

Blei in alten Anstrichfarben auf der Aussenseite von Fenstern – Einige Erfahrungen aus Dänemark

Von Peter Svane, M Sc (Chemistry), Coating Consultancy, Kopenhagen, Dänemark

Einleitung

Unsere Firma beschäftigt sich u.A. mit Beratung von Architekten, Ingenieuren, Malermeistern und Wohnungsbesitzern. In unserem Labor machen wir auch verschiedene Analysen, z.B. für Blei in alten Fensteranstrichfarben. In Dänemark gelten nämlich besondere Regeln für die Arbeit mit Entfernung von alten Anstrichschichten, wenn sie bleihaltig sind.

Für die Bleianalysen verwenden wir bei uns Röntgenfluoreszenz (EDX im REM). Die Analyse wird in unserem Labor vorgenommen, auf Schalen vom alten Anstrich. Die Schalen werden zerkleinert, homogenisiert, und schliesslich analysiert.

Andere Berater verwenden ein Verfahren mit Natriumsulfid (8 %) als Reagenz. Das Reagenz kann entweder

- direkt an dem Fenster verwendet werden – man kratzt etwas in den Farbschichten und feuchtet dann die Oberfläche mit dem Reagenz. Eine dunkle Verfärbung wird als Zeichen auf Blei genommen. Chemisch wird Bleisulfid gefällt: $Pb^{++} + S^{-} \rightarrow PbS$ (schwarz)
- oder im Labor auf zerkleinerten und homogenisierten Farbschalen in einem Reagenzglas vorgenommen werden

Wir streiten uns z. Zeit über die Zuverlässigkeit der verschiedenen Methoden. Deswegen sind wir in Erfahrungen von anderen Ländern interessiert.

Blei in Farbe

Bleihaltige Pigmente wurden bis in den 50iger Jahren in Ölfarben verwendet. Gewöhnlich waren Bleiweiss und Bleisulfat. Bleiweiss-Rezepturen konnten bis zu über 50 Gewichtprozent Blei enthalten. Später war der Bleigehalt bis etwa 7 % herabgesunken. Neben sind 2 Beispiele angegeben.

1) „White lead paint“¹ wie in BS 2526:1954 definiert

Bleiweiss d.h. $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	71 % (Gew.)
Talkum	3
Leinöl	18
Standöl (30 poise)	3
Terpentin, mineralisch	5
Sikkativ: 0,1 % Co im Verhältniss der Ölgehalt	

Bleigehalt: 57 % (Gew.)

2) Eine etwas neuere Formulierung ² (1960-65)

TiO ₂ Rutil	2,84 % (Gew.)
TiO ₂ Anatas	11,35
ZnO mit 35 % PbSO ₄	28,39
Talkum	17,74
Leinöl	18,45
Standöl Z ₁ - Z ₂	10,65
Terpentin, mineralisch	9,94
Bleinaphthenat 24 %	0,50
Mangannaphthenat 6 %	0,14

Bleigehalt: 7 % (Gew.)

Heute noch gibt es alte bleihaltige Anstrichschichten auf Holzfenstern. Es geht um Schichten die später mehrmals mit neueren Anstrichschichten auf Alkyd- und Acrylbasis gedeckt worden sind.

In unserem Labor untersuchen wir jedes Jahr viele (mehr als hundert) Proben für Blei. Die Proben stammen alle von alten Holzfenstern. Schätzungsweise finden wir Blei in der Hälfte von dieser Proben.

In welcher Konzentration ist Blei (in alten Anstrichschichten) gefährlich?

- Schwere Frage. In Dänemark gibt es einen Grenzwert von 50 µg Blei pro m³ Luft. Für Staub, allgemein – d.h. ohne Blei - ist der Grenzwert 5 mg pro m³ Luft.

Als die grösste Gefahr wahrscheinlich bei Einatmen von Staub besteht, entsprechen die oben genannten Werte (50 µg / 5 mg) * 100 % = 1 % Blei in der alten Farbe.

Vorschlagsweise sollte man also diese alten Fernstern identifizieren, wo der Bleigehalt in den gesamten Anstrichschichten über 1 Gewichtsprozent liegt.

EPA ³ spricht von einer Grenze bei 1 mg Blei pro cm², aber in den USA geht es meistens über Innenfarben; wie oder ob das sich für Aussenfarben auf Fenstern übertragen lässt, ist schwierig zu entscheiden.

Anforderungen an einem Analyseverfahren

Das Verfahren muss möglichst einfach und billig sein und jedoch zuverlässig.

Wenn ein Verfahren einfach und billig ist, kann man viele Tests machen, und deswegen schnell einen entsprechenden Überblick bekommen. Wenn es kompliziert und teuer ist, dann wird man dazu gezwungen, mit kleineren Stichproben zu arbeiten.

Die Zuverlässigkeit umfasst verschiedene Aspekte wie Kenntniss von:

- Detektionsgrenze
- Reproduzierbarkeit
- Repetierbarkeit
- Fehlerquellen

Einige Überlegungen

Röntgenfluoreszens

Es dreht sich hier um einem typischen Laborverfahren. Das Analysegerät ist aufwendig, aber die Analyse ist einfach zu machen, denn man braucht nur die Probe zu zerkleinern – es ist nicht notwendig sie in Lösung zu bringen. Die einzelnen Analysen sind deswegen nicht besonders teuer – bei uns liegt der Preis auf 80 Euro (ohne MwSt.).

Die Detektionsgrenze liegt bei unserem Instrument bei etwa 0,5 Gewichtprozent Blei. Das verfahren is semi-quantitativ, d.h. dass man schätzen kann, ob der Gehalt über oder unter 1 % Blei liegt.

Reproduzierbarkeit und Repetierbarkeit haben wir nicht untersucht; aber die Schwäche des Verfahren ist zweifellos die Probenausnahme. Was im Labor passiert, ist im Vergleich wahrscheinlich völlig unbedeutend.

Fehlerquellen gibt's kaum. Entweder funktioniert das Instrument, oder es ist kaputt. Und dann kommen keine Ergebnisse aus dem Rechner. Beim Betrachten der Spektren gibt es keine konkurrierende Grundstoffe, die die Bewertung stören kann.

Das Sulfidverfahren

Hier reden wir von einem billigen Schnelltest – jedenfalls wenn es auf dem Platz verwendet wird. Man braucht nur eine Pipetteflasche mit mit der 8 % ige Lösung von Natriumsulfid.

Die Detektionsgrenze ist nicht bekannt. Die Reaktion zwischen Sulfid und Blei hängt davon ab, welche Möglichkeiten die Sulfidionen mit Bleiionen in Kontakt zu kommen haben. Das Löslichkeitsprodukt von PbS (Bleisulfid) ist in der Gegend von 10^{-30} . Das bedeutet, dass sehr kleine Mengen Blei detektiert werden können – *wenn also die Bleiionen für die Sulfidionen erreichbar sind*. Diese Erreichbarkeit hängt von viele verschiedenen Faktoren ab, z.B. von dem Bindemittel der Farbe – so zu sagen, wie effektiv das Bleipigment eingepackt ist. Umgekehrt, wenn die Reaktion verhindert wird, dann ist die Detektionsgrenze entsprechend erhöht. Zusammenfassend ist die Lage, dass man riskiert sowohl unbedeutend winzige Spuren von Blei (z.B. von bleihaltigem Kraftstoff) zu detektieren, als – auf der anderen Seite - hohe Bleikonzentrationen zu übersehen. Diese Überlegungen werden übrigens von EPA in den USA bestätigt ⁴ (2000). EPA warnt hier gegen sogenannte "Test Kits":

“Does EPA Recommend Test Kits For Paint, Dust, Or Soil Testing?”

No. EPA does not currently recommend home test kits to detect lead in paint, dust, or soil. Studies show that these kits are not reliable enough to tell the difference between high and low levels of lead. At this time, the kits are not recommended for testing performed by either homeowners or certified lead-based paint professionals”.

Doch, mittlerweile (2008) hat EPA z.Z. einzelne Test Kits anerkannt ⁵, besonders ”The Massachusetts Test Kit” mit der folgenden Bemerkung:

”This test kit is developed by the state government of Massachusetts and is only available to certified Massachusetts state lead inspectors and risk assessors”.

Ob ”The Massachusetts Test Kit” auf Natriumsulfid basiert ist, geht nicht hervor. Die Schnelltests sind auf verschiedenen chemischen Reaktionen basiert.

Reproduzierbarkeit und Repetierbarkeit sind auch nicht bekannt. Wie bei dem anderen Verfahren (Röntgenfluoreszenz) hängt viel wahrscheinlich von der Probenahme ab; aber dazu kommen andere Faktoren, z.B. wie man die Oberfläche ankratzt und wie man die Ergebnisse (Die Dunkelfärbung) bewertet. Tests auf dem Platz sind wahrscheinlich viel mehr unsicher, als wenn man Farbeschalen in dem Labor untersucht.

Fehlerquellen gibt es ohne Zweifel, ausser was schon oben erwähnt. Es gibt andere Sulfide als Bleisulfid, die schwarz und schwerlöslich sind: Eisensulfid, Mangansulfid, Cobaltsulfid, Kupfersulfid. Dass auch Quecksilbersulfid schwarz ist, spielt hier keine Rolle, denn es ist natürlich nur gut, wenn ein Gehalt von Quecksilber entdeckt wird. Schliesslich soll nur darauf aufmerksam gemacht werden, dass das Sulfidverfahren selbstverständlich nicht bei dunkle Farbtöne funktioniert.

Einige Erfahrungen

Wie schon gesagt, verwenden wir bei uns das Röntgenfluoreszenz-Verfahren. Wir haben selber keine Erfahrungen mit dem Sulfid-Verfahren gemacht. Vergleichende Untersuchungen gibt es auch nicht. Wir haben neulich einen Fall gehabt wo wir auf einer Gebäude analysen gemacht haben und Blei detektiert. Danach hat ein anderes Labor die gleiche Gebäude mittels dem Sulfid-Verfahren untersucht, und kein Blei gefunden. Die Erklärung war, hat es sich gezeigt, dass das verwendete Reagenz nicht länger effektiv war. Das Sulfid reagiert entweder mit Sauerstoff oder Kohlendioxid, und nach und nach verliert das Reagenz seine Reaktionsfähigkeit (deswegen riecht es ja auch so unangenehm von Dihydrogensulfid, das übrigens genau so giftig ist wie HCN – Blausäure). Das fügt noch ein Aspekt zum Abschnitt ”Fehlerquellen”: Das Reagenz muss irgendwie kontrolliert oder kalibriert werden, und unbedingt nur von erfahrenen Personen verwendet werden.

Schlussbemerkungen

Praktische, billige Schnelltests sind wünschenswert. Vielleicht ist das Sulfid-Verfahren eine Möglichkeit, wir aber finden so viele Nachteile und Bedenken dabei, dass wir darüber sehr zweifeln. Das wesentlichste Problem ist die fehlende Dokumentation. Es gibt unserer Wissen nach keine vergleichende Untersuchungen, die eine Zuverlässigkeit des Verfahrens unterstützen können.

Entweder sollte man derartige Untersuchungen veranstalten, oder man konnte vielleicht mit dem EPA kontakt nehmen und Erfahrungen austauschen. Es scheint ja, dass die Amerikaner gewisse Schnelltests jetzt akzeptieren.

CV: Peter Svane ist 1946 in Dänemark geboren. Chemieingenieur 1971. Hat meistens mit Farbe und Lack gearbeitet. Von 1975 bis 1994 am Technologischen Institut in Kopenhagen, danach und heute noch als Mit-Inhaber von Coating Consultancy in Kopenhagen. Redakteur der Zeitschrift "Industrielle Überflächbehandlung", Convenor (Vorsitzender) von CEN/TC 139/WG2 – Coatings von exterior wood, Mitglied der deutschen Normenausschuss NAB4 mit Sekretariat bei DIN.

Hinweise

¹ Paint Technology Manuals, Part 3: Convertible Coatings. Oil and Colour Chem. Ass. London 1962 (publ.) p 229-230

² Gaynes, N.I.: Formulation of Organic Coatings. Canada 1967. p. 244

³ <http://www.epa.gov/lead/pubs/kits.htm>

⁴ Testing Your Home For Lead In Paint, Dust, And Soil. EPA 747-K-00-001, July 2000

⁵ <http://www.epa.gov/lead/pubs/kits.htm>

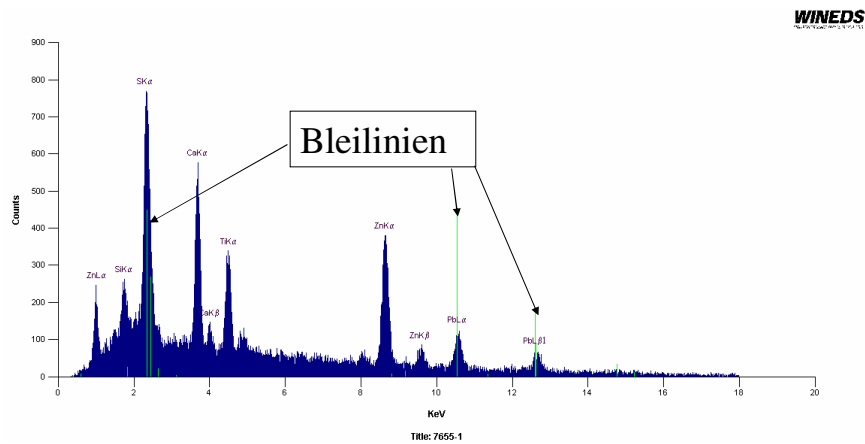
Blei in alten Anstrichfarben

Peter Svane, M. Sc. (Chemistry)
Coating Consultancy
Kopenhagen, Dänemark

Analyseverfahren

- | | |
|--|-------------------------------------|
| • <u>Quantitative und semiquantitative</u> | • <u>Schnelltests (qualitative)</u> |
| • Atomabsorption | • Natriumsulfid in situ |
| • Elektrochemie | • Natriumsulfid im Labor |
| • Röntgenfluoreszenz | • Andere |
| • Andere | |

Röntgenfluoreszenz (EDX)



White lead paint BS 2526:1954

- Bleiweiss 71 % (Gew.)
- Talkum 3
- Leinöl 18
- Standöl (30 poise) 3
- Terpentin, mineralisch 5
- Sikkativ: 0,1 % Co im Verhältniss der Ölinhalt
- **Bleigehalt: 57 % (Gew.)**

Formulierung von 1960-65

- TiO₂ Rutil 2,84 % (Gew.)
- TiO₂ Anatas 11,35
- ZnO mit 35 % PbSO₄ 28,39
- Talkum 17,74
- Leinöl 18,45
- Standöl Z1 - Z2 10,65
- Terpentin, mineralisch 9,94
- Bleinaphthenat 24 % 0,50
- Mangannaphthenat 6 % 0,14
- **Bleigehalt: 7 % (Gew.)**

Wieviel Blei ist gefährlich?

- Das wissen wir nicht
- Vorschlag: 1 % (Gew.) in den gesamten Farbschichten
- EPA: 1 mg/cm²

Anforderungen an Analyseverfahren

- einfach
- billig
- zuverlässig

EPA (2000)

- **Does EPA Recommend Test Kits For Paint, Dust, Or Soil Testing?**
- No. EPA does not currently recommend home test kits to detect lead in paint, dust, or soil. Studies show that these kits are not reliable enough to tell the difference between high and low levels of lead. At this time, the kits are not recommended for testing performed by either homeowners or certified lead-based paint professionals

EPA 2008

”This test kit is developed by the state government of Massachusetts and is only available to certified Massachusetts state lead inspectors and risk assessors”.

(Re: “The Massachusett Lead Test Kit”)

Zuverlässigkeit

- Detektionsgrenze
- Reproduzierbarkeit
- Repetierbarkeit
- Fehlerquellen

Zuverlässigkeit

	Röntgen- fluoreszenz	Sulfid- verfahren
Detektionsgrenze	0,5 % (Gew.)	Nicht bekannt
Repetierbarkeit	Nicht bekannt	Nicht bekannt
Reproduzierbarkeit	Nicht bekannt	Nicht bekannt
Fehlerquellen	Keine	Fe, Co, Mn, Cu Abbau vom Reagenz

Vorschlag

- Vergleichende Untersuchungen der Verfahren
- Kontakt mit der EPA, USA

Fragen?

