen Perfluorooctansulfonaten und Sulfonsäureamiden auf die Oberflächenspannung von Wasser. Diese Abbildung ist aus *Fluorine Chemistry* (1964, BRYCE, Chapter 4, Page 373, Figure 36) wiedergegeben [11].

⁴⁹ Die Löslichkeit des K-PFOS-Salzes ist in Wasser deutlich geringer als die des $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ -PFOS-Salzes (vgl. auch Tabelle 1 auf Seite 16).

das K-Salz bis zum Li-Salz (vgl. Abbildung 63). Nicht-ionische Sulfonsäureamide senken die Oberflächenspannung noch effektiver [11]. Eine umfassendere Übersicht gibt Abbildung 90 (Seite 149).

Auch in konzentrierten Mineralsäuren ($\text{pH} \leq 1$) senkt PFOS die Oberflächenspannung wirkungsvoll (vgl. Tabelle 15) [35]. Der Tabelle ist auch zu entnehmen, dass PFOS in konzentrierter Salpeter- bzw. CrO_3 -haltiger Schwefelsäure für mindestens 43 Tage auch bei hoher Temperatur stabil ist [35].

Tabelle 15: Oberflächenspannung von konzentrierten Mineralsäuren mit K-PFOS im zeitlichen Verlauf; die Daten sind GLÖCKNER *et al.* entnommen [35].

Oberflächenspannung [mN/m]	HNO_3 (60 %)	H_2SO_4 (98 %) mit 10 g CrO_3 /L
Ohne Tensid	62,0	63,3
Nach 1 d mit 1 g/L PFOS	19,8	39,7
Nach 15 d mit 1 g/L PFOS	18,6	38,8
Nach 43 d ^a mit 1 g/L PFOS	20,9	40,1

^a davon 28 d bei 90 °C

5.7.1 Oberflächenspannung in Chromelektrolyten bei Zusatz von PFT

PFOS ist bei 42 °C auch in Chromschwefelsäure stabil [35]. Diese Bedingungen sind vergleichbar mit denen, die in Glanzchromelektrolyten herrschen. Bei einer PFOS-Konzentration von 1 g/L wird in diesem Medium die Oberflächenspannung auf etwa 21 mN/m gesenkt; Abbildung 64 zeigt die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der PFOS-Konzentration im Chromelektrolyten.

Das Vermögen von 6:2 FTS die Oberflächenspannung in Reinstwasser zu senken, ist weniger stark ausgeprägt als von PFOS (vgl. Tabelle 16 und Abbildung 66). Vermutlich muss auch deshalb von diesem PFOS-Substitut in der Praxis mehr eingesetzt werden (vgl. Kapitel 3.7 auf Seite 46).

In Abbildung 65 ist die Oberflächenspannung bei drei unterschiedlichen PFOS-Konzentrationen und die resultierenden Aerosol-Mengen bei Elektrolysebedingungen in die Umgebungsluft bei variierender Bad-Temperatur dargestellt. Bei 25 mN/m ist bis zu einer Badtemperatur von 54,4 °C lediglich ein minimaler Cr(VI)-Austrag in der Umgebungsluft messbar.

Tabelle 16: Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der PFT-Konzentration einer Chromschwefelsäure bzw. von Reinstwasser. Die Daten sind GLÖCKNER *et al.* sowie PENG und HUNG entnommen [35,300].

Konzentration einer PFOS-PFNS-Mischung bzw. von 6:2 FTS [g/L]	Oberflächenspannung [mN/m]	
	PFOS-PFNS-Mischung in Chromschwefelsäure ^a	6:2 FTS in Reinstwasser
-	75,3 [35]	n. a. ^b
0,01	52,0 [35]	72,5 [300]
0,1	30,4 [35]	64,4 [300]
1	20,6 [35]	32,1 [300]
10	n. a. ^b	22,8 [300]

^a Zusammensetzung: $\beta_{\text{Chromtrioxid}} = 250 \text{ g/L}$, $\beta_{\text{Chrom(III)-Oxid}} = 2,5 \text{ g/L}$ und $\beta_{\text{Schwefelsäure}} = 2,5 \text{ g/L}$; das Material wurde zuvor 10 d bei 42 °C gelagert.

^b n. a.: nicht angegeben

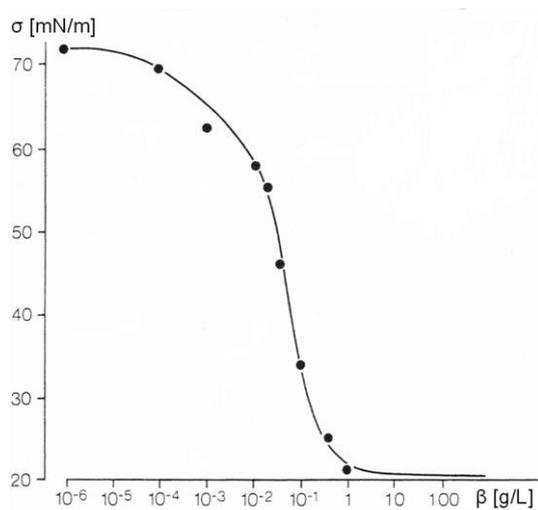


Abbildung 64: Oberflächenspannung eines Chromelektrolyten ($\beta_{\text{Chromtrioxid}} = 250 \text{ g/L}$, $\beta_{\text{Schwefelsäure}} = 2,5 \text{ g/L}$) in Abhängigkeit von der PFOS-Konzentration (Tetraethylammoniumsalz), die Abbildung ist KLEIN *et al.* entnommen [17].

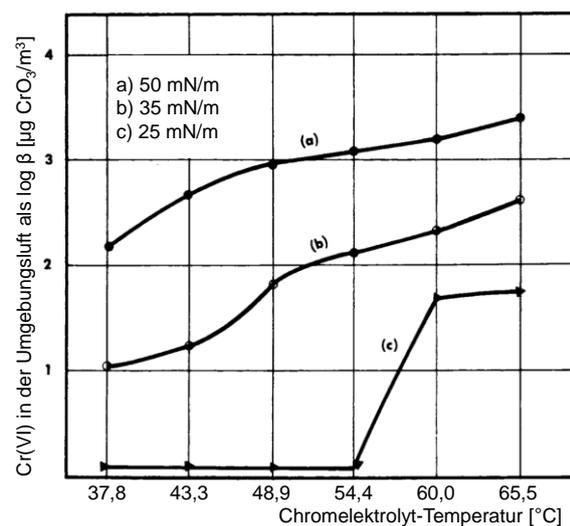


Abbildung 65: Auswirkung der Temperatur auf die Aerosolbildung eines Chromelektrolyten während der Verchromung bei verschiedenen Oberflächenspannungen; hier dargestellt als Cr(VI)-Konzentration im abgesaugten Gasraum (Die Abbildung ist aus *Fluorine Chemistry* 1964, BRYCE, *Chapter 4*, *Page 393*, *Figure 57* wiedergegeben [11]).

5.7.2 Einfluss von unterschiedlichen Galvanonetzmitteln auf die Oberflächenspannung von Wasser

Abbildung 66 zeigt, dass mit PFOS die Oberflächenspannung von Wasser in den Bereich von 20 mN/m gesenkt werden kann. Zum Vergleich wurde der Einfluss eines nicht fluorierten aber PFOS in seiner Kettenlänge ähnlichen Tensids (Natrium-1-dodecansulfonat) untersucht. Die Oberflächenspannung wird bis auf 38 mN/m gesenkt. Die dafür benötigte Stoffmenge ist jedoch deutlich höher. Mit 6:2 FTS wurde eine Oberflächenspannung von 25 mN/m erreicht, jedoch sind auch dafür höhere Stoffmengenkonzentrationen als bei PFOS erforderlich (vgl. auch Tabelle 16). Mit Oleylaminethoxylat (Handelsware) konnte die Oberflächenspannung von Wasser bis auf 43 mN/m gesenkt werden.

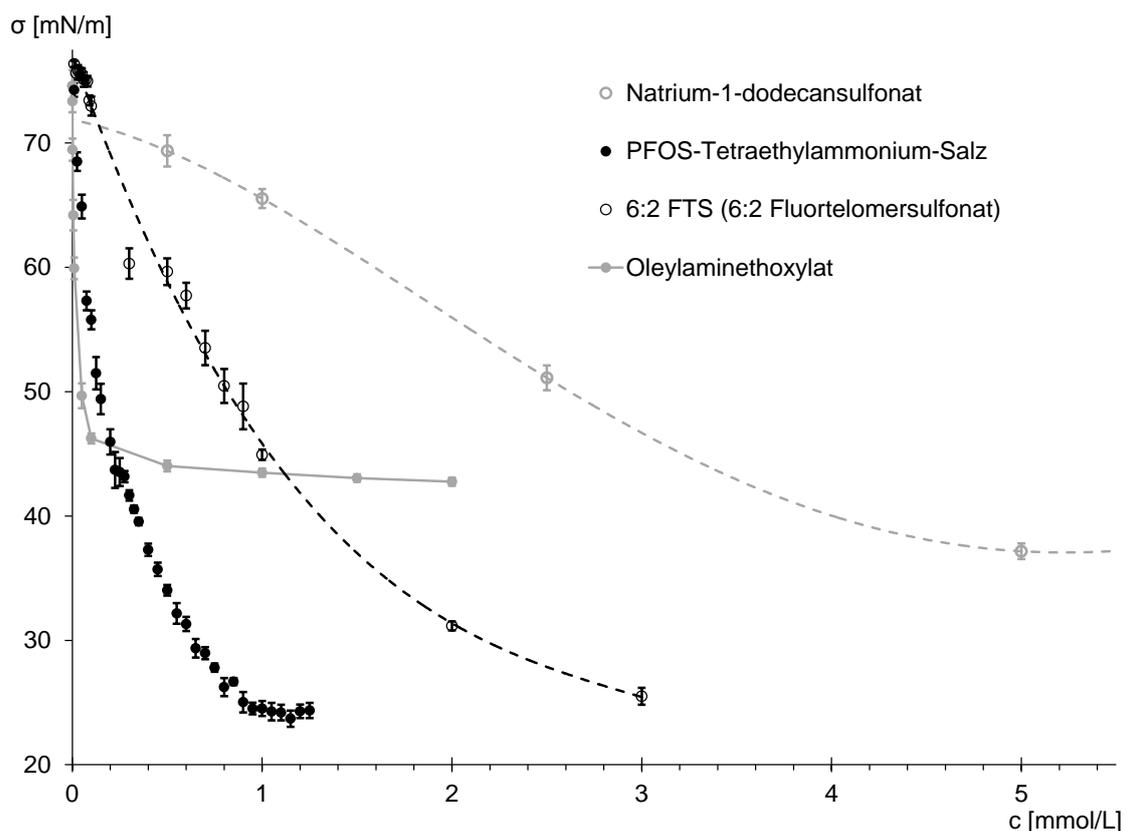


Abbildung 66: Oberflächenspannung von wässrigen Lösungen mit Natrium-1-dodecansulfonat, PFOS, 6:2 FTS und Oleylaminethoxylat (Handelsware). Die Werte wurden jeweils 10 Mal bestimmt, die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar.

5.7.3 Laborergebnisse mit dem Netzmittel Oleylaminethoxylat

Im Laborversuch wurden Oleylaminethoxylat-haltige Lösungen (Handelsprodukt sowie die Modellverbindung OleylaminEO₆ mit jeweils $c_{\text{Tensid}} = 6$ mmol/L) mit Dichromat umgesetzt. Infolge der Dichromat-Oxidation sank zunächst die Oberflächenspannung von etwa 43 mN/m auf etwa

35 mN/m ab. Sobald ein Tensid-Dichromat-Stoffmengenverhältnis von etwa 1:2 überschritten ist, erfolgt ein Anstieg der Oberflächenspannung (vgl. Abbildungen 39a und 39b auf Seite 84).

In einem technischen und einem synthetischen Chromelektrolyten wurde eine Oberflächenspannung von 74 mN/m bzw. 77 mN/m gemessen. Nach Zugabe von 1,0 g/L der Oleylaminethoxylat-Formulierung (Handelsware) sinkt diese bis auf 45 mN/m bzw. 46 mN/m. Bei Raumtemperatur (ohne Anlegen von Spannung) steigt die Oberflächenspannung im synthetischen Chromelektrolyt innerhalb von acht Tagen auf den Ausgangswert (vgl. Abbildung 67). D. h., in dieser Zeit verliert das nicht-fluorierte Ersatzprodukt seine tensidische Wirkung.

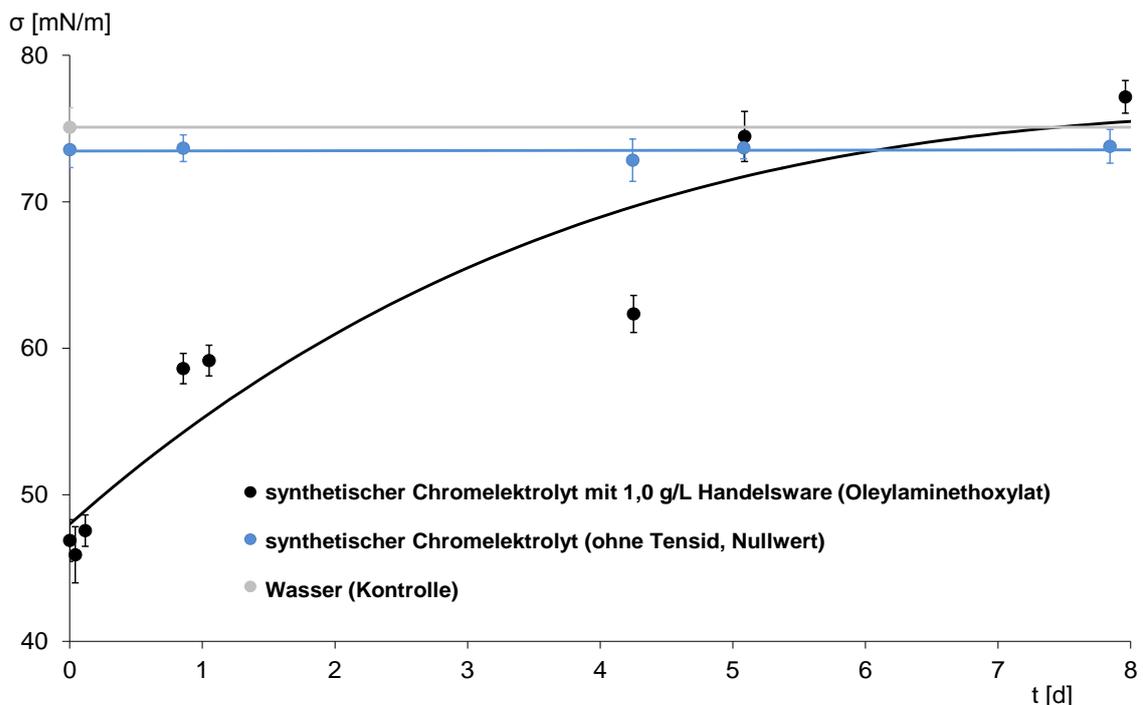


Abbildung 67: Zeitlicher Verlauf der Oberflächenspannung eines synthetischen Chromelektrolyten ($\beta_{\text{Chromtrioxid}} = 347 \text{ g/L}$, $\beta_{\text{Fluorid}} = 0,5 \text{ g/L}$, $\beta_{\text{Sulfat}} = 2,2 \text{ g/L}$) mit und ohne Tensid bei 20 °C (ohne Anlegen einer Spannung). Zur Kontrolle der Messwerte ist die Oberflächenspannung von Reinstwasser aufgetragen. Die Werte wurden jeweils 10 Mal bestimmt, die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar.

5.7.4 Ergebnisse aus dem technischen Prozess

Die Oberflächenspannung ist ein charakteristischer Parameter für die Funktionstüchtigkeit eines Netzmittels im konzentrierten Chromelektrolyten. Daher wurde der Zusammenhang der Netzmitteldosierung und der Oberflächenspannung verfolgt. Die Messung der Oberflächenspannung wurde nach Anleitung von den Betriebsmitarbeitern selbst durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 68 dargestellt.

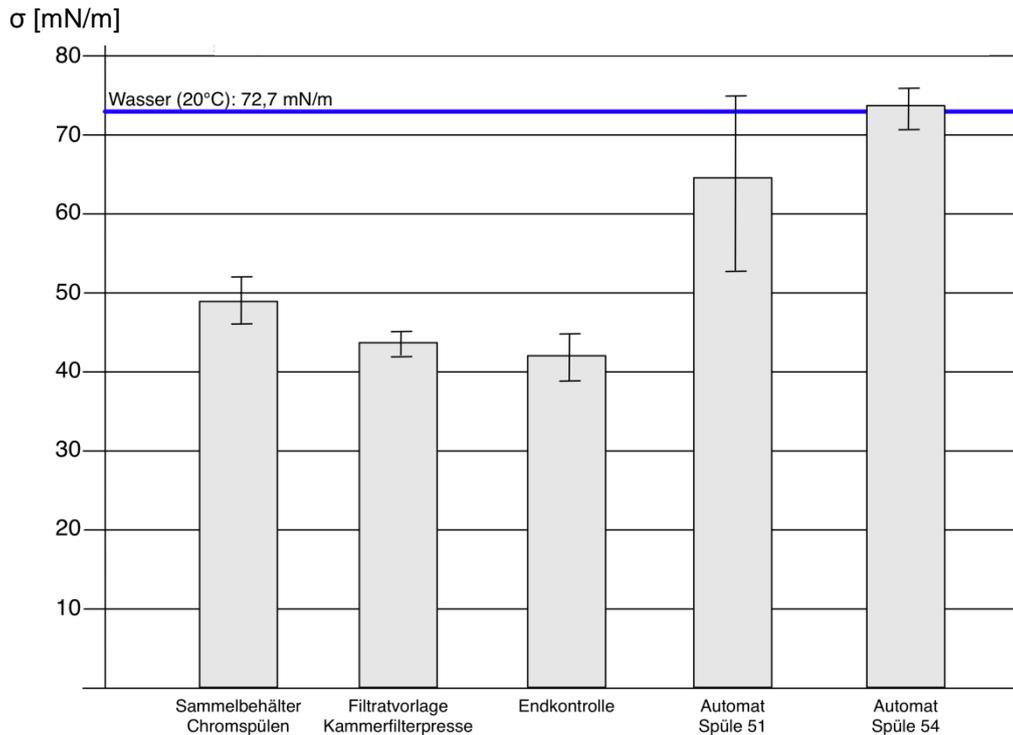


Abbildung 68: Gemessene Oberflächenspannungen von Prozesswässern aus Spülen nach dem Chromelektrolyten der Automat-Anlage und der betrieblichen Abwasserreinigung der Firma Galvano Röhrig GmbH; die Grafik ist dem GALVAREC-Abschlussbericht entnommen [1].

Beim Einsatz von Oleylaminethoxylat in der Automat-Anlage kann die Oberflächenspannung über 40 mN/m liegen und die Einzelwerte weisen eine hohe Streuung auf. Beim Einsatz von PFOS sollte die Oberflächenspannung im Bereich von 35 mN/m liegen, um die Cr(VI)-Aerosolbildung gering zu halten [68] (vgl. auch Abbildung 65). Ähnliche Werte wie im Chromelektrolyten und auch eine vergleichbare Streuung sind in der zweiten Spüle nach dem Chromelektrolyten (Spüle 51, siehe Abbildung 68) festzustellen. In der zweiten Spüle hinter dem Disulfidbad (Spüle 54) ist durch eine entsprechende Verdünnung die Tensidkonzentration geringer; die Oberflächenspannung entspricht der von Wasser.

Unter Strombelastung findet eine rasche Zersetzung des Oleylaminethoxylat-Netzmittels statt. Die Oberflächenspannung ist kein alleiniges Kriterium zur Überprüfung der Wirksamkeit des Tensids. Dass gleiche gilt für die Schaumdecke; auch wenn die Oberflächenspannung unter 40 mN/m liegt, kann die Schaumdecke Löcher zeigen. In der Praxis wird häufig in Abhängigkeit der zugeführten elektrischen Ladung oder nach visueller Badkontrolle, also Beobachtung der Schaumdecke, dosiert.

Da in den relativ kleinen Betrieben üblicherweise der Einsatz von IC oder LC-MS zur Prozessüberwachung nicht möglich ist, kann zumindest die kontinuierliche Messung der Oberflächenspannung und eine daraus resultierende Nachdosierung zur Prozesssteuerung hilfreich sein.

Nach der Zugabe von Oleylaminethoxylaten in Glanzchromelektrolyten steigt die Oberflächenspannung der Prozesslösung permanent durch den Abbau des Tensids an. Um die Arbeits-

sicherheit zu gewährleisten, sollte zusätzlich zur bestehenden Absaugung die Oberflächenspannung möglichst gering und konstant sein. Eine Überdosierung kann aber zur Bildung von schwarzen, klebrigen Filmen auf der Badoberfläche führen [355]. Gleichbleibende Bedingungen fördern die Produktqualität der verchromten Teile und durch die niedrige Oberflächenspannung wird die Verschleppung von Prozesschemikalien minimiert. Deshalb sollte untersucht werden, ob eine automatisierte Netzmitteldosierung von der *on-line* gemessenen Oberflächenspannung abhängig gemacht werden kann. So sollte nur die nötigste Netzmittelmenge dosiert und die Konzentration von organischen Abbauprodukten dauerhaft niedrig gehalten werden.

5.8 Kreislaufführung mittels Ionenaustauscher und Nanofiltration

Bei der Cr(VI)-Verchromung gehen 80 bis 90 % der eingesetzten Chrombadchemikalien als Ausschleppung bzw. Spülverluste verloren und müssen als Abfall entsorgt werden [306]. Aus diesem Grund erfolgten Untersuchungen, bei denen Prozesschemikalien und Wasser dem Prozess zurückgeführt und somit Abfall reduziert wurde. Ansatz war die Teilstrom-Reinigung eines Spülwassers, das bei einem galvanischen Prozessen anfällt. Dabei sollte Wasser und Chromsäure zurückgeführt werden, um so längere Standzeiten der Spülen zu erreichen. Im technischen Maßstab wurde die Sorption an Ionenaustauschern und die Aufkonzentrierung mit einer Membranfiltration erprobt. Zusätzlich sollten mit dem Verfahren auch fluorierte Tenside zurückgewonnen oder zumindest von der Umwelt ferngehalten werden. In der Folge würde die betriebliche Abwasserreinigung entlastet. Es würden geringere Mengen Fällungschemikalien benötigt bzw. geringere Schlammengen erzeugt.

5.8.1 Gegebenheiten des technischen Prozesses

Die galvanische Beschichtung wird im Betrieb der Firma Galvano Röhrig GmbH in zwei Anlagen vorgenommen. In einer Handgalvanik werden Gestelle mit den zu beschichtenden Werkstücken manuell in den Chromelektrolyten getaucht – dieses Vorgehen wird vorzugsweise bei kleinen Produktlinien angewendet. Daneben gibt es eine automatisierte Anlage, bei der die Teile maschinell den Beschichtungsprozess durchlaufen. Beide Anlagen zusammen bestehen aus insgesamt ca. 100 Behältern. Das Fassungsvermögen der Behälter in beiden Anlagen ist unterschiedlich groß. Die einzelnen Behälter der Handgalvanik haben ein Volumen von ca. 150 bis 500 L und die Becken der automatisierten Galvanik haben ein Volumen von ca. 1,0 bis 2,2 m³ [1,307].

Die typische Zusammensetzung des untersuchten Glanzchromelektrolyten aus der Automat-Anlage der Firma Galvano Röhrig GmbH zeigt Tabelle 17. Eine detailliertere Analyse ist in Tabelle 29 (Seite 150) wiedergegeben. Bei der Glanzverchromung liegen die Cr(VI)-Gehalte typischerweise im Bereich von etwa 40 % (m/V) bezogen auf CrO₃. Weiterhin beinhaltet die untersuchte Prozesslösung ~ 0,5 g/L Fluorid und ~ 2 g/L Sulfat sowie verschiedene Kationen.

Bei allen Beschichtungsprozessen sind Spülbäder nachgeschaltet, um die Werkstücke von Prozesslösungen zu befreien. Dabei gehen Inhaltsstoffen aus den Prozessbädern in die nachfolgenden Spülbäder über. Infolge der hohen Viskosität des Chromelektrolyten kommt es bei dieser Prozessstufe zu einem höheren Austrag (vgl. Abbildung 69). Eine weitere Ursache für die Verschleppung aus dem Prozessbad besteht in der Mitnahme von Schaum, dabei ist besonders die Tensid-Verschleppung von Bedeutung [1,307].

Tabelle 17: Hauptbestandteile des untersuchten Chromelektrolyten.

Analyt	Massenkonzentration [g/L]
Cu	0,4
Cr ^a	250
K	0,3
Na	0,1
Ni	0,8
Pb	0,1
Zn	1,2
Chromat ^b	400
Fluorid	0,6
Sulfat	2,2

^a Summe von Cr(III) und Cr(VI)
^b berechnet als CrO₃

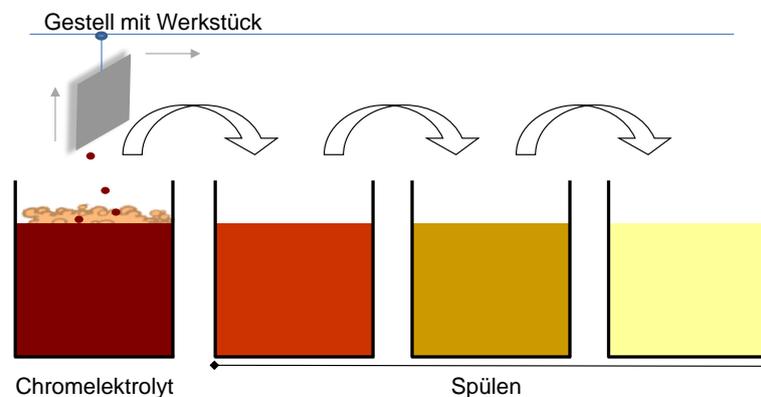


Abbildung 69: Schematische Spülenanordnung hinter dem Chromelektrolyten. Chromat-haltige Prozesswässer werden verschleppt und gelangen schließlich in die Abwasserbehandlung. (Die Färbung symbolisiert die Abnahme der Chromat-Konzentration.)

Die Standzeiten von Spülbädern orientieren sich bei der Firma Galvano Röhrig GmbH an den Material- und Qualitätsanforderungen. Die Spülbäder werden zur Minimierung des Frischwasserverbrauchs und zur Reduzierung des Abwasser- und Abfallaufkommens in der Abwasseraufbereitung so lange wie möglich im Produktionsprozess gehalten. Standspülen werden nicht kontinuierlich mit Frischwasser versorgt – die Gestelle werden nach der Verchromung eine gewisse Zeit über dem Becken angehoben, damit anhaftende Elektrolytlösung abtropfen kann und die Kreislaufspüle weniger belastet wird.

Die Standspülen werden bei Bedarf teilweise oder komplett erneuert. Der Inhalt wird der Abwasserbehandlung zugeführt. Das jeweils letzte Spülbad der Kaskaden wird im Kreislauf geführt und mit einem Kationenaustauscher gereinigt. Bei den Kaskadenspülen fließt das

saubere Wasser dem Werkstück entgegen – sodass die Spülen von der letzten zur ersten Spüle zunehmend verunreinigt werden. Prozesswässer werden gesammelt und in der Abwasserbehandlungsanlage chargenweise behandelt. Konzentrate werden gesammelt und extern entsorgt. Ein Stoffstromdiagramm der Firma Galvano Röhrig GmbH ist in Abbildung 91 (Seite 151) im Anhang gezeigt. Der Wasserverbrauch des gesamten Betriebes liegt in der Größenordnung von $11.000 \text{ m}^3/\text{a}$ [1,307].

5.8.2 Wasserkreislaufführung

Die Praxisversuche dienten der Untersuchung, inwieweit eine Chromatrückführung sinnvoll ist und ob durch eine verbesserte Wasserkreislaufführung nachfolgende Bäder, insbesondere die Disulfitbehandlung, zur Chromatreduktion eingespart werden können. Zur Spülwasserrückführung wurde die 1. Kaskadenspüle ausgewählt (siehe Schema in Abbildung 70). Hier ist die Chromat-Konzentration geringer als in der Standspüle, sodass Pumpen und Anionenaustauscher vor hohen korrosiv wirkendem Cr(VI)-Konzentrationen geschützt sind. Die Konzentration ist in der 1. Kaskadenspüle jedoch hoch genug, um eine wirtschaftliche Reinigung zu erzielen.

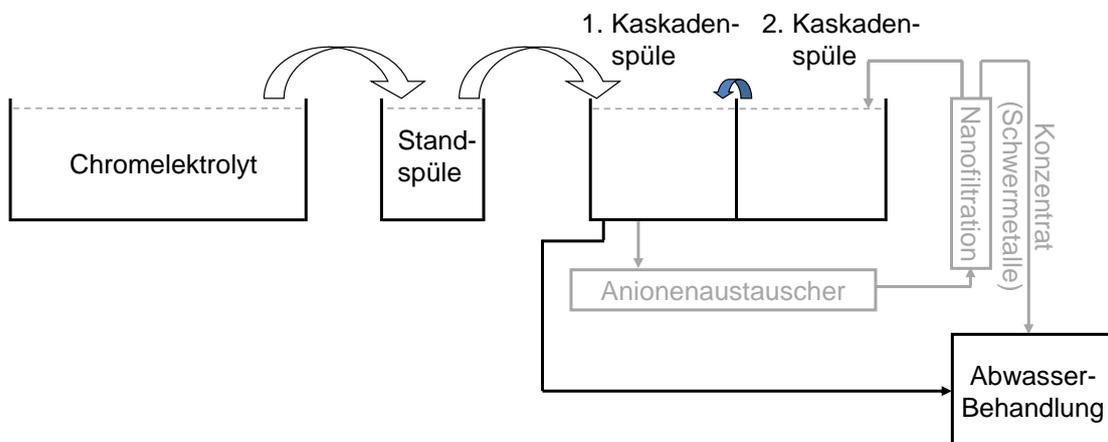


Abbildung 70: Schematische Darstellung der Handgalvanik-Prozessführung bei der Firma Galvano Röhrig GmbH (schwarz). Und grau eingezeichnet die Wasserrückführung, die im technischen Maßstab untersucht wurde.

Auch nach der Umstellung auf das nicht-fluorierte Tensid findet aus den Chromelektrolyten eine Verschleppung von Schaum in die nachfolgenden Spülen statt (vgl. Abbildung 69). Dadurch wird das Wasser der Spülen nun auch mit DOC (nicht-fluoriertes Tensid und dessen Abbauprodukte) angereichert. Da der Schaum des nicht-fluorierten Tensids weniger metastabil und die Oberflächenspannung weniger herabgesetzt ist als beim PFOS-Einsatz, ist der Effekt größer. Das Abtropfverhalten der Lösung verläuft weniger effektiv und der *Carry-Over* ist stärker ausgeprägt.

Um gereinigtes Wasser in die Spüle zurückführen zu können, muss es von Chromat, Sulfat und DOC weitestgehend befreit werden. Das Spülwasser muss eine hohe Qualität haben, damit eine optimale Reinigung erfolgt und die Qualität der Teile gewährleistet ist. Ein weiteres Ziel war auch PFOS zurückzuhalten, das in weitaus geringen Mengen in der Anlage vorhanden ist. Während des Untersuchungszeitraums hat sich herausgestellt, dass PFOS lange Zeit in Leitungen, Spülen, Bädern und an Gestellen des Galvanikbetriebes verbleibt und von der Anlage ständig emittiert wird, selbst wenn der Elektrolyt ausgewechselt und kein weiteres PFOS hinzugegeben wurde. Diese Beobachtung ist inzwischen auch von anderen Galvaniken bekannt. Mit dem Wechsel von PFOS auf ein nicht-fluoriertes Tensid muss noch eine Zeit lang mit PFOS-Emissionen gerechnet werden [1].

Im ersten Bad der Zweifachkaskadespüle wurde Wasser für den Ionenaustauscher entnommen. Im Batch-Verfahren wurden Spülwasser mit Anionenaustauschern aufbereitet und in einem zweiten Schritt diskontinuierlich das behandelte Wasser (Eluat) mit einer Nanofiltration weiter gereinigt (vgl. Abbildung 70). Während der Versuchsdauer wurde eine Chromgesamt-Konzentration von im Mittel 1,7 g/L festgestellt. Die Konzentration ändert sich in Abhängigkeit von der Gestellanzahl, die den Prozess durchlaufen, da der Wasserzulauf zur Spüle begrenzt ist (auf etwa 16 L/h). In Abbildung 71 sind die Ergebnisse der Versuche zur Reinigung des Wassers aus der ersten Spüle der Zweifachkaskade mittels Anionenaustauschers dargestellt.

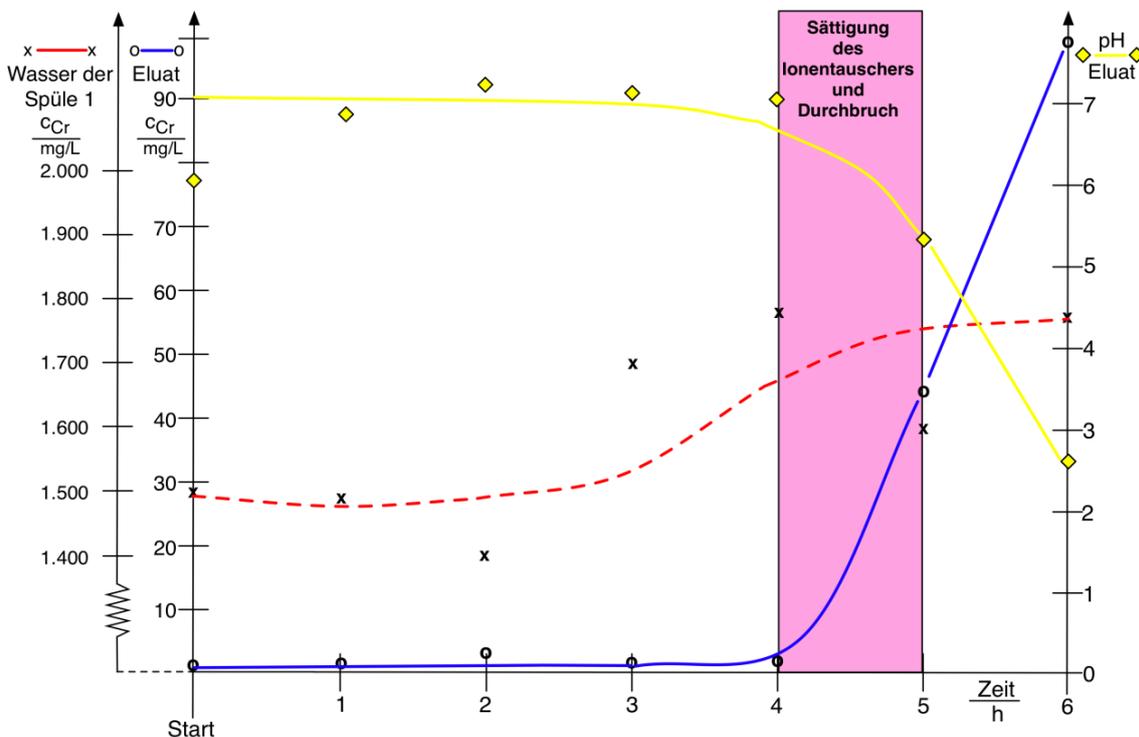


Abbildung 71: Darstellung der Chrom-Konzentration im Wasser der 1. Kaskadenspüle nach dem Chromelektrolyten (rote gestrichelte Kurve), im Eluat des Ionenaustauschers (blaue Kurve) und dem pH-Wert des Eluates (gelbe Kurve). Die Abbildung ist dem GALVAREC-Abschlussbericht entnommen [1].

Nach vier Stunden Durchlauf des Wassers aus der 1. Kaskadenspüle steigt die Chromat-Konzentration im Eluat an. Gleichzeitig sinkt der pH-Wert vom neutralen Bereich in das saure Milieu. Dies deutet darauf hin, dass Chromsäure bzw. Schwefelsäure mit zunehmender Konzentration durch den Ionenaustauscher bricht.

Bei einer durchschnittlichen Chrom-Konzentration in der 1. Kaskadenspüle von 1,7 g/L, ($\pm 3,1$ g CrO₃/L) ist der Ionenaustauscher bei einem Volumenfluss von 7,4 L/h mit 90,5 g Chromat und zusätzlich mit Sulfat und Abbauprodukten des verwendeten Netzmittels (Carboxylaten) beladen. Dies entspricht einer Adsorptionsrate von etwa 0,1 g Chromat pro 1 g Anionenaustauscher. Der pH-Wert eignet sich, um die Beladung des Ionenaustauschers zu verfolgen. Die Chromat-Konzentration im Eluat lässt sich auch über die Absorption bei 350 nm verfolgen. Die Regeneration des Ionenaustauschers erfolgte mit Natronlauge und die konzentrierte Lösung (Regenerat) wurde anschließend der Abwasserbehandlung zugeführt. Bei einem Folgeversuch war der Durchbruch nach ca. drei Stunden bei pH 8,9 festzustellen.

Die Chromat-Konzentration lag bis zum Durchbruch im Eluat konstant bei 2,0 bis 3,5 mg/L. Die Reinigungsleistung betrug demnach > 99,9 %. Wegen der im Wasser der 1. Kaskadenspüle noch vorhandenen Kupfer- und Nickelionen sollte als weiterer Reinigungsschritt ein Kationenaustauscher nachgeschaltet werden, der infolge der geringen Konzentration der Kupfer- und Nickelionen (3 bzw. 8 mg/L) eine lange Standzeit haben dürfte [1].

Bei einer Verschleppung aus der Standspüle von durchschnittlich 0,017 g Lösung pro cm² Werkstück und 2,5 m² beschichteter Teile pro Stunde sowie einer Chromat-Konzentration in der Standspüle von etwa 200 g/L erfolgt ein Eintrag von etwa 100 g Chromat pro Stunde bzw. etwa 0,5 L Wasser. Mit dem ermittelten Verhältnis von 0,1 g Chromat pro 1 g Anionenaustauscher und einer Standzeit von mindestens 16 Stunden (± 1 Arbeitstag mit 2 Schichten) müsste das Ionenaustauschervolumen 16 kg bzw. etwa 23 L ($\pm 16 \text{ h} \cdot 0,1 \text{ g Chromat} / 1 \text{ g Anionenaustauscher} \cdot 100 \text{ g Chromat} / \text{h}$) betragen [1].

Mit hintereinander geschalteten Kationenaustauschern und Anionenaustauschern können Spülwässer gereinigt und in den Chromelektrolyten zurückgeführt werden [431]. Die Kationenaustauscher können mit H₂SO₄ und die Anionenaustauscher mit NaOH regeneriert werden. Als Verunreinigung wird dabei jedoch u. a. Na⁺ dem Regenerat zugeführt. Möglicherweise kann das bei der Regeneration des Anionenaustauschers zugeführte Na⁺ mit einer Elektrodialyse abgetrennt werden (vgl. Abbildung 72) [337]. Da das Chromat bei Einsatz von Ionenaustauschern verdünnt wird, ist ein Verdampfer zur Aufkonzentrierung erforderlich [431]. Generell können auch nur Kationenaustauscher genutzt werden um Cr(III)- und Fe-Verunreinigungen aus Standspülen zu entfernen und das Wasser dem Elektrolyten zurückzuführen. Um eine oxidative Schädigung des Kationenaustauschers zu verhindern, darf dabei eine Chromtrioxid-Konzentration von 100 g/L nicht überschritten werden [432].

Ionenaustauscher können besonders im sauren Milieu von Cr(VI) oxidiert werden. Dies führt zu kurzen Standzeiten und einer Cr(III)-Anreicherung im Konzentrat. Nachteilig ist auch, dass Cr(III) beim hohen pH-Wert der Regeneration ausfällt [337,431].

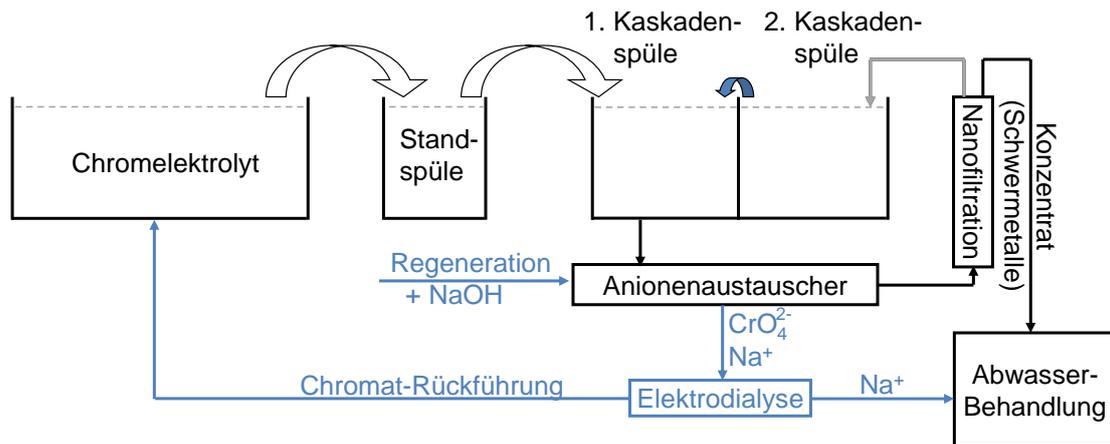


Abbildung 72: Darstellung eines erweiterten Verfahrens zum Wasserrecycling.

Das aufgereinigte Eluat hat eine Qualität, die erwarten lässt, dass die Anzahl der nachfolgenden Spülbäder verringert wird und dass ggf. das Disulfitbad zur Cr(VI)-Reduktion ganz entfallen kann. Um die im Eluat des Ionenaustauschers verbleibende Chromat-Anionen durch einen weiteren Reinigungsschritt zurückzuhalten, diente im Praxisversuch eine Nanofiltration auf Basis von Polysulfon- und Polyamidmembranen. Das gereinigte Filtrat sollte nach der Membranbehandlung zur Wiederverwendung im Prozesskreislauf zur Verfügung stehen.

Die Membranfiltration von Chromsäure enthaltendem Wasser setzt voraus, dass die Membranen, die Dichtungen, die Verklebungen sowie die Pumpen und Rohrleitungen der Membrananlage beständig sind gegenüber der starken oxidativen Wirkung der Chromsäure. Im Cross-Flow-Betrieb besteht die Möglichkeit, kontinuierlich einen Teil des Konzentrates auszuscheiden und damit eine zu hohe, die Membran schädigende Konzentration der Chromatlösung zu verhindern. Für ein Recycling des Chromates und eventuell des ebenfalls noch vorhandenen Tensids muss jedoch beachtet werden, dass eine zu niedrige Chromat-Konzentration im Konzentrat zu einer Verdünnung des Chromelektrolyten führt. Der Vorteil der Membranfiltration ist, dass das zurückgehaltene Konzentrat in seiner Zusammensetzung weitgehend der des Chromelektrolyten entspricht. Die Eingangskonzentration des behandelten Wassers lag bei 2,6 mg Cr/L (bzw. 5 mg CrO_3/L) bis maximal bei 5,7 mg Cr/L (bzw. 11 mg CrO_3/L). Im Filtrat lag die durchschnittliche Chrom-Konzentration bei 0,05 mg/L (bzw. 0,1 mg CrO_3/L), was einem Rückhalt von 98 % für Chromat entspricht.

Abbildung 73 stellt den zeitlichen Ablauf der Filtration dar. Keiner der Versuche führte zu einer höheren Rückhaltequote als 98 %. Der erwünschte vollständige Rückhalt konnte nicht erreicht werden (der Membranhersteller gibt eine Rückhalterate von 95 bis 97 % für Glukose an [433]). Die Chromat-Konzentration im Konzentrat entspricht nur 0,03 % der Chromat-Konzentration des Chromelektrolyten. Das Konzentrat muss für eine Verwendung im Chromelektrolyten im Anschluss an die Membranfiltration weiter aufkonzentriert werden, beispielsweise durch Verdampfung und Cr(III) kann durch anodische Oxidation in Cr(VI) überführt werden [325,337]. Durch die Chromatrückgewinnung würde auch die Abwasserbehandlung entlastet.

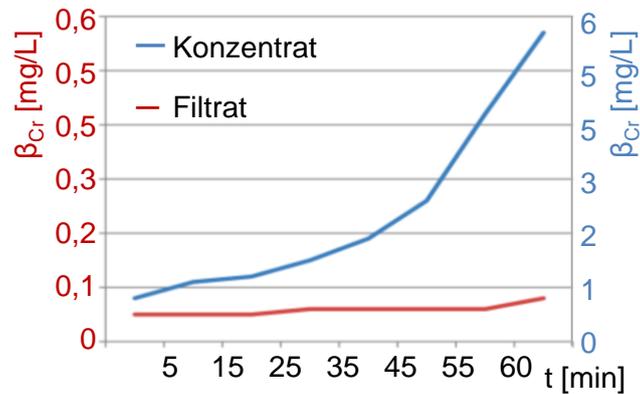


Abbildung 73: Nanofiltration des Wassers aus der Kreislaufspüle nach dem Chromelektrolyten; zeitlicher Verlauf der Konzentrationsänderung des Chromats im Konzentrat und im Filtrat. Die Abbildung ist dem GALVAREC-Abschlussbericht entnommen [1].

Das Permeat enthält noch geringe Mengen an Chromat (0,05 mg Cr/L) und liegt damit bei < 1 % der in der Spüle gemessenen Konzentration von 13 mg Cr/L. Im auf die Kreislaufspüle folgenden Disulfitbad kann die Konzentration an Disulfit gesenkt werden, was in den nachfolgenden Kaskadenspülen ebenfalls zu einer Einsparung von Wasser führen müsste. Dies konnte im Rahmen der Arbeit nicht mehr untersucht werden [1].

Mit einer Rückgewinnung der Chromsäure und Wasser wird eine verbesserte Wirtschaftlichkeit erwartet [1]. Ob die dargestellte und aufwendige Hybridtechnik im Hinblick auf die CrO_3 -Anreicherung und DOC-Abtrennung wirtschaftlich betrieben werden kann, muss jedoch noch unter Beweis gestellt werden.

6 Fazit

Aufgrund der geschilderten PBT-Eigenschaften von PFOS wird der Einsatz von perfluorierten Tensiden im Bereich der galvanischen Verchromung inzwischen kritisch betrachtet und Möglichkeiten zur Emissionsreduzierung werden mit großem Interesse vorangetrieben. Als mögliche Konzepte zur Reduzierung der PFOS-Emissionen sind verschiedene Praktiken denkbar:

Eine Option ist der fortgeführte Einsatz von PFOS, bei dem durch eine prozessnahe Anordnung von Adsorptionstechniken perfluorierte Verbindungen zurückgehalten werden. PFOS könnte so ggf. auch zurückgeführt werden. Eine PFOS-Abtrennung für das Recycling ist aber gegenwärtig technisch nicht erprobt.

Bei der ökologisch-ökonomischen Betrachtung muss auch der Aufwand für diese Kreislaufschließung berücksichtigt werden. Dazu gehören der Ressourcenverbrauch bei der Herstellung der Ionenaustauscher und deren relativ hohe Kosten. Dies setzt eine möglichst lange Nutzung der Sorbenzien voraus, um einen positiven Effekt zu erzielen. Voraussetzung für das Verfahren ist, dass die Adsorption zuverlässig funktioniert und für unvorhergesehene Freisetzung ausreichend Vorsorge getroffen ist.

Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von 6:2 FTS (6:2 Fluortelomersulfonat). Diese Substanz unterliegt keiner gesetzlichen Beschränkung und die funktionale Eignung ist mit der von PFOS vergleichbar. Der Aufbau dieser Verbindung ist jedoch ähnlich zu PFOS, was auch ein vergleichbares Verhalten in der Umwelt vermuten lässt. Eine eindeutige Einschätzung der Umwelteigenschaften von 6:2 FTS ist mit der beschränkten Datenlage derzeit jedoch nicht möglich. Aufgrund der aktuellen Beobachtungen, die einen Anstieg der Konzentration von 6:2 FTS in der Umwelt nahelegen, ist davon auszugehen, dass es zukünftig zunehmend kritisch von den Behörden bewertet wird. Im technischen Prozess wird zudem eine größere Stoffmenge als von PFOS benötigt. 6:2 FTS kann ebenso wie PFOS mit Sorptionstechniken zurückgehalten werden.

Eine weitere Alternative ist der Einsatz eines Fluor-freien Ersatzmittels. Die Verwendung dieser Tenside ist nach derzeitiger Kenntnis nicht in allen Anwendungsfällen geeignet. Das in dieser Arbeit untersuchte Oleylaminethoxylat ist biologisch abbaubar [357], so ist wahrscheinlich, dass sich der Stoff in der Umwelt nicht persistent verhält. Da das Tensid auch im Prozess abgebaut wird, ist die zudosierte Tensidmenge beträchtlich höher als beim PFOS-Einsatz. Auch reichern sich Abbauprodukte im Bad an, die den Prozess beeinträchtigen können. Außerdem gibt es Hinweise, dass die Einsatzzeit der Bleianoden im Verchromungsbad reduziert wird. Der erhöhte Bleibedarf hat Auswirkungen auf die Umwelt und beeinflusst die Kosten der Verchromung.

Diskussionen bezüglich der Wirtschaftlichkeit beim Einsatz von nicht-fluorierten Substanzen werden derzeit in der galvanischen Industrie geführt und sind nicht abgeschlossen. Aus

ökonomischer Sicht stellt sich die Frage, was höhere Kosten verursacht: Der Erwerb und Rückhalt von PFOS mit dem Betrieb der umfangreichen Vorrichtungen, die benötigt werden und die anschließende Entsorgung der gebrauchten, PFOS-haltigen Cr(VI)-Bäder auf der einen Seite oder die Kosten für die kontinuierliche Nachdosierung des Oleylaminethoxylates, den Ersatz der Bleianoden und die häufigere Entsorgung des Schlammes auf der anderen Seite.

Aus Sicht der Umwelt sollte folgende Frage zur Diskussion gestellt werden: Ist der Einsatz einer persistenten, bioakkumulativen und toxischen Substanz wie PFOS gegenüber dem vermehrten Einsatz von Blei der Vorzug zu geben? Hier sollte eine vergleichende ökologisch-ökonomische Betrachtung vorgenommen werden.

7 Versuchsdurchführung und verwendete Utensilien

7.1 Allgemeine Vorgehensweisen, Utensilien und Software

Reinstwasser wurde mit dem Wasseraufbereitungssystem TKA GenPure der Firma TKA GmbH (Niederelbert) aufbereitet.

Die Bestimmung von pH-Werten wurde mit einem pH100 (VWR International GmbH, Darmstadt) durchgeführt.

Die Funktion der Laborwaagen BP 221S und TE214S (jeweils Sartorius, Göttingen) wurde vor Messungen kontrolliert. Dazu wurden die geeichten Gewichte M1 (1 g bis 100 g, Firma Kern & Sohn GmbH, Balingen) verwendet. Darüber hinaus wurde die Feinwaage M2P (Sartorius, Göttingen) verwendet.

Elemente wurden via ICP-OES (720-ES, Varian Inc., Darmstadt) in Anlehnung an DIN EN ISO 11885 bestimmt [434]. Zur Quantifizierung wurde als interner Standard Yttrium (YCl_3 , 99,99 %, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim) sowie eine Mehrelementstandardlösung (IV, CertiPUR, Merck KGaA, Darmstadt) verwendet. Vom Chemischen Laboratorium Dr. R. Füllung⁵⁰ (Remscheid) wurden die im Text gekennzeichneten Analysen durchgeführt, Chromat wurde dort durch Titration mit Ammoniumeisen(II)-sulfat, Fluorid mit ionenselektiver Elektrode und der DOC von Chromelektrolyten nach DIN EN 1484 bestimmt [409].

Neben üblichen Glasgeräten häufig wurden 15- und 50-mL-PP-Schraubröhren (Sarstedt AG & Co KG, Nümbrecht) benutzt.

Verwendete Software

- Microsoft Office Professional Plus 2010, der Formatvorlage des vorliegenden Dokuments liegt eine Ausarbeitung von WOLF zugrunde [435]
- Sigmaplot 8.0, SPSS Inc.
- Citavi 4.2 Pro und Citavi 3.3.0 Pro, Swiss Academic Software GmbH
- CD/ChemSketch 12.01, Advanced Chemistry Development Inc.
- MassLynx 4.0, Micromass Ltd.
- IC Net 2.3, Metrodata, Metrohm AG
- ICP Expert II 1.1.2 sowie MS Workstation 6.9.2, Varian Inc.
- LECO[®] ChromaTOF[™] 3.32; LECO[®] Instrumente GmbH

⁵⁰ akkreditiertes Prüflabor nach DIN EN ISO/IEC 17025:2005

7.2 Strukturaufklärung

7.2.1 PFOS-Ersatz tensid

Untersuchte Oleylaminethoxylat-Formulierung

Als Tensid kam Oleylaminethoxylat zum Einsatz, die Formulierung wird im Handel als Netzmittel für Glanzchromelektrolyte angeboten (Antifog CR, CHEMISOL GmbH & Co. KG, Marienheide). Diese Formulierung wird in diesem Dokument auch als ‚*Handelsware*‘ bezeichnet.

Kennzahlen der Oleylaminethoxylat-Formulierung

Die Trockenmasse der Formulierung liegt bei 20 % (m/m), zu deren Bestimmung wurden 29,2 g der Formulierung in 38 mL Methanol (*Gradient Grade* für HPLC, VWR International GmbH, Darmstadt) gelöst. Methanol wurde zugegeben, um ein Schäumen zu verhindern, innerhalb von 16 h wurde das Lösungsmittel (Wasser und Methanol) am Rotationsverdampfer bei 150 mbar entfernt. Zur Bestimmung der Hydroxylzahl wurde die trockene Substanz untersucht. Da bei der Rücktitration auch Carboxylverbindungen erfasst werden, wurde zunächst die Säure-Zahl nach DIN EN ISO 2114 bestimmt und bei der Berechnung der Hydroxylzahl berücksichtigt [365,366]. Bei den Bestimmungen wurden nur *analytical grade* Reagenzien eingesetzt. Für Hydroxylzahl wurden insbesondere Kaliumhydroxid (*p. a.*, Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe), 4-*N*-Dimethylaminopyridin und *N*-Methylpyrrolidon (jeweils $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim) eingesetzt. Die Elementaranalyse wurde mit einem vario EL (Elementar, Hanau) durchgeführt.

Infrarotspektroskopie der Oleylaminethoxylat-Formulierung

Die Formulierung wurde beim Chemischen Laboratorium Dr. R. Füllung (Remscheid) auf einer Silicium-Einkristallscheibe eines Tensor 27 (Bruker Corporation, Billerica, USA) aufgetragen, das Lösungsmittel bei 50 °C verdampft und mit einem Fön getrocknet. Der verbleibende Film wurde vermessen, durch die Addition von acht Spektren wurde eine Auflösung von 32 cm^{-1} für den Wellenzahlbereich von 4.000 bis 400 cm^{-1} erreicht [364].

Bompenaufschluss von der Oleylaminethoxylat-Formulierung

Der Aufschluss wurde in einem Aufschlussystem der Firma IKA-Werke GmbH & Co. KG (Staufen) beim Chemischen Laboratorium Dr. R. Füllung (Remscheid) durchgeführt [364].

Aufschluss mit Bromwasserstoff von der Oleylaminethoxylat-Formulierung

Diese Untersuchung wurde ebenfalls beim Chemischen Laboratorium Dr. R. Füllung (Remscheid) durchgeführt. Ein Aliquot der Probe wurde mit in Essigsäure gelöstem Bromwasserstoff versetzt und 3 Stunden bei 145 °C temperiert. Nach dem Abkühlen wurden die Analyten aus der Lösung mit Cyclohexan extrahiert und der Auszug gaschromatographisch untersucht [364].

GC-Bedingungen

Gaschromatograph:	Agilent 6890
Säule:	J&W DB-5HT, 30 m, Ø 0,32 mm, 0,1 µm Film
Injektortemperatur:	330 °C
Split:	20:1
Temperaturprogramm:	80 °C, 2 min halten, 8 °C/min bis 360 °C, 5 min halten
Trägergas:	Wasserstoff
Detektor:	Quadrupol, 250 °C, Scan: 50 bis 650 m/z

Massenspektrometrische Untersuchung der Oleylaminethoxylat-Formulierung

Die Formulierung wurde via ESI-MS (Micromass Q-ToF Ultima API, Waters Corporation, Milford, USA) analysiert. Bei der Flow-Injection wurde ein Fluss von 10 µL/min mit einer Konzentration von 0,028 mmol/L Tensid in Methanol:H₂O 4:1 (V/V, Methanol: *Gradient Grade* für HPLC, VWR International GmbH, Darmstadt) in die Quelle eingebracht (ESI+, W-Modus). Die MS-Parameter wurden auf die erhaltenen Spektren abgestimmt (*tuning*), sodass der Zusatz von weiteren Reagenzien nicht erforderlich war. Der Messbereich des Massenspektrometers lag bei 100 bis 1.100 Da, die *Capillary Voltage* bei 2,8 kV, die *MCP-Voltage* bei 2,1 kV, die *Source Temperatur* lag bei 150 °C und die *Desolvation Temperatur* bei 180 °C.

Zweidimensionale Flüssigchromatographie

Für die in Abbildung 10 (Seite 54) dargestellte zweidimensionale *off-line* Flüssigchromatographie wurden 20 µL einer 0,28 mmol/L Hexanlösung der Handelsware injiziert. In der ersten Dimension wurde eine Diol-Phase (LiChrospher® 100 DIOL, 5 µm, 250 mm x 4,0 mm, Merck KGaA, Darmstadt) verwendet. Als Eluentensystem kam Hexan (HPLC *grade*, Fisher Scientific, Loughborough) mit 25 mmol/L Triethylamin (≥ 99 %, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim) und 2-Propanol (HPLC, Biosolve b.v., Valkenswaard), dem ebenfalls 25 mmol/L Triethylamin zugesetzt war zum Einsatz. Das Gradientenprogramm war linear, das Hexan-2-Propanol-Verhältnis wurde in 65 min von 90/10 auf 40/60 verringert und der Säulenofen hatte eine Temperatur von 40 °C. Der Fluss betrug 0,70 mL/min. In der Zeit von $t_R = 7,5$ min bis 27,5 min wurde fraktioniert. Die erste Fraktion war von 7,5 bis 10,0 min (1,75 mL), von $t_R = 10,0$ bis $t_R = 25,0$ min wurden Fraktionen in 30 s (0,35 mL) Intervallen genommen. Die letzte Fraktion war von $t_R = 25,0$ bis 27,5 min (1,75 mL). Im Anschluss wurden die 30-s-Fraktionen und 0,35 mL der 2,5-min-Fraktionen in 0,5-mL-Vials in einer Vakuum-Zentrifuge (RC 10-22, Jouan S.A., Saint-Herblain) innerhalb von zweimal 2 h bei 50 °C und während zwischenzeitlichem Belüften vom Lösungsmittel und Triethanolamin befreit. Der Rückstand wurde in 60 µL Methanol:H₂O 4:1 (Methanol: *Gradient Grade* für HPLC, VWR International GmbH, Darmstadt) aufgenommen. Daraus resultiert eine Anreicherung von $F = 6$. Von der Lösung wurden 10 µL für die Trennung an der RP-Phase (Wasser-Methanol-Gradient mit CH₃COONH₄-Zusatz) injiziert. Die Gradientenzusammensetzung ist in Tabelle 20 (Seite 129) genannt. Abweichend davon wurde eine andere stationäre Phase (PerfectSil® Target ODS-3 HD, 5 µm, 100 mm x 4,6 mm, MZ-Analysentechnik GmbH, Mainz) eingesetzt. Der Fluss von 0,35 mL/min

bei dieser Trennung wurde mithilfe eines T-Stücks geteilt, sodass 0,05 mL/min in die ESI-Quelle gelangten.

Bei der in Abbildung 11 (Seite 55) gezeigten Trennung wurde das Gradientenprogramm der ersten Dimension bei gleichen Startbedingungen bis zu einem Hexan-2-Propanol-Verhältnis von 20/80 und mit einem Fluss von 0,35 mL/min bis 140 min gefahren. Die relevanten Fraktionen waren 60 s lang. Die erste Fraktion war von 10,0 bis 15,0 min, von $t_R = 15,0$ bis $t_R = 45,0$ min wurden Fraktionen in 60 s (0,35 mL) Intervallen genommen. Die letzten Fraktionen waren von $t_R = 45,0$ bis 50,0 und 50,0 bis 55,0 min.

Die massenspektrometrische Untersuchung bei der zweidimensionalen LC wurde wie im vorhergehenden Absatz mit dem ESI-MS der Firma Waters Corporation durchgeführt, abweichend lag die *MCP-Voltage* bei 2,3 kV.

Die zweidimensionalen Darstellungen in Abbildung 10 (Seite 54) und Abbildung 11 (Seite 55) erfolgte mit einer an der Bergischen Universität Wuppertal von R. N. MÖNNIKES programmierten Software (LCxLC-MS_3_5_1).

7.2.2 Synthese einer Modellverbindung mit definierter Zusammensetzung

Synthese der Modellverbindung

Ein Oleylamin in technischer Qualität (~ 70 %, Rofamin OD 80, Cognis GmbH) wurde aufgereinigt. Bei 8 °C bildet sich in der flüssigen Ausgangssubstanz ein Niederschlag, der einen großen Teil der gesättigten Amine enthält. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das gelbliche Filtrat im Vakuum destilliert. Das Produkt ist farblos und besteht weitestgehend aus Oleylamin. Die Synthese der Modellverbindung kann ausgehend vom Amin durch direkte Alkylierung mit 2-[2-(2-Chloroethoxy)ethoxy]ethanol (96 %, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim) erfolgen (vgl. Abbildung 13 auf Seite 56). Zur Darstellung wurden 3,2 g gemörsertes Natriumcarbonat (*p. a.*, Merck KGaA, Darmstadt) vorgelegt. Unter Argon-Schutzatmosphäre wurden 4,5 g (26,6 mmol) 2-[2-(2-Chloroethoxy)ethoxy]ethanol und das aufgearbeitete Oleylamin (2,89 g, 12 mmol) über ein Septum in die Apparatur gegeben und bei 120 °C für sechs Stunden unter Rühren zur Reaktion gebracht [436,437]. Die Reaktionsprodukte wurden anschließend in 5 mL *iso*-Octan (LiChrosolv, Merck KGaA, Darmstadt) aufgenommen und der Rückstand aus NaCl, NaHCO₃ und Na₂CO₃ abfiltriert [373,438]. Der Überschuss von 2-[2-(2-Chloroethoxy)ethoxy]ethanol und das Lösungsmittel wurden im Vakuum bei 80 °C vollständig abdestilliert. Es wird ein farbloses Produkt erhalten (4,3 g, Ausbeute 68 %).

Charakterisierung der Modellverbindung

Das Produkt wurde unter anderem mit Präzisionsmassenbestimmung via Flow-Injection und nach chromatographischer Trennung sowie mit Elementaranalyse (vgl. Tabelle 18) charakterisiert (siehe Kapitel 5.2.1).

	Elementzusammensetzung [%] m/m		Tabelle 18: Elementaranalyse des synthetisierten <i>N,N</i> -Di(trioxyethylen)-octadec-9-enamins.
	berechnet	gemessen (synthetisiertes Produkt)	
Kohlenstoff	67,75	66,11 ± 0,014	
Wasserstoff	11,56	11,49 ± 0,261	
Stickstoff	2,63	2,65 ± 0,012	
Sauerstoff	18,05	nicht bestimmt	

Bei der LC-Trennung wurde als stationäre Phase eine RP 18 (MultoHigh® 100, 5 µm, 125 mm x 2,0 mm, CS-Chromatographie Service GmbH, Langerwehe) verwendet. Während des Chromatographielaufs hatte der Säulenofen eine Temperatur von 40 °C. Die verwendete Gradientenprogramme sind in Tabelle 19 und Tabelle 20 angegeben. Bei der Massenspektrometrie (ESI+, W-Modus, Micromass Q-ToF Ultima API, Waters Corporation, Milford, USA) lag der Messbereich bei 100 bis 1.100 Da, die *Capillary Voltage* bei 2,8 kV, die *MCP-Voltage* bei 2,3 kV, die *Source Temperatur* lag bei 120 °C und die *Desolvation Temperatur* bei 180 °C.

Tabelle 19: Wasser/Methanol-Gradient mit je 0,5 % (V/V) Ameisensäure (≥ 98 %, p. a. Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim), Fluss: 0,30 mL/min.

Zeit [min]	Wasser-Anteil [%]	Methanol-Anteil [%]
0,0	50	50
1,0	50	50
20,0	5	95
24,0	5	95
26,0	50	50
30,0	50	50

Tabelle 20: Wasser/Methanol-Gradient mit je 10 mmol/L Ammoniumacetat (p. a., Merck KGaA, Darmstadt), Fluss: 0,35 mL/min.

Zeit [min]	Wasser-Anteil [%]	Methanol-Anteil [%]
0,0	50	50
1,0	45	55
20,0	10	90
24,0	10	90
26,0	50	50
30,0	50	50

7.3 Qualitative und quantitative Bestimmung von Abbauprodukten

7.3.1 Abbau der Modellverbindung und der Handelsware

Abbau der Modellverbindung

Tabelle 21 zeigt die Konzentrationsverhältnisse bei der Oxidation von OleylaminEO₆ mit Dichromat im Laborabbauexperiment. Die Reaktion wurde innerhalb von zwei Stunden bei 148 °C im Mikrowellenreaktor (ETHOS plus 2, MLS GmbH, Leutkirch) durchgeführt. Danach

wurden 4 mL der Reaktionslösungen mit 5 mL Dichlormethan (HPLC, VWR International GmbH, Darmstadt) extrahiert und davon 2 mL eingengt. Der Rückstand wurde in 2 mL Methanol/Wasser 4:1 aufgenommen und massenspektrometrisch untersucht. Die Massenspektren wurden via Flow-Injection aufgenommen, in Abhängigkeit der Signalintensität wurden die Proben verdünnt, die in Tabelle 21 angegebenen Signalintensitäten sind mit dem jeweiligen Verdünnungsfaktor korrigiert. Die MS-Parameter waren identisch mit den in Kapitel 7.2.1 angegebenen Werten.

In Tabelle 22 sind Angaben zur Ermittlung der Daten von Tabelle 10 (Seite 65) wiedergegeben.

Tabelle 21: Konzentrationsverhältnisse bei der Oxidation von OleylaminEO₆ mit Dichromat im Laborabbauexperiment. Die Konzentration der Schwefelsäure lag jeweils bei 0,18 mol/L und die vom OleylaminEO₆ bei 1,0 mmol/L.

		<i>BW^a Kontrolle</i>		<i>Probenmaterial</i>				
<i>Stoffmengenverhältnis</i>		-	-	2:1	1:2	1:5	1:10	1:20
<i>OleylaminEO₆/</i>								
<i>Dichromat</i>								
<i>C_{Dichromat} [mmol/L]</i>		-	-	0,5	1,9	4,8	9,6	19,3

<i>Analyt-Bezeichnung</i>	<i>m/z</i>		<i>Signalintensität (jeweils die Summe von 20 Spektren)</i>					
C _{18:1} EO ₃	400,4	-	151.840	13.054	9.140	1.100	458	-
C _{18:1} EO ₅	488,4	-	5.290	23.176	15.123	2.493	605	-
C _{18:1} EO ₄ +28+H ₂ O	490,4	-	-	2.911	2.023	4.951	1.274	564
C _{18:1} EO ₅ +H ₂ O	506,4	-	128.700	36.292	11.991	675	381	409
C _{18:1} EO ₅ +14+H ₂ O	520,4	-	240	4.190	13.778	6.072	195	184
C _{18:1} EO ₆	532,5	91	926.020	59.782	17.419	18.079	1.322	73
C _{18:1} EO ₅ +28+H ₂ O	534,4	-	71.057	8.144	4.585	14.598	2.345	907
C _{18:1} EO ₆ +14	546,4	56	2.200	15.779	28.123	3.441	427	-
C _{18:1} EO ₆ +28	560,4	-	470	1.363	13.549	13.665	231	-
C _{18:1} EO ₆ +14+H ₂ O	564,4	5	290	4.223	8.106	7.718	-	13
C _{18:1} EO ₆ +28+H ₂ O	578,4	-	200	309	3.838	8.487	248	-

^a Reagenzien-Blindwert (ohne Zusatz von OleylaminEO₆)

Tabelle 22: Hinweise zur Auswertung von Massenspektren zu den in Tabelle 10 (Seite 65) gezeigten m/z-Verhältnissen.

t_R [min]	Auswertung von Massenspektren
6,6	25 Spektren aus dem Peak summiert, aufgeführt sind Signale > 99 counts im Massenbereich von 300 bis 800 Da
9,2	110 Spektren aus dem Peak summiert, aufgeführt sind Signale > 341 counts im Massenbereich von 300 bis 800 Da
13,9	30 Spektren aus dem Peak summiert, aufgeführt sind Signale > 196 counts im Massenbereich von 300 bis 800 Da
15,3	50 Spektren aus dem Peak summiert, aufgeführt sind Signale > 675 counts im Massenbereich von 300 bis 800 Da
16,7	27 Spektren aus dem Peak summiert, aufgeführt sind Signale > 30 counts im Massenbereich von 300 bis 800 Da

Es wurden 10 mL einer 2 mmol/L OleylaminEO₆ Lösung in der Mikrowelle mit Dichromat ($c = 4$ mmol/L) und Schwefelsäure ($c = 0,18$ mmol/L) innerhalb von 2 h bei 150 °C abgebaut. Die Chromat-Konzentration wurde variiert, um unterschiedliche Abbaugrade zu erzielen. Die Analyten wurden danach aus der Cr(III)-Schwefelsäurematrix mit Dichlormethan (HPLC, VWR International GmbH, Darmstadt) extrahiert, das Lösungsmittel wurde im Stickstoffstrom bei 40 °C abgetrennt und der Rückstand in 10 mL Methanol:H₂O 4:1 (V/V, Methanol: *Gradient Grade* für HPLC, VWR International GmbH, Darmstadt) aufgenommen.

Abbau der Handelsware

Für den Nachweis von Carbonsäuren aus der abgebauten Handelsware (1,4 mmol/L) wurde Chromschwefelsäure ($c_{\text{Schwefelsäure}} = 0,18$ mol/L, $c_{\text{Dichromat}} = 10$ bzw. 30 mmol/L) mikrowellenunterstützt (40 min bei 150 °C) oxidiert und 4 mL der wässrigen Phase mit 1 mL Dichlormethan (HPLC, VWR International GmbH, Darmstadt) extrahiert. Die in Abbildung 25 gezeigten GC-EI-MS-Aufnahmen wurden unter den folgend aufgeführten Bedingungen aufgenommen.

GC-Bedingungen

Gaschromatograph: CP-3800, Varian Inc., Darmstadt
 Säule: Varian VF-5ms, 25 m, Ø 0,25 mm, 0,25 µm Film
 Injektionsvolumen: 1 µL
 Injektortemperatur: 300 °C
 Split: 10:1
 Temperaturprogramm: 60 °C, 6 °C/min bis 280 °C, 25 min halten
 Trägergas: Helium
 Detektor: Triple-Quadrupol (320-MS, Varian Inc., Darmstadt, Scan: 50 bis 283 m/z)

Bei Abbauprobungen im Mikrowellenreaktor wurden stets die Konzentration des zugesetzten Netzmittels, die Konzentration der Schwefelsäure und das eingesetzte Volumen konstant gehalten. Die Cr(VI)-Konzentration wurde variiert. Die Temperatur im Mikrowellenreaktor lag für 2 h bei 148 °C, die Aufheizphase betrug 10 Min. Die Konzentration der Schwefelsäure-Stammlösung betrug 1,8 mol/L ($\geq 95\%$, Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe), die Konzentration der $K_2Cr_2O_7$ -Stammlösung (aus *p. a.* Salz, Merck KGaA, Darmstadt) betrug 200 mmol/L und die Tensidlösung (Handelsware und Modellverbindung) hatte eine Konzentration von 10 mmol/L. Tabelle 23 zeigt eine typische Zusammensetzung von abgebauten Proben.

Tabelle 23: Bedingungen beim Abbau des Handelsware und der Modellverbindung im Mikrowellenreaktor.

$c_{\text{Dichromat}}$ [mmol/L]	<i>BW</i>	0	5	10	20	30	40	80
<i>Mikrowellenbedingung: 120 min, 148 °C</i>								
$c_{\text{Schwefelsäure}}$ [mol/L]	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
c_{Tensid} [mmol/L]	-	6	6	6	6	6	6	6
Gesamtvolumen [mL]	30	30	30	30	30	30	30	30

Abbauprobungen wurden so durchgeführt, dass jeweils 10 mL synthetischer Chromelektrolyt in der Mikrowelle für 120 min bei 148 °C behandelt werden. Jede Probe enthält $c = 0,18$ mol/L H_2SO_4 und $c = 6$ mmol/L des Handelsproduktes Oleylaminethoxylat bzw. *N,N*-Di(trioxyethylene)octadec-9-enamine, variiert wurde die Dichromat-Konzentration (0, 10, 20, 50, 90, 120, 140 und 160 mmol/L). Die Schaumhöhe wurde durch schütteln (15 s) der generierten Proben in 15-mL-PE-Vials (SARSTEDT AG & Co., Nümbrecht) ermittelt und die Oberflächenspannung mit der Ringmethode (nach *du Noüy* mit dem Tensiometer Sigma 703D, KSV INSTRUMENTS LTD, Helsinki) gemessen. Der TOC wurde mit einem Schnelltest (LCK381, HACH LANGE GmbH, Berlin) aus den abgebauten Proben gemessen. Zur CO_2 -Bestimmung wurden Küvetten des gleichen TOC-Schnelltestes modifiziert (vgl. Kapitel 5.3.3).

Detektion von Abbauprodukten mit Ionenchromatographie (Leitfähigkeitsdetektor)

Zur Vermessung von realen Proben via Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektor (819 IC mit Suppressor, Metrohm, Herisau, Schweiz) wurden reale Proben 1:4.000 mit Reinstwasser verdünnt, das Injektionsvolumen lag bei 1,0 μ L. Als Eluent wurde H_2O :Acetonitril (HPLC *Gradient Grade*, Fisher Scientific GmbH, Schwerte) 95:5 (V/V) mit 3,2 mmol/L Na_2CO_3 (wasserfrei, *p. a.*, Merck KGaA, Darmstadt) und 1,0 mmol/L $NaHCO_3$ (*p. a.*, Merck KGaA, Darmstadt) bei einem Fluss von 0,70 mL/min und einer Temperatur von 40 °C verwendet. Als stationäre Phase wurde eine Metrosep A Supp 5-150 mit 5,0 μ m, 150 x 4,0 mm (Metrohm, Herisau, Schweiz) eingesetzt. Bei dieser Messung wurde Cr(VI) nicht reduziert.

Probenvorbereitung und Identifizierung von Abbauprodukten (IC-MS)

Bei der Ionenchromatographie wurde ein System von Metrohm (850 Professional IC mit Extension module 872, Herisau, Schweiz) verwendet, das Injektionsvolumen war 20 µL, als Säule wurde eine Metrosep A Supp 5 (250 mm x 4,0 mm) verwendet. Der Eluenten enthielt 3,2 mmol/L Na₂CO₃ (wasserfrei, *p. a.*, Merck KGaA, Darmstadt) und 1,0 mmol/L NaHCO₃ (*p. a.*, Merck KGaA, Darmstadt). Der Fluss lag bei 0,70 mL/min und die Temperatur bei 30 °C. Während der Messungen wurden ein Leitfähigkeits- und ein MS-Chromatogramm aufgenommen. Für die Aufnahme der Massenspektren wurde der Fluss gesplittet und die Analyten mit einem Quadrupol (6140, Agilent Technologies, Böblingen) im Messbereich von 19 bis 250 m/z detektiert. Die *drying gas* Temperatur lag bei 350 °C und einem Fluss von 13 L/min. Die Kapillarspannung lag bei 4,5 kV. Die Messungen wurden bei der Firma Siemens AG und die Probenvorbereitung an der Bergischen Universität Wuppertal durchgeführt.

Die Probenvorbereitung wurde in verschiedenen Experimenten optimiert. In Tabelle 24 ist exemplarisch die Variation der zugeführten Hydrazin-Stoffmenge dargestellt, die zur ausreichenden Reduktion von Cr(VI) führt. In Folgeversuchen hat sich herausgestellt, dass der Zusatz von 0,5 mL Hydrazin zur Cr(VI)-Reduktion ausreicht und die Lagerstabilität der Proben gewährleistet ist.

Tabelle 24: Bedingungen bei der Chrom- und Sulfat-Abtrennung für IC-Messung. Das Material wurde mit einem 0,45-µm-Filter filtriert (Multoclear[®]-13, CS-Chromatographie Service GmbH, Langerwehe).

	<i>Experiment</i>	<i>Experiment a</i>	<i>Experiment b</i>
Probe [mL]	5	5	5
Hydrazin [mL]	0,25	0,75	1
Zusatz Wasser [mL]	5	5	5
Zusatz Ba(OH) ₂ [mg]	705	705	705
Cr(VI)-Reduktion	unzureichend	ausreichend	ausreichend

In Tabelle 25 ist dargestellt, wie bei der SPE-Behandlung vorgegangen wurde um höhermolekulare Tenside aus dem Untersuchungsmaterial abzutrennen. Bei diesem Vorgehen wurden jedoch auch Analyten zurückgehalten, woraufhin dieses Vorgehen nicht weiter verfolgt wurde.

Tabelle 25: Optimierungsversuche zur Matrix-Abtrennung vor der IC-Messung. Das Material wurde mit einem 0,45- μm -Filter filtriert (Multoclear[®]-13, CS-Chromatographie Service GmbH, Langerwehe).

	Standard- Probenvorbereitung	SPE	Reagenzien-BW
Verdünnungsfaktor	2,2	11	6
Probe [mL]	5	5	-
Hydrazin [mL]	1	1	-
Zusatz Wasser [mL]	5	5	10
Zusatz Ba(OH) ₂ [mg]	705	705	-
SPE ^a	-	2 mL Probe, mit 10 mL Reinstwasser eluiert	mit 10 mL Reinstwasser eluiert

^a LiChrolut[®] RP-18, 500 mg, (Merck KGaA, Darmstadt)

Für die IC-MS-Identifizierung wurden die Chromelektrolyten reduziert und 1:10 verdünnt. 4 mL der verdünnten Lösung wurden mit 0,5 mL Hydrazin (60-%ige N₂H₄ • H₂O Lösung, Reagent Grade, 98 %, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim) innerhalb von 1 h reduziert und mit 5 mL H₂O und 700 mg Ba(OH)₂ • 8 H₂O (p. a., Merck KGaA, Darmstadt) versetzt. Die Probe wird 10 min

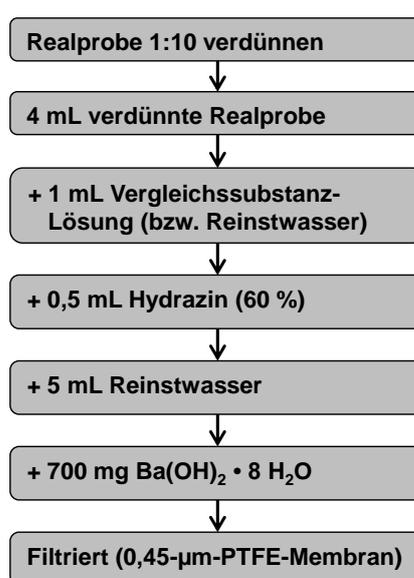


Abbildung 74:
Probenvorbereitung für
IC-MS-Analytik von
Chromelektrolyten
(© 2013 WILEY-
VCH [2]).

geschwenkt und durch eine 0,45- μm -PTFE-Membran (Multoclear[®]-13, CS-Chromatographie Service GmbH, Langerwehe) filtriert. Durch die Probenvorbereitung ergibt sich ein Verdünnungsfaktor von $F = 26$, ein Schema der Probenvorbereitung zeigt Abbildung 74.

Als Vergleichssubstanzen wurden {2-[2-(Carboxymethoxy)ethoxy]ethoxy}essigsäure, (≥ 70 %, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim) sowie Diglycolsäure und 2-(2-Methoxyethoxy)-essigsäure (jeweils 98 % und von der Firma Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Karlsruhe) verwendet. Bei der Vermessung der Vergleichssubstanzen wurden Lösungen mit je 0,8 mmol/L der jeweiligen Substanz zugegeben.

7.3.2 Chromabscheidung im Labormaßstab

Abbau im Modell-Reaktor

In einer Laborapparatur wurde die Chromabscheidung des technischen Prozesses nachgestellt, schematisch ist der Aufbau in Abbildung 41 (Seite 87) dargestellt, ein Foto der Apparatur ist in Abbildung 75 gezeigt. Die Versuchsapparatur ist geschlossen, denn insbesondere bei Versuchen ohne Netzmittel entstehen Cr(VI)-Aerosole. Die Apparatur wird mit



Abbildung 75:
Laborapparatur zur Chromabscheidung.

Helium (Fluss von 50 NL/h) durchströmt, um zu verhindern, dass entstehender Sauerstoff und Wasserstoff in der Apparatur angereichert werden. Nachgeschaltet ist eine Waschflasche, die zur Hälfte mit Glaswolle gefüllt ist, um Aerosol aus dem entweichenden Gasstrom abzutrennen. Dahinter wurde eine weitere Waschflasche mit 30 mL Reinstwasser, 0,5 g NaOH ($\geq 99\%$, Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe) sowie 5 mL Butanol (OXEA GmbH, Oberhausen) geschaltet, um entweichende Essigsäure aufzufangen. Während des Versuchs wurde ausgetragenes Wasser der zweiten Waschflasche ergänzt. Für die Essigsäurebestimmung wurden die Inhalte beider Waschflaschen vereinigt.

Für die Untersuchung wurden 360 mL eines synthetischer Chromelektrolyt mit 2,2 g/L Sulfat (Schwefelsäure $\geq 95\%$, Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe), 0,5 g/L Fluorid (Natriumfluorid, *p. a.*, Riedel de Haën AG, Seelze) und 401 g/L Chromat (Chrom(VI)-Oxid $\geq 99\%$, Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn) eingesetzt. Die Experimente wurden zum einen ohne Netzmittel sowie mit 0,59 g/L PFOS (getrocknetes technisches Produkt: Bayowet FT 248 von HSO Herbert Schmidt GmbH & Co. KG, 50 % Aktivgehalt, Tetraethylammonium-Perfluorooctansulfonat), 6,0 g/L Oleylaminethoxylat (Konzentration in Bezug auf den Aktivgehalt) und 3,1 g/L Pyridiniumfluorid (das technische Produkt enthält 320 g/L Pyridiniumfluorid, Chemisol GmbH & Co. KG, Marienheide) durchgeführt. Als Anodenmaterial wurde die Legierung (Pb₉₄Sn₆⁵¹, Balver Zinn Josef Jost GmbH & Co. KG, Balve) verwendet, die auch im technischen Prozess eingesetzt wird. Die Pb-Anoden hatten ein Gewicht von 8 g und eine Abmessung von 77 mm (Länge), 10 mm (Breite) und 1,0 mm (Tiefe) und die Messingkathoden hatten ein Gewicht von 22 g und eine Abmessung von 78 mm (Länge), 7 mm (Breite), 5 mm (Tiefe). Die Eintauchtiefe der Anoden war 55 mm und die der Kathoden 47 mm. Die Elektroden wurden vor und nach dem

⁵¹ Der Zusatz von Zinn in Chrombad-Anoden soll diese vor Korrosion schützen, die durch das anwesende Fluorid verursacht wird [306].

Experiment auf ± 1 mg genau gewogen. Der Stromfluss wurde mit einem Labornetzgerät (EA-PS 3032-10B, Elektro-Automatik, Viersen) realisiert. Die Stromstärke lag im Bereich von 6 A und die Laufzeit betrug 30 h, was einer Elektrizitätsmenge von etwa 170 Ah entspricht. Die Temperatur lag bei 50 °C und die Spannung bei 5 V. Nach Beendigung des Experimentes wurde der Chromelektrolyt vom Sediment dekantiert. Der Niederschlag wurde mit 5 mL frischem synthetischen Chromelektrolyt und 5 mL Reinstwasser gespült. Von den getrockneten Sedimenten wurden nach deren Aufschluss die Elemente mit ICP-OES und von Chromelektrolyten nach deren Verdünnung bestimmt. Das Probenmaterial wurde mit Salpetersäure (ROTIPURAN[®], 65 %, Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe) stabilisiert. In Tabelle 26 sind die experimentellen Bedingungen detailliert zusammengefasst.

Tabelle 26: Experimentelle Daten zu Untersuchung von Anoden-Korrosion im Labormaßstab.

	Kontrolle (ohne Additiv)		Oleylaminethoxylat (Handelsware)		PFOS		Pyridiniumfluorid	
	Startbedingungen	nach Experiment	Startbedingungen	nach Experiment	Startbedingungen	nach Experiment	Startbedingungen	nach Experiment
Bleianode								
Gewicht [g]	8,116	7,916	8,677	8,254	8,654	8,343	8,762	8,401
Länge [mm]	76,92	76,93	76,42	76,40	75,99	76,05	78,10	78,05
Eintauchtiefe [mm]	55		55		55		55	
Breite [mm]	10,02	10,10	10,09	9,98	10,17	10,06	9,91	9,89
Tiefe [mm]	1,01	1,10	1,06	1,01	1,06	1,02	1,04	1,03
Messingkathode								
Gewicht [g]	21,743	26,709	22,010	28,740	22,287	30,639	22,003	31,088
Länge [mm]	78,11	n. b. ^a	77,92	n. b. ^a	78,07	n. b. ^a	77,92	n. b. ^a
Eintauchtiefe [mm]	47		47		47		47	
Breite [mm]	7,97	n. b. ^a	7,02	n. b. ^a	7,03	n. b. ^a	7,01	n. b. ^a
Tiefe [mm]	4,98	n. b. ^a	5,03	n. b. ^a	5,01	n. b. ^a	4,99	n. b. ^a
Experimentbedingungen								
Elektroden-Abstand [mm]	28,3		26,6		26,6		26,5	
Volumen [mL]	380	300	360	240	360	290	360	260
Helium-Zufluss [NL/h]	50		50		50		50	
Volumen in der Waschflasche (inkl. n-Butanol) [mL]	30	30	30	50	30	34	30	38
Anodenoberfläche (Vorderseite, Eintauchtiefe) [dm ²]	0,037		0,033		0,033		0,033	
Stromdichte [A/dm ²]	159		161		179		182	
Stromstärke (Mittelwert während des Experimentes) [A]	6,0		5,3		5,9		6,0	
Temperatur (Mittelwert während des Experimentes) [°C]	50		49		50		51	
Potenzial (Mittelwert während des Experimentes) [V]	5		5		5		5	
elektrischen Ladung [kC]	369,943		614,383		619,500		684,000	
Laufzeit [h]	17,2		32,2		29,2		31,7	
Zusammensetzung des Chromelektrolyts								
Sulfat [g/L]	2,2		2,2		2,2		2,2	
Fluorid [g/L]	0,50		0,50		0,50		1,1	
Chromat [g/L]	401		401		401		401	
Oleylaminethoxylat ^b (Konzentration in Bezug auf den Aktivgehalt) [g/L]	-		6,0		-		-	
PFOS ^c (als Tetraethylammonium-Salz) [g/L]	-		-		0,59		-	
Pyridiniumfluorid ^d (Handelsware) [g/L]	-		-		-		3,1	

^a Die Bestimmung der Maße war durch die Struktur des abgeschiedenen Chroms nicht möglich (vgl. Abbildung 45 auf Seite 89, n. b.: nicht bestimmt)

^b Handelsprodukt (20 % Aktivgehalt) wurde unverändert zum Ansatz gegeben, d. h. im Ansatz sind 30 g/L der Formulierung enthalten, dies entspricht 6,0 g/L der Aktivsubstanz.

^c Technisches Produkt: Bayowet FT 248 von HSO Herbert Schmidt GmbH & Co. KG (50 % Aktivgehalt, Tetraethylammonium-Salz) wurde getrocknet, im Ansatz sind 0,59 g/L des Feststoffes enthalten.

^d Technisches Produkt mit 320 g/L Pyridiniumfluorid. Das Produkt wurde in der Konzentration verwendet, wie es bei der Firma Galvano Röhrig GmbH eingesetzt wird.

7.3.3 Bestimmung von Essigsäure in Chromelektrolyten

d₄-Essigsäure-Methode

Zunächst wurde der Chromelektrolyt 1:10 verdünnt und 5 mL davon direkt mit 20 μ L *d₄-Essigsäure-Standard* ($\beta_{d_4\text{-Essigsäure}} = 79 \text{ g/L}$, *Acetic acid-d4*, $\geq 99 \%$ D₃C-COOD, Deutero GmbH, Kastellaun) versetzt. Die Reaktionslösung wird anschließend mit 1,0 g Natriumdisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, *ReagentPlus*[®] $\geq 99 \%$, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim) innerhalb von einer Stunde reduziert. 300 μ L dieser Lösung, 300 μ L Schwefelsäure ($c = 2,5 \text{ g/mol}$, aus Schwefelsäure $\geq 95 \%$, Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe), 750 μ L Dichlormethan-Dicyclohexylcarbodiimid-Lösung ($\beta_{\text{DCC}} = 13 \text{ g/L}$) sowie 100 μ L *n*-Butanol (*n*-Butylacetat frei⁵², z. B. OXEA GmbH, Oberhausen, $w = 99,8 \%$) werden in ein 2-mL-GC-Vials gegeben und zwei Stunden bei 40 °C im Thermomixer (comfort Eppendorf, Hamburg; passgenaue Einsätze für die verwendeten GC-Vials wurden in der Werkstatt der Bergischen Universität Wuppertal angefertigt) geschüttelt. Ein Schema der Probenvorbereitung ist in Abbildung 76 gezeigt.

Mit GC-MS werden aus der Dichlormethan-Phase die Fragmente $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ (43 Da) und $[\text{CD}_3\text{CO}]^+$ (46 Da) der gebildeten *n*-Butylacetat- und *n*-Butyl-*d*₃-acetat-Derivate quantifiziert. Zur Quantifizierung wurde die Kalibrierung bei jeder Probe nach dem Standard-Additionsverfahren vorgenommen, d. h. es wurde für jede Messung siebenmal 5 mL des Chromelektrolyten mit unterschiedlichen Stoffmengen nicht deuterierter Essigsäure versetzt. Die GC-MS-Parameter zur Bestimmung von *n*-Butylacetat und *n*-Butyl-*d*₃-acetat sind im Folgenden angegeben.

GC-Bedingungen

Gaschromatograph:	6890 N (Agilent Technologies, Waldbronn)
Säule:	Varian VF-5ms, 30 m, \varnothing 0,25 mm, 0,25 μ m Film
Injektionsvolumen:	1 μ L
Injektortemperatur:	250 °C
Split:	10:1
Temperaturprogramm:	80 °C, 4 min halten, 12 °C/min bis 280 °C, 15 min halten
Trägergas:	Helium
Detektor:	ToF-MS (Pegasus III, LECO [®] Instrumente GmbH, Mönchengladbach, 1.600 V, Scan: 42 bis 400 m/z, <i>solvent delay</i> 400 s)

⁵² In der Regel ist in *n*-Butanol eine gewisse Menge *n*-Butylacetat enthalten, deshalb wurden unterschiedliche Produkte in analytischen Qualitäten von verschiedenen Anbietern auf Eignung hin untersucht.

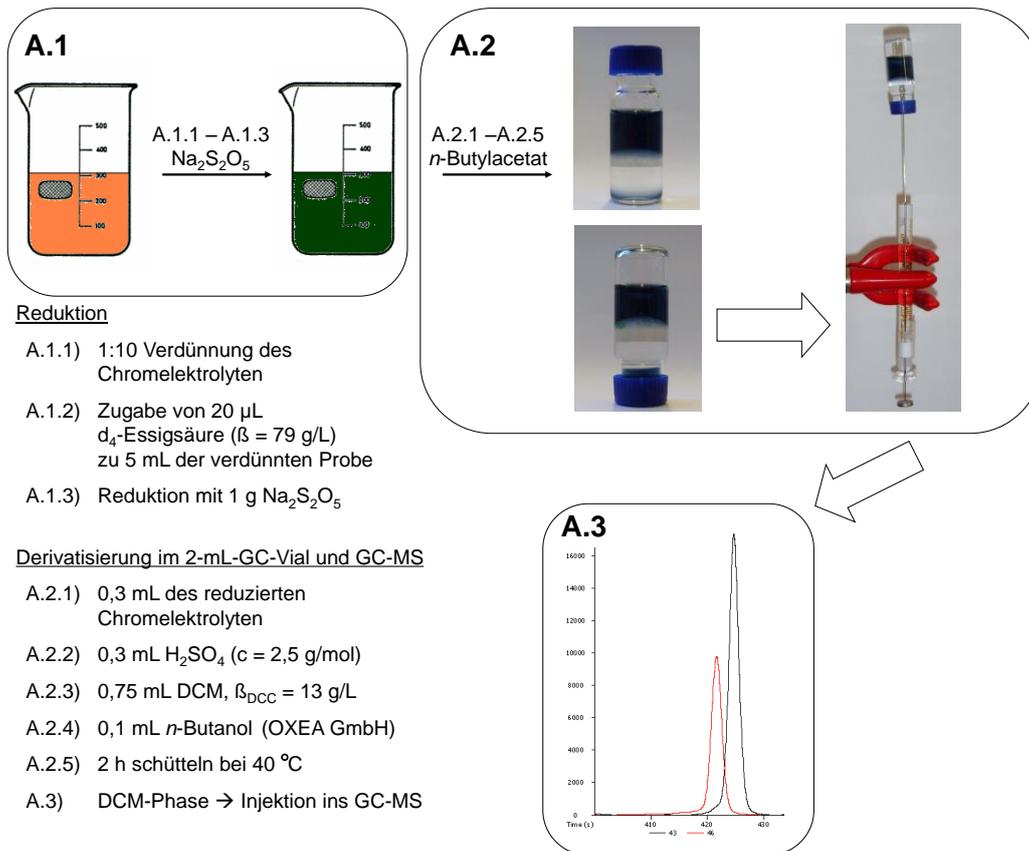


Abbildung 76: Schematische Darstellung der Probenvorbereitung zum Nachweis von Essigsäure als n -Butylester in Gegenwart eines isotopenmarkierten Standards.

Bei den Laborversuchen (Kapitel 5.4.1) wurde die Essigsäure-Konzentration abweichend vom oben geschilderten Vorgehen bestimmt. Die Chromelektrolyten (bzw. die Waschflaschenflüssigkeiten) wurden auch hier 1:10 verdünnt, dazu wurden 5 mL der Probe in einem 50-mL-Kolben gefüllt. Für die Standard-Addition wurde eine 2-Punkt-Kalibrierung verwendet. Zwei der verdünnten Proben wurden jeweils unterschiedliche konzentrierte Essigsäure-Lösungen ($V = 0,06 \text{ mL}$, Essigsäure, 100 %, Merck KGaA, Darmstadt) und einer dritten Probe wurden 0,06 mL Reinstwasser zugesetzt. Allen Proben wurde im Anschluss die gleiche Stoffmenge von isotopenmarkierter Essigsäure zugeführt. Daran schloss eine Reduktion mit 1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ an. 0,3 mL der reduzierten und filtrierten (Multoclear[®]-13, CS-Chromatographie Service GmbH, Langerwehe) Ansätze wurden in ein 2-mL-GC-Vial überführt und mit 0,3 mL einer Schwefelsäure (2,5 mol/L, aus Schwefelsäure $\geq 95 \%$, Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe), 0,75 mL Dicyclohexylcarbodiimid ($\beta = 13 \text{ g/L}$, $\geq 99 \%$, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim) in Dichlormethan (HPLC, VWR International GmbH, Darmstadt) und 0,1 mL n -Butanol ($w = 99,8 \%$, OXEA GmbH, Oberhausen) versetzt und 2 h bei 50 °C im Thermomixer (comfort Eppendorf, Hamburg) geschüttelt.

Hydrazin-IC-Methode

Auch bei diesem Verfahren wird der Chromelektrolyt 1:10 verdünnt. 5 mL der verdünnten Lösung werden mit 0,5 mL Hydrazin-Hydrat (60 % $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Reagent Grade, 98 %, Sigma-

Aldrich Chemie GmbH, Steinheim) innerhalb einer Stunde reduziert [388]. Danach wird die Suspension mit 5 mL Reinstwasser verdünnt und über eine 0,45- μm -PTFE-Membran (Multoclear[®]-13, CS-Chromatographie Service GmbH, Langerwehe) filtriert. Für die Ionenchromatographie wird das Filtrat 1:100 verdünnt und bei einem Fluss von 0,70 mL/min und einem Eluenten aus Wasser:Acetonitril 95:5 (V/V, 3,2 mmol/L Na_2CO_3 , 1,0 mmol/L NaHCO_3) an einer Metrosep A Supp 5-150 (5,0 μm , 150 x 4,0 mm, Metrohm, Herisau, Schweiz) an einer IC mit Leitfähigkeitsdetektor (819 IC mit Suppressor, Metrohm, Herisau, Schweiz) getrennt. Das im Chromelektrolyten enthaltene Sulfat wird als interner Standard bei der Quantifizierung mit dem Standard-Additionsverfahren verwendet. Für jede Messung wurden sechsmal 5 mL des Chromelektrolyten mit unterschiedlichen Stoffmengen Essigsäure versetzt – einer weiteren Probe wurde keine Essigsäure zugesetzt. Ein Schema des Vorgehens ist in Abbildung 77 wiedergegeben.

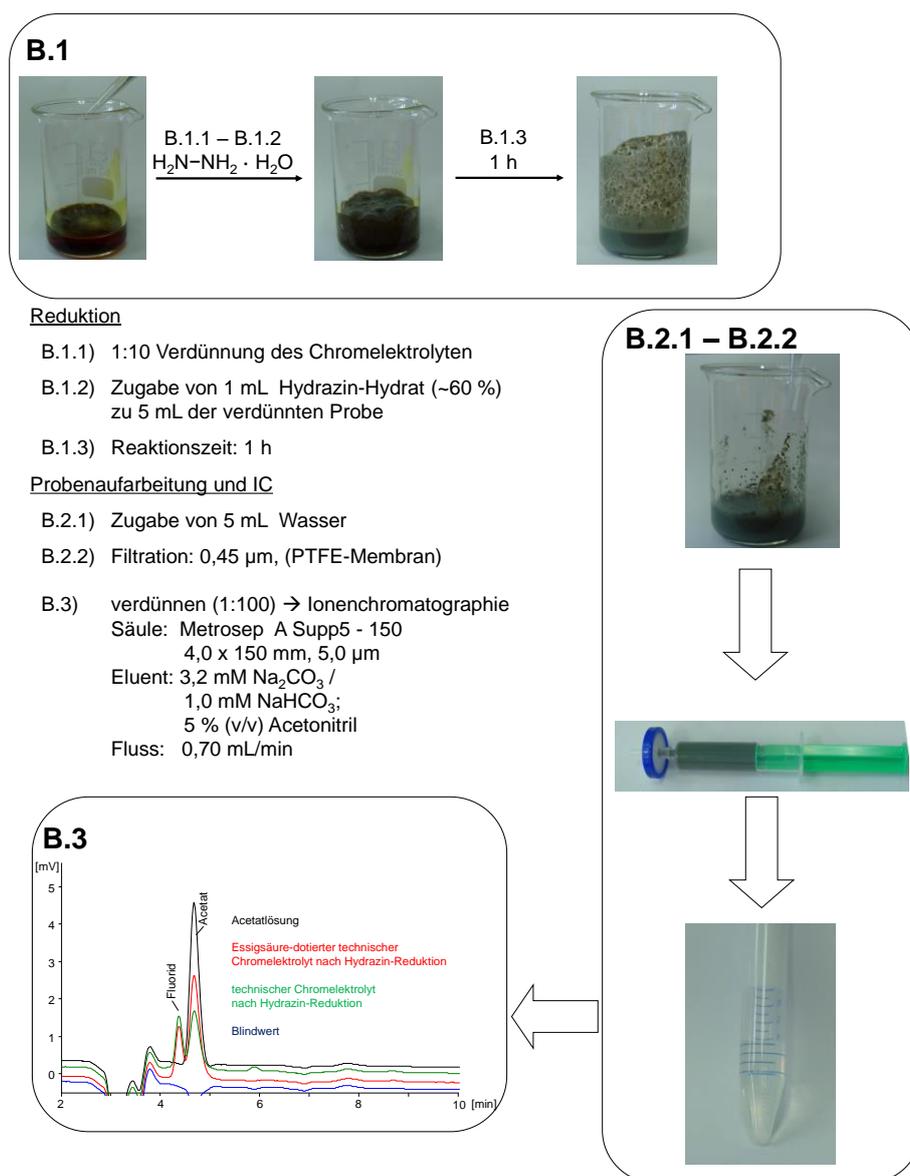


Abbildung 77: Schematische Darstellung der Probenvorbereitung zum Nachweis von Essigsäure mit Ionenchromatographie nach Reduktion mit Hydrazin.

7.4 Verchromung in der Hull-Zelle bei Anwesenheit von Essigsäure

Die Bedingungen bei der Cr^0 -Abscheidung in der Hull-Zelle (Abbildung 56, Seite 103) in Gegenwart von Essigsäure sind im folgend angegeben:

Abscheidungs-Lösung:	technischer Chromelektrolyt der Firma Galvano Röhrig GmbH
Essigsäure-Konzentration:	ohne Essigsäurezusatz, 5, 10 und 20 g/L
Temperatur:	40 °C
Expositionszeit:	5 min
Zellstromstärke:	5 A/dm ²
Kathode-Material:	Messingbleche
Anoden-Material:	Blei

7.5 Oberflächenspannung und Kreislaufführung

7.5.1 Auswirkung von PFOS und Oleylaminethoxylat auf die Oberflächenspannung

Bestimmung der Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung wurde mit einem Ringtensiometer (Sigma 703D, KSV INSTRUMENTS LTD, Helsinki) nach der „Du-Noüy-Methode“ gemessen. Hierfür wurde ein Platinring in die Messlösung eingetaucht. Über die Hubvorrichtung des Tensiometers wurde das Probengefäß bis zu dem Punkt abgesenkt, bis der am Ring anhaftende Flüssigkeitsfilm abbriss. Die dazu aufzubringende Kraft wurde pro Probe drei, 10 bzw. 20 Mal bestimmt (die jeweilige Anzahl ist in Kapitel 5 bei den entsprechenden Resultaten angegeben).

In Kapitel 5.7 (Abbildung 66 auf Seite 113) wurde der Einfluss auf die Oberflächenspannung von Natrium-1-dodecansulfonat ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim), PFOS-Tetraethylammonium-Salz (technisches Produkt: Bayowet FT 248 von HSO Herbert Schmidt GmbH & Co. KG, 50 % Aktivgehalt, Tetraethylammonium-Perfluorooctansulfonat, getrocknet), 6:2 FTS (technisches Produkt, Proquel OF von KIESOW DR. BRINKMANN GmbH & Co. KG, Detmold) sowie Oleylaminethoxylat (Antifog CR, CHEMISOL GmbH & Co. KG, Marienheide) untersucht. Die in Abbildung 66 angegebene Oberflächenspannung von 6:2 FTS wurde mit dem oben genannten technischen Produkt ermittelt, in weiteren Versuchen wurden die Ergebnisse mit 6:2 FTS (98 %, ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe) für ausgewählte Werte kontrolliert.

7.5.2 Kreislaufführung mittels Ionenaustauscher und Nanofiltration

Teilstromreinigung von betrieblichen Prozesswässern mit einem Hybridverfahren

Ein Ionenaustauscher (Anionenaustauscher, Lewatit MonoPlus MP 64, LANXESS Deutschland GmbH, Leverkusen) wurde an das erste Becken einer Zweifachkaskade der Handgalvanik angeschlossen, die auf das Chromelektrolyt-Prozessbad und einer nachfolgenden Standspüle als nächstes Bad folgt. Aus dem ersten Bad der Zweifachkaskade wurde kontinuierlich Wasser entnommen und über den Anionenaustauscher geschickt. Der Zulauf in den Ionenaustauscher erfolgte bei allen Versuchen von oben mit der Schwerkraft. Das gereinigte Wasser wurde in einem Behälter aufgefangen und von dort an das zweite Bad der Zweifachkaskade zurückgegeben (Kreislauf). Stündlich wurden Proben entnommen und auf den Chromatgehalt sowie mit ICP-OES bestimmbare Elemente hin untersucht.

Die Säulenhöhe des Ionenaustauschers betrug 70 cm und der Innendurchmesser lag bei 5,1 cm. Der Ionenaustauscher hatte trocken ein Volumen von 1,43 L und mit Wasser von 1,47 L (Dichte $\approx 0,625 \text{ g/cm}^3$). Die Förderleistung der Pumpe lag bei 7,4 L/h. Nach jedem Durchgang wurde die Ionenaustauscherschüttung mit Natronlauge regeneriert und im Anschluss mit Leitungswasser gespült. Zur Regeneration wurden 10 L technische Natronlauge ($\beta = 40 \text{ g/L}$) verwendet. Das Eluat der Anionenaustauscherversuche wurde im Anschluss chargenweise in einer Nanofiltrationsanlage behandelt. Das Permeat wurde nicht wiederverwendet.

Die Säule mit dem Anionenaustauscher und den entsprechenden Leitungen wurde auf ein Stativ montiert und in der Nähe der Entnahmestelle in einer Auffangwanne positioniert. Schematisch ist der Aufbau der gesamten Hybridanlage in Abbildung 78 dargestellt, Abbildung 79 zeigt ein Foto des Anionenaustauschers. Die Dosierpumpe wurde am Fuß eines Stativs positioniert. Im Vordergrund des Bildes ist der Behälter für das Eluat und dahinter die Säule sowie die Kreislaufpumpe zu erkennen. Die Anlagentechnik wurde mithilfe des Chemischen Laboratoriums Dr. R. Füllung (Remscheid) installiert.

Die verwendete Membran (SeIRO[®] 2540 MPS34, *pH Stable Proprietary composite nanofiltration membrane*) bestand aus Polysulfon und Polyamid. Das Spiralwickelmodul wurde von Koch Membrane Systems Inc. (Wilmington, USA) bezogen. Es hatte eine Membranfläche von 1,6 m², die Porengröße entsprach 200 Da und der Einsatzbereich ist für einen pH-Bereich von 0 bis 14 angegeben [433,439,440]. Der Betriebsdruck war 15 bar und der Permeatfluss lag bei 100 L/h.

Zur Durchführung der Membranversuche war ein Vorlagenbehälter mit einem Volumen von etwa 2 L, eine Förderpumpe, die Steuerungselektronik und das entsprechende Wickelmembranelement auf einem Gestell montiert (vgl. Abbildung 80; die Anlagentechnik stammt von der Firma CUT Membrane GmbH, Erkrath).

Der Einsatz der Nanofiltration erfolgte mit dem Wasser vom Ablauf der Kreislaufspüle (Bypass) oder auch alternativ mit dem Eluat der Ionenaustauscherversuche. Es wurde die Zunahme der Chromat-Konzentration im Konzentrat und im Filtrat ermittelt. Die Filtrationsdauer lag jeweils bei 60 min.

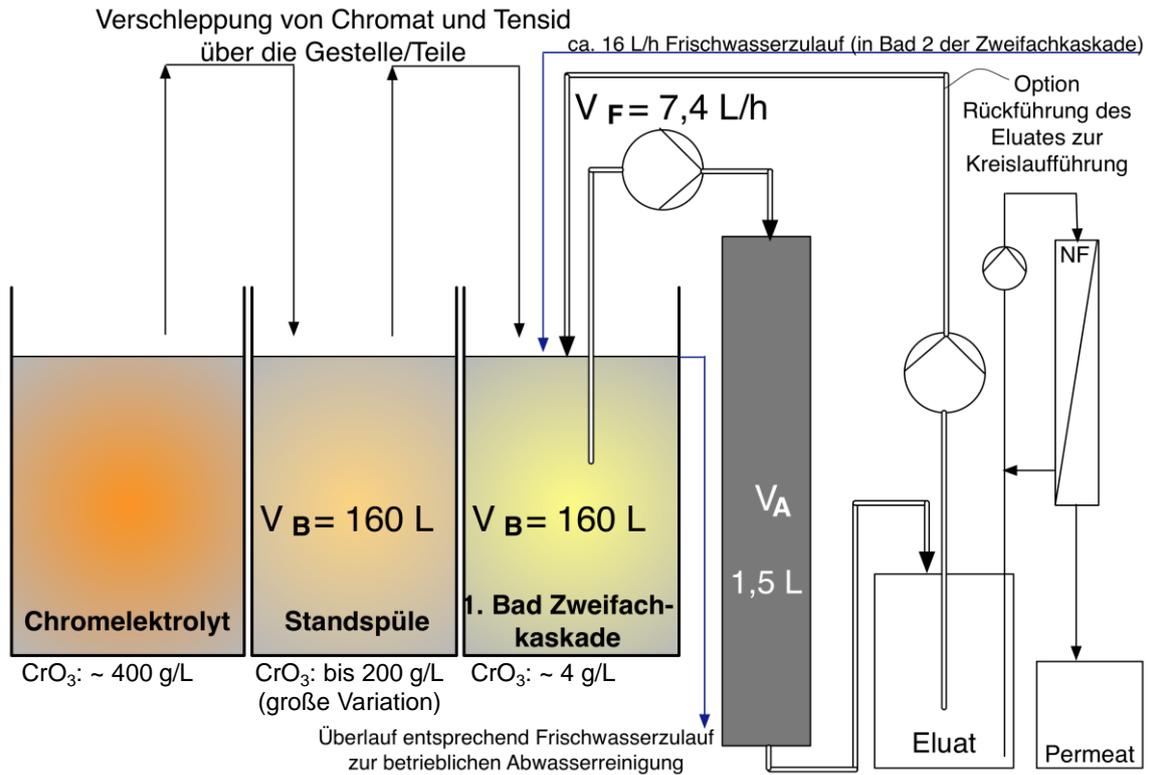


Abbildung 78: Schematische Versuchsanordnung des Anionenaustauschers und der Nanofiltration bei den Praxisversuchen zur Reinigung von Spülwasser aus der Zweifachkaskade (Handgalvanik der Firma Galvano Röhrig GmbH, entnommen aus GALVAREC-Abschlussbericht [1]).



Abbildung 79: Anionenaustauscheranlage bei der Firma Galvano Röhrig GmbH.



Abbildung 80: Nanofiltrationsanlage zur weitergehenden Reinigung des Eluates (Hersteller CUT Membrane GmbH, Erkrath).

Anhang

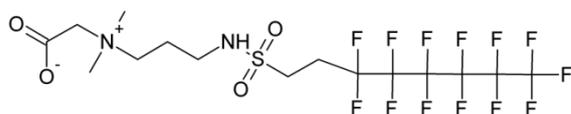


Abbildung 81: Struktur der Hauptkomponente von Forafac® 1157 (DuPont™) Polyfluoroalkylbetain mit CAS 34455-29-3 [61,441].

Tabelle 27: Struktur von Perfluorocetyl-sulfonamiden, Rf symbolisiert einen perfluorierten Alkylrest (hier Octyl-) [80,203].

Synonym	Bezeichnung	Strukturformel	Rest R ¹	Rest R ²
FOSA	Perfluorocetyl-sulfonamid		-H	-H
N-MeFOSA	N-Methylperfluorocetyl-sulfonamid		-H	-CH ₃
N-EtFOSA	N-Ethylperfluorocetyl-sulfonamid		-H	-C ₂ H ₅
FOSE	Perfluorocetyl-sulfonamidoethanol		-H	-CH ₂ -CH ₂ -OH
N-MeFOSE	N-Methylperfluorocetyl-sulfonamidoethanol		-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -OH
N-EtFOSE	N-Ethylperfluorocetyl-sulfonamidoethanol		-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CH ₂ -OH
FOSAA	Perfluorocetyl-sulfonamidoacetat		-H	-CH ₂ -COO ⁻
N-MeFOSAA	N-Methylperfluorocetyl-sulfonamidoacetat		-CH ₃	-CH ₂ -COO ⁻
N-EtFOSAA	N-Ethylperfluorocetyl-sulfonamidoacetat		-C ₂ H ₅	-CH ₂ -COO ⁻

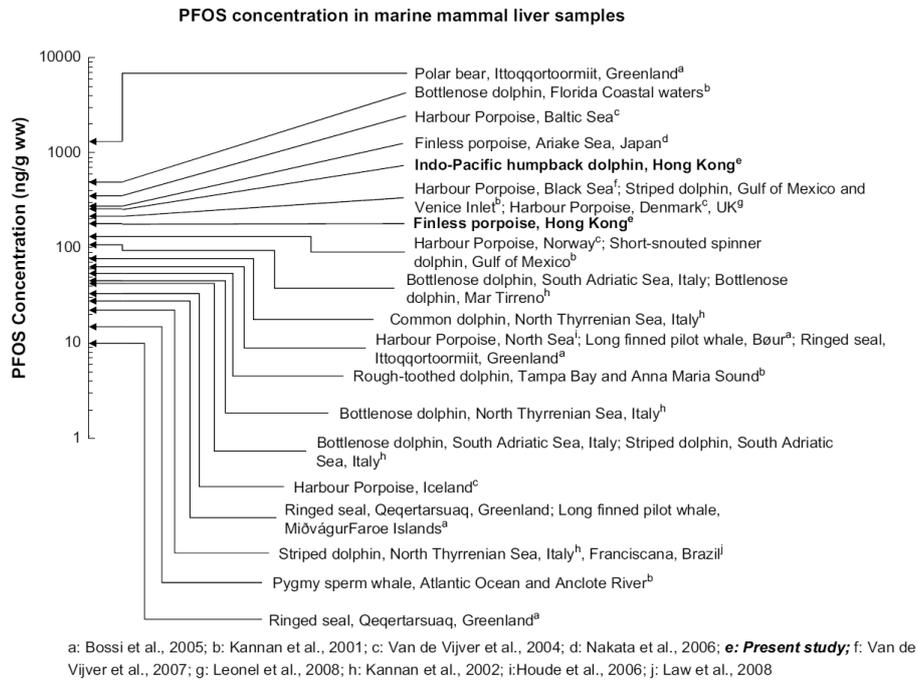


Abbildung 82: Weltweiter Vergleich der PFOS-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{kg}$, Feuchtmasse) in Leberproben von Meeressäugern aus YEUNG *et al.* (mit freundlicher Genehmigung von Elsevier, © 2008) [130].

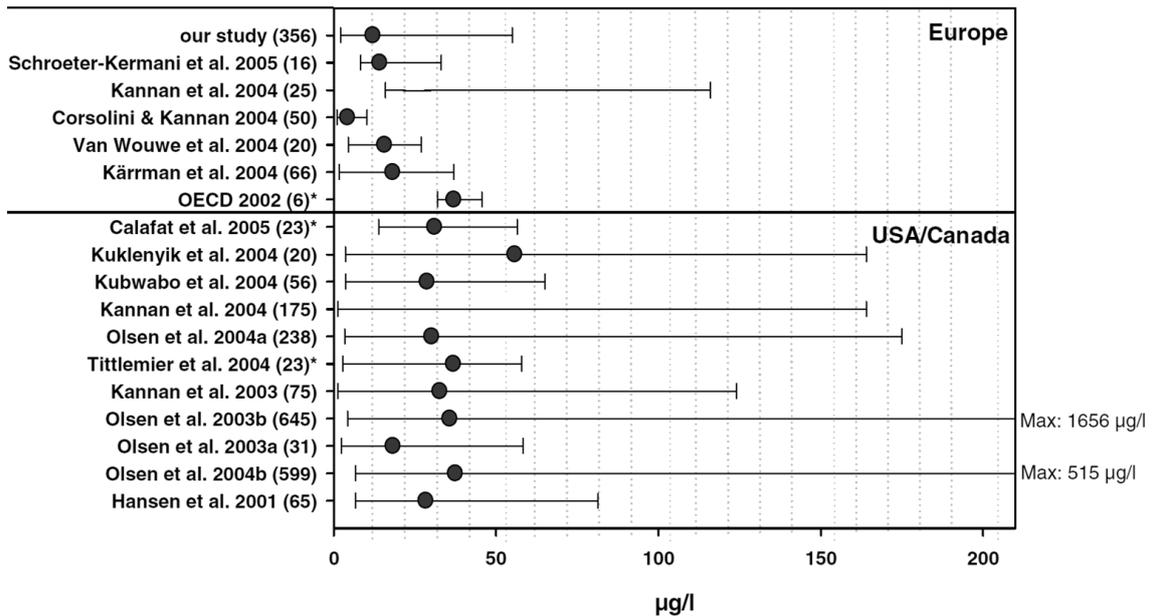


Abbildung 83: PFOS in menschlichem Blut von europäischen und nord-amerikanischen Bevölkerungsteilen aus verschiedenen Veröffentlichungen, in Klammern ist die Anzahl der Probanden angegeben, die Grafik ist FROMME *et al.* entnommen (mit freundlicher Genehmigung des Springer-Verlages) [194].

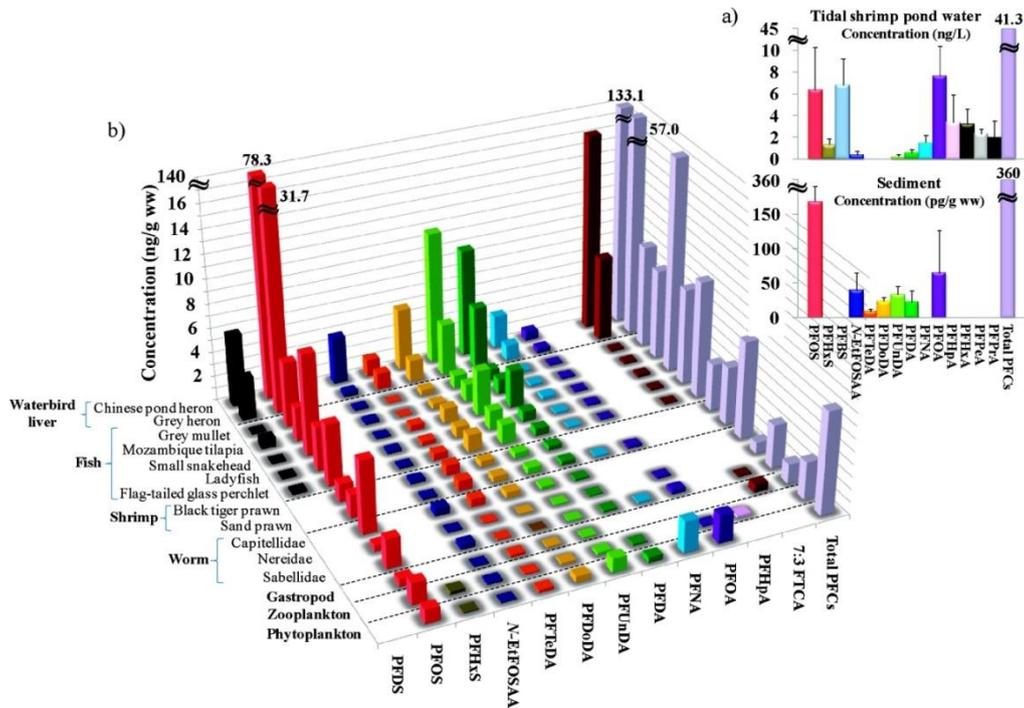


Abbildung 84: Die PFT-Bilanz aus Lio *et al.* eines natürlichen Ökosystems zeigt eindrucksvoll, dass ein großer Teil der PFT nicht bekannt ist (mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, © 2011) [211].

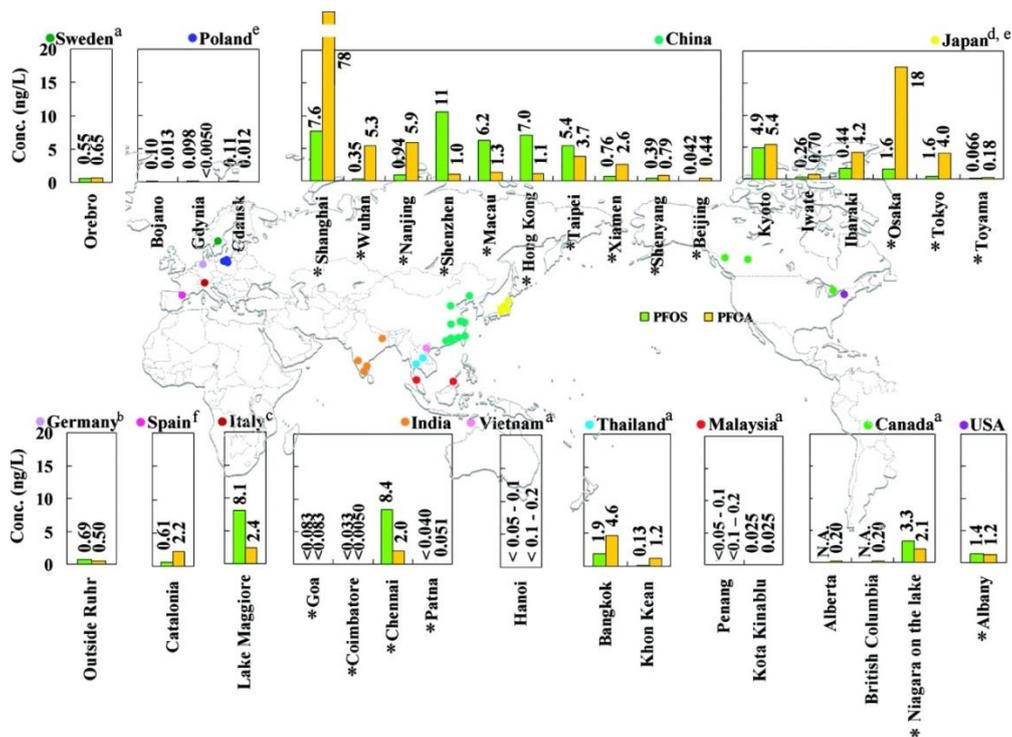


Abbildung 85: Globaler Vergleich von PFOS- und PFOA-Konzentration in Leitungswasser, die Abbildung ist MAK *et al.* (mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, © 2009) entnommen [442] (* Konzentrationen wurden von den Autoren ermittelt, ^{a-f} stammen aus anderen Veröffentlichungen).

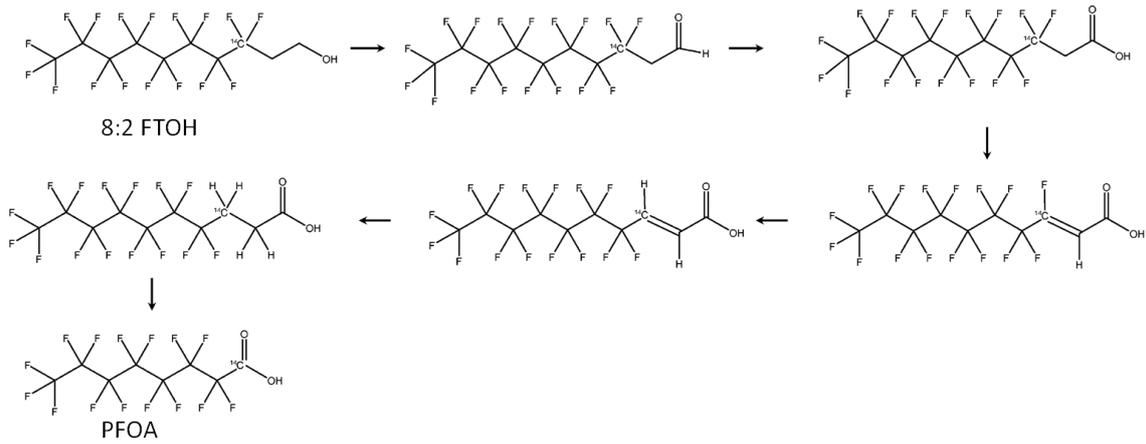


Abbildung 86: Vorgeschlagener Biotransformationsweg von ^{14}C -markiertem 8:2 FTOH zur Bildung von PFOA nach WANG *et al.* [295].

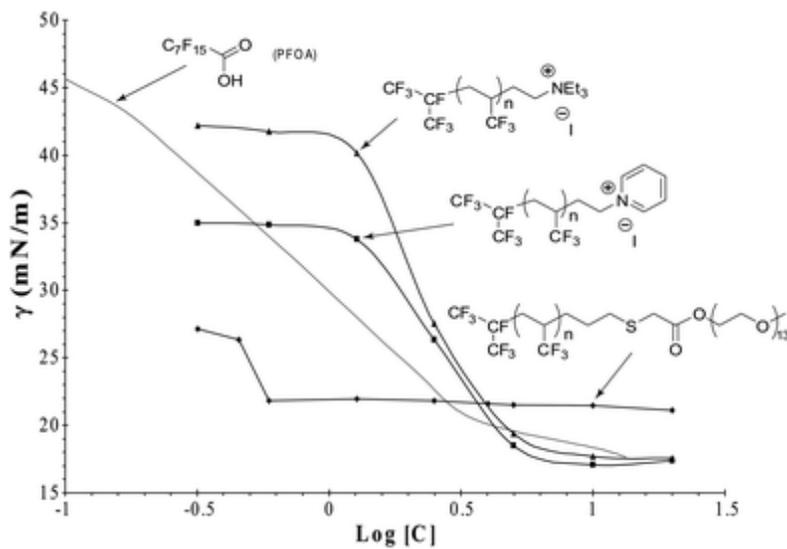


Abbildung 87: Auftragung der Oberflächenspannung gegen die Konzentration von Tensiden mit endständigen $(\text{CF}_3)_2\text{CF}$ -Gruppen im Vergleich zu PFOA. Die Abbildung ist aus BOSCHET *et al.* entnommen (mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry) [303].

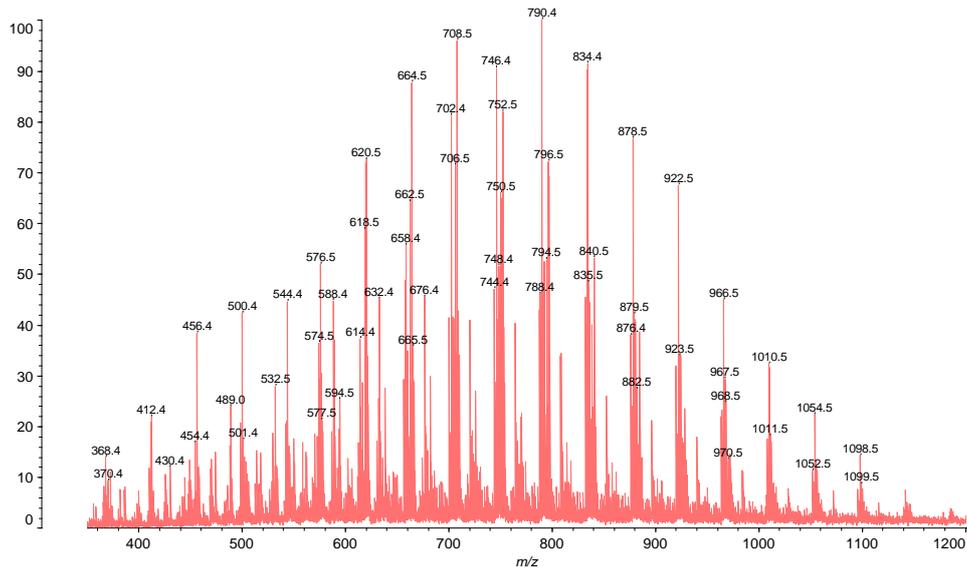


Abbildung 88: MALDI-Massenspektrum im positiven Modus von der Handelsware mit Dithranol als Matrix und Kaliumchlorid als Kationisierungsreagenz $[M+K]^+$.

Tabelle 28: Reaktionsgefäße von Verchromungsexperimenten mit verschiedenen Additiven zu Beginn (oben) und nach 30 h Chromabscheidung (mitte). Fotos der resultierenden Sedimente (getrocknet) sind in der unteren Zeile dieser Tabelle gezeigt.

	Kontrolle (ohne Additiv)	Oleylaminethoxylat (Handelsware)	PFOS	Pyridiniumfluorid
Start				
nach 30 h				
Sediment nach 30 h				



Abbildung 89: Die Fotos sollen das Schaumausmaß der untersuchten Tenside im Chromelektrolyten verdeutlichen: a) Oleylaminethoxylat nach dem Start, b) Oleylaminethoxylat nach 30 h Reaktionszeit und c) PFOS nach 30 h.

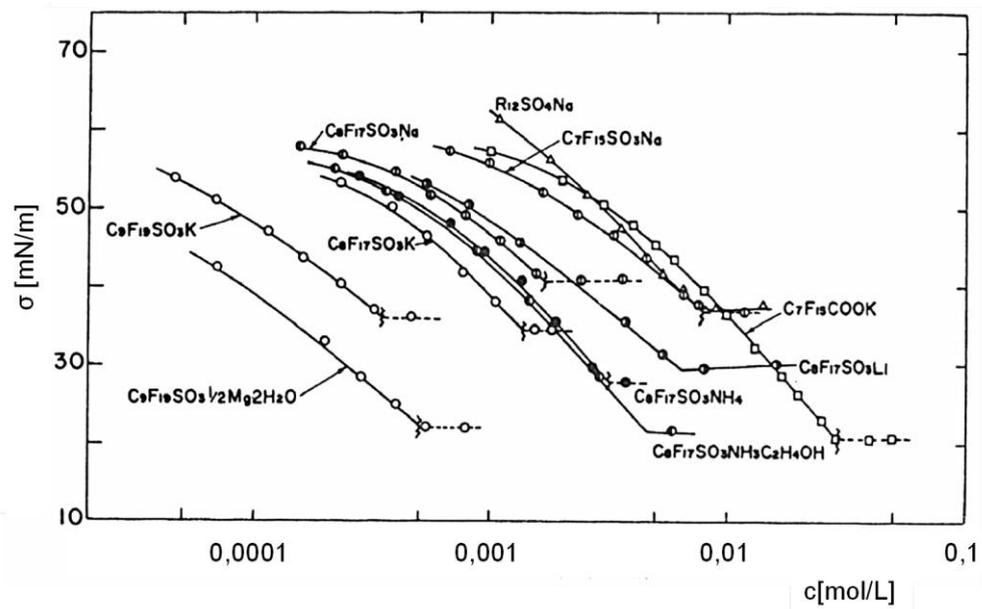


Abbildung 90: Oberflächenspannung von unterschiedlichen $C_nF_{2n+1}SO_3M$ (und $C_7F_{15}COOK$) in Wasser bei 25 °C (übernommen aus SHINODA *et al.*, mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, © 1972) [443].

Tabelle 29: Zusammensetzung des Chromelektrolyten der Automat-Anlage der Firma Galvano Röhrig GmbH vom 11.02.2009.

<i>Elemente (ICP-OES)</i>	<i>Massenkonzentration [mg/L]</i>	<i>Anionen</i>	<i>Massenkonzentration [mg/L]</i>
Ag ^a	< 60	Chromat ^{c,f}	400.000
Al ^a	50	Fluorid ^d	550
B ^a	100	Sulfat ^e	2200
Ba ^b	< 10		
Be ^b	< 1		
Bi ^a	< 60		
Ca ^a	100		
Cd ^a	< 60		
Co ^a	< 10		
Cr ^a	250.000		
Cu ^a	400		
Fe ^b	14		
K ^a	320		
Li ^b	< 100		
Mg ^b	12		
Mn ^b	< 10		
Na ^b	130		
Ni ^a	820		
P ^b	< 100		
Pb ^a	130		
Si ^b	56		
Sr ^a	< 60		
Ti ^b	130		
V ^b	< 10		
Zn ^a	1200		
Zr ^b	< 10		

^a Analytische Chemie der Bergischen Universität Wuppertal

^b Chemisches Laboratorium Dr. R. Fülling (Remscheid)

^c Bestimmung von Chromat durch Titration mit Ammoniumeisen(II)-sulfat,
Chemisches Laboratorium Dr. R. Fülling (Remscheid)

^d Bestimmung von Fluorid mit ionenselektiver Elektrode,
Chemisches Laboratorium Dr. R. Fülling (Remscheid)

^e Ionenchromatographische Bestimmung von Sulfat nach Reduktion und Neutralisation,
Chemisches Laboratorium Dr. R. Fülling (Remscheid)

^f berechnet als CrO₃

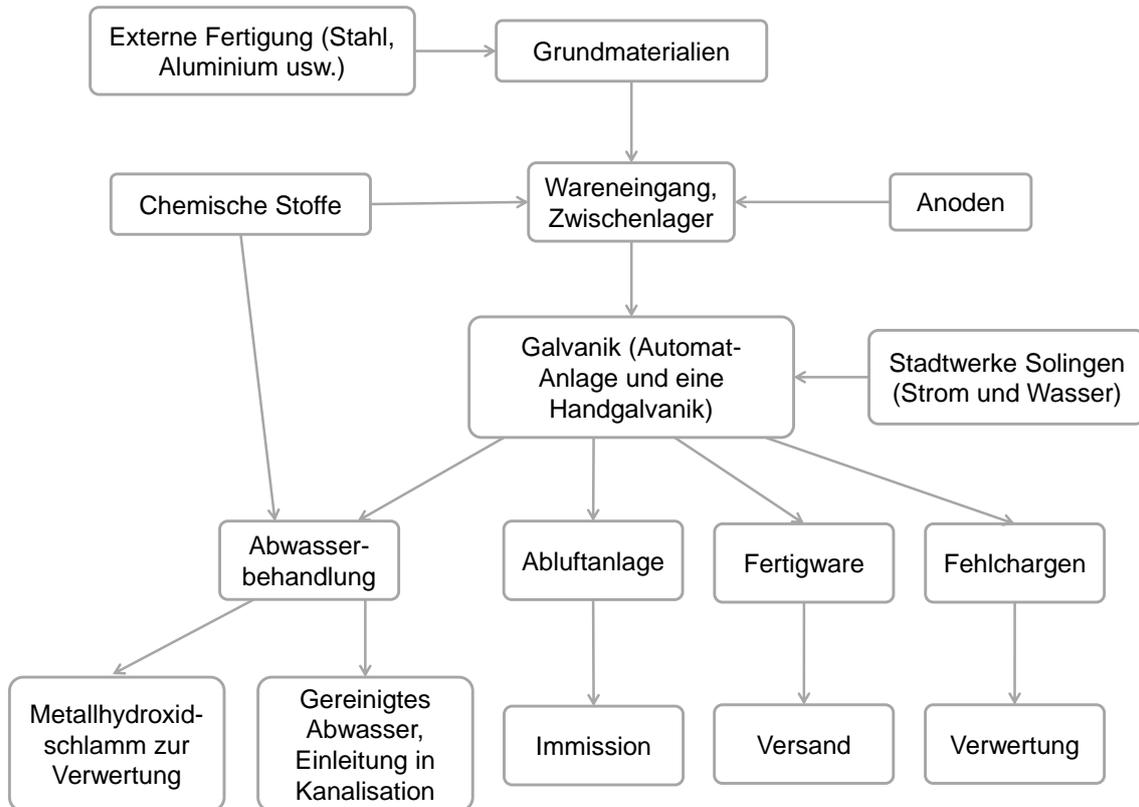


Abbildung 91: Schematische Darstellung des Betriebes Firma Galvano Röhrig GmbH unter Berücksichtigung der wichtigsten Stoffströme (entnommen aus GALVAREC-Abschlussbericht [1]).

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Löslichkeit von PFOS-Salzen in Wässern verschiedener Ionenstärke und K-PFBS in Reinstwasser. 16
Tabelle 2:	PFOS und PFOA Konzentrationen in verschiedenen Gewässern und aus Sedimenten (eine umfassendere Übersicht geben THEOBALD <i>et al.</i> [108]). 18
Tabelle 3:	Toxische Wirkung von PFOS auf verschiedenen Wasserorganismen. 23
Tabelle 4:	Akute Toxizität von verschiedenen Tensiden bei einer Strudelwurm- (<i>Dugesia japonica</i>) und einer Daphnien-Art (<i>Daphnia magna</i> , rechte Spalte), die Daten sind LI entnommen [152]. 24
Tabelle 5:	Toxische Wirkung von PFOS auf verschiedene Versuchstiere [82]. 25
Tabelle 6:	PFOS- und PFOA-Konzentrationen im Blut von Bevölkerungsgruppen aus unterschiedlichen Regionen. 28
Tabelle 7:	Geschätzter Verbrauch von PFOS-Verbindungen in der EU im Jahr 2004 aus FRICKE und LAHL [4]. . 39
Tabelle 8:	Präzisionsmassen von OleylaminEO ₆ nach Flow-Injection im positiven hochauflösenden Modus aus dem in Abbildung 14 gezeigten Spektrum. Die Massen wurden mit zeitgleich injizierter Phosphorsäure korrigiert. 57
Tabelle 9:	Präzisionsmassen der Syntheseprodukte von OleylaminEO ₆ , die bei der in Abbildung 15 dargestellten chromatographischen Trennung ermittelt wurden. 60
Tabelle 10:	Zugeordnete m/z-Signale aus der in Abbildung 18 dargestellten LC-MS-Aufnahme von abgebautem OleylaminEO ₆ . (Hinweise zur Auswertung sind in Tabelle 22 auf Seite 131 wiedergegeben.)..... 65
Tabelle 11:	Gefundene m/z-Signale aus dem Chromatogramm in Abbildung 21b. Die aufgeführten Verbindungen/ Summenformeln sind anhand von Präzisionsmassen ermittelt worden. 68
Tabelle 12:	In der Handelsware enthaltene Verbindungen. Bei der LC-Trennung wird nach Alkylketten separiert, die die aufgeführte Ethoxy-Verteilung aufweisen. 71
Tabelle 13:	Blei- und Chrom-Bilanz bei Verchromungsexperimenten mit verschiedenen Additiven (Kontrolle, Oleylaminethoxylat, PFOS und Pyridiniumfluorid) nach 30 h Chromabscheidung im Labormaßstab (ausführlichere Daten zeigt Tabelle 26, Seite 137). 90
Tabelle 14:	Essigsäure-Konzentrationen in verschiedenen industriellen Cr(VI)-Lösungen. (Die Identität von Firma II, IV und V ist bekannt, die Firmen-Verantwortlichen möchten diese jedoch nicht offenlegen; n. b.: nicht bestimmt.)..... 102
Tabelle 15:	Oberflächenspannung von konzentrierten Mineralsäuren mit K-PFOS im zeitlichen Verlauf; die Daten sind GLÖCKNER <i>et al.</i> entnommen [35]. 111
Tabelle 16:	Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der PFT-Konzentration einer Chromschwefelsäure bzw. von Reinstwasser. Die Daten sind GLÖCKNER <i>et al.</i> sowie PENG und HUNG entnommen [35,300]. ... 112
Tabelle 17:	Hauptbestandteile des untersuchten Chromelektrolyten. 117
Tabelle 18:	Elementaranalyse des synthetisierten <i>N,N</i> -Di(trioxyethyl)octadec-9-enamins. 129
Tabelle 19:	Wasser/Methanol-Gradient mit je 0,5 % (V/V) Ameisensäure (≥ 98 %, p. a. Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim), Fluss: 0,30 mL/min. 129
Tabelle 20:	Wasser/Methanol-Gradient mit je 10 mmol/L Ammoniumacetat (p. a., Merck KGaA, Darmstadt), Fluss: 0,35 mL/min. 129

Tabelle 21:	Konzentrationsverhältnisse bei der Oxidation von OleylaminEO ₆ mit Dichromat im Laborabbauexperiment. Die Konzentration der Schwefelsäure lag jeweils bei 0,18 mol/L und die vom OleylaminEO ₆ bei 1,0 mmol/L.	130
Tabelle 22:	Hinweise zur Auswertung von Massenspektren zu den in Tabelle 10 (Seite 65) gezeigten m/z-Verhältnissen.	131
Tabelle 23:	Bedingungen beim Abbau des Handelsware und der Modellverbindung im Mikrowellenreaktor.	132
Tabelle 24:	Bedingungen bei der Chrom- und Sulfat-Abtrennung für IC-Messung. Das Material wurde mit einem 0,45-µm-Filter filtriert (Multoclear [®] -13, CS-Chromatographie Service GmbH, Langerwehe).	133
Tabelle 25:	Optimierungsversuche zur Matrix-Abtrennung vor der IC-Messung. Das Material wurde mit einem 0,45-µm-Filter filtriert (Multoclear [®] -13, CS-Chromatographie Service GmbH, Langerwehe).	134
Tabelle 26:	Experimentelle Daten zu Untersuchung von Anoden-Korrosion im Labormaßstab.	137
Tabelle 27:	Struktur von Perfluorocylsulfonamiden, R _f symbolisiert einen perfluorierten Alkylrest (hier Octyl-) [80,203].	144
Tabelle 28:	Reaktionsgefäße von Verchromungsexperimenten mit verschiedenen Additiven zu Beginn (oben) und nach 30 h Chromabscheidung (mitte). Fotos der resultierenden Sedimente (getrocknet) sind in der unteren Zeile dieser Tabelle gezeigt.	148
Tabelle 29:	Zusammensetzung des Chromelektrolyten der Automat-Anlage der Firma Galvano Röhrig GmbH vom 11.02.2009.	150

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Beispiele für ausgewählte perfluorierte Tenside: a) Sulfonat (Perfluorooctansulfonat, PFOS), b) Carboxylat (Anion der Perfluorooctansäure, PFOA), c) Fluortelomeralkohol (FTOH, beispielsweise wird bei $n = 6$ das Akronym 6:2 FTOH verwendet, die „2“ gibt die Anzahl der C-Atome die mit Wasserstoff verknüpft sind wieder) und d) Beispiel für ein polyfluoriertes Phosphorsäureester-Tensid (diPAPS, *dialkyl polyfluorinated phosphate ester surfactant*); n , m und l sind bedingt durch die Synthese geradzahlig und stehen häufig für 6, 8 und 10. 9
- Abbildung 2: Zeitlicher Trend von PFOS und PFOA im Sediment der Tokyo Bay (bezogen auf den darin enthaltenen organisch gebundenen Kohlenstoff). Die Rohdaten der Darstellung sind ZUSHI *et al.* entnommen [112]. 19
- Abbildung 3: PFOS-Trend in Trottellummeneiern auf der Ostseeinsel *Stora Karlsö*: o) arithmetische Mittelwerte, Δ) Mischproben aus acht Eiern und \bullet) Werte aus einzelnen Eiern (aus HOLMSTRÖM *et al.* [140]; mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, © 2005). 22
- Abbildung 4: Zeitliche Entwicklung der PFOS-Konzentration in humanem Serum aus verschiedenen Studien sowie aus Blutproben von Säuglingen (x-Symbole, rechte y-Achse). Die Grafik ist VESTERGRENN und COUSINS (mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, © 2009) entnommen und inhaltlich Kapitel 3.3.4 zuzuordnen [145]. 22
- Abbildung 5: Produktionsvolumen von PFOS von 2002 bis 2008 in China aus ZHANG *et al.* (mit freundlicher Genehmigung von Elsevier, © 2011) [43]. 38
- Abbildung 6: Fluortenside bei denen perfluorierte Molekülteile durch a) einen Ethersauerstoff oder b) eine Methylengruppe ($-\text{CH}_2-$) unterbrochen sind [300] und c) Beispiel für einen per- bzw. polyfluorierten Carbonsäureether [301]. 41
- Abbildung 7: Potenzielle Angriffspunkte bei biologischem Abbau von teil-fluorierten Substanzen nach KOSTOV *et al.* [40]. 41
- Abbildung 8: a) Perfluorooctansulfonat (PFOS), b) 6:2 Fluortelomersulfonat (6:2 FTS) und c) Oleylaminethoxylat ($n+m = \text{EO}_4$ bis EO_{17} , die Alkylkette besteht überwiegend aus den Resten $\text{C}_{18:1}$ sowie $\text{C}_{18:2}$ und $\text{C}_{16:0}$). 50
- Abbildung 9: ESI-Massenspektrum der Handelsware im positiven Modus (Flow-Injection), gezeigt sind M^+ des untersuchten Oleylaminethoxylates, schwarz hervorgehoben im rechten Ausschnitt: EO_{10} -Signale mit $\text{C}_{18:1}$, $\text{C}_{18:2}$ und $\text{C}_{16:0}$ -Alkylrest. 53
- Abbildung 10: *Off-line* zweidimensionale Flüssigchromatographie der Handelsware (jeweils identischer Chromatographielauf (a-c) mit unterschiedlicher Analytkennzeichnung und m/z -Darstellung (c)). Auf der x-Achse ist die Trennung nach EO-Gruppen und auf der y-Achse nach Alkylketten dargestellt. 54
- Abbildung 11: Verbesserte EO-Trennung bei der *off-line* zweidimensionale Flüssigchromatographie der Handelsware. (Dargestellt sind m/z -Verhältnisse von Analyten mit 2 bis 12 EO-Gruppen und $\text{C}_{18:1}$ -Alkylrest. 55
- Abbildung 12: Reaktionsschema zur Bildung von sekundären und tertiären Aminen sowie quartären Ammoniumverbindungen aus primären Aminen mit Halogenalkanen [371]. 56
- Abbildung 13: Reaktionsgleichung zur Darstellung eines tertiärenamins mit sechs Ethoxygruppen (*N,N*-Di(trioxyethylen)octadec-9-enamin). 56
- Abbildung 14: ESI-Massenspektrum des Syntheseproduktes *N,N*-Di(trioxyethylene)octadec-9-enamin (positiv Ionisierung im hochauflösenden Modus, Flow-Injection). 58

- Abbildung 15: LC-ESI-MS-Chromatogramm von OleylaminEO₆ im positiven hochauflösenden Modus (Wasser-Methanol-Gradient mit Ammoniumacetat-Zusatz (siehe Tabelle 20 auf Seite 129))..... 59
- Abbildung 16: ESI-Massenspektrum im positiven Modus bei $t_R = 16,7$ min aus der in Abbildung 15 gezeigten chromatographischen Trennung von OleylaminEO₆. 59
- Abbildung 17a-h: Tensid-Oxidation mit Dichromat im Laborexperiment bei $T = 148$ °C. Aufgetragen ist die Signalintensität (ESI-MS, Flow-Injection) gegen das eingesetzte OleylaminEO₆-Dichromat-Stoffmengenverhältnis; a) OleylaminEO₆ und b-h) Abbauprodukte. 63
- Abbildung 18: Ausschnitt aus dem in Abbildung 20b dargestellten LC-ESI-MS-Chromatogramm des abgebauten OleylaminEO₆ (ESI im positiven Modus, Eluent mit Ameisensäure-Zusatz) mit Zuordnung der Alkylkettenverteilung (In jedem Peak sind EO₃- bis EO₆-Verbindungen mit nicht oxidierten endständige OH- und oxidierten COOH-Gruppen enthalten.) Eine Zuordnung kann Tabelle 10 entnommen werden. ... 64
- Abbildung 19: Mögliche Reaktion von OleylaminEO₆ in Gegenwart von Cr(VI) im schwefelsäure-sauren Milieu. (Denkbare Bindungsbrüche sind durch rote Striche symbolisiert). 66
- Abbildung 20: Wasser-Methanol-Gradient mit Ameisensäure (Gradient siehe Tabelle 19), a) nicht abgebaut, b) abgebaut (Zuordnung siehe Tabelle 10). 66
- Abbildung 21: Wasser-Methanol-Gradient mit Ammoniumacetat (Gradient siehe Tabelle 20), a) nicht abgebaut, b) abgebaut (Zuordnung siehe Tabelle 11). 66
- Abbildung 22: Abbauschema von *N,N*-Di(trioxyethylen)oleylamin in Gegenwart von Chromelektrolyt. Die gezeigten Summenformeln wurden durch Präzisionsmassenbestimmungen mit LC-ESI-MS-Messungen im hochauflösenden Modus abgesichert. 67
- Abbildung 23: LC-ESI-MS-Chromatogramme von OleylaminEO₆-Proben, die mit unterschiedlichen Mengen Dichromat oxidiert wurden. (Wasser-Methanol-Gradient mit Ammoniumacetat-Puffer, MS-Aufnahmen im positiven hochauflösenden Modus, alle Chromatogramme sind auf 3×10^4 Counts skaliert). 69
- Abbildung 24: LC-ESI-MS-Chromatogramme im hochauflösenden Modus a) Handelsware nicht abgebaut, b) Handelsware abgebaut im Labormaßstab und c) Auszug aus technischem Chromelektrolyten. 70
- Abbildung 25: GC-EI-MS-Chromatogramme der Handelsware nach Einwirkung von unterschiedlichen Cr(VI)-Stoffmengen und Dichlormethan-Extraktion; gezeigt sind Massenspuren der Fragment-Ionen mit 60, 73 und 87 Da..... 72
- Abbildung 26: IC-Chromatogramm (Leitfähigkeitsdetektion) eines 1:4.000 verdünnten technischen Chromelektrolyten (Chromat wurde nicht reduziert und Cr(III) sowie Sulfat nicht gefällt). Eingerahmt sind unbekannte Komponenten, die durch den Einfluss von Cr(VI) gebildet werden. 73
- Abbildung 27: IC-Chromatogramm (Leitfähigkeitsdetektion) vom im Labor abgebauten Netzmittel (Handelsware, $c_{\text{Tensid}} = 6$ mmol/L, $c_{\text{Schwefelsäure}} = 0,2$ mol/L und $c_{\text{Dichromat}} = 80$ mmol/L). Vor der Ionenchromatographie wurde Chromat reduziert und das entstehende Cr(III) sowie Sulfat gefällt. 75
- Abbildung 28: IC-Chromatogramme (Leitfähigkeitsdetektion) von dem im Labormaßstab abgebauten Netzmittel (Handelsware, $c_{\text{Tensid}} = 6$ mmol/L, $c_{\text{Schwefelsäure}} = 0,2$ mol/L und $c_{\text{Dichromat}} = 80$ mmol/L). Vor der Ionenchromatographie wurde Chromat reduziert und das entstehende Cr(III) sowie Sulfat gefällt (grün), bei dem schwarzen Chromatogramm wurde zusätzlich eine SPE durchgeführt..... 75
- Abbildung 29: IC-MS-Chromatogramm eines technischen Chromelektrolyten ohne Zusatz von Vergleichssubstanz im negativen Modus; Dicarbonsäuren (schwarz) und Betaine (grau) sind durch Umrandungen gekennzeichnet (n. id.: nicht identifiziert, © 2013 WILEY-VCH [2])..... 76
- Abbildung 30: Strukturformeln von Dicarboxylaten und Methoxycarboxylaten als einfach geladene Anionen. Eingesetzt zur Aufstockung von Realproben bei der Ionenchromatographie wurden die Vergleichssubstanzen SI, SII und SIII..... 77

Abbildung 31:	IC-Chromatogramm (Leitfähigkeitsdetektion) eines realen Chromelektrolyten (rot), darübergelegt sind Chromatogramme, bei denen die Probe mit Vergleichssubstanzen aufgestockt wurde (© 2013 WILEY-VCH [2]).	78
Abbildung 32:	Massenspektren aus IC-Chromatogrammen bei $t_R = 19,3$ min von einem technischen Chromelektrolyten ohne (oben) und mit zugesetzter Vergleichssubstanz SI (unten, EO_4 -Dicarbonsäure, © 2013 WILEY-VCH [2]).	79
Abbildung 33:	Massenspektren aus IC-Chromatogrammen bei $t_R = 21,3$ min von einem technischen Chromelektrolyten ohne (oben) und mit aufgestockter Vergleichssubstanz SI (unten), die neben EO_4 -Dicarbonsäure auch EO_3 -Dicarbonsäure als Verunreinigung enthält.	79
Abbildung 34:	Massenspektren aus IC-Chromatogrammen bei $t_R = 24,9$ min von einem technischen Chromelektrolyten ohne (oben) und mit aufgestockter Vergleichssubstanz SII (unten, EO_2 -Dicarbonsäure). 80	
Abbildung 35:	Postulierte Fragmentierungsreaktionen von EO_2 -Dicarbonsäure (Diglycolsäure, $t_R = 24,9$ min).	80
Abbildung 36:	Massenspektrum aus IC-Chromatogramm von <i>N</i> -[2-(Carboxymethoxy)ethyl]glycin bei $t_R = 14,4$ min von einem technischen Chromelektrolyten (© 2013 WILEY-VCH [2]).	81
Abbildung 37:	Massenspektrum aus IC-Chromatogramm von <i>N</i> -(Carboxymethyl)glycin bei $t_R = 16,8$ min von einem technischen Chromelektrolyten (© 2013 WILEY-VCH [2]).	81
Abbildung 38:	Schematischer Aufbau eines Küvettentests zur Bestimmung von TOC in wässrigen Proben.	82
Abbildung 39a-c:	Grafische Darstellung von verschiedenen Parametern in Abhängigkeit der zugegebenen Dichromat-Menge ($c_{Tensid} = 6$ mmol/L, konstant), schwarz dargestellte Messpunkte sind der linken und grau dargestellte Daten der rechten y-Achse zuzuordnen.	84
Abbildung 40:	Korrodierte Bleianoden a) in der Automat-Anlage und b) in der Handgalvanik; beide Aufnahmen entstanden bei der Firma Galvano Röhrig GmbH.	85
Abbildung 41:	Schematische Darstellung der Laborapparatur. Das Volumen des Chromelektrolyten betrug 360 mL und die Temperatur des Wasserbades lag bei etwa 51 °C. Die Anlage wurde mit Helium gespült, um gebildeten Sauerstoff und Wasserstoff zu entfernen. Das Abgas wurde in Waschflaschen geleitet, um das Aerosol aufzufangen (© 2013 WILEY-VCH [2]).	87
Abbildung 42:	Schaumhöhe in der Laborapparatur (Abbildung 41) mit Zusatz von Oleylaminethoxylat bzw. PFOS. (Die Schaumhöhe wurde 5 min nach dem Kurzschließen und während der Verchromung bestimmt. Die gestrichelten, senkrechten Linien kennzeichnen das Anlegen der Spannung.)	87
Abbildung 43:	Sedimentbildung beim Kontrollexperiment (ohne Netzmittel) nach 30 h Reaktionszeit.	88
Abbildung 44:	Im Labor verwendete Elektroden, oben sind jeweils Messingkathoden und unten Bleianoden abgebildet: a) vor Beginn und b) nach etwa 8 h Chrom-Abscheidung bei 2,7 V im Laborreaktor aus einem Chromelektrolyten mit Oleylaminethoxylat bei 10 A/dm ² . Dies entspricht technischen Betriebsbedingungen, die anderen vorgestellten Abscheidungsexperimente wurden bei 161 bis 182 A/dm ² durchgeführt. Die Rotfärbung auf der Kathode stammt vom Chromelektrolyten und ist auf $Cr(VI)_{aq}$ zurückzuführen.	89
Abbildung 45:	Elektroden nach den Laborexperimenten (30 h) mit den folgenden Additiven: a) Kontrolle, b) Oleylaminethoxylat (Handelsware), c) PFOS und d) Pyridiniumfluorid; Anoden sind links und Kathoden rechts abgebildet (© 2013 WILEY-VCH [2]).	89
Abbildung 46:	Handelsware (Oleylaminethoxylat) zu Beginn, nach 15 und 30 h angelegter Spannung im $Cr(VI)$ -haltigen Elektrolyten. Gezeigt sind ESI-Massenspektren im positiven Modus (Flow-Injection nach Extraktion mit Dichlormethan, das Lösungsmittel wurde im N_2 -Strom eingengt und ohne Anreicherung in Methanol:H ₂ O 4:1 aufgenommen). Bei dem Ausgangsspektrum ist das höchste Signal = 100 % gesetzt; die Spektren der abgebauten Proben sind auf diesen Ausgangswert skaliert und zeigt jeweils die identische Summe von Spektren.	92

Abbildung 47:	Handelsware (Oleylaminethoxylat) nach 2 h angelegter Spannung im Cr(VI)-haltigen Elektrolyten. Gezeigt sind die ESI-Massenspektren im positiven Modus (Flow-Injection, Probenvorbereitung vgl. Abbildung 46).	93
Abbildung 48:	Signalintensität von exemplarisch ausgewählten Abbauprodukten beim Laborexperiment mit dem Handelsprodukt (Oleylaminethoxylat) nach 2 h. Erkennbar ist die Bildung von kürzerkettigen Abbauprodukten ausgehend von sechs EO-Gruppen. Die Daten wurden aus ESI-Massenspektren im positiven Modus entnommen (Flow-Injection, Probenvorbereitung siehe Abbildung 46).	94
Abbildung 49:	GC-EI-MS-Chromatogramm einer derivatisierten Chromelektrolyt-Probe. Zudem sind die Massenspektren des Analyten, des isotope markierten Standards sowie von <i>n</i> -Butylacetat aus der NIST-Datenbank wiedergeben [406].	97
Abbildung 50:	Fragmentierung von <i>n</i> -Butylacetat bei Elektronenstoß-Ionisation [401,407].	98
Abbildung 51:	Standard-Addition einer Essigsäurebestimmung ohne Korrektur mit internem Standard. (In Abbildung 52 sind die Signale der identischen Probe mit einem isotope markierten Standard korrigiert.)	99
Abbildung 52:	Essigsäurebestimmung von einem technischen Chromelektrolyten mit dem Standard-Additionsverfahren. Das Probenmaterial wurde reduziert und der Analyt als <i>n</i> -Butanol-Ester erfasst und die Probenvorbereitung wurde mit einem isotope markierten Standard korrigiert. (Probenmaterial aus der Handanlage von Firma Galvano Röhrig GmbH, Netzmittel: Oleylaminethoxylat, ermittelte Essigsäure-Konzentration: 2,6 g/L.)	99
Abbildung 53:	IC-Chromatogramme (Leitfähigkeitsdetektion) nach Hydrazin-Behandlung von verschiedenen Lösungen.	100
Abbildung 54:	Essigsäurebestimmung von einem technischen Chromelektrolyten mit dem Standard-Additionsverfahren. (Die Proben stammen aus der Handanlage von Firma Galvano Röhrig GmbH, Netzmittel: Oleylaminethoxylat.) Das Material wurde mit Hydrazin reduziert und Acetat ionenchromatographisch erfasst. Die Signale wurden mit Sulfat, dass in der Probe enthaltenen ist, korrigiert. Die ermittelte Essigsäure-Konzentration beträgt 2,1 g/L.	101
Abbildung 55:	Stromdichteverteilung von Hull-Zellen-Prüfblechen [408].	102
Abbildung 56:	Aus technischem Chromelektrolyt verchromte Messingbleche bei einer Expositionszeit von 5 min, einer Zellstromstärke von 5 A/dm ² , einer Temperatur von 40 °C und variierenden Essigsäure-Konzentrationen.	103
Abbildung 57:	Vorschlag für Mineralisierungsreaktionen von Ethoxygruppen im Chromelektrolyten.	106
Abbildung 58:	Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden mit Cr(VI) [413,416].	107
Abbildung 59:	Bildung von Carbonsäuren aus Aldehyden in Gegenwart von Cr(VI) [417].	107
Abbildung 60:	Bildung von Chrom(VI)-Oxalsäurekomplexen und Oxidation von Oxalsäure [411,418].	108
Abbildung 61:	Nitrilotriessigsäure (NTA).	109
Abbildung 62:	Vorschlag für die Ausrichtung von Carboxylatgruppen an Bleianoden.	109
Abbildung 63:	Einfluss von verschiedenen Perfluorooctansulfonaten und Sulfonsäureamiden auf die Oberflächenspannung von Wasser. Diese Abbildung ist aus <i>Fluorine Chemistry</i> (1964, BRYCE, Chapter 4, Page 373, Figure 36) wiedergegeben [11].	110
Abbildung 64:	Oberflächenspannung eines Chromelektrolyten ($\beta_{\text{Chromtrioxid}} = 250 \text{ g/L}$, $\beta_{\text{Schwefelsäure}} = 2,5 \text{ g/L}$) in Abhängigkeit von der PFOS-Konzentration (Tetraethylammoniumsalz), die Abbildung ist KLEIN <i>et al.</i> entnommen [17].	112
Abbildung 65:	Auswirkung der Temperatur auf die Aerosolbildung eines Chromelektrolyten während der Verchromung bei verschiedenen Oberflächenspannungen; hier dargestellt als Cr(VI)-Konzentration im	

	abgesaugten Gasraum (Die Abbildung ist aus <i>Fluorine Chemistry</i> 1964, BRYCE, <i>Chapter 4, Page 393, Figure 57</i> wiedergegeben [11]).	112
Abbildung 66:	Oberflächenspannung von wässrigen Lösungen mit Natrium-1-dodecansulfonat, PFOS, 6:2 FTS und Oleylaminethoxylat (Handelsware). Die Werte wurden jeweils 10 Mal bestimmt, die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar.	113
Abbildung 67:	Zeitlicher Verlauf der Oberflächenspannung eines synthetischen Chromelektrolyten ($\beta_{\text{Chromtrioxid}} = 347 \text{ g/L}$, $\beta_{\text{Fluorid}} = 0,5 \text{ g/L}$, $\beta_{\text{Sulfat}} = 2,2 \text{ g/L}$) mit und ohne Tensid bei 20 °C (ohne Anlegen einer Spannung). Zur Kontrolle der Messwerte ist die Oberflächenspannung von Reinstwasser aufgetragen. Die Werte wurden jeweils 10 Mal bestimmt, die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar.	114
Abbildung 68:	Gemessene Oberflächenspannungen von Prozesswässern aus Spülen nach dem Chromelektrolyten der Automat-Anlage und der betrieblichen Abwasserreinigung der Firma Galvano Röhrig GmbH; die Grafik ist dem GALVAREC-Abschlussbericht entnommen [1].	115
Abbildung 69:	Schematische Spülenanordnung hinter dem Chromelektrolyten. Chromat-haltige Prozesswässer werden verschleppt und gelangen schließlich in die Abwasserbehandlung. (Die Färbung symbolisiert die Abnahme der Chromat-Konzentration.)	117
Abbildung 70:	Schematische Darstellung der Handgalvanik-Prozessführung bei der Firma Galvano Röhrig GmbH (schwarz). Und grau eingezeichnet die Wasserrückführung, die im technischen Maßstab untersucht wurde.	118
Abbildung 71:	Darstellung der Chrom-Konzentration im Wasser der 1. Kaskadenspüle nach dem Chromelektrolyten (rote gestrichelte Kurve), im Eluat des Ionenaustauschers (blaue Kurve) und dem pH-Wert des Eluates (gelbe Kurve). Die Abbildung ist dem GALVAREC-Abschlussbericht entnommen [1].	119
Abbildung 72:	Darstellung eines erweiterten Verfahrens zum Wasserrecycling.	121
Abbildung 73:	Nanofiltration des Wassers aus der Kreislaufspüle nach dem Chromelektrolyten; zeitlicher Verlauf der Konzentrationsänderung des Chromats im Konzentrat und im Filtrat. Die Abbildung ist dem GALVAREC-Abschlussbericht entnommen [1].	122
Abbildung 74:	Probenvorbereitung für IC-MS-Analytik von Chromelektrolyten (© 2013 WILEY-VCH [2]).	134
Abbildung 75:	Laborapparatur zur Chromabscheidung.	135
Abbildung 76:	Schematische Darstellung der Probenvorbereitung zum Nachweis von Essigsäure als <i>n</i> -Butylester in Gegenwart eines isopenmarkierten Standards.	139
Abbildung 77:	Schematische Darstellung der Probenvorbereitung zum Nachweis von Essigsäure mit Ionenchromatographie nach Reduktion mit Hydrazin.	140
Abbildung 78:	Schematische Versuchsanordnung des Anionenaustauschers und der Nanofiltration bei den Praxisversuchen zur Reinigung von Spülwasser aus der Zweifachkaskade (Handgalvanik der Firma Galvano Röhrig GmbH, entnommen aus GALVAREC-Abschlussbericht [1]).	143
Abbildung 79:	Anionenaustauscheranlage bei der Firma Galvano Röhrig GmbH.	143
Abbildung 80:	Nanofiltrationsanlage zur weitergehenden Reinigung des Eluates (Hersteller CUT Membrane GmbH, Erkrath).	143
Abbildung 81:	Struktur der Hauptkomponente von Forafac [®] 1157 (DuPont [™]) Polyfluoroalkylbetain mit CAS 34455-29-3 [61,441].	144
Abbildung 82:	Weltweiter Vergleich der PFOS-Konzentrationen ($\mu\text{g/kg}$, Feuchtmasse) in Leberproben von Meeressäugern aus YEUNG <i>et al.</i> (mit freundlicher Genehmigung von Elsevier, © 2008) [130].	145
Abbildung 83:	PFOS in menschlichem Blut von europäischen und nord-amerikanischen Bevölkerungsteilen aus verschiedenen Veröffentlichungen, in Klammern ist die Anzahl der Probanden angegeben, die Grafik ist FROMME <i>et al.</i> entnommen (mit freundlicher Genehmigung des Springer-Verlages) [194].	145

Abbildung 84:	Die PFT-Bilanz aus LIO <i>et al.</i> eines natürlichen Ökosystems zeigt eindrucksvoll, dass ein großer Teil der PFT nicht bekannt ist (mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, © 2011) [211].	146
Abbildung 85:	Globaler Vergleich von PFOS- und PFOA-Konzentration in Leitungswasser, die Abbildung ist MAK <i>et al.</i> (mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, © 2009) entnommen [442] (* Konzentrationen wurden von den Autoren ermittelt, ^{a-f} stammen aus anderen Veröffentlichungen).	146
Abbildung 86:	Vorgeschlagener Biotransformationsweg von ¹⁴ C-markiertem 8:2 FTOH zur Bildung von PFOA nach WANG <i>et al.</i> [295].	147
Abbildung 87:	Auftragung der Oberflächenspannung gegen die Konzentration von Tensiden mit endständigen (CF ₃) ₂ CF-Gruppen im Vergleich zu PFOA. Die Abbildung ist aus BOSCHET <i>et al.</i> entnommen (mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry) [303].	147
Abbildung 88:	MALDI-Massenspektrum im positiven Modus von der Handelsware mit Dithranol als Matrix und Kaliumchlorid als Kationisierungsreagenz [M+K] ⁺ .	148
Abbildung 89:	Die Fotos sollen das Schaummaß der untersuchten Tenside im Chromelektrolyten verdeutlichen: a) Oleylaminethoxylat nach dem Start, b) Oleylaminethoxylat nach 30 h Reaktionszeit und c) PFOS nach 30 h.	149
Abbildung 90:	Oberflächenspannung von unterschiedlichen C _n F _{2n+1} SO ₃ M (und C ₇ F ₁₅ COOK) in Wasser bei 25 °C (übernommen aus SHINODA <i>et al.</i> , mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, © 1972) [443].	149
Abbildung 91:	Schematische Darstellung des Betriebes Firma Galvano Röhrig GmbH unter Berücksichtigung der wichtigsten Stoffströme (entnommen aus GALVAREC-Abschlussbericht [1]).	151

Literaturverzeichnis

- [1] MARZINKOWSKI, J. M. ; SCHMITZ, O. J. ; GÄB, S. ; CONSTAPEL, M. ; ALBERS, M. ; WIENAND, N. ; HILDENBRAND, J. ; TÜRKIS, D. ; FÜLLING, R. ; SCHÜTTE, A. ; RÖHRIG, C. ; BINGEN, D.: Schlussbericht: KMU-innovativ – Verbundvorhaben GALVAREC (Materialeffizienz durch Teilstrombehandlung chromathaltiger Spülwässer), Förderkennzeichen: 0330860 A, Bergischen Universität Wuppertal (2011)
- [2] WIENAND, N. ; CONSTAPEL, M. ; BUDDE, K. ; MARZINKOWSKI, J. M. ; GÄB, S. ; SCHMITZ, O. J. In: *Chemical Engineering & Technology* 36 (2013), Nr. 3: Degradation of a Fluorine-Free Perfluorooctane Sulfonate Substitute in Chromium Plating Solutions (inklusive der Supporting Information), S. 390-397, DOI: 10.1002/ceat.201200357
- [3] Deutsches Institut für Normung e.V. DIN 1505-2:1984-01. Titelangaben von Dokumenten – Zitierregeln
- [4] FRICKE, M. ; LAHL, U. In: *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* 17 (2005), Nr. 1: Risikobewertung von Perfluortensiden als Beitrag zur aktuellen Diskussion zum REACH-Dossier der EU-Kommission, S. 36-49, DOI: 10.1007/BF03038694
- [5] LOGANATHAN, B. G.: Global Contamination Trends of Persistent Organic Chemicals: An Overview (2011) In: LOGANATHAN, B. G. (Hrsg.): *Global Contamination Trends of Persistent Organic Chemicals*, S. 3-31, ISBN: 9781439838303
- [6] United Nations Environment Programme (UNEP): The POS – What are POPs? (Secretariat of the Stockholm Convention – UNEP), URL: <http://chm.pops.int/Convention/ThePOPs/ListingofPOPs/tabid/2509/Default.aspx> (Zugriff am 24.03.2013)
- [7] BRESSELSCHMIDT, B. In: *Galvanotechnik* 107 (2009), Nr. 9: Neue Alternativen zu PFOS-haltigen Netzmitteln in galvanischen Chromelektrolyten, S. 1970-1974
- [8] VECITIS, C. D. ; PARK, H. ; CHENG, J. ; MADER, B. T. ; HOFFMANN, M. R. In: *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China* 3 (2009), Nr. 2: Treatment Technologies for Aqueous Perfluorooctanesulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA), S. 129-151, DOI: 10.1007/s11783-009-0022-7
- [9] 3M Company: Sulfonated Perfluorochemicals in the Environment: Sources, Dispersion, Fate and Effects (2000), URL: <http://208.109.172.241/pesticides/pfos.fr.final.docket.0005.pdf> (Zugriff am 05.07.2012)
- [10] DING, G. ; PEIJUNENBURG, W. J. G. M. In: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 43 (2013), Nr. 6: Physicochemical Properties and Aquatic Toxicity of Poly- and Perfluorinated Compounds, S. 598-678, DOI: 10.1080/10643389.2011.627016
- [11] BRYCE, H. G.: Industrial and Utilitarian Aspects of Fluorine Chemistry (1964) In: SIMONS, J. H. (Hrsg.): *Fluorine Chemistry*. Vol. 5, S. 295-498, ISBN: 0124144063
- [12] SMART, B. E.: Characteristics of C-F Systems (1994) In: BANKS, R. E.; SMART, B. E.; TATLOW, J. C. (Hrsg.): *Organofluorine Chemistry – Principles and Commercial Applications*, S. 57-88, ISBN: 0306446103
- [13] ELLIS, D. A. ; CAHILL, T. M. ; MABURY, S. A. ; COUSINS, I. T. ; MACKAY, D.: Partitioning of Organofluorine Compounds in the Environment (2002) In: NEILSON, A. H. (Hrsg.): *Organofluorines – The Handbook of Environmental Chemistry*. Vol. 3, Part N, S. 63-83, ISBN: 3540420649
- [14] HOWELLS, R. D. ; MC COWN, J. D. In: *Chemical Reviews* 77 (1977), Nr. 1: Trifluoromethanesulfonic Acid and Derivatives, S. 69-92, DOI: 10.1021/cr60305a005
- [15] O'HAGAN, D. In: *Chemical Society Reviews* 37 (2008), Nr. 2: Understanding Organofluorine Chemistry. An Introduction to the C-F Bond, S. 308-319, DOI: 10.1039/b711844a

- [16] NEIL, E. ; MARSH, G. In: *Chemistry & Biology* 7 (2000), Nr. 7: Towards the Nonstick Egg: Designing Fluorous Proteins, S. R153-R157, DOI: 10.1016/S1074-5521(00)00139-3
- [17] KLEIN, H. G. ; MEUSSDOERFFER, J. N. ; NIEDERPRÜM, H. In: *Metalloberfläche* 29 (1975), Nr. 11: Fluortenside auf Basis der elektrochemischen Fluorierung und ihre Einsatzmöglichkeiten in der Oberflächentechnik, S. 559-567
- [18] KEY, B. D. ; HOWELL, R. D. ; CRIDDLE, C. S. In: *Environmental Science & Technology* 31 (1997), Nr. 9: Fluorinated Organics in the Biosphere, S. 2445-2454, DOI: 10.1021/es961007c
- [19] KISSA, E. (Hrsg.): *Fluorinated Surfactants and Repellents – Surfactant Science Series*. Vol. 97, 7. Edition (2001) ISBN: 082470472X
- [20] BRICE, T. J.: Fluorocarbons – Their Properties and Wartime Development (1950) In: SIMONS, J. H. (Hrsg.): *Fluorine Chemistry*. Vol. 1, S. 423-459, ISBN: 9780126439014
- [21] TSANG, W. ; BURGESS, D. R. ; BABUSHOK, K. V. In: *Combustion Science and Technology* 139 (1998), Nr. 1: On the Incinerability of Highly Fluorinated Organic Compounds, S. 385-402, DOI: 10.1080/00102209808952095
- [22] ZHANG, X. ; LERNER, M. M. In: *Physical Chemistry* 1 (1999), Nr. 21: Structural Refinement of the Perfluorooctanesulfonate Anion and its Graphite Intercalation Compounds, S. 5065-5069, DOI: 10.1039/a906986k
- [23] ERKOÇ, S. ; ERKOÇ, F. In: *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 549 (2001), Nr. 3: Structural and Electronic Properties of PFOS and LiPFOS, S. 289-293, DOI: 10.1016/S0166-1280(01)00553-X
- [24] TORRES, F. J. ; OCHOA-HERRERA, V. ; BLOWERS, P. ; SIERRA-ALVAREZ, R. In: *Chemosphere* 76 (2009), Nr. 8: *Ab Initio* Study of the Structural, Electronic, and Thermodynamic Properties of Linear Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and its Branched Isomers, S. 1143-1149, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.04.009
- [25] STOCK, N. L. ; ELLIS, D. A. ; DELEEBEECK, L. ; MUIR, D. C. G. ; MABURY, S. A. In: *Environmental Science & Technology* 38 (2004), Nr. 6: Vapor Pressures of the Fluorinated Telomer Alcohols-Limitations of Estimation Methods, S. 1693-1699, DOI: 10.1021/es034773+
- [26] BUNN, C. W. ; HOWELLS, E. R. In: *Nature* 174 (1954), Nr. 4429: Structures of Molecules and Crystals of Fluoro-Carbons, S. 549-551, DOI: 10.1038/174549a0
- [27] BAILEY, V. A. ; CLARKE, D. ; ROUTLEDGE, A. In: *Journal of Fluorine Chemistry* 131 (2010), Nr. 6: Extraction of Perfluorinated Compounds from Food Matrices Using Fluorous Solvent Partitioning, S. 691-697, DOI: 10.1016/j.jfluchem.2010.02.011
- [28] Eintrag zu Tenside. In: *Thieme Römp Online*. Version 3.20 bis 3.32.
- [29] KOSSWIG, K.: Eintrag zu Surfactants (2000) In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, DOI: 10.1002/14356007.a25_747
- [30] SMULDERS, E. ; VON RYBINSKI, W. ; SUNG, E. ; RÄHSE, W. ; STEBER, J. ; WIEBEL, F. ; NORDSKOG, A.: Eintrag zu Laundry Detergents (2000) In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, DOI: 10.1002/14356007.a08_315.pub2
- [31] BURNS, D. C. ; ELLIS, D. A. ; LI, H. ; MCMURDO, C. J. ; WEBSTER, E. In: *Environmental Science & Technology* 42 (2008), Nr. 24: Experimental pK_a Determination for Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and the Potential Impact of pK_a Concentration Dependence on Laboratory-Measured Partitioning Phenomena and Environmental Modeling, S. 9283-9288, DOI: 10.1021/es802047v
- [32] CHENG, J. ; PSILLAKIS, E. ; HOFFMANN, M. R. ; COLUSSI, A. J. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 113 (2009), Nr. 29: Acid Dissociation versus Molecular Association of Perfluoroalkyl Oxoacids: Environmental Implications, S. 8152-8156, DOI: 10.1021/jp9051352
- [33] KANNAN, K. ; NEWSTED, J. ; HALBROOK, R. S. ; GIESY, J. P. In: *Environmental Science & Technology* 36 (2002), Nr. 12: Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorinated Hydrocarbons in Mink and River Otters from the United States, S. 2566-2571, DOI: 10.1021/es0205028

- [34] BUCK, R. C. ; MURPHY, P. M. ; PABON, M.: Chemistry, Properties, and Uses of Commercial Fluorinated Surfactants (2012) In: KNEPPER, T. P.; LANGE, F. T. (Hrsg.): *Polyfluorinated Chemicals and Transformation Products - The Handbook of Environmental Chemistry*. Vol. 17, S. 1-24, DOI: 10.1007/978-3-642-21872-9_1, ISBN: 9783642218712
- [35] GLÖCKNER, V. ; LUNKWITZ, K. ; PRESCHER, D. In: *Tenside Surfactants Detergents* 26 (1989), Nr. 6: Zur chemischen und thermischen Stabilität von Fluortensiden, S. 376-380
- [36] KRUSIC, P. J. ; ROE, D. C. In: *Analytical Chemistry* 76 (2004), Nr. 13: Gas-Phase NMR Technique for Studying the Thermolysis of Materials: Thermal Decomposition of Ammonium Perfluorooctanoate, S. 3800-3803, DOI: 10.1021/ac049667k
- [37] MEUßDOERFFER, J. N. ; NIEDERPRÜM, H. In: *Chemiker Zeitung* 104 (1980), Nr. 2: Fluortenside und fluorhaltige Phobiermittel – grenzflächenaktive Perfluorverbindungen, S. 45-52
- [38] GRAMSTAD, T. ; HASZELDINE, R. N. In: *Journal of the Chemical Society* (1957): Perfluoroalkyl Derivatives of Sulphur. Part VI: Perfluoroalkanesulphonic Acids $CF_3[CF_2]_nSO_3H$ ($n = 1-7$), S. 2640-2645, DOI: 10.1039/jr9570002640
- [39] PREVEDOUROS, K. ; COUSINS, I. T. ; BUCK, R. C. ; KORZENIOWSKI, S. H. In: *Environmental Science & Technology* 40 (2006), Nr. 1: Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates, S. 32-44, DOI: 10.1021/es0512475
- [40] KOSTOV, G. ; BOSCHET, F. ; AMEDURI, B. In: *Journal of Fluorine Chemistry* 130 (2009), Nr. 12: Original Fluorinated Surfactants Potentially Non-Bioaccumulable, S. 1192-1199, DOI: 10.1016/j.jfluchem.2009.08.002
- [41] 3M Company: Fluorochemical Use, Distribution and Release Overview (1999), URL: <http://208.109.172.241/pesticides/pfos.fr.final.docket.0008.pdf> (Zugriff am 06.07.2012)
- [42] DE LA POTERIE, V. ; MELLUL, M. (1997), Patent DE69402603T2: Ein wässriger, farbiger oder farbloser Nagellack, enthaltend ein filmbildendes Polymer und eine wasserlösliche Perfluoralkyl Verbindung
- [43] ZHANG, L. ; LIU, J. ; HU, J. ; LIU, C. ; GUO, W. ; WANG, Q. ; WANG, H. In: *Environmental Pollution* 165 (2012): The Inventory of Sources, Environmental Releases and Risk Assessment for Perfluorooctane Sulfonate in China, S. 193-198, DOI: 10.1016/j.envpol.2011.09.001
- [44] ARENHOLZ, U. ; BERGMANN, S. ; BOSSHAMMER, K. ; BUSCH, D. ; DREHER, K. ; EICHLER, W. ; GEUEKE, K.-J. ; GRUBERT, G. ; HÄHNLE, J. ; HARFF, K. ; KRAFT, M. ; LEISNER-SAABER, J. ; OBERDÖRFER, M. ; RAUCHFUSS, K. ; RESPONDEK, R. ; REUPERT, R. ; ROSE-LUTHER, J. ; SCHROERS, S. ; TIEDT, M. ; JUST, P. ; POSCHNER, A. ; SUSSET, B.: Verbreitung von PFT in der Umwelt: Ursachen - Untersuchungsstrategie - Ergebnisse - Maßnahmen (2011) In: LANUV NRW (Hrsg.): *LANUV-Fachberichte* 34, URL: <http://www.lanuv.nrw.de/veroeffentlichungen/fachberichte/fabe34/fabe34.pdf> (Zugriff am 19.01.2013)
- [45] BAUDEQUIN, C. ; COUALLIER, E. ; RAKIB, M. ; DEGUERRY, I. ; SEVERAC, R. ; PABON, M. In: *Separation and Purification Technology* 76 (2011), Nr. 3: Purification of Firefighting Water Containing a Fluorinated Surfactant by Reverse Osmosis Coupled to Electrocoagulation-Filtration, S. 275-282, DOI: 10.1016/j.seppur.2010.10.016
- [46] MOODY, C. A. ; FIELD, J. A. In: *Environmental Science & Technology* 34 (2000), Nr. 18: Perfluorinated Surfactants and the Environmental Implications of Their Use in Fire-Fighting Foams, S. 3864-3870, DOI: 10.1021/es991359u
- [47] PABON, M. ; CORPART, J. M. In: *Journal of Fluorine Chemistry* 114 (2002), Nr. 2: Fluorinated Surfactants: Synthesis, Properties, Effluent Treatment, S. 149-156, DOI: 10.1016/S0022-1139(02)00038-6
- [48] In: *Official Journal of the European Union: DIRECTIVE 2006/122/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 12 December 2006 Amending for the 30th Time Council Directive 76/769/EEC on the Approximation of the Laws, Regulations and Administrative Provisions of the Member States Relating to Restrictions on the Marketing and Use of Certain Dangerous Substances and Preparations (Perfluorooctane Sulfonates)*

- [49] In: *Official Journal of the European Union*: COMMISSION REGULATION (EU) No 757/2010 of 24 August 2010 Amending Regulation (EC) No 850/2004 of THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on Persistent Organic Pollutants as Regards Annexes I and III
- [50] SHINODA, K. ; NOMURA, T. In: *Journal of Physical Chemistry* 84 (1980), Nr. 4: Miscibility of Fluorocarbon and Hydrocarbon Surfactants in Micelles and Liquid Mixtures. Basic Studies of Oil Repellent and Fire Extinguishing Agents, S. 365-369, DOI: 10.1021/j100441a005
- [51] HÄHNLE, J. ; ARENHOLZ, U. In: *Zeitschrift für Forschung und Technik im Brandschutz vfdb* (2011), Nr. 1: Ersatz von perfluorierten Tensiden (PFT) durch neue polyfluorierte Tenside in Feuerlöschschaummitteln – Nachweisproblematik und Umweltrelevanz, S. 18-23
- [52] HOWELL, R. D. ; TUCKER, E. E. In: *American Environmental Laboratory* (1996): Removal of Surfactants from Fire Extinguishing Foam, S. 10-12
- [53] POSNER, S.: Vortrag: A Review of Alternatives to PFOS and Related Substances in Open Applications on Behalf of the Stockholm Convention (4th International Workshop on Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances, Idstein, Germany, 07. – 09. November 2012)
- [54] 3M Company: The Science of Organic Fluorochemistry (1999), URL: <http://208.109.172.241/pesticides/pfos.fr.final.docket.0006.pdf> (Zugriff am 05.07.2012)
- [55] LEONHARDT, T. In: *Zeitschrift für Forschung und Technik im Brandschutz vfdb* (2009), Nr. 2: Fluortenside und -polymere in Schaumlöschmitteln – Chemie und Funktion, S. 80-84
- [56] Expertenkommission Programm „Reine Ruhr“ und Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz (2012): Vom Programm „Reine Ruhr“ zur Strategie einer nachhaltigen Verbesserung der Gewässer- und Trinkwasserqualität in Nordrhein-Westfalen (2012), URL: http://www.umwelt.nrw.de/umwelt/pdf/programm_reine_ruhr_2012.pdf (Zugriff am 13.08.2012)
- [57] KÄRRMAN, A. ; ELGH-DALGREN, K. ; LAFOSSAS, C. ; MØSKELAND, T. In: *Environmental Chemistry* 8 (2011), Nr. 4: Environmental Levels and Distribution of Structural Isomers of Perfluoroalkyl Acids after Aqueous Fire-Fighting Foam (AFFF) Contamination (inklusive der Supporting Information), S. 372-380, DOI: 10.1071/EN10145
- [58] HOUTZ, E. F. ; HIGGINS, C. P. ; FIELD, J. A. ; SEDLAK, D. L. In: *Environmental Science & Technology* 47 (2013), Nr. 15: Persistence of Perfluoroalkyl Acid Precursors in AFFF-Impacted Groundwater and Soil (inklusive der Supporting Information), S. 8187-8195, DOI: 10.1021/es4018877
- [59] LANUV NRW: Feuerlöschschaummittel, URL: <http://www.lanuv.nrw.de/pft/feuerloeschschaum.htm> (Zugriff am 19.01.2013)
- [60] HERZKE, D. ; OLSSON, E. ; POSNER, S. In: *Chemosphere* 88 (2012), Nr. 8: Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Consumer Products in Norway – A Pilot Study, S. 980-987, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.035
- [61] MOE, M. K. ; HUBER, S. ; SVENSON, J. ; HAGENAARS, A. ; PABON, M. ; TRÜMPER, M. ; BERGER, U. ; KNAPEN, D. ; HERZKE, D. In: *Chemosphere* 89 (2012), Nr. 7: The Structure of the Fire Fighting Foam Surfactant Forafac[®] 1157 and its Biological and Photolytic Transformation Products, S. 869-875, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.05.012
- [62] HAGENAARS, A. ; MEYER, I. J. ; HERZKE, D. ; PARDO, B. G. ; MARTINEZ, P. ; PABON, M. ; DE COEN, W. ; KNAPEN, D. In: *Aquatic Toxicology* 104 (2011), Nr. 3-4: The Search for Alternative Aqueous Film Forming Foams (AFFF) with a Low Environmental Impact: Physiological and Transcriptomic Effects of Two Forafac[®] Fluorosurfactants in Turbot, S. 168-176, DOI: 10.1016/j.aquatox.2011.04.012
- [63] MULLIGAN, D. J. (1981), Patent US4424133: Fire-Fighting Compositions
- [64] BACKE, W. J. ; DAY, T. C. ; FIELD, J. A. In: *Environmental Science & Technology* 47 (2013), Nr. 10: Zwitterionic, Cationic, and Anionic Fluorinated Chemicals in Aqueous Film Forming Foam Formulations and Groundwater

- from U.S. Military Bases by Nonaqueous Large-Volume Injection HPLC-MS/MS, S. 5226-5234, DOI: 10.1021/es3034999
- [65] YEUNG, L. W. Y. ; MABURY, S. A. In: *Environmental Science & Technology* 47 (2013), Nr. 21: Bioconcentration of Aqueous Film-Forming Foam (AFFF) in Juvenile Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*), S. 12505-12513, DOI: 10.1021/es403170f
- [66] NIEDERPRÜM, H. ; KLEIN, H. G. ; MEUSSDOERFFER, J. N. (1976), Patent DE2508708: Verfahren zur galvanischen Verchromung unter Verwendung von fluorhaltigen Netzmitteln
- [67] MELZER, D. ; TABEL, E. ; BIERMANN, H.-P. (1994), Patent EP0299307B: Schaumhemmender Zusatz für saure Flüssigkeiten
- [68] ENGER, H. ; SZAMEITAT, K. In: *Metaloberfläche* 37 (1983), Nr. 1: Neue Erkenntnisse beim praktischen Einsatz von Fluortensiden in Chrombädern, S. 12-16
- [69] PATTON, N. ; BARLOWE, G.: Non-PFOS, Permanent Mist Suppressants for Hard Chrome Plating, Decorative Chrome Plating and Chromic Etch Applications (National Association for Surface Finishing Annual Conference and Trade Show, Grand Rapids, Michigan, USA, 14. – 17. Juni 2010), URL: <http://www.pfonline.com/articles/non-pfos-permanent-mist-suppressants-for-hard-chromium-plating-decorative-chromium-plating-and-chromic-etch-applications> (Zugriff am 26.03.2012)
- [70] SZAMEITAT, K. ; SCHÜMANN, D. In: *Galvanotechnik* 107 (2009), Nr. 9: Kontrollierter Umgang mit perfluorierten Tensiden beim Verchromen, S. 1980-1982
- [71] DAMS, S. ; SZAMEITAT, K. In: *Galvanotechnik* 107 (2009), Nr. 10: Vermeidung von Chrom(VI)- und PFT-Emissionen beim galvanischen Verchromen, S. 2218-2224
- [72] WINKEL, P. In: *Galvanotechnik* 107 (2009), Nr. 9: Aktuelle Situation zu perfluorierten Chemikalien (PFC)
- [73] GIESY, J. P. ; KANNAN, K. In: *Environmental Science & Technology* 35 (2001), Nr. 7: Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife, S. 1339-1342, DOI: 10.1021/es001834k
- [74] TRIER, X. ; GRANBY, K. ; CHRISTENSEN, J. H. In: *Environmental Science and Pollution Research* 18 (2011), Nr. 7: Polyfluorinated Surfactants (PFS) in Paper and Board Coatings for Food Packaging, S. 1108-1120, DOI: 10.1007/s11356-010-0439-3
- [75] SCHLUMMER, M. ; GRUBER, L. ; FENGLER, R. ; FIEDLER, D. ; WOLZ, G.: In: *Perfood Newsletter* (2011), Nr. 2: How Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFAS) May Enter Our Food from Food Contact Materials, URL: <http://www.perfood.eu/images/stories/docman/issue%20%20incl%20jana%202011.pdf> (Zugriff am 21.05.2011)
- [76] LIU, R. ; RUAN, T. ; WANG, T. ; SONG, S. ; YU, M. ; GAO, Y. ; SHAO, J. ; JIANG, G. In: *Talanta* 111 (2013): Trace Analysis of Mono-, Di-, Tri-Substituted Polyfluoroalkyl Phosphates and Perfluorinated Phosphonic Acids in Sewage Sludge by High Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry, S. 170-177, DOI: 10.1016/j.talanta.2013.02.063
- [77] GEBBINK, W. A. ; ULLAH, S. ; SANDBLOM, O. ; BERGER, U. In: *Environmental Science and Pollution Research* 20 (2013), Nr. 11: Polyfluoroalkyl Phosphate Esters and Perfluoroalkyl Carboxylic Acids in Target Food Samples and Packaging-Method Development and Screening, S. 7949-7958, DOI: 10.1007/s11356-013-1596-y
- [78] D'EON, J. C. ; MABURY, S. A. In: *Environmental Science & Technology* 41 (2007), Nr. 13: Production of Perfluorinated Carboxylic Acids (PFCAs) from the Biotransformation of Polyfluoroalkyl Phosphate Surfactants (PAPS): Exploring Routes of Human Contamination, S. 4799-4805, DOI: 10.1021/es070126x
- [79] LEE, H. ; D'EON, J. ; MABURY, S. A. In: *Environmental Science & Technology* 44 (2010), Nr. 9: Biodegradation of Polyfluoroalkyl Phosphates as a Source of Perfluorinated Acids to the Environment, S. 3305-3310, DOI: 10.1021/es9028183
- [80] WANG, Z. ; MACLEOD, M. ; COUSINS, I. T. ; SCHERINGER, M. ; HUNGERBÜHLER, K. In: *Environmental Chemistry* 8 (2011), Nr. 4: Using COSMOtherm to Predict Physicochemical Properties of Poly- and Perfluorinated Alkyl Substances (PFASs) (inklusive der Supporting Information), S. 389-398, DOI: 10.1071/EN10143

- [81] BUCK, R. C. ; FRANKLIN, J. ; BERGER, U. ; CONDER, J. M. ; COUSINS, I. T. ; DE VOOGT, P. ; JENSEN, A. A. ; KANNAN, K. ; MABURY, S. A. ; VAN LEEUWEN, S. P. J. In: *Integrated Environmental Assessment and Management* 7 (2011), Nr. 4: Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins (inklusive der Supporting Information), S. 513-541, DOI: 10.1002/ieam.258
- [82] OECD: Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and its Salts (ENV/JM/RD(2002)17/FINAL), URL: <http://www.oecd.org/dataoecd/23/18/2382880.pdf> (Zugriff am 21.03.2012)
- [83] SUNDSTRÖM, M. ; BOGDANSKA, J. ; PHAM, H. V. ; ATHANASIOS, V. ; NOBEL, S. ; MCALEES, A. ; ERIKSSON, J. ; DEPIERRE, J. W. ; BERGMAN, Å. In: *Chemosphere* 87 (2012), Nr. 8: Radiosynthesis of Perfluorooctanesulfonate (PFOS) and Perfluorobutanesulfonate (PFBS), Including Solubility, Partition and Adhesion Studies, S. 865-871, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.01.027
- [84] GELLRICH, V. ; STAHL, T. ; KNEPPER, T. P. In: *Chemosphere* 87 (2012), Nr. 9: Behavior of Perfluorinated Compounds in Soils During Leaching Experiments, S. 1052-1056, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.02.011
- [85] ZHAO, L. ; ZHU, L. ; YANG, L. ; LIU, Z. ; ZHANG, Y. In: *Chemosphere* 88 (2012), Nr. 11: Distribution and Desorption of Perfluorinated Compounds in Fractionated Sediments, S. 1390-1397, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.05.062
- [86] CHENGELIS, C. P. ; KIRKPATRICK, J. B. ; MYERS, N. R. ; SHINOHARA, M. ; STETSON, P. L. ; SVED, D. W. In: *Reproductive Toxicology* 27 (2009), Nr. 3-4: Comparison of the Toxicokinetic Behavior of Perfluorohexanoic Acid (PFHxA) and Nonfluorobutane-1-sulfonic Acid (PFBS) in Cynomolgus Monkeys and Rats, S. 400-406, DOI: 10.1016/j.reprotox.2009.01.013
- [87] NEWSTED, J. L. ; BEACH, S. A. ; GALLAGHER, S. P. ; GIESY, J. P. In: *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 54 (2008), Nr. 3: Acute and Chronic Effects of Perfluorobutane Sulfonate (PFBS) on the Mallard and Northern Bobwhite Quail, S. 535-545, DOI: 10.1007/s00244-007-9039-8
- [88] DAS, K. P. ; GREY, B. E. ; ZEHR, R. D. ; WOOD, C. R. ; BUTENHOFF, J. L. ; CHANG, S.-C. ; EHRESMAN, D. J. ; TAN, Y.-M. ; LAU, C. In: *Toxicological Sciences* 105 (2008), Nr. 1: Effects of Perfluorobutyrate Exposure During Pregnancy in the Mouse, S. 173-181, DOI: 10.1093/toxsci/kfn099
- [89] CONDER, J. M. ; HOKE, R. A. ; DE WOLF, W. ; RUSSELL, M. H. ; BUCK, R. C. In: *Environmental Science & Technology* 42 (2008), Nr. 4: Are PFCAs Bioaccumulative? A Critical Review and Comparison with Regulatory Criteria and Persistent Lipophilic Compounds, S. 995-1003, DOI: 10.1021/es070895g
- [90] BUCK, R. C.: Vortrag: The Toxicological Profile of Alternative Short-Chain Polyfluorinated Substances (4th International Workshop on Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances, Idstein, Germany, 07. – 09. November 2012)
- [91] HAGENAARS, A. ; VERGAUWEN, L. ; DE COEN, W. ; KNAPEN, D. In: *Chemosphere* 82 (2011), Nr. 5: Structure-activity Relationship Assessment of Four Perfluorinated Chemicals Using a Prolonged Zebrafish Early Life Stage Test, S. 764-772, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.10.076
- [92] WILHELM, M. ; BERGMANN, S. ; DIETER, H. H. In: *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 213 (2010), Nr. 3: Occurrence of Perfluorinated Compounds (PFCs) in Drinking Water of North Rhine-Westphalia, Germany and New Approach to Assess Drinking Water Contamination by Shorter-Chained C4-C7 PFCs, S. 224-232, DOI: 10.1016/j.ijheh.2010.05.004
- [93] GELLRICH, V. ; BRUNN, H. ; STAHL, T. In: *Journal of Environmental Science and Health, Part A (Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering)* 48 (2013), Nr. 2: Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Mineral Water and Tap Water, S. 129-135, DOI: 10.1080/10934529.2013.719431
- [94] National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme: *Potassium Perfluorobutane Sulfonate – Existing Chemical Hazard Assessment Report*, URL: http://www.nicnas.gov.au/publications/car/other/potassium_perfluorobutane_sulfonate_pdf.pdf (2005) ISBN: 0975847007
- [95] HIGGINS, C. P. ; LUTHY, R. G. In: *Environmental Science & Technology* 40 (2006), Nr. 23: Sorption of Perfluorinated Surfactants on Sediments, S. 7251-7256, DOI: 10.1021/es061000n

- [96] WANG, F. ; LIU, C. ; SHIH, K. In: *Chemosphere* 89 (2012), Nr. 8: Adsorption Behavior of Perfluorooctanesulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) on Boehmite, S. 1009-1014, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.06.071
- [97] BARKOWSKI, D. ; GÜNTHER, P. ; RAECKE, F. ; WIND, D.: Pilotuntersuchungen zu Vorkommen und Auswirkungen von perfluorierten Tensiden (PFT) in Abfällen, die der BioAbfV unterliegen, Abschlussbericht (P 206077, 2007), URL: http://www.lanuv.nrw.de/verbraucher/pdf/ifua_pft_bericht.pdf (Zugriff am 19.01.2012)
- [98] MOODY, C. A. ; FIELD, J. A. In: *Environmental Science & Technology* 33 (1999), Nr. 16: Determination of Perfluorocarboxylates in Groundwater Impacted by Fire-Fighting Activity, S. 2800-2806, DOI: 10.1021/es981355+
- [99] Umweltamt Landeshauptstadt Düsseldorf: Landeshauptstadt trifft Vorkehrungen zum Schutz der Bevölkerung und der Umwelt, URL: http://www.duesseldorf.de/umweltamt/service/presse19/archiv_2013/p19_2013_juli_11.shtml (Zugriff am 19.07.2013)
- [100] VAN LEEUWEN, S. P. J. ; DE BOER, J. In: *Journal of Chromatography A* 1153 (2007), Nr. 1-2: Extraction and Clean-up Strategies for the Analysis of Poly- and Perfluoroalkyl Substances in Environmental and Human Matrices, S. 172-185, DOI: 10.1016/j.chroma.2007.02.069
- [101] VALSECCHI, S. ; RUSCONI, M. ; POLESELLO, S. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405 (2013), Nr. 1: Determination of Perfluorinated Compounds in Aquatic Organisms: A Review, S. 143-157, DOI: 10.1007/s00216-012-6492-7
- [102] Deutsches Institut für Normung e.V. DIN 38407-42:2011-03. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion
- [103] Deutsches Institut für Normung e.V. DIN 38414-14:2011-08. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Teil 14: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Schlamm, Kompost und Boden – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) (S 14)
- [104] BERGER, U. ; LANGLOIS, I. ; OEHME, M. ; KALLENBORN, R. In: *European Journal of Mass Spectrometry* 10 (2004), Nr. 1: Comparison of Three Types of Mass Spectrometers for High-Performance Liquid Chromatography/Mass Spectrometry Analysis of Perfluoroalkylated Substances and Fluorotelomer Alcohols, S. 579-588, DOI: 10.1255/ejms.679
- [105] YAMASHITA, N. ; YEUNG, L. W. Y. ; TANIYASU, S. ; KWOK, K. Y. ; PETRICK, G. ; GAMO, T. ; GURUGE, K. S. ; LAM, P. K. S. ; LOGANATHAN, B. G.: Global Distribution of PFOS and Related Chemicals (2011) In: LOGANATHAN, B. G. (Hrsg.): *Global Contamination Trends of Persistent Organic Chemicals*, S. 571-628, ISBN: 9781439838303
- [106] JURADO-SÁNCHEZ, B. ; BALLESTEROS, E. ; GALLEGO, M. In: *Journal of Chromatography A* 1318 (2013): Semiautomated Solid-Phase Extraction Followed by Derivatisation and Gas Chromatography-Mass Spectrometry for Determination of Perfluoroalkyl Acids in Water, S. 65-71, DOI: 10.1016/j.chroma.2013.10.034
- [107] ZUSHI, Y. ; YE, F. ; MOTEGI, M. ; NOJIRI, K. ; HOSONO, S. ; SUZUKI, T. ; KOSUGI, Y. ; YAGUCHI, K. ; MASUNAGA, S. In: *Chemosphere* 88 (2012), Nr. 11: Spatial Distribution and Loading Amounts of Particle Sorbed and Dissolved Perfluorinated Compounds in the Basin of Tokyo Bay, S. 1353-1357, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.05.038
- [108] THEOBALD, N. ; CALIEBE, C. ; GERWINSKI, W. ; HÜHNERFUSS, H. ; LEPOM, P. In: *Environmental Science and Pollution Research* 18 (2011), Nr. 7: Occurrence of Perfluorinated Organic Acids in the North and Baltic Seas. Part 1: Distribution in Sea Water, S. 1057-1069, DOI: 10.1007/s11356-011-0451-2
- [109] NGUYEN, V. T. ; REINHARD, M. ; KARINA, G. Y.-H. In: *Chemosphere* 82 (2011), Nr. 9: Occurrence and Source Characterization of Perfluorochemicals in an Urban Watershed, S. 1277-1285, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.12.030

- [110] YAMASHITA, N. ; KANNAN, K. ; TANIYASU, S. ; HORII, Y. ; OKAZAWA, T. ; PETRICK, G. ; GAMO, T. In: *Environmental Science & Technology* 38 (2004), Nr. 21: Analysis of Perfluorinated Acids at Parts-Per-Quadrillion Levels in Seawater Using Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, S. 5522-5528, DOI: 10.1021/es0492541
- [111] BEŠKOSKI, V. P. ; TAKEMINE, S. ; NAKANO, T. ; SLAVKOVIĆ BEŠKOSKI, L. ; GOJGIĆ-CVIJOVIĆ, G. ; ILIĆ, M. ; MILETIĆ, S. ; VRVIĆ, M. M. In: *Chemosphere* 91 (2013), Nr. 10: Perfluorinated Compounds in Sediment Samples from the Wastewater Canal of Pančevo (Serbia) Industrial Area, S. 1408-1415, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.12.079
- [112] ZUSHI, Y. ; TAMADA, M. ; KANAI, Y. ; MASUNAGA, S. In: *Environmental Pollution* 159 (2011), Nr. 10: Corrigendum to "Time Trends of Perfluorinated Compounds from the Sediment Core of Tokyo Bay, Japan (1950s–2004)" (inklusive dem zugrunde liegenden Artikel [158 (2010) 756-763] und der Supporting Information), S. 3142, DOI: 10.1016/j.envpol.2011.04.032
- [113] WEBSTER, E. M. ; ELLIS, D. A. In: *Environmental Toxicology and Chemistry* 30 (2011), Nr. 10: Equilibrium Modeling: A Pathway to Understanding Observed Perfluorocarboxylic and Perfluorosulfonic Acid Behavior, S. 2229-2236, DOI: 10.1002/etc.637
- [114] ZAGGIA, A. ; AMEDURI, B. In: *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 17 (2012), Nr. 4: Recent Advances on Synthesis of Potentially Non-Bioaccumulable Fluorinated Surfactants, S. 188-195, DOI: 10.1016/j.cocis.2012.04.001
- [115] DINGLASAN-PANLILIO, M. J. A. ; MABURY, S. A. In: *Environmental Science & Technology* 40 (2006), Nr. 5: Significant Residual Fluorinated Alcohols Present in Various Fluorinated Materials, S. 1447-1453, DOI: 10.1021/es051619+
- [116] FROMME, H. ; TITTELMIER, S. A. ; VÖLKELE, W. ; WILHELM, M. ; TWARDILLA, D. In: *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 212 (2009), Nr. 3: Perfluorinated Compounds – Exposure Assessment for the General Population in Western Countries, S. 239-270, DOI: 10.1016/j.ijheh.2008.04.007
- [117] YOUNG, C. J. ; FURDUI, V. I. ; FRANKLIN, J. ; KOERNER, R. M. ; MUIR, D. C. G. ; MABURY, S. A. In: *Environmental Science & Technology* 41 (2007), Nr. 10: Perfluorinated Acids in Arctic Snow: New Evidence for Atmospheric Formation, S. 3455-3461, DOI: 10.1021/es0626234
- [118] WALLINGTON, T. J. ; HURLEY, M. D. ; XIA, J. ; WUEBBLES, D. J. ; SILLMAN, S. ; ITO, A. ; PENNER, J. E. ; ELLIS, D. A. ; MARTIN, J. ; MABURY, S. A. ; NIELSEN, O. J. ; SULBAEK ANDERSEN, M. P. In: *Environmental Science & Technology* 40 (2006), Nr. 3: Formation of C₇F₁₅COOH (PFOA) and Other Perfluorocarboxylic Acids During the Atmospheric Oxidation of 8:2 Fluorotelomer Alcohol, S. 924-930, DOI: 10.1021/es051858x
- [119] ELLIS, D. A. ; MARTIN, J. W. ; DE SILVA, A. O. ; MABURY, S. A. ; HURLEY, M. D. ; SULBAEK ANDERSEN, M. P. ; WALLINGTON, T. J. In: *Environmental Science & Technology* 38 (2004), Nr. 12: Degradation of Fluorotelomer Alcohols: A Likely Atmospheric Source of Perfluorinated Carboxylic Acids, S. 3316-3321, DOI: 10.1021/es049860w
- [120] BENSKIN, J. P. ; AHRENS, L. ; MUIR, D. C. G. ; SCOTT, B. F. ; SPENCER, C. ; ROSENBERG, B. ; TOMY, G. ; KYLIN, H. ; LOHMANN, R. ; MARTIN, J. W. In: *Environmental Science & Technology* 46 (2012), Nr. 2: Manufacturing Origin of Perfluorooctanoate (PFOA) in Atlantic and Canadian Arctic Seawater, S. 677-685, DOI: 10.1021/es202958p
- [121] MARTIN, J. W. ; ASHER, B. J. ; BEESOON, S. ; BENSKIN, J. P. ; ROSS, M. S. In: *Journal of Environmental Monitoring* 12 (2010), Nr. 11: PFOS or PreFOS? Are Perfluorooctane Sulfonate Precursors (PreFOS) Important Determinants of Human and Environmental Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) Exposure?, S. 1979-2004, DOI: 10.1039/C0EM00295J
- [122] KANNAN, K. ; KOISTINEN, J. ; BECKMEN, K. ; EVANS, T. ; GORZELANY, J. F. ; HANSEN, K. J. ; JONES, P. D. ; HELLE, E. ; NYMAN, M. ; GIESY, J. P. In: *Environmental Science & Technology* 35 (2001), Nr. 8: Accumulation of Perfluorooctane Sulfonate in Marine Mammals, S. 1593-1598, DOI: 10.1021/es001873w

- [123] KANNAN, K. ; CORSOLINI, S. ; FALANDYSZ, J. ; OEHME, G. ; FOCARDI, S. ; GIESY, J. P. In: *Environmental Science & Technology* 36 (2002), Nr. 15: Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorinated Hydrocarbons in Marine Mammals, Fishes, and Birds from Coasts of the Baltic and the Mediterranean Seas, S. 3210-3216, DOI: 10.1021/es020519q
- [124] LAW, R. J. ; BERSUDER, P. ; MEAD, L. K. ; JEPSON, P. D. In: *Marine Pollution Bulletin* 56 (2008), Nr. 4: PFOS and PFOA in the Livers of Harbour Porpoises (*Phocoena phocoena*) Stranded or Bycaught around the UK, S. 792-797, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2008.01.001
- [125] VAN DE VIJVER, K. I. ; HOLSBEEK, L. ; DAS, K. ; BLUST, R. ; JOIRIS, C. ; DE COEN, W. In: *Environmental Science & Technology* 41 (2007), Nr. 1: Occurrence of Perfluorooctane Sulfonate and Other Perfluorinated Alkylated Substances in Harbor Porpoises from the Black Sea, S. 315-320, DOI: 10.1021/es060827e
- [126] VESTERGREN, R. ; ORATA, F. ; BERGER, U. ; COUSINS, I. T. In: *Environmental Science and Pollution Research* 20 (2013), Nr. 11: Bioaccumulation of Perfluoroalkyl Acids in Dairy Cows in a Naturally Contaminated Environment, S. 7959-7969, DOI: 10.1007/s11356-013-1722-x
- [127] LAU, C. ; THIBODEAUX, J. R. ; HANSON, R. G. ; ROGERS, J. M. ; GREY, B. E. ; STANTON, M. E. ; BUTENHOFF, J. L. ; STEVENSON, L. A. In: *Toxicological Sciences* 74 (2003), Nr. 2: Exposure to Perfluorooctane Sulfonate During Pregnancy in Rat and Mouse. II: Postnatal Evaluation, S. 382-392, DOI: 10.1093/toxsci/kgf122
- [128] HOUDE, M. ; WELLS, R. S. ; FAIR, P. A. ; BOSSART, G. D. ; HOHN, A. A. ; ROWLES, T. K. ; SWEENEY, J. C. ; SOLOMON, K. R. ; MUIR, D. C. G. In: *Environmental Science & Technology* 39 (2005), Nr. 17: Polyfluoroalkyl Compounds in Free-Ranging Bottlenose Dolphins (*Tursiops truncatus*) from the Gulf of Mexico and the Atlantic Ocean, S. 6591-6598, DOI: 10.1021/es0506556
- [129] DORNELES, P. R. ; LAILSON-BRITO, J. ; AZEVEDO, A. F. ; MEYER, J. ; VIDAL, L. G. ; FRAGOSO, A. B. ; TORRES, J. P. ; MALM, O. ; BLUST, R. ; DAS, K. In: *Environmental Science & Technology* 42 (2008), Nr. 14: High Accumulation of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) in Marine Tucuxi Dolphins (*Sotalia guianensis*) from the Brazilian Coast, S. 5368-5373, DOI: 10.1021/es800702k
- [130] YEUNG, L. W. Y. ; MIYAKE, Y. ; WANG, Y. ; TANIYASU, S. ; YAMASHITA, N. ; LAM, P. K. S. In: *Environmental Pollution* 157 (2009), Nr. 1: Total Fluorine, Extractable Organic Fluorine, Perfluorooctane Sulfonate and Other Related Fluorochemicals in Liver of Indo-Pacific Humpback Dolphins (*Sousa chinensis*) and Finless Porpoises (*Neophocaena phocaenoides*) from South China, S. 17-23, DOI: 10.1016/j.envpol.2008.08.005
- [131] VAN DE VIJVER, K. I. ; HOFF, P. T. ; DAS, K. ; VAN DONGEN, W. ; ESMANS, E. L. ; SIEBERT, U. ; BOUQUEGNEAU, J. M. ; BLUST, R. ; DE COEN, W. M. In: *Marine Pollution Bulletin* 48 (2004), Nr. 9-10: Baseline Study of Perfluorochemicals in Harbour Porpoises (*Phocoena phocoena*) from Northern Europe, S. 992-997, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2004.02.021
- [132] KRATZER, J. ; AHRENS, L. ; ROOS, A. ; BÄCKLIN, B.-M. ; EBINGHAUS, R. In: *Chemosphere* 84 (2011), Nr. 11: Temporal Trends of Polyfluoroalkyl Compounds (PFCs) in Liver Tissue of Grey Seals (*Halichoerus grypus*) from the Baltic Sea, 1974-2008, S. 1592-1600, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.05.036
- [133] Eintrag zu LOAEL. In: *Thieme Römpf Online*. Version 3.20 bis 3.32.
- [134] DIETZ, R. ; BOSSI, R. ; RIGÉT, F. F. ; SONNE, C. ; BORN, E. W. In: *Environmental Science & Technology* 42 (2008), Nr. 7: Increasing Perfluoroalkyl Contaminants in East Greenland Polar Bears (*Ursus maritimus*): A New Toxic Threat to the Arctic Bears (inklusive der Supporting Information), S. 2701-2707, DOI: 10.1021/es7025938
- [135] Eintrag zu NOAEL. In: *Thieme Römpf Online*. Version 3.20 bis 3.32.
- [136] HOFF, P. T. ; SCHEIRS, J. ; VAN DE VIJVER, K. ; VAN DONGEN, W. ; ESMANS, E. L. ; BLUST, R. ; DE COEN, W. In: *Environmental Health Perspectives* 112 (2004), Nr. 6: Biochemical Effect Evaluation of Perfluorooctane Sulfonic Acid-Contaminated Wood Mice (*Apodemus sylvaticus*), S. 681-686, DOI: 10.1289/ehp.6479
- [137] KANNAN, K. ; FRANSON, J. C. ; BOWERMAN, W. W. ; HANSEN, K. J. ; JONES, P. D. ; GIESY, J. P. In: *Environmental Science & Technology* 35 (2001), Nr. 15: Perfluorooctane Sulfonate in Fish-Eating Water Birds Including Bald Eagles and Albatrosses, S. 3065-3070, DOI: 10.1021/es001935i

- [138] GEBBINK, W. A. ; HEBERT, C. E. ; LETCHER, R. J. In: *Environmental Science & Technology* 43 (2009), Nr. 19: Perfluorinated Carboxylates and Sulfonates and Precursor Compounds in Herring Gull Eggs from Colonies Spanning the Laurentian Great Lakes of North America (inklusive der Supporting Information), S. 7443-7449, DOI: 10.1021/es901755q
- [139] GEBBINK, W. A. ; LETCHER, R. J. ; BURGESS, N. M. ; CHAMPOUX, L. ; ELLIOTT, J. E. ; HEBERT, C. E. ; MARTIN, P. ; WAYLAND, M. ; CHIP WESELOH, D. V. ; WILSON, L. In: *Environment International* 37 (2011), Nr. 7: Perfluoroalkyl Carboxylates and Sulfonates and Precursors in Relation to Dietary Source Tracers in the Eggs of Four Species of Gulls (*Larids*) from Breeding Sites Spanning Atlantic to Pacific Canada, S. 1175-1182, DOI: 10.1016/j.envint.2011.04.003
- [140] HOLMSTRÖM, K. E. ; JÄRNBERG, U. ; BIGNERT, A. In: *Environmental Science & Technology* 39 (2005), Nr. 1: Temporal Trends of PFOS and PFOA in Guillemot Eggs from the Baltic Sea, 1968–2003, S. 80-84, DOI: 10.1021/es049257d
- [141] LÖFSTRAND, K. ; JÖRUNSDÓTTIR, H. ; TOMY, G. ; SVAVARSSON, J. ; WEIHE, P. ; NYGÅRD, T. ; BERGMAN, Å. In: *Chemosphere* 72 (2008), Nr. 10: Spatial Trends of Polyfluorinated Compounds in Guillemot (*Uria aalge*) Eggs from North-Western Europe, S. 1475-1480, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.05.011
- [142] AHRENS, L. ; HERZKE, D. ; HUBER, S. ; BUSTNES, J. O. ; BANGJORD, G. ; EBINGHAUS, R. In: *Environmental Science & Technology* 45 (2011), Nr. 19: Temporal Trends and Pattern of Polyfluoroalkyl Compounds in Tawny Owl (*Strix aluco*) Eggs from Norway, 1986–2009, S. 8090-8097, DOI: 10.1021/es103473v
- [143] Eintrag zu PNEC. In: *Thieme Römpf Online*. Version 3.20 bis 3.32.
- [144] NEWSTED, J. L. ; JONES, P. D. ; COADY, K. ; GIESY, J. P. In: *Environmental Science & Technology* 39 (2005), Nr. 23: Avian Toxicity Reference Values for Perfluorooctane Sulfonate, S. 9357-9362, DOI: 10.1021/es050989v
- [145] VESTERGREN, R. ; COUSINS, I. T. In: *Environmental Science & Technology* 43 (2009), Nr. 15: Tracking the Pathways of Human Exposure to Perfluorocarboxylates (inklusive der Supporting Information), S. 5565-5575, DOI: 10.1021/es900228k
- [146] MUNSCHY, C. ; MARCHAND, P. ; VENISSEAU, A. ; VEYRAND, B. ; ZENDONG, Z. In: *Chemosphere* 91 (2013), Nr. 2: Levels and Trends of the Emerging Contaminants HBCDs (Hexabromocyclododecanes) and PFCs (Perfluorinated Compounds) in Marine Shellfish along French Coasts, S. 233-240, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.12.063
- [147] Eintrag zu NOEC. In: *Thieme Römpf Online*. Version 3.20 bis 3.32.
- [148] BOUDREAU, T. M. ; SIBLEY, P. K. ; MABURY, S. A. ; MUIR, D. G. C. ; SOLOMON, K. R. In: *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 44 (2003), Nr. 3: Laboratory Evaluation of the Toxicity of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) on *Selenastrum capricornutum*, *Chlorella vulgaris*, *Lemna gibba*, *Daphnia magna* and *Daphnia pulex*, S. 307-313, DOI: 10.1007/s00244-002-2102-6
- [149] QI, P. ; WANG, Y. ; MU, J. ; WANG, J. In: *Environmental Toxicology and Chemistry* 30 (2011), Nr. 4: Aquatic Predicted No-Effect-Concentration Derivation for Perfluorooctane Sulfonic Acid, S. 836-842, DOI: 10.1002/etc.460
- [150] WU, X. ; HUANG, Q. ; FANG, C. ; YE, T. ; QIU, L. ; DONG, S. In: *Chemosphere* 87 (2012), Nr. 7: PFOS Induced Precocious Hatching of *Oryzias melastigma* – From Molecular Level to Individual Level, S. 703-708, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.12.060
- [151] HAZELTON, P. D. ; COPE, W. G. ; PANDOLFO, T. J. ; MOSHER, S. ; STRYNAR, M. J. ; BARNHART, M. C. ; BRINGOLF, R. B. In: *Environmental Toxicology and Chemistry* 31 (2012), Nr. 7: Partial Life-Cycle and Acute Toxicity of Perfluoroalkyl Acids to Freshwater Mussels, S. 1611-1620, DOI: 10.1002/etc.1866
- [152] LI, M.-H. In: *Chemosphere* 70 (2008), Nr. 10: Effects of Nonionic and Ionic Surfactants on Survival, Oxidative Stress, and Cholinesterase Activity of Planarian, S. 1796-1803, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.08.032

- [153] PASTOOR, T. P. ; LEE, K. P. ; PERRI, M. A. ; GILLIES, P. J. In: *Experimental and Molecular Pathology* 47 (1987), Nr. 1: Biochemical and Morphological Studies of Ammonium Perfluorooctanoate-Induced Hepatomegaly and Peroxisome Proliferation, S. 98-109, DOI: 10.1016/0014-4800(87)90011-6
- [154] WAN, H. T. ; ZHAO, Y. G. ; WEI, X. ; HUI, K. Y. ; GIESY, J. P. ; WONG, C. K. C. In: *Biochimica et Biophysica Acta* 1820 (2012), Nr. 7: PFOS-Induced Hepatic Steatosis, the Mechanistic Actions on β -Oxidation and Lipid Transport, S. 1092-1101, DOI: 10.1016/j.bbagen.2012.03.010
- [155] ANDERSEN, M. E. ; BUTENHOFF, J. L. ; CHANG, S.-C. ; FARRAR, D. G. ; KENNEDY, G. L. ; LAU, C. ; OLSEN, G. W. ; SEED, J. ; WALLACE, K. B. In: *Toxicological Sciences* 102 (2007), Nr. 1: Perfluoroalkyl Acids and Related Chemistries – Toxicokinetics and Modes of Action, S. 3-14, DOI: 10.1093/toxsci/kfm270
- [156] VANDEN HEUVEL, J. P. ; KUSLIKIS, B. I. ; PETERSON, R. E. In: *Chemico-Biological Interactions* 82 (1992), Nr. 3: Covalent Binding of Perfluorinated Fatty Acids to Proteins in the Plasma, Liver and Testes of Rats, S. 317-328, DOI: 10.1016/0009-2797(92)90003-4
- [157] Southern Research Corporation: Protein Binding of Perfluorobutane Sulfonate, Perfluorohexanesulfonate, Perfluorooctane Sulfonate and Perfluorooctanoate to Plasma (Human, Rat, and Monkey), and Various Human-Derived Plasma Protein Fractions (Study-ID: 9921.7; 2003), URL: http://www.epa.gov/oppt/tsca8e/pubs/8ehq/2004/sep04/8ehq_0904_15845a.pdf (Zugriff am 03.09.2012)
- [158] HAN, X. ; SNOW, T. A. ; KEMPER, R. A. ; JEPSON, G. W. In: *Chemical Research in Toxicology* 16 (2003), Nr. 6: Binding of Perfluorooctanoic Acid to Rat and Human Plasma Proteins, S. 775-781, DOI: 10.1021/tx034005w
- [159] FROMME, H.: Vortrag: Perfluorierte Tenside und Human-Biomonitoring (GDCh, Frankfurt am Main, Germany, 08. Dezember 2009)
- [160] LIU, X. ; JIN, Y. ; LIU, W. ; WANG, F. ; HAO, S. In: *Toxicology in Vitro* 25 (2011), Nr. 7: Possible Mechanism of Perfluorooctane Sulfonate and Perfluorooctanoate on the Release of Calcium Ion from Calcium Stores in Primary Cultures of Rat Hippocampal Neurons, S. 1294-1301, DOI: 10.1016/j.tiv.2011.04.016
- [161] HARADA, K. H. ; ISHII, T. M. ; TAKATSUKA, K. ; KOIZUMI, A. ; OHMORI, H. In: *Biochemical and Biophysical Research Communications* 351 (2006), Nr. 1: Effects of Perfluorooctane Sulfonate on Action Potentials and Currents in Cultured Rat Cerebellar Purkinje Cells, S. 240-245, DOI: 10.1016/j.bbrc.2006.10.038
- [162] LIAO, C.-Y. ; CUI, L. ; ZHOU, Q.-F. ; DUAN, S.-M. ; JIANG, G.-B. In: *Environmental Toxicology and Pharmacology* 27 (2009), Nr. 3: Effects of Perfluorooctane Sulfonate on Ion Channels and Glutamate-Activated Current in Cultured Rat Hippocampal Neurons, S. 338-344, DOI: 10.1016/j.etap.2008.11.013
- [163] DU, G. ; HUANG, H. ; HU, J. ; QIN, Y. ; WU, D. ; SONG, L. ; XIA, Y. ; WANG, X. In: *Chemosphere* 91 (2013), Nr. 8: Endocrine-Related Effects of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in Zebrafish, H295R Steroidogenesis and Receptor Reporter Gene Assays, S. 1099-1106, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.01.012
- [164] CHEN, T. ; ZHANG, L. ; YUE, J.-Q. ; LV, Z.-Q. ; XIA, W. ; WAN, Y.-J. ; LI, Y.-Y. ; XU, S.-Q. In: *Reproductive Toxicology* 33 (2012), Nr. 4: Prenatal PFOS Exposure Induces Oxidative Stress and Apoptosis in the Lung of Rat Off-Spring, S. 538-545, DOI: 10.1016/j.reprotox.2011.03.003
- [165] LUEBKER, D. J. ; YORK, R. G. ; HANSEN, K. J. ; MOORE, J. A. ; BUTENHOFF, J. L. In: *Toxicology* 215 (2005), Nr. 1-2: Neonatal Mortality from in Utero Exposure to Perfluorooctanesulfonate (PFOS) in Sprague-Dawley Rats: Dose-Response, and Biochemical and Pharmacokinetic Parameters, S. 149-169, DOI: 10.1016/j.tox.2005.07.019
- [166] THIBODEAUX, J. R. ; HANSON, R. G. ; ROGERS, J. M. ; GREY, B. E. ; BARBEE, B. D. ; RICHARDS, J. H. ; BUTENHOFF, J. L. ; STEVENSON, L. A. ; LAU, C. In: *Toxicological Sciences* 74 (2003), Nr. 2: Exposure to Perfluorooctane Sulfonate During Pregnancy in Rat and Mouse. I: Maternal and Prenatal Evaluations, S. 369-381, DOI: 10.1093/toxsci/kfg121

- [167] LIEDER, P. H. ; YORK, R. G. ; HAKES, D. C. ; CHANG, S.-C. ; BUTENHOFF, J. L. In: *Toxicology* 259 (2009), Nr. 1-2: A Two-Generation Oral Gavage Reproduction Study with Potassium Perfluorobutanesulfonate (K⁺PFBS) in Sprague Dawley Rats, S. 33-45, DOI: 10.1016/j.tox.2009.01.027
- [168] LIEDER, P. H. ; CHANG, S.-C. ; YORK, R. G. ; BUTENHOFF, J. L. In: *Toxicology* 255 (2009), Nr. 1-2: Toxicological Evaluation of Potassium Perfluorobutanesulfonate in a 90-day Oral Gavage Study with Sprague-Dawley Rats, S. 45-52, DOI: 10.1016/j.tox.2008.10.002
- [169] OLSEN, G. W. ; CHANG, S.-C. ; NOKER, P. E. ; GORMAN, G. S. ; EHRESMAN, D. J. ; LIEDER, P. H. ; BUTENHOFF, J. L. In: *Toxicology* 256 (2009), Nr. 1-2: A Comparison of the Pharmacokinetics of Perfluorobutanesulfonate (PFBS) in Rats, Monkeys, and Humans, S. 65-74, DOI: 10.1016/j.tox.2008.11.008
- [170] OLSEN, G. ; CHURCH, T. ; HANSEN, K. ; BURRIS, J. ; BUTENHOFF, J. ; MANDEL, J. ; ZOBEL, L. In: *Journal of Children's Health* 2 (2004), Nr. 1: Quantitative Evaluation of Perfluorooctanesulfonate (PFOS) and Other Fluorochemicals in the Serum of Children, S. 53-76, DOI: 10.1080/15417060490447378
- [171] AHRENS, L. ; SIEBERT, U. ; EBINGHAUS, R. In: *Marine Pollution Bulletin* 58 (2009), Nr. 4: Total Body Burden and Tissue Distribution of Polyfluorinated Compounds in Harbor Seals (*Phoca vitulina*) from the German Bight, S. 520-525, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2008.11.030
- [172] WANG, F. ; LIU, W. ; MA, J. ; YU, M. ; JIN, Y. ; DAI, J. In: *Environmental Science & Technology* 46 (2012), Nr. 12: Prenatal and Neonatal Exposure to Perfluorooctane Sulfonic Acid Results in Changes in miRNA Expression Profiles and Synapse Associated Proteins in Developing Rat Brains, S. 6822-6829, DOI: 10.1021/es3008547
- [173] OLSEN, G. W. ; BURRIS, J. M. ; EHRESMAN, D. J. ; FROELICH, J. W. ; SEACAT, A. M. ; BUTENHOFF, J. L. ; ZOBEL, L. R. In: *Environmental Health Perspectives* 115 (2007), Nr. 9: Half-Life of Serum Elimination of Perfluorooctanesulfonate, Perfluorohexanesulfonate and Perfluorooctanoate in Retired Fluorochemical Production Workers, S. 1298-1305, DOI: 10.1289/ehp.10009
- [174] NOLAN, L. A. ; NOLAN, J. M. ; SHOFER, F. S. ; RODWAY, N. V. ; EMMETT, E. A. In: *Reproductive Toxicology* 27 (2009), Nr. 3-4: The Relationship between Birth Weight, Gestational Age and Perfluorooctanoic Acid (PFOA)-Contaminated Public Drinking Water, S. 231-238, DOI: 10.1016/j.reprotox.2008.11.001
- [175] STEENLAND, K. ; FLETCHER, T. ; SAVITZ, D. A. In: *Environmental Health Perspectives* 118 (2010), Nr. 8: Epidemiologic Evidence on the Health Effects of Perfluorooctanoic Acid (PFOA), S. 1100-1108, DOI: 10.1289/ehp.0901827
- [176] STEENLAND, K. ; TINKER, S. ; SHANKAR, A. ; DUCATMAN, A. In: *Environmental Health Perspectives* 118 (2010), Nr. 2: Association of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) with Uric Acid among Adults with Elevated Community Exposure to PFOA, S. 229-233, DOI: 10.1289/ehp.0900940
- [177] COSTA, G. ; SARTORI, S. ; CONSONNI, D. In: *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 51 (2009), Nr. 3: Thirty Years of Medical Surveillance in Perfluorooctanoic Acid Production Workers, S. 364-372, DOI: 10.1097/JOM.0b013e3181965d80
- [178] SAKR, C. J. ; KRECKMANN, K. H. ; GREEN, J. W. ; GILLIES, P. J. ; REYNOLDS, J. L. ; LEONARD, R. C. In: *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 49 (2007), Nr. 10: Cross-Sectional Study of Lipids and Liver Enzymes Related to a Serum Biomarker of Exposure (Ammonium Perfluorooctanoate or APFO) as Part of a General Health Survey in a Cohort of Occupationally Exposed Workers, S. 1086-1096, DOI: 10.1097/JOM.0b013e318156eca3
- [179] FLETCHER, T.: Vortrag: Which Diseases are Probably Linked to PFOA Contaminated Drinking Water? Conclusions from the C₈ Science Panel (4th International Workshop on Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances, Idstein, Germany, 07. – 09. November 2012)
- [180] LEONARD, R. C. ; KRECKMANN, K. H. ; SAKR, C. J. ; SYMONS, J. M. In: *Annals of Epidemiology* 18 (2008), Nr. 1: Retrospective Cohort Mortality Study of Workers in a Polymer Production Plant Including a Reference Population of Regional Workers, S. 15-22, DOI: 10.1016/j.annepidem.2007.06.011

- [181] MACNEIL, J. ; STEENLAND, N. K. ; SHANKAR, A. ; DUCATMAN, A. In: *Environmental Research* 109 (2009), Nr. 8: A Cross-Sectional Analysis of Type II Diabetes in a Community with Exposure to Perfluorooctanoic Acid (PFOA), S. 997-1003, DOI: 10.1016/j.envres.2009.08.002
- [182] SHANKAR, A. ; XIAO, J. ; DUCATMAN, A. In: *Archives of Internal Medicine* 172 (2012), Nr. 18: Perfluorooctanoic Acid and Cardiovascular Disease in US Adults, S. 1-7, DOI: 10.1001/archinternmed.2012.3393
- [183] MELZER, D. ; RICE, N. ; DEPLEDGE, M. H. ; HENLEY, W. E. ; GALLOWAY, T. S. In: *Environmental Health Perspectives* 118 (2010), Nr. 5: Association between Serum Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Thyroid Disease in the U.S. National Health and Nutrition Examination Survey, S. 686-692, DOI: 10.1289/ehp.0901584
- [184] HALLDORSSON, T. I. ; RYTTER, D. ; HAUG, L. S. ; BECH, B. H. ; DANIELSEN, I. ; BECHER, G. ; HENRIKSEN, T. B. ; OLSEN, S. F. In: *Environmental Health Perspectives* 120 (2012), Nr. 5: Prenatal Exposure to Perfluorooctanoate and Risk of Overweight at 20 Years of Age: A Prospective Cohort Study, S. 668-673, DOI: 10.1289/ehp.1104034
- [185] FEI, C. ; MCLAUGHLIN, J. K. ; LIPWORTH, L. ; OLSEN, J. In: *Human Reproduction* 24 (2009), Nr. 5: Maternal Levels of Perfluorinated Chemicals and Subfecundity, S. 1200-1205, DOI: 10.1093/humrep/den490
- [186] VESTERGAARD, S. ; NIELSEN, F. ; ANDERSSON, A.-M. ; HJØLLUND, N. H. ; GRANDJEAN, P. ; ANDERSEN, H. R. ; JENSEN, T. K. In: *Human Reproduction* 27 (2012), Nr. 3: Association between Perfluorinated Compounds and Time to Pregnancy in a Prospective Cohort of Danish Couples Attempting to Conceive, S. 873-880, DOI: 10.1093/humrep/der450
- [187] GRANDJEAN, P. ; ANDERSEN, E. W. ; BUDTZ-JØRGENSEN, E. ; NIELSEN, F. ; MØLBAK, K. ; WEIHE, P. ; HEILMANN, C. In: *The Journal of the American Medical Association* 307 (2012), Nr. 4: Serum Vaccine Antibody Concentrations in Children Exposed to Perfluorinated Compounds, S. 391-397, DOI: 10.1001/jama.2011.2034
- [188] FLORENTIN, A. ; DEBLONDE, T. ; DIGUIO, N. ; HAUTEMANIERE, A. ; HARTEMANN, P. In: *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 214 (2011), Nr. 6: Impacts of Two Perfluorinated Compounds (PFOS and PFOA) on Human Hepatoma Cells: Cytotoxicity but no Genotoxicity?, S. 493-499, DOI: 10.1016/j.ijheh.2011.05.010
- [189] REISTAD, T. ; FONNUM, F. ; MARIUSSEN, E. In: *Toxicology Letters* 218 (2013), Nr. 1: Perfluoroalkylated Compounds Induce Cell Death and Formation of Reactive Oxygen Species in Cultured Cerebellar Granule Cells, S. 56-60, DOI: 10.1016/j.toxlet.2013.01.006
- [190] QIAN, Y. ; DUCATMAN, A. ; WARD, R. ; LEONARD, S. ; BUKOWSKI, V. ; LAN GUO, N. ; SHI, X. ; VALLYATHAN, V. ; CASTRANOVA, V. In: *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 73 (2010), Nr. 12: Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) Induces Reactive Oxygen Species (ROS) Production in Human Microvascular Endothelial Cells: Role in Endothelial Permeability, S. 819-836, DOI: 10.1080/15287391003689317
- [191] LENG, G. ; WILLMERSDORF, K. In: *The MAK Collection for Occupational Health and Safety* (2003): Perfluorooctan-/Perfluorbutansulfonsäure (PFOS/PFBs): Bestimmung in Plasma und Harn, 17. Lieferung, Ausgabe 2006, Band 2, Analytische Methoden, Analysen in biol. Material, S. D1-19, DOI: 10.1002/3527600418.bi176323d0017
- [192] OLSEN, G. W. ; HUANG, H.-Y. ; HELZLSOUER, K. J. ; HANSEN, K. J. ; BUTENHOFF, J. L. ; MANDEL, J. H. In: *Environmental Health Perspectives* 113 (2005), Nr. 5: Historical Comparison of Perfluorooctanesulfonate, Perfluorooctanoate, and Other Fluorochemicals in Human Blood, S. 539-545, DOI: 10.1289/ehp.7544
- [193] HAUG, L. S. ; THOMSEN, C. ; BECHER, G. In: *Environmental Science & Technology* 43 (2009), Nr. 6: Time Trends and the Influence of Age and Gender on Serum Concentrations of Perfluorinated Compounds in Archived Human Samples, S. 2131-2136, DOI: 10.1021/es802827u
- [194] FROMME, H. ; MIDASCH, O. ; TWARDILLA, D. ; ANGERER, J. ; BOEHMER, S. ; LIEBL, B. In: *International Archives of Occupational and Environmental Health* 80 (2007), Nr. 4: Occurrence of Perfluorinated Substances in an Adult German Population in Southern Bavaria, S. 313-319, DOI: 10.1007/s00420-006-0136-1
- [195] ANTIGNAC, J.-P. ; VEYRAND, B. ; KADAR, H. ; MARCHAND, P. ; OLEKO, A. ; LE BIZEC, B. ; VANDENTORREN, S. In: *Chemosphere* 91 (2013), Nr. 6: Occurrence of Perfluorinated Alkylated Substances in Breast Milk of French

- Women and Relation with Socio-Demographical and Clinical Parameters: Results of the ELFE Pilot Study, S. 802-808, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.01.088
- [196] KUBWABO, C. ; KOSARAC, I. ; LALONDE, K. In: *Chemosphere* 91 (2013), Nr. 6: Determination of Selected Perfluorinated Compounds and Polyfluoroalkyl Phosphate Surfactants in Human Milk, S. 771-777, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.02.011
- [197] LINDH, C. H. ; RYLANDER, L. ; TOFT, G. ; AXMON, A. ; RIGNELL-HYDBOM, A. ; GWERCAMAN, A. ; PEDERSEN, H. S. ; GÓALCZYK, K. ; LUDWICKI, J. K. ; ZVYZDAY, V. ; VERMEULEN, R. ; LENTERS, V. ; HEEDERIK, D. ; BONDE, J. P. ; JÖNSSON, B. A. In: *Chemosphere* 88 (2012), Nr. 11: Blood Serum Concentrations of Perfluorinated Compounds in Men from Greenlandic Inuit and European Populations, S. 1269-1275, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.049
- [198] CALAFAT, A. M. ; KUKLENYIK, Z. ; REIDY, J. A. ; CAUDILL, S. P. ; TULLY, J. S. ; NEEDHAM, L. L. In: *Environmental Science & Technology* 41 (2007), Nr. 7: Serum Concentrations of 11 Polyfluoroalkyl Compounds in the U.S. Population: Data from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) 1999-2000, S. 2237-2242, DOI: 10.1021/es062686m
- [199] OLSEN, G. W. ; CHURCH, T. R. ; MILLER, J. P. ; BURRIS, J. M. ; HANSEN, K. J. ; LUNDBERG, J. K. ; ARMITAGE, J. B. ; HERRON, R. M. ; MEDHDIZADEHKASHI, Z. ; NOBILETTI, J. B. ; O'NEILL, E. M. ; MANDEL, J. H. ; ZOBEL, L. R. In: *Environmental Health Perspectives* 111 (2003), Nr. 16: Perfluorooctanesulfonate and Other Fluorochemicals in the Serum of American Red Cross Adult Blood Donors, S. 1892-1901, DOI: 10.1289/ehp.6316
- [200] OLSEN, G. W. ; CHURCH, T. R. ; LARSON, E. B. ; VAN BELLE, G. ; LUNDBERG, J. K. ; HANSEN, K. J. ; BURRIS, J. M. ; MANDEL, J. H. ; ZOBEL, L. R. In: *Chemosphere* 54 (2004), Nr. 11: Serum Concentrations of Perfluorooctanesulfonate and Other Fluorochemicals in an Elderly Population from Seattle, Washington, S. 1599-1611, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2003.09.025
- [201] SCHERINGER, M. ; TRUDEL, D. ; HOROWITZ, L. ; WORMUTH, M. ; COUSINS, I. T. ; HUNGERBÜHLER, K. In: *Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie* 14 (2008), Nr. 2: Konsumentenexposition gegenüber PFOS und PFOA, S. 32-36
- [202] STRYNAR, M. J. ; LINDSTROM, A. B. In: *Environmental Science & Technology* 42 (2008), Nr. 10: Perfluorinated Compounds in House Dust from Ohio and North Carolina, USA, S. 3751-3756, DOI: 10.1021/es7032058
- [203] BEESON, S. ; GENUIS, S. J. ; BENSKIN, J. P. ; MARTIN, J. W. In: *Environmental Science & Technology* 46 (2012), Nr. 23: Exceptionally High Serum Concentrations of Perfluorohexanesulfonate in a Canadian Family are Linked to Home Carpet Treatment Applications (inklusive der Supporting Information), S. 12960-12967, DOI: 10.1021/es3034654
- [204] CALAFAT, A. M. ; WONG, L.-Y. ; KUKLENYIK, Z. ; REIDY, J. A. ; NEEDHAM, L. L. In: *Environmental Health Perspectives* 115 (2007), Nr. 11: Polyfluoroalkyl Chemicals in the U.S. Population: Data from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) 2003-2004 and Comparisons with NHANES 1999-2000, S. 1596-1602, DOI: 10.1289/ehp.10598
- [205] HÖLZER, J. ; MIDASCH, O. ; RAUCHFUSS, K. ; KRAFT, M. ; REUPERT, R. ; ANGERER, J. ; KLEESCHULTE, P. ; MARSCHALL, N. ; WILHELM, M. In: *Environmental Health Perspectives* 116 (2008), Nr. 5: Biomonitoring of Perfluorinated Compounds in Children and Adults Exposed to Perfluorooctanoate-Contaminated Drinking Water, S. 651-657, DOI: 10.1289/ehp.11064
- [206] BAO, J. ; LIU, W. ; LIU, L. ; JIN, Y. ; DAI, J. ; RAN, X. ; ZHANG, Z. ; TSUDA, S. In: *Environmental Science & Technology* 45 (2011), Nr. 19: Perfluorinated Compounds in the Environment and the Blood of Residents Living near Fluorochemical Plants in Fuxin, China (inklusive der Supporting Information), S. 8075-8080, DOI: 10.1021/es102610x
- [207] MIYAKE, Y. ; SO, M. K. ; ROSTKOWSKI, P. ; TANIYASU, S. ; LAM, P. K. S. ; KANNAN, K. ; YAMASHITA, N. In: *Organohalogen Compounds* 69 (2007): A Method for Determination of Trace Level of Total Fluorine and

- Organic Fluorine in Biota, Water, and Sediment Using Combustion Ion Chromatography for Fluorine, S. 1178-1181
- [208] YEUNG, L. W. Y. ; MIYAKE, Y. ; TANIYASU, S. ; WANG, Y. ; YU, H. ; SO, M. K. ; JIANG, G. ; WU, Y. ; LI, J. ; GIESY, J. P. ; YAMASHITA, N. ; LAM, P. K. S. In: *Environmental Science & Technology* 42 (2008), Nr. 21: Perfluorinated Compounds and Total and Extractable Organic Fluorine in Human Blood Samples from China, S. 8140-8145, DOI: 10.1021/es800631n
- [209] LANGE, F. T. ; WAGNER, A. ; WORCH, E. ; WILLACH, S. ; BRAUCH, H.-J. In: *Vom Wasser* 111 (2013), Nr. 3: Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor (AOF) in der aquatischen Umwelt: Wie viel Organofluor ist über die PFC-Einzelsubstanzanalytik erklärbar?, S. 75-77
- [210] WAGNER, A. ; RAUE, B. ; BRAUCH, H.-J. ; WORCH, E. ; LANGE, F. T. In: *Journal of Chromatography A* 1295 (2013): Determination of Adsorbable Organic Fluorine from Aqueous Environmental Samples by Adsorption to Polystyrene-Divinylbenzene Based Activated Carbon and Combustion Ion Chromatography, S. 82-89, DOI: 10.1016/j.chroma.2013.04.051
- [211] LOI, E. I. H. ; YEUNG, L. W. Y. ; TANIYASU, S. ; LAM, P. K. S. ; KANNAN, K. ; YAMASHITA, N. In: *Environmental Science & Technology* 45 (2011), Nr. 13: Trophic Magnification of Poly- and Perfluorinated Compounds in a Subtropical Food Web, S. 5506-5513, DOI: 10.1021/es200432n
- [212] KNOBELOCH, L. ; IMM, P. ; ANDERSON, H. In: *Chemosphere* 88 (2012), Nr. 7: Perfluoroalkyl Chemicals in Vacuum Cleaner Dust from 39 Wisconsin Homes, S. 779-783, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.082
- [213] KOVÁŘOVÁ, J. ; SVOBODOVÁ, Z. In: *Neuroendocrinology Letters* 29 (2008), Nr. 5: Perfluorinated Compounds: Occurrence and Risk Profile, S. 599-608
- [214] VIERKE, L. ; STAUDE, C. ; BIEGEL-ENGLER, A. ; DROST, W. ; SCHULTE, C. In: *Environmental Sciences Europe* 24 (2012), Nr. "May": Perfluorooctanoic Acid (PFOA) – Main Concerns and Regulatory Developments in Europe from an Environmental Point of View, S. 16 (1-11), DOI: 10.1186/2190-4715-24-16
- [215] SHAN, G. ; YE, M. ; ZHU, B. ; ZHU, L. In: *Chemosphere* 93 (2013), Nr. 9: Enhanced Cytotoxicity of Pentachlorophenol by Perfluorooctane Sulfonate or Perfluorooctanoic Acid in HepG2 Cells, S. 2101-2107, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.054
- [216] European Food Safety Authority. In: *EFSA Journal* 10 (2012), Nr. 6: Perfluoroalkylated Substances in Food: Occurrence and Dietary Exposure, S. 1-55, DOI: 10.2903/j.efsa.2012.2743
- [217] Trinkwasserkommission: Vorläufige Bewertung von Perfluorierten Tensiden (PFT) im Trinkwasser am Beispiel ihrer Leitsubstanzen Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS), (2006), URL: <http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/downloads/trinkwasser/pft-im-trinkwasser.pdf> (Zugriff am 12.02.2013)
- [218] Minnesota Department of Health: Health Risk Limits for Perfluorochemicals (2008), URL: <http://www.health.state.mn.us/divs/eh/hazardous/topics/pfcs/finalreport011508.pdf> (Zugriff am 22.06.2012)
- [219] EPA: Provisional Health Advisories for Perfluorooctanoic Acid and Perfluorooctane Sulfonate (2009), URL: http://water.epa.gov/action/advisories/drinking/upload/2009_01_15_criteria_drinking_pha-PFOA_PFOS.pdf (Zugriff am 22.06.2012)
- [220] LANUV NRW: PFT im Wasser, URL: http://www.lanuv.nrw.de/wasser/pft_im_wasser.htm (Zugriff am 12.03.2013)
- [221] LANUV NRW: Bewertungsmaßstäbe für PFT-Konzentrationen in NRW, URL: <http://www.lanuv.nrw.de/pft/pft-bewertung.htm> (Zugriff am 25.06.2012)
- [222] In: *Bundesrechtsverordnung* (2012): Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung – DüMV), URL: http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/d_mv_2012/gesamt.pdf (Zugriff am 09.03.2013)

- [223] LANUV NRW: PFT im Klärschlamm, URL: http://www.lanuv.nrw.de/abfall/pft_klaerschlamm.htm (Zugriff am 16.04.2013)
- [224] GEßNER, J. In: *Wasser, Luft und Boden* (2009), Nr. 10: Perfluorierte Tenside – Das Aus für die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung?, S. 38-40
- [225] YAN, H. ; ZHANG, C.-J. ; ZHOU, Q. ; CHEN, L. ; MENG, X.-Z. In: *Chemosphere* 88 (2012), Nr. 11: Short- and Long-Chain Perfluorinated Acids in Sewage Sludge from Shanghai, China, S. 1300-1305, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.105
- [226] SKUTLAREK, D. ; EXNER, M. ; FÄRBER, H. In: *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* 18 (2006), Nr. 3: Perfluorierte Tenside (PFT) in der aquatischen Umwelt und im Trinkwasser, S. 151-154, DOI: 10.1065/uwsf2006.07.128
- [227] SKUTLAREK, D. ; EXNER, M. ; FÄRBER, H. In: *Environmental Science and Pollution Research - International* 13 (2006), Nr. 5: Perfluorinated Surfactants in Surface and Drinking Waters, S. 299-307, DOI: 10.1065/espr2006.07.326
- [228] LANUV NRW: Boden und Abfall, URL: http://www.umwelt.nrw.de/umwelt/pft/situation_nrw/boden_abfall/index.php (Zugriff am 02.09.2012)
- [229] Landgericht Paderborn: Pressemitteilung zum PFT-Prozess (vom 11.04.2013), URL: <http://www.landgericht-paderborn.de/behoerde/presse/aktuelles/index.php> (Zugriff am 03.10.2013)
- [230] SCHRAVEN, D.: Umweltprozess eingestellt – Schuldige am PFT-Skandal nicht verurteilt (vom 13.04.2013), URL: <http://www.derwesten-recherche.org/2013/04/umweltprozess-eingestellt-schuldige-am-pft-skandal-nicht-verurteilt> (Zugriff am 03.10.2013)
- [231] Dorffinfo.de: Paderborner Laientheater aufs Glatteis geführt (vom 24.05.2013), URL: <http://www.dorffinfo.de/paderborner-laientheater-aufs-glatteis-gefuehrt/1017437> (Zugriff am 03.10.2013)
- [232] LANUV NRW: PFT in der Umwelt – Ein Beispiel für interdisziplinäre Zusammenarbeit im LANUV, URL: <http://www.lanuv.nrw.de/veroeffentlichungen/jahresberichte/jabe2007/jabe2007S25S33.pdf> (Zugriff am 19.01.2013)
- [233] CORNELSEN, M.: Vortrag: Erfahrungen in der Abreinigung PFT-belasteter Grundwässer und technologischer Ausblick (Fachtagung Boden und Grundwasser, Hattingen, Germany, 08. Dezember 2010), URL: <http://www.aav-nrw.de/Downloads/aktuelles/05-Cornelsen.pdf> (Zugriff am 02.09.2012)
- [234] LANUV NRW: Zwischenbericht über die Sanierung einer PFT-belasteten Fläche in Scharfenberg, Hochsauerlandkreis (2012), URL: http://www.lanuv.nrw.de/boden/pdf/Statusbericht_Scharfenberg_Februar_2012.pdf (Zugriff am 19.01.2013)
- [235] Umweltbundesamt: Per- und Polyfluorierte Chemikalien – Einträge Vermeiden – Umwelt Schützen (2009), URL: <http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/fpdf-l/3812.pdf> (Zugriff am 25.06.2012)
- [236] MADER, B. T. ; KLUN, T. P. ; IYER, S. S. (2008), Patent WO2008101137 A1: System and Process for the Removal of Fluorochemicals from Water
- [237] LfU-Pressemitteilung 13/2013. In: *Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie* 19 (2013), Nr. 2: LfU-Forschungsprojekt zur Reinigung von PFC-haltigem Wasser – Landesamt für Umwelt Bayern betreibt Pilotanlage am Flughafen Nürnberg, S. 49
- [238] HARTTEN, A. S.: Water Treatment for PFOA and PFOS (2009), URL: <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/Water%20Treatment%20Methods%20Hartten%20Oct16-09.pdf> (Zugriff am 22.06.2012)
- [239] STUPP, H. D. ; GASS, M. In: *TerraTec* (2012), Nr. 4: Problemfall Perfluorierte Tenside – Verbreitung in der Umwelt und Sanierung des Grundwassers, S. 9-11
- [240] EMMETT, E. A. ; SHOFRER, F. S. ; ZHANG, H. ; FREEMAN, D. ; DESAI, C. ; SHAW, L. M. In: *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 48 (2006), Nr. 8: Community Exposure to Perfluorooctanoate: Relationships

- between Serum Concentrations and Exposure Sources, S. 759-770, DOI: 10.1097/01.jom.0000232486.07658.74
- [241] EMMETT, E. A. ; ZHANG, H. ; SHOFR, F. S. ; FREEMAN, D. ; RODWAY, N. V. ; DESAI, C. ; SHAW, L. M. In: *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 48 (2006), Nr. 8: Community Exposure to Perfluorooctanoate: Relationships between Serum Levels and Certain Health Parameters, S. 771-779, DOI: 10.1097/01.jom.0000233380.13087.37
- [242] HÖLZER, J. ; GÖEN, T. ; JUST, P. ; REUPERT, R. ; RAUCHFUSS, K. ; KRAFT, M. ; MÜLLER, J. ; WILHELM, M. In: *Environmental Science & Technology* 45 (2011), Nr. 19: Perfluorinated Compounds in Fish and Blood of Anglers at Lake Möhne, Sauerland Area, Germany, S. 8046-8052, DOI: 10.1021/es104391z
- [243] Bayerisches Landesamt für Umwelt: PFOA-Problematik im Raum Gendorf, URL: http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/pfoa_gendorf/index.htm (Zugriff am 25.06.2012)
- [244] Bayerisches Landesamt für Umwelt: Einführung des PFOA-Ersatzstoffes ADONA, URL: http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/pfoa_adona/index.htm (Zugriff am 08.09.2012)
- [245] Bayerisches Landesamt für Umwelt: Bestimmung persistenter, bioakkumulierender Perfluoralkylverbindungen in verschiedenen Umweltmatrices – Bioakkumulierende Perfluoralkylverbindungen (2010), URL: http://www.bestellen.bayern.de/shoplink/lfu_all_00085.htm (Zugriff am 16.07.2012)
- [246] HARADA, K. ; NAKANISHI, S. ; SAITO, N. ; TSUTSUI, T. ; KOIZUMI, A. In: *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 74 (2005), Nr. 1: Airborne Perfluorooctanoate May be a Substantial Source Contamination in Kyoto Area, Japan, S. 64-69, DOI: 10.1007/s00128-004-0548-0
- [247] D'ÉON, J. C. ; MABURY, S. A. In: *Environmental Science & Technology* 45 (2011), Nr. 19: Is Indirect Exposure a Significant Contributor to the Burden of Perfluorinated Acids Observed in Humans?, S. 7974-7984, DOI: 10.1021/es200171y
- [248] KNEPPER, T. P.: Vortrag: Outdoor Jackets as a Source of PFASs in the Environment (4th International Workshop on Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances, Idstein, Germany, 07. – 09. November 2012)
- [249] RAYNE, S. ; FOREST, K. In: *Journal of Environmental Science and Health, Part A (Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering)* 45 (2010), Nr. 4: Modeling the Hydrolysis of Perfluorinated Compounds Containing Carboxylic and Phosphoric Acid Ester Functions and Sulfonamide Groups, S. 432-446, DOI: 10.1080/10934520903538731
- [250] RUSSELL, M. H. ; BERTI, W. R. ; SZOSTEK, B. ; BUCK, R. C. In: *Environmental Science & Technology* 42 (2008), Nr. 3: Investigation of the Biodegradation Potential of a Fluoroacrylate Polymer Product in Aerobic Soils, S. 800-807, DOI: 10.1021/es0710499
- [251] RUSSELL, M. H. ; WANG, N. ; BERTI, W. R. ; SZOSTEK, B. ; BUCK, R. C. In: *Environmental Science & Technology* 44 (2010), Nr. 2: Comment on "Degradability of an Acrylate-Linked, Fluorotelomer Polymer in Soil", S. 848, DOI: 10.1021/es902348w
- [252] RUSSELL, M. H. ; BERTI, W. R. ; SZOSTEK, B. ; WANG, N. ; BUCK, R. C. In: *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010), Nr. 1: Evaluation of PFO Formation from the Biodegradation of a Fluorotelomer-based Urethane Polymer Product in Aerobic Soils, S. 79-85, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.10.004
- [253] FRÖMEL, T. ; KNEPPER, T. P.: Vortrag: Biotransformation and Mass Spectrometry of Fluorotelomer Ethoxylates and Their Derivatives (4th International Workshop on Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances, Idstein, Germany, 07. – 09. November 2012)
- [254] PAUL, A. G. ; JONES, K. C. ; SWEETMAN, A. J. In: *Environmental Science & Technology* 43 (2009), Nr. 2: A First Global Production, Emission, and Environmental Inventory for Perfluorooctane Sulfonate (inklusive der Supporting Information), S. 386-392, DOI: 10.1021/es802216n

- [255] FRASER, A. J. ; WEBSTER, T. F. ; WATKINS, D. J. ; STRYNAR, M. J. ; KATO, K. ; CALAFAT, A. M. ; VIEIRA, V. M. ; MCCLEAN, M. D. In: *Environment International* 60 (2013): Polyfluorinated Compounds in Dust from Homes, Offices, and Vehicles as Predictors of Concentrations in Office Workers' Serum, S. 128-136, DOI: 10.1016/j.envint.2013.08.012
- [256] XU, Z. ; FIEDLER, S. ; PFISTER, G. ; HENKELMANN, B. ; MOSCH, C. ; VÖLKE, W. ; FROMME, H. ; SCHRAMM, K.-W. In: *Science of the Total Environment* 443 (2013): Human Exposure to Fluorotelomer Alcohols, Perfluorooctane Sulfonate and Perfluorooctanoate via House Dust in Bavaria, Germany, S. 485-490, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.10.089
- [257] DE SILVA, A. O. ; ALLARD, C. N. ; SPENCER, C. ; WEBSTER, G. M. ; SHOEIB, M. In: *Environmental Science & Technology* 46 (2012), Nr. 22: Phosphorus-Containing Fluorinated Organics: Polyfluoroalkyl Phosphoric Acid Diesters (diPAPs), Perfluorophosphonates (PFPA)s, and Perfluorophosphinates (PFPIAs) in Residential Indoor Dust, S. 12575-12582, DOI: 10.1021/es303172p
- [258] KWASNIEWSKI, N.: Belastete Outdoor-Kleidung: Zurück zur Chemie (vom 29.10.2012), URL: <http://www.spiegel.de/wirtschaft/service/greenpeace-studie-outdoor-klamotten-mit-chemie-belastet-a-863450.html> (Zugriff am 31.10.2012)
- [259] BLOCK, T.: Schädliche Chemikalien in Outdoor-Kleidung – Hersteller fürchten schlechte Werte (vom 05.02.2013), URL: <http://www.taz.de/Schaedliche-Chemikalien-in-Outdoor-Kleidung!/110433> (Zugriff am 07.03.2013)
- [260] SANTEN, M. ; KALLEE, U.: Chemie für jedes Wetter: Greenpeace untersucht Outdoor-Kleidung auf perfluorierte Schadstoffe (2012), URL: (Zugriff am 31.10.2012)
- [261] LANGER, V. ; DREYER, A. ; EBINGHAUS, R. In: *Environmental Science & Technology* 44 (2010), Nr. 21: Polyfluorinated Compounds in Residential and Nonresidential Indoor Air, S. 8075-8081, DOI: 10.1021/es102384z
- [262] SCHLUMMER, M. ; GRUBER, L. ; FIEDLER, D. ; KIZLAUSKAS, M. ; MÜLLER, J. In: *Environment International* 57-58 (2013): Detection of Fluorotelomer Alcohols in Indoor Environments and Their Relevance for Human Exposure, S. 42-49, DOI: 10.1016/j.envint.2013.03.010
- [263] ELLIS, D. A. ; MABURY, S. A. ; MARTIN, J. W. ; MUIR, D. C. G. In: *Nature* 412 (2001), Nr. 6844: Thermolysis of Fluoropolymers as a Potential Source of Halogenated Organic Acids in the Environment, S. 321-324, DOI: 10.1038/35085548
- [264] TRIER, X. ; NIELSEN, N. J. ; CHRISTENSEN, J. H. In: *Environmental Science and Pollution Research* 18 (2011), Nr. 8: Structural Isomers of Polyfluorinated Di- and Tri-alkylated Phosphate Ester Surfactants Present in Industrial Blends and in Microwave Popcorn Bags, S. 1422-1432, DOI: 10.1007/s11356-011-0488-2
- [265] BUSCH, J. ; AHRENS, L. ; STURM, R. ; EBINGHAUS, R. In: *Environmental Pollution* 158 (2010), Nr. 5: Polyfluoroalkyl Compounds in Landfill Leachates, S. 1467-1471, DOI: 10.1016/j.envpol.2009.12.031
- [266] BENSKIN, J. P. ; LI, B. ; IKONOMOU, M. G. ; GRACE, J. R. ; LI, L. Y. In: *Environmental Science & Technology* 46 (2012), Nr. 21: Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Landfill Leachate: Patterns, Time Trends, and Sources, S. 11532-11540, DOI: 10.1021/es302471n
- [267] LOGANATHAN, B. G. ; SAJWAN, K. S. ; SINCLAIR, E. ; SENTHIL KUMAR, K. ; KANNAN, K. In: *Water Research* 41 (2007), Nr. 20: Perfluoroalkyl Sulfonates and Perfluorocarboxylates in Two Wastewater Treatment Facilities in Kentucky and Georgia, S. 4611-4620, DOI: 10.1016/j.watres.2007.06.045
- [268] HOUTZ, E. F. ; SEDLAK, D. L. In: *Environmental Science & Technology* 46 (2012), Nr. 17: Oxidative Conversion as a Means of Detecting Precursors to Perfluoroalkyl Acids in Urban Runoff, S. 9342-9349, DOI: 10.1021/es302274g
- [269] SINCLAIR, E. ; KANNAN, K. In: *Environmental Science & Technology* 40 (2006), Nr. 5: Mass Loading and Fate of Perfluoroalkyl Surfactants in Wastewater Treatment Plants, S. 1408-1414, DOI: 10.1021/es051798v

- [270] SCHULTZ, M. M. ; HIGGINS, C. P. ; HUSET, C. A. ; LUTHY, R. G. ; BAROFSKY, D. F. ; FIELD, J. A. In: *Environmental Science & Technology* 40 (2006), Nr. 23: Fluorochemical Mass Flows in a Municipal Wastewater Treatment Facility, S. 7350-7357, DOI: 10.1021/es061025m
- [271] BECKER, A. M. ; GERSTMANN, S. ; FRANK, H. In: *Chemosphere* 72 (2008), Nr. 1: Perfluorooctane Surfactants in Waste Waters, the Major Source of River Pollution, S. 115-121, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.01.009
- [272] CONESA, J. A. ; FONT, R. In: *Polymer Engineering & Science* 41 (2001), Nr. 12: Polytetrafluoroethylene Decomposition in Air and Nitrogen, S. 2137-2147, DOI: 10.1002/pen.10908
- [273] GARCÍA, A. N. ; VICIANO, N. ; FONT, R. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 80 (2007), Nr. 1: Products Obtained in the Fuel-Rich Combustion of PTFE at High Temperature, S. 85-91, DOI: 10.1016/j.jaap.2007.01.004
- [274] SCHULTZ, M. M. ; BAROFSKY, D. F. ; FIELD, J. A. In: *Environmental Engineering Science* 20 (2003), Nr. 5: Fluorinated Alkyl Surfactants, S. 487-501, DOI: 10.1089/109287503768335959
- [275] WANG, F. ; SHIH, K. ; LU, X. ; LIU, C. In: *Environmental Science & Technology* 47 (2013), Nr. 6: Mineralization Behavior of Fluorine in Perfluorooctanesulfonate (PFOS) During Thermal Treatment of Lime-Conditioned Sludge, S. 2621-2627, DOI: 10.1021/es305352p
- [276] LANUV NRW: Bericht über Emissionsmessungen an der Klärschlammverbrennungsanlage der WFA Elverlingsen (2006), URL: http://www.bund-nrw.de/fileadmin/bundgruppen/bcmslnrw/PDF_Dateien/Themen_und_Projekte/Wasser/PFT/messberichtWFAEndfassungMUNLV080207.pdf (Zugriff am 03.07.2012)
- [277] YAMADA, T. ; TAYLOR, P. H. ; BUCK, R. C. ; KAISER, M. A. ; GIRAUD, R. J. In: *Chemosphere* 61 (2005), Nr. 7: Thermal Degradation of Fluorotelomer Treated Articles and Related Materials, S. 974-984, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.03.025
- [278] EPA: Perfluoroalkyl Sulfonates; Significant New Use Rule (2007), URL: <http://govpulse.us/entries/2007/10/09/E7-19828/perfluoroalkyl-sulfonates-significant-new-use-rule> (Zugriff am 07.08.2012)
- [279] In: *Official Journal of the European Union*: COMMISSION REGULATION (EU) No 207/2011 of 2 March 2011 Amending Regulation (EC) No 1907/2006 of THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as Regards Annex XVII (Diphenylether, Pentabromo Derivative and PFOS)
- [280] In: *Official Journal of the European Union*: REGULATION (EC) No 850/2004 of THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 29 April 2004 on Persistent Organic Pollutants and Amending Directive 79/117/EEC
- [281] EPA: 2010/2015 PFOA Stewardship Program, URL: <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship> (Zugriff am 19.04.2012)
- [282] EPA: 2011 Annual Progress Reports (2013), URL: <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/preports5.html> (Zugriff am 13.03.2013)
- [283] European Chemicals Agency (ECHA): ED/69/2013 Inclusion of Substances of Very High Concern in the Candidate List, URL: <http://echa.europa.eu/documents/10162/b54352de-0f2f-454c-bc83-04f191c560b7>
- [284] STAUDE, C. ; VIERKE, L. In: *Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie* 19 (2013), Nr. 2: Perfluorierte Carbonsäuren – nicht nur Perfluorooctansäure (PFOA) ist besorgniserregend, S. 30-33
- [285] 3M Company: Phase-out Plan for POSF-Based Products. Letter from William Weppner (3M Company) to Charles Auer (U.S. EPA). Document ID: EPA-HQ-OPPT-2002-0043-0009. (2000), URL: <http://www.regulations.gov/#!documentDetail;D=EPA-HQ-OPPT-2002-0043-0009> (Zugriff am 08.05.2012)
- [286] Eintrag zu Perfluortenside. In: *Thieme Römp Online*. Version 3.20 bis 3.32.
- [287] CHWALA, A. ; ANGER, V. (1977): *Handbuch der Textilhilfsmittel*, ISBN: 352725367X, S. 767-773

- [288] SCHRÖDER, V.: Vortrag: Textile Applications of Fluorinated Polymers (4th International Workshop on Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances, Idstein, Germany, 07. – 09. November **2012**)
- [289] VAN ZELM, R.; HUIJBREGTS, M. A. J.; RUSSELL, M. H.; JAGER, T.; VAN DE MEENT, D. In: *Environmental Toxicology and Chemistry* 27 (**2008**), Nr. 11: Modeling the Environmental Fate of Perfluorooctanoate and its Precursors from Global Fluorotelomer Acrylate Polymer Use, S. 2216-2223, DOI: 10.1897/08-042.1
- [290] KNEPPER, T. P.: Vortrag: Erfassung der Expositionspfade von per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) durch den Gebrauch PFC-haltiger Produkte am Beispiel von Outdoorjacken (REACH 7. Fachworkshop, UBA, Berlin, 25. September **2013**), URL: http://www.reach-konferenz.de/WS_7.htm (Zugriff am 30.10.2013)
- [291] WANG, N.; SZOSTEK, B.; BUCK, R. C.; FOLSOM, P. W.; SULECKI, L. M.; GANNON, J. T. In: *Chemosphere* 75 (**2009**), Nr. 8: 8-2 Fluorotelomer Alcohol Aerobic Soil Biodegradation: Pathways, Metabolites, and Metabolite Yields, S. 1089-1096, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.01.033
- [292] MARTIN, J. W.; MABURY, S. A.; O'BRIEN, P. J. In: *Chemico-Biological Interactions* 155 (**2005**), Nr. 3: Metabolic Products and Pathways of Fluorotelomer Alcohols in Isolated Rat Hepatocytes, S. 165-180, DOI: 10.1016/j.cbi.2005.06.007
- [293] DINGLASAN, M. J. A.; YE, Y.; EDWARDS, E. A.; MABURY, S. A. In: *Environmental Science & Technology* 38 (**2004**), Nr. 10: Fluorotelomer Alcohol Biodegradation Yields Poly- and Perfluorinated Acids, S. 2857-2864, DOI: 10.1021/es0350177
- [294] KERÄNEN, J.; AHKOLA, H.; KNUUTINEN, J.; HERVE, S.; REINIKAINEN, M.; KOISTINEN, J. In: *Environmental Science and Pollution Research* 20 (**2013**), Nr. 11: Formation of PFOA from 8:2 FTOH in Closed-Bottle Experiments with Brackish Water, S. 8001-8012, DOI: 10.1007/s11356-013-1975-4
- [295] WANG, N.; SZOSTEK, B.; BUCK, R. C.; FOLSOM, P. W.; SULECKI, L. M.; CAPKA, V.; BERTI, W. R.; GANNON, J. T. In: *Environmental Science & Technology* 39 (**2005**), Nr. 19: Fluorotelomer Alcohol Biodegradation – Direct Evidence that Perfluorinated Carbon Chains Breakdown, S. 7516-7528, DOI: 10.1021/es0506760
- [296] PHILLIPS, M. M.; DINGLASAN-PANLILIO, M. J. A.; MABURY, S. A.; SOLOMON, K. R.; SIBLEY, P. K. In: *Environmental Science & Technology* 41 (**2007**), Nr. 20: Fluorotelomer Acids are More Toxic than Perfluorinated Acids, S. 7159-7163, DOI: 10.1021/es070734c
- [297] NILSSON, H.; KÄRRMAN, A.; ROTANDER, A.; VAN BAVEL, B.; LINDSTRÖM, G.; WESTBERG, H. In: *Environment International* 51 (**2013**): Biotransformation of Fluorotelomer Compound to Perfluorocarboxylates in Humans, S. 8-12, DOI: 10.1016/j.envint.2012.09.001
- [298] QUINETE, N.; ORATA, F.; MAES, A.; GEHRON, M.; BAUER, K.-H.; MOREIRA, I.; WILKEN, R.-D. In: *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 59 (**2010**), Nr. 1: Degradation Studies of New Substitutes for Perfluorinated Surfactants, S. 20-30, DOI: 10.1007/s00244-009-9451-3
- [299] PESCHKA, M.; FICHTNER, N.; HIERSE, W.; KIRSCH, P.; MONTENEGRO, E.; SEIDEL, M.; WILKEN, R. D.; KNEPPER, T. P. In: *Chemosphere* 72 (**2008**), Nr. 10: Synthesis and Analytical Follow-up of the Mineralization of a New Fluorosurfactant Prototype, S. 1534-1540, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.04.066
- [300] PENG, S.; HUNG, M.-H. In: *Journal of Fluorine Chemistry* 133 (**2012**): Fluorinated Sulfonate Surfactants, S. 77-85, DOI: 10.1016/j.jfluchem.2011.10.007
- [301] GUERRA, M. A.; HINTZER, K.; JÜRGENS, M.; KASPAR, H.; MAURER, A. R.; MOORE, G. G. I.; QIU, Z.-M.; SCHULZ, J. F.; SCHWERTFEGER, W.; ZIPPLIES, T. C. (**2007**), Patent WO2007/140112 A1: Fluorinated Surfactants
- [302] FUNAKI, H.; SEKI, R.; OHARU, K.; KAMIYA, H. (**2007**), Patent US2007/0117915 A1: Fluoropolymer Latex, Process for its Production, and Fluoropolymer
- [303] BOSCHET, F.; KOSTOV, G.; AMEDURI, B.; JACKSON, A.; BOUTEVIN, B. In: *Polymer Chemistry* 3 (**2011**), Nr. 1: Synthesis of 3,3,3-Trifluoropropene Telomers and Their Modification into Fluorosurfactants, S. 217-223, DOI: 10.1039/c1py00394a

- [304] HOFFMANN, R.; UNRUH, J. N. M.: *Chemie für die Galvanotechnik und Oberflächentechnik* (2008) ISBN: 9783874802444
- [305] Eintrag zu Chrom. In: *Thieme Römpf Online*. Version 3.20 bis 3.32.
- [306] LAUSMANN, G. A.; UNRUH, J. N. M. 35: *Die galvanische Verchromung* (2006) ISBN: 3874802167
- [307] RÖHRIG, C.: *Persönliche Mitteilung* (Galvano Röhrig GmbH). 2010
- [308] JORDAN, M.; DIETTERLE, M. In: *Nachrichten aus der Chemie* 60 (2012), Nr. 6: Die Metallabscheider, S. 636-640, DOI: 10.1002/nadc.201290230
- [309] MÜLLER, K.-P.: *Lehrbuch Oberflächentechnik* (1996) ISBN: 3528049537
- [310] KANANI, N.: *Galvanotechnik: Grundlagen, Verfahren und Praxis einer Schlüsseltechnologie*. Aufl. 2 (2009) ISBN: 9783446417380
- [311] KÜSTER, F. W.; THIEL, A.; RULAND, A.: *Rechentafeln für die chemische Analytik*. Aufl. 104 (1993) ISBN: 311012131X
- [312] KRISHNAN, R. M.; RAMAKRISHNAN, A.; SOBHA, J.; SRIVEERARAGHAVAN, S.; KANNAN, N.; NATARAJAN, S. R. In: *Bulletin of Electrochemistry* 12 (1996), Nr. 5-6: Studies of Chromium Plating from Low Concentration Electrolytes, S. 278-282
- [313] MURAKAMI, T.; HAMID, S.; MAEDA, R. (2010), Patent US 20100122909 A1: Method of Preparing Chromium Plating Bath and Method of Forming Plating Film
- [314] KRISHNAN, R. M.; SRIVEERARAGHAVAN, S.; SOBHA, J.; KENNEDY, C. J.; SEKAR, R.; MARY, J. G. In: *Bulletin of Electrochemistry* 15 (1999), Nr. 7-8: Effect of Various Sulphates on Chromium Plating, S. 233-237
- [315] BARNSTEAD, M.; BIELER, C. In: *Metal Finishing* (2009): Trivalent Chromium for a New Generation, S. 27-33
- [316] POULSEN, P. B.; GRAM, L. K.; JENSEN, A. A.; RASMUSSEN, A. A.; RAVN, C.; MØLLER, P.; JØRGENSEN, C. R.; LØKKEGAARD, K.: Substitution of PFOS for Use in Nondecorative Hard Chrome Plating, Environmental Project No. 1371, Danish Ministry of the Environment (2011), URL: <http://www2.mst.dk/udgiv/publications/2011/06/978-87-92779-10-6.pdf> (Zugriff am 25.09.2012)
- [317] SILVERMAN, L.; THOMSON, R. M. In: *Journal of Industrial Hygiene and Toxicology* 30 (1948), Nr. 5: Mist Control with Addition Agents in Chrome Plating, S. 303-306
- [318] TÜRKIS, D.: unveröffentlichte Ergebnisse, Bergische Universität Wuppertal (2010)
- [319] TANG, C. Y.; FU, Q. S.; CRIDDLE, C. S.; LECKIE, J. O. In: *Environmental Science & Technology* 41 (2007), Nr. 6: Effect of Flux (Transmembrane Pressure) and Membrane Properties on Fouling and Rejection of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes Treating Perfluorooctane Sulfonate Containing Wastewater, S. 2008-2014, DOI: 10.1021/es062052f
- [320] SCHWARZ, R.; SCHIFFER, A.; FISCHWASSER, K.; LANGE, F. T.; SÜß, M. In: *Galvanotechnik* 108 (2010), Nr. 1: Perfluorierte Tenside in der Oberflächenveredlung – Vermeidung von Emissionen oder Substitution?, S. 194-199
- [321] LAMPERT, D. J.; FRISCH, M. A.; SPEITEL, G. E. In: *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* 11 (2007), Nr. 1: Removal of Perfluorooctanoic Acid and Perfluorooctane Sulfonate from Wastewater by Ion Exchange, S. 60-68, DOI: 10.1061/(ASCE)1090-025x(2007)11:1(60)
- [322] ALBERS, M. (2011): Analytik und Elimination von perfluorierten Tensiden aus Prozesswässern der Galvanik. Dissertation (Bergischen Universität Wuppertal), URL: <http://elpub.bib.uni-wuppertal.de/edocs/dokumente/fbc/chemie/diss2011/albers>
- [323] DENG, S.; YU, Q.; HUANG, J.; YU, G. In: *Water Research* 44 (2010), Nr. 18: Removal of Perfluorooctane Sulfonate from Wastewater by Anion Exchange Resins: Effects of Resin Properties and Solution Chemistry, S. 5188-5195, DOI: 10.1016/j.watres.2010.06.038

- [324] CARTER, K. E. ; FARRELL, J. In: *Separation Science and Technology* 45 (2010), Nr. 6: Removal of Perfluorooctane and Perfluorobutane Sulfonate from Water via Carbon Adsorption and Ion Exchange, S. 762-767, DOI: 10.1080/01496391003608421
- [325] KRUGLIKOV, S. S.: Closed-Loop Chromium Plating Line. In: *Annual International Technical Conference of the National Association for Surface Finishing, SUR/FIN 2007* (Cleveland, Ohio, USA, 13. – 16. August 2007), S. 741-746, ISBN: 9781604238709
- [326] PARK, H. In: *Revue Roumaine de Chimie* 55 (2010), Nr. 10: Photolysis of Aqueous Perfluorooctanoate and Perfluorooctane Sulfonate, S. 611-619
- [327] VECITIS, C. D. ; PARK, H. ; CHENG, J. ; MADER, B. T. ; HOFFMANN, M. R. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 112 (2008), Nr. 18: Kinetics and Mechanism of the Sonolytic Conversion of the Aqueous Perfluorinated Surfactants, Perfluorooctanoate (PFOA), and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) into Inorganic Products, S. 4261-4270, DOI: 10.1021/jp801081y
- [328] Eintrag zu AOP. In: *Thieme Römpp Online*. Version 3.20 bis 3.32.
- [329] Eintrag zu Fenton-Reagenz. In: *Thieme Römpp Online*. Version 3.20 bis 3.32.
- [330] HORI, H. ; NAGAOKA, Y. ; MURAYAMA, M. ; KUTSUNA, S. In: *Environmental Science & Technology* 42 (2008), Nr. 19: Efficient Decomposition of Perfluorocarboxylic Acids and Alternative Fluorochemical Surfactants in Hot Water, S. 7438-7443, DOI: 10.1021/es800832p
- [331] CARTER, K. E. ; FARRELL, J. In: *Environmental Science & Technology* 42 (2008), Nr. 16: Oxidative Destruction of Perfluorooctane Sulfonate Using Boron-Doped Diamond Film Electrodes, S. 6111-6115, DOI: 10.1021/es703273s
- [332] LIU, C. S. ; SHIH, K. ; WANG, F. In: *Separation and Purification Technology* 87 (2012): Oxidative Decomposition of Perfluorooctanesulfonate in Water by Permanganate, S. 95-100, DOI: 10.1016/j.seppur.2011.11.027
- [333] LEE, Y.-C. ; LO, S.-L. ; CHIUH, P.-T. ; CHANG, D.-G. In: *Water Research* 43 (2009), Nr. 11: Efficient Decomposition of Perfluorocarboxylic Acids in Aqueous Solution Using Microwave-Induced Persulfate, S. 2811-2816, DOI: 10.1016/j.watres.2009.03.052
- [334] HORI, H. ; YAMAMOTO, A. ; HAYAKAWA, E. ; TANIYASU, S. ; YAMASHITA, N. ; KUTSUNA, S. ; KIATAGAWA, H. ; ARAKAWA, R. In: *Environmental Science & Technology* 39 (2005), Nr. 7: Efficient Decomposition of Environmentally Persistent Perfluorocarboxylic Acids by Use of Persulfate as a Photochemical Oxidant, S. 2383-2388, DOI: 10.1021/es0484754
- [335] MORIWAKI, H. ; TAKAGI, Y. ; TANAKA, M. ; TSURUHO, K. ; OKITSU, K. ; MAEDA, Y. In: *Environmental Science & Technology* 39 (2005), Nr. 9: Sonochemical Decomposition of Perfluorooctane Sulfonate and Perfluorooctanoic Acid, S. 3388-3392, DOI: 10.1021/es040342v
- [336] FATH, A.: Elektrochemischer Abbau von fluorierten Tensiden (2011) In: SUCHENTRUNK, R. (Hrsg.): *Jahrbuch Oberflächentechnik*, S. 293-301, ISBN: 9783874802680
- [337] HARTINGER, L.: *Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie* (anodische Oxidation S. 520-523, Elektrodialyse S. 523-533, Spülsysteme S. 413-432). Aufl. 2 (1991) ISBN: 3446156151
- [338] Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz: BG/BGIA-Empfehlungen für die Gefährdungsbeurteilung nach der Gefahrstoffverordnung – Galvanotechnik und Eloxieren (BGI 790-016, 2006), URL: <http://publikationen.dguv.de/dguv/pdf/10002/bgi790-16.pdf> (Zugriff am 21.02.2013)
- [339] STEINHAUSEN, M. ; VAN GELDER, R. ; GABRIEL, S. In: *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft* 72 (2012), Nr. 9: Arbeitsbedingte Expositionen gegenüber krebserzeugenden, erbgutverändernden oder fortpflanzungsgefährdenden Substanzen in Deutschland – Teil 2: Stoffe mit ERB nach BekGS 910, S. 347-358, URL: http://www.dguv.de/ifa/de/pub/grl/pdf/2012_105.pdf

- [340] HAGEMANN, C. ; HAHN, J. U.: IFA-Arbeitsmappe, Kennzahl 6665 (Chrom(VI)-Verbindungen). Lfg. 1 - IV/2013, Hrsg.: *Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung*, S. 1-3, URL: <http://www.ifa-arbeitsmappedigital.de/6665>
- [341] Herstellerinformation zu PROQUEL OF von der Firma KIESOW BRINKMANN GmbH & Co. KG, Detmold, URL: www.kiesow.org/de/aktuelles (Zugriff am 10.04.2012)
- [342] WANG, S. ; HUANG, J. ; YANG, Y. ; HUI, Y. ; GE, Y. ; LARSEN, T. ; YU, G. ; DENG, S. ; WANG, B. ; HARMAN, C. In: *Environmental Science & Technology* 47 (2013), Nr. 18: First Report of a Chinese PFOS Alternative Overlooked for 30 Years: Its Toxicity, Persistence, and Presence in the Environment, S. 10163-10170, DOI: 10.1021/es401525n
- [343] WANG, N. ; LIU, J. ; BUCK, R. C. ; KORZENIOWSKI, S. H. ; WOLSTENHOLME, B. W. ; FOLSOM, P. W. ; SULECKI, L. M. In: *Chemosphere* 82 (2011), Nr. 6: 2 Fluorotelomer Sulfonate Aerobic Biotransformation in Activated Sludge of Waste Water Treatment Plants, S. 853-858, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.11.003
- [344] RENNER, R. In: *Environmental Science & Technology* 41 (2007), Nr. 21: The Fate of Fluorotelomer Firefighting Foams, S. 7197-7198, DOI: 10.1021/es072633k
- [345] AMUNDSEN, C. E. ; SØRHEIM, R. ; FORFANG, I. ; HARTNIK, T. ; AASEN, R. ; NÆS, K. ; EGGEN, T.: Screening of Polyfluorinated Organic Compounds at Four Fire Training Facilities in Norway , TA-2444/2008, Norwegian Pollution Control Agency, URL: <http://www.klif.no/publikasjoner/2444/ta2444.pdf> (Zugriff am 25.09.2012)
- [346] LANUV NRW: Expertenkommission Programm „Reine Ruhr“: Statusbericht des Programms „Reine Ruhr“ – Strategie zur Verbesserung der Gewässer- und Trinkwasserqualität (2010), URL: <http://pressemitteilung.ws/files/Statusbericht%20Reine%20Ruhr%20100630.pdf> (Zugriff am 13.08.2012)
- [347] KEY, B. D. ; HOWELL, R. D. ; CRIDDLE, C. S. In: *Environmental Science & Technology* 32 (1998), Nr. 15: Defluorination of Organofluorine Sulfur Compounds by *Pseudomonas* Sp. Strain D2, S. 2283-2287, DOI: 10.1021/es9800129
- [348] SÁEZ, M. ; DE VOOGT, P. ; PARSONS, J. R. In: *Environmental Science and Pollution Research* 15 (2008), Nr. 6: Persistence of Perfluoroalkylated Substances in Closed Bottle Tests with Municipal Sewage Sludge, S. 472-477, DOI: 10.1007/s11356-008-0020-5
- [349] AHRENS, L. ; FELIZETER, S. ; STURM, R. ; XIE, Z. ; EBINGHAUS, R. In: *Marine Pollution Bulletin* 58 (2009), Nr. 9: Polyfluorinated Compounds in Waste Water Treatment Plant Effluents and Surface Waters along the River Elbe, Germany, S. 1326-1333, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2009.04.028
- [350] HUSET, C. A. ; BARLAZ, M. A. ; BAROFSKY, D. F. ; FIELD, J. A. In: *Chemosphere* 82 (2011), Nr. 10: Quantitative Determination of Fluorochemicals in Municipal Landfill Leachates, S. 1380-1386, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.11.072
- [351] HUSET, C. A. (2007): Determination of Fluorochemicals in Waste-Dominated Aqueous Systems. Dissertation (Oregon State University), URL: <http://ir.library.oregonstate.edu/xmlui/bitstream/handle/1957/5261/Huset%20Thesis%20052207.pdf>
- [352] WARNECKE, H. J. ; ZIMMERMANN, G. (1996), Patent DE19519177: Oxidation of Harmful Substances Causing Chemical or Biological Oxygen Demand
- [353] TORCHEUX, L. ; ROUVET, C. ; VAURIJOUX, J. P. In: *Journal of Power Sources* 78 (1999), Nr. 1-2: Effect of a Special Additive on the Performance of Standby Valve-Regulated Lead Acid Batteries, S. 147-155, DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00024-5
- [354] LÄSER, L. ; WEISS, M. ; HONSELMANN, F. (2008), Patent WO2008028932 A1: Additive for Chromic Acid Applications
- [355] Herstellerinformation zu ANTIFOG CR von der Firma Chemisol GmbH & Co. KG, Marienheide, URL: www.chemisol.de/cms/images/stories/PDF/ga_antifog_cr.pdf (Zugriff am 14.06.2011)

- [356] BURYAN, P. ; MITERA, J. ; BAREŠ, M. ; TREML, P. (1983), Patent DE3224240: Method of Preventing the Volatilisation of Chromium(VI) Oxide from a Chromium-Plating Bath
- [357] Sicherheitsdatenblatt zu ANTIFOG CR, Chemisol GbR, Solingen (2008)
- [358] ChemCAS: Ethoxylated Tallow Alkyl Amines, URL: <http://www.chemcas.com/msds/cas/msds129/61791-26-2.asp> (Zugriff am 07.08.2012)
- [359] MOORE, L. J. ; FUENTES, L. ; RODGERS, J. H. ; BOWERMAN, W. W. ; YARROW, G. K. ; CHAO, W. Y. ; BRIDGES, W. C. In: *Ecotoxicology and Environmental Safety* 78 (2012): Relative Toxicity of the Components of the Original Formulation of Roundup® to Five North American Anurans, S. 128-133, DOI: 10.1016/j.ecoenv.2011.11.025
- [360] KROGH, K. A. ; MOGENSEN, B. B. ; HALLING-SØRENSEN, B. ; CORTÉS, A. ; VEJRUP, K. V. ; BARCELÓ, D. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 376 (2003), Nr. 7: Analysis of Alcohol Ethoxylates and Alkylamine Ethoxylates in Agricultural Soils Using Pressurised Liquid extraction and Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, S. 1089-1097, DOI: 10.1007/s00216-003-2062-3
- [361] RELYEA, R. A. ; JONES, D. K. In: *Environmental Toxicology and Chemistry* 28 (2009), Nr. 9: The Toxicity of Roundup Original Max® to 13 Species of Larval Amphibians, S. 2004-2008, DOI: 10.1897/09-021.1
- [362] HUBER, M. ; MEYER, U. ; RYS, P. In: *Environmental Science & Technology* 34 (2000), Nr. 9: Biodegradation Mechanisms of Linear Alcohol Ethoxylates under Anaerobic Conditions, S. 1737-1741, DOI: 10.1021/es9903680
- [363] PUCHTA, R. ; KRINGS, P. ; SANDKÜHLER, P. In: *Tenside Surfactants Detergents* 30 (1993), Nr. 3: A New Generation of Softeners, S. 186-191
- [364] Chemisches Laboratorium Dr. R. Fülling (Remscheid): Analysenbericht AU081455-1 vom 18.06.2008
- [365] Deutsches Institut für Normung e.V. DIN 53240-2:2007-11. Bestimmung der Hydroxylzahl – Teil 2: Verfahren mit Katalysator
- [366] Deutsches Institut für Normung e.V. DIN EN ISO 2114:2002-06. Bestimmung der partiellen Säurezahl und der Gesamtsäurezahl
- [367] KUHN, R. ; ROTH, H.: Mikromethode zur Bestimmung von C-Methylgruppen (1953) In: Houben-Weyl (Hrsg.): *Methoden der organischen Chemie – Analytische Methoden*, Band II. Aufl. 4, S. 274-276
- [368] KUHN, R. ; ROTH, H. In: *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A und B)* 66 (1933), Nr. 9: Mikro-Bestimmung von Acetyl-, Benzoyl- und C-Methylgruppen, S. 1274-1278, DOI: 10.1002/cber.19330660922
- [369] DÜCK, R. (2012): Einsatz der komprehensiven zweidimensionalen Flüssigchromatographie zur Analyse von Naturstoffen und die Entwicklung der Recycling Chromatographie zur Trennung chiraler Verbindungen. Dissertation (Bergischen Universität Wuppertal), URL: <http://elpub.bib.uni-wuppertal.de/edocs/dokumente/fbc/chemie/diss2012/dueck>
- [370] LANG, R. F. ; PARRA-DIAZ, D. ; JACOBS, D. In: *Journal of Surfactants and Detergents* 2 (1999), Nr. 4: Analysis of Ethoxylated Fatty Amines. Comparison of Methods for the Determination of Molecular Weight, S. 503-513, DOI: 10.1007/s11743-999-0099-y
- [371] VOLLHARDT, K. P. ; BUTENSCHÖN, H. ; SCHORE, N. E.: *Organische Chemie*. 4. Aufl. (2008) ISBN: 9783527324934
- [372] MCKAY, A. F. ; BROWNELL, H. H. In: *Journal of Organic Chemistry* 15 (1950), Nr. 3: Syntheses of Substituted β,β' -Dichlorodiethylamines, S. 648-653, DOI: 10.1021/jo01149a032
- [373] WEDLER, C. ; HAAGE, K. ; HERBST, H. ; TISCHER, H. ; KNOPE, E. In: *Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften der DDR, Abteilung Mathematik, Naturwissenschaften, Technik* (1987), Nr. 1: Preparation and some Properties of Amine Oxides Derived from Defined Ethylene Oxide Adducts, S. 589-594

- [374] CONSTAPEL, M. (2004): Untersuchungen zum Abbau ausgewählter Reaktivfarbstoffhydrolysate mit Ozon: Charakterisierung der Produkte durch LC-MS-Analyse. Dissertation (Bergischen Universität Wuppertal), URL: <http://elpub.bib.uni-wuppertal.de/edocs/dokumente/fbc/chemie/diss2004/constapel>
- [375] BALOGH, M. P. In: *Spectroscopy* 19 (2004), Nr. 10: Debating Resolution and Mass Accuracy in Mass Spectrometry, S. 34-40
- [376] HEINIG, K. ; VOGT, C. ; WERNER, G. In: *Analytical Chemistry* 70 (1998), Nr. 9: Separation of Nonionic Surfactants by Capillary Electrophoresis and High-Performance Liquid Chromatography, S. 1885-1892, DOI: 10.1021/ac9709155
- [377] SCHREUDER, R. H. ; MARTIJN, A. ; POPPE, H. ; KRAAK, J. C. In: *Journal of Chromatography A* 368 (1986): Determination of the Composition of Ethoxylated Alkylamines in Pesticide Formulations by High-Performance Liquid chromatography Using Ion-Pair Extraction Detection, S. 339-350, DOI: 10.1016/S0021-9673(00)91076-8
- [378] MISZKIEWICZ, W. ; SZYMANOWSKI, J. In: *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 25 (1996), Nr. 4: Analysis of Nonionic Surfactants with Polyoxyethylene Chains by High-Performance Liquid Chromatography, S. 203-246, DOI: 10.1080/10408349608050563
- [379] ELSNER, V. ; LAUN, S. ; MELCHIOR, D. ; KÖHLER, M. ; SCHMITZ, O. J. In: *Journal of Chromatography A* 1268 (2012): Analysis of Fatty Alcohol Derivatives with Comprehensive Two-Dimensional Liquid Chromatography Coupled with Mass Spectrometry, S. 22-28, DOI: 10.1016/j.chroma.2012.09.072
- [380] DESBÈNE, P. L. ; DESMAZIÈRES, B. ; EVEN, V. ; BASSELIER, J. J. ; MINSSIEUX, L. In: *Chromatographia* 24 (1987), Nr. 1: Analysis of Non-Ionic Surfactants Used in Tertiary Oil Recovery. Optimisation of Stationary Phase in Normal Phase Partition Chromatography, S. 857-861, DOI: 10.1007/BF02688599
- [381] HILHORST, M. J. ; SOMSEN, G. W. ; DE JONG, G. J. In: *Journal of Chromatography A* 872 (2000), Nr. 1-2: Capillary Electrochromatography of Basic Compounds Using Octadecyl-Silica Stationary Phases with an Amine-Containing Mobile Phase, S. 315-321, DOI: 10.1016/S0021-9673(99)01325-4
- [382] KELLER, B. O. ; SUI, J. ; YOUNG, A. B. ; WHITTAL, R. M. In: *Analytica Chimica Acta* 627 (2008), Nr. 1: Interferences and Contaminants Encountered in Modern Mass Spectrometry (inklusive der Supporting Information), S. 71-81, DOI: 10.1016/j.aca.2008.04.043
- [383] WALTER, W. ; FRANCKE, W.: *Lehrbuch der organischen Chemie*. Aufl. 23 (1998) ISBN: 3777608084
- [384] BÁN, T. ; PAPP, E. ; INCZÉDY, J. In: *Journal of Chromatography A* 593 (1992), Nr. 1-2: Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography of Anionic and Ethoxylated Non-Ionic Surfactants and Pesticides in Liquid Pesticides Formulations, S. 227-231, DOI: 10.1016/0021-9673(92)80290-B
- [385] Deutsche Metrohm GmbH & Co KG: IC Applikation AW DE8-0616-032006: Bestimmung von F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ und Cr(VI) in Chromsäurebädern (2006)
- [386] Deutsche Metrohm GmbH & Co KG: IC Application Note No. S-249: 14 Anions in an Industrial Process Water (2007)
- [387] BRANDHUBER, P. ; FREY, M. ; MCGUIRE, M. B.: *Low-Level Hexavalent Chromium Treatment Options: Bench-Scale Evaluation* (2005) ISBN: 9781843399247
- [388] BECK, M. T. ; DURHAM, D. A. In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 32 (1970), Nr. 6: The Oxidation of Hydrazine by Chromium(VI), S. 1971-1977, DOI: 10.1016/0022-1902(70)80606-6
- [389] MOLINER, A. M. ; STREET, J. J. In: *Journal of Environment Quality* 18 (1989), Nr. 4: Decomposition of Hydrazine in Aqueous Solutions, S. 483-487, DOI: 10.2134/jeq1989.00472425001800040016x
- [390] SINGH, S. K. ; XU, Q. In: *Inorganic Chemistry* 49 (2010), Nr. 13: Bimetallic Ni-Pt Nanocatalysts for Selective Decomposition of Hydrazine in Aqueous Solution to Hydrogen at Room Temperature for Chemical Hydrogen Storage, S. 6148-6152, DOI: 10.1021/ic1007654

- [391] JIANZHONG, L. ; XIULI, S. ; YANWEN, T. ; YUE, Z. In: *International Journal of Electrochemical Science* 8 (2013), Nr. 5: Influence of Fluoride and Chromium(VI)ions on Corrosion Mechanisms of Pb-3wt%Sn-0.5wt%Ag Anode, S. 6553-6565
- [392] HULL, R. O. In: *American Electroplaters' Society* (1939): Current Density Range Characteristics – Their Determination and Application, S. 52-60
- [393] ANDRLE, C. ; JELINEK, T. W. 38: *Hull-Zelle zur Untersuchung von galvanischen Elektrolyten* (2007) ISBN: 3874802248
- [394] SHI, Z. ; ZHOU, Y.-H. ; CHA, C.-S. In: *Journal of Power Sources* 70 (1998), Nr. 2: Influence of Perfluorinated Surfactants on the Electrochemical Behaviour of a Lead Electrode in Sulfuric Acid Solution, S. 214-221, DOI: 10.1016/S0378-7753(97)02671-2
- [395] SHI, Z. ; ZHOU, Y.-H. ; CHA, C.-S. In: *Journal of Power Sources* 70 (1998), Nr. 2: Influence of Perfluorinated Surfactants on the Positive Active-Material of Lead/Acid Batteries, S. 205-213, DOI: 10.1016/S0378-7753(97)02670-0
- [396] IMMEL, W. ; SCHMID, H.-P. (1971), Patent DE1947548B: Galvanisches Bad für die Schwarzverchromung und Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung schwarzer Chromüberzüge
- [397] BAKORE, G. V. ; JAIN, C. L. In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 31 (1969), Nr. 3: Chromic Acid Oxidation of Oxalic Acid Kinetic Investigation of the Uncatalysed Oxidation of Oxalic Acid by Chromic Acid - 1, S. 805-810, DOI: 10.1016/0022-1902(69)80028-X
- [398] SAMBRINI, M. I. ; RAJU, J. R. In: *Indian Journal of Chemistry* 30 (1991), Nr. 3: Kinetics and Mechanism of Cooxidation of Oxalic-Acid and Arsenic(III) by Chlorochromate in Aqueous Acetic-Acid, S. 243-246
- [399] TAN, L. ; ZHAO, X. P. ; LIU, X. Q. ; JU, H. X. ; LI, J. S. In: *Chromatographia* 62 (2005), Nr. 5-6: Headspace Liquid-Phase Microextraction of Short-Chain Fatty Acids in Plasma, and Gas Chromatography with Flame Ionization Detection, S. 305-309, DOI: 10.1365/s10337-005-0604-x
- [400] MOLNÁR-PERL, I. ; FÁBIÁN-VONSIK, V. ; SZAKÁCS-PINTÉR, M. In: *Chromatographia* 20 (1985), Nr. 11: Esterification of Amino Acids to *n*-Butyl and Isobutyl Esters in Aqueous Solutions for Their Gas Chromatographic Analysis, S. 652-656, DOI: 10.1007/BF02262686
- [401] LI, Y.-C. ; YU, J. Z. In: *Environmental Science & Technology* 39 (2005), Nr. 19: Simultaneous Determination of Mono- and Dicarboxylic Acids, ω -Oxo-carboxylic Acids, Midchain Ketocarboxylic Acids, and Aldehydes in Atmospheric Aerosol Samples, S. 7616-7624, DOI: 10.1021/es050896d
- [402] SADIA, W. ; PAUZI, A. In: *Chromatographia* 69 (2009), Nr. 11-12: SPE-GC-MS for the Determination of Halogenated Acetic Acids in Drinking Water, S. 1447-1451, DOI: 10.1365/s10337-009-1065-4
- [403] PUSVASKIENE, E. ; JANUSKEVIC, B. ; PRICHODKO, A. ; VICKACKAITE, V. In: *Chromatographia* 69 (2009), Nr. 3-4: Simultaneous Derivatization and Dispersive Liquid-Liquid Microextraction for Fatty Acid GC Determination in Water, S. 271-276, DOI: 10.1365/s10337-008-0885-y
- [404] KAGE, S. ; KUDO, K. ; IKEDA, H. ; IKEDA, N. In: *Journal of Chromatography B* 805 (2004), Nr. 1: Simultaneous Determination of Formate and Acetate in Whole Blood and Urine from Humans Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry, S. 113-117, DOI: 10.1016/j.jchromb.2004.02.029
- [405] BRÜCKNER, R.: *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*. Aufl. 3 (2004) ISBN: 9783827415790
- [406] John Wiley & Sons Ltd: *Wiley Ms/Nist: Wiley MS 2005/NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library* (2005) ISBN: 9780471736974
- [407] KALSI, P. S.: *Spectroscopy of Organic Compounds* (2006) ISBN: 8122415431
- [408] NOHSE, W.: *Die Untersuchung galvanischer Bäder in der Hull-Zelle*. Aufl. 3 (1984) ISBN: 3874800164

- [409] Deutsches Institut für Normung e.V. DIN EN 1484:1997-08. Wasseranalytik – Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)
- [410] SHAIKH, A.-A. G. ; SIVARAM, S. In: *Chemical Reviews* 96 (1996), Nr. 3: Organic Carbonates, S. 951-976, DOI: 10.1021/cr950067i
- [411] KHAN, Z. ; HASHMI, A. A. ; AHMED, L. ; HAQ, M. M. In: *International Journal of Chemical Kinetics* 30 (1998), Nr. 5: Kinetics and Mechanism of Chromic Acid Oxidation of Oxalic Acid in Absence and Presence of Different Acid Media. A Kinetic Study, S. 335-340, DOI: 10.1002/(SICI)1097-4601(1998)30:5<335::AID-KIN3>3.0.CO;2-T
- [412] CHAMJANGALI, M. A. ; SHARIF-RAZAVIAN, L. ; YOUSEFI, M. ; AMIN, A. H. In: *Spectrochimica Acta, Part A (Molecular and Biomolecular Spectroscopy)* 73 (2009), Nr. 1: Determination of Trace Amounts of Oxalate in Vegetable and Water Samples Using a New Kinetic-Catalytic Reaction System, S. 112-116, DOI: 10.1016/j.saa.2009.01.027
- [413] BANSAL, R. K.: *Organic Reaction Mechanisms* (1998) ISBN: 0074620835
- [414] CAINELLI, G. ; CARDILLO, G.: *Chromium Oxidations in Organic Chemistry*. Vol. 19 (1984) ISBN: 3540128344
- [415] PEREZ-BENITO, J. F. ; ARIAS, C. In: *Anales de Química* 89 (1993), Nr. 5-6: The Fate of Alkyl Chromate Esters: An explanation for the Anomalous Reactivities of Primary Alcohols toward Chromium(VI), S. 636-641
- [416] WOLLRAB, A.: *Organische Chemie*. 3. Aufl. (2009) ISBN: 9783642007804
- [417] TOJO, G. ; FERNÁNDEZ, M. I.: *Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones*, DOI: 10.1007/b135954 (2006) ISBN: 0387236074
- [418] DAS, A. K. ; SAHA, B. ; ISLAM, M. In: *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism* 30 (2005), Nr. 3: Micellar Effect on the Catalytic Co-Oxidation of Dimethyl Sulfoxide and Oxalic Acid by Chromium(VI) in Aqueous Acid Media: A Kinetic Study, S. 215-226, DOI: 10.3184/007967405779134047
- [419] GALLER, B. (1958), Patent DE1034945A: Glättungsmittel und Bad zur elektrolytischen Verchromung aus einer wässrigen sechswertigen Chromsäurelösung
- [420] Trinova Chemie GmbH (1994), Patent DE4305732A: Galvanisches Chrombad und Verfahren zur Hartverchromung bei hohen Stromausbeuten
- [421] HINE, F. ; TAKAYASU, K. ; KOYANAGI, N. In: *Journal of the Electrochemical Society* 133 (1986), Nr. 2: A Platinized Titanium Anode for Chromium Electroplating, S. 346-350, DOI: 10.1149/1.2108574
- [422] MOHAMMADI, F. ; TUNNICLIFFE, M. ; ALFANTAZI, A. In: *Journal of the Electrochemical Society* 158 (2011), Nr. 12: Corrosion Assessment of Lead Anodes in Nickel Electrowinning, S. C450-C460, DOI: 10.1149/2.063112jes
- [423] LI, J. ; WANG, Y. ; TIAN, Y. ; LI, Y. ; SUN, X. In: *Advanced Materials Research* (2011), Nr. 396-398: Study on Corrosion Process of Lead Alloy Anode in Plating Solution of Tin Free Steel, S. 336-339, DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.396-398.336
- [424] STELTER, M. ; BOMBACH, H. ; SALTYSKOV, P.: Corrosion Behavior of Lead-Alloy Anodes in Metal Winning (2006) In: KONGOLI, F.; REDDY, R. G. (Hrsg.): *Advanced Processing of Metals and Materials (New, Improved and Existing Technologies: Aqueous and Electrochemical Processing)*. Vol. 6, S. 451-461, ISBN: 9780873396394
- [425] Eintrag zu Nitritotriessigsäure. In: *Thieme Römpf Online*. Version 3.20 bis 3.32.
- [426] Eintrag zu Elektronegativität. In: *Thieme Römpf Online*. Version 3.20 bis 3.32.
- [427] DEFLORIAN, F. ; FEDEL, M. In: *Journal of Cultural Heritage* 14 (2013), Nr. 3: Electrochemical Analysis of the Degradation of Lead Alloy Organ-Pipes due to Acetic Acid, S. 254-260, DOI: 10.1016/j.culher.2012.06.002
- [428] ARMAREGO, W. L. F. ; CHAI, C. L. L.: *Purification of Laboratory Chemicals*. Aufl. 6 (2009) ISBN: 9781856175678
- [429] CHA, C.-S. ; ZU, Y.-B. In: *Langmuir* 14 (1998), Nr. 21: Behavior of Perfluorinated Surfactants at the Electrode/Solution Interface, S. 6280-6286, DOI: 10.1021/la980436g

- [430] ROSCIGNO, P. ; D'ERRICO, G. ; ORTONA, O. ; SARTORIO, R. ; PADUANO, L. In: *Progress in Colloid and Polymer Science* 122 (2003): A Comparison Study between Sodium Decyl Sulfonate and Sodium Decyl Sulfate with Respect to the Interaction with Poly(vinylpyrrolidone), S. 113-121, DOI: 10.1007/3-540-36114-6_14
- [431] TENÓRIO, J. A. S. ; ESPINOSA, D. C. R. In: *Waste Management* 21 (2001), Nr. 7: Treatment of Chromium Plating Process Effluents with Ion Exchange Resins, S. 637-642, DOI: 10.1016/S0956-053X(00)00118-5
- [432] NEUMANN, S. In: *Galvanotechnik* 110 (2012), Nr. 4: Ionenaustauscher in der Galvanoindustrie, S. 842-849
- [433] Herstellerinformation SeIRO[®] MPS-34 – pH Stable Membrane von der Firma Koch Membrane Systems Inc. (2008, Wilmington, USA)
- [434] Deutsches Institut für Normung e.V. DIN EN ISO 11885:2009-09. Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES)
- [435] WOLF, C.: Vorlage für wissenschaftliche Arbeiten (2010), URL: <http://www.fernstudi.net/lernskripte/44-professionelle-formatvorlage-fuer-abschlussarbeiten-mit-integrierter-anleitung> (Zugriff am 28.05.2012)
- [436] MASCAL, M. ; YAKOVLEV, I. ; NIKITIN, E. B. ; FETTINGER, J. C. In: *Angewandte Chemie International Edition* 46 (2007), Nr. 46: Fluoride-Selective Host Based on Anion- π Interactions, Ion Pairing, and Hydrogen Bonding: Synthesis and Fluoride-Ion Sandwich Complex, S. 8782-8784, DOI: 10.1002/anie.200704005
- [437] KUO, P.-L. ; MIKI, M. ; IKEDA, I. ; OKAHARA, M. In: *Journal of the American Oil Chemists' Society* 57 (1980), Nr. 7: Long Chain *N*-Alkyl Monoaza Crown Ethers, S. 227-229, DOI: 10.1007/BF02673946
- [438] KUO, P.-L. ; MIKI, M. ; IKEDA, I. ; OKAHARA, M. In: *Tetrahedron Letters* 19 (1978), Nr. 44: New Synthesis of *N*-Alkyl Monoaza Crown Ethers, S. 4273-4276, DOI: 10.1016/S0040-4039(01)95200-1
- [439] ALLÈGRE, C. ; MOULIN, P. ; GLEIZE, B. ; PIERONI, G. ; CHARBIT, F. In: *Journal of Membrane Science* 269 (2006), Nr. 1-2: Cholesterol Removal by Nanofiltration: Applications in Nutraceuticals and Nutritional Supplements, S. 109-117, DOI: 10.1016/j.memsci.2005.06.025
- [440] FERNÁNDEZ, P. ; RIERA, F. A. ; ÁLVAREZ, R. ; ÁLVAREZ, S. In: *Journal of Food Engineering* 97 (2010), Nr. 3: Nanofiltration Regeneration of Contaminated Single-Phase Detergents Used in the Dairy Industry, S. 319-328, DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2009.10.023
- [441] HOLLIS, G. L.: *Surfactants Europe: A Directory of Surface Active Agents Available in Europe*. Aufl. 3 (1995) ISBN: 0854048049
- [442] MAK, Y. L. ; TANIYASU, S. ; YEUNG, L. W. Y. ; LU, G. ; JIN, L. ; YANG, Y. ; LAM, P. K. S. ; KANNAN, K. ; YAMASHITA, N. In: *Environmental Science & Technology* 43 (2009), Nr. 13: Perfluorinated Compounds in Tap Water from China and Several Other Countries, S. 4824-4829, DOI: 10.1021/es900637a
- [443] SHINODA, K. ; HATO, M. ; HAYASHI, T. In: *The Journal of Physical Chemistry* 76 (1972), Nr. 6: Physicochemical Properties of Aqueous Solutions of Fluorinated Surfactants, S. 909-914, DOI: 10.1021/j100650a021