

Substitutionsprüfung

– Anregungen und Hilfen zur Durchführung

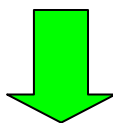
1. Die Substitutionsprüfung hat seit Inkrafttreten der Gefahrstoffverordnung vom 26. November 2010 eine noch wichtigere Bedeutung erhalten - sie ist eine der fundamentalen Schritte bei der Gefährdungsbeurteilung und ist deshalb schriftlich festzuhalten.

Gemäß § 6 der GefStoffV hat der Arbeitgeber festzustellen, ob Tätigkeiten mit Gefahrstoffen durchgeführt werden. Ist dies der Fall, so muss er grundsätzlich die Möglichkeit einer Substitution prüfen. Auf der Grundlage des Ergebnisses der Substitutionsprüfung hat er nach § 6 Absatz 1 Satz 2 Nummer 4 vorrangig eine Substitution durchzuführen.

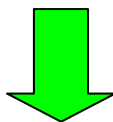
Die Suche nach Ersatzstoffen für Gefahrstoffe muss immer durchgeführt werden und das Festhalten an der Verwendung gefährlicher Stoffe und Gemische muss wohlüberlegt sein.

2. Es geht nicht um einen „beschäftigungstherapeutischen“ weiteren Schritt im Rahmen der Gefährdungsbeurteilung, beginnend mit der Einschätzung einer geringen Gefährdung durch weniger gefährliche Stoffe oder ein risikoarmes Verfahren, sondern um die zwingend erforderliche, verantwortungsbewusste Prüfung bei Tätigkeiten mit Stoffen und Gemischen bis hin zu einem sehr hohen Gefährdungspotential. Für akut toxische (Kat. 1 und 2), karzinogene, keimzellmutagene und reproduktionstoxische (Kat. 1A und 1B) Gefahrstoffe besteht eine besondere Substitutionsverpflichtung. Die RISU-NRW verlangt bei Stoffen mit hoher bzw. sehr hoher Gefährdung, den Verzicht auf eine Substitution schriftlich zu begründen. Entstehen Reaktionsprodukte mit gleichartiger Gefährdung, so ist analog zu verfahren bzw. die Prüfung einer alternativen chemischen Reaktion vorzusehen.
3. Die Verwendung geringer Mengen ist kein Argument für den Verzicht auf eine Substitutionsprüfung.
4. Die Ersatzstoffsuche setzt sich aus folgenden Schritten zusammen:

Ersatzstoffe und technisch geeignete Arbeitsverfahren ermitteln



Risikovergleich durchführen
(z. B. Substitution eines ätzenden Stoffes durch einen reizenden Stoff)



Leistungsbreite / Verhältnismäßigkeit / Zumutbarkeit der Ersatzstoffe und Arbeitsverfahren prüfen

5. Besonderer Beachtung bedürfen Tätigkeiten mit Gefahrstoffen, die folgende H-Sätze aufweisen und damit über **sehr hohes bzw. **hohes** Gefährdungspotential verfügen:**

- H350 Kann Krebs erzeugen (*Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht*)
- H340 Kann genetische Defekte verursachen (*Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht*)
- H350i Kann bei Einatmen Krebs erzeugen
- H360 Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (*konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt*) (*Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht*)
- H360D Kann das Kind im Mutterleib schädigen
- H360F Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen
-
- H330 Lebensgefahr bei Einatmen
- H310 Lebensgefahr bei Hautkontakt
- H300 Lebensgefahr bei Verschlucken
- EUH032 Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase
-
- H372 Schädigt die Organe (*oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt*) bei längerer oder wiederholter Exposition (*Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht*)
-
- H331 Giftig bei Einatmen
- H311 Giftig bei Hautkontakt
- H301 Giftig bei Verschlucken
- EUH029 Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase
- EUH031 Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase
-
- H334 Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen
- H317 Kann allergische Hautreaktionen verursachen
-
- H351 Kann vermutlich Krebs erzeugen (*Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht*)
- H361 Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (*konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt*) (*Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht*)
- H361d Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen
- H341 Kann vermutlich genetische Defekte verursachen (*Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht*)
- H371 Kann die Organe schädigen (*oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt*) (*Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht*)
-
- H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden
- H318 Verursacht schwere Augenschäden
- H319 Verursacht schwere Augenreizungen

6. Beispiele ausgewählter, ggf. in der Schule vorkommender Stoffe zeigt die folgende Tabelle:

Gefahrstoff	gefährliche Eigenschaften	Ersatzstoff	gefährliche Eigenschaften
	GHS		GHS
Benzidin	karzinogen H350 akut toxisch H302	3,3',5,5'- Tetramethylbenzidin	k. E.
Benzol	karzinogen H350 keimzellmutagen H340 Zielorgan-toxisch H372 Aspirationsgefährlich H304	Toluol	reproduktionstoxisch H361d
Benzylchlorid	karzinogen H350 akut toxisch H330, H302 Zielorgan-toxisch H373 reizend H315	Benzylbromid	reizend H315, H319 Zielorgan-toxisch H335
Blei(II)-chlorid	reproduktionstoxisch H360Df akut toxisch H302, H332 Zielorgan-toxisch H373	Zinkchlorid	ätzend H314 akut toxisch H302
Brom	akut toxisch H330 ätzend H314	N-Brom-Succinimid / alkalische Kalium- permanganat-Lsg.	ätzend H314 akut toxisch H302
Chloroform	karzinogen H351 reproduktionstoxisch H361d akut toxisch H331, H302 Zielorgan-toxisch H372	1,1,1-Trichlor-2-methyl- 2-propanol Hemihydrat	akut toxisch H302
Chromschwefelsäure	karzinogen H350 keimzellmutagen H340 reproduktionstoxisch H360Fd akut toxisch H330	Tenside oder Schwefelsäure / H ₂ O ₂	ätzend H314
Cobalt(II)-chlorid	gesundheitsschädlich H302, H317, H334 keimzellmutagen H341 karzinogen H350i reproduktionstoxisch H360F	Kupfer(II)-sulfat	gesundheitsschädlich H302 reizend H315, H319
Diethylether	extrem entzündbar H224 peroxidbildend EUH019	tert.-Butylmethylether	leichtentzündbar H225 reizend H315

Dimethylsulfat	karzinogen H350 keimzellmutagen H341 akut toxisch H330, H301 ätzend H314	Dimethylcarbonat	leichtentzündbar H225
Kongorot	karzinogen H350 reproduktionstoxisch H361d	Basilenbraun E4R (0,25 % Lsg.); Tusche (als Anfärbemittel bei Fütterungsversuchen von Paramecien)	k. E.
Methanol	Zielorgan-toxisch H370 akut toxisch H301, H311, H331 leichtentzündbar H225	Ethanol	leichtentzündbar H225
Methyljodid	karzinogen H351 akut toxisch H301, H331, H312 reizend H315	Dimethylcarbonat	leichtentzündbar H225
n-Hexan	reproduktionstoxisch H361f leichtentzündbar H225 reizend H304, H315	n-Heptan	leichtentzündbar H225 reizend H304, H315
Perchlorsäure	explosionsgefährlich H240 brandfördernd H272	Trifluormethan- sulfonsäure	akut toxisch H302, H331 ätzend H314
Phenolphthalein	karzinogen H350 keimzellmutagen H341 reproduktionstoxisch H361f	Thymolphthalein	k. E.
Quecksilber(II)-oxid	lebensgefährlich H300, H310, H330 Zielorgan-toxisch H373	Silberoxid	explosionsgefährlich EUH044 brandverstärkend H272 ätzend H314
Schwefelwasserstoff	lebensgefährlich H330 extrem entzündbar H220	Sulfidogen (Schwefel-Paraffin)	k. E.
Xylol	gesundheitsschädlich H312, H332 reizend H315	Neo-Clear (Merck)	akut toxisch H304

Anmerkungen:

- ◆ Stoffe, die einem **Verwendungsverbot** in allgemeinbildenden Schulen unterliegen (z. B. Benzol), sind aufgeführt, um die Substitutionsmöglichkeit aufzuzeigen.
- ◆ Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind meist nur die Eigenschaften für die jeweils höchste Gefährdung angegeben – auf die ausführliche Formulierung der H-Sätze wird in der Tabelle aus eben diesem Grund verzichtet.
- ◆ k. E. = keine Einstufung
- ◆ [...] = Angabe aufgrund der physikalisch-chemischen und sonstigen Eigenschaften

7. Unter der folgenden Adresse lassen sich weitere Hilfen zur Substitutionsprüfung an Schulen finden: www.chemietreff.de
8. Die schriftliche Dokumentation kann z. B. in einer Tabelle (s. a. Chemietreff / Gefahrstoffe / Downloads / Dokumentation der Substitutionsprüfung) vorgenommen werden; es sollte deutlich werden, dass der gefährlichere Stoff erfolgreich substituiert werden konnte. Auch ein Nicht-Ersatz kann das Resultat der Substitutionsprüfung sein, wenn die spezifische Reaktion mit keinem anderen Stoff möglich ist (s. u. Beispiel 3).
9. Die Substitutionsprüfung soll - wie z. B. das Gefahrstoffverzeichnis - in regelmäßigem Abstand aktualisiert werden.

Wie die nachfolgenden Beispiele zeigen, muss neben dem Stoff / Gemisch stets auch das didaktische Ziel einer Reaktion oder der Verwendungszweck betrachtet werden:

Beispiel 1 (für eine **positiv** durchgeführte Substitutionsprüfung)

Bei Reaktionen, bei denen es auf die funktionelle Gruppe einfacher aliphatischer Alkohole ankommt, kann Propan-2-ol (*leichtentzündbar H225; reizend H319; kann schläfrig und benommen machen H336*) durch Ethanol (*leichtentzündbar H225*) ersetzt werden.

Beispiel 2 (für eine **positiv** durchgeführte Substitutionsprüfung)

In den Fächern Technik und Kunst ist zum Ätzen von Kupferplatten oder Anfertigen von Radierungen als Ätzmedium verd. Salpetersäure möglich. Um das Entstehen nitroser Gase zu vermeiden, lassen sich diese Techniken auch mit Eisen(III)-chlorid-Lsg. oder - um eine höhere Konturenschärfe zu erhalten - mit Natriumperoxodisulfat-Lsg. ausführen.

Beispiel 3 (für einen **Verzicht auf den Ersatzstoff** und Begründung)

Für die Trennung von Edelmetallgemengen oder die Bestimmung von Feingehalten setzt man häufig „Königswasser“ (Gemisch von konz. Salzsäure und konz. Salpetersäure im Verhältnis 3:1) ein. Dabei entstehendes naszierendes Chlor und Nitrosylchlorid weisen erhebliches Gefahrenpotential auf.

Wird zur Herabsetzung der Gefährdung lediglich konz. Salpetersäure als Trennmittel eingesetzt, so werden schon für die halbquantitativen Bestimmungen ungenaue Werte ermittelt.

Die Begründung lautet in diesem Fall: „Ersatzstoff technisch nicht möglich“.

Beispiel 4 (für eine **positiv** durchgeführte Substitutionsprüfung eines Verfahrens)

Die argentometrische Bestimmung von Chlorid- bzw. Bromid-Ionen nach Mohr weist durch den Einsatz von Kaliumchromat sowie das gebildete Silberchromat ein erhebliches Gefahrenpotential auf. Wird die Bestimmungsmethode nach Volhard gewählt, so minimiert sich die Gefährdung durch die Verwendung von Silbernitrat und Thiocyanat-Maßlösung und auch das Entsorgungsproblem wird gemindert.

Manfred F. Barnhusen, Chemie-Treff der Bezirksregierung Düsseldorf
Michael Fuhrmann, vormals Dez. 56 – Betrieblicher Arbeitsschutz – Bezirksregierung Düsseldorf

Stand: September 2016