

1. Einführung	2
2. Zielsetzung	2
3. Analytische Methoden	
3.1 Trennungsgang	
3.1.1 <i>Experimenteller Teil</i>	2
3.1.2 <i>Vorproben</i>	6
3.2 Neutronenaktivierungsanalyse und Gammaspektroskopie	
3.2.1 <i>Allgemeine Information</i>	6
3.2.2 <i>Experimenteller Teil</i>	7
3.2.3 <i>Auswertung der Spektren</i>	8
4. ROHS	8
5. Entstehung von Cadmiumsulfat	9
5.1 mögliche Problemlösung	9
6. Quellen	9
7. Anhang	10

1. Einführung

Durch einen unvorgesehenen Vorfall bin ich zu diesem Projekt gekommen. Als eines Tages die Kühlung meines Computers, ein Pentium MMX mit 200MHz, aussetzte stieg mir ein unangenehmer Geruch in die Nase. Der Computer ging aus und es roch nach „verbrannter Technik“. Aus Interesse öffnete ich das PC – Gehäuse um nachzuschauen woran es liegt. Ich nahm den durchgebrannten Prozessor heraus und bemerkte die golden glänzenden Kontakte sowohl auf dem Prozessor als auch in der Fassung. Nach der Beschaffung eines neuen Computers recherchierte ich im Internet auf verschiedenen Foren, nach den Inhaltsstoffen einzelner Computerteile, wobei ich zunächst auf die ROHS stieß und auf verbotene, als giftig eingestufte Elemente die in Computerteilen verwendet wurden. Außerdem habe ich auf der Seite www.versuchschemie.de gelesen dass man aus einem Computer etwa 2 – 3 Gramm Gold isolieren kann. Dies machte es natürlich noch einen Tick interessanter. Ich fragte mich ob heutzutage, trotz ROHS noch immer giftige Schwermetalle verarbeitet werden, und ob Gold in Elektronikteilen wie Arbeitsspeicher, Prozessor und Motherboard enthalten sind.

2. Zielsetzung

Mein primäres Ziel war es die Computerteile auf ihre Inhaltsstoffe, wie Edelmetalle und Schwermetalle zu analysieren und eine quantitative Analyse durchzuführen. Jedoch hat sich mein zu beginn primäres Ziel ausgeweitet, da ich - wie später gezeigt wird – unerwartete Ergebnisse vorgefunden habe, die weitere Problemstellungen und Fragen boten. Auf diese Ergebnisse wird in Punkt 5 näher eingegangen. In Punkt 5.1 wird aufgrund Zeitmangels kurz auf eine theoretische Problemlösung eingegangen.

3. Analytische Methoden

3.1 Trennungsgang

3.1.1 Experimenteller Teil

Materialien:

a) Geräte

- Erlenmeyerkolben
- Saugflasche
- Trichter
- Wasserstrahlpumpe

- Bechergläser
- Pipetten
- Reagenzgläser
- Reagenzglasständer
- Heizplatte & Magnetrührer
- Filterpapier
- Zentrifuge
- Computerteile: Arbeitsspeicher, Ic's, Prozessoren, IDE-Kabel-Pins

b) Reagenzien:

- HNO₃, Salpetersäure
- HCl, Salzsäure
- H₂O₂, Wasserstoffperoxid
- NOCl, Nitrosylchlorid (Königswasser)
- NH₃, Ammoniak
- C₂H₅NS, Thioacetamid
- H₂S-Wasser, Schwefelwasserstoff
- (NH₄)₂CO₃, Ammoniumcarbonat
- K₃[Fe(CN)₆], Kaliumhexacyanoferrat
- KSCN, Kaliumthiocyanat (Kaliumrhodanid)
- LiI, Lithiumjodid
- C₂H₅OH, Ethanol

Durchführung:

PC-Teile, wie Arbeitsspeicher und Prozessoren werden mechanisch zerkleinert und anschließend versucht in Lösung zu bringen.

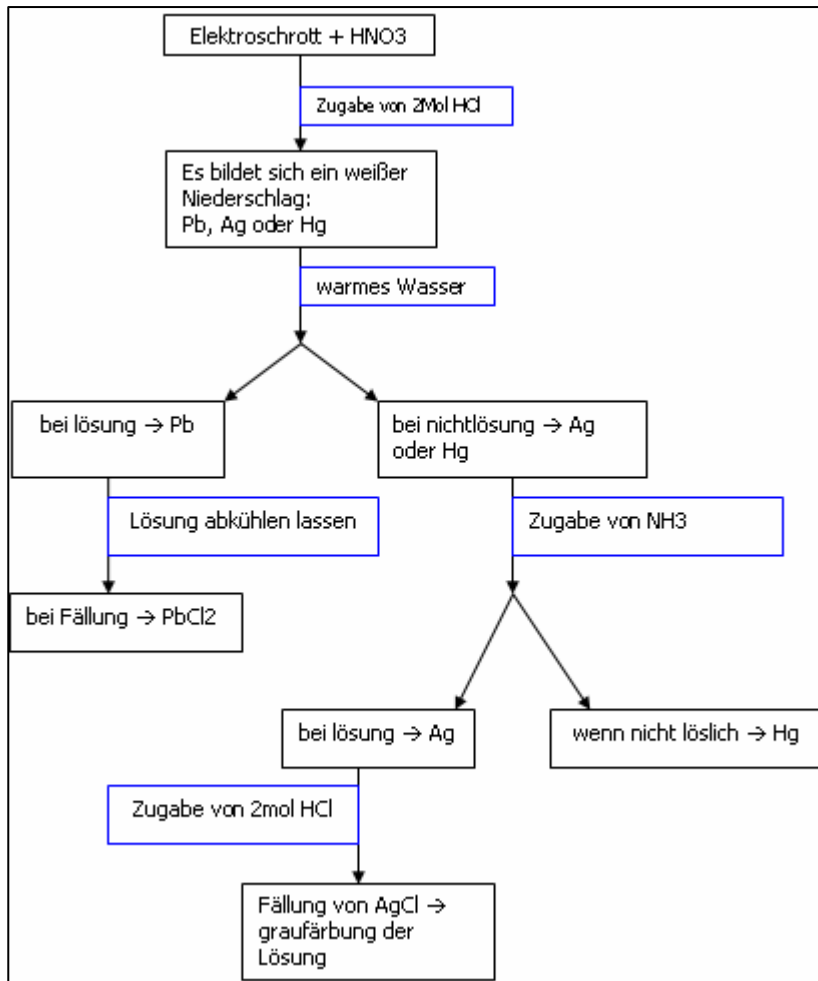
Begonnen wurde mit konz. HNO₃. Bei Nichtlösung der Chips wurde auf Königswasser zurückgegriffen (NOCl).

Danach wurde von nichtlöslichen Teilen wie Silizium oder der Glasfaser des Arbeitsspeichers abfiltriert. Nun wird mit der, durch die Filtration gewonnene Lösung, mithilfe des Trennungsganges weitergearbeitet.

Kationen-Trennungsgang:

1. Trennung und Nachweis der Kationen der HCl-Gruppe (Pb²⁺, Hg²⁺, Ag⁺)
2. Trennung und Nachweis der Kationen der H₂S-Gruppe (As(III/V), Sb(III/V), Sn(II/IV), Bi(III/V), Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺)

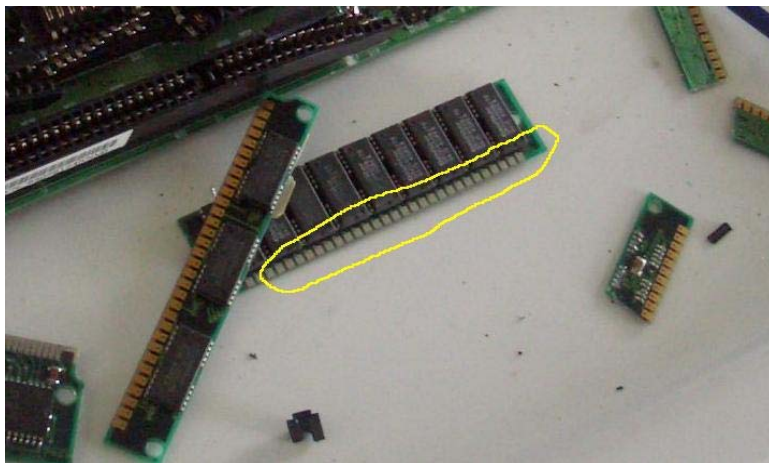
1. HCl-Gruppe



In diesem Trennungsgang gehe ich nur von meinen hervorgegangenen Ergebnissen aus, da der Rest für den weiteren Verlauf des Experiments nicht von Relevanz ist. Zuerst wurde der E-Schrott in konz. HNO₃ gelöst und anschließend versucht mit 2Mol HCl zu fällen. Es hat sich ein weißer Niederschlag gebildet was darauf schließen lässt dass Bleichlorid, Quecksilberchlorid oder Silberchlorid entstanden ist. Um diese Stoffe unterscheiden zu können wurde der Niederschlag zunächst abfiltriert und anschließend versucht in warmem Wasser aufzulösen. Da sich der Niederschlag auflöst kann man davon ausgehen dass in der Lösung Blei enthalten

ist da sich Silberchlorid und Quecksilberchlorid nicht in kochendem Wasser lösen. Zur Überprüfung kühlte ich die Lösung ab und beobachtete nach der Abkühlung einen Niederschlag.

(frei nach Jander-Blasius, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie)



Da ich in den metallisch glänzenden Kontakten der (hier: gelb markierter Bereich) Arbeitsspeicher Silber erwartete, da dies oftmals als Legierung benutzt wird, löste ich auch diese Kontakte in konz. Salpetersäure auf und Versuchte Silberchlorid mit 2Mol HCl zu fällen. Da dies jedoch fehlschlug ging ich davon aus, dass sich kein Silber auf den Arbeitsspeichern

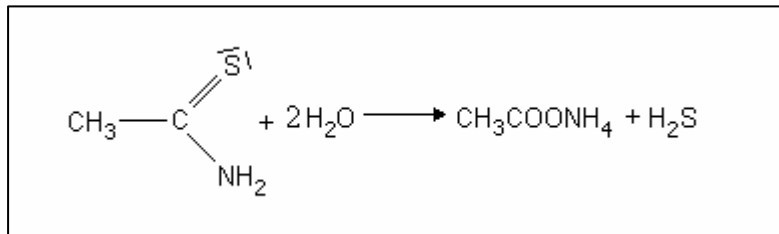
befindet. Quecksilber lässt sich auch ausschließen da der Trennungsgang für den Quecksilber - Nachweis negative Ergebnisse lieferte.

2. H₂S - Gruppe

Da weitere Elemente, die erwartet wurden, noch nicht nachgewiesen werden konnten. Musste ich nun mit dem H₂S - Gang weiterarbeiten um den Elektroschrott auf die gewünschten

Elemente wie Kupfer, Antimon, Bismut, Zinn, Quecksilber, Blei, Arsen und Cadmium zu analysieren.

Da zu Beginn kein H₂S – Wasser vorhanden war, musste ich Thioacetamid anstelle des H₂S – Wassers benutzen, da dies bei wässriger Lösung und bei Erwärmung Schwefelwasserstoff abspaltet und Sulfidfällung ohne Geruchsbelästigung ermöglicht.



[Bildung von H₂S durch Lösung von Thioacetamid in Wasser, frei nach Formel, in Paint]



Nach Zugabe von Thioacetamid in die E – Schrott Lösung sah man eine weiß – gelbliche Fällung (links auf dem Bild). Da jedoch Kupfersulfid eine schwarze Farbe hat, und es in großen Mengen vorhanden war, wurde die Fällung durch einen bestimmten Faktor gestört. Der pH – Wert war zu hoch, deswegen wurde solange Ammoniumcarbonat hinzugegeben bis der gewünschte pH – Wert erreicht wurde und die schwarze Kupfersulfid Fällung einsetzte. Nach der Beschaffung von „richtigem“ H₂S – Wasser,

wurde auch dieses verwendet.

Nach Zugabe in die E – Schrott Lösung gab es eine braun – schwarze Fällung in enormen Mengen, was entweder:



- HgS (Quecksilbersulfid)
- CuS (Kupfersulfid)
- PbS (Bleisulfid)

sein kann. Da jedoch Blei und Quecksilber im HCl – Gang bereits ausgefällt bzw. ausgeschieden wurden wäre die einzige Möglichkeit Kupfer. Da dies auch schon mit dem bloßen Auge auf den E – Schrott Teilen erkennbar war und die HNO₃ – Lösung auch schon blau war kann es nur Kupfer sein. In die Lösung wurde mehrfach H₂S eingeleitet bis keine Fällung von Kupfer von statten ging. Um Cadmium nachzuweisen wurde die Ausgangslösung auf das 10 Fache verdünnt, wie es der Trennungsgang verlangte, und es wurde zu einem geringen Teil der Lösung Diethylether dazugegeben. Nach der Zugabe von 1,5 Diphenylthiocarbazon (Dithizon) war eine leichte gelbliche Färbung sichtbar, was nach dem Trennungsgang ein Cadmiumnachweis ist. Das 1,5 Diphenylthiocarbazon und das Diethylether wurden dazugegeben um den Störfaktor des Kupfers zu eliminieren und somit eine 2 Phasenbildung zwischen Kupfer und Cadmium zu erreichen. Somit werden sowohl Kupfer als auch Cadmium getrennt nachgewiesen.

Es gibt noch 3 weitere Gruppen die aufgrund geringerer Wichtigkeit nicht gekocht wurden:

- Trennung und Nachweis der Kationen der (NH₄)₂S-Gruppe (Co²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Zn²⁺)
- Trennung und Nachweis der Kationen der (NH₄)₂CO₃-Gruppe (Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺)

5. Trennung und Nachweis der Kationen der Löslichen Gruppe (Li+, Na+, K+, Mg²⁺)

3.1.2 Vorproben



Da Vorproben (links im Bild) notwendig waren um zusehen wie die einzelnen ausgefallenen Produkte aussehen bzw. welche Farben sie aufweisen.

Beispielsweise wurde Cadmiumchlorid und Kupferchlorid als Vorprobe benutzt um zu sehen ob sich bei Zugabe von 1,5 Diphenylthiocarbazon tatsächlich 2 Phasen mit den charakteristischen Farbeigenschaften bilden. Dies war von großer Interesse da sich in der E – Schrott Lösung sowohl Cadmium als auch Kupfer befanden. Diese

Vorprobe war notwendig um bei der späteren Auswertung der E – Schrott Lösung korrekte Schlüsse zu ziehen.

3.2 NAA – Neutronenaktivierungsanalyse und Gammaskopie

3.2.1 Allgemeine Information

Neutronenaktivierungsanalyse

Die NAA ist ein Verfahren Proben sowohl quantitativ, als auch qualitativ auf ihre Zusammensetzung zu Analysieren.

Die Probe wird in einem Kernreaktor mit Reaktorneutronen „beschossen“ sodass in die Atomkerne der verschiedenen Elemente zusätzliche Neutronen gelangen und diese dann zu instabilen Isotopen werden.

Isotope sind Elemente mit gleicher Ordnungszahl aber unterschiedlicher Neutronenzahl.

Beispielsweise wird in der Biologie radioaktives C18 benutzt. D.h. das Kohlenstoffatom besitzt 18 Nukleonen (Neutronen + Protonen) jedoch nur 6 Elektronen wie die Ordnungszahl es uns zeigt. Daraus ergibt sich:

Nukleonen - Protonen = Neutronen

$$18 - 6 = 12$$

Diese Instabilen radioaktiven Isotope haben eine Zerfallszeit, bei der Strahlung abgegeben wird. Diese freigewordene Strahlung wird mit Hilfe eines Gammadetektors gemessen, wobei man anhand der gewonnen Daten auf die Elemente schließen kann.

Welche Vor- und Nachteile bietet sie?

- Man benötigt nur geringe Mengen von Proben (hier : 0.100g)
- Es besteht (kaum) kein Stoffverlust

- Man kann ALLE Elemente nachweisen (H, Li, Be, B, C, N, O Nachweißgrenze liegt sehr niedrig, Aktivierung besser mit Photonen oder geladenen Teilchen)
- Es gibt keine Fehlerquellen in der Analyse wie bei dem Trennungsgang

Gammaspektroskopie

Die Gamma Spektroskopie ist eine Methode um Elemente, mit Hilfe der Messung der ausgesandten Gammastrahlung der Radionuklide, zu bestimmen.

Gammaspektroskopie hat folgende Vorteile:

- Gammastrahler sind weit verbreitet und von vielseitigem Interesse
- Die Gammaspektroskopie wird u.a in der Lebensmittelanalytik verwendet um die Strahlungskonzentration in Lebensmitteln zu messen → Pilze in Tschernobyl
- Für Gammastrahlung ist die Selbstabsorption in der Probe gering
→ Gammastrahler erfordern somit keine oder nur geringe Aufbereitung der Proben und im ersten Fall auch keine Zerstörung der Probe.
- Gammaspektren sind Nuklidspezifisch und somit aussagekräftig
- Es gibt inzwischen Detektoren mit hoher Energieauflösung, also mit hoher Empfindlichkeit

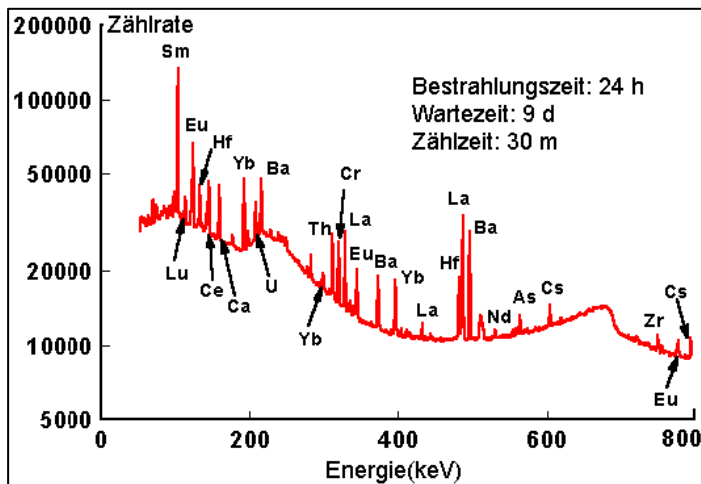
3.2.2. Experimenteller Teil

Für die Neutronenaktivierungsanalyse wurden 5 Proben vorbereitet und abgewogen, die etwa 100mg betragen mit einer Toleranz von $\pm 10\%$. Diese Proben wurden in einen Plastikbehälter aus Polyethylen gegeben und anschließend im Kern des Kernreaktors TRIGA-Mainz mit Neutronen „beschossen“. Durch dieses Verfahren wurden die Elemente zu instabilen Isotopen. Nach einer gewissen Abklingzeit, bis die MAK-Werte nicht mehr überstiegen, wurden die 5 Proben in einem Gammaspektrometer



[Gammaspektrometer mit Germaniumdetektoren]

gegeben und dort gemessen. Die Messungen werden in einem Spektrum ausgegeben die folgendermaßen aussehen:



(nach - http://leifi.physik.uni-muenchen.de/web_ph12/umwelt_technik/11anwend_tec/naa.htm)

Die X-Achse zeigt die Energie der Gamma Strahlen an, die die jeweiligen Elemente ausstrahlen. Die Punkte bei denen die Ereignisrate sehr hoch ist nennt man Peaks, sie stehen für die Elemente die eine bestimmte Energie [MeV] ausstrahlen. Diese Gammaskpektren sind Nuklidspezifisch und somit aussagekräftig.

3.2.3 Auswertung der Spektren

Proben	Nachgewiesene Elemente durch die Neutronenaktivierung
P1 (Prozessor – Pins)	Sc, Zn, As , Ag, Sb , Au
P2 (IDE – Pins)	K, Co , Zn, Au
P3 (Au, aufgearbeitet)	Co , Au
P4 (Prozessor)	K, Sc, Cr, Co, Zn, Ag, Sb , Ba, Ce, Nd, Sm, Hf, Au, Pa
P5 (Arbeitsspeicher)	As , Ag, Sb , Au

In P1 sind neben giftigen Elementen wie Arsen und Antimon auch Edelmetalle wie Silber und Gold enthalten. Die Prozessorpins sind mit Silber legiert, da dies den kleinsten Kontaktwiderstand und die höchste elektrische Leitfähigkeit unter den Metallen bietet. Es wird zusammen mit Elementen wie Platin, Palladium, Kupfer und Zinn als Legierung verwendet. Wie die Spektren zeigen ist auch Silber in fast allen Teilen enthalten, ich konnte jedoch mit dem Trennungsgang das Silber aufgrund der geringen Konzentration und der Störfaktoren nicht nachweisen. Auch Gold findet in der Elektrotechnik eine große Anwendung wie man an den Auswertungen sieht. Gold wird als Material für Kontakte in der Schwachstromtechnik eingesetzt, da sich auf ihm kaum isolierende Deckschichten bilden. Auch Scandium ist als Legierungsmaterial üblich.

Jedoch sind auch giftig eingestufte Elemente wie Arsen, Cobalt und Antimon enthalten. Das Cadmium und Kupfer, welche in dem Trennungsgang nachgewiesen wurden, konnten mithilfe der NAA nicht nachgewiesen werden, da die Aktivität des Goldes die restlichen Aktivitäten wie die des Kupfers einfach überdeckt hat.

Außerdem ist das Cadmium Isotop Cd 109 kein Gamma – Strahler und ist somit im Spektrum nicht sichtbar, außerdem hat es eine Halbwertszeit von 462,6 Tagen, was es erneut fast unmöglich macht einen Zerfall zu messen.

4. ROHS

ROHS und Grenzwerte für Schwermetalle und halogenierte Flammschutzmittel

Substanzen wie Blei, Quecksilber, Cadmium, polybromierte Biphenyle und Polybromierte Diphenylether sind mittlerweile durch die ROHS (engl. Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment) verboten. Ursprünglich sollten diese Substanzen gänzlich verboten werden. Da dies aber fast unmöglich war wurden in einer neuen Richtlinie vom 18.07.2005 Grenzwerte festgelegt:

- 0,01 Gewichtsprozent Cadmium
- 0,1 Gewichtsprozent Blei, Quecksilber, sechswertiges Chrom, PBB und PBDE.

5. Entstehung von Cadmiumsulfat

Da wie im Trennungsgang nachgewiesen wurde befindet sich Cadmium auf dem E – Schrott. Elementares Cadmium ist in Wasser, z.B.: gewöhnlichem Regen so gut wie unlöslich. Cadmium jedoch ist in Schwefelsäure relativ gut löslich [1130g / l Wasser], was es nicht ausschließt dass sich die Cadmiumlegierungen im Computer durch den sauren Regen lösen, der Schwefelsäure enthält.

Über die elektrochemische Spannungsreihe lässt sich begründen dass durch sauren Regen, also durch Schwefelsäure, sich das extrem giftige und krebserregende Cadmiumsulfat bildet. Wenn auch die Konzentration vom Cadmiumsulfat $C < 0,1\%$ ist, gilt immer noch T und R45, das Cadmiumsulfat ist in so einer geringen Konzentration immer noch giftig und krebserregend.

Im Anhang befinden sich weitere Informationen über das Cadmiumsulfat.

5.1 Mögliche Problemlösung

Da durch sauren Regen auch Cadmiumsulfat entstehen kann, müsste es auch möglich sein das Cadmium so als Zentralteilchen anzuordnen dass es:

- a) keine Widersprüche mit der elektrochemischen Spannungsreihe gibt, und
- b) dass es eine räumliche Struktur aufweist, die es nicht mehr ermöglicht einem Organismus schaden zuzufügen.

Die Herstellung solch eines Stoffes würde es ermöglichen das Cadmium, aus den Legierungen bzw. aus dem Cadmiumsulfat, in einem unschädlichen Komplex zu binden. Dadurch wäre es möglich E – Schrott Deponien mit dieser Chemikalie zu behandeln und somit eine Gefährdung der Gewässer, und somit aller Lebewesen, vorzubeugen. Da dies jedoch noch „Zukunftsmusik“ ist, wäre an solch Lösung nur dann zu denken, wenn man die entsprechenden Fachkräfte (Prof. Dr.abc), und die nötige Computersoftware zur Verfügung hätte. Mit diesem Problem konnte ich mich bisher wegen Zeitmangel nicht näher befassen. Ich werde jedoch demnächst versuchen mit Hilfe Fachkundiger die Durchführbarkeit zu überprüfen, und bei theoretischer Durchführbarkeit werde ich meine Arbeit mit den neu gewonnenen Ergebnissen erweitern.

6. Quellen

Bücher:

Radioaktivität und Strahlenmessung, ISBN3-910088-01-5

Jander Blasius, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie

Elemente Chemie II Gesamtband, Klett ISBN 3-12-756700-6

Internet:

<http://www.chemistryworld.de/preise/prs-html/analysen/2821-spz.htm>
http://leifi.physik.uni-muenchen.de/web_ph12/umwelt_technik/11anwend_tec/index.htm
<http://www.uni-koeln.de/~ainu2/bc/gamma.htm#top>
<http://dkcmzc.chemie.uni-mainz.de/~klkratz/klk3.html>
www.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie/umat/isotope/isotope.htm
<http://www.staff.uni-marburg.de/~kernchem/grundp/naa/naa.htm>
http://www.staff.uni-marburg.de/~gvw/texte.mix/chemie_metalle.html
<http://www.versuchschemie.de>

Andere Medien:

CD, ChemDAT - The Merck Chemical Database

7. Anhang

1. Sicherheitsdatenblatt, Cadmiumsulfat nach der EU – Richtlinie
2. Sicherheitsdatenblatt, Cadmiumsulfat nach der Firma Merck, mit Angaben zur Ökologie und Toxikologie
3. Eine bearbeitete Version von allen einzelnen fünf Spektren die nach dem Einscannen und bearbeiten am PC „übereinander gelegt“ wurden um Gemeinsamkeiten und unterschiede in der Zusammensetzung genauer zu erkennen.