



Institut für Brand und Katastrophenschutz Heyrothsberge
Abteilung Forschung – Institut der Feuerwehr

Laborpraktikum Gefahrstoffnachweis

STUDIENGANG: SICHERHEIT UND GEFAHRENABWEHR

Ansprechpartner: Dr. Julia Kaufmann
julia.kaufmann@ibk.sachsen-anhalt.de
Biederitzer Straße 5 - 39175 Heyrothsberge

Hinweis

Gegenstand des Praktikums ist die Einführung in die theoretischen Hintergründe sowie den praktischen Umgang mit Mess- und Analysetechnik zum Nachweis von Gefahrstoffen. Das Praktikum ist folgendermaßen aufgebaut:

- Theoretische Einarbeitung in die Thematik Mess- und Analysetechnik (Selbststudium des Manuskripts mit Antestat zu Beginn des Praktikums)
- Praktische Arbeit an verschiedenen Geräten mit unterschiedlichen Versuchen im Labor
- Nachbereitung der Laborarbeiten (Protokoll und Abtestat)

Die hier zur Verfügung gestellten Unterlagen dienen zur Vorbereitung auf das Laborpraktikum Gefahrstoffnachweis. Sie beinhalten eine kurze Erklärung der im Praktikum genutzten Mess- und Analysetechnik. Für einen genaueren Einblick in die sowohl im Praktikum genutzte Technik als auch für weiterführenden Informationen (vor allem in Hinblick auf den Aufbau der Geräte) können Sie die nachfolgend aufgeführte Literatur nutzen:

- Harris, D., *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*, Springer Spektrum, **2014**
- Profos, P. und Pfeifer, T., *Handbuch der industriellen Messtechnik*, Oldenburg Industrieverlag, **1994**
- Schinzer, C., *Grundlagen der Gefahrstoff-Analytik*, ecomed, **1997**
- Hesse, M., Meier, H. und Zeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, 6. Aufl., **2002**
- Wiegand, G., *Gasmesstechnik in Theorie und Praxis*, Springer Vieweg, **2016**
- Rönfeldt, J. und König, M., *Messtechnik im Feuerwehreinsatz*, 2.Aufl., Kohlhammer, **2010**

1	Einleitung	1
2	Probennahme und –vorbereitung.....	2
2.1	Probennahme von Feststoffen und Flüssigkeiten	3
2.2	Probennahme von Gasen	3
2.2.1	TENAX- Probenahmeröhrchen	3
2.2.2	Needle-Trap.....	4
2.3	Probenvorbereitung	5
2.3.1	Headspace (Dampfraum).....	6
2.3.2	Purge-and-Trap.....	6
2.4	Vorproben.....	7
2.4.1	Flammprobe.....	8
2.4.2	pH- Bestimmung (Indikatorpapier)	8
2.4.3	Wassernachweispaste	9
2.4.4	Öltestpapier	9
2.4.5	Löslichkeit / Mischbarkeit.....	10
2.5	Zusammenfassung Vorproben.....	10
3	Grundlagen Mess- und Analysetechnik.....	11
3.1	Prüfröhrchen.....	11
3.2	Mehrgasmessgeräte	11
3.2.1	Sensoren	11
3.2.2	Kalibrierung von Ex-Sensoren	13
3.3	Optische Methoden.....	14
3.3.1	Ionenmobilitätsspektrometer	16
3.3.2	RAMAN und Infrarotspektroskopie.....	17
3.4	Gaschromatographie / Massenspektrometrie.....	19
3.3.3	Gaschromatographie.....	19
3.3.4	Massenspektrometrie.....	20
3.4	Zusammenfassung Mess- und Analysetechnik.....	21

Einleitung

3.4.1	Prüfröhrchen	21
3.4.2	Elektrochemischer Sensor	22
3.4.3	Infrarotsensoren.....	22
3.4.4	Wärmetönungssensoren.....	22
3.4.5	Photoionisationsdetektor PID	22
3.4.6	IR/ FTIR-Spektroskopie	22
3.4.7	Raman-Spektroskopie.....	23
3.4.8	Ionenmobilitätsspektrometrie	23
3.4.9	Gaschromatographie.....	23
3.4.10	Massenspektrometrie	23
4	Aufgabenstellung.....	24
	Literatur.....	25
	Versuch 1.....	28
	Versuch 2.....	29
	Versuch 3.....	30
	Versuch 4.....	31
	Versuch 5.....	32
	Versuch 6.....	33
	Gebrauchsanleitung Prüfröhrchenpumpe	34

1 Einleitung

Einsätze im Zusammenhang mit der Freisetzung von chemischen Gefahrstoffen stellen für die Gefahrenabwehrbehörden eine besondere Herausforderung dar. Die Ursache und Auswirkung einer Freisetzung gefährlicher Substanzen ist multifaktoriell bedingt, z. B. durch Unfälle in der Industrie, Transportunfälle oder kriminelle Handlungen. Die freigesetzten Stoffe können eine Schädigung und Gefahr für Menschen, Tiere, Umwelt und Sachwerte darstellen. Diese ist abhängig von der Wirkung des freigesetzten Stoffes und den aus diesem entstehenden Stoffen, welche durch Stoffeigenschaften und Umgebungseinflüsse bestimmt werden (Abb. 1.1).

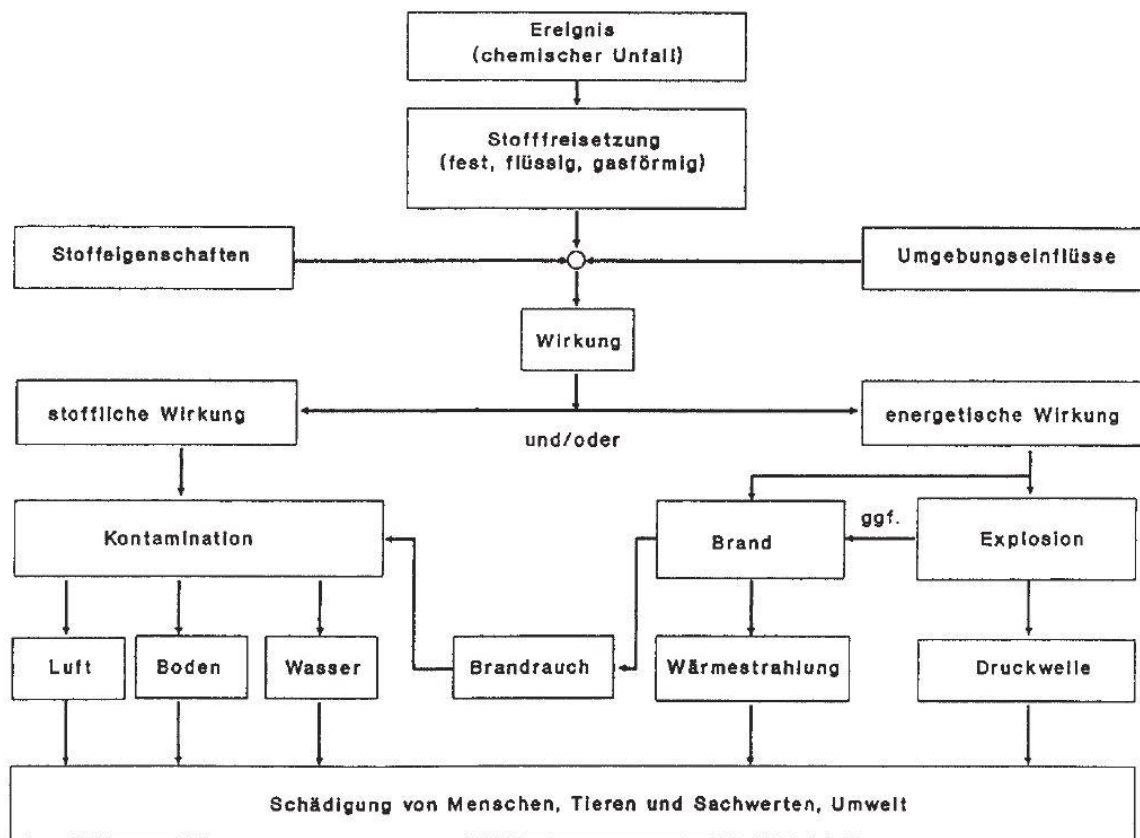


Abb. 1.1: Konsequenzen eines Chemie-Unfalls [1]

Zur Risikoabschätzung und Entscheidung über die entsprechenden Schutz-/ Einsatzmaßnahmen werden Informationen über den freigesetzten Stoff sowie dessen Eigenschaften und Konzentration benötigt.

2 Probenahme und –vorbereitung

Für eine einheitliche Probenahme in der Gefahrenabwehr wurde seitens des Bundesamtes für Bevölkerungsschutz und Katastrophenhilfe (BBK) eine Empfehlung und Kurzanleitung entwickelt und veröffentlicht [2]. Die Probenahme und -vorbereitung haben einen großen Einfluss auf das Ergebnis des Analyse- bzw. Messvorgangs (Abb. 2.1).

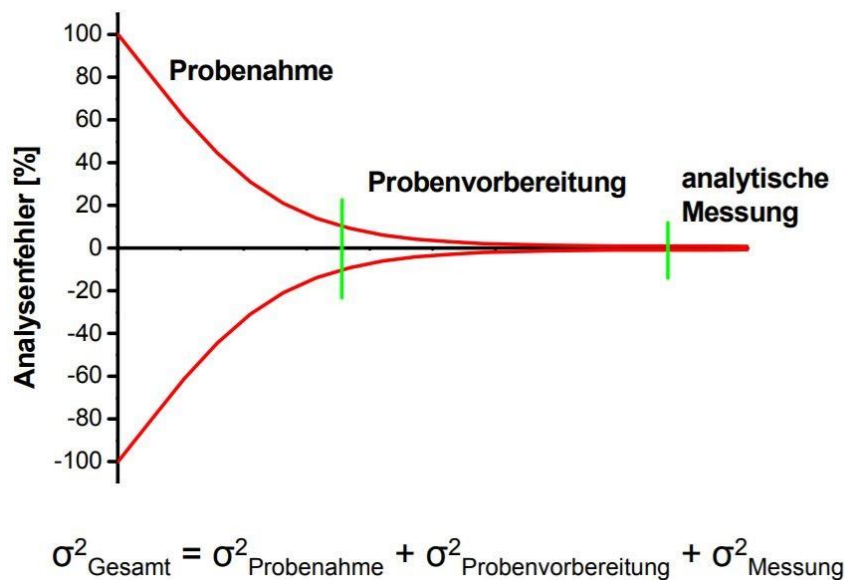


Abb. 2.1: Fehlerquellen in der Analytischen Chemie [3]

Ein Fehler hat einen größeren Einfluss auf das Ergebnis, je früher er im Analysevorgang auftritt. Deshalb sind die unten beschriebenen Teilschritte jeweils mit entsprechender Sorgfalt durchzuführen. Auch leistungsfähige Analysetechnik kann Fehler in der Probenahme nicht korrigieren.

Die Probenahme gliedert sich nach [4] in folgende Einzelschritte:

1. Definition der Aufgabe
2. Festlegung der Probenahmestrategie
3. Auswahl und Vorbereitung der Gerätschaften
4. Probenahme
5. Probenaufteilung vor Ort
6. Probenkonservierung
7. Transport und Lagerung
8. Probenübergang (Kennzeichnung, Probenahmeprotokoll)

2.1 Probenahme von Feststoffen und Flüssigkeiten

Neben den in der Empfehlung des BBK benannten Möglichkeiten zur Probenahme von Feststoffen und Flüssigkeiten, werden in der Praxis vor allem sogenannte Vials genutzt. Hierbei handelt es sich um kleine Glasgefäße in unterschiedlichen Größen (i.d.R. 1 ml bis 30 ml), welche entweder mit einem geschlossenen Deckel oder mit einem mit Septum versehenen Deckel ausgestattet sind (Abb. 2.2).



Abb. 2.2: Probenahmegefäß Vials [5]

Der Vorteil dieser Vials liegt darin, dass es aufgrund des relativ geringen Behältervolumens zu einer lokal begrenzten, hohen Konzentration des Probenmaterials kommt (vor allem bei geringen Probenmengen). Dadurch ist eine direkte Analyse mittels mobilem Raman-Spektrometer möglich. Außerdem kann das Septum im Rahmen der Headspace-Methode genutzt und mittels Needle-Trap zur Probenahme /-vorbereitung durchstoßen werden.

2.2 Probenahme von Gasen

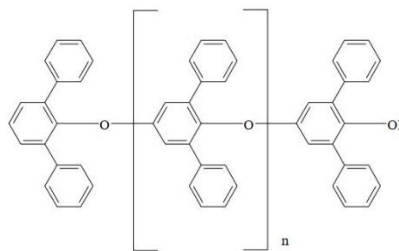
Da Gasproben in der Regel neben gasförmigen auch flüssige und feste Bestandteile beinhalten können, gibt es mehrere Möglichkeiten Gasproben zu nehmen. Die folgende Beschreibung beschränkt sich allerdings auf die Probenahme durch Adsorption der Analyten an Adsorbentmaterialien (hier: TENAX-Probenahmeröhrchen bzw. das Needle-Trap Verfahren).

2.2.1 TENAX- Probenahmeröhrchen

TENAX-Probenahmeröhrchen sind ca. 100 mm lange Glasröhrchen mit einem Durchmesser von ca. 5 mm, welche mit Glaswolle und einem Adsorber auf Polymerbasis (Poly-p-2,6-Diphenylphenylenoxid) - Handelsbezeichnung TENAX - bepackt sind (Abb. 2.3).



(a) [6]



(b) [7]

Abb. 2.3: TENAX-Probenahmeröhrchen (a) und Strukturformel des Polymers Poly-p-2,6-Diphenylphenylenoxid [7] Poly-p-2,6-Diphenylphenylenoxid (b)

Diese Adsorbentmaterialien auf Polymerbasis nutzen sowohl unspezifische London- und van-der-Waals-Wechselwirkungen als auch die Ausbildung von zusätzlichen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zur Adsorption (Vgl. [7]). Die Vorteile liegen sowohl in der hohen Sammelkapazität, vor allem für höhersiedende, unpolare organische Stoffe als auch in der thermischen Beständigkeit des Polymers im Temperaturbereich, in welchem die Analyten wieder desorbieren (150 °C bis 400 °C) (Vgl. [7]). Die Probenahme mit TENAX-Probenahmeröhrchen erfolgt mittels einer Handpumpe, welche einen Luftstrom aus der zu untersuchenden Atmosphäre durch das Glasöhrchen saugt, um eine Adsorption der Analyten am TENAX zu erreichen. Der Vorteil an dem Verfahren – der Nutzung von festen Adsorbentien und deren thermischer Desorption (hier im Desorber des Gaschromatographen (GC)) – ist darin begründet, dass die Probenahme und Anreicherung in einem Schritt durchgeführt werden. Dadurch findet eine vollständige Wiederfreisetzung der Analyten nach der thermischen Desorption statt, womit eine Wiederverwertbarkeit der Probenahmeröhrchen erreicht wird. Außerdem ist eine Zersetzung des Trägermaterials im Temperaturbereich von 150 °C bis 400 °C nicht zu erwarten [7], was allerdings bei mehrfachem Gebrauch nicht vollständig auszuschließen ist.

2.2.2 Needle-Trap

Bei der Needle-Trap handelt es sich um ein nadelförmiges Probenahmeinstrument zur Aufnahme luftgetragener Chemikalien. Die Spitze der Nadel ist mit verschiedenen Adsorber- bzw. Absorbentmaterialien bepackt, welche nach Stärke ihrer Wechselwirkungen angeordnet werden. Seitlich an der Spitze der Nadel befindet sich die Öffnung, welche zur Probenahme dient (Abb. 2.4). Dadurch wird verhindert, dass die Öffnung beim Durchstechen eines Septums verstopft (z. B. bei Anwendung der Headspace-Methode). Das in der Needle-Trap eingesetzte Packungsmaterial kann variieren. Als Möglichkeiten stehen z. B. PDMS (Polydimethylsiloxane), DVB (Divinylbenzol), TENAX TA, Carbotrap und Carboxen zur Verfügung. Diese können einzeln oder kombiniert in einer Needle-Trap eingesetzt werden. Der Vorteil der unterschiedlichen Materialien wird in Abb. 2.5 ersichtlich. Danach besitzt das herkömmlich genutzte TENAX TA einen Eignungsbereich für C7 bis C26 Fraktionen (Kohlenstoffketten), während die zusätzlich genutzten Adsorber außerdem niedermolekulare Fraktionen (C2 bis C5 bzw. C3 bis C5) abdecken.

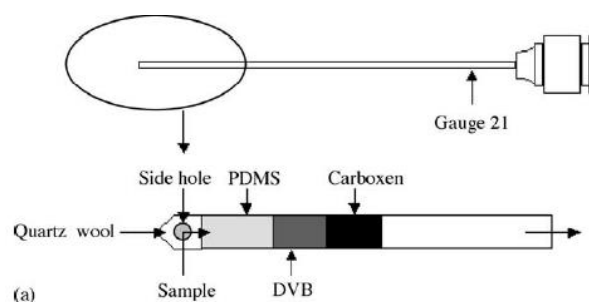


Abb. 2.4: Aufbau der Needle-Trap [8]

Adsorbent (Provider)	Type	Particle size ^a (mesh)	Sampling range ^a	T_{max} ^a (°C)	Density ^a (g mL ⁻¹)	Pore volume ^a (mL g ⁻¹)		Elemental composition (measured) (mass %)						Spec. surface area ^a (m ² g ⁻¹)	Spec. surface area measured (m ² g ⁻¹)	V_g^b H ₂ O ^b 20 °C (mL g ⁻¹)
						Micro	Total	C	H	N	S	O	Cl			
Carbon molecular sieves																
Carboxen 563 (Supelco)	CMS	20/45	C2–C5	>400	0.53	0.20	0.59	81.4	2.6	–	10.6	4.7	0.1	510	495	778
Carboxen 564 (Supelco)	CMS	20/45	C2–C5	>400	0.60	0.19	0.50	88.7	0.8	–	5.8	2.4	0.6	400	460	276
Carboxen 569 (Supelco)	CMS	20/45	C2–C5	>400	0.58	0.07	0.39	93.7	0.3	–	4.0	1.1	0.4	485	387	257
Carboxen 1000 (Supelco)	CMS	60/80	C2–C5	>400	0.44	0.42	0.85	91.9	0.9	–	0.2	4.0	1.3	1200	915	418
Carboxen 1001 (Supelco)	CMS	60/80	C2–C5	>400	0.61	0.17	0.53	93.2	0.6	–	3.3	1.3	1.2	500	420	234
Carboxen 1003 (Supelco)	CMS	40/60	C2–C5	>400	0.46	0.47	0.8	95.8	0.28	–	2.41	0.92	0.61	1000	1045	79
Carbosieve SIII (Supelco)	CMS	60/80	C2–C5	>400	0.61	0.38	0.39	95.7	0.8	–	–	2.0	1.1	820	835	378
Carbosphere (Chrompack)	CMS	60/80	–	400	–	0.5	0.54	90.5	0.5	–	0.1	2.1	0.2	1000	1054	779
Graphitized carbon blacks																
Carbotrap F (Supelco)	GCB	20/40	>C20	>400	0.66	–	0.02	99.8	0.1	–	–	–	0.1	5	7	–
Carbotrap C (Supelco)	GCB	20/40	C12–C20	>400	0.72	–	0.02	99.7	0.1	–	–	–	0.2	10	9	–
Carbotrap (Supelco)	GCB	20/40	C5–C12	>400	0.36	–	0.58	99.9	0.1	–	–	–	–	100	95	–
Carbotrap Y (Supelco)	GCB	20/40	C12–C20	>400	0.42	0.003	0.12	99.6	0.2	–	–	–	0.3	25	34	–
Carbotrap X (Supelco)	GCB	20/40	C3–C5	>400	0.41	0.0	0.63	99.2	0.1	–	0.1	–	0.1	250	260	–
Carbograph 5 (LARA)	GCB	20/40	C3–C5	>400	–	–	–	100	–	–	–	–	–	560	230	–
Porous organic polymers																
Chromosorb106 (Supelco)	Styrene-divinyl- benzene-copolymer	60/80	Small molecule	250	–	0.09	1.33	92.1	7.8	–	0.2	0.7	0.3	750	926	173
Tenax TA (Supelco)	Poly-(2,6-diphenyl-)- p-phenylenoxide	60/80	C7–C26	350	0.25	0.002	0.05	84.5	4.4	–	0.1	6.4	0.4	35	24	39
Miscellaneous																
Tenax GR (Supelco)	30% Graphit; 70% Tenax	35/60	–	350	–	0.002	0.05	86.9	3.6	–	0.7	5.1	0.3	–	21	92
Activated carbon (Supelco)	Coconut Charcoal	20/40	C2–C5	220	0.44	0.5	0.54	93.7	0.9	–	0.1	3	0.2	1070	1015	1454

^aManufacturer's data. ^bSpecific retention volume of water at 20 °C measured using the elution technique (see text). CMS: carbon molecular sieves, GCB: graphitized carbon blacks.

Abb. 2.5: Vergleich der unterschiedlichen Bepackungsmaterialien TENAX und Needle-Trap [9]

2.3 Probenvorbereitung

Im Zusammenhang mit einer Gefährdungsbewertung eines freigesetzten Stoffes sind, vor allem im Bereich von bevölkerungsreichen Gebieten und zur Begrenzung des Gefahrenbereichs, Stoffeigenschaften wie Dampfdruck bzw. Siedepunkt zu beachten. So genannte flüchtige organische Verbindungen können aufgrund ihres Dampfdruckes (> 0,01 kPa) bereits bei thermodynamischen Normalbedingungen aus der flüssigen Phase in die Gasphase übergehen und sich entsprechend schneller ausbreiten bzw. verteilen (vgl. 31. BImSchV). Eine zusätzliche Untergliederung dieser Verbindungen wurde durch die WHO [10] anhand der Siedebereiche festgelegt:

- Very Volatile Organic Compounds (VVOC)
 < 0 °C bis 50 °C...100 °C
- Volatile Organic Compounds (VOC)
 50 °C...100 °C bis 240 °C...260 °C
- Semi Volatile Organic Compounds (SVOC)
 240 °C...260 °C bis 380 °C...400 °C

Zur Gruppen der flüchtigen organischen Verbindungen gehören beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Aldehyde. Um flüssige bzw. komplexere Probenmatrices auf entsprechende Inhalte schnell analysieren zu können, werden die Proben mittels der sogenannten Headspace Methode oder Purge-and-Trap Methode vorbereitet.

2.3.1 Headspace (Dampfraum)

Wie bereits beschrieben, dient die Headspace Methode der Überführung von (leicht)flüchtigen Komponenten aus einer komplexen Probenmatrix in die Gasphase. Dazu wird ein geschlossenes Probengefäß, wie in Abb. 2.6 dargestellt, erhitzt. Dadurch gehen die flüchtigen Bestandteile in die Gasphase über. Zwischen Gasphase und Probenmatrix stellt sich ein Druckgleichgewicht ein. Nun kann aus der Gasphase, z. B. mittels der oben genannten Probenahmetechniken für Gase, eine Probe gezogen werden.

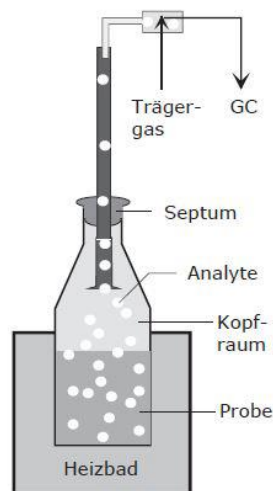


Abb. 2.6: Aufbau Headspace Methode [11]

2.3.2 Purge-and-Trap

Während die Headspace Methode hauptsächlich zur Überführung leichtflüchtiger Bestandteile aus komplexen Matrices dient, wird bei flüssigen Probelösungen häufig die Purge-and-Trap Methode verwendet. Bei dieser Methode werden die flüchtigen Bestandteile aus einer flüssigen Probe mittels eines Inertgas (z. B. Helium) gelöst und aus dem Gasraum über ein Adsorbermaterial (z. B. TENAX)

abgeführt. Dazu strömt das Inertgas durch eine Fritte in die flüssige Probe. Durch Anreicherung der VOC in den Gasblasen des Spülgases werden die leichtflüchtigen Stoffe durch eine Fritte aus dem Probenahmegefäß zu einem Adsorbermaterial transportiert und dort für eine Analyse angereichert. Zur Unterstützung der Verdampfung wird die flüssige Probe in der Regel noch auf ca. 50 °C erwärmt. Die abführende Fritte ist erwärmt um Kondensationsvorgänge zu verhindern. Im Vergleich zu weiteren Extraktionsarten, wird bei der Purge-and-Trap Methode der gesamte Analyt aus der Probe freigesetzt (Vgl. [12]).

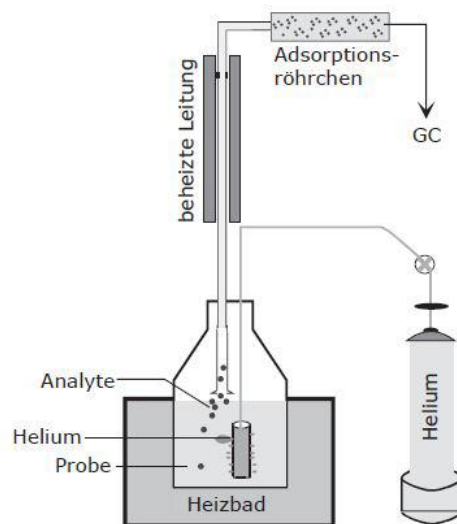


Abb. 2.7: Aufbau Purge-and-Trap Methode [11]

2.4 Vorproben

Vorproben stellen Kurzversuche dar, welche mit einer meist noch nicht weiter aufbereiteten Probe durchgeführt werden. Sie dienen dazu, erste Hinweise über den Analyten zu erhalten und zur Auswahl der weiteren Analyseschritte. Im Praktikum werden folgende Vorproben behandelt:

- Flammprobe (bei Feststoffen)
- pH-Bereichsbestimmung (Universalindikatorpapier)
- Vorprobe mittels Wassernachweispaste
- Vorprobe mittels Öltestpapier
- Löslichkeit / Mischbarkeit

Die genaue Vorgehensweise der Vorproben ist im Anhang beschrieben.

2.4.1 Flammprobe

Die Flammprobe (oder Flammenfärbung) wird vor allem für den Nachweis von Kationen genutzt. Sie kann bei Feststoffproben einen Hinweis auf Salze von Alkali- bzw. Erdalkalimetallen geben. Der Nachweis beruht auf der Veränderung der Flammenfärbung (Emission von Licht bestimmter Wellenlänge) beim Eintrag der Probe in die nichtleuchtende Flamme eines Bunsenbrenners. Unterschiedliche Flammenfärbungen, zum Rückschluss auf die entsprechenden Inhaltsstoffe, sind für ausgewählte Elemente in Abb. 2.8 dargestellt.

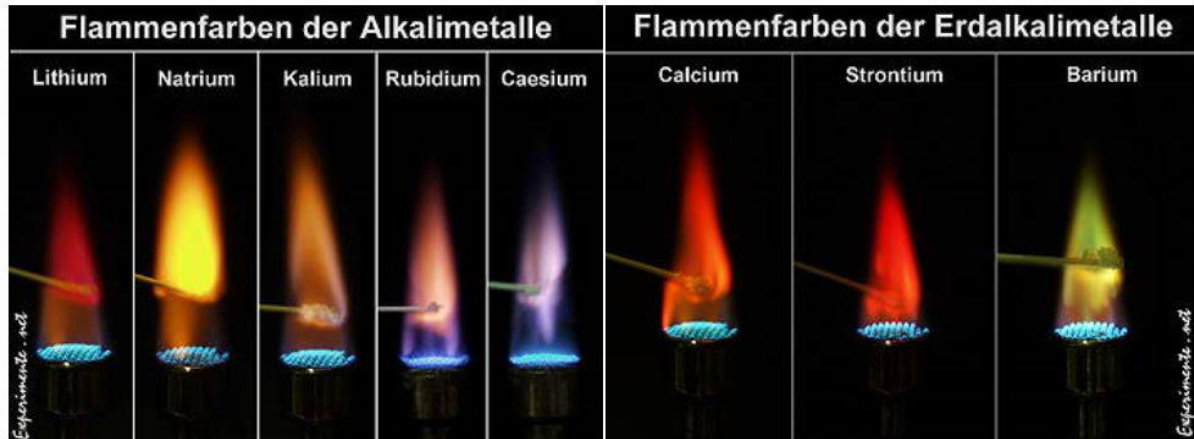


Abb. 2.8: Flammenfärbung [13]

2.4.2 pH- Bestimmung (Indikatorpapier)

Zur Ermittlung des sauren bzw. basischen Charakters einer wässrigen Probe wird eine pH-Bestimmung mittels Indikatorpapier durchgeführt. Die Verfärbung des Indikatorpapiers (Abb. 2.9) gibt Auskunft über den beschriebenen Charakter der Probe. Der pH-Wert ist definiert als negativer dekadischer Logarithmus der Hydroniumkonzentration (Gleichung 1). Diese Ionen sind die Träger der sauren Eigenschaften wässriger Lösungen.

$$pH = -\lg(c_{H_3O^+}) \quad (2.1)$$

Indikatoren zeigen pH-Wertänderungen durch Farbwechsel an. Es gibt zahlreiche pH-Wert-Farbindikatoren, die bestimmte pH-Bereiche abbilden. Um den kompletten pH-Bereich abzubilden werden so genannte Universalindikatoren verwendet (z.B. Unitest).

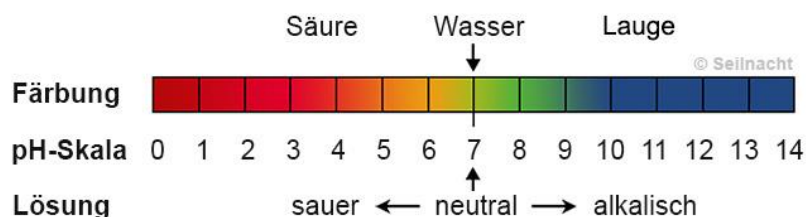


Abb. 2.9: pH-Skala [13]

2.4.3 Wassernachweispaste

Wassernachweispaste ist eine bräunliche Paste, welche sich bei Kontakt mit Wasser pink verfärbt (Abb. 2.10). Sie wird in Anlehnung an ihren Namen zum Nachweis von Wasser genutzt. Demnach spricht die Paste auch bei wässrigen Lösungen an. Bei Kontakt mit Säure beginnt sich die Paste unter Gasbildung zu zersetzen. Bei Kontakt mit wässrigen Laugen entfärbt sich die pinke Verfärbung.

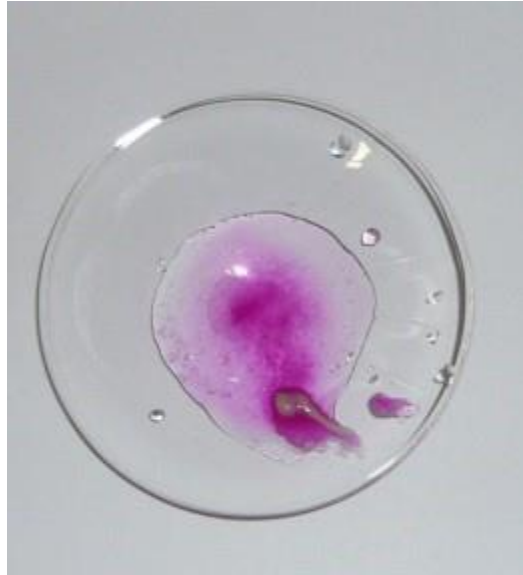


Abb. 2.10: Verfärbung der Wassernachweispaste [14]

2.4.4 Öltestpapier

Öltestpapierstreifen werden benutzt, um das Vorhandensein von Mineralölbestandteilen bzw. Kohlenwasserstoffen nachzuweisen. Sie bestehen hauptsächlich aus Cellulose und können unpolare Flüssigkeiten absorbieren (Abb. 2.11). Wasser perlt im Vergleich zu Mineralölbestandteilen ab. Im Zusammenhang mit Wassernachweispaste und pH-Teststreifen werden Ölteststreifen in der Gefahrenabwehr bzw. Feldanalytik häufig für eine sehr grobe erste Einordnung genutzt.

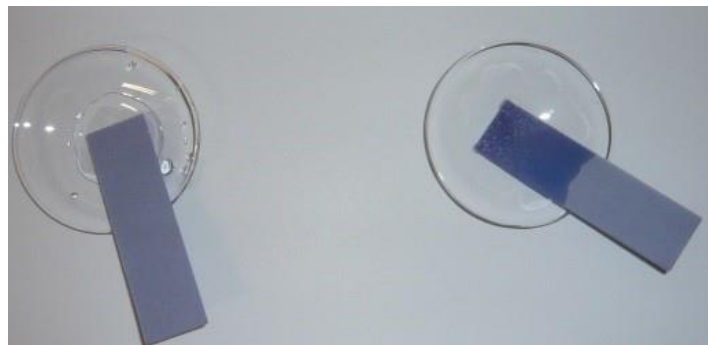


Abb. 2.11: links: Nachweis negativ, rechts: Nachweis positiv [14]

2.4.5 Löslichkeit / Mischbarkeit

Um Aussagen über die Polarität vorab einzugrenzen ist es bei Flüssigkeiten hilfreich, beispielsweise die Mischbarkeit mit anderen Flüssigkeiten zu testen, nach dem Leitsatz „Gleiches löst sich in Gleichem“. Im einfachsten Fall wird Wasser als leicht zugängliche, polare Flüssigkeit für die Vorprobe verwendet. Aber auch Alkohole, einfache Kohlenwasserstoffe oder verdünnte Säuren liefern oft entscheidende Hinweise.

Bei Feststoffen kann die Löslichkeit in unterschiedlichen Medien Hinweise auf deren Identität geben. Auch die Beobachtungen bei solchen Vorversuchen zur Löslichkeit und Mischbarkeit, wie z. B. Gasentwicklung, Verfärbungen, Trübungen etc., müssen mit berücksichtigt werden

2.5 Zusammenfassung Vorproben

Die Probenahme gliedert sich in:

- Definition der Aufgabe
 - Festlegung der Probenahmestrategie
 - Auswahl und Vorbereitung der Gerätschaften
 - Probenahme
 - Probenaufteilung vor Ort
 - Probenkonservierung
 - Transport und Lagerung
 - Probenübergang (Kennzeichnung, Probenahmeprotokoll)
-
- Bei TENAX handelt es sich um einen Adsorber auf Polymerbasis. Diese haben den Vorteil einer hohen Sammelkapazität, vor allem für höhersiedende, unpolare Stoffe. Eine Wiederverwertung ist durch eine in der Regel vollständige Wiederfreisetzung der Analyten nach der thermischen Desorption gegeben. Es ist keine Zersetzung des Trägermaterials im eingesetzten Temperaturbereich zu erwarten.
 - Needle-Trap ist ein nadelförmiges Probenahmeinstrument zur Aufnahme luftgetragener Chemikalien. Die Spitze der Nadel ist mit verschiedenen Adsorbermaterialien bepackt. Das Verfahren kann dadurch auch niedermolekulare Fraktionen (C2 bis C5) abdecken.
 - Zur Probenvorbereitung von flüssigen Stoffen bei der Analyse von flüchtigen organischen Stoffen kann die Headspace Methode oder die Purge-and-Trap Methode eingesetzt werden.
 - Vorproben können mittels Flammenfärbung, pH-Bestimmung, Wassernachweispaste, Ölteststreifen und Löslichkeit / Mischbarkeit durchgeführt werden.

3 Grundlagen Mess- und Analysetechnik

Im Folgenden werden die Funktionsweisen und Besonderheiten der unterschiedlichen Mess- und Analysetechniken beschrieben, die im Praktikum genutzt werden.

3.1 Prüfröhrchen

Prüfröhrchen stellen eine einfache Nachweis- und Quantifizierungsmöglichkeit für einzelne, spezifische Stoffe (Analyte) dar. Sie bestehen aus einem Glasröhrchen, welches mit einem für den zu messenden Stoff spezifischen Reaktanten gefüllt ist. Die Messmethode der Prüfröhrchen beruht auf einer chemischen Reaktion zwischen dem Analyten und dem Reaktanten. Hierbei kann es zu Ein-, Ent- oder Umfärbungen kommen (Abb. 3.1). Die Quantifizierung kann mittels einer Skala an der Außenseite des Röhrchens durchgeführt werden. Bei Prüfröhrchen ist darauf zu achten, dass die Reaktion zwischen Analyten und Reaktanten eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt und neben dem Analyten auch mit anderen Stoffen reagieren kann (Querempfindlichkeiten). Außerdem ist zu beachten, dass Prüfröhrchen immer nur lokale Auskünfte zum Zeitpunkt der Messung geben (Punktmessung). Umgebungseinflüsse, wie Wind oder lokale Besonderheiten bzw. die Rahmenbedingungen der Messung (Messung im oder außerhalb eines Gebäudes, Schutz vor Wind, usw.), sind daher immer zu beachten und zu dokumentieren. Prüfröhrchen sind somit für eine kontinuierliche Überwachung der Atmosphäre nicht geeignet.



Abb. 3.1: Prüfröhrchen vor (oben) und nach erfolgter Indikatorreaktion (unten) [15]

3.2 Mehrgasmessgeräte

Mehrgasmessgeräte sind elektrische Geräte, welche mit einem oder mehreren verschiedenen Sensoren bestückt werden können. Sie werden eingesetzt für die kontinuierliche Messung/ Überwachung einer beispielsweise toxischen Atmosphäre und/ oder zur Detektion/ Messung einer explosiven Atmosphäre. Im Folgenden werden die am häufigsten genutzten Sensoren kurz beschrieben.

3.2.1 Sensoren

Elektrochemischer Sensor

Elektrochemische Sensoren basieren hauptsächlich auf Redox-Reaktionen. Bei diesen Vorgängen werden, auf Grundlage einer chemischen Reaktion zweier Stoffe, Elektronen zwischen diesen ausgetauscht. Einer der beiden Reaktionspartner wird oxidiert (Abgabe von Elektronen), der andere Reaktionspartner wird reduziert (Aufnahme von Elektronen). Die Messung der übertragenen Elektronen ist abhängig von der reagierenden Stoffmenge und die Grundlage der Messung von elektrochemischen

Zellen. Um die übertragenen Elektronen messen zu können, müssen Oxidation und Reduktion voneinander räumlich getrennt stattfinden. Dies wird technisch durch zwei miteinander verbundenen Elektroden erreicht, welche sich in einem für den Ionenaustausch geeigneten Elektrolyt befinden. Der Sensor, welcher in der Regel in einem zylinderförmigen Kunststoffgehäuse sitzt, besteht aus einer für Gase durchlässigen Membran an der Stirnseite. Innerhalb befinden sich Elektrolyt, Mess-, Gegen- und ggf. Referenzelektrode. Die gasdurchlässige Membran, welche die entsprechende Diffusionsbegrenzung darstellt, ist ein wichtiges Bauteil bzgl. der Qualität. Elektrochemische Sensoren sind für viele unterschiedliche Gase vorhanden und können sehr geringe Konzentration im ppm-Bereich messen. Es ist allerdings zu beachten, dass es sich immer um chemische Reaktionen handelt, die jederzeit beim Vorhandensein des Analyten am Sensor geschehen. So führt z. B. die dauerhaft vorhandene CO₂-Konzentration in der Umgebungsluft zu einer entsprechenden Abnutzung eines elektrochemischen CO₂-Sensors. Weiterhin ist zu beachten, dass hohe Konzentrationen den Sensor vergiften können bzw. das andere Moleküle die chemische Reaktion am Sensor beeinflussen können und somit zu einer Veränderung des Messsignals führen.

Infrarotsensor

Der Infrarotsensor basiert auf der Grundlage, dass bestimmte Moleküle durch elektromagnetische Strahlung Energie aufnehmen können und dadurch in einen Schwingungs- bzw. Rotationszustand gelangen. Der genaue Vorgang ist im Kapitel Raman- und Infrarotspektroskopie beschrieben. Moleküle, welche symmetrisch aus gleichartigen Atomen aufgebaut sind (z. B. H₂, N₂, O₂, Cl₂ usw.) weisen keinen elektrischen Dipol auf und können somit nicht angeregt werden. Das hat zur Folge, dass ein IR-Sensor diese Gase nicht detektieren kann. Das Haupteinsatzgebiet von IR-Sensoren stellt derzeit die Messung von Kohlenstoffdioxid und Kohlenwasserstoffen im Konzentrationsbereich von Volumenprozent dar (vgl. [16]). Im Vergleich zum Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR-Spektrometer) sind IR-Sensoren in Mehrgasmessgeräten bauartbedingt auf einen festen Wellenlängenbereich beschränkt. Dieser feste Wellenlängenbereich begrenzt entsprechend die Menge der detektierbaren Stoffe. Als Nachweisbereich für Kohlenwasserstoffe wird ein IR-Bereich von 3,4 µm genutzt. Acetylen wird von diesem Bereich nicht abgedeckt und kann somit nicht detektiert bzw. gemessen werden. Ebenso können brennbare anorganische Gase, Kohlenstoffmonoxid und Schwefelwasserstoff nicht gemessen werden, was unbedingt beim Einsatz von IR-Sensoren zur Explosionsgrenzenüberwachung zu beachten ist.

Wärmetönungssensor

Wärmetönungssensoren bestehen hauptsächlich aus einem temperaturabhängigen Widerstandsdraht, welcher zur Messung der Spannung an einen Stromkreis angeschlossen ist. Der Draht wird erhitzt, was zu einer Verbrennung von Gasen an diesem führt. Dies wiederum führt zu einer Änderung des elektrischen Widerstandes im Draht und somit zu einem messbaren Signal. Dadurch kann ein brennbares Gas quantifiziert werden. Da für die Verbrennung von Gasen zum Teil hohe Temperaturen benötigt

werden ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) und dies ein Optimierungsproblem im Zusammenhang mit dem Explosionsschutz darstellt, werden Katalysatoren verwendet, welche die Zündtemperatur der brennbaren Gase herabsetzen. In der Regel werden Wärmetönungssensoren im Diffusionsbetrieb genutzt. Dabei diffundiert das Gas aufgrund des Konzentrationsunterschieds (innen/ außen) in den Sensor und es kommt zur Verbrennung. Die Verbrennung erhält den Konzentrationsunterschied. Im Sensor wird keine Unterscheidung zwischen unterschiedlichen Gasarten gemacht. Jede Verbrennung, die am Widerstandsdraht stattfindet, wird gemessen und entsprechend dem genutzten Kalibriergas quantifiziert. Dies kann bei Mischungen verschiedener Gase zu Ungenauigkeiten bzw. Fehlern führen. Weiterhin ist die Verbrennung natürlich abhängig von der entsprechenden Sauerstoffkonzentration. Schwankungen bzw. Unterschiede in der Umgebungssauerstoffkonzentration können zu falschen Werten führen.

3.2.2 Kalibrierung von Ex-Sensoren

Die Anzeige üblicher Sensoren zur Explosionsgrenzenüberwachung (Ex-Sensoren) verwendet die Einheit %-UEG (Prozent der unteren Explosionsgrenze). Da die UEG einen stoffspezifischen Wert darstellt, ist die Anzeige %-UEG abhängig vom genutzten Kalibriergas des Sensors. Der im Einsatzfall angezeigte Messwert stimmt nur mit der tatsächlich vorliegenden Konzentration überein, wenn das in der Atmosphäre gemessene Gas dem Kalibriergas entspricht. Da im Bereich von Feuerwehreinsätzen meistens die Art des Gases nicht bekannt ist, wird häufig eine Kalibrierung mittels Nonan durchgeführt. Dies ist darin begründet, dass Nonan im Vergleich zu anderen Kalibriergasen eine sehr niedrige UEG besitzt. In Abb. 3.2 sind zwei Kalibrierkurven (links Nonan, rechts Methan) dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass bei einer Anzeige von 20%-UEG eines auf Nonan kalibrierten Messgeräts, die tatsächliche Konzentration von anderen Gasen geringer ist. Dies stellt einen entsprechenden Sicherheitsfaktor dar. Vergleicht man dies mit der 20%-UEG Anzeige eines auf Methan kalibrierten Messgeräts, wären in einer durch Nonan verursachten Ex-Atmosphäre bereits 50%-UEG erreicht.

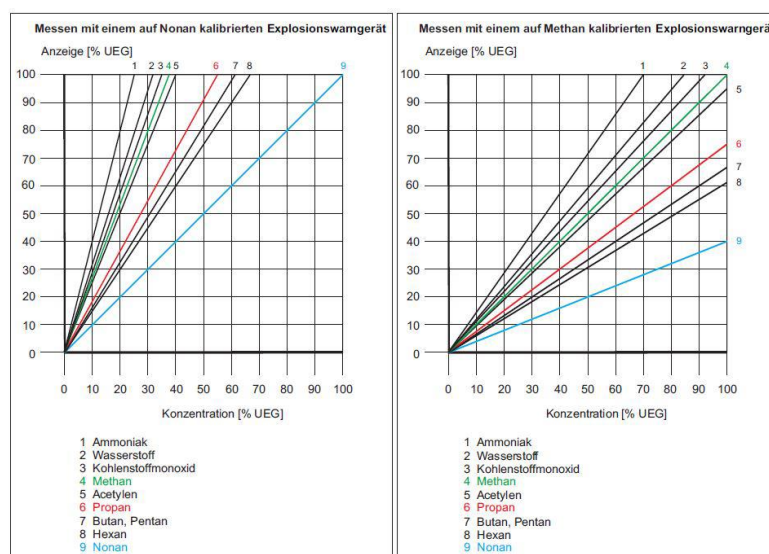


Abb. 3.2: Vergleich der Kalibrierungen von Ex-Sensoren – links auf Nonan, rechts auf Methan [17]

3.3 Optische Methoden

Absorbiert ein Atom Energie, z. B. in Form eines Photons, erhöht sich seine Energie. Dadurch wird es in einen angeregten Zustand überführt. Emittiert das Atom aus diesem Zustand die aufgenommene Energie wieder durch Abgabe eines Photons, gelangt es in den energetischen Grundzustand zurück. Die Reaktion der Atome ist abhängig von der auftreffenden Energie. So regt infrarote Strahlung beispielsweise Schwingungen im Molekül an, während UV-Strahlung durch einen höheren Energiebetrag die Elektronen des Moleküls anregen kann (Abb. 3.3).

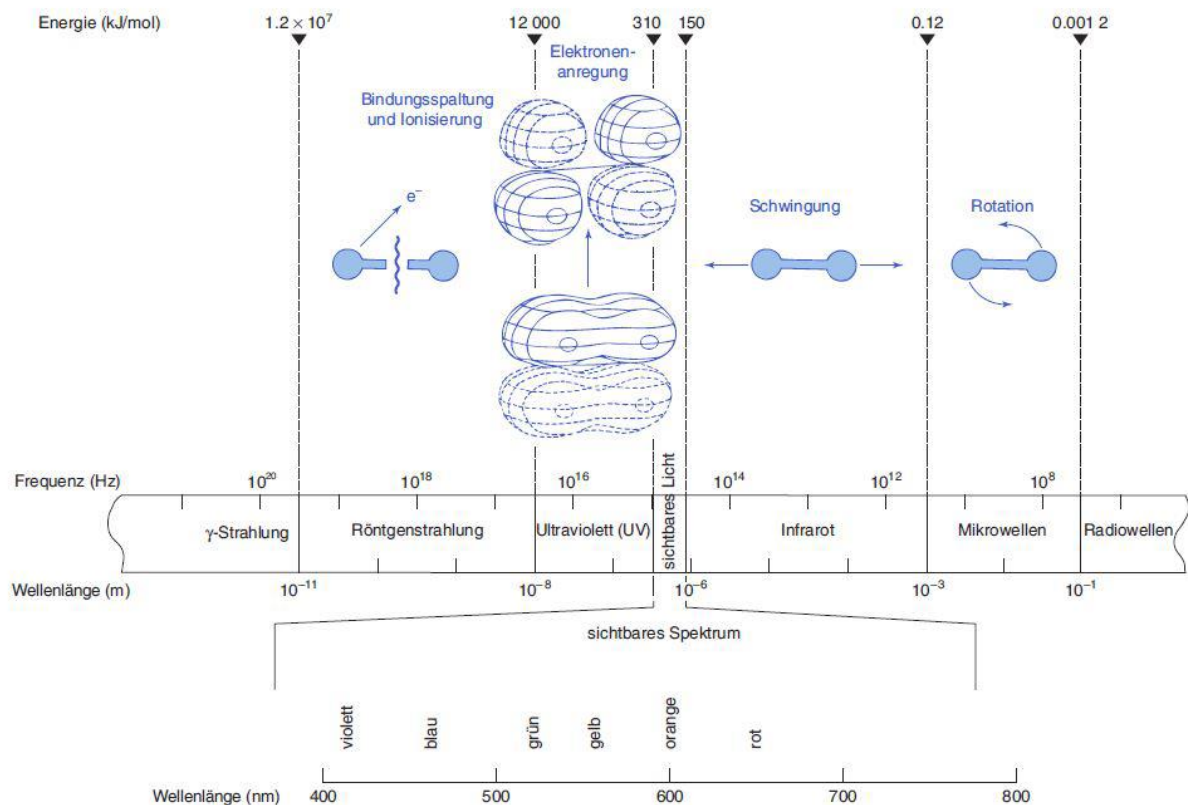


Abb. 3.3: Molekülvorgängen in Abhängigkeit des elektromagnetischen Spektrums [12]

Diese Vorgänge in und an Molekülen können für unterschiedliche Mess- und Analysetechniken genutzt werden. Photoionisationsdetektoren (PID) beruhen auf der Detektion von Ionen. Durch zugeführte Energie (Energiebedarf der Ionisation vgl. Abb. 3.3) wird ein Elektron aus einem Atom bzw. Molekül entfernt. Als Energiequellen können hohe Temperaturen (Flammenionisation), ionisierende Strahlung (vgl. Abschnitt 3.3.2) oder Photonenstrahlung aus UV-Lampen genutzt werden. Diese Energie ist abhängig von der Wellenlänge und wird in Elektronenvolt (eV) angegeben. Zur Ionisation von Gasen ist eine Mindestenergie von ca. 5 eV notwendig. Der Energiebetrag eines PID ist aufgrund physikalischer Einflüsse auf 12,4 eV begrenzt. [16] [18] [19] Zur Bestrahlung der Moleküle mit UV-Licht werden Gasentladungslampen genutzt. Diese besitzen, in Abhängigkeit des verwendeten Gases, unterschiedliche Energien (vgl. Tab. 3.1).

Tab. 3.1: Vergleich der Parameter unterschiedlicher Gasentladungslampen [20]

Gas	Energie [eV]	Wellenlänge [nm]
Xenon	8,4 / 9,6	129
Krypton	10 / 106	117
Argon	11,6 / 11,8	107

Mit dem PID lassen sich alle Gase nachweisen, deren Ionisierungsenergie niedriger ist als die Energie der eingesetzten UV-Lampe. Eine Auswahl ist in Abb. 3.4 dargestellt.

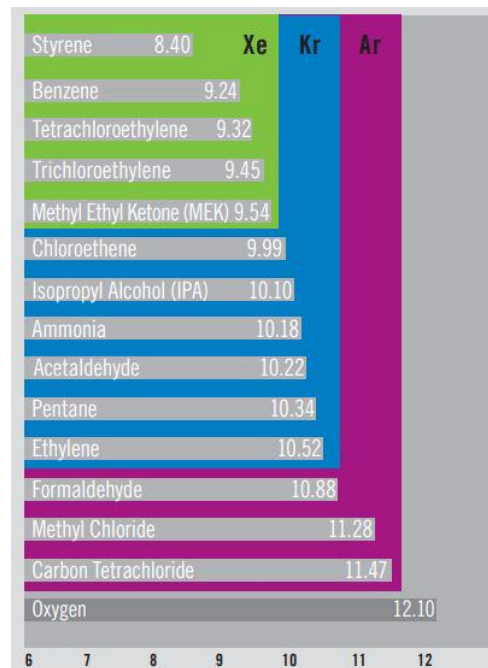


Abb. 3.4: Auswahl mittels PID detektierbarer Substanzen [20]

Mit diesen Informationen ist das PID primär ein qualitatives Messgerät, welches anzeigt, dass ein Gas vorhanden ist, welches den oben beschriebenen Voraussetzungen entspricht. Um quantitative Aussagen zu machen, ist es wichtig zu wissen, dass die Anzahl der freigesetzten Elektronen neben der Ionisierungsenergie auch vom Aufbau des Moleküls abhängig ist. Das bedeutet, dass Gase mit eigentlich gleicher Ionisierungsenergie bei gleichen Konzentrationen ein unterschiedliches Signal hervorrufen. Da ein Sensor eines Gaswarn- bzw. -messgeräts immer nur mit einem Gas justiert werden kann (Zuordnung Konzentration zu Sensorsignal für quantitative Analyse), muss zur Erweiterung auf zusätzliche Gase ein entsprechender Korrekturfaktor eingeführt werden, der sich nach Gleichung 3.1 wie folgt ermittelt:

$$\text{Korrekturfaktor} = \frac{\text{tatsächliche Messkonzentration}}{\text{Anzeige Kalibriergas}} \quad (3.1)$$

Dieser Korrekturfaktor wird als Responsefaktor bezeichnet und wird für die in der Bibliothek des Geräts gespeicherten Stoffen ermittelt. Um eine Quantifizierung durchzuführen, muss zunächst das zu bestimmende Gas bekannt und der Responsefaktor am Gerät eingestellt sein. Die Ausführungen zeigen die Grenzen der Quantifizierung eines Gases mittels PID auf. Bei Gasgemischen detektiert das PID alle Signale, welche durch die Ionisation erzeugt werden und gibt sie als kumulierte Konzentration an (Summensignal).

3.3.1 Ionenmobilitätsspektrometer

Das Ionenmobilitätsspektrometer (IMS) beruht, ähnlich wie das PID, auf der Grundlage, dass die Anzahl der Ionen über einen Messstrom erfasst werden. Im IMS wird in der Regel radioaktives ^{63}Ni (β -Strahler) als Ionisationsquelle genutzt. Das Detektionsprinzip beruht auf der Erfassung der in einem elektrischen Feld beschleunigten Teilchen und dem Abgleich des dabei erhaltenen Messsignals mit einer Datenbank. Die zu analysierenden Gasmoleküle werden durch eine Pumpe in eine Reaktionskammer gesaugt. Hier findet die Ionisation durch die vom β -Strahler emittierten Elektronen statt. Die Reaktionskammer ist durch ein elektrisch gesteuertes Gitter (Shutter-Gitter) von der Driftkammer getrennt (Abb. 3.5). Die Ionen in der Reaktionskammer werden durch ein äußeres elektrisches Feld in Richtung Driftkammer beschleunigt und treten durch das Shutter-Gitter in den Driftraum ein. In diesem strömt ein Driftgas (meistens Umgebungsluft) in entgegengesetzter Richtung, sodass die Ionen durch Stoßreaktionen mit den Driftgasmolekülen abgebremst werden. Die sich dadurch ergebende Driftgeschwindigkeit der Ionen (Ionenmobilität) ist abhängig von den Stoffeigenschaften des Analyten und somit charakteristisch für den jeweiligen Stoff. Am Ende der Driftkammer befindet sich ein Detektor, der aus den zu unterschiedlichen Zeiten auftreffenden Ionen ein elektrisches Messsignal erzeugt. [18] Das IMS wird vorrangig im Bereich der Spreng- und Kampfstoffanalytik eingesetzt.

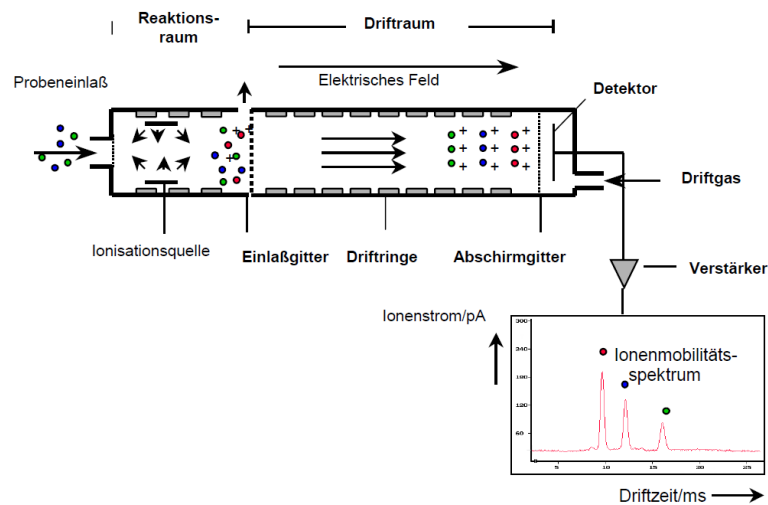


Abb. 3.5: Prinzipieller Aufbau eines IMS [21]

3.3.2 RAMAN und Infrarotspektroskopie

Raman- und IR-Spektroskopie beruhen auf der Anregung von Molekülen im Zusammenhang mit elektromagnetischer Strahlung im infraroten Bereich. In beiden Fällen kommt es durch die einfallende IR-Strahlung zur Anregung von Schwingung und Rotationen im Molekül. Die IR-Spektroskopie beruht darauf, dass bestimmte Molekülbindungen (z. B. funktionelle Gruppen oder Einfach- oder Mehrfachbindungen) bei für sie charakteristischen Energieniveaus in die erwähnten Schwingungs- und Rotationszustände gebracht werden. Diese Energieniveaus sind abhängig von der Wellenlänge und demnach auch von der Frequenz des eingestrahnten IR-Lichtes (Abb. 3.3). Das eingestrahlte IR-Licht wird beim Durchdringen der Probe in den für die Probe charakteristischen Absorptionsbanden abgeschwächt, was als Detektionsprinzip der IR-Spektroskopie genutzt wird. Somit wird die Transmission bzw. Absorption betrachtet (Abb. 3.6).

Ein besonderes Verfahren der FTIR-Spektroskopie ist die ATR-FTIR-Spektroskopie (ATR: attenuated total reflection (abgeschwächte Totalreflexion)). Dabei wird nicht die Transmission durch eine gasförmige Probe ausgewertet, sondern die Absorption in Feststoffen und Flüssigkeiten. Eine Probe wird hierfür auf einen Kristall im Messgerät platziert. An den Grenzflächen des Kristalls kommt es zu einer Totalreflexion des eingestrahnten IR-Lichtes, was zur Ausbildung evaneszenter Wellen führt. Diese werden durch die aufgebrachte Stoffprobe spezifisch abgeschwächt und erlauben so einen Rückschluss auf den vorhandenen Stoff.

Die Raman-Spektroskopie beruht auf dem sogenannten Raman-Effekt. Trifft, wie oben beschrieben, ein Photon mit einer entsprechenden Energie auf ein Molekül, können drei Vorgänge ablaufen. Ein Großteil der Energie des Photons durchdringt die Probe (Transmission) bzw. wird reflektiert. Ein geringer Teil wird ohne Änderung der Energie (elastisch) gestreut (austretende Strahlung hat die gleiche Wellenlänge wie das eintreffende Licht). Dieser Effekt wird Rayleigh-Streuung genannt und macht einen Anteil von ca. 10^{-4} bzw. 10^{-3} des eingestrahnten Lichtes. Bei der dritten Möglichkeit findet ebenfalls eine Streuung statt, in diesem Fall findet allerdings eine Energieübertragung zwischen Molekül und Photon statt (inelastische Streuung). So kann einerseits das gestreute Photon Energie (z. B. Schwingungsenergie) vom Molekül aufnehmen (Anti-Stokes-Streuung) oder es gibt die Energie an die Probe ab (Stokes-Streuung). In beiden Fällen unterscheidet sich die Wellenlänge des gestreuten Lichts von der des eintreffenden. Bei der Raman-Spektroskopie wird demnach an einem Molekül gestreute Strahlung gemessen. Betrachtet wird die Emission (der Streuung) (Abb. 3.6).

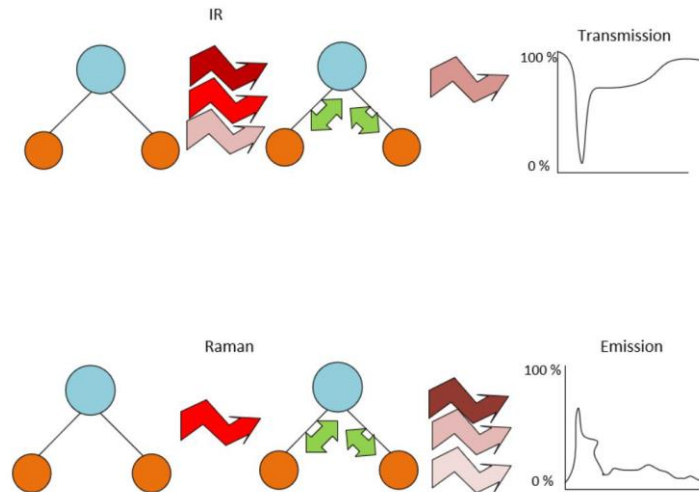


Abb. 3.6: Schematische Darstellung IR- und Raman-Mechanismus [22]

Damit eine Schwingung im Infrarotspektrum beobachtet werden kann, ist es notwendig, dass sich während der Schwingung das Dipolmoment ändert. Im Gegensatz dazu muss sich während der Schwingung die Polarisierbarkeit des Moleküls ändern, damit die Schwingung im Raman-Spektrum beobachtet werden kann. Daraus lässt sich ableiten, dass Schwingungen polarer Gruppen im Allgemeinen besser im IR-Spektrum und die unpolaren Gruppen in der Regel besser im Raman-Spektrum beobachtet werden können (Vgl. [23]). Dadurch erklärt sich auch der Vorteil der Raman-Spektroskopie, dass Wasser nicht identifiziert wird und somit Bestandteile wässriger Lösungen analysiert werden können, sofern sie in ausreichender Konzentration vorliegen.

Unterschied zwischen FTIR und IR-Sensoren

Um die Unterscheidung zwischen der Anwendung der Infrarottechnik in Bereich FTIR und IR-Sensoren (z. B. in Ex-Messgeräten) darzustellen, sollen zwei IR-Spektren betrachtet werden (Abb. 3.7 und Abb. 3.8). Bei Abb. 3.7 handelt es sich um das IR-Spektrum von Nonan im Wellenlängenbereich von 2,5 μm bis 10 μm . Bei Abb. 3.8 um das IR-Spektrum von Acetylen im gleichen Wellenlängenbereich.

IR-Sensoren sind in der Gaswarntechnik bauartbedingt (vor allem in Hinblick auf die Größe der Sensoren) auf einen festen Wellenlängenbereich begrenzt, ca. 3,4 μm . Aus Abb. 3.8 ist ersichtlich, weshalb Acetylen mit IR-Sensoren in Gaswarngeräten nicht detektiert werden kann. Im entsprechenden Bereich von 3,4 μm befinden sich keine Absorptionsbanden.

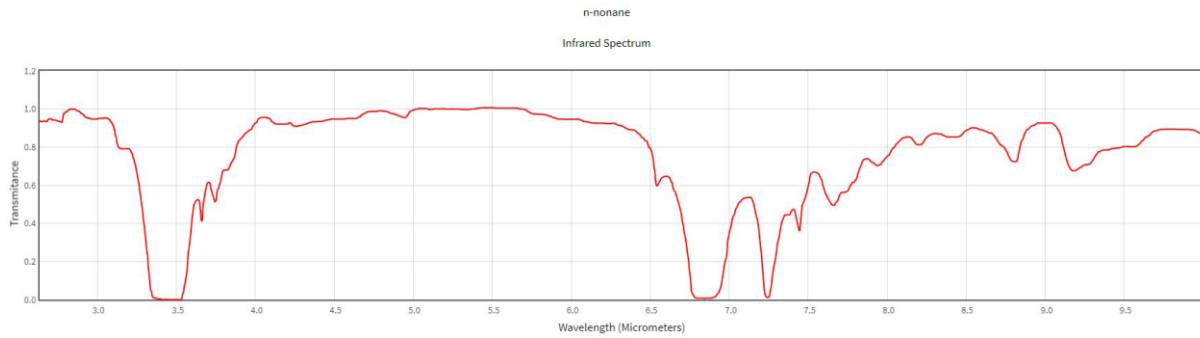


Abb. 3.7: IR-Spektrum von Nonan [24]

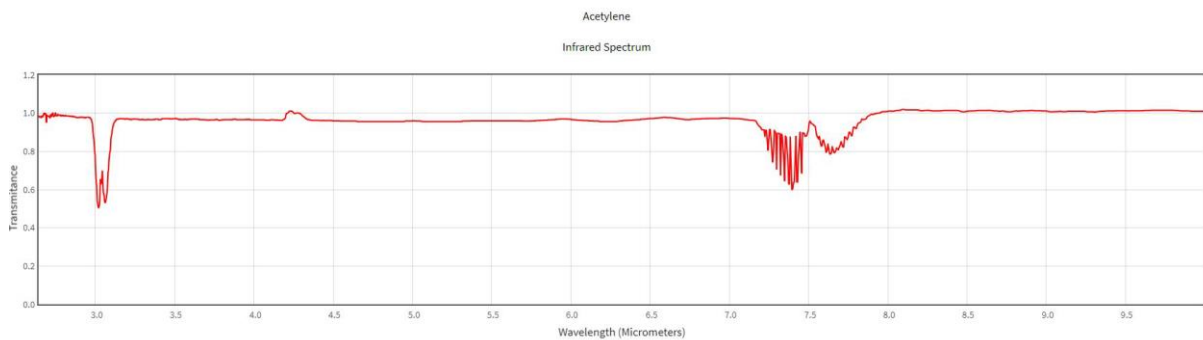


Abb. 3.8: IR-Spektrum von Acetylen [24]

Es ist deutlich erkennbar, dass die Absorption in mehreren Wellenlängenbereichen stattfindet. Die Abdeckung des zur Analyse eines Moleküls benötigten Wellenlängenbereichs wird im FTIR mittels Interferogramms unter Anwendung der Fourier-Transformation erreicht. Eine genauere Betrachtung von Aufbau und Funktion eines FTIR ist in [23] beschrieben.

3.4 Gaschromatographie / Massenspektrometrie

Die Kopplung der Gaschromatographie / Massenspektrometrie (GC/MS) stellt ein heute gebräuchliches Verfahren zur Analyse von flüssigen und gasförmigen Stoffgemischen dar. Durch die Gaschromatographie (GC) werden komplexe Gemische aufgrund unterschiedlicher Wechselwirkungen und Laufzeiten aufgetrennt und als Einzelsubstanzen in der nachgeschalteten Massenspektrometrie (MS) detektiert und identifiziert.

3.4.1 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie dient primär der Auftrennung von einzelnen Stoffen in einem Gemisch. Hierbei wird mit Hilfe eines Trägergases das zu analysierende Gasgemisch (mobile Phase) durch eine Kapillarsäule geleitet, die an der Innenwand mit einem Adsorptionsmaterial auf Polymerbasis (stationäre Phase) beschichtet ist. Aufgrund unterschiedlicher Wechselwirkungen der Komponenten im Gasgemisch mit der stationären Phase kommt es zu unterschiedlich stark ausgeprägten Verzögerungen. Die stationäre Phase hält die Komponenten unterschiedlich stark zurück, so dass diese verzögert und somit getrennt die Säule wieder verlassen. Im Chromatogramm erscheinen die aufgetrennten Komponenten als versetzte Peaks mit unterschiedlichen Retentionszeiten.

Voraussetzung für eine chromatographische Trennung ist die Verdampfbarkeit der Analyten. Prinzipiell erfolgt die Auftrennung nach den Siedepunkten. Bei schlechter oder unzureichender Auftrennung kann mit Hilfe von variierten Temperaturprogrammen während der Untersuchung gegengesteuert werden. Das ist insbesondere dann der Fall, wenn die Analyten im Gemisch ähnliche Siedepunkte besitzen und durch ihre molekulare Struktur auf ähnliche Weise mit der stationären Phase wechselwirken. (Vgl. [12]).

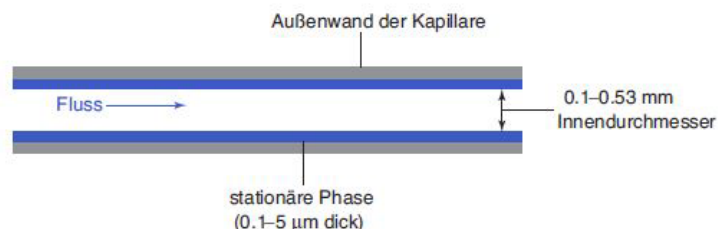


Abb. 3.9: Schematische Darstellung einer Kapillarsäule [12]

Durch die Erhöhung der Säulentemperatur wird zum einen der Dampfdruck erhöht und zum anderen die Retentionszeit der zuletzt eluierten Substanz verringert, was zu der beschriebenen besseren Auflösung führt (Vgl. [12]). Allerdings sind dem Temperaturfenster Grenzen gesetzt. Sowohl Analyten als auch das Adsorptionsmaterial sind nicht unbegrenzt temperaturstabil.

Das eingesetzte Geräte (E2M der Fa. Bruker Daltonic) besitzt zwei verschiedene Kapillarsäulen, welche für unterschiedliche Anwendungszwecke genutzt werden und in Tab. 3.2 dargestellt sind.

Tab. 3.2: Im Gerät E2M nutzbare Trennsäulen

Bezeichnung	Material der stationären Phase	Anwendungsbereich
DB1	100% Dimethylpolysiloxan	VVOC und VOC
HT5	5% Phenyl-/ 95% Methylpolysiloxan	SVOC

Die DB 1 Säule wird für leichtflüchtige unpolare organische Substanzen genutzt. Die HT 5 ist für mittelflüchtige organische Substanzen sowie höhere polare Stoffe vorgesehen.

3.4.2 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie dient zur Identifizierung der durch die GC getrennten Einzelsubstanzen anhand der Masse von Atomen und Molekülen bzw. Fragmenten. Sie besteht hauptsächlich aus den drei Komponenten Ionisationsquelle, Trenneinheit (auch Analysator genannt) und Ionendetektor. Die Ionisation erfolgt im E2M mittels Elektronenstoßionisation bei 70 eV (Vgl. [25]). Dazu werden mittels Glühdraht Elektronen (e^-) emittiert, welches mit den gasförmigen Molekülen (M) des Analyten zusammenstoßen und diese ionisieren.



Dabei kommt es auch zur sogenannten Fragmentierung der Moleküle. Ein Molekül bricht aufgrund der eingebrachten Energie charakteristisch nach bestimmten Mechanismen in verschiedene Fragmente. Eine auf 70 eV standardisierte Bibliothek der Fragmente kann die Gesamtheit der Fragmente wieder dem entsprechenden Molekül zugeordnet. Zwischen Ionisationsquelle und Detektor werden die Ionen nach dem Verhältnis von Masse und Ladungszahl getrennt. Dies geschieht beim E2M durch einen hyperbolischen Quadrupol, welcher aus vier parallel angeordneten Metallstäben besteht (siehe Abb. 3.10). An diesen liegt sowohl konstante Gleichspannung als auch Hochfrequenzwechselspannung an. Durch Veränderung der Spannung werden die Ionen durch vorhandene bzw. nicht vorhandene Resonanz mit der zeitgleich eingestellten Gleichspannung getrennt, welche durch das Masse-Ladungszahl-Verhältnis bestimmt wird. Die nicht resonanten Ionen stoßen gegen die Stäbe und gelangen somit nicht durch die Trenneinheit bis zum Detektor (Vgl. [12]).

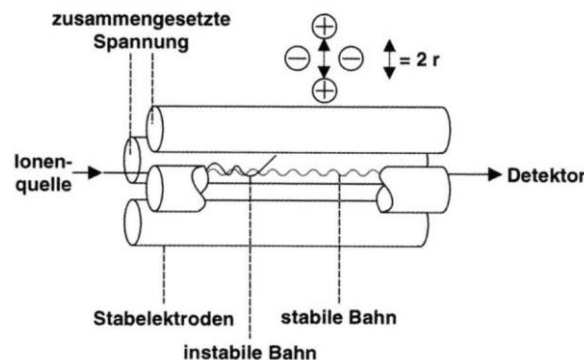


Abb. 3.10: Schema Quadrupol Massenspektrometer [4]

Die Signale am Detektor (Molekülionenfragmente) können, wie oben beschrieben, über eine Bibliothek den entsprechenden Molekülen zugeordnet werden, was eine qualitative Analyse ermöglicht. Eine quantitative Aussage ist über die Integrale der Peakflächen der Gaschromatographie möglich. Dies benötigt allerdings für die einzelnen Peaks entsprechende Referenzpeaks und eine Kalibrierung hinsichtlich ihrer Konzentration. Dabei müssen unterschiedliche Anforderungen erfüllt sein. (Referenzpeak-Substanz muss der Substanz des zu quantifizierenden Peaks ähnlich sein, Referenzsubstanzen dürfen die Probenmatrix nicht verändern bzw. mit Inhaltsstoffen nicht reagieren, usw. (Vgl. [12])) Aus diesem Grund wird auf eine genaue Quantifizierung in der Feldanalytik meist verzichtet.

3.5 Zusammenfassung Mess- und Analysetechnik

3.5.1 Prüfröhrchen

- Basieren auf einer chemischen Reaktion zwischen Bepackungsmaterial (Reaktanten) und dem Analyten. Diese führt in der Regel zu einer Farbveränderung des Reaktanten,
- Auf die entsprechende Querempfindlichkeit ist zu achten.

3.5.2 Elektrochemischer Sensor

- Basieren auf Redoxreaktionen,
- Sie sind für viele unterschiedliche Gase vorhanden,
- Chemische Reaktion zwischen Analyt und Sensor findet in der Regel sofort beim Vorhandensein des Analyten am Sensor statt. Dauerhaft vorhandene Analyten nutzen somit den Sensor entsprechend schnell ab.
- Messungen im ppm-Bereich möglich,
- Sensoren sind abhängig von Umgebungseinflüssen.

3.5.3 Infrarotsensoren

- Basieren auf der Grundlage, dass bestimmte Moleküle elektromagnetische Wellen im IR-Bereich absorbieren können, wodurch sie einen Schwingungs- und Rotationszustand anregen können,
- Symmetrisch aus gleichartigen Atomen aufgebaute Moleküle (H_2 , N_2 , O_2 usw.) besitzen keinen elektrischen Dipol und können nicht angeregt werden.
- IR-Sensoren in Gaswarngeräten sind bauartbedingt auf einen festen Wellenlängenbereich im IR-Spektrum beschränkt.

3.5.4 Wärmetönungssensoren

- Bestehen aus einem temperaturabhängigen Widerstandsdraht, an dem es durch die Verbrennung von Gasen zu einer Widerstandsänderung kommt, was als Messsignal detektiert wird.
- Die Verbrennung ist abhängig von den Umgebungsbedingungen (z. B. Sauerstoffkonzentration).

3.5.5 Photoionisationsdetektor PID

- Gasmoleküle werden mittels UV-Lampe (Gasentladungslampe) ionisiert. Die entsprechende Energie der Gasentladungslampe begrenzt die messbaren Stoffe. Die Energie ist physikalisch bedingt auf 12,4 eV begrenzt.
- Es lassen sich alle Gase nachweisen, deren Ionisierungsenergie niedriger ist als die Energie der eingesetzten UV-Lampe.
- Der PID ist auf einen Stoff (Kalibriergas) justiert (z. B. Isobuten). Für eine Quantifizierung muss der Responsefaktor des zu quantifizierenden Gases eingestellt werden.

3.5.6 IR/ FTIR-Spektroskopie

- Nutzt die Wechselwirkungen der Infrarotstrahlung mit Molekülen, vor allem Wechselwirkungen mit den Bindungen zwischen den Atomen im Molekül,

- Anregung von Schwingungen und Rotation im Molekül,
- Bei der IR-Spektroskopie wird die Transmission bzw. die Absorption betrachtet.

3.5.7 Raman-Spektroskopie

- Die Raman-Spektroskopie basiert auf dem Raman-Effekt. Es handelt sich um einen Streuungseffekt, weshalb die Emission betrachtet wird.
- Kann im Vergleich zur FTIR-Spektroskopie Inhaltsstoffe wässriger Lösungen identifizieren.

3.5.8 Ionenmobilitätsspektrometrie

- Die Ionenmobilitätsspektrometrie beruht auf der Bewegung von Ionen durch ein Driftgas. Die Ionisation erfolgt in der Regel durch eine radioaktive Quelle (β -Strahler).
- Die Identifizierung erfolgt anhand der Anzahl der entstandenen Ionen sowie der Zeit, die die Ionen durch die Driftstrecke benötigen.

3.5.9 Gaschromatographie

- Die Gaschromatographie dient der Auftrennung von einzelnen Stoffen in einem Gemisch. Sie besteht aus einer mobilen Phase und einer stationären Phase,
- Das Prinzip der Auftrennung beruht unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen stationärer und in mobiler Phase transportierten Analyten, welche sich durch die Kapillare an der stationären Phase vorbei bewegen,
- Voraussetzung: unzersetzbare Verdampfbarkeit der Analyten.

3.5.10 Massenspektrometrie

- Die Massenspektrometrie dient zur Identifizierung der durch die GC getrennten Einzelsubstanzen anhand des Masse/Ladungszahl-Verhältnisses von ionisierten Atomen und Molekülenionen bzw. deren Fragmente.
- Einheitliche Energie (70 eV) zur Zuordnung der Fragmente über unterschiedliche Bibliotheken genutzt.

Aufgabenstellung

Führen Sie die Versuche gemäß der im Anhang befindlichen Versuchsbeschreibungen durch. Es gilt unterschiedliche Gefahrstoffe einzugrenzen und zu identifizieren. Die einzelnen Nachweismethoden müssen sich nicht zwingend auf den jeweiligen Versuch beschränken, sondern können auch versuchsübergreifend, selbstständig erweitert werden.

Notieren Sie sich **alle** Beobachtungen und machen Sie auch Notizen zu Ihrer Versuchsdurchführung. Diese sollten sich im Protokoll wiederfinden. Sie dürfen gern das Praktikum mit Fotos dokumentieren und diese im Protokoll verwenden.

Ihre Beobachtungen notieren Sie ausführlich und diskutieren diese im Protokoll, ebenso wie mögliche Fehlerquellen.

Vergessen Sie nicht auf Grenzen der unterschiedlichen Methoden einzugehen und eine Fehleranalyse in Ihren Ausführungen zu berücksichtigen.

Bitte machen sie sich bereits **im Vorfeld des Praktikums**, neben der Aufgabenstellung, mit den Versuchsbeschreibungen sowie der ebenfalls im Anhang hinterlegten Bedienungsanleitung der Prüfröhrchenpumpe vertraut.

Literatur

- [1] D. Hesel, H. Kopp und U. Roller., *Zivilschutz-Forschung - Neue Folge Band 29 Erfahrungen aus Abwehrmaßnahmen bei chemischen Unfällen*. Bonn: Bundesamt für Zivilschutz, **1997**.
- [2] U. Bachmann, *Empfehlungen für die Probenahme zur Gefahrenabwehr im Bevölkerungsschutz zur Analytik von chemischen, biologischen und radioaktiven Kontaminationen*. 2. Auflage, Bonn: Bundesamt für Bevölkerungsschutz und Katastrophenhilfe, 2016.
- [3] T. Hoffmann, *Skript Analytische Chemie*. url: http://www.akhoffmann.chemie.uni-mainz.de/Dateien/Skript_WiSe2011.pdf (besucht am 08/2018).
- [4] H. Hein, W. Kunze. *Umweltanalytik mit Spektrometrie und Chromatographie - Von der Laborgestaltung bis zur Dateninterpretation*. New York: John Wiley & Sons, **2014**.
- [5] Chemglass - Life Sciences. www.chemglass.com. url: www.chemglass.com (besucht am 09/2018).
- [6] J. Struve. „Validierung und Vergleich der GC/MS Methoden der Analytischen Task Force Hamburg zur Analyse von flüchtigen organischen Substanzen“. Bachelorarbeit. HAW Hamburg, **2017**.
- [7] S. Degen, *Entwicklung eines Messverfahrens auf Thermodesorptionsbasis zur Detektion schwerflüchtiger Kohlenwasserstoffe in Spurenkonzentrationen mit Gassensoren*. Freiburg i. B., **2001**.
- [8] K. Dettmer, W. Engewald. „Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds“. In: *Analytical and bioanalytical chemistry* 373.6 (2002), S. 490–500, **2002**.
- [9] A. Wang, F. Fang und J. Pawliszyn, „Sampling and determination of volatile organic compounds with needle trap devices“. In: *Journal of Chromatography A* 1072.1 (2005), S. 127–135.
- [10] World Health Organization. *Indoor air quality: organic pollutants*. 1989.
- [11] M. H. Gey. *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik - Biosubstanzen, Trennmethode, Strukturanalytik, Applikationen*. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 2015.
- [12] D. C. Harris. *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, **2014**.
- [13] T. Seilnacht. www.seilnacht.com. url: <http://www.seilnacht.com> (besucht am 10/2018).
- [14] Analytische Taskforce CRN. *Ausbildungsunterlagen*. 2018.
- [15] Dräger Safety AG und Co. KGaA. *Dräger-Röhrchen und CMS-Handbuch*. Lübeck: Dräger Safety AG und Co. KGaA, **2018**.
- [16] P. Maurischat, *Kompodium zur Gasmestechnik*. Eigenverlag, **2015**.
- [17] R. Bergdoll, R. Rudolph. „Welcher UEG-Wert ist der Richtige? - Verwirrung durch unterschiedliche Werte für die untere Explosionsgrenze“. In: *BRANDSchutz - Deutsche Feuerwehr-Zeitung* 12 (2007), S. 865–867, **2007**.

- [18] G. Wiegleb, *Gasmesstechnik in Theorie und Praxis - Messgeräte, Sensoren, Anwendungen*. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, **2016**.
- [19] C. Schinzer, *Grundlagen der Gefahrstoff-Analytik*. Landsberg: ecomed, **1991**.
- [20] Heraeus Noblelight GmbH, *High Quality Photoionisation Detector Lamps PID*. url: https://www.heraeus.com/media/media/hng/doc_hng/products_and_solutions_1/lamps_for_optics_and_analytics_1/heraeus_pid_lamps.pdf (besucht am 10/2018).
- [21] A. Schumann, „*Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit der Ionenmobilitätsspektrometrie als Detektionsverfahren für flüchtige Thermolyseprodukte bei der Entstehung von Bränden*“. Dissertation. Gerhard-Mercator-Universität-Duisburg, **2001**.
- [22] J. Struve, Abschlussarbeit über die GC/MS Methoden der Analytischen Task Force Hamburg zur Analyse flüchtiger organischer Verbindungen (VOC), **2018**.
- [23] P. Profos, T. Peifer, *Handbuch der industriellen Messtechnik*. München: Oldenbourg Industrieverlag, **1994**.
- [24] National Institute of Standards and Technology U.S. Department of Commerce. NIST Chemistry WebBook. url: <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (besucht am 08/2018).
- [25] Bruker Daltonik GmbH, *System E2M Bedienungshandbuch*. Februar 2009. Bruker Daltonik GmbH, **2009**.
- [26] S. Kromidas, *Validierung in der Analytik* -. 2. Aufl. New York: John Wiley & Sons, **2011**.
- [27] S. Kromidas, H.-J. Kuss, *Chromatogramme richtig integrieren und bewerten - Ein Praxishandbuch für die HPLC und GC*. New York: John Wiley & Sons, **2012**.
- [28] J. Rönnfeldt u. a. *Messtechnik im Feuerwehreinsatz*. 2. Aufl. Stuttgart: Kohlhammer, **2010**.
- [29] H. Schläfer. *Das Taktikschema - Grundlagen der Einsatzführung*. 4. Aufl. Stuttgart: Kohlhammer, **1998**.
- [30] A. Graeger u. a. *Einsatz- und Abschnittsleitung - das Einsatz-Führungs-System*. 2. Aufl. Landsberg: ecomed-Storck GmbH, **2009**.
- [31] DIN 32645. *Chemische Analytik*. Düsseldorf: Beuth, **1994**.
- [32] BBK, *Die Analytische Task Force (ATF) - Information zu Leistungsspektrum und Anforderung*. Bonn: Bundesamt für Bevölkerungsschutz und Katastrophenhilfe, **2010**.
- [33] K. Fent, *Ökotoxikologie - Umweltchemie - Toxikologie - Ökologie*. 4. Aufl. Stuttgart: Thieme, **2013**.

Anhang

Versuch 1

Unbekannte Flüssigkeiten

Sie werden zu einem ABC - Einsatz mit dem Einsatzstichwort: „Ausgelaufene unbekannte Flüssigkeit“ gerufen. Vor Ort erkennen Sie mehrere nicht gekennzeichnete Behälter, aus denen eine Flüssigkeit heraustropft. Zwei voneinander unabhängige Lachen haben sich bereits gebildet.

1. Erkunden Sie **optisch** die zwei Stofflachen!

Lache (1): _____

Lache (2): _____

2. Untersuchen Sie die zwei Lachen mit Hilfe einfacher Nachweismöglichkeiten!
Welche Schlussfolgerung können Sie daraus ziehen?

Nachweismöglichkeit	Lache (1)	Lache (2)
Schlussfolgerung		

Versuch 2

Prüfröhrchen (Qualitativ)

Als Einsatzabschnittsleiter des Abschnitts „Messen“ bekommen Sie die Aufgabe, eine **Stoff-Identifikation** mit eventueller Konzentrationsmessung im Gefahrenbereich durchführen zu lassen.

Erkunden Sie den ausgetretenen Stoff und überprüfen Sie diesen auf Flüchtigkeit und pH-Wert.

Achtung: **Das pH-Papier nicht in die Flüssigkeit stecken!**

Zusatz:

Ermitteln Sie den ausgetretenen Stoff und dessen Konzentration mithilfe von Prüf-röhrchen und Pumpe in einer Höhe von ca. 2 cm! Beschreiben Sie die Vorgehensweise und werten Sie die Ergebnisse aus!

Beschreibung: _____

Auswertung: _____

Versuch 3

Organische Flüssigkeiten

Bei einem Gefahrgutunfall ist ein Lastkraftwagen, mit mehreren Intermediate Bulk Containern (IBC) beladen, verunglückt. Der CSA- Trupp meldet den Austritt einer klaren, durchsichtigen Flüssigkeit. Ein konkreter Austrittsort kann nicht lokalisiert werden, dafür folgende Kennzeichnungen:



Holen Sie Stoffinformationen ein und ermitteln Sie mit einfachen Nachweismöglichkeiten den ausgelaufenen Stoff!

Nachweismittel	Ziel	Ergebnis

Schlussfolgerung: _____

Versuch 4

Spüren und Analysieren

Bei einem Gefahrgutunfall tritt aus einem Mehrkammertank eine zurzeit unbekannte durchsichtige Flüssigkeit aus. Ordnen Sie jeder Flüssigkeit eine der UN-Nummern zu. Nutzen Sie zur Unterscheidung der Stoffe die am Arbeitsplatz zur Verfügung stehenden Hilfsmittel. Füllen Sie die Tabelle mit Ihren Erkenntnissen und Schlussfolgerungen aus!

Gefäß	pH-Papier	Öl-Testpapier	RAMAN	UN-Nr./ Stoffname
1				
2				
3				
4				

Zusatz:

Mit welchen weiteren einfachen Nachweismitteln oder –methoden könnten Sie zwischen einzelnen Stoffen unterscheiden?

Versuch 5

Feststoffuntersuchung

Bei der Entkernung eines Mehrfamilienhauses werden verschiedene Behälter mit weißen Feststoffen gefunden. Die Etiketten, die noch vorhanden sind, lassen sich nicht mehr entziffern. Nutzen Sie zur Unterscheidung der Stoffe die am Arbeitsplatz zur Verfügung stehenden Hilfsmittel. Füllen Sie die Tabelle mit Ihren Erkenntnissen und Schlussfolgerungen aus!

Gefäß	Aussehen	Flammenfärbung	FTIR	Bemerkungen
1				
2				
3				
4				
5				

Zusatz:

Mit welchen weiteren einfachen Nachweismitteln oder –methoden lassen sich einzelnen Stoffe unterscheiden?

Versuch 6

Gasuntersuchung

Ihnen steht die Probe eines Gasgemischs zur Verfügung. Nutzen Sie die am Arbeitsplatz zur Verfügung stehenden Hilfsmittel, um eine geeignete Untersuchung mittels GC-MS durchzuführen.

Gefäß	Probenahme	Menge	Identifizierte Komponenten	Bemerkungen
1				
2				

Schlussfolgerungen:

Gebrauchsanleitung Prüfröhchenpumpe

Bei den Versuchen wird die Prüfröhchenpumpe „GASTEC GV-100S“ mit Einhandadapter verwendet.

1. Bezeichnung und Funktion der Teile



Gummihalterung mit Klemm-Mutter

Spitzenabbrecher

Pumpenkopf

Pumpenschaft

Schaftboden

rote Markierungslinie

Kolben mit Markierungspunkte (100 ml, 50 ml)

Einhandadapter



ACHTUNG

- GASTEC-Prüfröhchenpumpen dürfen nur mit GASTEC-Prüfröhchen arbeiten!!!
- Der zu messende Stoff muss bekannt sein, ansonsten muss mit einem Simultantest von POLYTEC gearbeitet werden. Die Probenahme erfolgt nur im Gas-/ Dampfraum!
- Alle Prüfröhchen von GASTEC benötigen eine Hubzahl von $n=1$ Hub!!!!!!

2. Bedienung

Dichtigkeitsprüfung der Probenahmepumpe

Hinweis: Mit einer undichten Probenahmepumpe werden keine korrekten Messwerte erzielt, d. h. die gemessenen Werte können niedriger sein als die tatsächliche Konzentration.

1. Prüfen, ob die Klemm-Mutter an der Einlassöffnung fest angezogen ist.
2. Kolben vollständig einschieben (die rote Markierungslinie ist nicht sichtbar).
3. Am Einhandadapter den kleinen Stab mit dem roten Punkt herauschieben, so dass dieser herauschaut. Der Adapter ermöglicht es, ein Vakuum von 50 ml (sprich einen halben Hub) wie auch 100 ml (einen ganzen Hub) im Pumpenschaft aufrecht zu erhalten. Somit kann die Prüfröhchenpumpe mit einer Hand bedient werden und im sicheren Abstand gearbeitet werden.
4. Den Kolben mit der 100 ml-Markierung auf die rote Markierung des Schaftbodens drehen und gerade aus dem Pumpenschaft herausziehen (**geht schwer, Kolben nicht loslassen**), dabei sicherstellen, dass die Durchflussanzeige herausgesprungen ist (rastet ein, Durchflussanzeige wird farblos).
5. Ein ungeöffnetes Prüfröhrchen von Gastec in die Gummihalterung der Pumpe einsetzen.
Achtung: Nicht zu tief einschieben, die Gummidichtung hält das Röhrchen fest.
6. Nun den kleinen Stab mit dem roten Punkt am Einhandadapter eindrücken.



Kolben herausgezogen



Durchflussanzeiger farblos

Bei Dichtheit hört man kein „Zischen“. Dieses muss mindestens 1 Minute aufrecht gehalten werden. Wird danach das Prüfröhrchen herausgenommen hört man deutlich den Lufteinzug durch Zischen und der Durchflussanzeiger am Kolbenende wird weiß, die Prüfröhchenpumpe ist somit dicht.

Probenahme (vorher die Packungsbeilage lesen)

- beide Enden des geeigneten Prüfröhchens durch Drehen am Spitzenabbrecher oder Röhrenabbrecher abbrechen
- am Einhandadapter den kleinen Stab mit dem roten Punkt herauschieben, so dass dieser herauschaut
- den Kolben mit der 100 ml-Markierung auf die rote Markierung des Schaftbodens drehen und gerade aus dem Pumpenschaft herausziehen (geht schwer), dabei sicherstellen, dass die Durchflussanzeige herausgesprungen ist (farblos)
- Prüfröhchen in die Gummihalierung des Einhandadapters einsetzen, so dass der Pfeil auf dem Röhchen mit der Spitze in Richtung Pumpe zeigt
- Pumpe mit Röhchen ist fertig zur Messung eingestellt
 - Prüfröhchenende zur Messstelle führen,
 - den roten Punkt am Einhandadapter eindrücken (Pumpe am langen Arm ausgestreckt auflegen)
 - Luft wird eingezogen (Zischen ist zu hören)
 - Ende der Messung ist erreicht, wenn der Durchflussanzeiger weiß wird, erst dann darf das Röhchen aus der Gummidichtung herausgenommen werden
 - Konzentration am Prüfröhchen sofort ablesen (immer ein ungeöffnetes Prüfröhchen zur Vergleichsmessung hinzuziehen)
 - danach die Prüfröhchenpumpe 5 mal an sauberer Umgebungsluft spülen (Griff durch Drehen um $\frac{1}{4}$ Umdrehung entriegeln und langsam den Kolben in Ausgangsstellung zurück führen)

BEACHTEN:

Während der Messung muss das Prüfröhchenende immer in der gleichen Position bleiben!!!

Entsorgung

Benutzte Prüfröhchen müssen fachgerecht entsorgt werden! Man kann sie dem Händler zurücksenden oder beim Schadstoffmobil abgeben, sie dürfen nicht in den Restmüll gelangen!

Durchführung einer Flammenfärbung

Die zu untersuchende Substanz wird fein gemörkert auf ein Uhrglas gegeben und mit verdünnter Salzsäure (10%ig) vermischt.

Zur Probenaufnahme dient ein Magnesiastäbchen, welches zunächst in der Bunsenbrennerflamme ausgeglüht wird. Das Ausbrennen ist notwendig um Verunreinigungen. Von dem Stäbchen zu entfernen, die zu einer Verfälschung der Vorproben führen können. Nach dem Ausglühen wird das Stäbchen in die salzsaure Suspension der Probe getaucht und mit der anhaftenden Probe in die Brennerflamme gehalten. Natriumverbindungen erzeugen ein überstrahlendes Gelb, welches andere Elemente überdeckt. So kann zum Beispiel ein Gemisch aus NaCl und KCl das charakteristische Violett des Kaliums durch ein Cobaltglas sichtbar gemacht werden.

Bei diesem Versuch lassen sich insbesondere Alkali- und Erdalkaliverbindungen nachweisen.

Einige charakteristische Flammenfärbungen sind:

Metall	Flammenfarbe	
Natrium	Gelb	I Hauptgruppe
Kalium	Hellviolet	I Hauptgruppe
Rubidium	Rotviolet	I Hauptgruppe
Cäsium	Blauviolet	I Hauptgruppe
Kupfer	Grün	I Nebengruppe
Calcium	Ziegelrot	II Hauptgruppe
Strontium	Rot	II Hauptgruppe
Barium	Hellgrün	II Hauptgruppe
Indium	Tiefblau violett	III Hauptgruppe

Neben der Beobachteten Flammenfärbung sollten alle Beobachtungen protokolliert werden, wie z. B. Reaktionen des Feststoffs bei dem Kontakt mit der Säure; Verkohlungen am Magnesiastäbchen etc.