Check for updates

EXPERIMENTALUNTERRICHT

Sicheres Experimentieren – zwei Umsetzungshilfen

Die Bildungsstandards Chemie der Kultusministerkonferenz (KMK) legen fest, dass der Chemieunterricht grundsätzlich als Experimentalunterricht zu erteilen ist, da bei der Erkenntnisgewinnung die Experimente von zentraler Bedeutung sind [1]. Dabei sind Sicherheitsregeln zu beachten. Eine Datenbank hilft bei der Gefährdungsbeurteilung.

Die S.T.O.P.-Regel

Der Experimentalunterricht ist so zu gestalten, dass sich die Schülerinnen und Schüler und ihre Lehrkräfte nicht gefährden. Bei Schulexperimenten ist dafür nach der *S.T.O.P.-Regel* zu verfahren: Diese Abkürzung steht für Substitution, technische, organisatorische, persönliche Schutzmaßnahmen. In Konsequenz ist beim experimentellen Chemieunterricht die Sicherheit vorrangig durch die Stoffauswahl und die Wahl des Verfahrens (Technik) und erst dann durch organisatorische und persönliche Schutzmaßnahmen zu schaffen [2].

Ausgangslage und Problem

Die Richtlinie für Sicherheit im Unterricht (RiSU) mit ihrer Stoffliste DGUV-Information 213-098 bietet in den meisten Bundesländern die verbindliche Grundlage für die sichere Gestaltung des experimentellen Unterrichts mit Gefahrstoffen [3, 4]. Die Stoffliste liefert hierfür die vollständige Einstufung und Kennzeichnung gemäß GHS, Einträge in die TRGS 905 über krebserzeugende, keimzellmutagene und reproduktionstoxische (CMR) Eigenschaften, Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW), Schwangerschaftsgruppen (SchwGr) der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) sowie verbindliche Tätigkeitsbeschränkungen. Abweichend von der allgemeinen Vorgabe der RiSU gilt hier vereinzelt schon bei Stoffen mittlerer Gefahr wie 1-Butanol die Tätigkeitsbeschränkung (ESP), die vor der Verwendung in der Schule stets eine Ersatzstoffprüfung fordert. Die Tätigkeitsbeschränkungen (W, X oder -S) fordert unmittelbar eine Substitution. In der Stoffliste sind die Tätigkeitsbeschränkungen zumeist aus der GHS-Einstufung abgeleitet, die teilweise ohne vollständige Prüfdaten vorgenommen wurden oder von den Autoren der Stoffliste selbst stammen [5, 6]. Im Gegensatz zu den GHS-Einstufungen basieren die AGW stets auf verlässlichen Grundlagen. So fußt beispielsweise bei Lithiumsalzen seit 2013 der AGW von 0,7 ppm auf deren CMR-Eigenschaft, die bei der GHS-Einstufung fehlt [7, 8]. Sobald es einen AGW mit der SchwGr. B oder C gibt, beruhen die Tätigkeitsbeschränkungen hierauf und nicht auf der GHS-Einstufung. Dies führt dazu, dass es in der Stoffliste einerseits Stoffe der SchwGr B ohne eine entsprechende GHS-Einstufung gibt, wie Aceton und DMSO, die faktisch durch ein Tätigkeitsverbot für Schwangere und Stillende (W) aus den Schulen verbannt werden und es andererseits lebensgefährliche und giftige Stoffe der SchwGr C gibt, wie Acetanhydrid, Anilin, Cyanwasserstoff, Fluorwasserstoff, Kresole und Methanol, die nach der üblichen Ersatzstoffprüfung für den Experimentalunterricht zugelassen sind. Da deren niedriger AGW bei jedem offenen Umgang rasch überschritten wird, lassen die liberalen Tätigkeitsbeschränkungen keinesfalls den Schluss zu, dass es sich um Stoffe handelt, die sich für den Experimentalunterricht in der Sekundarstuffe 1 eignen. In der Stoffliste fehlen darüber hinaus systematisch bei hoch gefährlichen ätzenden, hautsensibilisierenden, zielorgantoxischen und leichtentzünbaren Stoffen die von der RiSU geforderte Tätigkeitsbeschränkung „ESP“, so dass selbst bei neueren Versuchsvorschriften die hiermit auf der Grundlage der Stoffliste erschaffen wurden eine sicherheitsgerechte Optimierung nicht vorausgesetzt werden kann [9].

Die *S.T.O.P.-Regel* kann nicht ohne zusätzliche Hilfsmittel befolgt werden. Dies hat folgende Gründe:

- Die GHS-Einstufung ist in der Stoffliste nur mit H-Sätzen in Zahlen und den Gefahrenklassen in englischsprachigen Abkürzungen angezeigt. Zum Verständnis ist deren Entschlüsselung notwendig. Dafür muss ergänzend stets eine Legende und zur anschließenden Bewertung der entschlüsselten H-Sätze das GHS-Spaltenmodell zur Substitution der TRGS 600 genutzt werden [10].
- Die AGW können bei der Unterrichtsplanung nur schwer berücksichtigt werden, denn in der Stoffliste fehlen die Faktoren für eine kurzzeitig zulässige Überschreitung des AGW und die Information, ob diese AGW bereits durch einen Hautkontakt „Index H“ überschritten werden. Hierfür ist zusätzlich die TRGS 900 notwendig [11]. Außerdem fehlen die Verdunstungszahlen (VD) und die Dampfdrücke, um abzuschätzen inwiefern bei schulüblichen Experimenten durch Verdunsten oder Verdampfen die AGW der eingesetzten Stoffe überschritten werden. Dies kann insbesondere bei hirn-/neurotoxischen Lösungsmitteln wie n-Heptan oder bei wässrigen Lösungen giftiger und ätzender Gase wie Ammoniak, Salzsäure und Bromwasser zu Fehlbeurteilungen führen [12–14]. Deshalb sind weitere Quellen notwendig [15].

Zwar stehen als optionale Hilfsmittel zur Unterrichtsplanung einige Datenbanken zur Verfügung – etwa Degintu (kostenfrei online durch den DGUV) [16], D-GISS (Windows, MS-Access Runtime) [17] und CHEmac-win (Filemaker-Runtime) [18]. Diese allein

© 2023 Wiley-VCH GmbH

helfen bei den geschilderten Problemen nicht weiter.

Die *S.T.O.P.-Regel* kann bisher nur sicherheitsgerecht angewendet werden, wenn unter Nutzung ergänzender Informationen im Zuge eines mehrschrittigen Prüfungsprozesses vorgegangen wird. Nach einem solchen Verfahren können beispielsweise Ketone wie Aceton, Alkane wie Hexan, leichtflüchtige Ester wie Ethylacetat und die BTX-Aromaten für diverse Versuchsvorschriften durch das weniger gefährliche Butylacetat ersetzt werden [19]. Diese Erkenntnisse stehen zwar allgemein zur Verfügung, jedoch ist es viel zu zeit- und arbeitsaufwendig alle bisher nicht optimierten Versuchsvorschriften mit einem solchen mehrschrittigen Prüfungsprozesses zu überarbeiten.

Ziel der Datenbank „Viewer zur Stoffliste“

Mit Hilfe eines neu geschaffenen Datenverarbeitungsprogramms dem „Viewer zur Stoffliste“ sind zwei pdf-Dateien geschaffen worden, die die Informationen über die Stoffgefahren so ergänzen, aufgliedern und bewerten, dass die der Stoffauswahl zugrundeliegende Ersatzstoff- und Verfahrensprüfung ohne weitere eigene Recherchen über die Stoffeigenschaften schnell erfolgen kann. In dieser Datenbank wurden schrittweise zwei Layouts geschaffen: der *Viewer Daten* und der *Viewer Spalten*, diese beiden Datein stehen in den Supporting Information zum Herunterladen bereit.

Zusammenstellung im Daten-Layout

Die relevanten Informationen der Stoffliste und die genannten Ergänzungen werden durch die Datenbank in einem Daten-Layout vollständig abgebildet (Abbildung 1). Darüber hinaus werden anhand der Gefährdungszahlen, dem Quotienten aus dem vorherrschenden Dampfdruck und den Luftgrenzwerten, die Expositionsgefahren durch das Einatmen beurteilungsfähig aufgeschlüsselt [20–25].

In einem Textfeld werden die in den beiden pdf-Dateien verwendeten Abkürzungen erklärt. Zudem gibt es einen Hyperlink zur Stoffdatenbank GESTIS sowie zur angezeigten Strukturformel. Die in diesem Layout dargestellten Daten werden nachfolgend für die Beurteilungen der Gefahren verarbeitet.

Sortieren und Bewerten der Informationen zum Spalten-Layout

In der Stoffliste 213-098 stehen für jeden Stoff alle Gefahrenhinweise (H-Sätze und EUH-Sätze) in einer gemeinsamen Spalte. In dem Spalten-Layout des Viewers zur Stoffliste sind die Gefahrenhinweise entsprechend ihrer Wirkung oder ihrem Expositionsweg in unterschiedliche Felder verteilt und gemäß dem GHS-Spaltenmodell zur Substitution anhand der Höhe der Gefahr mit einem Ampelsystem bewertet (Tabelle 1).

TAB. 1 | AMPELSYSTEM ZUR BEURTEILUNG DER GEFAHREN

Gefahrenhöhe	Freisetzungsgefahren (hPa)	Gefährdungszahl
Sehr hoch	> 250	> 5.000
Hoch	250-50	5.000-1.000
Mittel	50-10	200-1.000
Gering	10-2	40-200
Vernachlässigbar	< 2	< 40

Die Stoffliste 213-098 liegt als Tabelle im Querformat vor, bei der alle 19 Datenfelder eines Stoffes in einer Reihe erfasst sind. Dabei ist offensichtlich aufgrund von Platzmangel als Schrifttyp Arial 4,5 verwendet worden, so dass eine Abbildung im Hochformat nicht mehr ohne Vergrößerung lesbar ist. Für die Darstellung der weiter aufgeschlüsselten, ergänzten und bewerteten Stoffdaten in einem Schrifttyp wie Arial Narrow 9 und größer ist des-

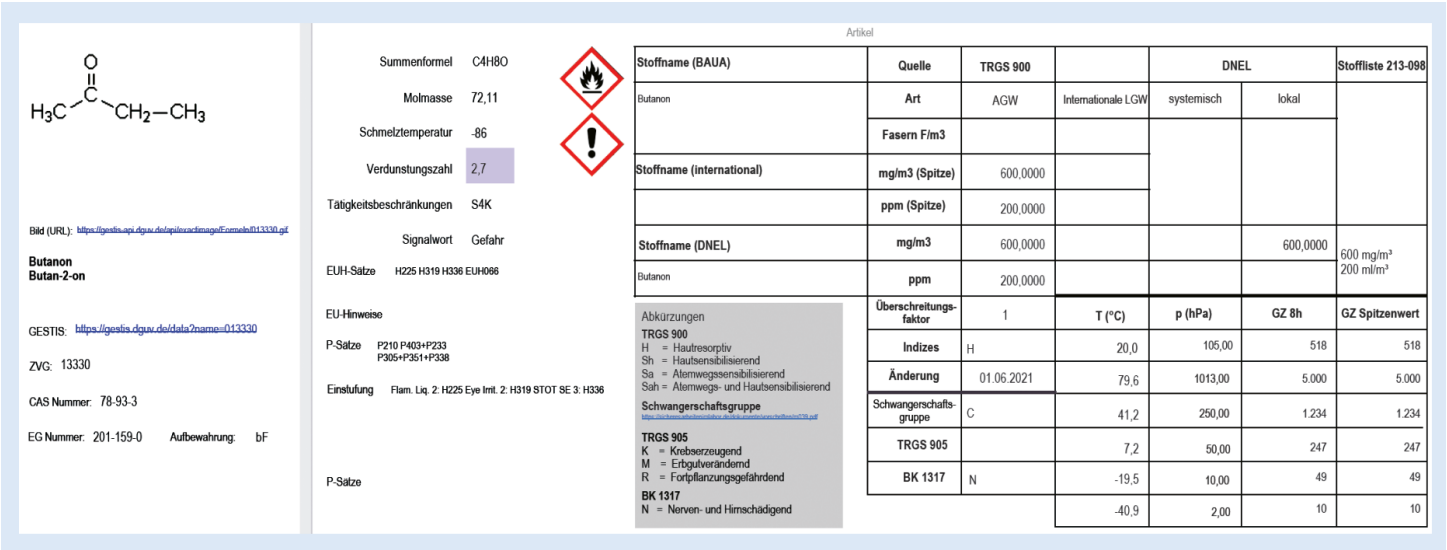

Abb. 1 ***Daten-Layout***

© 2023 Wiley-VCH GmbH

15213781, 0, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ciuz.202100055 by Universitaet Hamburg, Wiley Online Library on [10/09/2024]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

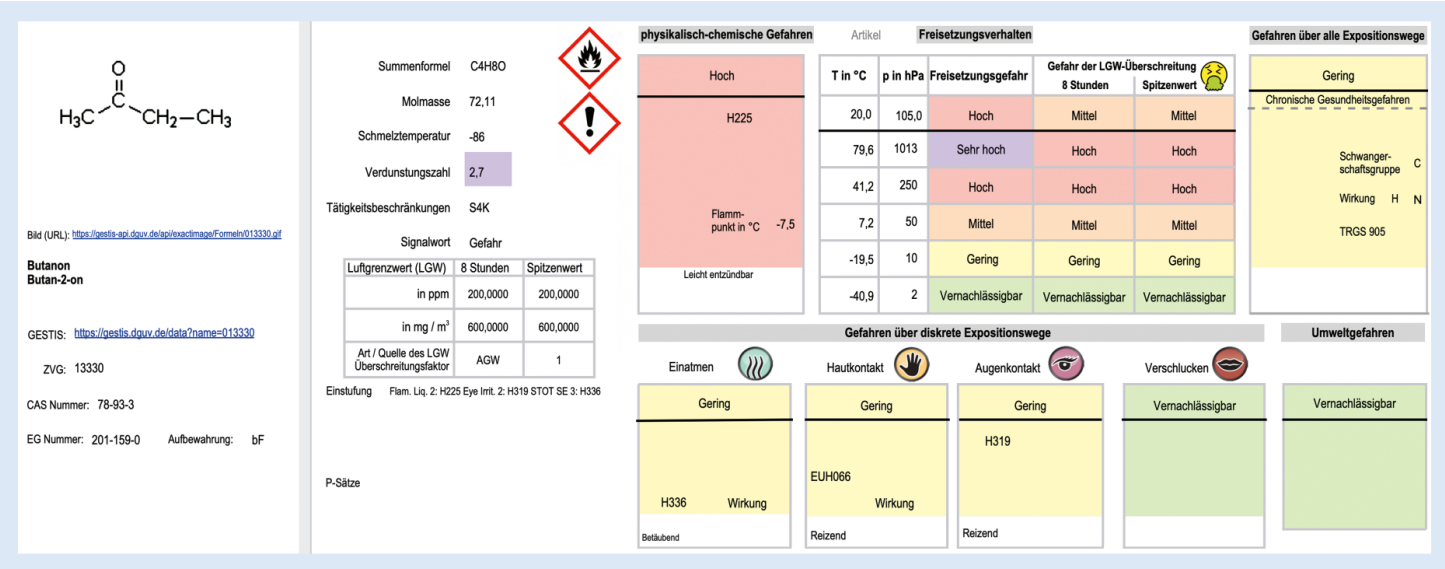

Abb. 2 ***Spalten-Layout***

halb ein anderes Darstellungskonzept notwendig. Die Datensätze der Stoffliste im Spalten-Layout sind deshalb statt in einer Reihe, jeweils auf zwei Informationsfelder und zehn Spalten verteilt. Abbildung 2 zeigt am Beispiel des Butanons das Spalten-Layout, die Bewertung der Stoffgefahren der GHS-Einstufung und der Exposition.

An diesem Beispiel wird veranschaulicht, dass Butanon hautresorptiv (H), nervengiftig (N) und leichtflüchtig (VD = 2,7, hohe Freisetzungsgefahr) ist. Die Leichtflüchtigkeit von Butanon führt dazu, dass der Umgang mit Butanon möglichst nur mit minimierten Ansätzen und unter guter Lüftung erfolgen sollte, da eine mittlere Gefahr der Überschreitung des Arbeitsplatzgrenzwertes besteht und sich sonst zudem schnell eine leichtentzündbare Wolke an Lösungsmitteldampf im Raum ausbreiten kann. Zudem sollte aufgrund der hautresorptiven Eigenschaften beim Umgang mit Butanon jeder Hautkontakt ausgeschlossen werden. Diese wichtigen Informationen liefert die Stoffliste der DGUV Information 213-098 nicht.

Verfahrensprüfung

Wie eine Verfahrensprüfung aussehen kann, finden Sie am Beispiel der Flammenfärbung mit Lithiumchlorid, in der *Supporting Information* zu diesem Artikel erläutert.

Verwendung der Stoffliste Spalten in der Unterrichtsvorbereitung

Während mit der Stoffliste im Daten-Layout die Aktualität von Datensätzen überprüft werden kann, kann die Stoffliste im Spalten-Layout bei der Erkenntnisfindung nützen, ob und in welchem Umfang der Ersatz eines Gefahrstoffes die Gefahren vermindert und damit einen Gewinn an Sicherheit bringen kann. Zudem kann mit ihr ermittelt werden, ob im Zusammenspiel von Stoffgefahren und den Stoffmengen auch das Verfahren geändert werden sollte.

Die Versuchsvorschrift ist auch im Anschluss an die Substitution (Ersatzstoff- und Verfahrensprüfung) entsprechend der bereits erläuterten Rangfolge des S.T.O.P.-Prinzips zu vervollständigen.

Diese Entscheidungen sind nicht allein aufgrund der Eigenschaften und Mengen der verwendeten Gefahrstoffe zu treffen, sondern es sind die Gegebenheiten vor Ort, wie die Ausstattung und Bauweise des Fachraums und der Reifegrad und Kenntnisstand der Schülerinnen und Schüler zu berücksichtigen. Hierfür können die genannten digitalen Hilfsmittel zum Zuge kommen. Die Software CHEmac-win fügt sich hiervon dabei besonders gut an die Stoffauswahl an, da bei dessen Verwendung die Gefährdungsbeurteilung dann durchgängig auf dem GHS-Spaltenmodell zur Substitution aufbaut.

Literatur

[1] Beschlüsse der Kultusministerkonferenz, Bildungsstandards im Fach Chemie für den Mittleren Schulabschluss, Beschluss vom 16.12. 2004, https://www.kmk.org/fileadmin/Dateien/veroeffentlichungen_beschluesse/2004/2004_12_16-Bildungs-standards-Chemie.pdf

[2] TRGS 500, Schutzmaßnahmen, 5 Rangfolge der Schutzmaßnahmen -„STOP-Prinzip“ https://www.baua.de/DE/Angebote/ Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/TRGS-500.pdf

[3] Richtlinie zur Sicherheit im Unterricht, Empfehlung der Kultusministerkonferenz 2019; https://www.kmk.org/fileadmin/veroeffentlichungen_beschluesse/1994/1994_09_09-Sicherheit-im-Unterricht.pdf

[4] Stoffliste der DGUV-Information 213-098; https://degintu.dguv.de/chemicals/export/pdf

[5] ECHA, Assessment of regulatory needs; https://echa.europa.eu/documents/10162/17c92e1a-8437-c042-ca1b-c838d36f0c06

[6] Die GHS-Einstufung von Estern; Risikobewertung: Sortieren, vergleichen, gruppieren; https://doi.org/10.1002/nadc.20224126220

[7] Wissenschaftliche Begründung der DFG von 2013; https://onlinelibrary.wiley.

© 2023 Wiley-VCH GmbH

15213781, 0, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ciuz.202100055 by Universitaet Hamburg, Wiley Online Library on [10/09/2024]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

com/doi/epdf/10.1002/3527600418.mb743993anod0056
[8] EU-Projekt zur Legaleinstufung von Lithiumsalzen mit Repr. 1a H360FD und Lac. H362; https://echa.europa.eu/documents/10162/9015407/news_annex_rac_seac_sept_2021_en.pdf/fb6cad82-1f9e-a542-690d-24f32b1277cc?t=1632317364285
[9] https://doi.org/10.1002/ckon.202300001
[10] TRGS 600, Substitution, Tabelle 5 Spaltenmodell, Seite 18-21; https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/TRGS-600.pdf
[11] TRGS 900, Arbeitsplatzgrenzwerte; https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/TRGS-900.pdf
[12] Sicheres Experimentieren – Die Ersatzstoff- und Ersatzverfahrensprüfung – Robuste Schulversuche für den eigenen Unterricht (2020) Chemkon; https://doi.org/10.1002/ckon.201900063 (letzter Zugriff am 14. Mai 2021).
[13] Experimentalkompetenz beim Unterricht mit Gefahrstoffen – Eine gefahrstoffrechtliche Stellungnahme (2020), Chemkon; https://doi.org/10.1002/ckon.201800088
[14] Bk1317 – Polyneuropathie und Enzephalopathie durch organische Lösungsmittel und ihre Gemische; https://publikationen.dguv.de/widgets/pdf/download/article/3463
[15] GESTIS Stoffdatenbank; https://gestis.dguv.de
[16] DEGINTU – Gefahrstoffinformationssystem für den naturwissenschaftlich-technischen Unterricht der Gesetzlichen Unfallversicherung; https://degintu.dguv.de
[17] Das Deutsche Gefahrstoffinformationssystem; https://dgiss.de/
[18] Gefahrstoffdatenbank mit Gefährdungsbeurteilungs-editor nach GHS für den Schulbereich; https://chemac-win.com/
[19] Sicheres Experimentieren – die Ersatzstoff- und Ersatzverfahrensprüfung am Beispiel von tradierten Lösungsmitteln: Instrumente für die Anpassung tradierter Schulversuche an den eigenen Unterricht (2020), Chemkon; https://doi.org/10.1002/ckon.202000031
[20] Excel-Datei mit den AGW der TRGS 900 und TRGS 910; https://www.baua.de/DE/Aufgaben/Geschaeftsfuehrung-von-Ausschuessen/AGS/xls/Luftgrenzwerte.xlsx
[21] Die Daten stammen aus der Datenbank der internationalen Luftgrenzwerte; https://limitvalue.ifa.dguv.de
[22] Excel-Datei mit den DNEL; https://www.dguv.de/medien/ifa/de/gestis/dnel/dnel-stoffliste.xlsx
[23] Arbeitsschutzmaßnahmen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen, DGUV-Information 213-080, Kapitel 6; https://downloadcenter.bgrci.de/resource/downloadcenter/downloads/m053_dguv.pdf
[24] TRGS 402; https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/TRGS-402.pdf
[25] DGUV-Information 213-072, Lösemittel – Gefahrstoffe, 6 Substitution, Seite 24, Gefährdungszahl; https://downloadcenter.bgrci.de/resource/downloadcenter/downloads/DGUV_Information_213-072.pdf

Horst Klemeyer,
Universität Hamburg
Fachbereich Chemie, AG Volkmar Vill
E-Mail:
horst.klemeyer@uni-hamburg.de

DOI: 10.1002/ciuz.202100055

15213781, 0, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ciuz.202100055 by Universitaet Hamburg, Wiley Online Library on [10/09/2024]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

© 2023 Wiley-VCH GmbH