

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

# Laborpraktikum am IBK Heyrothsberge

Studiengang Sicherheit und Gefahrenabwehr

# Gefahrstoffnachweis

Anschrift: Biederitzer Straße 5

39175 Heyrothsberge

Ansprechpartner: Marco Trott, M.Sc.

marco.trott@sachsen-anhalt.de

039292 61-630

Stand: 10/2018

#### 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 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, Oldenbourg Industrieverlag, 1994
- Schinzer, C., Grundlagen der Gefahrstoff-Analytik, ecomed, 1997
- Schuppe, F., Möglichkeiten und Grenzen portabler RAMAN und ATR-IR-Spektrometer im Feuerwehreinsatz, Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt, 2014
- Wiegleb, G., Gasmesstechnik in Theorie und Praxis, Springer Vieweg, 2016
- Rönnfeldt, J. und König, M., Messtechnik im Feuerwehreinsatz, 2.Aufl., Kohlhammer, 2010

# Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung										
2	Prol	penahme und -vorbereitung	2							
	2.1	Probenahme von Feststoffen und Flüssigkeiten	3							
	2.2	Probenahme von Gasen	4							
	2.3	Probenvorbereitung von Flüssigkeiten	6							
	2.4	Vorproben	9							
	2.5	Zusammenfassung	11							
3	Grui	Grundlagen der Mess- und Analysetechnik								
	3.1	Prüfröhrchen	13							
	3.2	Mehrgasmessgeräte	14							
	3.3	Optische Methoden	17							
	3.4	Gaschromatographie / Massenspektrometrie	25							
	3.5	Zusammenfassung	28							
Lit	eratı	ır	32							
Ar	hang		35							
Α	Aufgabenstellung									
	A.1	Gase	36							
	A.2	Flüssigkeiten	37							
	A.3	Feststoffe	38							
	A.4	Gemische	39							
В	Vorproben									
	B.1	Flammenfärbung	40							
	B.2	pH-Wert Bestimmung	41							
	B.3	Wassernachweispaste	42							
	B.4	Öltestpapier	43							

# 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).

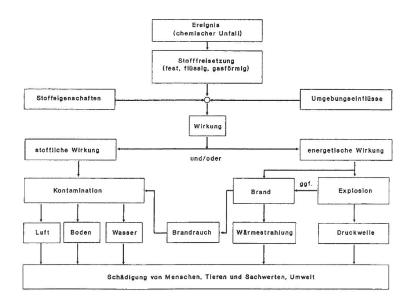


Abb. 1.1: Konsequenzen eines Chemie-Unfalls [1]

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 hier angesprochenen Themen beschränken sich auf die im Praktikum angewandten Techniken.

Die Probenahme und -vorbereitung haben einen großen Einfluss auf das Ergebnis des Analyse- bzw. Messvorgangs (Abb. 2.1).

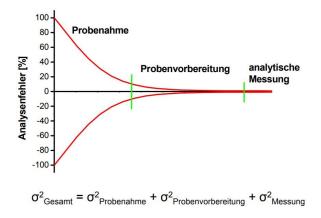


Abb. 2.1: Fehlerquellen in der Analytischen Chemie [3]

Es lässt sich feststellen, dass ein Fehler einen größeren Einfluss auf das Ergebnis hat, 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. Bei diesen 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 Deckel mit Septum 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

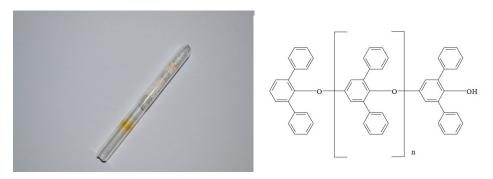
Septum im Rahmen der Headspace-Methode genutzt und mittels Needle-Trap zur Probenahme /-vorbereitung durchstochen werden.

#### 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 Adsorbermaterialien (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) - Handelsbzeichnung TENAX - bepackt sind (Abb. 2.3).



(a) TENAX-Probenahmeröhrchen [6]

(b) Strukturformel des Polymers Poly-p-2,6-Diphenylphenylenoxid [7]

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

Diese Adsorbermaterialien auf Polymerbasis nutzen sowohl unspezifische Londonund van-der-Waals-Wechselwirkungen als auch die Ausbildung von zusätzlichen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zur Adsorption (Vgl. [7]). Die Vorteile liegen sowohl in der hohen Sammelkapazitä, 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 Glasröhrchen 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 (Vgl.[7]).

# 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. Absorbermaterialien 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). Durch diesen Aufbau kann verhindert werden, 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.

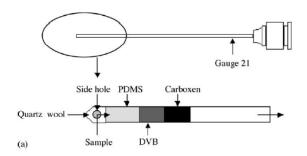


Abb. 2.4: Aufbau der Needle-Trap [8]

Adsorbent (Provider)	Туре	Particle size <sup>a</sup> (mesh)	Sampling range <sup>a</sup>	T <sub>max</sub> a (°C)	Density <sup>a</sup> (g mL <sup>-1</sup> )	Pore volumes		Elemental composition (measured) (mass %)					Spec. surface	Spec. surface	V <sub>g</sub> <sup>0</sup> H <sub>2</sub> 0 <sup>b</sup>	
						(mL g <sup>-1</sup> )		C	Н	N	S	0	CI	area <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	area measured	20°C (mL g <sup>-1</sup> )
						Micro	Total								(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	
Carbon molecular	r sieves															
Carboxen 563	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
(Supelco)																
Carboxen 564	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
(Supelco)	C2 CC	20115	02.05		0.50	0.07	0.00	00.7						105	207	257
Carboxen 569	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
(Supelco) Carboxen 1000	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
(Supelco)	CMS	00/80	C2-C3	-400	0.44	0.42	0.83	91.9	0.9	_	0.2	4.0	1.5	1200	913	418
Carboxen 1001	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
(Supelco)	CIVIS	00/80	02-03	-400	0.01	0.17	0.33	93.2	0.0		3.3	1.3	1.2	500	420	234
Carboxen 1003	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
(Supelco)	01.10	10.00	02 03	100	0.10	0.11	0.0		0.20		2	0.52	0.01	1000	1015	,,,
Carbosieve SIII	CMS	60/80	C2-C5	>400	0.61	0.38	0.39	95.7	0.8	_	_	2.0	1.1	820	835	378
(Supelco)																
Carbosphere	CMS	60/80	_	400	_	0.5	0.54	90.5	0.5	_	0.1	2.1	0.2	1000	1054	779
(Chrompack)																
Graphitized carbo	n blacks															
Carbotrap F	GCB	20/40	>C20	>400	0.66	_	0.02	99.8	0.1	_	_	_	0.1	5	7	_
(Supelco)	CCD	20140	- 020	400	0.00		0.02	22.0	0.1				0.1	-	,	
Carbotrap C	GCB	20/40	C12-C20	>400	0.72	-	0.02	99.7	0.1	_	_	-	0.2	10	9	_
(Supelco)	002	20,10	012 020	100	0.72		0.02						0.2			
Carbotrap	GCB	20/40	C5-C12	>400	0.36	-	0.58	99.9	0.1	_	_	_	_	100	95	_
(Supelco)																
Carbotrap Y	GCB	20/40	C12-C20	>400	0.42	0.003	0.12	99.6	0.2	_	-	_	0.3	25	34	_
(Supelco)																
Carbotrap X	GCB	20/40	C3-C5	>400	0.41	0.0	0.63	99.2	0.1	-	0.1	_	0.1	250	260	-
(Supelco)	7,000,000															
Carbograph 5	GCB	20/40	C3-C5	>400	_	-	_	100	_	_	-	_	_	560	230	-
(LARĀ)																
Porous organic po	olymers															
Chromosorb106	Styrene-divinyl-	60/80	Small	250	_	0.09	1.33	92.1	7.8	_	0.2	0.7	0.3	750	926	173
(Supelco)	benzene-copolymer		molecule													
Tenax TA	Poly-(2,6-diphenyl-)-	60/80	C7-C26	350	0.25	0.002	0.05	84.5	4.4	-	0.1	6.4	0.4	35	24	39
(Supelco)	p-phenylenoxide															
Miscellaneous																
Tenax GR	30% Graphit;	35/60	_	350	-	0.002	0.05	86.9	3.6	_	0.7	5.1	0.3	_	21	92
(Supelco)	70% Tenax								- 10				- /-			
Activated	Coconut	20/40	C2-C5	220	0.44	0.5	0.54	93.7	0.9	_	0.1	3	0.2	1070	1015	1454
carbon	Charcoal															
(Supelco)																

\*Manufacturer's data. \*Specific 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 von Flüssigkeiten

Im Zusammenhang mit einer Gefährdungsbewertung eines freigesetzten Stoffes sind, vor allem im Bereich von bevölkerungsreichen Gebieten und zur Begrenzung des Gefahrensbereichs, Stoffeigenschaften wie Dampfdruck bzw. Siedepunkt zu beachten. So genannte flüchtige organische Verbindungen können aufgrund ihres Dampfdruckes ( $> 0.01\,\mathrm{kPa}$ ) bereits bei thermodynamsichen

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 Methode (Dampfraumanalyse)

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. Dies führt zu einem Übergang der flüchtigen Bestandteile in die Gasphase. Zwischen Gasphase und Probenmatrix kommt es zur Einstellung eines Druckgleichgewichtes. Nun kann aus der Gasphase, z.B. mittels der oben genannten Probenahmetechniken für Gase, eine Probe gezogen werden.

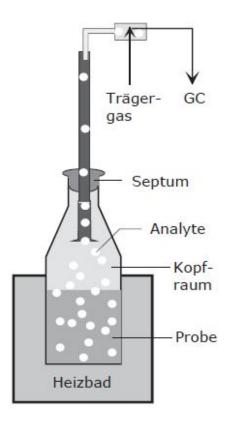


Abb. 2.6: Aufbau Headspace Methode [11]

#### 2.3.2 Purge-and-Trap Methode

Während die Headspace Methode hauptsächlich zur Überführung leichtflüchtiger Bestandsteile 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 Spülgas (das Inertgas) durch eine Fritte durch die flüssige Probe. Durch Anreicherung der VOC in den Gasblasen des Spülgases werden die leichtflüchtigen Stoffen durch eine weitere 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]).

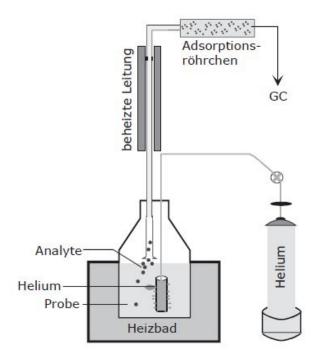


Abb. 2.7: Aufbau Purge-and-Trap Methode [11]

# 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:

- 1. Flammprobe (bei Feststoffen)
- 2. pH-Bestimmung (Indikatorpapier)
- 3. Vorprobe mittels Wassernachweispaste
- 4. Vorprobe mittels Öltestpapier

Der genaue Ablauf der Vorproben ist im Anhang B beschrieben.

#### 2.4.1 Flammprobe

Die Flammprobe (auch Flammenfärbung genannt) wird vor allem für den Nachweis von Kationen genutzt. Sie kann bei Feststoffproben einen Hinweis auf Salze (Alkalimetallsalze bzw. Erdalkalimetallsalze) 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.

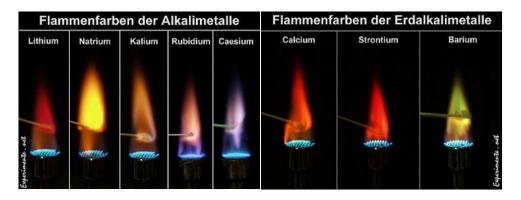


Abb. 2.8: Flammenfärbung [13]

## 2.4.2 pH-Bestimmung (Indikatorpapier)

Zur Ermittlung des sauren bzw. basischen Charakters einer Probe wird eine pH-Bestimmung mittels Indikatorpapier durchgeführt. Die Verfärbung des Indikatorpapiers (Abb. 2.9) gibt Auskunft über den beschrieben Charakter der Probe.

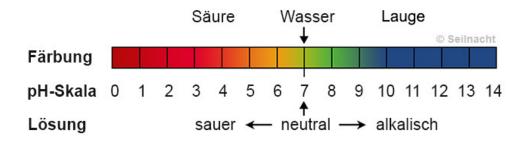


Abb. 2.9: pH-Skala [13]

#### 2.4.3 Vorprobe mittels Wassernachweispaste

Wassernachweispaste ist eine dickflüssige, 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.



Abb. 2.10: Verfärbung der Wassernachweispaste [14]

## 2.4.4 Vorprobe mittels Ölteststreifen

Ölteststreifen werden benutzt, um das Vorhandensein von Mineralölbestandteilen bzw. Ölkontaminationen nachzuweisen. Sie bestehen hauptsächlich aus Cellulose und können Öl absorbieren, was zu einer tiefblauen Verfärbung des Teststreifens führt (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]

# 2.5 Zusammenfassung

• Die Probenahme gliedert sich in:

- 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)
- Bei TENAX handelt es sich um einen Adsorber auf Polymerbasis. Diese haben den Vorteil einer hohen Sammelkapazität, vor allem für höhersiedende, unpolarer 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 bzw. C3 bis C5) abdecken.
- Zur Probenvorbereitung von flüssigen Stoffen bei der Analyse von flüchtigen organischen Stoffen kann die Headspace Methode oder die Purgeand-Trap Methode eingesetzt werden.
- Vorproben können mittels Flammenfärbung, pH-Wertbestimmung, Wassernachweispaste und Ölteststreifen durchgeführt werden.

# 3 Grundlagen der 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 dar. Sie bestehen aus einem Glasröhrchen, welches mit einem für den zu messenden Stoff spezifischen Reaktanten bepackt/ 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 erreichtt, 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  $CO_2$ -Konzentration in der Umgebungsluft zu einer entsprechenden Abnutzung eines elektrochemischen  $CO_2$ -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 (Abschnitt 3.3.3) beschrieben. Moleküle, welche symmetrisch aus gleichartigen Atomen aufgebaut sind (z. B. H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> 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 Kohlenwasserstoffne, im Konzentrationsbereich von Volumenprozent dar (vgl. [16]) Im Vergleich zur 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 (Vgl. Abschnitt 3.3.3). 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, welches ein messbares Signal erzeugt. Dadurch kann ein brennbares Gas quantifiziert werden. Da für die Verbrennung von Gasen zum Teil hohe Temperaturen benötigt werden (>600 °C) und dies ein Optimierungsproblem im Zusammenhang mit dem Explosionsschutz darstellt, werden Katalysatoren verwendet, welche die Zündtemperatur der brennbaren Gase herabsetzt. 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 Unter-

scheidung zwischen unterschiedlichen Gasarten gemacht. Jede Verbrennung, die am Widerstandsdraht stattfindet, wird gemessen und entsprechend dem genutzten Kalibriergas quantifiziert. Dies kann bei Mischungen verschiedener Gasen 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 verursachte Ex-Atmosphäre bereits 50 %-UEG erreicht.

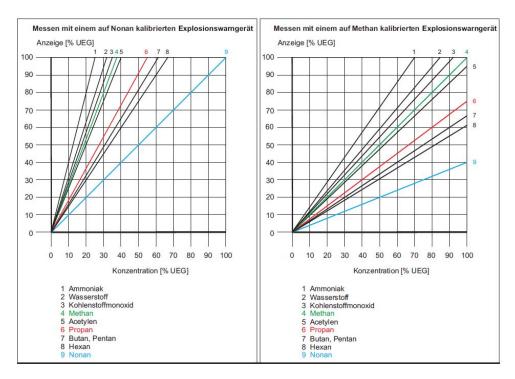


Abb. 3.2: Vergleich unterschiedlicher Kalibrierungen von Ex-Sensoren – links auf Nonan, rechts auf Methan [17]

# 3.3 Optische Methoden

Wenn ein Molekül ein Photon absorbiert, erhöht sich seine Energie. Durch diesen Vorgang kann das Molekül in einen angeregten Zustand überführt werden. Emittiert das Molekül aus diesem Zustand nun ein Photon, gelangt es wieder in den energetischen Grundzustand. Die Reaktion der Moleküle ist abhängig von der Energie des auftreffenden Photons. So erzeugt infrarote Strahlung beispielsweise eine Schwingung im Molekül, während UV-Strahlung durch einen höheren Energiebetrag die Elektronen des Moleküls anregen kann (Abb. 3.3).

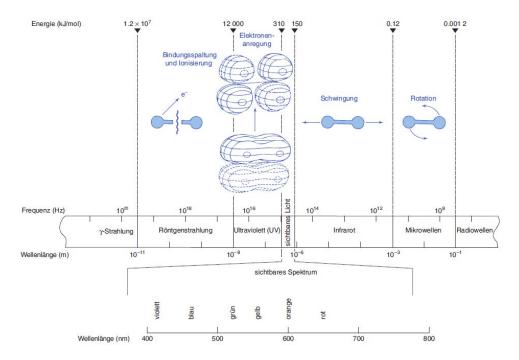


Abb. 3.3: Molekülvorgängen in Abhängigkeit des elektromagnetischen Spektrums [12]

Diese Vorgänge im bzw. am Molekül können für unterschiedliche Mess- und Analysetechniken genutzt werden.

## 3.3.1 Photoionisationsdetektor (PID)

Photoionisationsdetektoren 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, wie bereits dargestellt, 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 (für Weiteres vergleiche [18], [19], [16]). Zur Bestrahlung der Moleküle mit UV-Licht werden Gasentladungslampen genutzt. Diese besitzen, in Abhängigkeit des verwendteen Gases, unterschiedliche Energien (vgl. Tab. 3.1).

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

Gas	Energie	Wellenlänge					
Xenon	$8,4 \ / \ 9,6 \ \mathrm{eV}$	$147~/~129~\mathrm{nm}$					
Krypton	$10/\ 10,\!6\ \mathrm{eV}$	$124/\ 117\ \mathrm{nm}$					
Argon	11,6/ $11,8$ eV	105/ $107$ nm					

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).

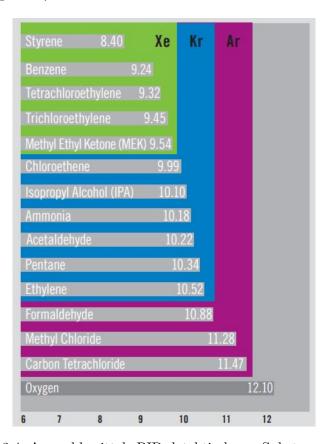


Abb. 3.4: Auswahl mittels PID detektierbarer Substanzen [20]

Mit diesen Informationen ist das PID primär ein qualitatives Messgeräte, 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 Faktor eingeführt werden. Dieser Korrekturfaktor wird wie folgt ermittelt:

$$Korrekturfaktor = \frac{\text{tas\"{a}chliche Messgaskonzentration}}{\text{Anzeige Kaliebriergas}}$$
(3.1)

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

#### 3.3.2 Ionenmobilitätsspektrometer

Das Ionenmobilitätsspektrometer (IMS) beruht, ähnlich wie das PID, auf der Grundlage der Erfassung der Anzahl der Ionen über einen Messstrom. Im IMS wird i.d.R. radioaktives  $^{63}$ Ni ( $\beta$ -Strahler) als Ionisationsquelle genutzt. Das Detektionsprinzip berut 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  $\beta$ -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 wodurch sie zur Analyse genutzt werden. Am Ende der Driftkammer befindet sich ein Detektor, der aus den zu untershiedlichen Zeiten auftreffenden Ionen ein elektrisches Messsignal erzeugt. (Vgl. [18]). Das IMS wird mittlerweile vorrangig im Bereich der Spreng- und Kampfstoffanalytik eingesetzt.

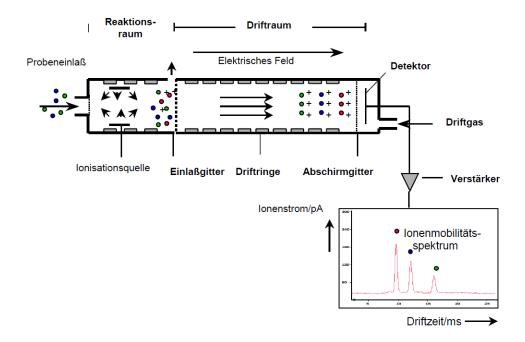


Abb. 3.5: Prinzipieller Aufbau eines IMS [21]

#### 3.3.3 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 bzw. durch die entsprechenden Photonen zu Schwingungs- und Rotationszuständen im/ am Molekül. Diese Schwingungen der Molekülgruppen kann man sich mit einem zwei Kugel Modell aus der klassischen Mechanik einfacher vorstellen. Dazu nehme man an, dass zwei Kugeln mit einer entsprechenden Masse mittels einer Feder mit dazugehöriger Federkonstanten verbunden sind. Die verbundenen Kugeln können durch einen entsprechenden Krafteintrag (Energie) in einen Schwingungszustand gebracht werden (Abb. 3.6). Dieser repräsentiert den eingebrachten Energiebetrag im Zusammenhang mit der Federkonstanten. Überträgt man dieses Modell nun auf ein Molekül, kann die Federkonstante als Bindungsenergie angesehen werden. Der Energiebeitrag ist nun durch die

Photonen repräsentiert, welcher unterschiedliche Gruppen des Moleküls in Abhängigkeit der Masse und Bindungsstärke in verschiedene Schwingungs- oder Rotationszustände bringt.

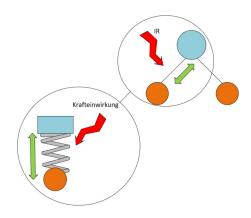


Abb. 3.6: Federschwingung und Molekülschwingung [22]

Das Modell der mittels Feder verbundenen Kugel stellt das klassische Modell zu Erklärung der Schwingungs- und Rotationszustände dar. Zur Vertiefung bzw. Erweiterung dieses Modells können die angegebenen Literaturquellen (z. B. [23]) genutzt werden.

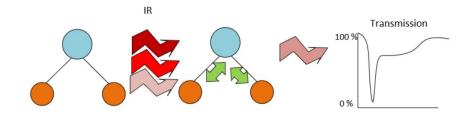
Die IR-Spektrometrie beruht darauf, dass bestimmte Molekülbindungen (z. B. funktionelle Gruppen oder Einfach-/Doppelbindungen) bei für sie charakteristischen Energieniveaus in die o.g. Schwingungs- und Rotationszustände gebracht werden. Diese Energieniveaus sind abhängig von der Wellenlänge (Frequenz) des eingestrahlten IR-Lichtes (Abb. 3.3). Das eingestrahlte IR-Licht wird beim Durchdringen der Probe (Transmission) in den für die Probe charakteristischen Absorptionsbanden abgeschwächt, was als Detektionsprinzip der IR-Spektrometrie genutzt wird. Es wird also die Transmission bzw. Absorption betrachtet (Abb. 3.7).

Die Ramanspektropskopie 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 bzw. der größte Teil der Energie des Photons durchdringt die Probe (Transmission) bzw. wird reflektiert. Ein geringer Teil wird ohne Änderung der Energie (elastisch) gestreut (gleiche Wellenlänge wie das eintreffende Licht). Diesen Effekt nennt man Rayleigh-Streuung und er betrifft einen Anteil von ca.  $10^{-4}$  bzw.  $10^{-3}$  des

eingestrahlten Lichtes. Bei der dritten Möglichkeit findet ebenfalls eine Streuung statt, in diesem Fall findet allerdings eine Energieübertragung zwischen Molekül und Photon statt (inelastische Streuung). Für diese Energieübertragung bestehen zwei Möglichkeiten:

- das gestreute Photon nimmt Energie (Schwingungsenergie) vom Molekül auf (Anti-Stokes-Streuung), oder
- das gestreute Photon gibt Energie an die Probe ab (Stokes-Streuung).

In beiden Fällen unterscheidet sich die Wellenlänge des gestreuten Lichts von der eintreffenden. Bei der Ramanspektroskopie wird also das gestreute Licht eines Moleküls gemessen, es wird die Emission (der Streuung) betrachtet (Abb. 3.7).



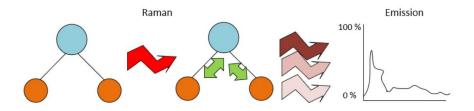


Abb. 3.7: Schematische Darstellung IR- und Raman-Mechanismus [22]

Damit eine Schwingung im Infrarot-Spektrum 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. Somit lässt sich ableiten, dass Schwingungen polarer Gruppen im allgemeinen besser im IR-Spektrum und die unpolarer 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.

#### 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. 3.8 und Abb. 3.9). Bei Abb. 3.8 handelt es sich um das IR-Spektrum von Nonan im Wellenlängenbereich 2,5 µm bis  $10\,\mu\text{m}$ . Bei Abb. 3.9 um das IR-Spektrum von Acetylen im gleichen Wellenlängenbereich. Wie bereits in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, sind die IR-Sensoren in Gaswarntechnik bauartbedingt (vor allem in Hinblick auf die Größe der Sensoren) auf einen festen Wellenlängenbereich begrenzt - ca. 3,4 µm. Nun ist auch aus Abb. 3.9 ersichtlich, weshalb Acetylen mit IR-Sensoren in Gaswarngeräten nicht detektiert werden kann - im entsprechenden Bereich von 3,4 µm befinden sich keine Absorptionsbande.

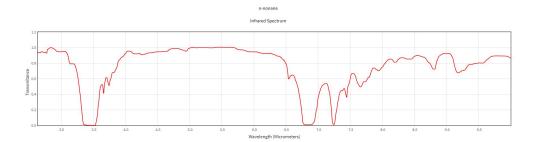


Abb. 3.8: IR-Spektrum von Nonan [24]

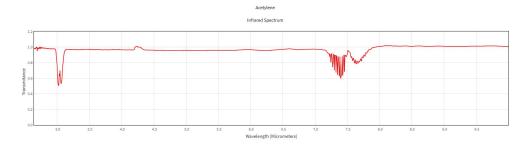


Abb. 3.9: IR-Spektrum von Acetylen [24]

Es ist allerdings deutlich sichtbar, dass die Absorption noch in mehr 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 verschiedener Laufzeiten, aufgetrennt und als Einzelsubstanzen in der nachgeschalteten Massenspektrometrie (MS) detektiert bzw. identifiziert.

#### 3.4.1 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie dient primär der Auftrennung von einzelnen Stoffen in einem Gemisch. Sie besteht hauptsächlich aus einer mobilen Phase, welche durch ein Trägergas dargestellt wird, und einer stationären Phase (Adsorptionsmaterial), welche an der Innenwand (Wandbelegung) einer Kapillarsäule angebracht ist. Als Wandbelegung können bei Kapillarsäulen flüssige stationäre Phasen, flüssige stationäre Phasen mit einem festen Trägermaterial oder feste stationäre Phasen eingesetzt werden (Vgl. [12]). Das Prinzip der Auftrennung beruht auf den verschiedenen Wechselwirkungen zwischen der stationären Phase und den in der mobilen Phase transportierten Analyten, welche sich durch die Kapillare an der stationären Phase vorbei bewegen (Abb. 3.10). So befindet sich beispielsweise ein Analyt A, welcher stärker mit der stationären Phase wechselwirkt bzw. an dieser bindet, für kürzere Zeit in der mobilen Phase, wodurch dieser eine längere Zeitdauer benötigt, um die Säule zu durchqueren als ein Analyt B, welcher kaum mit der stationären Phase wechselwirkt (Vgl. [12]).

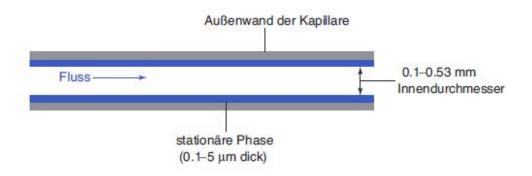


Abb. 3.10: Schematische Darstellung einer Kapillarsäule [12]

Zusätzlich erfolgt die Auftrennung anhand der Siedepunkte der Einzelsubstanzen, welche durch eine vom GC gefahrene Temperaturrampe zu verschiedenen Zeiten in die mobile Phase übergehen und dadurch besser aufgetrennt werden. Temperaturprogramme, bei denen die Temperatur während der Analyse erhöht wird, haben im Vergleich zu konstanten Temperaturen den Vorteil, dass diese eine deutlich bessere Auftrennung erreichen. 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]). Das eingesetzte Geräte (E<sup>2</sup>M 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 E<sup>2</sup>M nutzbare Trennsäulen

Bezeichnung	Material der stationären Phase	Anwendungsbereich
DB 1	100% Dimethylpolysiloxan	VVOC und VOC
HT 5	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 E<sup>2</sup>M mittels Elektronenstoßionisation bei 70 eV (Vgl. [25]). Dazu wird mittels Glühdraht ein Elektron (e<sup>-</sup>) emittiert, welches mit den gasförmigen Molekülen (M) des Analyten zusammenstößt und diese ionisiert.

$$M + e^- \longrightarrow M^+ + e^- + e^-$$

Außerdem kommt es dabei zur sogenannten Fragmentierung des Moleküls. Das Molekül bricht aufgrund der eingebrachten Energie in verschiedene Fragmente. Durch eine auf 70 eV standardisierte Bibliothek der Fragmente, kann die Gesamtheit der Fragment wieder dem entsprechenden Molekül zugeordnet werden. Zwischen Ionisationsquelle und Detektor werden die Ionen nach dem Verhältnis von Masse und Ladungszahl getrennt. Dies geschieht beim E<sup>2</sup>M durch einen hyperbolischen Quadrupol, welcher aus vier parallel angeordneten Metallstäben besteht (siehe Abb. 3.11), an welchen sowohl konstante Gleichspannung als auch Hochfrequenzwechselspannung anliegt. Durch Veränderung der Spannung werden die Elektronen 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]).

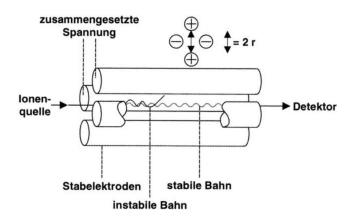


Abb. 3.11: Schema Quadrupol Massenspektrometer [4]

Die Signale am Detektor (Molekülfragmente) können, wie oben beschrieben, über eine Bibliothek den entsprechenden Molekülen zugeordnet werden, wodurch eine qualitative Analyse gegeben ist. Eine quantitative Aussage ist über die Integrale der Peakflächen der Gaschromatographie möglich. Dies benötigt aber für die einzelnen Peaks entsprechende Referenzpeaks. Diese haben unterschiedliche Anforderungen (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]), weshalb in der Feldanalytik eine genaue Quantifizierung derzeit einen erheblichen, kaum darstellbaren Aufwand benötigt.

# 3.5 Zusammenfassung

## 3.5.1 Prüfröhrchen

- Prüfröhrchen basieren auf einer chemischen Reaktion zwischen Bepackungsmaterial und dem Analyten. Diese führt in der Regel zu einer Farbveränderung des Bepackungsmaterials (Reaktanten).
- Bei Prüfröhrchen ist auf die entsprechende Querempfindlichkeit zu achten.

#### 3.5.2 Elektrochemischer Sensor

- Elektrochemische Sensoren basieren auf Redox-Reaktionen.
- Sie sind für viele unterschiedliche Gase vorhanden.
- Da es sich um eine chemische Reaktion zwischen Analyt und Sensor handelt, findet diese i.d.R. sofort bei Vorhandensein des Analyten am Sensor statt. Dauerhaft vorhandene Analyten nutzen somit den Sensor entsprechend schnell ab.
- Messungen sind im ppm-Bereich möglich.
- Sensoen sind abhängig von Umgebungseinflüssen.

#### 3.5.3 Infrarot Sensoren

- IR-Sensoren basieren auf der Grundlage, dass bestimmte Moleküle elektromagnetische Wellen im IR Bereich absorbieren können und dadurch in einen Schwingungs- und Rotationszustand überführt werden.
- Symmetrisch aus gleichartigen Atomen aufgebaut Moleküle (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>,O<sub>2</sub>, 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

- Wärmetönungssensoren bestehen hauptsächlich aus einem temperaturabhängigen Widerstandsdraht. Die Verbrennung von Gasen an diesem führt zu einer Widerstandsänderung, was als Messignal detektiert wird.
- Die Verbrennung ist abhängig von den Umgebungsbedingungen (z. B. Umgebungssauerstoffkonzentration).

#### 3.5.5 Photoionisationsdetektor

- 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 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 Infrarot-Strahlung mit Molekülen, vor allem Wechselwirkungen mit den Bindungen zwischen Atomen im Molekül.
- Bei der IR-Spektroskopie wird die Transmission bzw. die Absorption betrachtet.

#### 3.5.7 RAMAN-Spektroskopie

- Die RAMAN-Spektroskopie basiert auf dem sogenannten 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.
- Die Identifizierung erfolgt anhand der Anzahl der entstandenen Ionen sowie der Zeit der Ionen durch die Driftstrecke.

#### 3.5.9 Gaschromatographie

- Die Gaschromatographie dient primär der Auftrennung von einzelnen Stoffen in einem Gemisch. Sie besteht hauptsächlich aus einer mobilen Phase und einer stationären Phase.
- Das Prinzip der Auftrennung beruht auf den verschiedenen Wechselwirkungen zwischen der stationären Phase und den in der mobilen 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 Atomen und Molekülen bzw. Fragmenten.
- $\bullet\,$  Es wird eine einheitliche Energie (70 eV ) zur Zuordnung der Fragmente über unterschiedliche Bibliotheken genutzt.
- Die Trennung der Fragmente erfolgt nach dem Verhältnis Masse zu Ladung (m/z) durch elektrische Felder.
- Die Auswertung erfolgt über Bruchstückmuster (Fragmente).

# 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] Udo 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] Thorsten Hoffmann. Skript Analytische Chemie. URL: http://www.ak-hoffmann.chemie.uni-mainz.de/Dateien/Skript\_WiSe2011.pdf (besucht am 08/2018).
- [4] H. Hein und 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] Jan Struve. "Validierung und Vergleich der GC/MS Methoden der Analytischen Task Force Hamburg zur Analyse von flüchtigen organischen Substanzen". Bachelorarbeit. HAW Hamburg, 2017.
- [7] Stefan Degen. Entwicklung eines Messverfahrens auf Thermodesorptionsbasis zur Detektion schwerflüchtiger Kohlenwasserstoffe in Spurenkonzentrationen mit Gassensoren. Freiburg i. B., 2001.
- [8] K. Dettmer und 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.
- [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] Manfred H. Gey. Instrumentelle Analytik und Bioanalytik Biosubstanzen, Trennmethoden, Strukturanalytik, Applikationen. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 2015.
- [12] Daniel C. Harris. Lehrbuch der Quantitativen Analyse. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 2014.
- [13] Thomas 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] Peter Maurischat. Kompendium zur Gasmesstechnik. Eigenverlag, 2015.
- [17] R. Bergdoll und 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.
- [18] Gerhard Wiegleb. Gasmesstechnik in Theorie und Praxis Messgeräte, Sensoren, Anwendungen. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 2016.
- [19] Carsten 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.
- [21] Achim Schumann. "Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit der Ionenmobilitätsspektrometrie als Detektionsverfahren für flüchtige Thermolyseprodukte bei der Entstehung von Bränden". Dissertation. Gerhard-Mercator-Universität-Duisburg, 2001.
- [22] Jan Struve. 2018.
- [23] P. Profos und T. Peifer. *Handbuch der industriellen Messtechnik*. München: Oldenbourg Industrieverlag, 1994.

- [24] National Institue of Standards und Technology U.S. Department of Commerce. *NIST Chemistry WebBook*. URL: https://webbook.nist.gov/chemistry/(besucht am).
- [25] Bruker Daltonik GmbH.  $System~E^2M~Bedienungshandbuch$ . Februar 2009. Bruker Daltoniks GmbH, 2009.
- [26] Stavros Kromidas. Validierung in der Analytik -. 2. Aufl. New York: John Wiley & Sons, 2011.
- [27] S. Kromidas und 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] Heinrich 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. 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] Karl Fent. Ökotoxikologie Umweltchemie Toxikologie Ökologie. 4. Aufl. Stuttgart: Thieme, 2013.

# Anhang

# A Aufgabenstellung

Lesen Sie vor Bearbeitung der Aufgaben die jeweiligen Aufgabenstellungen komplett durch. Bei Fragen oder Unklarheiten können Sie sich gerne an die Praktikumsbetreuung wenden.

#### A.1 Gase

Führen Sie mit der vorliegenden Probe eine qualitative und quantitative Analyse durch. Gehen Sie dabei folgendermaßen vor:

- 1. Überlegen Sie welches Equipment, welche Geräte und welche Informationen Sie für den entsprechenden Analysegang (qualitative und quantitative Analyse) der Probe benötigen.
- 2. Machen Sie sich anhand der bereitgelegten Kurzanleitungen und -beschreibungen mit Handhabung und Umgang der Messgeräte vertraut.
- 3. Führen Sie zuerst die qualitative Analyse durch. Dokumentieren Sie Ihre Durchführungsschritte, Beobachtungen und Ergebnisse.
- 4. Nutzen Sie die Informationen aus der qualitativen Analyse und führen Sie anschließend die quantitative Analyse durch. Dokumentieren Sie Ihre Durchführungsschritte, Beobachtungen und Ergebnisse.

**Nachbereitung** Fertigen Sie anhand Ihrer Dokumentationen ein entsprechendes Versuchsprotokoll an, aus dem Ihr Vorgehen bei der Analyse nachvollzogen werden kann.

Hinweis: Die quantitative Analyse wird in diesem Fall nicht mittels GC/MS durchgeführt. Dies ist zwar möglich, würde aber den inhaltlichen Rahmen dieses Praktikums überschreiten. Das bedeutet für Sie, dass zur Quantifizierung ein zusätzliches Messverfahren genutzt werden muss.

# A.2 Flüssigkeiten

Führen Sie mit den vorliegenden Proben eine Vorprobe (hier: pH-Papier, Wassernachweispaste und Ölteststreifen) und eine qualitative Analyse durch. Gehen Sie dabei folgendermaßen vor:

- 1. Überlegen Sie welches Equipment und welche Geräte Sie für den entsprechenden Analysegang einer Flüssigkeit benötigen.
- 2. Machen Sie sich anhand der bereitgelegten Kurzanleitungen und -beschreibungen mit Handhabung und Umgang der Messgeräte vertraut.
- 3. Bereiten Sie Ihre Probe für Vorprobe und Analyse vor. Denken Sie hierbei auch an die benötigten Probemengen für die einzelnen Schritte.
- 4. Führen Sie die Vorprobe durch. Dokumentieren Sie Ihre Durchführungsschritte, Beobachtungen und Ergebnisse.
- 5. Führen Sie mittels der ausgewählten Gerätetechnik einen Analysevorgang durch. Dokumentieren Sie Ihre Durchführungsschritte, Beobachtungen und Ergebnisse.

**Nachbereitung** Fertigen Sie anhand Ihrer Dokumentationen ein Versuchsprotokoll an, aus dem Ihr Vorgehen bei der Analyse nachvollzogen werden kann.

#### A.3 Feststoffe

Führen Sie mit den vorliegenden Proben eine Vorprobe (hier: Flammprobe) und eine qualitative Analyse durch. Gehen Sie dabei folgendermaßen vor:

- 1. Überlegen Sie welches Equipment und welche Geräte Sie für den entsprechenden Analysegang eines Feststoffes benötigen.
- Machen Sie sich anhand der bereitgelegten Kurzanleitungen und -beschreibungen mit Handhabung und Umgang der Messgeräte vertraut.
- 3. Bereiten Sie Ihre Probe für Vorprobe und Analyse vor. Denken Sie hierbei auch an die benötigte Probemenge für die einzelnen Schritte.
- 4. Führen Sie eine Flammprobe durch. Dokumentieren Sie Ihre Durchführungsschritte, Beobachtungen und Ergebnisse.
- 5. Führen Sie mittels der ausgewählten Gerätetechnik einen Analysevorgang durch. Dokumentieren Sie Ihre Durchführungsschritte, Beobachtungen und Ergebnisse.

**Nachbereitung** Fertigen Sie anhand Ihrer Dokumentationen ein Versuchsprotokoll an, aus dem Ihr Vorgehen bei der Analyse nachvollzogen werden kann. Führen Sie zusätzlich eine schriftliche Betrachtung folgenden Punkten durch:

- 1. Zusammenhang aus den Erkenntnissen der Vorprobe und den Analyseergebnissen
- Zusammenhang zwischen der angewandten Messtechnik und welche Stoffe identifiziert bzw. nicht identifiziert werden konnten.

Hinweis: Sollten Sie bei bestimmten Proben trotz richtigen Vorgehens keine Ergebnisse erhalten, stellt dies auch ein Ergebnis dar. Dokumentieren Sie dies. Sie erhalten zum Abschluss des Praktikumstages eine Übersicht der einzelnen Stoffe um die Nachbereitungen durchzuführen.

#### A.4 Gemische

Führen Sie mit den vorliegenden Proben eine Vorprobe (hier: pH-Papier, Wassernachweispaste und Ölteststreifen) und eine qualitative Analyse durch. Gehen Sie dabei folgendermaßen vor:

- Überlegen Sie welches Equipment und welche Geräte Sie für den entsprechenden Analysegang der Probe benötigen.
- Machen Sie sich anhand der bereitgelegten Kurzanleitungen und -beschreibungen mit Handhabung und Umgang der Messgeräte vertraut.
- Bereiten Sie Ihre Probe für Vorprobe und Analyse vor. Denken Sie hierbei auch an die benötigte Probemenge für die einzelnen Schritte.
- Führen Sie die Vorprobe durch. Dokumentieren Sie Ihre Durchführungsschritte, Beobachtungen und Ergebnisse.
- Führen Sie mittels der ausgewählten Gerätetechnik einen Analysevorgang durch. Dokumentieren Sie Ihre Durchführungsschritte, Beobachtungen und Ergebnisse.

**Nachbereitung** Fertigen Sie anhand Ihrer Dokumentationen ein Versuchsprotokoll an, aus dem Ihr Vorgehen bei der Analyse nachvollzogen werden kann. Führen Sie zusätzlich eine Recherche und schriftliche Betrachtung zu folgenden Fragestellungen durch:

- 1. Wie könnte in diesem Fall eine Quantifizierung stattfinden?
- 2. Was unterscheidet die Quantifizierung hier und die Quantifizierung aus Ausgabe 1 (Welche Vereinfachung ist in Aufgabe 1 gegeben)?

# **B** Vorproben

# B.1 Flammenfärbung

Charakterisierung der Probe / Flammenfärbung einer unbekannten Probe

#### **B.1.1** Materialien

- Magnesiastäbchen
- Bunsenbrenner
- ggf. Spatel
- Probe (Feststoff)
- Uhrglas

## B.1.2 Durchführung

- 1. Bereitstellung aller Materialien
- 2. wenig Probesubstanz auf Uhrglas geben
- 3. Magnesia-Stäbchen mittels Brennerflamme (nicht-leuchtend) ausglühen
- 4. geringe Probenmenge auf Magnesia-Stäbchen geben
- 5. Magnesia-Stäbchen mit Probe in Bunsenbrennerflamme halten

#### **B.1.3** Hinweis

Zur besseren Sichtbarkeit des Effektes ggf. Licht im Raum abdunkeln.

# **B.2 pH-Wert Bestimmung**

Probencharakterisierung mit Hilfe der pH-Wert-Bestimmung

#### **B.2.1** Materialien

- Uhrglas
- Einwegpipette
- ggf. Spatel/ Zange o.ä.
- pH-Papier
- destilliertes Wasser
- Probe

## **B.2.2 Durchführung**

- 1. Bereitstellung aller Materialien
- 2. wenig Probensubstanz auf Uhrglas geben
- 3. pH-Papier mittels destilliertem Wasser anfeuchten
- 4. angefeuchtetes pH-Papier mit Probe in Kontakt bringen
- 5. pH-Wert Bestimmung und Dokumentation

#### **B.2.3** Hinweis

Oxidierende Säuren werden nicht sicher angezeigt. Halogenierte Lösungsmittel können den Indikator auswaschen.

# **B.3** Wassernachweispaste

Probencharakterisierung - Überprüfung auf Anwesenheit von Wasser

#### **B.3.1** Materialien

- Uhrglas
- Einwegpipette
- Spatel
- Wassernachweispaste
- Probe

# B.3.2 Durchführung

- 1. Bereitstellung aller Materialien
- 2. wenig Probensubstanz in Uhrglas geben
- 3. geringe Menge Wassernachweispaste mittels Spatel mit Probe in Kontakt bringen

## **B.3.3** Hinweis

Violett-Färbung weist auf die Anwesenheit von Wasser in der Probe hin.

# **B.4** Öltestpapier

Probencharakterisierung - Überprüfung auf Anwesenheit von Mineralölbestandteilen

#### **B.4.1** Materialien

- Uhrglas
- Einwegpipette, Spatel
- ggf. Zange
- Öltestpapier
- Probe

## **B.4.2 Durchführung**

- 1. Bereitstellung aller Materialien
- 2. Sehr wenig Probensubstanz auf ein Uhrgals geben
- 3. Probensubstanz mit Öl-Test Papier in Kontakt bringen
- 4. Auf mögliche Reaktion achten

#### **B.4.3** Hinweis

Blaue Verfärbung/ bzw. Absorption der Flüssigkeit durch das Öltestpapier mit anschließender dunkelblauer Verfärbung weist auf Anwesenheit von Mineralölbestandteile in der Probe hin.