

Möglichkeiten und Grenzen portabler RAMAN- und ATR-IR-Spektrometer im Feuerwehreinsatz

Ermittlung der Einsatzgrenzen portabler FT-RAMAN-
und ATR-FTIR-Spektrometer zur Identifizierung von
C-Gefahrstoffen im Feuerwehreinsatz

Frank Schuppe

INSTITUTS-BERICHT NR. 472

Möglichkeiten und Grenzen portabler RAMAN- und ATR-IR-Spektrometer im Feuerwehreinsatz

Ermittlung der Einsatzgrenzen portabler FT-RAMAN-
und ATR-FTIR-Spektrometer zur Identifizierung von
C-Gefahrstoffen im Feuerwehreinsatz

B E R I C H T

Im Auftrag
des Landes Sachsen-Anhalt

Themenleiter: Prof. Elke Jahn

Bearbeiter: Dipl.-Chem. Frank Schuppe

Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt
Heyrothsberge
Juni 2014

BERICHTS-KENNBLETT

1. BERICHTSNUMMER	472
2. TITEL DES BERICHTES (KURZ)	Ermittlung der Einsatzgrenzen portabler FT-RAMAN- und ATR-FTIR-Spektrometer bei der Identifizierung von C-Gefahrstoffen im Feuerwehreinsatz
3. AUTOR(EN)	4. DURCHFÜHRENDE INSTITUTION (NAME/ANSCHRIFT) Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt Biederitzer Straße 5 D-39175 Heyrothsberge Direktor: Dr. Horst Starke
Dipl.-Chem. Frank Schuppe	
5. FÖRDERNDE INSTITUTION/AUFTRAGGEBER	Innenministerium des Landes Sachsen-Anhalt
6. ABSCHLUßDATUM	7. FÖRDER-/ AUFTRAGS-NR.
20.06.12.2014 (<i>ergänzt</i>)	-
8. SEITENZAHL	9. ABBILDUNGEN
83	36
10. TABELLEN/DIAGRAMME	11. LITERATURANGABEN
24	23
12. KURZFASSUNG	
<p>Neue für die Gefahrenabwehr konzipierte FT-Raman- sowie ATR-FTIR-Spektrometer ermöglichen den Feuerwehren Einsätze mit unbekannten Gefahrstoffen durch Vor-Ort-Analytik des freigesetzten Stoffes besser zu begegnen. Die frühzeitige Identifizierung ermöglicht ein zielgenaueres Handeln und bewirkt einen erheblichen Sicherheitsgewinn. Die Identifizierung bildet zugleich die Basis quantitativer Messungen mit Prüfröhrchen, elektrochemischen Zellen (EC) sowie unspezifischer, kontinuierlicher Detektoren, wie Photoionisationsdetektoren (PID). Beide Spektrometer sind daher als das dringend benötigte Bindeglied in der messtechnischen Ausstattung der Feuerwehren zu betrachten.</p> <p>Die portablen Systeme sind sowohl für die Arbeit im Gefahrenbereich als auch - mit Probenahme - außerhalb geeignet. Aggregatzustandsseitig decken sie feste, flüssige und pastöse Stoffe ab. Gleichwohl haben sie Einsatzgrenzen, stoffliche wie praktische. So sind sie auf Stoffe mit Atombindungen beschränkt. Grenzen setzt auch die fehlende Gemischtrennung. Dennoch unterstützen sie den Stoffnachweis noch bei einfachen Gemischen und tollerieren Verunreinigungen. Raman-Spektrometer haben den Vorteil Wasser praktisch nicht zu sehen, so dass der Stoffnachweis in Wasser besser gelingt. Ein weiterer Unterschied zu IR-Spektrometern ist ihre Messmöglichkeit durch viele Verpackungen aus Glas und Kunststoffen. Bei manchen Stoffen kann allerdings Fluoreszenz als Konkurrenz-Effekt das Raman-Spektrum überdecken und die Identifizierung erschweren bzw. verhindern. Ähnlich wirkt Fremdlicht. Bei dunklen und thermolabilen Stoffen setzen Zersetzung bzw. Entzündung aufgrund der Absorption infraroten Lichtes Grenzen. Dennoch überwiegen die Vorteile. Andererseits ist der Einsatzbereich beider Systeme sehr ähnlich. Nur wenige sehr kleine Moleküle sind lediglich einem Verfahren zugänglich. Man könnte sich daher theoretisch auf ein System beschränken. Beiden Spektroskopie-Verfahren ergänzen sich allerdings stoffabhängig und anwendungsseitig – und ein Doppelnachweis erhöht die Identifizierungssicherheit beträchtlich.</p> <p>Die Systeme sind robust und einfach zu bedienen. Feststellung der stofflichen Identität dauert bei reinen Stoffen meist nur etwa 1-2 Minuten. Lösungen, Gemische, gefärbte Stoffe sowie dunkle und verunreinigte Stoffe erfordern mehr Zeit - bei sinkender Ergebnissicherheit.</p>	
13. SCHLAGWÖRTER	Gefahrstoff, Nachweis, Messen, Identifizieren, taktische Grundsätze, Einsatzgrundsätze, Gefahrenabwehr, ABC-Schutz
14. VERÖFFENTLICHUNGSDATUM	Dezember 2013, <i>ergänzt Juni 2014</i>

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	V
Abstract	VI
Abkürzungsverzeichnis	VII
Symbolverzeichnis	VIII
1 Spektroskopische Grundlagen	1
1.1 Rotations-Schwingungs-Spektroskopie	1
1.2 Messtechnische Grundlagen	10
1.3 ATR-FTIR- Spektrometer	14
1.4 Raman-Spektroskopie	15
1.5 Anwendungscharakteristik	21
2 Experimenteller Teil	28
2.1 Versuchsdurchführung	28
2.2 Nachweis organischer Reinstoffe	31
2.3 Nachweis anorganischer Salze und Feststoffe	36
2.4 Nachweis Weißer Pulver	38
2.5 Nachweis von Einzelstoffen in Gemischen organischer Stoffe	41
2.6 Nachweis von Stoffen in wässriger Lösung	47
2.6.1 Nachweis organischer Stoffe in wässriger Lösung	47
2.6.2 Nachweis technischer wässriger Lösungen	49
2.6.3 Nachweis organischer Säuren in wässriger Lösung	50
2.6.4 Nachweis anorganischer Säuren in wässriger Lösung	50
2.7 Sonstiges	53
2.8 Zusammenfassung	58
Fazit	61
Literatur	63
Anhangverzeichnis	64
Anhänge	65

Zusammenfassung

Neue für die Gefahrenabwehr konzipierte portable FT-RAMAN- und ATR-FTIR-Spektrometer ermöglichen den Feuerwehren Einsätze mit unbekannten Gefahrstoffen effizienter und sicherer zu bewältigen. Die Vorhaltung dieser Messtechnik durch Einsatzkräfte erlaubt eine sehr frühzeitige Feststellung der stofflichen Identität freigesetzter Chemikalien. Unter Nutzung von Gefahrstoffdatenbanken sind somit zielgenauere Abwehrhandlungen möglich. Die Effizienz der Maßnahmen zur Gefahrenabwehr steigt. Zusätzlich ergibt sich ein Sicherheitsgewinn - für die Einsatzkräfte und die Bevölkerung.

Beide Messverfahren beruhen auf ähnlichen Grundlagen. Als schwingungsspektroskopische Verfahren sind sie auf Stoffe mit kovalenten Bindung(santeil)en beschränkt. Auf Grund quantenphysikalisch begründeter Auswahlregeln und der verschiedenen zu Grunde liegenden physikalischen Effekte gibt es allerdings Unterschiede in der stofflichen Zugänglichkeit bzw. Aussagesicherheit im Einzelfall. Daher ergänzen sich beide Verfahren grundsätzlich. Ziel der Untersuchungen war es, den Grad des sich Ergänzens bzw. die Notwendigkeit zur Vorhaltung beider Verfahren durch Ermittlung von Unterschieden und Grenzen mit Hilfe vergleichender Tests herauszuarbeiten. In die Untersuchungen einbezogen wurden ausgewählte leistungsfähige Spektrometer, die für die Gefahrenabwehr beworben werden. Ergänzend waren die theoretischen Grundlagen für ein besseres Verständnis der Messergebnisse und eine fundierte Ausbildung aufzubereiten.

Die Untersuchungen zeigen, dass beide Verfahren jeweils eine Vielzahl von Stoffen sicher zu identifizieren vermögen, es allerdings stoffabhängig und bedingungsabhängig auch Unterschiede gibt. Bei paralleler Anwendung sind daher Identifizierungssicherheit und stoffliche Zugänglichkeit deutlich erhöht.

Beide Gerätetypen decken feste, flüssige und pastöse Stoffe ab. Ähnliche Anwendungsgrenzen gibt es grundsätzlich auch hinsichtlich der Reinheit der Stoffe bzw. der Robustheit bei Verunreinigung bzw. Vorliegen in Gemischen. Allerdings kommt es dabei sehr stark auf den Einzelfall an. Raman-Spektrometer haben Nachteile bei dunklen, thermolabilen sowie gefärbten bzw. fluoreszierenden Stoffen. Ersteres kann zur Entzündung bzw. Zersetzung führen, Letzteres beeinträchtigt das Identifizierungsvermögen direkt. Dafür erweitern Raman-Spektrometer die Einsatzmöglichkeiten infolge ihrer Fähigkeit durch Verpackungsmaterialien, wie Glas und durchscheinende Kunststoffe messen zu können und bietet die Raman-Inaktivität von Wasser bessere Möglichkeiten bei der Identifizierung wässriger Lösungen. Obwohl der Einsatzbereich von IR- und Raman-Spektrometern also ähnlich ist, ergänzen sich beide Systeme in der Praxis in stofflicher und einsatztaktischer Sicht. Beachtlich ist dabei insbesondere, dass – stoffabhängig – die Schwächen des einen Systems häufig durch Stärken des anderen ausgeglichen werden. Doch auch ohne einen solchen Sondereffekt erzeugt die gemeinsame Nutzung einen deutlichen Mehrwert, eine erhöhte Identifizierungssicherheit durch Nutzung zweier unabhängiger spektroskopischer Verfahren. Da der Einsatzwert beider Spektrometertypen als sehr hoch zu bewerten ist, sind sie allerdings durchaus auch allein sinnvoll einsetzbar.

Bei Kauf nur eines Systems empfehlen sich für den Feuerwehreinsatz insbesondere (FT)-Raman-Spektrometer. Die in der Regel zum Einsatz gelangenden sog. dispersen Raman-Spektrometer haben gegenüber ATR-FTIR-Spektrometern den Vorteil ohne bewegliche Teile auszukommen, wodurch sie extrem robust sein können.

Bedienung und Ergebnisinterpretation sind bei beiden Gerätetypen vergleichbar einfach und schlüssig, jedoch auch herstellerabhängig. Lediglich bei stärker verunreinigten und inhomogenen Proben bzw. Stoffgemischen empfiehlt sich tiefgründiger ausgebildetes Personal einzusetzen bzw. Anleitung und Ergebnisbewertung durch solches durchführen zu lassen.

Abstract

New identifying Raman-spectrometers which are conceived for the FirstDefender RM response constitute an ideal possibility to improve the efficiency of the fire brigades in action with dangerous chemicals. In addition to organic substances determination of complex salts is successful too. Tested spectrometer had enough spectrograms in its library.

They are easy to handle, portable, robust and fast. Because of their ability to identify (chemical) substances, they make the use of unidentifying measuring devices like colorimetric tubes and electro-chemical cells possible. Moreover unspecific detectors like photoionisation detectors (PID) become utilizable for the quantification of released substances. Thus FT-Raman-spectrometers constitute the urgently needed link in the measuring equipment of the fire brigades.

For identification a little amount of released chemicals if possible in pure form is needed. However the identification is normally not prevented low impurity or simple mixtures – based on spectrograms pure substances. The identification of in water dissolved or moist substances and materials is in contrast to IR-spectrometers possible.

Abkürzungsverzeichnis

ATR	-	abgeschwächte Totalreflexion
AGW	-	Arbeitsplatzgrenzwert
BT	-	Bibliothek
CWA	-	Chemical Warfare Agents
DB	-	Datenbank
ERPG	-	Emergency Response Planning Guideline
ETW	-	Einsatztoleranzwert
E	-	Energie
ΔE	-	Energieunterschied bzw. -betrag
FIR	-	fernes Infrarot, Bereich des elektro-magnetischen Spektrums
FTIR-	-	Fouriertransformations-Infrarot-
FT-IR-	-	dito
FT-RAMAN-	-	FT-RAMAN-(Spektroskopie)
GC-MS	-	Gaschromatograph(ie)-Massenspektroskopie
$h\nu$	-	Energie
I	-	Intensität des Lichtes nach Passieren der Probe
I_0	-	Ausgangsenergie des Lichtes
ID	-	Identifizierungsgrenzen
IMS	-	Ionenmobilitätsspektrometer
IG	-	Identifizierungsgrenze
IR	-	Infrarot-Bereich des elektro-magnetischen Spektrums, Infrarot
k. A.	-	keine Angabe
KF	-	Korrekturfaktor
KW	-	Kohlenwasserstoffe
LM	-	Lösungsmittel
MIR	-	mittleres Infrarot, Bereich des elektro-magnetischen Spektrums
MEK	-	Methylethylketon
MAK	-	maximale Arbeitsplatzkonzentration
NIR	-	nahes Infrarot, Bereich des elektro-magnetischen Spektrums
n.v.	-	nicht vermessen
NWG	-	Nachweisgrenze
PID	-	Photoionisationsdetektor
RAMAN-	-	spektroskopisches Verfahren beruhend auf einem nach dem Physiker Raman benannten physikalischen Effekt
RF	-	Responsefaktor

Symbol- und Maßeinheitenverzeichnis

c	-	Konzentration in % bzw. (v)ppm <u>oder</u> Lichtgeschwindigkeit
cm ⁻¹	-	Maßeinheit der Wellenzahl
cm ³	-	Kubikzentimeter
D	-	Dichte in g/cm ³
E	-	Energie
f	-	Frequenz in Hz
g	-	Gramm
°C	-	Grad Celsius
h	-	Plancksches Wirkungsquantum
Hz	-	Schwingungen pro Sekunde, Maßeinheit der Frequenz
l	-	Weglänge <i>oder</i> Wellenlänge
m	-	Masse in g
M	-	Molare Masse (g/mol)
ml	-	Milliliter
N	-	Zahl der Atome in einem Molekül
n	-	Stoffmenge (mol)
nm	-	Nanometer
p	-	Druck
p _i	-	Dampfdruck bzw. Partialdampfdruck der Komponente i
ppm	-	parts per million, Konzentrationseinheit „Teile einer Million“
s	-	Sekunde
T	-	Temperatur, thermodynamische (K) <u>oder</u> Transmission
T ₀	-	Temperatur, 273 K
V	-	Volumen (l)
(v)ppm	-	volumenbezogene ppm
wz	-	Wellenzahl, reziproker Wert der Wellenlänge, in cm ⁻¹
c	-	Lichtgeschwindigkeit
λ	-	Wellenlänge (μm oder nm)
μm	-	Mikrometer
ν	-	Schwingungsfrequenz (cm ⁻¹)

1 Spektroskopische Grundlagen

1.1 Rotations-Schwingungs-Spektroskopie

Raman- wie auch IR-Spektroskopie haben gemeinsame Grundlagen. Beide werten Molekülschwingungen- und -rotationen aus, die durch Einstrahlung von Licht im infraroten Bereich in Molekülen, ausgelöst werden. Die Anregung erfolgt allerdings auf unterschiedlichem Wege bzw. nutzt verschiedene Effekte.

Während IR-Spektren *direkt* gemessen werden – als frequenzabhängige Schwächung des eingestrahlten Lichtes (*Absorptionsspektren*) nach Durchgang durch den Stoff, sind Raman-Spektren nur *indirekt* zugänglich. So muss das nach Wechselwirkung mit den Molekülen in alle Richtungen gestreute Licht (*Streustrahlung*) eingefangen werden (vgl. Abb. 1). Kern der Unterscheidung ist jedoch, dass hier Frequenzänderungen des eingestrahlten Lichtes ausgewertet werden.

Der Hintergrund ist in seinem Kern dennoch gleich. Durch Wechselwirkung des eingestrahlten Licht bzw. der Photonen mit den Molekülen werden in diesen Schwingungen im Bereich der Bindungen bzw. von Molekülteilen angeregt. Die Auswertung der in Abhängigkeit von Bindungsstärken und -winkel, Atommassen sowie der elektronischen Verhältnisse absorbierten Frequenzen bzw. das veränderte Frequenzmuster des eingestrahlten Lichtes erlaubt somit Rückschlüsse auf die Struktur und Zusammensetzung der Probe. Durch Vergleich der erhaltenen Muster bzw. Spektren mit entsprechenden Bibliothekssammlungen ist eine Identifizierung und sogar Quantifizierung der Probe möglich.

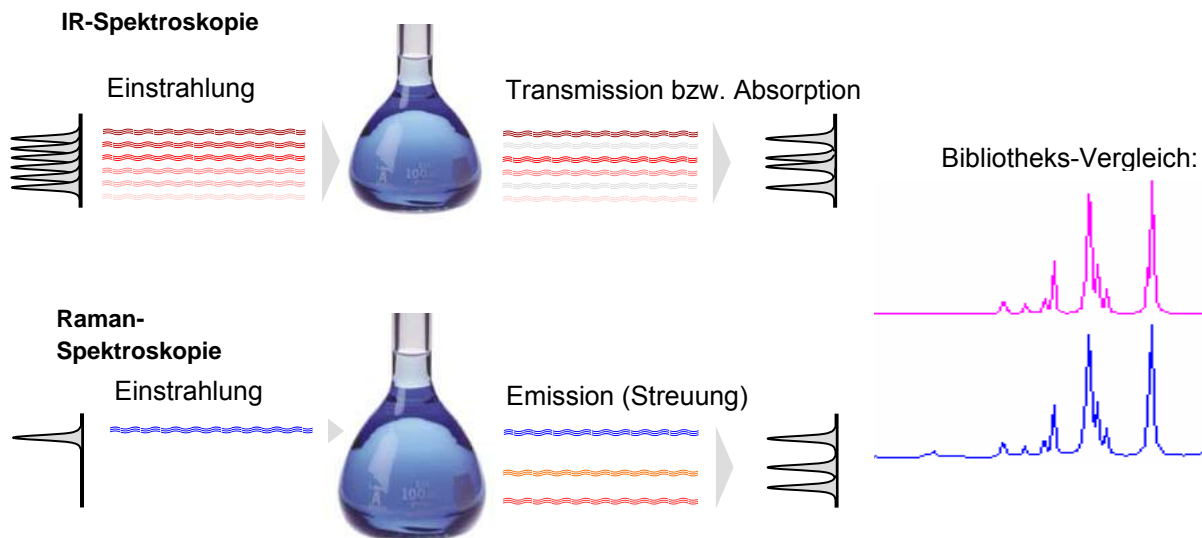


Abb. 1 Vergleich Wirkungsweise Raman versus IR, /11/

Physikalische Modelle und Auswahlregeln

Als einfache Modellbeschreibung für die in Molekülen anregbaren Schwingungen dient die Vorstellung der Schwingung zweier Atome in Bindungsrichtung, vergleichbar zwei Gewichten, die durch eine Feder verbunden sind. Die Federkonstante ist dabei ein Maß für die Stärke der Bindung, die Bindungsenergie. Den aus dem Grad der Auslenkung der Massen resultierenden potenziellen Energien entsprechen Energiezustände der jeweiligen Schwingung bzw. des Moleküls. Und die nach Loslassen der Kugeln sich auslenkungsabhängig ergebende Schwingungsfrequenz entspricht der Frequenz der Schwingung der Atome eines Moleküls in Bindungsachse.

Doch das mechanische Modell hat Grenzen. So lässt sich eine Feder nicht beliebig spannen, sie reißt. In der Chemie beobachtet man in entsprechender Weise bei Überschreiten einer bestimmten zugeführten Energie einen Bindungsbruch, eine Dissoziation. Und auch die Kraftkonstante einer Feder ist nur in einem engeren Bereich konstant. Weitet man sie zu stark, verformt sie sich, ändert sich die Federkonstante. In ähnlicher Weise verhält es sich mit den Schwingungen in Moleküle. Statt eines harmonischen hat man es in der Praxis also mit einem anharmonischen Oszillator zu tun (vgl. Abbildung 2).

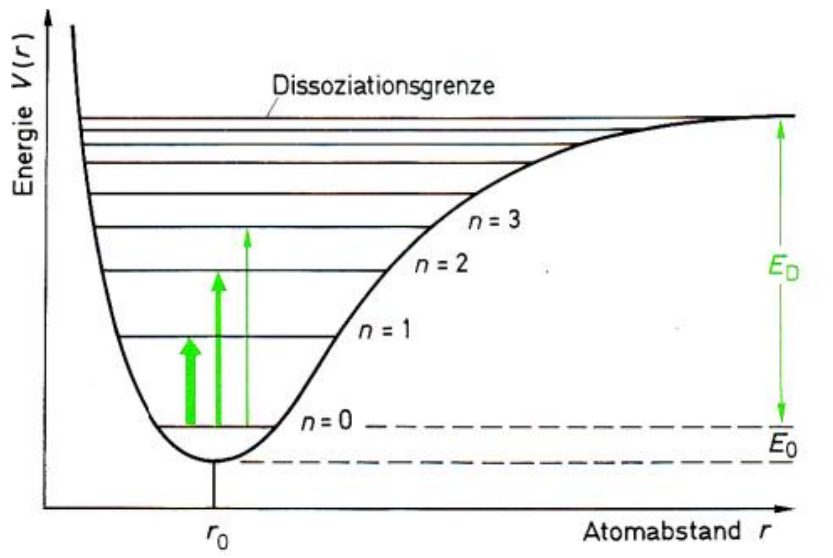


Abb. 2 Modell des anharmonischen Oszillators, /15/

Ähnlich den Gesetzen der Mechanik gilt auch für chemische Moleküle, dass die möglichen Schwingungsfrequenzen der Moleküle bzw. zur Anregung erforderlichen Energie proportional der Bindungsstärke sowie indirekt proportional der Massen der beteiligten Atome sind.

Im Unterschied zum mechanischen Modell des Oszillators, können nach den Gesetzen der Quantenphysik Moleküle nur definierte bzw. diskrete Energiezustände annehmen, die im Oszillator durch die sog. *Schwingungsquantenzahlen* $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ gekennzeichnet sind, /2,3,4/. Zwischenzustände sind nicht möglich. Die unterste Ebene bildet der *Grundzustand* (0). Jede höhere Ebene entspricht einem angeregten Zustand (1, 2, 3,...), jedem Übergang eine diskrete aufgenommene Energie bzw. nach den Gesetzen der Physik auch Frequenz (vgl. Formeln unten). Entsprechend ergibt sich aus der Absorption definierter Frequenzen des eingestrahnten Lichtes zur Anregung höherer Schwingungszustände direkt das IR- bzw. Raman-Spektrum des Stoffes (vgl. Abb. 1).

$$(1) \quad \Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad \text{mit}$$

$$(2) \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{und}$$

$$(3) \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Bei Normaltemperatur liegt die ganz überwiegende Zahl der Schwingungen eines Moleküls im Grundzustand vor ($n=0$). Bei Einstrahlung einer Anregungsquelle kommt es zu

Schwingungsanregungen. Die Wahrscheinlichkeit von Übergängen auf Ebenen höher als $n=1$ (*Grundschwingungen*), d.h. der Anregung sogenannter *Oberschwingungen* ist allerdings rasch abnehmend. Oberschwingungen sind daher von sehr geringer Intensität. Im Übrigen haben sie eine etwa doppelt so hohe Frequenz, wie die zugehörige Grundschwingung. Sie liegen insofern zu großen Teilen außerhalb des in der klassischen IR- und Raman-Spektrometrie genutzten bzw. zugänglichen Bereiches, d.h. außerhalb des Mittleren Infrarot (MIR: $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$).

Der Vorgang der Schwingungsanregung ist allerdings noch komplexer. Es reicht nicht, wenn der Energiebetrag zu einer Schwingung passt. So setzt die Absorption von IR-Licht die Änderung des Dipolmomentes durch die Schwingung voraus. Nur solche Schwingungen sind zulässig, d.h. IR-aktiv. Raman-aktiv sind ausschließlich Schwingungen bei denen sich die Polarisierbarkeit des Moleküls bzw. der Bindungselektronen ändert (vgl. Abb. 3 für CO_2). Die möglichen Schwingungen eines Moleküls sind daher entweder IR- oder Raman-aktiv. /2,3,4/

Diese sogenannten Auswahlregeln bedeuten, dass - je nach Struktur der Moleküle - deren Schwingungen in *unterschiedlichem* Maße entweder IR- oder Raman-aktiv sind (sog. Alternativverbot). Nur bei wenigen sehr kleinen Molekülen gibt es den Grenzfall, dass diese ausschließlich Raman- oder IR-aktiv sind. Beispielsweise sind homonukleare zweiatomige Moleküle, wie H_2 oder Cl_2 ausschließlich Raman-aktiv, während HCl und CO IR-aktiv sind (vgl. Tab. 1, 3).

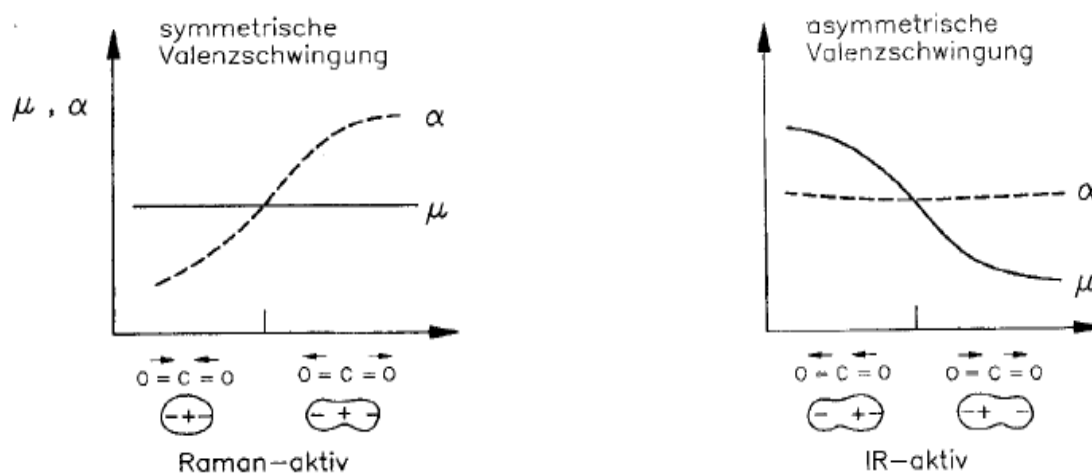


Abb. 3: IR- bzw. Raman-Aktivität der Valenzschwingungen des CO_2 , /5/

Die Aussagen sind jedoch zu relativieren. Bei Molekülen ohne Symmetriezentrum, wie gewinkelten 3-atomigen Molekülen, gilt das Alternativverbot nicht. Daher sind Schwingungen von Wassermolekülen zusätzlich geringfügig Raman-aktiv. Allerdings sind die Raman-Intensitäten sehr schwach, da sich die Polarisierbarkeit (α) bei den Schwingungen im Gegensatz zum Dipolmoment (μ) nur geringfügig ändert. Auch sind die Spektren linienärmer als das IR-Spektrum, da nicht alle Wasser-Schwingungen eine Raman-Komponente besitzen. Bei Ozon ist es genau umgekehrt. /2, 3/

Dennoch ist damit klar, dass sich beide spektroskopische Verfahren bei der Identifizierung chemischer Stoffe grundsätzlich ergänzen. Die Frage ist nur, ob dies erforderlich ist bzw. welche Stärken und Schwächen die einzelnen Verfahren haben.

Schwingungsarten

In den bisherigen Ausführungen ging es - ausgehend vom Modell schwingender, durch eine Feder verbundener Massen, des Oszillators - immer um Schwingungen zweier Atome eines Moleküls in Bindungsrichtung, d.h. um sog. *Valenz- oder Streckerschwingungen* (Valenz, da sie Bindungselektronen betreffen). Genau so bedeutend sind *Deformationsschwingungen*. Hierbei ändert sich im einfachsten Fall eines dreiatomigen Moleküls der Bindungswinkel zwischen den drei Atomen (vgl. Abb.4, Wassermolekül). Bei größeren Molekülen erfasst die Verbiegung größere Teile des Moleküls. Eine weitere Schwingungsart bilden *Torsionsschwingungen*.

All diese Schwingungsarten können gleich (z.B. symmetrische Valenzschwingung) oder entgegen gerichtet sein (z.B. unsymmetrische Valenzschwingung). Die Vielfalt der Schwingungsmöglichkeiten eines Moleküls ist entsprechend hoch und direkt von der Zahl der Atome abhängig (vgl. Freiheitsgrade).

Haben zwei Schwingungen eines Moleküls die gleiche Frequenz, weil sie sich lediglich durch ihre Richtung unterscheiden, wie etwa die unsymmetrischen Valenzschwingungen im geraden CO_2 - und Ozon-Molekül. Diese Schwingungen überlagern im Spektrum, so dass scheinbar eine Schwingungsart fehlt. Doch dafür ist ihre Intensität erhöht. Man spricht hier von entarteten Schwingungen.

Ein ähnliches Phänomen beobachtet man bei Molekülen, in denen sich ausgewählte Strukturelemente wiederholen, wie z.B. CH_2 - bzw. Methylene-Gruppen in Kohlenwasserstoffen. Deren C-C- und C-H-Valenzschwingungen sind allerdings nicht entartet. Das der Schwingungsart zu Grunde liegende Strukturelement tritt nur häufiger im Molekül auf. Dessen Schwingungsarten haben grundsätzlich die gleiche Frequenz und überlagern folglich im Spektrum (vgl. Gruppenfrequenzen).

Doch auch verschiedene Schwingungsarten können eine gleiche oder ähnliche Energie bzw. Frequenz besitzen, wie Abb. 4 zeigt (symmetrische und asymmetrische Streckerschwingung im Wassermolekül).

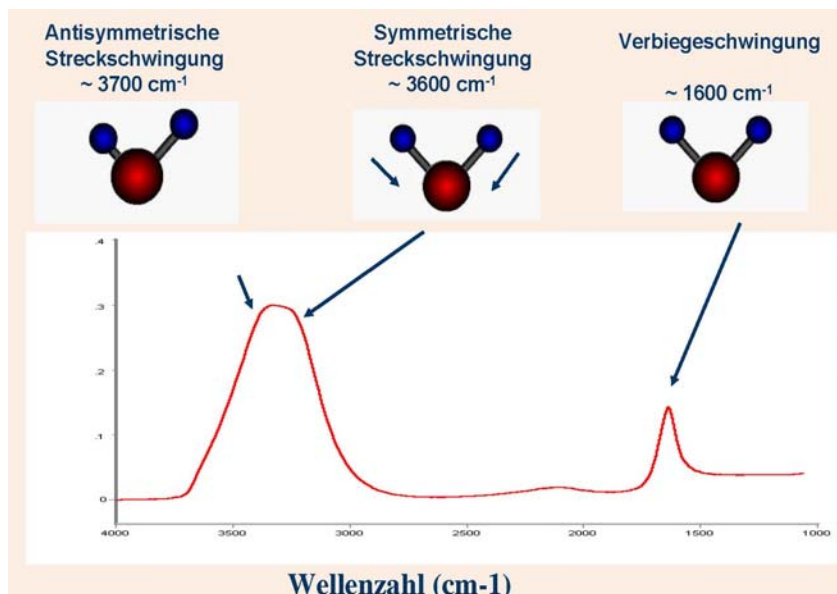


Abb. 4: Molekülschwingungen und Spektrum von Wasser, IR-Spektrum /15/

Freiheitsgrade bzw. Zahl möglicher Schwingungen

Nach den Regeln der klassischen Physik hat ein Molekül von N Atomen $3N$ Freiheitsgrade der Bewegung (vgl. /4/). Davon entfallen stets 3 auf die Translation (Bewegung in den Raumrichtungen), auf die Rotation 3 (bei nichtlinearen Molekülen) bzw. 2 (bei linearen Molekülen). Für die Schwingung bleiben also $3N-6$ bzw. $3N-5$ Freiheitsgrade übrig, denen man die sog. *Eigenschwingungen* des Moleküls direkt zuordnen kann. Die Zahl möglicher Schwingungen hängt also von der Zahl der Atome im Molekül und seiner Struktur ab. Die den Freiheitsgraden zugehörigen Schwingungen verteilen sich dabei auf IR- und Raman-Spektrum bzw. sind, wie bereits erwähnt, im Ausnahmefall nur Raman- oder IR-aktiv (vgl. Abb. 3 für CO_2).

Tab. 1: Freiheitsgradberechnung, Beispiele

Stoff	Freiheitsgrade, gesamt: $3N$	Translations- Freiheitsgrade	Rotations- Freiheitsgrade	Schwingungs- Freiheitsgrade - davon: Raman/IR
HCl (linear)	6	3	2	1 (IR)
CO (linear)	6	3	2	1 (IR)
H_2 (linear)	6	3	2	1 (Raman)
CO_2 (linear)	9	3	2	4 (2 IR/2 Raman)
H_2O (nichtlinear)	9	3	3	3 (3 IR /0 Raman)
CH_3O (Formaldehyd)	12	3	3	6 mehrere IR- bzw. Raman-Banden
SO_4^{2-} (Sulfat-Anion in wssr. Lsg.)	15	3	3	9 (2 IR davon 2 entartet /7 Raman)
$\text{CH}_3\text{-OH}$	18	3	3	12 IR- bzw. Raman- Banden
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	27	3	3	21 IR- bzw. Raman- Banden

Rotations-Schwingungs-Spektren

Bislang war mehrfach von Rotations-Schwingungs-Spektren die Rede, ohne allerdings konkreter zu werden. Bei der Freiheitsgrad-Betrachtung wurde erstmals deutlich, wie verschiedenartig die Bewegungen von Molekülen sind. Während Schwingungen immer nur einzelne Bindungen bzw. Molekülteile betreffen, sind die Bewegungen im Raum sowie Rotationen nur dem Molekül als Ganzes möglich. Die Anregung der Translation erfordert dabei so geringe Energiebeträge, dass sie bei Gasen und Flüssigkeiten bereits geringfügig über dem Nullpunkt mit merklicher Intensität erfolgen (vgl. Diffusion).

Die zur Anregung von Rotationen von flüssigen und gasförmigen Stoffen erforderlichen Energiebeträge liegen deutlich höher. Sie sind im Schwingungsspektrum in Form einer Überlagerung der Schwingungsübergänge sichtbar – allerdings nur mit Geräten hoher Auflösung. Die Rotationsübergänge sind auch nur in der Gasphase, wo sich die Moleküle frei bewegen und drehen können, als scharfe Linien zu erkennen (vgl. Abb. 5). In flüssiger Phase kommt es infolge zwischenmolekularer Wechselwirkungen zu einer Signalverbreiterung bzw. Energiestreuung, so dass man nur die bekannten relativ breiten Schwingungs(absorptions)banden sieht (vgl. Abb. 4, Wasserspektrum).

Anmerkung: Diese Banden wurden bisher vereinfachend als Schwingungsabsorptionen bezeichnet. Exakt handelt es sich aber um Rotations-Schwingungs-Banden bzw. Rotations-Schwingungs-Spektren. Auch im weiteren Text wird zur Vereinfachung, wie allgemein üblich, nur noch von Schwingungsspektren die Rede sein. Im Falle der IR-Spektren sind dies Absorptionsspektren bzw. bei Darstellung als Differenz zum eingestrahlten Spektrum auch Transmissionsspektren und bei Raman-Spektren sogenannte Streustrahlungs-Spektren.

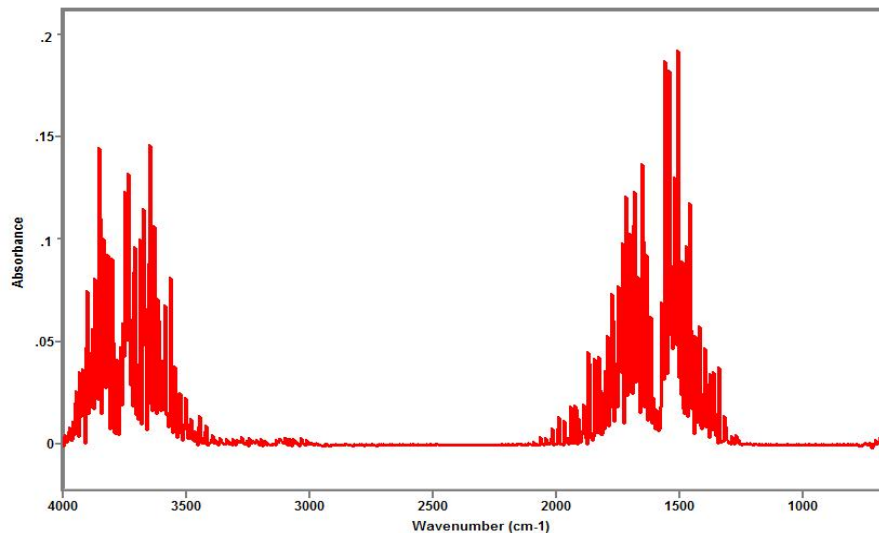


Abb. 5: Molekülschwingungen und Spektrum von Wasser-Dampf, IR-Spektrum /15/

Verständlich wird die Problematik der Entstehung der Einzellinien, wenn man sich das Modell des Oszillators als Diagramm, als sogenanntes Termschema, ansieht (vgl. Abb. 6). Die quantenphysikalisch begründeten Schwingungszustände mit den Schwingungsquantenzahlen $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ besitzen nämlich eine ebenfalls quantenphysikalisch begründete Feinstruktur mit den Rotationsquantenzahlen $J = 1, 2, 3, \dots$. Die Moleküle liegen entsprechend im Schwingungsgrundzustand in einer großen Bandbreite an Rotationszuständen vor. In gleicher Weise variieren die anregbaren Schwingungszustände bzgl. ihres Rotationszustandes.

Auch wenn die Raman-Anregung ein anderer Effekt zu Grunde liegt und infolge Anregung virtueller Übergänge deren Termschema etwas anders ausfällt, ist der Bezug zu den Rotations-Schwingungs-Zuständen der selbe (vgl. Ausführungen unter Raman-Spektroskopie). Entsprechend zeigen hochaufgelöste IR- und Raman-Spektren – von Stoffen *in der Gas- bzw. Dampfphase* – für jeden Schwingungsübergang eine Schar von Rotations-Schwingungsübergängen (vgl. Abb. 4, Wasserdampfspektrum). Wahrscheinlichkeitsabhängig bilden sich zwei Maxima (P- und R-Zweig des Termschemas). *In kondensierter Phase* verschwimmen diese Teilzweige allerdings selbst in hochaufgelösten Spektren zu scheinbar zwei sich überlagernden Absorptionsbanden. Bei Geräten der Gefahrenabwehr mit einer Auflösung von ca. 4 cm^{-1} sieht man schließlich nur noch eine Absorptionsbande, wie das Beispiel des Wasser-Spektrums in Abb. 4 zeigt.

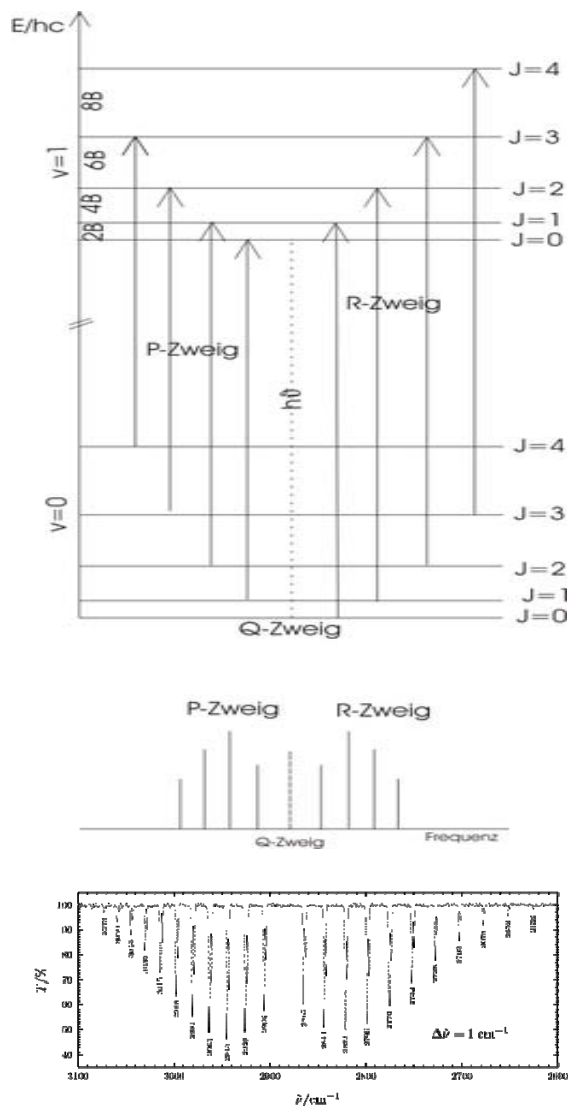


Abb. 6: IR-Termschema und -Spektrum von HCl, dampfförmig, Raumtemperatur, /7/

Wechselwirkungen, Gruppenfrequenzen und Fingerprint-Bereich

Bisher wurden die Einzelschwingungen isoliert betrachtet. Wenn dies so wäre, müssten vergleichbare Molekülgruppen - unabhängig vom Stoff und Umgebung – bei gleicher Frequenz absorbieren. Zum Glück ist dies in der Praxis nicht so. So kommt es zu Wechselwirkungen schwingender Molekülteile, sogenannter inner- oder intramolekularer Beeinflussungen. Die Polarisierung kovalenter Bindungen führt dabei über die Schwächung der Bindung zu einer Verschiebung der Schwingung zu niedrigeren Wellenzahlen und umgekehrt. Ändert sich dadurch die Bindungspolarität, wird auch die Absorptionsintensität beeinflusst. Darüber hinaus kommt es zum Teil zu Schwingungskopplungen. Die resultierenden zusätzlichen Kombinationsschwingungen treten bei Frequenzen auf, die der Kombination aus zwei oder drei Normalschwingungen entspricht. Sie sind daher nur teilweise im MIR auswertbar. /1/

Die Wechselwirkungen sind mit benachbarten Bindungen bzw. Molekülteilen am intensivsten und umso stärker, je geringer der Massen-Unterschied benachbarter Atome und je geringer deren Bindungsstärken-Unterschied ist. Entsprechend koppeln Schwingungen von C-H- und C-Cl-Gruppen wenig. Schwingungen der Strukturgruppen C-O, C-C, und C-N jedoch infolge der geringen Unterschiede ihrer Massen und Bindungsstärke stark. Grundsätzlich wenig

koppeln hingegen Strukturen mit Mehrfachbindungen, in diesem Fall auch in der Atomkonstellation CC, CO, CN. Beide Effekte bewirken, dass entsprechende Strukturelemente bei unterschiedlichstem KW-Rest verlässlich im selben Frequenzbereich absorbieren. Man bezeichnet solche Frequenzen daher als *Gruppenfrequenzen*. Für die Spektreninterpretation wurden zahlreiche Tabellen und Übersichten erstellt (vgl. Beispiele in Abb. 7+8). Die den Gruppenfrequenzen zu Grunde liegenden Strukturelemente liegen ihrerseits vielfach in Kombination oder anderweitiger Konstellation in sogenannten funktionellen Gruppen vor. Hierdurch werden sie in charakteristischer Weise überformt. Die Ermittlung der chemischen Stoffklasse gelingt daher mit der Schwingungsspektroskopie relativ sicher, was für die Gefahrenabwehr wichtig ist. /1/

Die Software des HazmatID 360 macht auf dieser Grundlage eine Gefahrenerstbewertung (Warnung von biologischem Material, Einstufung der Explosionsgefahr) und erlaubt eine Nachbewertung durch Markierung entsprechender Arreale im Spektrum.

Für die Stoffidentifizierung muss allerdings auch das C-Gerüst erkannt werden. Für die CH₂-Elemente kettenförmiger, gesättigter Kohlenwasserstoffe ist die Schwingungskopplung gering, so dass deren CH₂-Absorptionen im Spektrum dicht beieinander liegen bzw. stark überlagern. Da die Dipolmomentänderungen bei Schwingung gering sind, haben IR- und Raman-Spektroskopie bei der Erkennung des C-Gerüsts, wie insbesondere der Kettenlängen, aber auch der Verzweigung Grenzen. Die Problematik entschärft sich, in dem Maße, wie Verzweigungen, Mehrfachbindungen und Heteroatomgehalte bzw. funktionelle Gruppen im Molekül vorliegen. Da dies i.a.R. mit einem Anstieg des toxikologischen Potenzials eines Stoffes verbunden ist, sind solche für die Gefahrenabwehr wichtigen Stoffe mit wesentlich größerer Ergebnissicherheit identifizierbar. Für reine Kohlenwasserstoffe stellt die Falschangabe einer um ein und bei sehr langkettigen KW auch zwei CH₂-Einheiten hingegen kein Problem dar, wenn man sich der Verfahrensgrenzen bewusst ist.

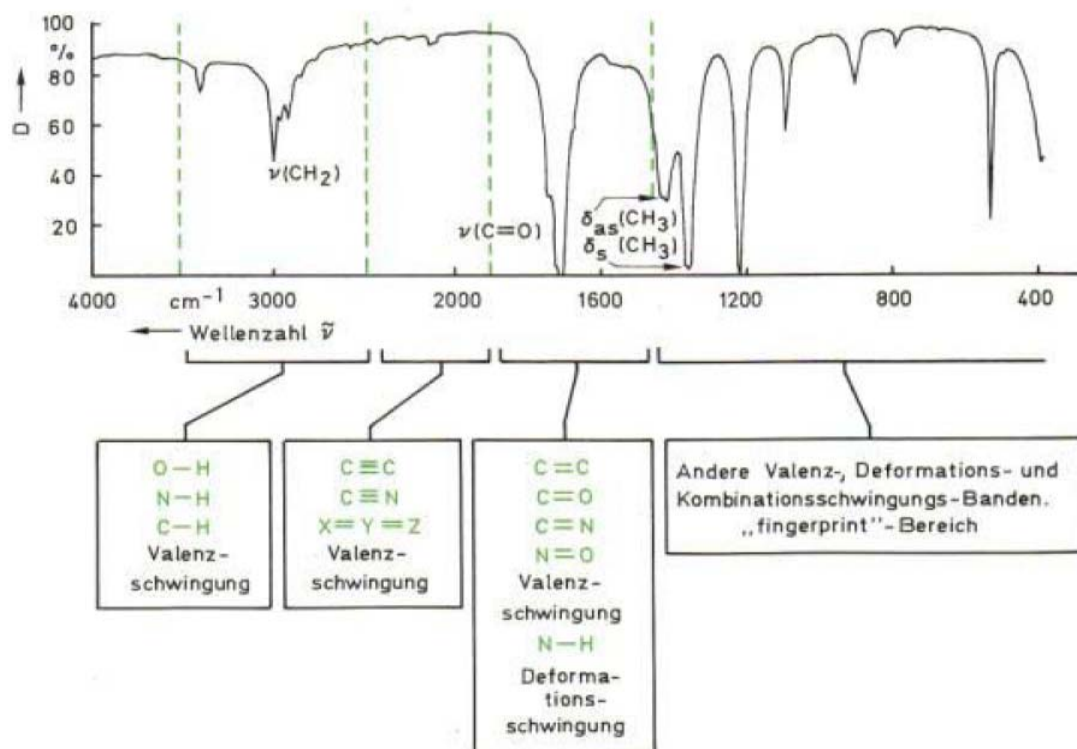


Abb. 7: Ausgewählte IR-Gruppenfrequenzen, mit Methanol-Spektrum als Bezug, /3/

Die Schwingungsfrequenzen, des für die korrekte Identifizierung von KW so wichtigen C-Gerüsts liegen typischer Weise *unter 1500 cm⁻¹*. Der Bereich wird in der IR-Spektroskopie

wegen seiner Bedeutung auch als *Fingerprint-Bereich* bezeichnet, da er Rückschlüsse auf die Feinstruktur erlaubt. Gleichzeitig charakterisiert er das Molekül als Ganzes. Dies ist bei Raman-Spektren nicht anders.

Die Schwingungsfrequenzen funktioneller Gruppen und Mehrfachbindungen liegen hingegen i.d.R. oberhalb 1500 cm^{-1} . Für die Stoffidentifizierung sind sie jedoch genauso wichtig. Erst die Kombination von beiden ergibt den außerordentlich hohen Aussagewert von Schwingungsspektren.

Schwingung	$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}	Bemerkung zur Bande
ν_{OH}	3500 – 3700 3100 – 3500	schmal, mittlere Intensität, freie OH-Gruppe breit, intensiv, „Wasserberg“, H-Brücke
ν_{NH}	3200 – 3500 3000 – 3400	schmal, mittlere Intensität, freie NH-Gruppe breit, mittlere Intensität, H-Brücke
ν_{CH} sym.-asym.	2800 – 3000	Intensität von Anzahl der H-Atome abhängig, Alkyle
ν_{CH}	3000 – 3100	Intensität von Anzahl der H-Atome abhängig, Aromaten
ν_{CH} sym.-asym.	3100 – 3150	Intensität von Anzahl der H-Atome abhängig, Alkene
ν_{CH}	3200 – 3300	Intensität von Anzahl der H-Atome abhängig, Alkine
$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	2200 – 2300	mittlere Intensität, Nitrile
$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$	2100 – 2300	mittlere Intensität, Alkine
$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	1600 – 1800	sehr intensiv, Ketone, Aldehyde, Ester, Amide u.ä.
$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	1600 – 1700	mittlere Intensität, Imide
$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	1600 – 1700	mittlere Intensität, Alkene
δ_{CH_3} asym.	1430 – 1470	Intensität von Anzahl der CH_3 -Gruppen abhängig
δ_{CH_3} sym.	1350 – 1400	Dublette bei Kettenverzweigung
δ_{CH_2}	1430 – 1470	Intensität von Anzahl der CH_2 -Gruppen abhängig
$\nu_{\text{CO-N}}$	1250 – 1550	mittlere Intensität, Amide, Peptide u.ä.
$\nu_{\text{C-O}}$	1050 – 1200	intensiv, Ether, Alkohole, Ester u.ä.
δ_{H}	600 – 900	Aromaten, Substitutionsmuster

Abb. 8: Gruppenfrequenzen in Raman-Spektren, /9/

Moleküle können sich nur in der Gasphase frei bewegen. Schwingen und rotieren. Bereits in Flüssigkeiten geht die Rotationsfeinstruktur verloren. Hinzu kommen bereits in flüssiger Phase zwischenmolekulare Wechselwirkungen, die umso stärker sind, je polarer die Verbindungen sind. Durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen oder auch Solvatisierung in Wasser kommt es zur Lockerung von Bindungen und in der Folge Verschiebung der Schwingungsbanden zu niedrigeren Frequenzen (vgl. /1/).

Beispiele für Letzteres ist das Lösen oder Verdünnen in Wasser dissoziierender Stoffe, wie organischer Salze oder Säuren. Das Problem für die Stoffidentifizierung auf Basis von Reinstoffspektren liegt auf der Hand. Jeder Zusatz einer anderen Komponente, wie insbesondere bei Stoffgemischen oder nur das Befeuchten kann auf Grund der beschriebenen Wechselwirkungen im Einzelfall zu einer Nichtidentifizierbarkeit führen. Dies gilt es bereits bei der Probenahme zu beachten.

Spektrensammlungen die mit der klassischen Durchstrahlungstechnik erhalten wurden, nicht direkt auf die ATR-Technik übertragbar bzw. nur mit dem Spektrometertyp selbst aufgenommene Spektren voll nutzbar. Entsprechend verwendet man bei ATR-FTIR-Spektrometern, wie sie mehrheitlich in der Gefahrenabwehr eingesetzt werden, i.d.R. die Absorptions-Darstellungsweise. Manche Systeme lassen dem Anwender die Wahl.

Bei Raman-Spektrometern stellt sich diese Frage gar nicht erst, da eine Streustrahlung bzw. emittierte Strahlung untersucht wird (daher Emissionsspektrum, vgl. Abb. 12 sowie nächstes Kapitel). Vom Erscheinungsbild ähneln die Spektren insofern IR-Absorptionsspektren.

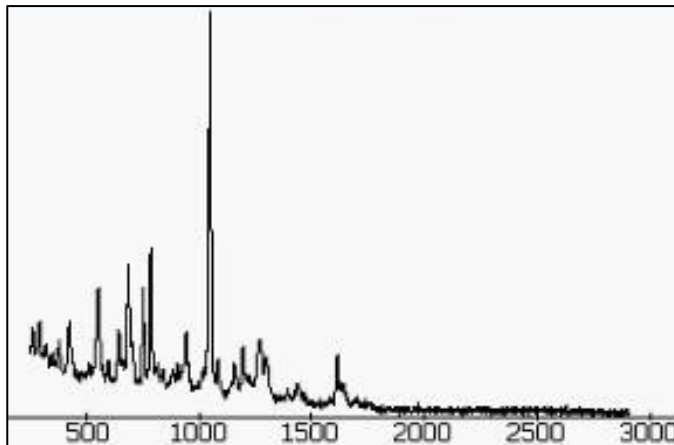


Abb. 12: Raman-(Emissions)spektrum, /10/

Scannend versus dispersiv sowie Fouriertransformation

Im Zusammenhang mit Spektrometern begegnen dem Anwender zwangsläufig irgendwann die Begriffe scannend und dispersiv. In diese beiden Grundtypen wurden früher Spektrometer eingeteilt, weil sie charakteristische Vor- und Nachteile aufweisen.

Scannend heißt dabei nichts anderes, als dass man durch Verfahren von Spiegelsystemen eine Aufspaltung des zu analysierenden Lichtes erreicht, während disperse Spektrometer hierfür Gitter oder Prismen einsetzen. In beiden Fällen müssen Spiegel verwendet werden, um jede Frequenz nacheinander – mit demselben Detektor – vermessen zu können. Die Aufnahme eines Spektrums kostet viel Zeit und machen insbesondere scannende Systeme sperrig und wartungsaufwändig. Scannende Spektrometer zeichnen sich allerdings durch eine hohe und über den Spektralbereich gleichmäßige Auflösung aus. Es galt daher sie zu optimieren.

Mit Fortschreiten der Computertechnik bot sich hierfür eine Lösung. Durch Kombination eines bereits früher entwickelten speziellen messtechnischen Verfahrens, des Michelson Interferometers, mit einer komplexen mathematischen Datenauswertung per Fouriertransformation (FT) gelang es die Spektrenaufnahmezeit von > 15 Minuten auf einen Sekundenbruchteil zu senken und dies bei gleicher und sogar höherer Empfindlichkeit. Kern des Verfahrens ist die zeitgleiche Aufnahme kompletter Spektren durch Interferenz und deren nachträgliches Auseinanderrechnen. FT-IR- bzw. FT-Raman-Spektrometer besitzen nach wie vor bewegliche Teile. Dennoch ermöglichen sie eine sehr kompakte Bauweise. In der Konsequenz sind sie vergleichsweise robust. Die geringere Auflösung gegenüber Laborgeräten von derzeit i.d.R. 4 cm^{-1} setzt ihrem Einsatz allerdings auch Grenzen, die zu ergründen Teil der vorliegenden Arbeit war.

Für FT-IR-Spektrometer in der Gefahrenabwehr empfehlen sich darüber hinaus insbesondere ATR-Spektrometer (vgl. Folgeabschnitt). Durch diese Messanordnung sind sämtliche festen und flüssigen Proben zugänglich. Geräte mit klassischer

Messanordnungen, d.h. Transmissionsmessung, wie das GasID mit Probenahme mittels Adsorptionsröhrchen oder gasdichten Beuteln und das FirstDefender FTG mit außen liegender Gasmesszelle sind in ihrer Nachweisgrenze begrenzt. /17/



Abb. 13: GasID von SmithsDetection, FirstDefender FTG von ThermoScientific, /13,16/

Ein Weg Spiegel bei dispersiven Spektrometern gänzlich zu vermeiden, ist der Einsatz von Detektorarrays mit CCD-Sensoren, wie sie zum Teil bei Raman-Spektrometern für die Gefahrenabwehr eingesetzt werden. Die Geräte zeichnen sich entsprechend durch eine extreme Robustheit aus. Beispielsweise erfüllt der FirstDefender RM den US-Militärstandard US MIL-STD-810G, nach der er bis zu 100 Stürze aus 1 m Höhe auf eine Betonfläche aushalten können muss.

Spektralbereich

Wie eingangs ausgeführt, liegt bei Umgebungstemperatur die ganz überwiegende Zahl der Schwingungen eines Moleküls im Grundzustand vor ($n=0$). Bei Beaufschlagung der Moleküle mit intensivem Licht im IR-Bereich kommt es zur Anregung von Schwingungen, wobei die Wahrscheinlichkeit von Übergängen auf Ebenen höher $n=1$ (*Grundschrwingungen*), d.h. der Anregung von *Oberschrwingungen* – mit etwa doppelter Frequenz (bis etwa 12900 cm^{-1}) – rasch abnimmt.

Die leichter auswertbaren, weil intensiveren und i.d.R. schmalbandigen Grundschrwingungen liegen ganz überwiegend im Bereich des Mittleren (MIR: $4000 - 600\text{ cm}^{-1}$) und Fernen Infrarot (FIR: $600 - 30\text{ cm}^{-1}$). Das MIR bildet dabei den Arbeitsbereich der klassischen IR- und Raman-Spektrometrie, da er relevante Strukturinformationen enthält und messtechnisch leicht zugänglich ist. Da die 1. Oberschrwingung etwa bei der doppelten Frequenz der Grundschrwingung auftritt und einige Grundschrwingungen bereits bei wenigen Hundert Wellenzahlen auftreten, treten selbst im MIR neben den Grundschrwingungen bereits vereinzelt auch Ober- und Kombinationsschrwingungen auf. Dies erklärt einige der mitunter breitbandigen Absorptionen im Spektrum. Bei der Identifizierung von Stoffen im Rahmen eines Bibliotheksvergleiches, führen sie zu noch charakteristischeren Spektren.

Der zugängliche Spektralbereich ist je nach Material des Strahlteilers bzw. der Linsen und Fenster geräteabhängig (vgl. auch unter 1.5 zu geräteseitigen Beschränkungen). Hochwertige ATR-Spektrometer für die Gefahrenabwehr decken mit $4000 - 650\text{ cm}^{-1}$ den vollen MIR-Bereich ab. Bei den hier getesteten Raman-Spektrometern ist dies ähnlich, auch wenn in den technischen Angaben i.d.R. nur der Spektralbereich der Raman-Verschiebung angegeben wird (i.d.R. $250-2875\text{ cm}^{-1}$).

Anmerkungen: Neuere Systeme für den Forschungseinsatz kombinieren z.T. MIR- und FIR-Bereich in einem Gerät durch innovative Strahlteiler und Einsatz von zwei Detektoren. Schwingungsspektroskopische Informationen sind im Übrigen nicht auf den MIR- und FIR-Bereich beschränkt. Auch aus den Schwingungs-Spektren im kurzwelligeren Nahen Infrarot (NIR) können grundsätzlich die gleichen Informationen gewonnen werden. Allerdings sind die Spektren komplexer und schwer auswertbar, da neben verschiedenen Oberschwingungen Kombinationsschwingungen auftreten. Hinzu kommt die geringe Intensität und Breitbandigkeit der Absorptionen. Ihre Anwendung liegt daher v.a. in der Qualitätskontrolle zur Bestimmung von Feuchte, Eiweiß, Fett u.a., wobei dabei i.d.R. nur schmale Bereiche oder Einzelbanden ausgewertet werden. Zu charakteristischen Absorptionen kommt es darüber hinaus im Mikrowellen- und THz-Bereich, wobei in jüngster Zeit gerade die THz-Spektroskopie große Fortschritte macht. /1,7 sowie 25, 26/

Die Verwendung der Wellenzahl in der Schwingungsspektroskopie hat im Übrigen historische Ursachen. Es ersparte den Umgang bzw. Rechnen mit Potenzen. Abbildung 9 zeigt das Verhältnis von Wellenzahl und Wellenlänge, wie es sich für den IR-Bereich darstellt, Abbildung 10 die Lage des IR-Bereiches im EM-Spektrum.

Die Einheiten einschließlich der Frequenz lassen sich entsprechend Formel 2 und 3 ineinander umrechnen: $l [\mu\text{m}] = 10000/wz [\text{cm}^{-1}]$, $f [\text{Hz}] = 3 \cdot 10^{10} \cdot wz [\text{cm}^{-1}]$ und $E [\text{eV}] = 1/8065,5 \cdot wz [\text{cm}^{-1}]$.

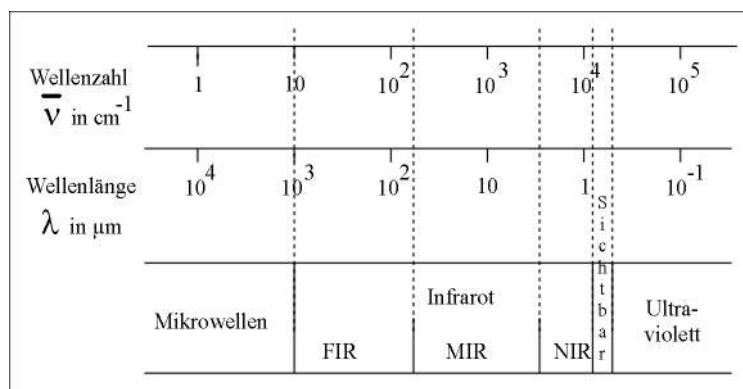


Abb. 14: EM-Spektrum, /7/

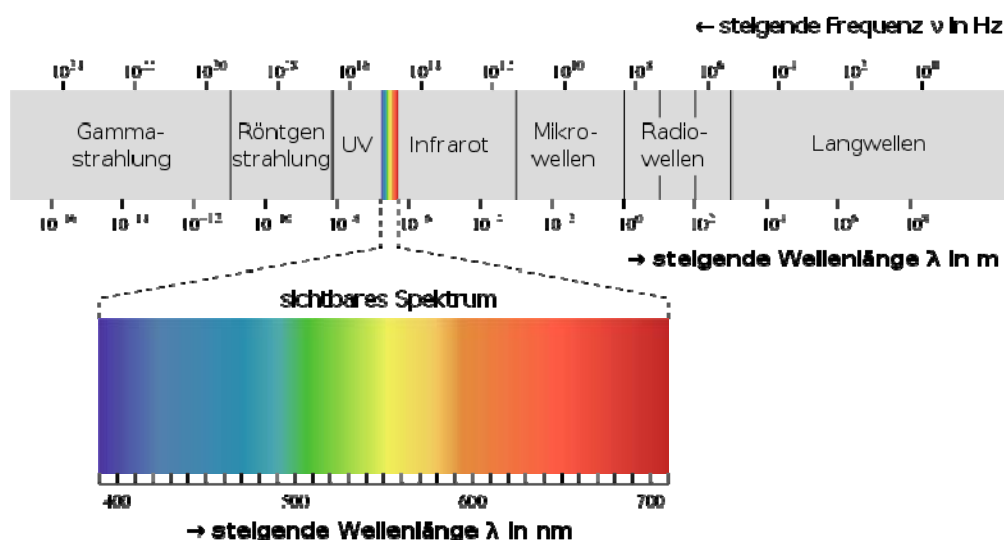


Abb. 15: EM-Spektrum (EM-Spektrum.svg), /7/

1.3 ATR-FTIR- Spektrometer

Parallel zur klassischen Messanordnung des Durchstrahlens von Proben hat sich in den letzten Jahren bei FTIR-Spektrometern eine neue messtechnische Anordnung etabliert, die sich ideal für die Gefahrenabwehr eignet, die sogenannte ATR-Technik. ATR steht dabei für abgeschwächte Totalreflexion.

Bei ATR-FTIR-Spektrometer wird die Probe zur Messung einfach auf einem Probentisch aus einem Einkristall – meist ein Diamant – platziert und der anregende IR-Lichtstrahl über ein Spiegelsystem von unten über den Kristall – im Winkel der Totalreflexion – in die Probe eingekoppelt und reflektiert. Im Unterschied zu klassischen, die Probe durchstrahlenden Messanordnungen dringt das IR-Licht bei der ATR-Anordnung nur 1-2 μm in die Probe ein.

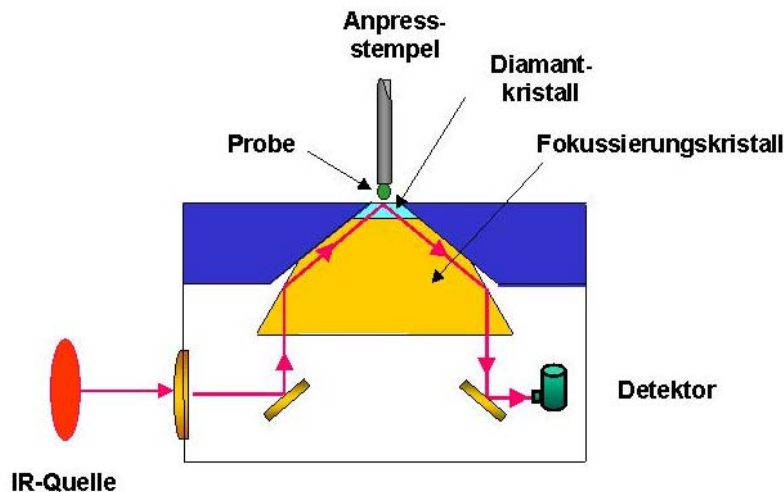


Abb. 16: ATR-Messprinzip sowie Beispiele von ATR-FTIR-Spektrometern, /12, 15/

Die erhaltenen Reflexionsspektren ähneln den beim Durchgang durch eine flüssige oder gasförmige Probe erhaltenen Transmissionsspektren der klassischen IR-Spektroskopie. Mit steigender Wellenlänge erhöht sich der Untergrund bzw. das Rauschen – ersichtlich an dem breiten und hohen Berg zum rechten Rand des Spektrums, die ihre Ursache in der mit zunehmender Eindringtiefe des IR-Lichtes steigenden Lichtstreuung haben.

Der besondere Vorteil der ATR-Technik liegt in der minimalen bis völlig entfallenden Probenvorbereitung und Vielseitigkeit. So können neben flüssigen auch feste Proben untersucht werden. Und infolge der geringen wirksamen Schichtdicke sind sogar stark absorbierende Substanzen sowie Lösungen von Stoffen in Wasser, welches über breite Bereiche des Spektrums absorbiert, analytisch zugänglich.

Feststoffe werden zur Verbesserung des Kontaktes und zur Verdichtung der Probe mit einem Stempel angepresst (vgl. Abb. 16). Bei leichtflüchtigen Stoffen empfiehlt sich zur

Verdunstungseinschränkung die Auflage eines Uhrengläschens sowie ggf. die ergänzende Nutzung eines trichterförmigen Aufsatzes. Die Probe sollte im Übrigen frei von Luftbläschen u. Ä. sein, Pulver möglichst fein (mörsern).

1.4 Raman-Spektroskopie

Die RAMAN-Spektroskopie ist wie die IR-Spektroskopie ein Verfahren der (Rotations)-Schwingungsspektroskopie. Er liefert daher vergleichbar der IR-Spektroskopie Informationen über Schwingungs- und Rotationszustände von Molekülen. Das Gros der eingestrahlten EM-Strahlung wird dabei an den Atomen und Molekülen gestreut, d.h. sonst unverändert in alle Richtungen abgelenkt. Und auch die eigentlichen Raman-Emissionen gehen in alle Richtungen. Daher spricht man von einem Streuphänomen. Nach einem seiner Entdecker, der den Nobelpreis hierfür erhielt, wird der Effekt meist als Raman-Effekt bzw. -Streuung bezeichnet, vereinzelt auch Smekal-Raman-Effekt.

Zu Grunde liegt der Raman-Spektroskopie allerdings eine völlig andere Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit den Stoffen als in der IR-Spektroskopie. In Abhängigkeit von der Polarisierbarkeit der Valenz- bzw. Bindungs-Elektronen werden Schwingungen dieser Elektronen und in der Folge oszillierende *Dipolmomente induziert*, die so ihrerseits zu Strahlungsquellen werden und zu *Emissionsspektren* führen.

Im Unterschied dazu werden in der IR-Spektroskopie *Absorptionsspektren* erhalten und bilden *vorhandene, bei Schwingung sich ändernde Dipolmomente* die Voraussetzung für die IR-Aktivität einer Schwingung.

Abweichend zur IR-Spektroskopie werden nur sogenannte *virtuelle* Schwingungszustände angeregt, quantenphysikalisch instabile Zustände. Die Wahrscheinlichkeit einer Raman-Wechselwirkung pro eingestrahltm Erreger-Photon ist mit ca. 1/10.000 des eingestrahltm Lichtes sehr gering. Hinzu kommt die Streuung in alle Richtungen, so dass nur ca. 1/1 Mio. für die Analyse nutzbarer Photonen resultiert. Messtechnisch nutzbar wird der Raman-Effekt insofern erst durch Verwendung von Licht hoher Intensität. Aufgrund der besseren Auswertbarkeit bei Anregung mit einer Wellenlänge, monochromatischem Licht, kommen hierfür heute Laser zur Anwendung.

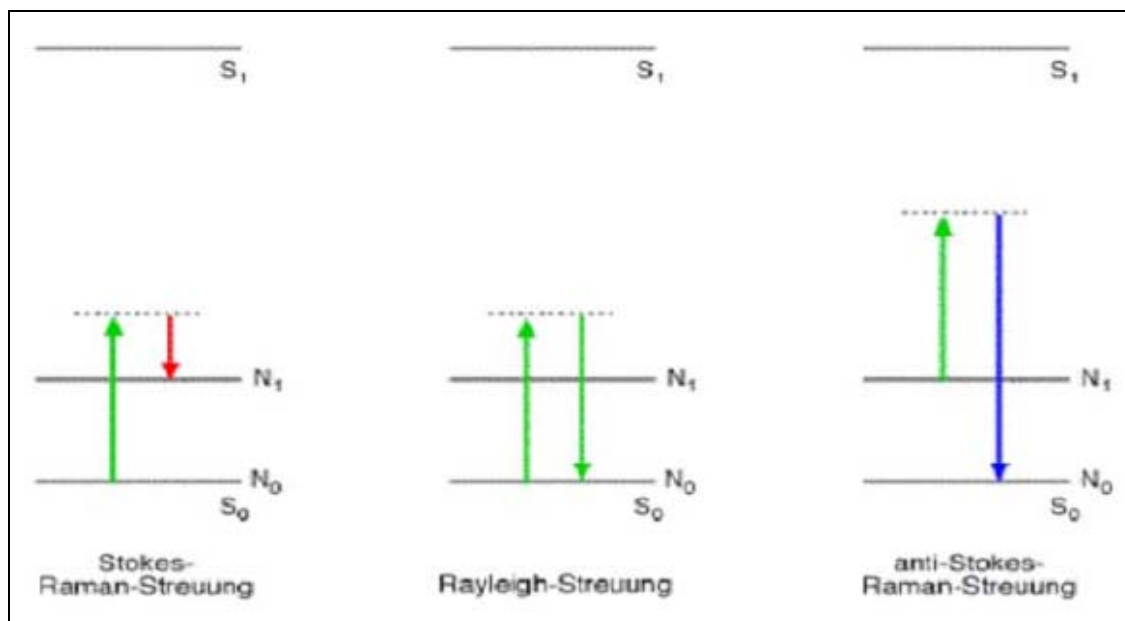


Abb. 17: Termschema einer Raman-Streustrahlung, /8/

Das Gros des eingestrahnten Lichtes wird an den Molekülen gestreut ohne verändert zu werden. Mechanistisch kann man sich dies als elastischen Stoß zweier Teilchen vorstellen. Man spricht bei diesem Strahlungsanteil entsprechend auch von elastischer Streuung oder Rayleigh-Streuung. Nur bei den seltenen *inelastischen* Wechselwirkungen wird Energie auf die Moleküle übertragen. Die dadurch angeregten *virtuellen* Schwingungszustände werden allerdings rasch wieder verlassen. Das emittierte Licht (Emissionsspektren) gibt so – wie die Absorptions-Frequenzen in der IR-Spektroskopie – Auskunft über die Energie der zu Grunde liegenden Schwingungszustände des Moleküls und zwar wiederum v.a. der Grundschrwingungen. Das Termschema der Raman-Anregung (Abb. 17) verdeutlicht die verschiedenen Möglichkeiten. Die gepunkteten Linien stehen für die Virtualität, d.h. Flüchtigkeit der angeregten Schwingungszustände.

Interessant und ausgewertet werden in der Raman-Spektroskopie nur die intensiveren sogenannten *Stokes-Anregungen*. Diese führen vom Grundzustand $v = 0$ über den ersten angeregten Zustand $v = 1$ hinaus (bzw. von $v = 1$ zu $v = 2$, vgl. 1. Oberschwingung), so dass das Stokes-Streulicht zu niedrigeren Frequenzen verschoben ist. Anti-Stokes-Anregungen hingegen starten von einem angeregten Zustand $v = 1$. Hierdurch sind sie wesentlich seltener. Völlig uninteressant in der klassischen Raman-Spektroskopie ist die gegenüber dem eingestrahnten Licht unveränderte Rayleigh- oder Erreger-Strahlung. Entsprechend werden alle Frequenzen bzw. Wellenzahlen höher bzw. gleich der Erreger-Frequenz herausgefiltert und gelangen gar nicht erst zum Detektor.

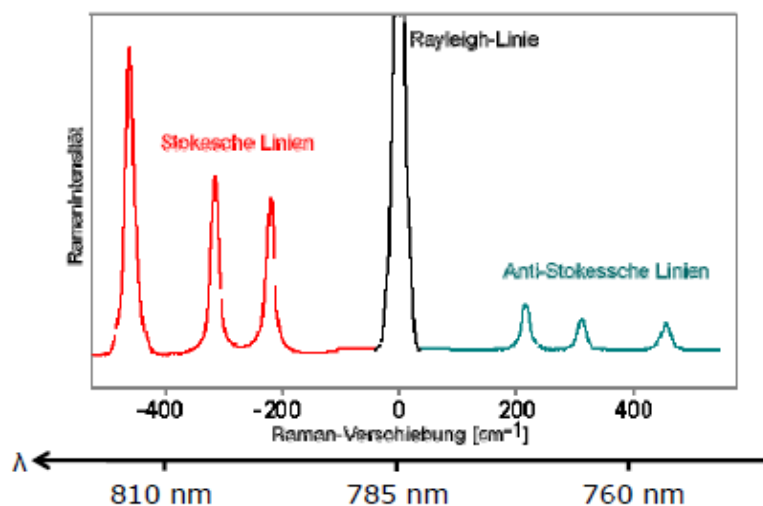


Abb. 18: Beispiel des kompletten Raman-Streulicht-Spektrums einer Probe, /2/

Abbildung 18 zeigt beispielhaft das Raman-Streulicht-Spektrum eines Stoffes mit drei Raman-aktiven Schwingungen. Zur besseren Auswertbarkeit wurde die Rayleigh- oder Erreger-Strahlung Null gesetzt und die Stokes- und Anti-Stokes-Linien in Form der Differenz zur Frequenz des Anregungslichtes, d.h. als Frequenzverschiebung gegenüber der Erreger-Linie dargestellt (vgl. Abb. 17). Der Betrag der Frequenzverschiebungen entspricht somit, wie ein Blick in das Termschema deutlich macht, der Energiedifferenz zwischen Grund- und erstem angeregtem Schwingungszustand der jeweiligen Schwingung. In klassischen Raman-Spektren werden schließlich nur noch die Stokes-Banden berücksichtigt (vgl. Abb. 19).

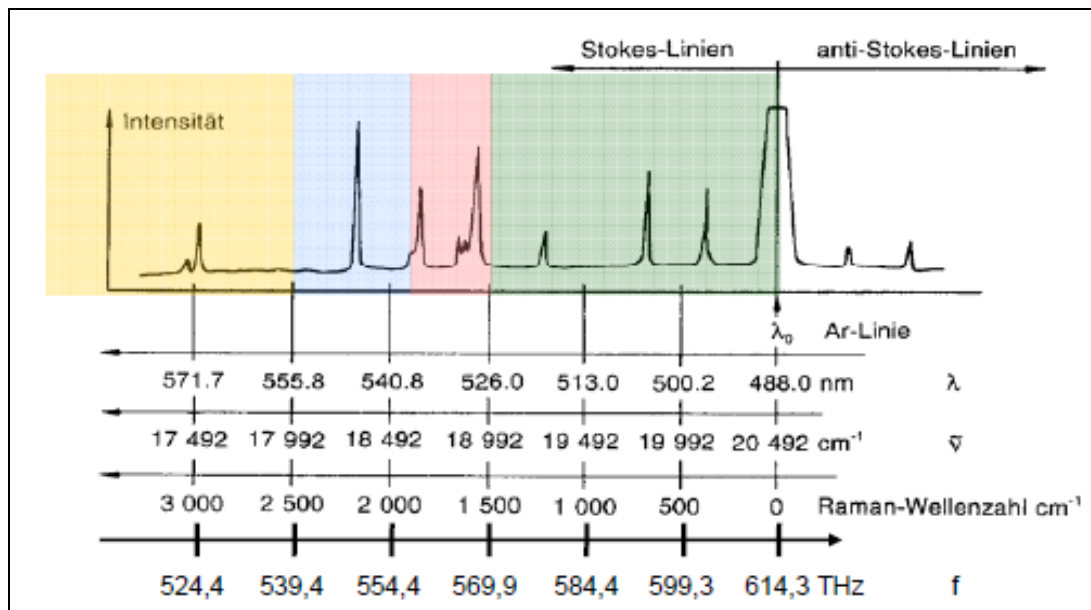


Abb. 19: Raman-Streulicht-Spektrum einer Probe, /2/

Wie in der IR-Spektroskopie resultieren keine scharfen Linien, sondern Banden, da die Schwingungsniveaus auch hier eine Rotations-Feinstruktur aufweisen. Entsprechend haben Raman-Spektren nicht nur das gleiche Aussehen wie IR-Absorptions-Spektren, sie entsprechen ihnen auch inhaltlich, nur eben für andere Schwingungen des Moleküls. Entsprechend liegen auch die Raman-Banden im MIR (vgl. Abb. 20).

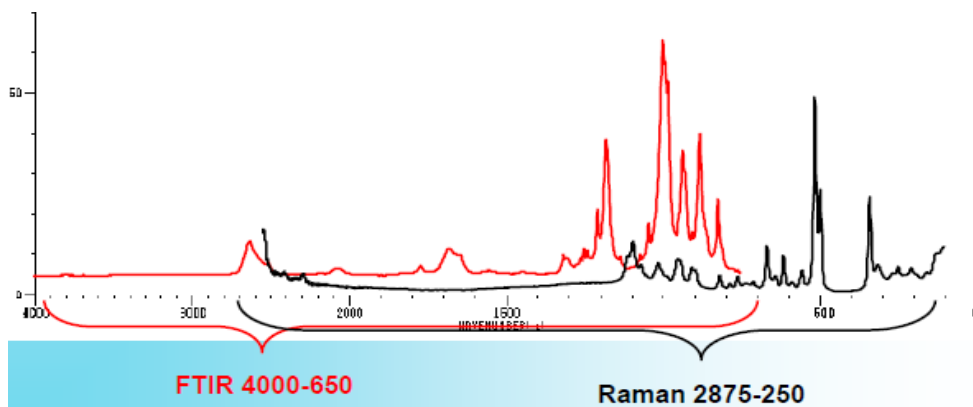


Abb. 20: nutzbarer Spektralbereich portabler IR- bzw. Raman-Spektrometer, /12/

Ebenso wie die Anregung von Molekülschwingungen in der IR-Spektroskopie unterliegt auch der RAMAN-Effekt quantentheoretisch begründeten *Auswahlregeln*. Nach diesen sind nur Schwingungen, die mit einer Änderung der Polarisierbarkeit der Elektronenhülle eines Moleküls verbunden sind, RAMAN-aktiv bzw. zulässig. Die IR-Spektroskopie ist demgegenüber auf Schwingungen beschränkt, die mit einer Änderung des Dipolmoments verbunden sind. Entsprechend können mit der Raman-Spektroskopie Schwingungen untersucht werden, die im IR-Spektrum nicht auftreten und umgekehrt. Andererseits gibt es Schwingungen die IR- als auch Raman-inaktiv sind. /4/

Die in der Raman-Spektroskopie angeregten Schwingungen haben vergleichbare Energien, wie IR-Schwingungen, d.h. liegen wie diese im MIR. So verwundert es nicht, dass auch die in Abbildung 21 dargestellten ausgewählten Raman-Gruppenfrequenzen denen in Abbildung 7 und 8 vergleichbar sind. Die Anregung der Raman-Emissionen erfolgte allerdings durch NIR-Laserlicht.

3700 cm ⁻¹ bis 2500 cm ⁻¹	2500 cm ⁻¹ bis 1900 cm ⁻¹	1900 cm ⁻¹ bis 1500 cm ⁻¹	Bereich unterhalb von 1500 cm ⁻¹
<ul style="list-style-type: none"> • OH- und NH-Gruppen • Aromaten und ungesättigte Verbindungen • Gesättigte Verbindungen 	<ul style="list-style-type: none"> • Dreifachbindungen • Kumulierte Doppelbindungen 	<ul style="list-style-type: none"> • Carbonylverbindungen (C=O) • Aromaten • C=C-Doppelbindung • C=N-Doppelbindung 	<ul style="list-style-type: none"> • Fingerprint-Bereich • Deformations-schwingungen • Valenzschwingungen von Gruppen mit schweren Atomen • Gerüstschwingungen

Abb. 21: Ausgewählte Gruppenfrequenzen von Raman-Spektren, /2/

Bei der Geräteauslegung sind neben der Intensität der Anregungslichtes sowie effizienter Gestaltung der Detektorzelle zur Erfassung eines möglichst hohen Anteiles des Streulichtes weitere Abhängigkeiten zu beachten. Abbildung 22 fasst diese zusammen. Ganz wesentlich ist dabei die extreme Abhängigkeit der Intensität des Raman-Effektes von der Frequenz des eingestrahlt Lichtes (in der vierten Potenz!). Insofern benötigt man möglichst hochfrequentes Erreger-Licht. Grenzen setzen konkurrierende Effekte bei niedriger und sehr hoher Frequenz (vgl. /1,2, 7/). Im Ergebnis liegen die optimalen Anregungswellenlängen im Nahen Infrarot.

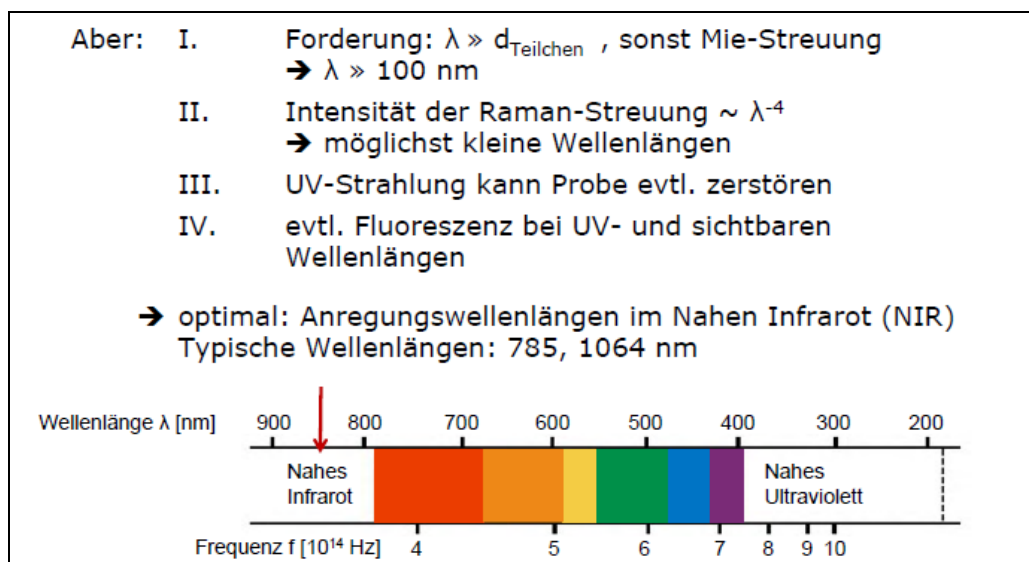


Abb. 22: optimale Anregungsfrequenz in der Raman-Spektroskopie, /2/

Eine Optimierungsfrage stellt auch die Laserleistung und -Frequenz dar. Zum empfindlichen Messen sollte beides möglichst hoch sein, doch forciert dies Zersetzungsreaktionen. Besonders gefährdet sind hier thermolabile sowie dunkle Stoffe. Besonders stark ist der Effekt bei Lasern, die im sichtbaren oder UV-Bereich arbeiten. Daher werden in Geräten für die Gefahrenabwehr i.a.R. nur NIR-Laser verwendet. Im Übrigen gilt es zu hohe arbeitsschutzrechtliche Beschränkungen zu vermeiden. Auch aus diesem Grund nutzen

FirstDefender RM sowie ResponderCI 785 nm-NIR-Laser. Diese unterliegen bei Messungen mit offenem Strahlengang (Außenmessungen) der Laserklasse 3b, was nach deutschem Recht das Tragen einer Schutzbrille und die Benennung eines Laser-Beauftragten erforderlich macht. Eine Gefährdung besteht jedoch bei fachgerechter Arbeitsweise nicht, da der Laser auf einen Punkt kurz hinter dem Strahlenausgang focussiert. In 45 cm Abstand könnte man beim FirstDefender RM bereits ungefährdet kurz in die Laserquelle blicken. Dennoch ist Vorsicht geboten, sollten selbst Reflexionen in der Materialauswahl von Arbeitsunterlage und Wandverkleidung berücksichtigt werden.

Fluoreszenz

Bei der Fluoreszenz handelt es sich um eine spontane Lichtemission nach vorheriger elektronischer Anregung durch elektro-magnetische Strahlung, insbesondere im sichtbaren und UV-Licht. Grundlage bilden sogenannte Chromophore bzw. korrekter Fluorophore, organische oder anorganische Moleküle, Molekülteile, Ionen und selbst Atome mit bestimmter elektronischer Struktur, in denen Elektronenübergänge angeregt werden können. Diese sind höherenergetischer als die Schwingungsübergänge, die in diesem Fall lediglich die Feinstruktur bilden. /1/

Fluoreszenz wird nicht nur vom Raman-Laser angeregt, sondern auch vom Sonnenlicht, Leuchtstofflampen u.Ä. Der Effekt ist insofern bei der Außenmessung am stärksten. Dies ist ein wesentlicher Grund die Innenmessung zu bevorzugen. Zwar kann der Effekt auch durch Innenmessung nicht völlig ausgeschlossen werden, doch kann man ihn hier leichter beschränken, etwa durch Abschattung bzw. Ausschluss externe Lichtquellen, wie Sonnenlicht, Leuchtstofflampen u.a. Unvermeidlich bleibt der Anteil, der vom Laser selbst angeregt wird.

Zu beachten ist, dass die Fluoreszenz ihre stoffliche Quelle auch in chromophoren Gruppen von Verunreinigung oder Verpackungsmaterialien haben kann. Gefärbte Materialien können hier einen Hinweis geben, doch sind Färbung und Farbtiefe keine eindeutigen Kriterien. Bei stärkerer Fluoreszenz oder gar unsicherem Ergebnis sollte daher stets ein weiterer Versuch mit Innenmessung erfolgen.

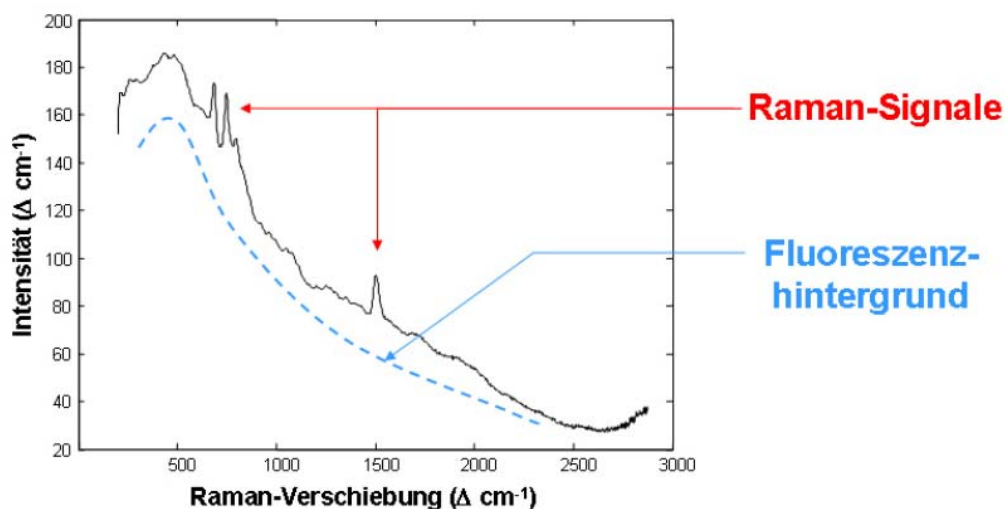


Abb. 23: Fluoreszenz-beeinträchtigtes Raman-Spektrum, /10/

Bereits das Messen im Probenschacht mit Probengläschen bzw. Vial als sogenannte Innenmessung liefert entsprechend bessere Ergebnisse als die Außenmessung. Außenmessungen unterliegen darüber hinaus weiterer Störmöglichkeiten, wie falscher

Abstand, Laser-Reflexion durch ungünstigen Auftreffwinkel, Schwächung durch Linsenverschmutzung, Verpackungsmaterialien oder Glasfaserleitung, Einkopplung von Fremdlichtquellen mit der Folge erhöhter Fluoreszenz u.a. Andererseits hat die Verfahrensweise auch Vorzüge. Sie ist schnell, erlaubt das Messen durch Verpackungen und erfordert keine Vials, so dass man durchaus zunächst die Außenmessung nutzen sollte. Bei unsicherem Ergebnis oder hoher Fluoreszenz ist die Vial-Messung jedoch zwingend.

Führen Messungen durch Verpackungsmaterial zu hoher Fluoreszenz, kann auch eine Wiederholung an anderer Stelle helfen. In jedem Fall sind Einschlüsse, strukturelle Unregelmäßigkeiten und stärkere Krümmungen zu vermeiden. Die Verpackungsmaterialien müssen natürlich transparent und dürfen nicht zu dick sein. Viele Verpackungen aus Kunststoff bzw. Glas erfüllen diese Anforderungen.

Bei trüben oder inhomogenen Proben sollte die Probe durch Filtration oder Extraktion aufbereitet werden. Bei erdigen Verunreinigungen etc. ist dies noch aus einem anderen Grund wichtig, zur Minderung der Fluoreszenz (z.B. durch Huminstoffe) sowie sonstiger Lichtschwächungen. Nicht selten besitzt allerdings auch der zu untersuchende Stoff selbst die Fähigkeit zur Fluoreszenz oder bringt die Aufbereitung nichts. Bei der Aufbereitung ist im Übrigen zu beachten, dass sie die Probe verändert.

Außen- versus Innenmessung

Raman-Spektrometer erlauben Proben in der Regel in einem Vial (Probenröhrchen) in einem Messschacht (Innenmessung) oder per Außenmessung, d.h. über eine Optik nach außen geleitete Laserstrahl, ggf. auch in Kombination mit einem Lichtwellenleiter, zu vermessen. Beides hat seine Vor- und Nachteile. Innenmessungen liefern grundsätzlich die besten Ergebnisse (vgl. Fluoreszenz), erfordern allerdings eine Probenahme. Per Außenmessung können demgegenüber Lachen, Schmierer oder Feststoffe (Pulver, Kristalle) direkt vermessen werden, sondern gelingt die Identifizierung vielfach sogar durch die Verpackung.



Probe im Focus!!!

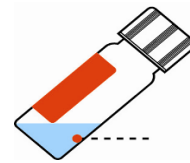
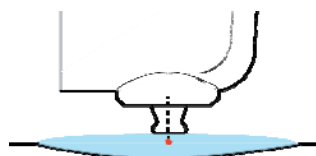
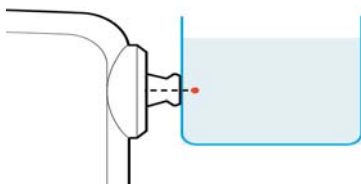


Abb. 24: Standardprobenaufgabe bei portablen Raman-Spektrometern, /10, 11, 14/

Die Innenmessung benötigt deutlich mehr Substanz, da der Laserstrahl in einer definierten Höhe in das Gläschen geführt wird. Andererseits kann es bei Pulvern bereits bei guter „Bestäubung“ der Glaswandung bzw. sehr geringer Probenmenge gute Ergebnisse erzielen. Hintergrund ist, dass das Raman-Licht nur wenige Mikrometer in die Probe eindringt, also nur das oberflächennah anfallende Streulicht zugänglich ist. Insofern kann es bei durchscheinenden Kristallen und wenig verfügbarer Substanz sinnvoll sein diese zuvor zu mahlen. Bei kleinen Probenmengen hat die Außenmessung allerdings i.d.R. Vorteile, da oft ein einzelner Kristall zur Messung ausreicht.

Vorteile hat die Außenmessung auch bei vermuteter *Thermolabilität*, d.h. von Stoffen, die bei Zufuhr einer vergleichsweise geringen thermischen Energie zur Explosion, sonstiger thermischer Zersetzung oder heftigem Abbrand neigen. Es ist klar, dass der Anregungslaser vieler solcher Stoffe problemlos zündet. Bei dunklen Proben werden sogar bereits Papier, Kunststoffe u.Ä. entzündet. Bei einer Außenmessung wäre das Gefahrenpotenzial solcher Proben deutlich herabgesetzt. Zur Sicherheit wäre darüber hinaus im Verdachtsfall nur mit sehr geringer Probe (Einzelkristall) zu arbeiten und würde man zuvor eine Brennprobe durchführen (vgl. Mess- und Arbeitsschutzanleitung FirstDefender RM).

Nachteilig an der Außenmessung bei thermolabilen Proben ist, dass das Gerät zur Messung in der Hand zu führen ist. Ähnlich ist dies bei Messung eines Einzelkristalls mit offenem Vial. Die bessere Alternative bei derartigen Proben ist daher die Innenmessung mit einer größeren Menge, allerdings bei *offenem Vial* sowie ergänzend *verminderter Laserleistung*, *Zeitverzögerung* und ggf. verkürzter Impuls- bzw. Messzeit, wie dies der FirstDefender RM erlaubt. Hier kommt man allerdings spätestens bei Gemischen oder verunreinigten Proben rasch an Grenzen, da die Intensitäten zu gering für eine Auswertung werden. Hinzu kommt die Gefährdung durch den wesentlich größeren Substanzeinsatz bei Innenmessungen (im Vial). Diese ist erforderlich, damit der Laserfocus in der Probe liegt.

Letztlich entscheidet der Einzelfall über die Nachweisbarkeit. Wichtig ist ein möglichst sauberer Probe (Einzelstoff/Reinstoff), ein charakteristisches Spektrum (Raman-Aktivität des Stoffes), hohe Signal-Intensitäten und möglichst geringe Fluoreszenz. Ist dies erfüllt sind der Raman-Spektroskopie sogar einfache Gemische analytisch zugänglich – mit entsprechenden Unsicherheiten infolge der Identifizierung auf Basis von Reinstoffspektren. Stoffgemische werden bei hinterlegtem Gemischspektrum wie Einzelstoffe behandelt und identifiziert. Klare Grenzen gibt es bei verdünnten Lösungen (geringe Konzentration, Schwächung durch Lösungsmittel, Trübstoffe etc.) und komplexeren Gemischen.

1.5 Anwendungscharakteristik

Die vorangegangenen Ausführungen wurde deutlich, dass die Unterschiede zwischen Raman- und IR-Spektroskopie eher im Detail als grundsätzlicher Natur sind. Auch wenn sie prinzipiell unterschiedliche physikalische Effekte nutzen, sind es schwingungsspektroskopische Verfahren, die sich auf die Moleküle und ihre Bindungen beziehen. Gemeinsame Voraussetzung sind kovalente bzw. Atombindungen. Hieraus ergeben sich gemeinsame stoffliche Anwendungsgrenzen.

Daneben gibt es jedoch auch charakteristische Unterschiede, die quantenphysikalisch begründet werden können (vgl. Auswahlregeln). Während die Raman-Aktivität von Schwingungen die Polarisierbarkeit der Bindung bzw. Valenzelektronen voraussetzt, durch die es zur *Induktion von Dipolmomenten* kommt, setzt die IR-Aktivität von Schwingungen *permanente Dipole* bzw. Dipolmomente voraus. Eine Schwingung ist daher entweder Raman- oder IR-aktiv. In einem Molekül kann beides vorkommen oder aber der Stoff nur einem Verfahren zugänglich sein.

Voraussetzung - kovalente Bindung

Als *Atombindungen* bzw. *kovalente Bindungen* bezeichnet man chemische Bindungen, bei denen die Bindungselektronen von den beteiligten Atomen gemeinsam genutzt werden. Sie sind typisch zwischen Atomen von Nichtmetallen. Ihr Gegenstück ist die *Ionenbeziehung* bzw. *ionische Bindung*, wie sie v.a. in Salzen vorliegt. Hier ist der Unterschied der Elektronegativitäten groß, so dass die Bindungselektronen überwiegend beim stärker elektronegativen Atom lokalisiert, d.h. polarisiert sind. Beides sind Modell-Grenzfälle. In der Natur kommen alle Übergänge vor. Darüber hinaus können beide Bindungstypen in einem Molekül vorliegen. Beispiele hierfür sind Salze organischer Säuren, wie etwa Natriumacetat.

Atombindungen liegen im Übrigen nicht nur in organischen Stoffen, wie Methan, Alkohol oder Benzin vor, sondern auch in aus Nichtmetallen bestehenden anorganischen Stoffen, wie Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid, Ammoniak u.Ä. und anorganischen Feststoffen, wie Diamant, Siliciumdioxid und Metalloxiden, die Atomgitter bilden.

Doch selbst *komplexer gebaute anorganische* Anionen und Kationen, also Moleküle die elektrische Ladungen tragen und Salze bilden, wie Sulfat-, Nitrat-, Phosphat- und Ammonium-Ionen, werden in ihrem Inneren durch Atombindungen zusammengehalten. In der Praxis sind gerade hier allerdings alle Übergänge möglich, die Intensitäten ihrer Schwingungsbanden je nach Atombindungsanteil mehr oder weniger hoch.

Bei Vorliegen im Ionen- bzw. Kristallgitter werden die Schwingungen behindert, sind in der Folge die Banden verbreitert, Frequenzen verschoben, können Schwingungen koppeln und durch veränderte Bindungswinkel neu entstehen. Darüber hinaus sind auch über das per Ionenbeziehung gebundene Kation Aussagen möglich, wenn auch nur vage. Diese resultieren aus intramolekularen Wechselwirkungen, denn je nach Masse und Elektronegativität nimmt das Kation auf die Schwingungsfrequenzen im Rest des Moleküls Einfluss. Die Intensität der Schwingungen bei anorganischen Stoffen ist meist gering, erst recht mit steigendem Ionenbeziehungs-Anteil, so dass sie schwingungsspektroskopisch viel schlechter identifizierbar sind als organische Stoffe.

Gemeinsamkeiten und Unterschiede bei der stofflichen Zugänglichkeit

Beide ermöglichen belastbare Aussagen zum C-Gerüst von Kohlenwasserstoffen. Oft ergänzen sie sich hierbei, da je nach Molekülfineinstruktur Schwingungen Raman- oder IR-aktiv sind. Grenzen zeigen beide Verfahren bei einfachen kettenförmigen Kohlenwasserstoffen bzw. KW-Resten bzgl. der Prognose der Länge der C-Kette. Mit jeder Verzweigung, Mehrfachbindung und sonstiger struktureller Besonderheit im Molekül verbessert sich die Aussagerichtigkeit jedoch rasch.

Je nach struktureller und funktionaler Besonderheiten der Kohlenwasserstoffe ist im Übrigen mal das eine mal das andere Verfahren im Vorteil. So sind symmetrische Kohlenwasserstoffe der Raman-Spektroskopie besser zugänglich, während die IR-Spektroskopie Vorteile bei der Aufklärung der Stellung von Substituenten am aromatischen Ring hat.

Wesentlich sind die Unterschied beim Nachweis funktioneller Gruppen. Da die enthaltenen Heteroatome i.d.R. zu permanenten Dipolmomenten im Molekül führen, gelingt ihr Nachweis bzw. die Unterscheidung per IR-Spektroskopie sicherer und empfindlicher. Entsprechend sind auch die Möglichkeiten zur Erkennung biologischen Materials mit Hilfe der IR-Spektroskopie deutlich besser (vgl. Abb. 25). Eine Erreger-Erkennung oder auch nur sichere Unterscheidung von harmlosem biologischem Material ähnlicher stofflicher Zusammensetzung ist allerdings nicht möglich.

Tab.2: Gemeinsamkeiten in der stofflichen Einsatzbreite beider Verfahren

- feste, flüssige und pastöse Stoffe
- gute Identifizierbarkeit von *Kohlenwasserstoffen* (kovalente Bindungen) - mit Interpretationsgrenzen bzgl. der CH₂-Gruppenzahl von KW-Ketten
- Identifizierungen in konzentrierter *wässriger Lösung*
- Identifizierungen organischer Hauptkomponente in einfachen Mischungen (stark Stoff Paar- und Konzentration-abhängig)
- Identifizierungen *vieler anorganische Stoffe* aufgrund kovalenter Bindungen oder Bindungsanteile, wie:
 - *komplexere Anionen* von Säuren/Salzen, wie Schwefel- und Salpetersäure, Sulfate, Phosphate, Perchlorate u.v.a.
 - *organische Anionen*, wie Acetat, Formiat, Salicylat u.a.
 - unsymmetrische Nichtmetalloxide aus mehr als drei Atomen, wie P₂O₅, As₂O₃,
 - stark eingeschränkt Metalloxide, wie Eisenoxid, Titandioxid (Pigment in Farben, Kosmetik, Lebensmitteln etc.) sowie *kristalline Halbmetalle*, wie Silicium u.a.
- Nichtidentifizierbarkeit rein ionischer Stoffe, wie NaCl, NaF infolge Ionenbeziehung

Tab. 3: Unterschiede in der stofflichen Einsatzbreite der Verfahren

- Raman-Spektrometer
 - Beschränkung auf Schwingungen bei denen sich aufgrund der Polarisierbarkeit der Elektronenhülle bzw. Bindungselektronen Dipolmomente induziert werden.
 - Stoffnachweis in wässrigen Lösungen ist besser möglich, wie z.B. bei anorganischen und organischen Säuren, da Wasser ist praktisch nicht Raman-aktiv
 - gut geeignet zur Erkennung funktioneller Gruppen von KW
 - wenig geeignet bei biologischem Material (Fluoreszenz)
 - homonucleare zweiatomige Moleküle (linear), wie N₂, O₂, H₂ sind ausschließlich Raman-aktiv
- IR-Spektrometer
 - Beschränkung auf Schwingungen, bei denen sich das Dipolmoment ändert
 - infolge starker IR-Aktivität von Wasser sind Identifizierungen von Stoffen meist nur in konzentrierteren wässrigen Lösungen möglich
 - Nachweis gewinkelter *dreiatomiger* Moleküle, wie CO₂, H₂O, SO₂, ClCN, HCN, Ozon u.a. (Raman-Aktivität i.d.R. gering)
 - zweiatomige Gase (linear) unterschiedlicher Elementarzusammensetzung, wie HCl, CO u.Ä. sind ausschließlich IR-aktiv
 - sehr gut geeignet zur Erkennung funktioneller Gruppen von KW
 - gut geeignet zur Grobklassifizierung biologischen Materials

Unterschiede gibt es auch bei der Zugänglichkeit kleiner Moleküle. So sind homonucleare zweiatomige Gase, wie Wasserstoff nur der Raman-Spektroskopie zugänglich. Grund ist das fehlende Dipolmoment. Ausschließlich IR-aktiv sind hingegen heteromolekulare zweiatomige Gase, wie HCl, CO u.Ä. IR-aktiv sind auch heteromolekulare dreiatomige Moleküle, wie H₂O, SO₂, CS₂, ClCN, HCN und selbst das lineare CO₂. /24/

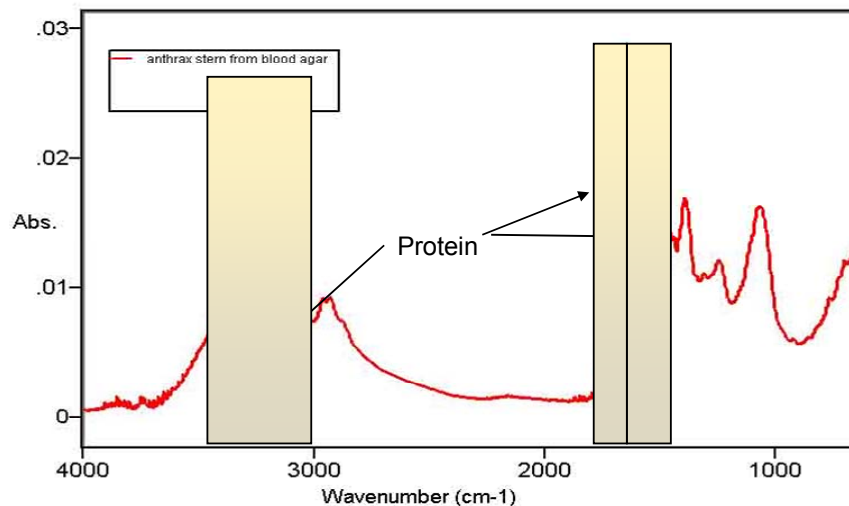


Abb. 25: Bereiche für die Biostoff-Erkennung mit IR-Spektroskopie, /14,15/

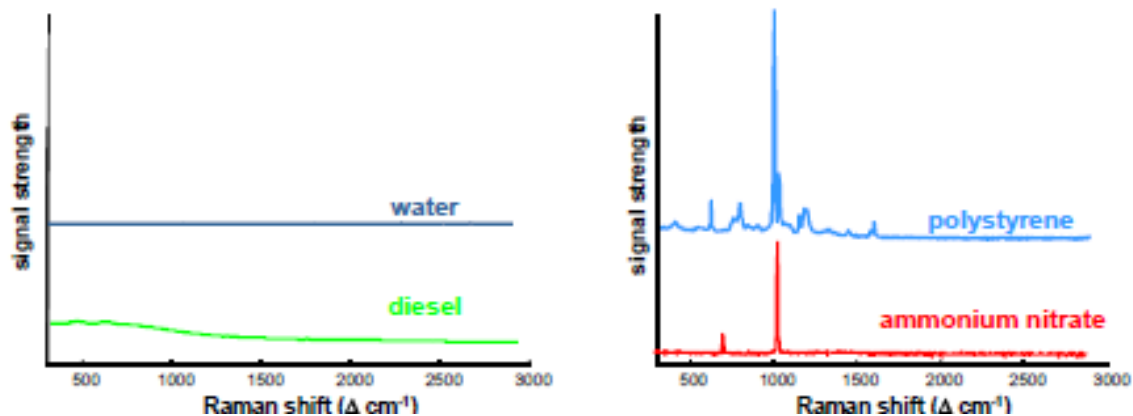


Abb. 26: Raman-Spektroskopie, Beispiele für die stoffliche Einsatzbreite, /10,11/

Pauschal über alle Substanzklassen von einer besseren Eignung des einen oder anderen Verfahrens zu sprechen, ist nicht möglich. Dies gilt umso mehr, als sich Unterschiede auch aus der messtechnischen Lösung, die aus Gerät, Auswertesoftware und Umfang und Qualität der Spektren-Bibliothek besteht, ergeben.

Konzentrationsabhängigkeit - Gemische und Lösungen

Ähnlich verhalten sich beide Verfahren auch in Bezug auf die Identifizierbarkeit von Stoffen in Gemischen bzw. Lösungen. Von allgemeinem Interesse ist dabei der Stoffnachweis in wässriger Lösung. Da Wasser im Raman-Spektrum keine relevante Eigenabsorption zeigt, sollte die Raman-Spektroskopie hier eigentlich im Vorteil sein. In der Praxis ist dies allerdings vielfach nicht so. Die Ursache ist weniger die geringe Eintrittswahrscheinlichkeit des Raman-Effektes als die in alle Richtungen verteilte Streustrahlung. Hierdurch ist es bei verdünnten Proben offenbar schwerer ausreichend Signal bzw. Rückstreuung messtechnisch zu erfassen (Rückstreausbeute).

Grundsätzlich können die Spektrometer nicht unterscheiden, ob ein Einzelstoff oder ein Gemisch, eine Lösung oder auch nur eine verunreinigte Probe vorliegt. Sie werten lediglich

das Probensignal aus. Unterstellt man jedoch, dass nur eine endliche Zahl von Stoffen vorliegen kann und bietet nur deren Spektren zum Vergleich an, ermöglichen sogenannte Gemisch-Erkennungsalgorithmen dennoch vielfach eine Identifizierung der Bestandteile. Dabei setzt die Auswertesoftware das Produktspektrum aus einzelnen Bibliotheksspektren zusammen. Nach Abzug des Spektrums mit der besten Übereinstimmung wird dabei – unter Variation der Erstkomponente und ihres relativen Anteiles - nach Spektren gesucht, die den Rest erklären. Die Variation des Anteils der Komponenten am Gemisch bzw. ihrer Konzentration basiert auf Kenntnissen zur weitgehenden Linearität der Bandenintensitäten von der Konzentration (vgl. Abb. 27).

Bleibt ein Rest, wird wiederum ein passendes Spektrum gesucht. Führt der Gesamtprozess nicht zum Erfolg, beginnt der Algorithmus mit dem nächst besser passenden Spektrum von vorn. Eine solche Verfahrensweise hat natürlich Grenzen. Wo diese liegen, hängt ganz wesentlich vom Umfang der Spektren-Bibliothek und der Art der beteiligten Stoffe ab, konkret von der Einzigartigkeit ihres Spektrums und der Intensität der Absorptionen.

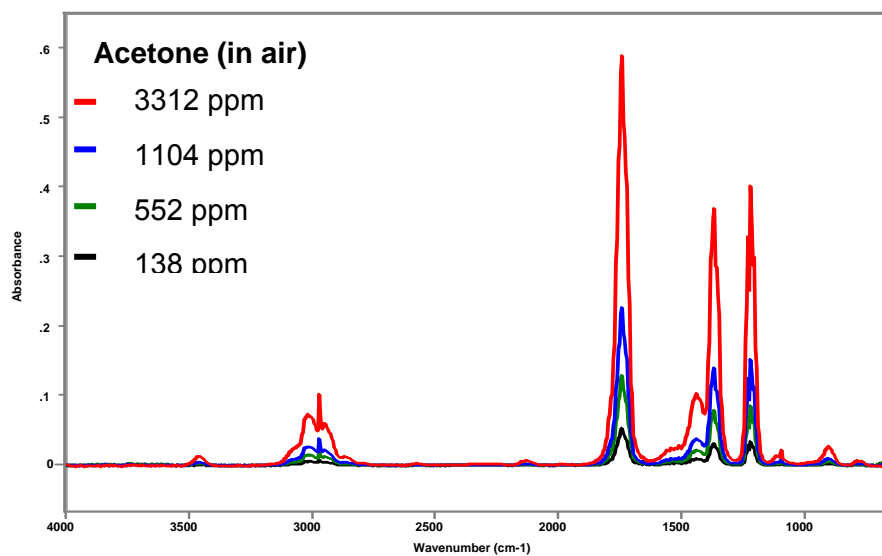


Abb. 27: Einfluss der Konzentration auf die Identifizierungssicherheit, Teil 1, /14,15/

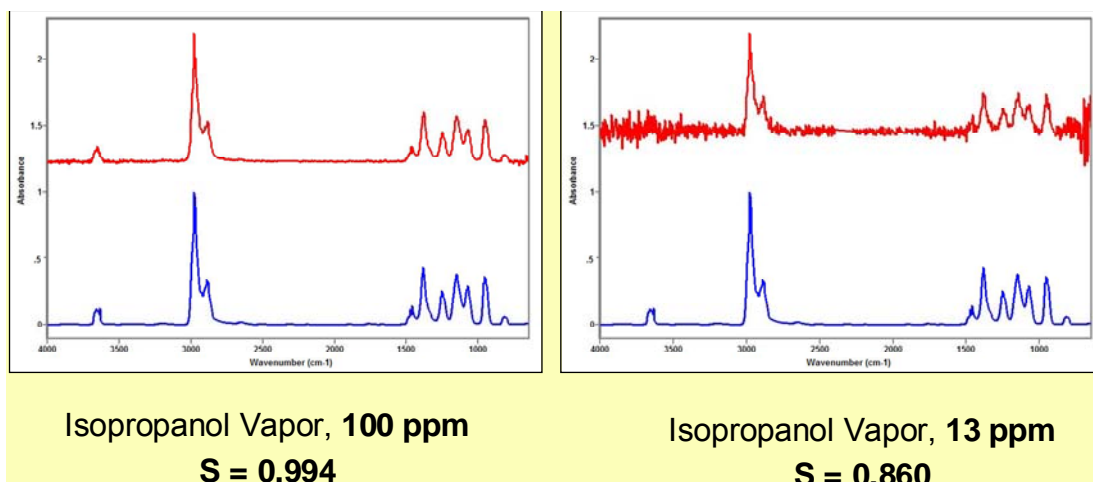


Abb. 28: Einfluss der Konzentration auf die Identifizierungssicherheit, Teil 2, /8,9/

Ebenso wichtig ist, dass sich die Signale nicht zu stark mit denen der übrigen Stoffe überdecken *und* das Mischungsverhältnis bzw. Konzentration der Komponenten (vgl. Abb. 28). Die Abbildung 28 und 29 zeigen einen weiteren Einfluss. Die Ähnlichkeit zwischen Bibliotheks- und Probenspektrum wird bei niedriger Konzentration rasch schlechter, weil das Signal-Rausch-Verhältnis sinkt. Da die Identifizierung über Ähnlichkeitsfaktoren läuft, wird mit sinkender Konzentration bzw. Anteil einer Komponente auch die Chance einer Identifizierung geringer. Andererseits wird der Einfluss substanzspezifisch hoher Absorptionsintensitäten und Bandenvielfalt deutlich.

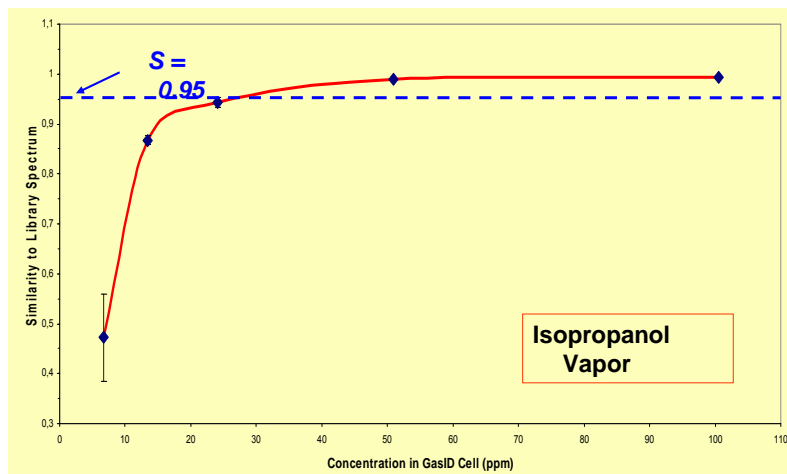


Abb. 29: Einfluss der Konzentration auf die Identifizierungssicherheit, Teil 3, /14,15/

Weitere Probleme können die Folge zwischenmolekularer Wechselwirkungen von Stoffen in Gemischen sein. Insbesondere im Falle starker Dipol-Dipol-Wechselwirkungen können sich die Bandenlagen im Gemisch bzw. in Lösung verschieben. Klare Grenzen zur Verlässlichkeit des Ergebnisses einer Mischungsanalyse anzugeben, ist somit nicht möglich.

Eine Besonderheit stellen Lösungen von in Wasser dissozzierenden Stoffen, wie insbesondere Säuren, eingeschränkt auch Salze, dar. Die entstehenden Ionen haben infolge Solvatisation nicht nur stark verschobene Schwingungsbanden, sondern vielfach völlig veränderte Spektren. Hinzu kommt, dass sich in Abhängigkeit von der Verdünnung sowohl die Art des Ions als auch der Anteil undissoziierten Stoffes ändert. Ein gutes Beispiel hierfür bilden die Spektren von Säuren bzw. Säure-Lösungen in Anlage 4. Liegen entsprechende Lösungs- bzw. Produktspektren nicht in der Bibliothek vor, ist eine Identifizierung i.d.R. nicht möglich.

geräteseitige Beschränkungen

Einige der im Rahmen der Vergleichsmessungen festgestellte Beschränkungen resultieren auch aus der technischen Auslegung der Geräte. Dies gilt sowohl für die ATR-FTIR- wie Raman-Spektrometer. Beispielsweise nutzen die hier in die Untersuchungen einbezogenen FTIR-Spektrometer für die Gefahrenabwehr ZnSe für die fokussierenden optischen Elemente. Dies führt zu einer Beschränkung des nutzbaren Spektralbereiches auf Wellenzahlen $> 650 \text{ cm}^{-1}$. Darüber hinaus stört im verbleibenden IR-Spektralbereich von $650 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$ die Eigenabsorption des Diamantkristalls ($2600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$). Wesentlich ist auch die Art der IR-Lichtquelle, d.h. ihr Emissionsverhalten und die Intensität des abgestrahlten Lichtes. Die in einfacheren Spektrometern verwendeten IR-Quellen erfüllen die Anforderung nach einer über den gesamten Spektralbereich ausgewogenen und hohen Intensität nur eingeschränkt. Gleiches gilt für die eingesetzten Detektoren.

Die untersuchten Raman-Spektrometer wiederum decken lediglich einen Wellenzahlbereich von $250 - 2875 \text{ cm}^{-1}$ ab. Gemessen an dem für die Stoffidentifizierung aus Grundschrwingungen interessanten Spektralbereich von $200 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$ stellt dies eine ATR-FTIR-Spektrometern vergleichbare Einschränkung dar, allerdings fehlen diesmal die hohen Wellenzahlen.

All dies hat Konsequenzen für den Stoffnachweis bzw. die Eignung des jeweiligen Verfahrens für Substanzklassen, deren Schwingungen in entsprechenden Bereichen liegen. Neben dem nutzbaren Spektralbereich sind die optische Auflösung, das Signal-Rausch-Verhältnis sowie die Nachweisgrenzen der Systeme für die Anwendungsgrenzen entscheidend.

Keinesfalls zu unterschätzen ist auch die Rolle der Spektrenbibliotheken, ihres Umfanges und ihrer Qualität sowie die Fähigkeit der maßgeblich von mathematischen Mustererkennungsalgorithmen bestimmten Auswertesoftware. Die beste Hardware taugt schließlich ohne gute Software wenig. Die Untersuchungen berücksichtigten über die Ergebnissgüte indirekt auch diesen Aspekt.

2 Experimenteller Teil

2.1 Versuchsdurchführung

Zur Ermittlung der praktischen Einsatzgrenzen portabler ATR-FTIR- und Raman-Spektrometer in der Gefahrenabwehr wurden verschiedene Messreihen konzipiert. Die Auswahl der verwendeten Stoffe, Gemische und wässrigen Lösungen erfolgte dabei einerseits unter Bezug auf mögliche Schwerpunkte bei Einsätzen mit gefährlichen Stoffen und Gütern. Andererseits wurde Wert darauf gelegt, dass die wichtigsten chemischen Stoffklassen vertreten waren. In ergänzenden Messreihen wurden Bedingungen des Feuerwehreinsatzes, wie Verunreinigung bzw. Vermischung sowie Verdünnung der Proben nachgestellt.

Die Untersuchungen zielten auf die Bewertung der beiden spektroskopischen Verfahren. In die Durchführung wurden ausgewählte, für die Gefahrenabwehr beworbene Spektrometer einbezogen. Da sich bereits in Vorversuchen gezeigt hatte, dass Verfahren und geräteseitige Lösung nicht voneinander trennbar sind, wurde neben der grundsätzlichen Eignung der Verfahren auch die Stärken und Schwächen der Geräte vergleichend ausgewertet. Dabei wurden auch Fragen des Handlings und der Einsatztaktik berücksichtigt.

Die praktischen Arbeiten erfolgten im Rahmen eigener Untersuchungen sowie Bachelor- und Master-Arbeiten am IdF Sachsen-Anhalt /20,21/. Stofflisten und Ergebnisdokumentation können dort nachgelesen werden. Gegenstand dieser Arbeit sind übergreifende Schlussfolgerungen und Wertungen, die durch eigene Versuche gestützt sind.

Tabelle 4 zeigt die eingesetzten Geräte und durchgeführten Messreihen. Aufgrund des Arbeitszieles sowie aus kapazitiven Gründen wurde die Zahl einbezogener Geräte beschränkt. Die ausgewählten Systeme berücksichtigen jedoch zwei der wichtigsten Hersteller sowie verschiedene Gerätegenerationen. Die Geräte wurden soweit sie nicht zum Bestand der Analytischen Task Force Deutschland (ATF-C) gehörten freundlicher Weise unendgeldlich zur Verfügung gestellt. Aus zeitlichen Gründen stand leider nicht jedes der Geräte für sämtliche Messreihen zur Verfügung.

Der Gerätezustand wurde täglich bewertet und das Langzeitverhalten untersucht. Die zur Bewertung der Messergebnisse formulierten Nachweiskategorien zeigt Tab. 5. Die Ergebnisdokumentation in /20,21/ berücksichtigt darüber hinaus Trefferlisten sowie soweit zugänglich Wahrscheinlichkeits- bzw. Ähnlichkeitsparameter. Bei aller Sorgfalt bei Definition und Nutzung der Nachweiskategorien ist eine gewisse Subjektivität nicht zu vermeiden, zumal die Philosophie v.a. der Ergebnisdarstellung stark herstellerabhängig ist.

So nutzen HazmatID und Responder, beides Geräte der Firma der Firma SmithsDetection, Trefferlisten und Korrelationsfaktoren und überlassen es grundsätzlich dem Anwender sachverständig zu entscheiden. Dabei wird nicht nur auf die Korrelationsfaktoren und Platz in der Trefferliste verwiesen, sondern die Notwendigkeit eines visuellen Spektrenvergleiches hervorgehoben. Die für vertrauenswürdige Identifizierungen angegebene Mindestkorrelation von 0,95 ist allerdings nicht belastbar.

Die Geräte der Defender-Familie der Firma ThermoScientific, vormals AhuraScientific nehmen dem Nutzer einen Teil der Bewertung ab, So werden nur vergleichsweise sichere Treffer angezeigt. Dies wird zusätzlich durch einen Farbcode unterstützt, der zwischen sehr sicheren Treffern (grün bzw. blau bei Gemischnachweis) sowie gelb bei relativ unsicheren Treffern unterscheidet. Das Ergebnis kann dabei auch hier eine Trefferliste sein, allerdings ohne Angabe von Ähnlichkeitsparametern (hier P-Test). Die Verfahrensweise hat für den ungeschulten Nutzer Vorteile, entzieht dem Erfahrenen allerdings Informationen und Interpretationsspielraum. Möglich ist allerdings auch hier die visuelle Bewertung der Spektrenübereinstimmung.

Unterschiede gibt es auch bei der Vorgehensweise der Auswertesoftware. Während das HazMatID erst mit dem 360er-Upgrade über eine Gemischerkennungsroutine verfügt, die daher in die hier vorliegenden Ergebnisse auch nicht einbezogen war, sind

Gemischerkennungsroutinen bei den Defender-Systemen Standard bzw. die einzig verfügbare Auswerteform. Da die Gemischerkennung im Einzelfall falsch positive Ergebnisse generierte, wird dies als nicht optimal angesehen. Wie Nachmessungen der mit dem TruDefender FT erhaltenen Ergebnisse mit dem TruDefender FTX in 2014 ergaben, scheint die Software jedoch inzwischen verbessert. Jedenfalls erfolgte bei Aufgabe reiner Stoffe nur noch selten ein falsch positiver Gemischnachweis. Da der FTX jedoch eine vom FT abweichende, dem HazMatID ähnlere und aus messtechnischer Sicht auch besser geeignete Aufgabeperepherie besitzt, ist ein Teil der Ergebnisverbesserungen jedoch sicher hierauf zurückzuführen.

Das neuere HazMatID 360 erlaubt einen Wechsel zwischen Gemisch- und Einzelstoff-Auswerteroutine. Dies wird als zielführender angesehen, wobei nach vorliegender Erfahrung zunächst ein Einzelstoffnachweis angestrebt werden sollte und nur bei schlechter Korrelation bzw. Spektrenübereinstimmung eine Zweitmessung mit Gemischroutine empfohlen wird. Dies stellt den Anwender dann natürlich vor die Auswahl des „richtigen“ Ergebnisses.

Aus einsatztaktischer Sicht weisen die handlichen und sehr robusten Defender-Systeme klare Vorzüge auf. Aber auch das HazMatID kann in den Gefahrenbereich genommen und dekontaminiert werden. Und der Responder ist v.a. deshalb so „groß“ weil er ein Koffersystem darstellt, das Vials und Pipetten integriert.

Tab. 4: Versuchsprogramm

Messreihe	Raman-Spektrometer			FTIR-Spektrometer	
	FirstDefender®	FirstDefender® RM	Responder RCI™	TruDefender™ FT	HazMatID™
Organische Stoffe	x	x	x	x	x
Anorganische Stoffe	x	x	-	x	x
„Weiße Pulver“	x	x	x	x	x
Organische Säuren in wässriger Lösung	x	x	x	x	x
Anorganische Säuren in wässriger Lösung	x	x	x	x	x
Technische, wässrige Lösungen	x	x	x	x	x
Organische Stoffe in wässriger Lösung	x	x	-	x	x
Organische Gemische	x	x	-	x	x
Medikamente	x	x	-	x	x
Hydratwasser	-	-	-	-	x

Beachte: Auch der Erhalt einer Trefferliste in der ganz unterschiedliche Stoffe eine ähnlich gute Korrelation von über 0,95 aufweisen, ist grundsätzlich als Nichtnachweis zu werten! Dieser Problematik muss sich der Messende immer bewusst sein. Er kann nicht einfach den Treffer auf Platz eins nehmen und sagen der ist es, weil er den Mindestwert der Korrelation von 0,95 für eine Identifizierung überschreitet. Das Ergebnis bzw. die Trefferliste ist ergänzend zu interpretieren. Im Zentrum steht dabei der visuell Vergleich zwischen Proben- und BT-Spektrum. Enthält das Probenspektrum weniger Banden, ist dies praktisch ein Stoffausschluss. Enthält es mehr, kann dies aus einer Verunreinigung herrühren oder aber der Stoff wurde falsch identifiziert. Bei höherer Intensität sowie Banden-reichen Spektren kann es sich dann um einen ähnlichen Stoff handeln (vgl. Unschärfe der C-Kettenlänge-

Bestimmung). Wichtig ist, dass Treffer bei vergleichbarer Intensität sich stofflich nicht zu sehr unterscheiden. Bei niedriger Intensität und Banden-armen Spektren sind Fehlidentifizierungen wahrscheinlich. Im Übrigen kann im Einzelfall auch eine Korrelation von unter 0,95 einer richtigen Identifizierung entsprechen. Hintergrund ist, dass die Korrelation nicht nur von der Reinheit der Stoffe, sondern auch von der Energie der Lampe abhängt. So sind bei einer Lampen-Energie von 20.000 die Korrelationen zwangsläufig schlechter als mit 25.000. Zusätzlich ist dies von der Charakteristik des Spektrums abhängig. So können Banden schwacher Intensität bei niedriger Anregungsenergie unter die Nachweisgrenze rutschen. Besonders betrifft dies breite Banden.

Tab. 5: Nachweiskategorien

Kategorie	Spektrometer Fa. Ahura Scientific	Spektrometer Fa. Smith Detection
Stoff eindeutig identifiziert	<ul style="list-style-type: none"> Der richtige Stoff wird eindeutig und ohne weitere Ergebnisse angezeigt 	<ul style="list-style-type: none"> Der richtige Stoff wird in einer Trefferliste allein dargestellt mit Korrelationswert >0,95 (FTIR) oder >0,83 (Raman)
Mehrere Stoffe identifiziert	<ul style="list-style-type: none"> Mehrere Stoffe werden angezeigt Richtiger Stoff wird mit angezeigt 	<ul style="list-style-type: none"> Mehrere Stoffe werden in einer Trefferliste mit Korrelationswerten Richtiger Stoff wird mit angezeigt
Ähnlicher Stoff identifiziert	<ul style="list-style-type: none"> Mehrere ähnliche Stoffe werden angezeigt Richtiger Stoff wird nicht angezeigt 	<ul style="list-style-type: none"> Mehrere ähnliche Stoffe werden in einer Trefferliste mit Korrelationswerten >0,95 (HazMatID™) oder >0,83 (Responder RCI™) angezeigt Richtiger Stoff wird nicht angezeigt
Falscher Stoff identifiziert	<ul style="list-style-type: none"> Falsche Stoffe werden angezeigt 	<ul style="list-style-type: none"> Falsche Stoffe werden angezeigt
Kein Stoff identifiziert	<ul style="list-style-type: none"> Kein Stoff konnte identifiziert werden durch fehlende Vergleichsspektren oder Probenverunreinigungen 	<ul style="list-style-type: none"> Kein Stoff konnte identifiziert werden durch fehlende Vergleichsspektren oder Probenverunreinigungen



Abb. 30: ATR-FTIR-Spektrometer TruDefender FT, Probenaufgabe des FTX (links bzw. mittig, ThermoScientific) sowie HazMatID (rechts, SmithsDetection), Quelle: Hersteller



Abb. 31: Raman-Spektrometer FirstDefender (links, ThermoScientific) FirstDefender RM (mittig) und Responder (rechts, SmithsDetection), Quelle: Hersteller

Die ATR-Aufgabeperepherien der eingesetzten Systeme unterschieden sich im Detail. Während das HazMatID einen Probenstisch sowie Andruckstempel zur Vermessung von Feststoffen verfügte, wurde der TruDefender FT in der Regel in die Substanz eingetaucht, bei Feststoffen unter entsprechendem Andruck. Die Messbedingungen waren entsprechend störanfälliger. So kann bei einer zu geringen Flüssigkeitstiefe die Signatur des Untergrundes in das Spektrum eingehen und auch die Gewährleistung der Bedeckung des Diamantkristalls mit Feststoff erforderte etwas Geschick. Der TruDefender FTX - mit Probenteller und Andruckstempel - stand aus logistischen Gründen erst in 2014 zu Verfügung.

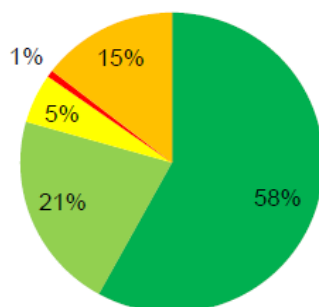
Die zur Grundlage des Gerätevergleiches der Raman-Spektrometern dienenden Messungen stammen ausschließlich von Innenmessungen, d.h. im Probenschacht im Vial. Dies ergibt die besseren und einzig auch reproduzierbaren Ergebnisse, auf die es letztlich in der Gefahrenabwehr ankommt.

2.2 Nachweis organischer Reinstoffe

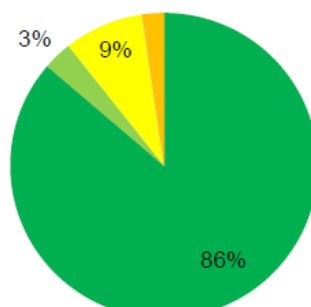
Die Vergleichsmessungen erfolgten i.a.R. mit 131 reinen organischen Stoffen (Anhang 1). Lediglich beim Responder war die Anzahl mangels Verfügbarkeit zum Messzeitpunkt auf 25 begrenzt. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

a) ATR-FTIR-Spektrometer

TruDefender FT



HazMatID



- Stoff eindeutig identifiziert
- Mehrere Stoffe identifiziert
- Ähnlicher Stoff identifiziert
- Falscher Stoff identifiziert
- Kein Stoff identifiziert
- Keine Messung möglich

Der Vergleich der ATR-FTIR-Systeme fällt klar zu Gunsten des HazMatID aus. Beim TruDefender FT überraschte v.a. die vergleichsweise häufige Nichtidentifizierung trotz vorliegenden BT-Spektrums – konkret bei 14 von 19 Stoffen. Dabei lag das Gerät innerhalb der zulässigen Toleranzen (Selbsttest, Standardprobe). Ein Grund hierfür ist sicher die nicht optimale Probenaufgabe (ohne Probentisch und Stempel). Diese erlaubt zwar Messungen ohne Probenahme(set), ist jedoch fehlerträchtig (z.B. Mitmessung des Untergrundes einer Lache bzw. sonstige Effekte bei einem Focus außerhalb des Stoffes).

Denkbar wäre natürlich auch ein weniger empfindliches Messsystem, was viele Ursachen haben kann, etwa eine IR-Quelle eingeschränkter Leistung, auch alterungsbedingt. Entsprechende Effekte sind vom HazMatID bekannt. Hier werden gute Korrelationen nur erreicht, wenn die Lampenenergie deutlich über 23.000 Skalenteile beträgt. Im Test war ein Gerät mit einer Energie von > 25.000. SmithsDetection gibt eine Mindestenergie von 20.000 an (neuerdings sogar nur noch 15.000).

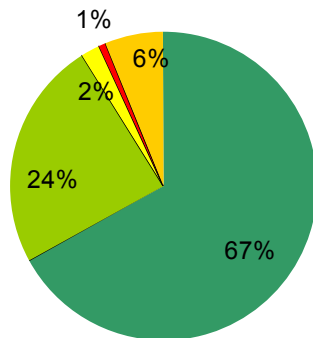
Auffällig war beim TruDefender FT auch die hohe Zahl an Nennungen mehrerer möglicher Einzelstoffe (Reihenfolge nach Grad der Übereinstimmung) sowie Gemisch-Vorschlägen trotz vorliegender Einzelstoffspektren – beides zusammen als mehrere Treffer ausgewiesen. Auch hierauf hätte ein energieseitig nicht optimales Gerät Auswirkungen. Allerdings kommt als Erklärung hierfür auch die wesentlich größere Zahl an Spektren des TruDefenders FT (3-fach zu HazMatID) in Frage. Hierdurch kann es eher zu Ähnlichkeiten kommen. Ganz besonders gilt dies, wenn die Geräteauflösung begrenzt ist, wie dies bei portablen Geräten allgemein der Fall (die Auflösung der einbezogenen Systeme lag durchweg bei 4 cm^{-1}). Sieht man sich die betroffenen Stoffe an, fällt auf, dass das Problem der Mehrfachtreffer v.a. reine Kohlenwasserstoffe bzw. deren Kettenlänge betrifft. Hintergrund ist die vergleichsweise große Ähnlichkeit ihrer Spektren infolge des sich wiederholenden Strukturelementes CH_2 . Dies ist aus einsatztaktischer Sicht weniger brisant, da sich die Eigenschaften dieser Stoffe stärker ähneln und die Stoffe aus toxikologischer Sicht von geringem Gewicht sind. Hauptgefahr ist die von ihnen ausgehende Explosionsgefahr. Im Übrigen gebietet die Unschärfe des Ergebnisses von Raman- und IR-Spektrometern bei reinen Kohlenwasserstoffen ohnehin einen Sicherheitspuffer von 1-2 CH_2 -Gruppen einzuplanen. Größere Spekten-Bibliotheken sind im Übrigen zu begrüßen, denn sie ermöglichen eine größere Zahl von Stoffen korrekt zu identifizieren. Und selbst die aus der Nennung von mehreren Stoffen resultierende scheinbare Unsicherheit stellt für den Anwender einen Informationsgewinn dar. Er erkennt so die Unschärfe seines Messergebnisses und kann dies in seinen Entscheidungen berücksichtigen. Darüber hinaus ist dies Anregung zum visuellen Spektrenabgleich.

Ein weiterer Teil der Mehrfachnennungen resultierte wahrscheinlich aus der automatischen Gemischerkennung des TruDefender FT. Das eine so arbeitende Software zu häufigeren Gemisch-Nachweis trotz vorliegender Einzelstoffe führt, bestätigen neuere Erfahrungen mit der aktuellen HazMatID-Software (360er-Upgrad), welche die Gemischerkennung als Software-Option enthält. Dass der TruDefender FT, wie im Übrigen alle Defender-Modelle, über keine Einzelstoffanalyse-Routine als Alternative bzw. Standard-Auswerteroutine verfügt, muss insofern als Mangel angesehen werden. Im Übrigen würde auch dieser Effekt durch eine Leistungseinschränkung – wie geringerer Anregungsenergie – forciert.

Zur Klärung der Gesamtsituation wurden in 2014 für den TruDefender *Nachmessungen* für ausgewählte Messreihen durchgeführt. Sie erfolgten allerdings mit dem Schwestermodell

TruDefender *FTX* mit aus messtechnischer Sicht besser geeigneter Probenaufgabe (mit Probensteller und Andruckstempel), vergleichbar zum HazMatID. Das System ist sonst baugleich zum TruDefender FT. Die Vergleichbarkeit ist allerdings durch zwischenzeitliche Software- und Bibliotheks-Updates begrenzt. Die Ergebnisse zeigt das folgende Kreisdiagramm sowie Anlage 6:

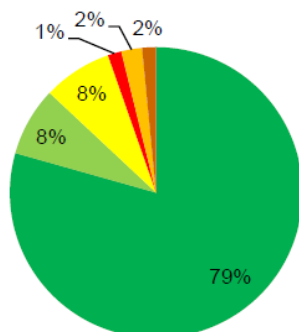
TruDefender FTX



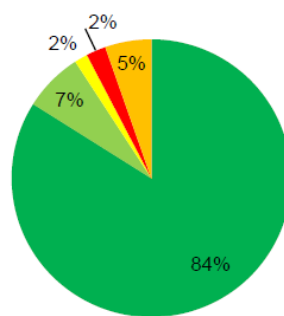
Beim Vergleich mit den Ergebnissen des TruDefender FT in der Messreihe organische Flüssigkeiten und Feststoffe fällt sofort auf, dass der FTX deutlich besser abschneidet als der FT in 2011. Der FTX konnte nicht nur mehr Stoffe richtig identifizieren, auch der Erhalt falsch positiver Gemischidentifizierungen ging zurück. Ohne Gemischerkennungsroutine würden sicher noch bessere Ergebnisse erzielt werden. Trotz des erheblich besseren Abschneidens des FTX bleibt das HazMatID klarer Testsieger.

b) Raman-Spektrometer

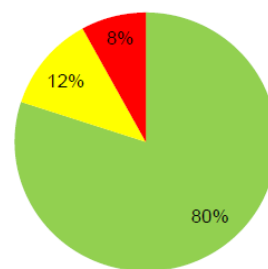
FirstDefender



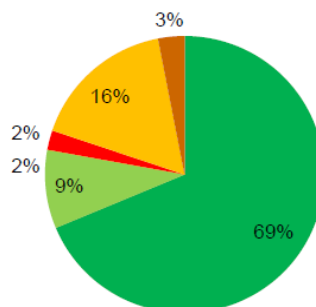
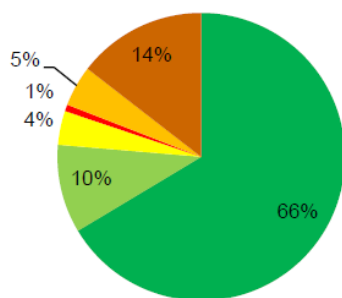
FirstDefender RM



Responder



FirstDefender/FirstDefender RM (Außenmessung)



- Stoff eindeutig identifiziert
- Mehrere Stoffe identifiziert
- Ähnlicher Stoff identifiziert
- Falscher Stoff identifiziert
- Kein Stoff identifiziert
- Keine Messung möglich

Beim Vergleich der Raman-Geräte der Systemreihe Defender von Thermo Scientific fällt zunächst auf, dass das weiter miniaturisierte neue Gerät FirstDefender RM noch besser abschnitt als sein Vorgänger. Dies spricht für die Qualität seiner Technik, Auswerteroutinen und Bibliotheksauswahl.

Der Responder von Smiths Detection fällt gegen beide Systeme etwas zurück. Die Werte stammen allerdings aus einer früheren Arbeit mit älterer Softwareversion und Datenbank-Stand. Im Übrigen liegt dem Kreisdiagramm des Responder seitens /21/ ein Interpretationsfehler zu Grunde. Trefferlisten-Angaben wurden trotz ergänzender Angabe der Korrelation und Überschreiten des für eine eindeutige Identifizierung herstellerseitig angegebenen Grenzwertes lediglich als „mehrere Stoffe identifiziert“ fehlinterpretiert. Werden diese als erfolgreiche Identifizierung betrachtet, ist der Responder als zumindest dem FirstDefender vergleichbar leistungsfähig anzusehen.

Resümè

Der Vergleich beider Verfahren anhand des jeweils besten Gerätes fällt zu Gunsten der IR-Spektroskopie aus. Das beste Gerät zum Untersuchungszeitpunkt war der HazMatID, knapp gefolgt vom FirstDefender RM. Bei den übrigen Systemen kam es häufiger nicht zur Identifizierung. Hinzu kommen Fehlinterpretationen als Gemisch und Mehrfachnennungen bei Einzelstoffen (Defender-Systeme) bzw. nachrangige Nennung in Trefferlisten (Responder). Die beim TruDefender FT auffallende Nichtidentifizierung von Bibliotheksstoffen ließ eine technische Störung als möglich erscheinen. Nachmessungen mit einem TruDefender FTX mit aktueller Software ergaben für den Defender FTX ein nur wenig schlechteres Abschneiden gegenüber dem HazmatID und Raman FirstDefender RM.

Eine optional zur automatischen Gemisch-Erkennungsroutine wählbare Einzelstoff-Auswerteroutine für die Defender-Systeme würde die Zahl korrekter Treffer und die Interpretationsmöglichkeiten erhöhen. Grundsätzlich wäre auch die Angabe von Trefferlisten mit Ähnlichkeitsparameter hilfreich. Letzteres ist jedoch eher eine Frage der Software-Philosophie bzw. der Zielgruppe. Der einfache Anwender ohne chemischen Hintergrund ist mit der Defender-Oberfläche sicher gut beraten. Etwas mehr Informationstiefe erlauben Hitlisten mit Angabe der Ähnlichkeitsparameter der Mustererkennung.

Bei beiden spektroskopischen Verfahren war bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen die Erkennung der Kettenlänge häufiger ungenau. Die Unschärfe nahm mit steigender Kettenlänge zu, bei gleichzeitigem Vorliegen struktureller oder funktionaler Besonderheiten im Molekül jedoch relativ ab. Das Phänomen ist bekannt. Beide Spektrometer-Typen taugen insofern nur begrenzt zur exakten Identifizierung des C-Gerüsts. Deutlich zuverlässiger wird das Ergebnis bei kombiniertem Einsatz. Zugleich wird dem Anwender dabei die Unschärfe der Verfahren vor Augen geführt und kann er diese in seiner Gefahrenabschätzung berücksichtigen.

2.3 Nachweis anorganischer Salze und Feststoffe

Die Vergleichsmessungen berücksichtigten 32 anorganische Salze (beim Responder 33 mit z.T. anderer Zusammensetzung) unterschiedlichster Struktur sowie molekularen Schwefel (vgl. Anhang 2). Die Bindungsform reicht von rein ionischen Salzen (NaCl, KJ, KBr u.a.), über Salze mit komplexer gebauten Anionen bzw. Kationen - innerhalb derer Atombindungscharakter vorliegt (Oxalat, Ammonium, Karbonat, Phosphat, Peroxidisulfat, u.a.), bis zu Anionen mit geringerem Atombindungsanteil, wie Nitraten und rein kovalent gebundenem Schwefel (allerdings kristallin, d.h. gebunden im Atomgitter). Die Stoffauswahl berücksichtigt sämtliche häufiger vorkommende Anionen.

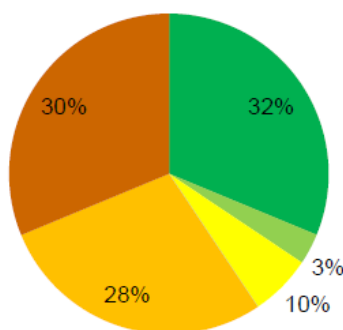
Eingesetzt wurden überwiegend Salze mit Kalium, Natrium und Kalzium als Kation. Dies hatte einerseits toxikologische und Umweltschutzaspekte, entspricht andererseits auch der Anwendungshäufigkeit. Darüber hinaus war klar, dass das Kation aufgrund der zwischen Kation und Anion bestehenden weitgehend ionischen Bindung i.d.R. mit den untersuchten Verfahren praktisch nicht identifiziert werden kann. Das die Ergebnisse dem in Teilen zu widersprechen scheinen, d.h. häufig das Kation (Na, K, Ca) scheinbar richtig erkannt wurde, beruht v.a. auf der Zusammensetzung der Spektrenbibliotheken. Diese berücksichtigen aus den genannten Auswahlaspekten ebenfalls diese Salzformen. Lügen BT-Spektren mit anderen Kationen vor, wäre es sicher häufig zu Mehrfachnennungen gekommen, wie der Nachweis von Silbernitrat zeigt. Andererseits sind vielfach doch gewisse Einflüsse in den Spektren nachweisbar, insbesondere durch schwerere Kationen. Insofern sind Aussagen zum Kation zwar mit großen Unsicherheiten verbunden, der Hinweis auf ein leichteres oder Schwermetallkation sollte jedoch durchaus beachtet werden.

Die Unschärfe bzw. weitgehende Nichtidentifizierbarkeit des Kations durch die eingesetzten Gerätesysteme ist jedoch verschmerzlich, denn vielfach geht die Hauptgefahr bzw. Anwendungseigenschaft vom Anion aus (Reaktionsmöglichkeit, aber auch Giftwirkung).

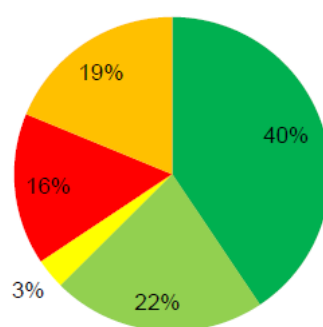
Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

a) ATR-FTIR-Spektrometer

TruDefender FT



HazMatID



- Stoff eindeutig identifiziert
- Mehrere Stoffe identifiziert
- Ähnlicher Stoff identifiziert
- Falscher Stoff identifiziert
- Kein Stoff identifiziert
- Keine Messung möglich

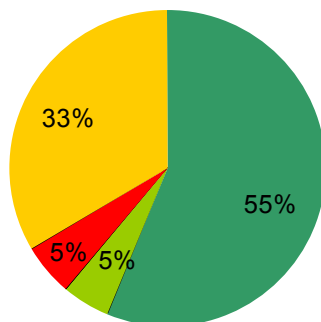
Die Kreisdiagramme zeigen deutliche Unterschiede beider Geräte hinsichtlich der Fähigkeit zur Identifizierung anorganischer Stoffe. Das HazMatID schneidet nicht nur bei den Positivbefunden wesentlich besser ab, sondern scheinbar ebenso bei der Nichtidentifizierung. Dies ist ein überraschend eindeutiges Urteil und wiegt umso schwerer als das HazMatID in der Grundversion wesentlich weniger Spektren zur Verfügung hat.

Letzteres gilt allerdings nur für die Gesamtzahl. Hinsichtlich der für diese Messreihe relevanten anorganischen Stoffe fehlen beim HazMatID lediglich 31% in der BT, beim TruDefender jedoch 53%. Für das bessere Abschneiden des HazMatID bei den ersten drei Kategorien gibt es also eine einfache Erklärung. Das HazMatID eignet sich insofern – *bei BT-Stand 2011* – für den Nachweis vieler anorganischer Stoffe besser.

Eine weitere Ursache für das schlechtere Abschneiden des TruDefender FT sind die bereits bei der Messreihe organische Reinstoffe festgestellten und diskutierten falsch positiven Gemischidentifizierungen (12 %).

Beim TruDefender FT fällt zusätzlich die hohe Zahl an *Fehlmessungen* auf („Messung nicht möglich, Messzeit > 60 Minuten“), eine Kategorie, die bei organischen Stoffen nicht genutzt wurde. Offenbar erfolgt die Meldung, wenn das Probenspektrum eine so geringe Intensität aufweist, dass es sich kaum noch vom Untergrundrauschen abhebt. Das HazMatID gab eine solche Meldung zwar nicht, die niedrigen Signalintensitäten und Korrelationskoeffizienten wiesen jedoch in eine ähnliche Richtung, zumal geringe Schwingungsintensitäten und bandenarme Spektren bei anorganischen Stoffen aufgrund des i.a.R. Vorliegens im Kristallgitter (Feststoff) typisch sind. Dennoch gab es zwischen HazMatID und TruDefender FT einen Unterschied. Der TruDefender FT gab entsprechende Meldungen auch bei Stoffen, für die das HazMatID noch eine vergleichsweise hohe Intensität von 0,4 fand. Dies weist auf eine geringere Empfindlichkeit des TruDefender FT hin. Ursache kann beispielsweise eine geringere Lampenleistung sein, etwa alterungsbedingt. Auch um einen solchen Einfluss auszuschließen, wurden in 2014 Nachmessungen veranlasst, die allerdings mit dem aktuellen Schwestermodell FirstDefender FTX erfolgten (vgl. unten sowie Anhang 6).

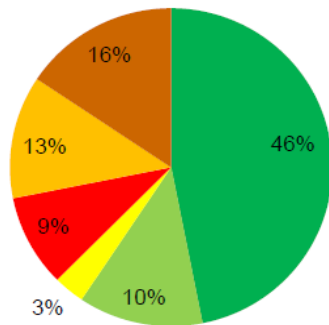
TruDefender FTX



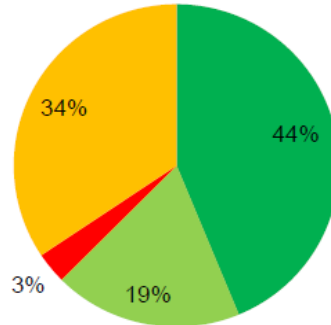
Wie die Grafik zeigt, schneidet der TruDefender FTX Stand 2014 im Vergleich zum TruDefender FT von 2011 wesentlich besser ab. Es wurden deutlich mehr Stoffe eindeutig erkannt, sogar deutlich mehr als vom HazMatID. Die Zahl der Stoffe bei denen keine Messung möglich war oder kein Stoff identifiziert werden konnte, fiel mit 33 % (Modell FTX) zu 58% (Modell FT) entsprechend niedrig aus. Parallel nahm die Zahl der Fehlidentifizierungen zu, ohne jedoch das Niveau des HazMatID zu erreichen. Dies reicht - *beim Nachweis anorganischer Reinstoffe* - für eine Platzierung des aktuellen TruDefender FTX vor dem HazMatID mit Software-Stand 2011.

b) Raman-Spektrometer

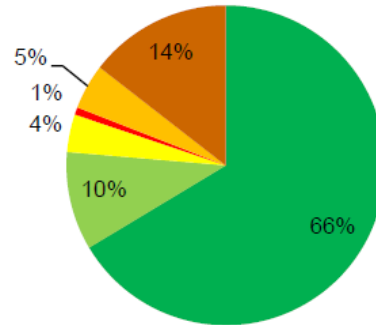
FirstDefender



FirstDefender RM



Responder



Klarer Testsieger bei den Raman-Geräten in der Messreihe anorganische Feststoffe ist das System von SmithsDetection, der Responder. Das schlechtere Abschneiden des FirstDefender beim Nachweis anorganischer Stoffe beruht v.a. in der großen Zahl von Nicht- sowie Fehlidentifizierungen - trotz vorliegenden Spektrums (1 Stoff/ 3% bzw. 3 Stoffe/ 9%). Dabei war die mit dem Responder dokumentierte Signalintensität der Stoffe mit 0,4 und 0,5 meist relativ hoch. Als Ursache für das schlechtere Abschneiden der Defender-Systeme kommt daher weniger die geringere Zahl von Spektren anorganischer Stoffe in deren Bibliotheken in Frage als die Auswerteroutinen. Offenbar reichen bereits geringe Abweichungen zwischen BT- und Proben-Spektrum, um vom Vorliegen eines Gemisches auszugehen, was zu Lasten der eindeutigen Identifizierungen geht.

Resümè

Der Vergleich beider Verfahren anhand des jeweils besten Gerätes fällt bei anorganischen Stoffen - anders als bei organischen Stoffen - zu Gunsten der Raman-Spektroskopie aus. Das beste Gerät zum Untersuchungszeitpunkt war der Responder.

Die guten Ergebnisse aus der Nachmessung machen den TruDefender FTX zum zweitbesten Gerät im Test - für den Nachweis anorganischer Reinstoffe.

Im Rückblick überrascht das gute Abschneiden beider Verfahren bei anorganischen Stoffen. Letztlich bestätigt dies jedoch die Grundlagendiskussion und räumt mit dem verbreiteten Vorurteil auf, anorganische Stoffe seien ausschließlich durch Ionenbeziehung geprägt. Grenzen bestehen für beide Analyseverfahren bei der Bestimmung rein ionischer Stoffe, wie z.B. NaCl und der Identifizierung von insbesondere Metallkationen.

2.4 Nachweis Weißer Pulver

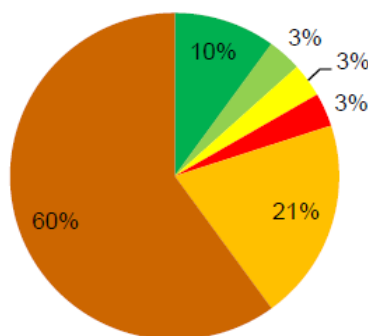
In dieser Messreihe wurden Stoffe aufgenommen, die hinsichtlich ihres Aussehens und ihrer Konsistenz zur Vortäuschung von Anschlägen mit Biokampfstoffen, speziell Bakteriensporen, genutzt werden könnten und in der Vergangenheit z.T. bereits auch worden. Seit den Anschlägen des 11. September 2001 bzw. Anthrax-Anschlägen in den USA prägen entsprechende Szenarien das Einsatzgeschehen der Feuerwehren weltweit, so dass die Fähigkeit zur Identifizierung solcher Substanzen wünschenswert ist. Dabei sind die engen Aussagegrenzen von ATR-FTIR- und Raman-Spektroskopie bei möglichen Biokampfstoff-Szenarien zu beachten.

Ziel der Messreihe ist es, die verfahrens-, stofflichen und konzentrationsseitigen Aussagegrenzen herauszuarbeiten. In die Messreihe einbezogen wurden insofern neben ausgewählten anorganischen Feststoffen und feste Materialien biologischen Ursprungs, die als Similisubstanzen eingesetzt werden könnten, Stoffe, die als Verdünnungsmittel für Sporen geeignet sein könnten und insofern Hinweis auf ein mögliches Vorliegen von Biokampfstoffsporen sein können. Die Stoffauswahl zeigt Anhang 3.

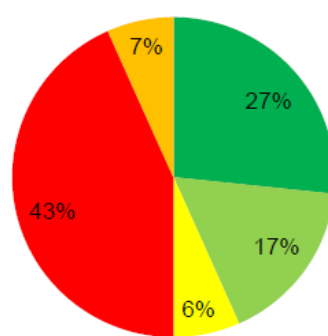
Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

a) ATR-FTIR-Spektrometer

TruDefender FT



HazMatID



- Stoff eindeutig identifiziert
- Mehrere Stoffe identifiziert
- Ähnlicher Stoff identifiziert
- Falscher Stoff identifiziert
- Kein Stoff identifiziert
- Keine Messung möglich

Die Ergebnisse zeigen, dass ATR-FTIR-Spektrometer zum Nachweis biologischen Materials sowie ausgewählter Verdünnungs- und Täuschungsmittel in vorliegender Konfiguration und Bibliotheksausstattung nur sehr bedingt geeignet sind. So enthielten die BT des TruDefender 62,5 % und des HazMatID 56 % der Stoffe nicht. Die Identifizierung konnte in diesen Fällen nur über ähnliche Stoffe erfolgen. Der Vergleich der Spektrometer fällt zu Gunsten des HazMatID aus.

Relativierend ist anzumerken, dass es sich bei den Teststoffen z.T. um sehr spezielle Stoffe handelte, die Zusammensetzung der Testreihe so etwas wie die Chemikalienliste eines auf Schäume und Verdickungsmittel spezialisierten Labors darstellt. Darüber hinaus war eine Reihe ionisch gebundener anorganischer Stoffe, wie Metalloxide, Silikate u.ä. enthalten.

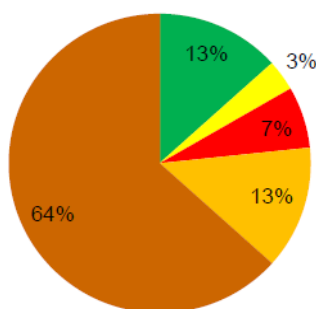
In der Praxis schwer wiegt allerdings die hohe Zahl falsch positiver Identifizierungen (HazMatID – richtig 31 %, statt 43 % nach /21/) bzw. Messung nicht möglich, Messzeit > 60 Minuten (TruDefender – 60 %). Beides zeigt, dass die IR-Spektrometer bei dieser Aufgabe bzw. derartigen Stoffen an ihre Grenzen stoßen. Das schlechte Abschneiden des TruDefender FT gerade in dieser Messreihe gab letztlich den Anstoß in 2014

Nachmessungen vorzunehmen. Dabei kam ein TruDefender FTX zum Einsatz. Das er über eine mit dem HazMatID vergleichbare Probenaufgabe mit Probestisch und Andruckstempel verfügt, ist für den Vergleich vorteilhaft. Eine Dies sorgt bei der Vermessung von Feststoffen für eine höhere Empfindlichkeit und weniger Fehler. Insofern sind die Rahmenbedingungen vergleichbarer als in 2011. Allerdings waren Software und Bibliotheken des FTX aktuell.

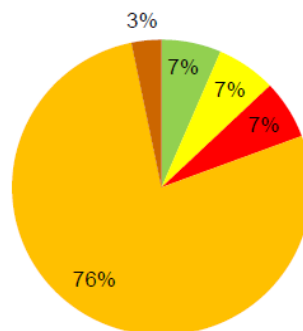
Aufgrund einer zwischenzeitlichen Chemikalienentsorgung stand für die Nachmessungen nur noch eine sehr eingeschränkte Stoffauswahl zu Verfügung. Dennoch zeichnet sich ein klares Ergebnis ab. Von den 8 noch vorliegenden und insofern vermessenen Stoffen hat sich das Ergebnis für den TruDefender in drei Fällen wesentlich verbessert. Allerdings gibt es auch „Schatten“. Drei Stoffe konnten nach wie vor nicht erkannt werden, obwohl zwei davon nachweislich Bestandteil der Spektrensammlung sind. Darüber hinaus sind alle drei Stoffe mit dem HazMatID messtechnisch zugänglich gewesen, wenn auch meist nur ein ähnlicher Stoff erkannt wurde. Dies untermauert, die bereits geäußerte Vermutung, dass der TruDefender dem HazMatID leistungsfähig unterlegen ist. Charakteristisch ist dabei, dass die Unterschiede im Grenzbereich des verfahrensseitig Möglichen zu Tage treten.

b) Raman-Spektrometer

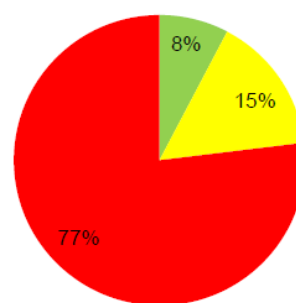
FirstDefender



FirstDefender RM



Responder



Die Raman-Spektrometer schneiden bei der Testreihe Weiße Pulver noch schlechter ab, als die ATR-FTIR-Spektrometer. Dies ist zu einem erheblichen Teil in der Nichtausrichtung der Spektrometer-BT auf die in dieser Messreihe stark vertretenen Stoffe biologischer Herkunft begründet. So sind 56 bzw. 60 % der untersuchten Stoffe nicht Bestandteil der FirstDefender bzw. FirstDefender RM-Bibliothek und sogar 92 % nicht Bestandteil der BT des Responder.

Dies erklärt jedoch nicht alles. Da biologische Materialien eine ähnliche funktionale Zusammensetzung besitzen, wäre eine häufigere Identifizierung über ähnliche Stoffe zu erwarten gewesen. Dies war jedoch nicht der Fall. Eine mögliche Erklärung ist die häufig starke Fluoreszenz biologischen Materials, die den Nachweis mit Raman-Spektrometern stark erschwert, was sich natürlich ebenfalls gerade im Grenzbereich des verfahrensseitig Möglichen, d.h. bei Stoffen geringer Raman-Aktivität äußert.

Resümè

Die untersuchten Raman-Spektrometer eignen sich zur Identitätsfeststellung Weißer Pulvern – *bei starker Berücksichtigung von Materialien biologischer Herkunft und gegenwärtigem BT-Stand* - schlecht. Die verfügbare Spektrenzahl ist gering, Identifizierungen über ähnliche Stoffe unscharf und die Messungen durch Fluoreszenz stark beeinträchtigt. Auch wenn ein Großteil der Fehlmessungen auf lückenhafte Spektrenbibliotheken zurück zu führen ist, bleibt die Identifizierungssicherheit bzw. Verlässlichkeit höchst unbefriedigend.

Zur Identifizierung Weißer Pulver besser geeignet sind ATR-FTIR-Spektrometer, insbesondere das HazMatID. Zwar waren die untersuchten Stoffe auch hier zu 56 % nicht in der Spektren-BT enthalten, doch wies das Gerät für etwa 62 % (nicht wie in /21/ ermittelt 54 %) der vermessenen Weißen Pulver zumindest einen ähnlichen Stoff aus. Auch die für die Ausbringung in Aerosolform relevanten SiO₂-Produkte, wie Fällungskieselsäuren (Siliciumdioxid, amorph/kolloidal, Aerosil) sowie Minerale (Zeolithe) wurden zweifelsfrei identifiziert. Das Bild wird beim HazMatID durch 31 % (nicht 43 %, wie in /21/) falsch identifizierter Stoffe allerdings etwas getrübt.

Insofern ist die Gesamtbilanz der Messreihe Weiße Pulver auch für die IR-Spektrometer nicht gut. Zur Ergebnisabsicherung sind daher alle Möglichkeiten der physikalisch-chemischen Charakterisierung, wie Erscheinungsbild der Probe (Aggregatzustand, Dichte, Form), Geruch, pH-Wert, Schmelz- und Brennverhalten u.Ä. einzubeziehen. Zu empfehlen ist darüber hinaus der ergänzende Raman-Einsatz – trotz geringer Vertrauenswürdigkeit.

Schon aufgrund der begrenzten Leistungsfähigkeit der untersuchten Spektrometer bei Weißen Pulvern können sie den Biokampfstoff-Nachweis in aller Regel nicht leisten. So werden z.T. selbst reine biologische Materialien nicht als solche erkannt oder falsch identifiziert. Vereinzelt kann es aufgrund von Querempfindlichkeiten sogar zu einer Biostoffwarnung bei normalen Industriechemikalien (vgl. Messreihe Reine organische Stoffe). Daraus ist der Schluss zu ziehen, dass die Spektrometer bei niedriger Anwendungs-Konzentration von Kampfstoffsporen, d.h. dem Vorliegen in einem Gemisch mit einer Träger- bzw. Verdünnungssubstanz, in der Praxis nicht einmal eine Biostoff-Warnung geben würden.

Der Biokampfstoff-Nachweis selbst kann daher nicht das Ziel des Einsatzes dieser Geräte sein. Die Ergebnisse der C-Charakterisierung können jedoch zur Erstabschätzung der Brisanz einer Probe genutzt werden. Schließlich macht es keinen Sinn B-Kampfstoffsporen beispielsweise mit Mehl (Verkleben) oder Calciumhypochlorit (Desinfektion) zu strecken. Dazwischen gibt es allerdings ein weites Feld für Spekulationen. Ziel ist darüber hinaus die chemische Charakterisierung Weißer Pulver im Sinne einer Grobcharakterisierung - als Grundlage für mögliche Analysen zertifizierter B-Labore, zumal eine solche Voruntersuchung i.d.R. gefordert wird bzw. zur Vermeidung größerer Zeitverzögerungen empfehlenswert sind.

2.5 Nachweis von Einzelstoffen in Gemischen organischer Stoffe

Die Messreihe diente dem Ziel anhand fiktiver Gemische die Grenzen der Identifizierbarkeit von Hauptkomponenten in technischen Gemischen aufzudecken. Ausgangspunkt war, dass Gemische in der gewerblichen Anwendung eine große Rolle spielen. Auch kann es im Ereignisfall zur Vermischung freigesetzter Stoffe kommen.

Gemisch-Spektren setzen sich additiv aus den Absorptionen der Komponenten zusammen und zwar entsprechend ihrer mengenmäßigen Anteile. Insofern sollte es möglich sein über die Einzelstoffspektren zumindest die Hauptkomponente aufzuklären. Da neuere Geräte vielfach über eine Gemischerkennungsroutine verfügen, bot sich ein Vergleich beider Verfahrensweisen sowie des Einflusses der spektroskopischen Verfahren an.

Die häufigsten Gemische sind Lösungen. Es lag daher nahe die Nachweisgrenzen ausgewählter Stoffe neben verbreiteten Lösungsmitteln (LM), konkret Ethanol, Hexan, Dichlormethan und Ethylmethylketon (EMK), zu bestimmen. Hierzu wurde die Konzentration der gelösten Komponente in 10 bis 20 %-Schritten von 10 bis 90 % variiert.

Ziel war die Ermittlung der Grenzkonzentrationen bis zu der man den zugesetzten Stoff bzw. das Lösungsmittel noch identifizieren kann. Die Identifizierungsgrenze (IG) des gelösten Stoffes war von besonderem Interesse, da die Gefährlichkeit von Lösungen in aller Regel vom gelösten Stoff ausgeht. Untersuchungsziele waren darüber hinaus das Verhalten im Übergangsbereich und der Gemischerkennungs-Algorithmen.

Die folgende Tabellen zeigen die Grenzkonzentrationen bis zu der die gelösten Komponenten in den Lösungsmitteln gerade noch nachgewiesen werden konnten /20, 21/.

a) Ergebnisse der ATR-FTIR-Spektrometer

Tab. 6: Identifizierung organ. Stoffe in LM (blau) in Vol%, Auszug, TruDefender FT

Gelöster Stoff	Lösungsmittel			
	Ethanol	Hexan	Dichlormethan	Methylethylketon
Ethanolamin	70	60	80	60 – 20
Diisopropylether	40 – 30	70 – 30	50 – 20	70 – 30
Methylpropylketon	60	70	80 – 20	60
Essigsäure-propylester	40	30 – 20	20	50 – 30
Octan	90	50 – 30	90	60 – 20
Propionsäure	90	70	30 – 20	80 – 70
Toluol	70 – 30	70 – 40	50 – 20	80 – 70

Tab. 7: Identifizierung organischer Stoffe in LM (blau), **Gesamttabelle**, TruDefender FT

Lösungsmittel	Nachweis Ethanolamin [Vol.-%]								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Ethanol	x	x	x	-	LM	-	LM	LM	LM
Hexan	x	x	x	x	LM	x	LM	LM	LM
Dichlormethan	x	(x)	-	-	-	-	-	-	-
Ethylmethylether	-	-	-	Gemisch	Gemisch	Gemisch	Gemisch	Gemisch	LM

Lösungsmittel	Nachweis Diisopropylether [Vol.-%]								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Ethanol	x	x	x	x	-	Gemisch	Gemisch	LM	LM
Hexan	x	x	x	Gemisch	Gemisch	Gemisch	Gemisch	LM	LM
Dichlormethan	x	(x)	-	-	Gemisch	Gemisch	Gemisch	Gemisch	LM
Ethylmethylether	(x)	(x)	Gemisch	Gemisch	Gemisch	Gemisch	Gemisch	-	(LM)

Lösungsmittel	Nachweis Methylpropylketon [Vol.-%]								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Ethanol	(x)	-	-	Gemisch	Gemisch	Gemisch	-	LM	LM
Hexan	x	x	x	-	-	-	-	LM	LM
Dichlormethan	(x)	Gemisch	Gemisch	Gemisch	Gemisch	Gemisch	Gemisch	Gemisch	LM
Ethylmethylether	x	x	x	x	LM	LM	LM	LM	LM

Lösungsmittel	Nachweis Essigsäurepropylester (99%) [Vol.-%]								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Ethanol	x	x	-	-	-	Gemisch	LM	LM	(LM)
Hexan	x	x	x	x	-	-	Gemisch	Gemisch	LM
Dichlormethan	(x)	(x)	-	-	-	-	-	Gemisch	LM
Ethylmethylether	x	x	x	(x)	Gemisch	Gemisch	Gemisch	LM	LM

Lösungsmittel	Nachweis Octan [Vol.-%]								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Ethanol	x	-	-	-	-	-	-	LM	LM
Hexan	x	x	x	x	Gemisch	Gemisch	Gemisch	LM	LM
Dichlormethan	x	-	-	-	-	-	-	-	(LM)
Ethylmethylether	x	x	x	Gemisch	Gemisch	Gemisch	Gemisch	Gemisch	LM

Lösungsmittel	Nachweis Propionsäure [Vol.-%]								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Ethanol	x	-	-	-	-	LM	LM	LM	LM
Hexan	x	x	x	-	-	-	-	-	-
Dichlormethan	(x)	-	-	-	-	(x)	Gemisch	Gemisch	LM
Ethylmethylether	x	(x)	Gemisch	-	-	LM	LM	LM	LM

Lösungsmittel	Nachweis Toluol [Vol.-%]								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Ethanol	-	-	Gemisch	Gemisch	Gemisch	Gemisch	Gemisch	LM	LM
Hexan	x	(x)	Gemisch	Gemisch	Gemisch	Gemisch	(LM)	(LM)	(LM)
Dichlormethan	-	x	x	-	Gemisch	Gemisch	Gemisch	Gemisch	LM
Ethylmethylether	-	Gemisch	Gemisch	-	-	(LM)	(LM)	(LM)	(LM)

Tab. 8: Identifizierung organ. Stoffe in LM (blau) in Vol%, *Tabellenauszug*, HazMatID

Gelöster Stoff	Lösungsmittel			
	Ethanol	Hexan	Dichlormethan	Methylethylketon
Ethanolamin	80	80	80	80
Diisopropylether	80	80	80	80
Methylpropylketon	80	80	80	80
Essigsäure-propylester	80	80	80	80
Octan	80	70	70	70
Propionsäure	70	70	70	70
Toluol	70	70	70	70

Tab. 9: Identifizierung organ. Stoffe in LM (blau) in Vol%, *Gesamttabelle*, HazMatID

Lösungsmittel	Nachweis Ethanolamin [Vol.- %]								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Ethanol	x	x	-	-	x	-	LM	-	LM
Hexan	x	x	-	-	x	-	x	-	x
Dichlormethan	x	x	-	-	x	-	x	-	LM
Ethylmethylketon	x	x	-	-	x	-	-	-	-

Lösungsmittel	Nachweis Diisopropylether [Vol.- %]								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Ethanol	x	x	-	-	-	-	-	-	-
Hexan	x	x	-	-	x	-	-	-	-
Dichlormethan	x	x	-	-	LM	-	-	-	-
Ethylmethylketon	x	x	-	-	LM	-	-	-	-

Lösungsmittel	Nachweis Methylpropylketon [Vol.- %]								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Ethanol	x	x	-	-	-	-	LM	-	-
Hexan	x	x	-	-	x	-	x	-	-
Dichlormethan	x	x	-	-	LM	-	LM	-	-
Ethylmethylketon	x	x	-	-	LM	-	LM	-	-

Lösungsmittel	Nachweis Essigsäurepropylester (99%) [Vol.- %]								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Ethanol	x	x	-	-	-	-	LM	-	LM
Hexan	x	x	-	-	x	-	x	-	LM
Dichlormethan	x	x	-	-	-	-	LM	-	LM
Ethylmethylketon	x	x	-	-	x	-	x	-	-

Lösungsmittel	Nachweis Octan [Vol.- %]								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Ethanol	x	x	LM	-	LM	-	LM	-	-
Hexan	x	x	x	-	x	-	x	-	-
Dichlormethan	x	x	x	-	-	-	x	-	-
Ethylmethylketon	x	x	x	-	-	-	-	-	-

b) Ergebnisse der Raman-Spektrometer

Tab. 10: Identifizierung organ. Stoffe in LM (blau) in Vol%, *Auszug*, FirstDefender

Gelöster Stoff	Lösungsmittel			
	Ethanol	Hexan	Dichlormethan	Methylethylketon
Ethanolamin	60	20 – 10	90	70 – 60
Diisopropylether	60 – 30	40 – 30	90 – 50	70 – 30
Methylpropylketon	70 – 30	60 – 30	90 – 70	80 – 30
Essigsäure-propylester	60 – 50	50 – 40	90 – 80	60 – 30
Octan	90	80	90	80 – 60
Propionsäure	80 – 60	50 – 40	90 – 50	60 – 40
Toluol	40 – 10	50	10	60 – 10

Tab. 11: Identifizierung organ. Stoffe in LM (blau) in Vol%, *Auszug*, FirstDefender RM

Gelöster Stoff	Lösungsmittel			
	Ethanol	Hexan	Dichlormethan	Methylethylketon
Ethanolamin	80	50	kein Nachweis	90
Diisopropylether	70 – 20	50 – 40	90 – 60	80
Methylpropylketon	80 – 30	50 – 30	90 – 60	90 – 40
Essigsäure-propylester	50 – 40	50 – 30	90 – 80	70 – 40
Octan	60	60 – 50	kein Nachweis	70
Propionsäure	70 – 50	40 – 30	90 – 40	80 – 50
Toluol	40 – 10	30	90 – 10	60 – 10

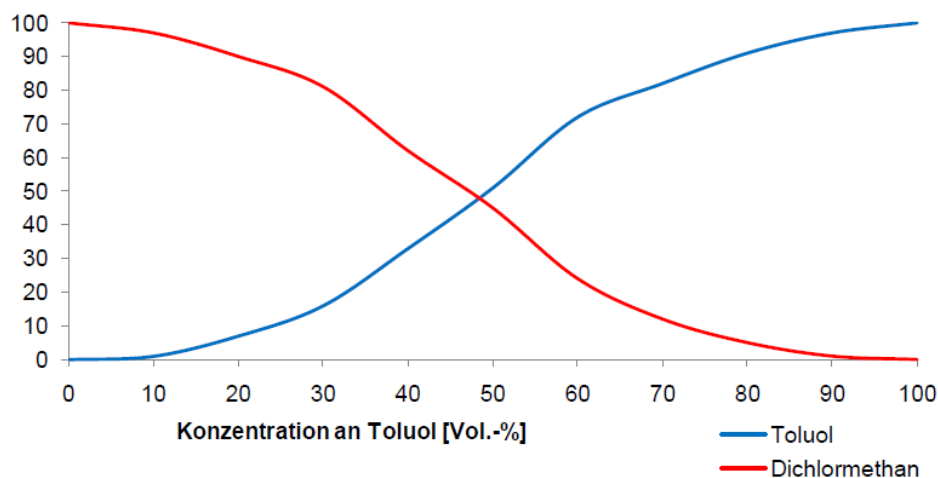
Resümè

Wie zu erwarten war, gibt es für jedes Stoff-Lösungsmittel-Paar eine eigene Grenzkonzentration bis zu der dieser im Gemisch bzw. Lösung nachweisbar war sowie i.d.R. eine zweite bis zu der bzw. ab der das Lösungsmittel erkannt wurde. Die beiden Grenzkonzentrationen waren nicht nur Stoff-Paar-abhängig höchst unterschiedlich, sondern auch stark vom eingesetzten Messverfahren abhängig.

Zwischen den beiden Grenzkonzentrationen lag ein mehr oder weniger breiter Übergangsbereich, in dem je nach Gerät und Auswertealgorithmus Nichts, das Gemisch (nur bei Spektrometern mit automatischer Mischungsanalyse) - oder aber auch ein völlig anderer Stoff, zu dem das Gemischspektrum zufällig passt, gefunden wurde. Letzteres kann grundsätzlich auch zwischendurch auftreten.

Das Mischungsdiagramm (Abb. 32) zeigt die Zusammenhänge an einem Idealbeispiel mit dauernder Gemischidentifizierung (vgl. zugehörige Wertetabelle).

Abb. 32: Mischungsdiagramm System Toluol-Dichlorethan, FirstDefender RM



	Konzentration an Toluol [Vol.-%]								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Toluol	97%	91%	82%	72%	51%	33%	16%	7%	1%
Dichlormethan	1%	5%	12%	24%	45%	62%	81%	90%	97%

Spektrometer mit Mischungsanalyse bzw.- algorithmus zeigten sich bei Gemischen klar im Vorteil. Die Gemischalgorithmen ermöglichen das Vorliegen mehrerer Komponenten (bis zu drei) sowie deren „Konzentrationen“ zu erkennen. Dies ist ein deutlicher Informationsgewinn. Allerdings kann die Konzentrationsangabe mit großen Fehlern behaftet sein. Entsprechend erkennen die Geräte teilweise bis zu relativ hohen Gemisch-Konzentrationen nur einen Einzelstoff - bei niedriger Lösungskonzentration das Lösungsmittel, bei sehr hoher Konzentration des gelösten Stoffes den gelösten Stoff. Die Unschärfe hängt direkt von der strukturellen und funktionalen Ähnlichkeit von gelöstem Stoff und Lösungsmittel sowie dem spektroskopischen Verfahren ab.

Allerdings haben Systeme mit automatischer Gemischerkennung den Nachteil bei Einzelstoffen häufiger falsch positiv ein Gemisch zu erkennen, wenn auch i.d.R. unter wesentlicher Beteiligung der Zielkomponente.

Spektrometer, deren Auswerteroutinen das Vorliegen eines Einzelstoffes unterstellen, wie der HazMatID in alter Form (ab 360-er Upgrade ebenfalls mit optionaler Gemisch-Erkennung nutzbar), können – bei einfacher Analyse - zwangsläufig nur Einzelstoffe erkennen. Die verfügbare Option der Restsuche liefert selbst bei Gemischen selten sinnvolle Ergebnisse.

Beim direkten Vergleich zwischen TruDefender FT (Gemisch-Algorithmus) und HazMatID (Einzelstoff-Algorithmus) schneidet der TruDefender FT allerdings auch bei Berücksichtigung der Erkennung der Hauptkomponente besser ab. Einerseits sind die Grenzbereiche, bis zu der die Einzelstoffe erkannt werden, beim TruDefender größer. Andererseits ist beim HazMatID die Erkennbarkeit von Stoffen mit geringer Spezifik, wie der Lösungsmittel, extrem gemindert. Vielfach sind diese bereits bei weniger als 10 % gelöster Komponente nicht mehr identifizierbar, wie die Daten der Gesamttabelle zeigen (vgl. Tab. 9).

Entgegen der Erwartung wurden bei der Gemischerkennung kaum Unterschiede zwischen den Verfahren der Raman- und der IR-Spektroskopie festgestellt. Erwartet wurde, dass

Stoffe mit funktioneller Gruppe mit IR-Spektrometern i.d.R. früher bzw. bei niedrigerer Konzentration erkannt werden würden. Real war der TruDefender (Raman) allerdings nicht erfolgreicher als die FirstDefender-Modelle (IR), die ebenfalls mit Gemischalgorithmus arbeiteten. Vielmehr hingen die Unterschiede v.a. vom Stoffpaar und dem eingesetzten Gerät bzw. seiner Software ab. Erstaunlich waren unter diesen Bedingungen die Ergebnisse des HazMatID, der ohne Gemischerkennung arbeitete. Da die Verfahren dennoch einzelfallbezogen Vor- und Nachteile aufweisen, wäre auch hier der gemeinsame Einsatz von Vorteil.

Deutlich macht die Versuchsreihe aber auch, dass die Spektrometer bei Gemischen an ihre Grenzen stoßen – trotz Gemisch-Auswerteroutinen. Dies gilt umso mehr als man es in der Praxis vielfach mit Vielstoff-Gemischen zu tun hat sowie geringe Anteile gelöster Komponenten den Geräten aufgrund fehlender Gemischtrennung grundsätzlich nicht zugänglich sind.

Bezieht man die Möglichkeit der bestehenden Gemischerkennung ein, auch bei reinen Stoffen ein Gemisch zu identifizieren, relativiert sich der Vorteil der Gemisch-Routinen als Standardauswerteverfahren, auch wenn der Zielstoff i.a.R. als Hauptkomponente ausgewiesen wird (vgl. Aussagen Reinstoff-Messreihe). Als sinnvoller angesehen wird ein nachrangiger Einsatz der Gemischerkennung, etwa bei schlechter Spektrenübereinstimmung.

Das die Gemisch-, wie auch Einzelstoffidentifizierungen völlig falsch sein können, d.h. mitunter ein völlig anderer Stoff ausgewiesen wird, haben allerdings beide Auswerteroutinen gemeinsam. Insofern sollte der Anwender immer auch einen visuellen Spektrenabgleich durchführen und physikalisch-chemische Eigenschaften in die Ergebnisinterpretation einbeziehen.

2.6 Nachweis von Stoffen in wässriger Lösung

Die Messreihe ist die konsequente Fortsetzung der Untersuchungen der Einsatzgrenzen bei Gemischen. Die Besonderheit des Lösungsmittels Wasser ist seine starke IR-Aktivität und breitbandige Absorption im IR-Spektrum jedoch praktischer Raman-Inaktivität. Da Wasser andererseits eine große Rolle als Lösungsmittel spielt, haben die konzipierten Messreihen hohe praktische Bedeutung.

Neben technisch wichtigen Zubereitungen und Lösungen auf Wasserbasis wurden entsprechend dem Vorkommen in der Praxis wässrige Lösungen organischer Stoffe sowie anorganischer und organischer Säuren hinsichtlich ihrer Nachweisbarkeit untersucht.

Ein Aspekt, der bei der Messreihe organischer Stoffe in Wasser eine Rolle spielte, ist, dass es unter Einsatzbedingungen mitunter schwierig ist, den freigesetzten Gefahrstoff in reiner Form zu gewinnen bzw. zu beproben, d.h. die Verunreinigung bzw. Verdünnung mit (Lösch)wasser ein reales Szenario darstellt.

2.6.1 Nachweis organischer Stoffe in wässriger Lösung

Ziel der Messreihe war es, den grundsätzlichen Einfluss von Wasser auf die Qualität der IR- und Raman-Spektren und somit für die Identifizierung organischer Stoffe zu ermitteln. Dazu wurden acht organische Stoffe unterschiedlicher chemischer Stoffklassen-Zugehörigkeit sowie Wasserlöslichkeit in unterschiedlichem Verhältnis mit Wasser gemischt und vergleichend mit RAMAN- und ATR-FTIR-Spektrometern vermessen.

Bedingt durch die unvollständige Löslichkeit bzw. Mischbarkeit mit Wasser ergaben sich bei sechs der Stoffgemische zwei Phasen. Untersucht wurden in diesen Fällen die homogenen Einzelphasen (vgl. Mischungsverhältnis). Propionsäure und Ethanolamin mischten sich vollständig mit Wasser.

Tab. 12: Nachweis organischer Stoffe in Wasser, TruDefender FT

Stoff	Wasserlöslichkeit [g/ 100ml]	Mischungsverhältnis Wasser: org. Stoff	Untersuchte Phase	Nachweis	Intensität
n- Octan	<0,1	1: 9	org. Phase	Octan	0,45
		9: 1	wässrige Phase	Wasser	0,45
Toluol	0,05	1: 9	org. Phase	Toluol	1,0
		9: 1	wässrige Phase	Wasser	0,4
Diisopropylether	0,2	1: 4	org. Phase	Diisopropylether	0,25
		4: 1	wässrige Phase	Wasser (unsicher)	0,35
Essigsäure- propylester	1,8	1: 9	org. Phase	Essigsäurepropylester	0,65
		9: 1	wässrige Phase	Essigsäurepropylester	0,4
Dichlormethan	2	1: 9	org. Phase	Dichlormethan	1,0
		9: 1	wässrige Phase	Wasser	0,5
Methylpropylketon	4	1: 9	org. Phase	Methylethylketon	0,4
		9: 1	wässrige Phase	Wasser (unsicher)	0,45
Propionsäure	100 (vollständig)	1: 9	Gesamte Lösung	Propionsäure	0,6
		1: 1		kein Treffer	0,4
		3: 1		kein Treffer	0,4
		9: 1		Wasser	0,45
Ethanolamin	100 (vollständig)	1: 9	Gesamte Lösung	Ethanolamin	0,45
		1: 1		Wasser 34%, Ethanolamin 34%	0,45
		3: 1		Ethanolamin 74% , Wasser 6%	0,2
		9: 1		Wasser (unsicher)	0,45

Resümé

Die Geräte und Verfahren schnitten bei der untersuchten Stoffpalette und Mischungsverhältnissen vergleichbar gut ab. Die Messergebnisse wurden daher nur beispielhaft für den TruDefender FT vorgestellt (Tab. 12),

Der theoretische Vorteil der Raman-Spektrometer, Wasser nicht zu sehen, zeigte sich bei den untersuchten Stoffgemischen bzw. Lösungen nicht. Der Grund liegt wohl im Effekt selbst begründet. Aufgrund der geringeren Konzentration von Lösungen sowie der nicht Raman-Aktivität des Lösungsmittels Wasser dringt das Anregungslicht in größere Tiefe vor (längere Wegstrecke in Probe). Trotz Raman-Inaktivität kommt es dabei zu einer allgemeinen Schwächung des Lichtes. Hinzu kommt die Fluoreszenz als konkurrierender Effekt, die einen zunehmenden Anteil des Erregerlichtes verbraucht bzw. im Spektrum stört. Diesen Einfluss zeigt anschaulich Abbildung 33.

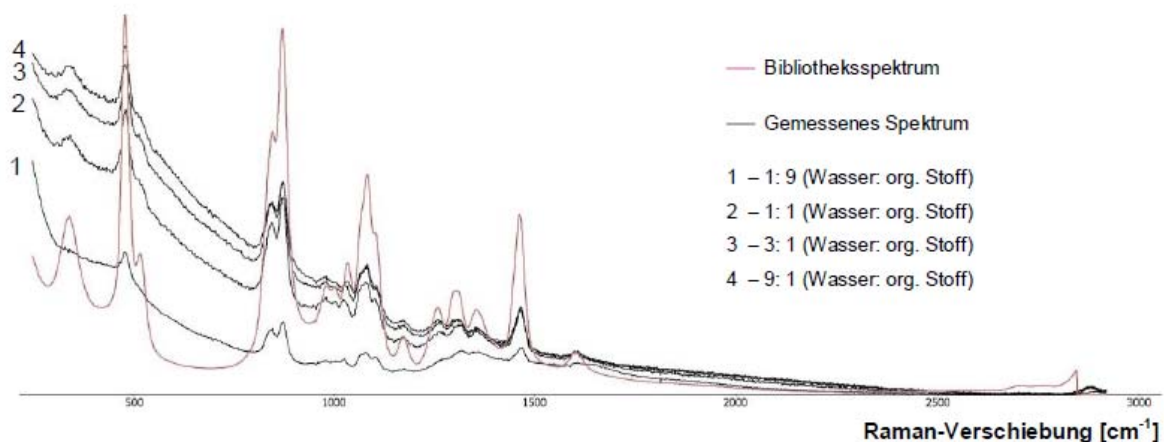


Abb. 33: Raman- und Fluoreszenz-Intensität von Wasser-Ethanolamin-Gemischen, /11/

Dabei kommt es immer auch auf den nachzuweisenden Stoff an. Je intensiver und vielfältiger die Raman-Absorptionen der gelösten Komponente sind, bei umso größerer Verdünnung sollte er noch nachweisbar sein. Dies gilt bei IR-Spektrometern ebenso, nur dass hier die Problematik der möglichen Überdeckung charakteristischer Stoffabsorptionen durch die extrem breitbandigen Absorptionen von Wasser einen Stoffnachweis verhindern kann. Raman-Spektrometer sollten insofern bei wässrigen Systemen zuverlässiger „funktionieren“. Bei den untersuchten Systemen und Konzentrationsverhältnissen war dies allerdings nicht zu erkennen. Mal lag das eine, mal das andere Verfahren vorn. Der Spektrometer-Typ spielt insofern in der Praxis für die Identifizierung in Wasser gelöster bzw. feuchter organischer Stoffe eher eine untergeordnete Rolle. Entscheidend ist eine ausreichend hohe Stoffkonzentration.

Besonderheiten: Raman-Spektrometer zeigten bei hoher Verdünnung nicht Wasser, sondern kein Treffer. Bei Geräten mit Gemisch-Erkennungsroutine kommt es v.a. bei mittleren Gemisch-Konzentrationen, die i.d.R. nur bei unbegrenzt mit Wasser mischbaren Stoffen erreicht wurden, zur Anzeige des Gemisches (oder aber auch kein Treffer) – allerdings nur bei IR-Spektrometern, d.h. konkret dem TruDefender FT.

Nachweis Löschwasser-verunreinigter Stoffe

Im Rahmen weiterer Untersuchungen wurde in /20/ geprüft, wie sich die Verdünnung einer Probe mit verunreinigtem Wasser, konkret Löschwasser, auf den Stoffnachweis auswirkt. Einbezogen waren sechs handelsübliche Schaummittel, die in konzentrierter Form (Wassergehalt ca. 60-70 Vol%) sowie in einer Anwendungskonzentration von 3%. Über die Ergebnisse wurde bereits in /18/ berichtet.

Es wurde festgestellt, dass eine Verunreinigung mit Schaummittel-belastetem Löschwasser zwar die Identifizierung beeinflusst, der Effekt aufgrund der geringen Gehalte allerdings meist gering bleibt. Dennoch ist jede Verdünnung bzw. Verunreinigung mit Wasser, Löschwasser, Boden oder Sonstigem bei der Probennahme so gut es geht zu vermeiden. Die Analysensicherheit steht und fällt mit der Reinheit der Proben.

2.6.2 Nachweis technischer wässriger Lösungen

In dieser Messreihe wurden ausgewählte Zubereitungen bzw. Lösungen von Stoffen in Wasser hinsichtlich ihrer Nachweisbarkeit mit IR- und Raman-Spektrometern vergleichend untersucht. Neben Wasserstoffperoxid-Lösungen (Oxidations- bzw. Bleichmittel), Formaldehyd-Lösungen (Desinfektionsmittel), Glysantin (Frostschutzmittel), Ammoniumpolysulfid-Lösungen (Reagenz) verschiedene Laugen.

Tab. 13: Nachweis technischer wässriger Lösungen, HazMatID + Responder

Lösung	Wasser-löslichkeit [g/100 ml]	Dichte [g/cm³]	Konz. [M%]	Treffer / Korrelation	
				HazMatID	Responder
Ammoniak-Lösung	52	0,9	(25)	Wasser 0,96731	kein Treffer in DB
Wasserstoffperoxid-Lösung	100 (vollst.)	1,13	(30)	Wasser 0,95756	0,99541 (*)
		1,11	(15)	Wasser 0,98251	0,99401 (*)
Natriumhydrogen-carbonat-Lösung	9,6	2,22	7,4	Wasser 0,98654	nicht verm.
Natriumhydroxid-Lösung	313,7 (bei 80°C)	2,13	(40)	kein Treffer in DB	nicht verm.
Ammoniumpolysulfid-Lösung	k. A.	k. A.	k. A.	Wasser 0,96187	Sulfur 0,90611
Formaldehyd-Lösung	100 (vollst.)	0,815	(37)	0,99921	kein Treffer in DB
Glysantin (wässr. Lösung, >90 Vol% Ethylenglykol)	100 (vollst.)	1,12	90	Ethylenglykol 0,99311	Ethylenglykol 0,959521

Resümé

Es bestätigte sich der bereits mit der Messreihe organische Stoffe in wässriger Lösung gewonnene Befund, nachdem die Geräte und Verfahren vergleichbar gut abschnitten (vgl. als Ergebnis-Auszug die obige Tabelle). Allerdings gibt es eine Reihe beachtenswerter Besonderheiten.

Bis auf die Glysantin bzw. Ethylenglykol-Lösung sowie Formaldehyd-Lösung handelte es sich um Lösungen anorganischer Stoffe. Der Nachweis der organischen Stoffe Ethylenglykol (in Glysantin) und Formaldehyd stellte für das IR-System kein Problem dar, auch wenn Formaldehyd in vergleichsweise niedriger Konzentration vorlag (< 37 %). Das Raman-System scheiterte wohl v.a. aus diesem Grunde am Formaldehyd, da die geringe Konzentration aufgrund der Zunahme der Fluoreszenz Probleme bereitet. Zum anderen sind die meisten Schwingungen des kleinen, polaren Moleküls Formaldehyd IR-aktiv.

Ammoniak ist ausschließlich IR-aktiv, Wasserstoffperoxid als symmetrisches Molekül ausschließlich Raman-aktiv. Die Ammoniumpolysulfid-Lösung enthält v.a. molekularen Schwefel in unpolarer Bindung und Struktur, so dass es nur mit Raman-Spektroskopie erkannt wurde.

NaOH ist der Schwingungsspektroskopie nur schlecht zugänglich. Doch hierzu lag offenbar kein Spektrum in der DB vor. Natriumhydrogencarbonat stellt bereits als Feststoff für beide Verfahren ein Problem dar. In Lösung verändert sich infolge Dissoziation und Solvatisation noch das Spektrum, so dass der Nichterfolg aufgrund fehlender DB-Spektren erklärt werden kann, wie auch die erfolgreiche Nachmessung nach Eigenaufnahme der Spektren zeigt.

2.6.3 Nachweis organischer Säuren in wässriger Lösung

Die Messreihe zielte auf das besondere Verhalten von Carbonsäuren in Wasser zu dissoziieren und zu solvatisieren. Die Frage war, inwieweit die BT dies berücksichtigen bzw. entsprechende Produkt-Spektren enthalten.

Tab. 14: Nachweis organischer Säuren in wässriger Lösung

Lösung	Konz. [M%]	Ergebnis				
		TruDefender FT	HazMatID	FirstDefender	FirstDefender RM	ResponseR
Ameisens.	65	Ameisens.	0,9623 (*)	Ameisensäure	Ameisensäure	0,9578 (*)
	35	kein Treffer	kein Treffer	kein Treffer	Ameisensäure (unsicher)	0,8476 (*)
	20	kein Treffer	Wasser 0,97757	kein Treffer	Ameisensäure (unsicher)	0,7996 (*)
Essigsäure	100	Essigsäure	0,9925 (*)	Essigsäure	Essigsäure	0,9902 (*)
	50	kein Treffer	Acetocarmin 0,90454	Essigsäure 76% Cyclopentan 15%	Essigsäure	Paraldehyd 0,9574 (*)
	25	kein Treffer	Wasser 0,9035 Glucons 0,8789	Essigsäure 77% Phosphors. 13%	Phosphors. 21 Vol%	Paraldehyd 0,9605 (*)
	12	kein Treffer	Wasser 0,9972 Glucons 0,8464	Essigsäure 76% Phosphors. 12%	Phosphors. 11 Vol%	Paraldehyd 0,9467 0,9381 (*)
Propions.	100	Propionsäure	0,9903 (*)	Propionsäure	Propionsäure	0,9687 (*)
	90	kein Treffer	0,94223 (*)	Propions. 86% Trichlorsilan 2%	Propionsäure	0,9411 (*)
	75	kein Treffer	0,9105 (*)	Propions. 85% Trichlorsilan 3%	Propionsäure (unsicher)	0,9329 (*)
	50	kein Treffer	Gluconsäure 0,8137	Propions. 83% Trichlorsilan 3%	Propionsäure (unsicher)	0,8621 (*)
	10	Wasser	Wasser 0,9965	Propions. 74% Trichlorsilan 3%	kein Treffer	0,7346 (*)

Legende: (*) Nachweis über das Reinstoffspektrum

Resümé

Abweichend zur Messreihe organische Stoffe in wässriger Lösung traten deutliche Unterschiede zwischen den Verfahren und auch den Geräten auf. Die Raman-Spektroskopie mit dem HazMatID war beim Nachweis der Stoffe in stärkerer Verdünnung um Größenordnungen erfolgreicher. Nachmessungen mit dem TruDefender FTX bestätigten die die Ergebnisse der Modellvariante FT.

Interessant ist, dass die Identifizierung i.a.R. auf Basis der Reinstoff- und konz. Lösungsspektren gelang. Die Basis hierfür ist, dass organische Säuren in Wasser wenig dissoziieren. Sie werden entsprechend als schwache Säuren bezeichnet. Mit zunehmender Verdünnung nimmt die Spaltung des Moleküls vergleichsweise gering zu, so dass der Nachweis – mit den Raman-Spektrometern - noch in größerer Verdünnung problemlos gelang. Die IR-Spektrometer versagten hingegen meist bereits bei Konzentrationen um 50%, weil starke Wasser-Absorptions-Banden die Spektreninterpretation über die Reinstoff-

Spektren verhinderten. Entsprechend wurde bei den IR-Spektrometern bereits bei mittlerer Verdünnung häufig nur Wasser bzw. andere verdünnte Säuren als Treffer erhalten.

Ein anderes Bild würde sich sicher ergeben, wenn die Spektren-BT die Lösungen in verschiedener Konzentration enthielten. Dabei gibt es allerdings insbesondere bei IR-Spektrometern Grenzen, da höhere Wassergehalte die Spektren dominieren.

2.6.4 Nachweis anorganischer Säuren in wässriger Lösung

Auch diese Messreihe zielte auf das besondere Verhalten der Säuren bei weiterer Verdünnung mit Wasser - zu dissoziieren und zu solvatisieren. Dabei kam bei vielen anorganischen Säuren hinzu, dass diese sehr stark dissoziieren (starke Säuren) und einige der anorganischen Säuren (Schwefel- und Phosphorsäure) mehrbasig sind, so dass es mit zunehmender Verdünnung zu charakteristischen Änderungen infolge starker Dissoziation und Solvatisation anorganischer Säuren in Wasser kommt.

Tab. 15: Nachweis anorganischer Säuren in wässriger Lösung

Lösung	Konz. [M%]	Ergebnisanzeige				
		TruDefender FT	HazMatID	FirstDefender	FirstDefender RM	Responder
Salzsäure	(37)	kein Treffer	28 % HCL 0,944	keine Mess. mgl.	keine Mess. mgl.	kein Treffer
	(30)	kein Treffer	28 % HCL 0,885	keine Mess. mgl.	keine Mess. mgl.	kein Treffer
	(15)	kein Treffer	Gluconsäure 0,920 Wasser 0,893	keine Messung möglich	keine Messung möglich	kein Treffer
Schwefelsäure	95	kein Treffer	Schwefelsäure 0,9245	Schwefelsäure	Schwefelsäure	Formaldehyd 0,815 Schwefelsäure 0,732
	60	kein Treffer	Vanadylsulfat 0,970	Schwefelsäure	Schwefelsäure	Ammoniumeisensulfat 0,912 Eisensulfat 0,876
	35	kein Treffer	Vanadylsulfat 0,927 Hypophosphorsäure 0,891	Schwefelsäure	Schwefelsäure	Ammoniumbisulfid 0,888
	20	kein Treffer	Gluconsäure 0,923 Chloracetaldehyd-Lös. 0,869	Schwefelsäure	Schwefelsäure	Ammoniumbisulfid 0,916 Magnesiumnitrat 0,851
Phosphorsäure	85	kein Treffer	Zinnsulfat 0,936 Phosphors. 0,924	Phosphorsäure	Phosphorsäure	Rost-Entferner 0,968 Phosphorsäure 0,958
	50	kein Treffer	Hypophosphorsäure 50%-ig 0,862	Phosphorsäure	Phosphorsäure	Rost-Entferner 0,993 Paraldehyd 0,917 Phosphorsäure 0,870
	30	kein Treffer	Gluconsäure 0,922 Glutardialdehyd 0,889 Wasser 0,858	Phosphorsäure	Phosphorsäure	Rost-Entferner 0,973 Paraldehyd 0,937 Cyclopentan 0,868
	15	kein Treffer	Wasser 0,9643	Phosphorsäure	Phosphorsäure	Rost-Entferner 0,9541 Paraldehyd 0,9334 Essigsäure 0,9205
Salpetersäure	(65)	Wasser	Wasser 0,9802	keine Messung möglich	Schwefelsäure 10 Vol%	kein Treffer
	(35)	kein Treffer	Wasser 0,9985	keine Messung möglich	Schwefelsäure (unsicher)	kein Treffer
	(20)	kein Treffer	Wasser 0,9998	keine Messung möglich	Schwefelsäure (unsicher)	kein Treffer
	(10)	kein Treffer	Wasser 0,9985	keine Messung möglich	kein Treffer	kein Treffer

Resümé

Sieger dieser Messreihe ist der FirstDefender RM. Nur wenig schlechter schnitt das Vorläufermodell FirstDefender ab. Insgesamt waren die Raman-Systeme den IR-Spektrometern bei wässrigen Lösungen damit erneut überlegen. Damit wurde der theoretische Vorteil der Raman-Spektroskopie - in wässriger Lösung infolge Nicht-Raman-Aktivität von Wasser besser die gelöste Komponente nachweisen zu können - zumindest bei schwierigen Proben zur Realität. Die Frage ist allerdings, ob dies spektroskopische Ursachen hat oder nicht v.a. an unvollständigen-Spektren-BT bei den IR-Spektrometer liegt, zumal die Raman-Spektrometer sehr unterschiedlich abschnitten.

Alle Raman-Spektrometer hatten Probleme mit Salpetersäuren und Salzsäuren. Letzteres resultiert daraus, dass der Chlorwasserstoff in Wasser stark dissoziiert, so dass in wässriger Lösung v.a. Chlorid-Ionen vorliegen. Der Nichtnachweis der Salpetersäuren ist hingegen dem Fehlen entsprechender Spektren in der DB zuzuschreiben, da die Proben-Spektren, wenn auch schwache so doch charakteristische Raman-Banden zeigen – und dies selbst in höherer Verdünnung (vgl. Anhang 4).

Die IR-Spektrometer konnten oft nur die konzentrierte Form der Säuren identifizieren. Dies ist nur zum Teil dem Nichtvorliegen von Spektren der verdünnten Lösungen geschuldet, wie Proben-Spektren in Anhang 4 zeigen und die Erfolge des HazMatID für Schwefelsäuren beweisen. Bei größerer Verdünnung werden von IR-Spektrometern allerdings rasch Wasser und viele andere stark Wasser-haltige Stoffe bzw. Lösungen angezeigt, da die Wasserabsorptionen die Spektren dominieren. Da die hier untersuchten Lösungskonzentrationen meist geringer als in der Messreihe organischer Säuren waren, wären die IR-Spektrometer erfahrungsgemäß auch bei Vorliegen von Spektren verdünnter Lösungen zumindest seltener zum Erfolg gekommen.

Insofern zeigen die Ergebnisse letztlich nicht wirklich die Verfahrensgrenzen, sondern stehen eher für unzureichende Spektren-BT. IR-Spektrometer haben es jedoch zweifellos in verdünnten Lösungen nicht einfach. Die starke IR-Aktivität von Wasser bei gleichzeitig geringer IR-Aktivität anorganischer Stoffe, wie der hier untersuchten Säuren, sind die IR-Spektren i.d.R. viel unspezifischer. Daher werden bei Vorliegen entsprechender Verdünnungsspektren in größerer Zahl viele Treffer *unterschiedlichster* Stoffe mit vergleichbarer Korrelation erhalten, wie praktische Versuche ergaben. Die Raman-Spektroskopie ist daher besser zur Identifizierung von Lösungen anorganischer Säuren geeignet.

2.7 Sonstiges

Spektrenbibliotheken

Der Standard-Bibliotheksumfang der betrachteten Geräte unterschied sich beträchtlich. Die Defender-Modelle lagen hier mit Abstand vorn. In den Testergebnissen schlug sich dies jedoch nicht positiv nieder. Hintergrund ist möglicherweise die Auswahl der Prüfstoffe, die sich auf im Bestand befindliche „einfache“ Stoffe beschränkte. Grundsätzlich ist ein größerer Bibliotheksumfang vorteilhaft, da nur so der richtige Stoff identifiziert werden kann.

Führt man sich vor Augen, dass die Spektrometer für die Gefahrenabwehr hinsichtlich ihrer Auflösung – derzeit 4 cm^{-1} – Feinheiten der Bandenlage nicht auflösen, wird allerdings klar, dass man mit steigender Spektrenzahl in der Bibliothek zwangsläufiger häufiger zu mehreren Treffern kommt. Diese nicht eindeutige Identifizierung (im Test als *mehrere Stoffe identifiziert* klassifiziert) kann jedoch auch als Vorteil angesehen werden, da sie dem Anwender die Unschärfe des Ergebnisses aufzeigt.

Die Problematik ist durch Anlage von Teilbibliotheken und mehrerer Messmethoden mit Zugriff auf Szenario-abhängigem Zugriff auf ausgewählte Bibliotheken, wie es Smiths Detection zulässt, nur sehr begrenzt minderbar. Darüber hinaus schränkt dies u.U. die Ergebnisrichtigkeit ein und erfordert zusätzlichen Ausbildungs- und Unterhaltungsaufwand.

Dabei ist klar, dass dem Umfang der Spektren-Bibliotheken durchaus eine wichtige Rolle beim Einzelstoffnachweis zukommt. Was nicht in der Bibliothek enthalten ist, kann eben auch nicht eindeutig identifiziert werden. Die Testreihen zeigen jedoch auch, dass die Standard-Bibliotheken der Spitzengeräte durchaus eine hohe Trefferquote erlauben und viele Aufgaben gut abdecken. Ein großer Teil der zufällig ausgewählten Grundchemikalien und Zubereitungen war enthalten. Das Gesamtergebnis der Geräte war insofern weitgehend unabhängig vom Datenbank-Umfang (ca. 3.500 Spektren beim HazMatID und Responder und 11.000 Spektren bei den Defender-Geräten). Dabei ist das Bild über die Testreihen nicht einheitlich, konkret der Spektrenumfang für Spezialaufgaben, wie Produkte, biologische Materialien, Weiße Pulver u.a. ist zuweilen unzureichend.

Grundsätzlich wäre eine Nachinterpretation der Rohspektren mit externer Spektreninterpretations-Software wie Omnic sowie unter Heranziehung großer kommerzieller Datenbanken möglich. Aus Sicht der begrenzten Auflösung der Spektrometer für die Gefahrenabwehr, der dabei nicht berücksichtigbaren Geräteabhängigkeit der Spektren, aber auch der Anwendung durch Feuerwehren und unter Ergebnisdruck erscheint dies allerdings wenig sinnvoll. Das Gleiche gilt für einen entsprechenden Fremdservice durch Herstellerfirmen (Reach back-Service), zumal auf Englisch und mit bis zu 24 h-Wartezeit.

Spektrum ist eben nicht gleich Spektrum ist. Vielmehr hängt es im Detail immer auch von der Auslegung des Messgerätes, insbesondere den verwendeten optischen Materialien, Anregungsquellen und Detektoren ab. Insofern sind gute Übereinstimmungen nur mit Spektren zu erwarten, die mit dem Gerät aufgenommen wurden, was nur für die Standard-Bibliotheken der Fall ist.

Verfahrensgrenzen

Zu beachten ist bei der Ergebnis-Bewertung auch, dass die Systeme aufgrund der eingeschränkten Auflösung und des Verzichtes auf ein Stofftrennverfahren (Chromatographie) relativ hohe Nachweis- und Identifizierungsgrenzen haben. Bei einfachen Fragestellungen, wie dem vermuteten Vorliegen reiner Stoffe bzw. üblicher Gefahrgüter, ist die Bestätigung bzw. Eingrenzung des Treffers durch visuellen Spektrenabgleich oder Bestätigung durch das komplementäre Spektrometer jedoch völlig ausreichend. Denkbar sind auch das Einbeziehen physikalisch-chemischer Eigenschaften sowie von unspezifischen Messverfahren, wie Prüfröhrchen oder PID im Sinne einer Plausibilitätsprüfung. Erhält man auch dann kein belastbares Ergebnis, ist wie bei unbekannten Gefahrstoffen zu verfahren oder höher auflösende Analytik einzusetzen.

Letzteres gilt auch bei Anhaltspunkten für besonders toxische Stoffe und Vorliegen in größerer Verdünnung. In diesen Fällen sind die Ergebnisse immer mit einem geeigneten Verfahren überprüft werden, um ein Übersehen relevanter Stoffe auszuschließen. Ideal wären in diesen Fällen Geräte mit Stofftrennung, wie GCMS-Systeme (Gaschromatographie-Massenspektroskopie). Durch Probenaufbereitung sind ihnen verschiedenste Probenarten bzw. Matrices zugänglich. Andererseits sind sie auf verdampfbare Stoffe beschränkt. Im Übrigen ist das Verfahren aufwändig, so dass dessen Ergebnisse für die unmittelbare Gefahrenabwehr in der Regel keine Rolle **spielen**.

Gemeinsame Auswertung

Die Testergebnisse und Ausführungen zu den theoretischen Grenzen beider schwingungsspektroskopischer Verfahren zeigen, dass sich beide Verfahren bei der Identifizierung der verschiedenen möglichen Stoffklassen und Zubereitungsformen gut ergänzen. Jedes Verfahren hat seine stofflichen Stärken. Dabei kommt es auch stark auf den Einzelfall an, so dass die Entscheidung für bzw. gegen ein Verfahren nur getroffen werden kann, wenn die zu untersuchenden Stoffklassen und Probenformen bekannt sind.

Dies scheidet für die Gefahrenabwehr aus, so dass es hier ideal wäre beide Verfahren vorzuhalten. Ist dies der Fall, wie etwa bei den Spezialkräften der Feuerwehren, wie die ATF Deutschland (Analytische Task Force Deutschland), ausgewählten Berufs- und Werkfeuerwehren, Zoll u.a., so ist die gemeinsame Auswertung unter Berücksichtigung der Einsatzgrenzen des jeweiligen Systems zwingend. Insofern ist es naheliegend die Ergebnisbewertung durch automatisierte Systeme zu unterstützen. Von einem Anbieter liegt ein solche Software seit einigen Jahren für seine IR- und Raman-Spektrometer vor. Konkret handelt es sich dabei um das HazMatID und den Responder /22,23/.

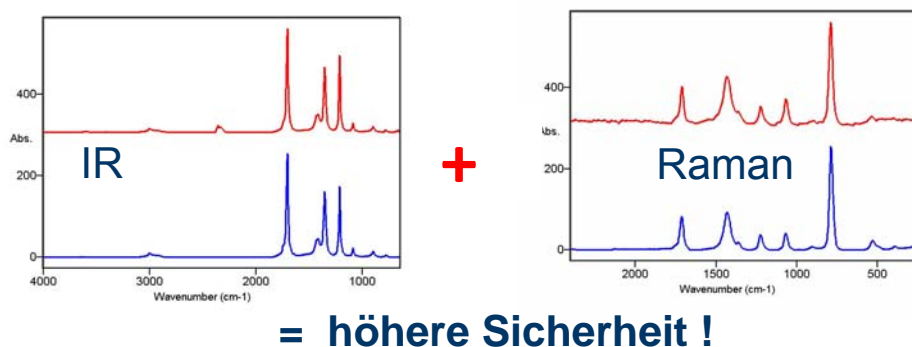


Abb. 35: gemeinsame Auswertung von IR- und Raman-Daten, /13,14/

Die Eignung der Software wurde tiefgründig untersucht. Über die Ergebnisse ist in /18, 20/ ausführlich berichtet worden. Die Software erfüllte die Erwartungen allerdings nicht. Einsatzgrenzen ergeben sich bereits infolge nicht aufeinander abgestimmter Spektren-Bibliotheken, so dass die Funktion nicht selten gar nicht genutzt werden konnte. Hinzu kamen Ungereimtheiten bei der Berechnung des gemeinsamen Korrelationskoeffizienten, so dass sich in der Praxis ein treffsicheres Arbeiten bei manueller Ergebnisinterpretation ergab.

Die Untersuchung stellt lediglich eine Momentaufnahme dar. Die gemeinsame Auswertung ist auch nur eine Option. Vom Prinzip ist der Ansatz im Übrigen durchaus sinnvoll. Als problematisch wird allerdings die damit verbundene Festlegung auf Geräte eines Herstellers gesehen. Es ist sinnvoller, die jeweils leistungsfähigsten Einzelsysteme zu beschaffen. Dies gilt umso mehr als die erforderliche Ausbildung zur Bedienung und Ergebnisinterpretation gering ist. Andererseits kann sie bei Verwendung von Geräten nur eines Herstellers zweifelsfrei deutlich gesenkt werden.

Funk-Übertragung

Einige der getesteten Geräte ermöglichen – zum Teil gegen Aufpreis - eine Übertragung von Daten auf externe Rechner oder gar das Mitverfolgen der Arbeitsschritte des Bedieners über größere Distanzen, etwa von außerhalb des Gefahrenbereiches. Dies kann bei einem Arbeiten im Gefahrenbereich durch unzureichend ausgebildetes Einsatzpersonal bzw. schwieriger Ergebnisinterpretation durchaus hilfreich sein. Dem steht entgegen, dass die höchste Ergebnislsgüte nur unter optimierten Arbeitsbedingungen – etwa an einem Arbeitstisch in einem Raum – erhalten wird. Insofern empfiehlt sich eine solche Arbeitsweise eher bei Szenarien, bei denen eine Kontaminationsverschleppung unbedingt zu vermeiden ist, wie etwa bei Verdacht auf Chemische Kampfstoffe oder Biologische Agenzien.

Je nach Konfiguration bzw. Größe der Geräte ist im Übrigen auch die Handelbarkeit der Geräte im Gefahrenbereich sehr unterschiedlich. FTIR-Spektrometer mit ihrer Vorlaufzeit bis zur Erreichung optimaler Messbereitschaft sollten eigentlich eingeschaltet mit vorgenommen werden. Das HazMatID eingeschaltet zu verschließen ist jedoch infolge mangelnder Wärmeabführung nicht zu empfehlen.

Die neueren, miniaturisierten Systeme wiederum zeichnen sich durch leichtes Handling und vereinfachte Ergebnisinterpretation aus. Damit sind Messungen im Gefahrenbereich eher vorstellbar. Das Manko nicht optimaler Messbedingungen wird hier von der raschen Verfügbarkeit eines Ergebnisses aufgewogen. Nachmessungen unter Laborbedingungen können im Zweifel immer noch erfolgen. Eine RF-Übertragung ist bei diesem Gerätetyp entbehrlich, da die Ergebnisse kaum nachinterpretiert werden müssen.

Sonderformen der Probenaufgabe

Innen- versus Außenmessung

Leistungsfähige Raman-Geräte ermöglichen i.a.R. zwei Grundformen der Messung, im Vial (Innenmessung) sowie Außenmessungen. Abbildung 34 verdeutlicht die Probleme der Außenmessung an einer Beispielmessung. Die obere Abbildung zeigt das bei Innenmessung erhaltene Spektrum. Das Probenspektrum ist mit dem BT-Spektrum praktisch deckungsgleich. Die untere Grafik zeigt das Ergebnis der Außenmessung. Zu sehen ist eine starke Überlagerung der Raman-Signatur durch Fluoreszenz, die wesentlichste Ursache für die geringere Identifizierungsgüte bei der Außenmessung.

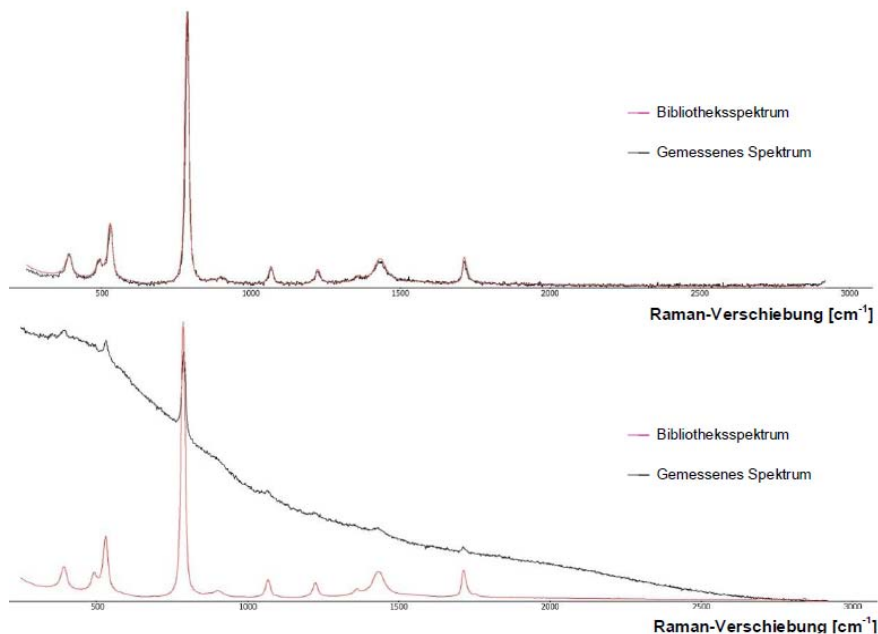


Abb. 34: Vergleich Innen- /Außenmessung mit FirstDefender RM für Aceton, /21/

Die Vergleichsuntersuchungen berücksichtigten Einflussfaktoren, wie Raumbeleuchtung, Sonnenlicht u.a. Dennoch ist das Abschneiden eindeutig. Abbildung 34 zeigt den Hauptgrund für das schlechtere Abschneiden der Außenmessung, erhebliche Fluoreszenz. Auf weitere vergleichende Untersuchungen wurde verzichtet.

Bei stärkerer Fremdlichtquelle, wie Sonnenlicht oder auch Leuchtstofflampe, war die Fluoreszenz bei der Außenmessung noch wesentlich stärker. Bei Messungen im Probenschacht wurde demgegenüber keine wesentliche Beeinträchtigung seitens der Beleuchtung festgestellt. Dies ist jedoch immer von Intensität, Einfallswinkel und natürlich der spektralen Zusammensetzung der Fremdlichtquelle abhängig. Es wird daher empfohlen direktes Sonnenlicht, Reflexionen sowie Beleuchtung durch UV-Lichtquellen in jedem Fall zu vermeiden.

Messung durch Verpackungsmaterial

Raman-Systeme erlauben in der Außenmessung zumeist das Messen durch Verpackungsmaterialien. Diese müssen zumindest durchscheinend sein und dürfen nicht zu dick sein. Entscheidend ist darüber hinaus die Lage des Focuspunktes des Lasers. Die Dicke des Verpackungsmaterials muss in jedem Fall kleiner sein, sonst misst man das Verpackungsmaterial.

Diese Form der Außenmessung verschlechtert die Messbedingungen infolge der begrenzten Durchlässigkeit und Eigensignatur sowie Fluoreszenz des Verpackungsmaterials, möglicher Spiegelungen und Fremdlichteinkopplungen an seiner Oberfläche noch wesentlich stärker. Die Ergebnisrichtigkeit und -vertrauenswürdigkeit sinken deutlich, nicht selten bis zum Nicht- bzw. Falschnachweis. Bei hoch Raman-aktiven Substanzen wird man eher Erfolg haben.

Sollte eine Beprobung möglich sein, ist der klassischen Innenmessung insofern der Vorzug einzuräumen. Für eine Erstmessung kann das Messen durch Verpackungen dennoch hilfreich sein, gerade im Gefahrenbereich, da sehr schnell Ergebnisse erzielt werden. Eine Nachmessung unter optimierten Bedingungen muss aber zumindest bei unsicherem Ergebnis erfolgen. Neben der allgemeinen Signalschwächung sowie selektiven Filterwirkung ist insbesondere die Fluoreszenz infolge der Verpackungsmaterialien (farbig etc.), aber auch einkoppelndes Umgebungslichtes problematisch. Die Verpackung muss zumindest durchscheinend sein, sonst ist die Lichtabsorption zu hoch. Einschlüsse und Materialstörungen wirken störend.

Messung mit Flexi-Außensonde

Das Arbeiten mit einer flexiblen Lichtleitersonde, wie der des Raman-FirstDefender „FlexiProbe“, führt über die Schwächung des Erreger- und Raman-Lichtes ebenfalls zu schlechteren Ergebnissen. Allerdings lag der Qualitätsverlust der getesteten Konfiguration unter Laborbedingungen nur geringfügig über dem der Außenmessung. Da es um eine möglichst hohe Ergebnissicherheit geht, sollte dennoch die Innenmessung bevorzugt werden. Lichtleitersonden können jedoch bei schlecht zugänglichen Proben bzw. Messung „durch“ Verpackungen – unter Durchstechen dieser - hilfreich sein.

Probenaufgabe mit Tupfer

Neben der direkten Probenaufgabe ist grundsätzlich auch ein Vorlegen der Probe mittels Flüssigkeits-übersättigter Tupfer, Wattestäbchen u.Ä. möglich. Die Verfahrensweise ist jedoch sehr störanfällig und erfordert Erfahrung. Grundsätzlich sinkt die Ergebnissicherheit beträchtlich, da eine ausreichende Filmdicke gerade bei flüchtigen Stoffen nur schwer sichergestellt werden kann. Bei Raman-Geräten fließt aufgrund der Messung in größerer Probentiefe i.d.R. auch die Untergrundsignatur in das Probenspektrum ein. Die Methode ist daher bestenfalls bei Wischproben höher siedender Stoffe zu empfehlen. Zum Teil werden sogar herstellerseitig entsprechende Sets angeboten.

Vorgehen bei Einzelkristallen

Die zur Messung mittels Raman- wie ATR-IR-Spektrometern benötigte Probenmenge ist bei Feststoffen extrem gering. Während es bei der ATR-Spektrometern auf einen direkten Kontakt mit dem ATR-Kristall ankommt und die Probe daher möglichst fein aufzumahlen ist, ist dies bei Raman-Geräten nicht nötig, bei durchscheinenden Kristallen sogar störend. So konnten durchscheinende Einzelkristalle vielfach erfolgreich per Außen- bzw. noch besser per Innenmessung identifiziert werden. Zur Innenmessung musste der Kristall dazu mit etwas Geschick direkt im Strahlengang positioniert werden. Darüber hinaus besteht jedoch auch bei Raman-Geräten die Möglichkeit, die fein gemahlene Substanz zu vermessen. Dies erfolgt nach Bestäuben der zum Laser gerichteten Wandung des Raman-Probengläschens. Hintergrund ist, dass bei nicht durchscheinenden Proben auch das Raman-Verfahren nur an der Oberfläche misst. Infolge der vielen Unwägbarkeiten und auch Gefährdungen sind diese Arbeitsweisen jedoch nur für den Notfall - bei sehr kleiner Probenmenge - zu empfehlen.

Dekontaminierbarkeit

Bei Einsätzen mit gefährlichen Stoffen stellt sich natürlich auch die Frage der Wiederherstellbarkeit der Einsatzfähigkeit der Systeme nach Vermessung toxischer Substanzen, kurz zur Dekontamination.

Grundsätzlich lassen sich alle hier untersuchten Systeme mit den bekannten Mitteln, wie Wasser und Seife, Calciumhypochlorit-Lösungen und sogar Peressigsäure-Lösungen dekontaminieren. Die Geräte sind – bei verschlossenen elektrischen Ein- bzw. Ausgängen sogar bis zu 1 m tauchbar. Einer vollständigen Dekontamination einschließlich Desinfektion steht daher grundsätzlich nichts im Wege. Allerdings sollten Stoßschutzhüllen zuvor abgezogen und gesondert behandelt bzw. bei B-Stoffen ggf. auch getauscht werden. Zur Dekontamination nach Belastung mit flüssigen organischen Stoffen ist im Übrigen Ablüften zur Restausdünstung aus Gummi-artigen Materialien empfehlenswert.



Abb. 36: Dekontamination eine TruDefender FT, /13/

Anmerkung: Der Bedarf zur Dekontamination ergibt sich auch aus der toxikologischen Relevanz vermessener Stoffe. Oftmals wird eine einfache Reinigung völlig ausreichend sein, d.h. scharfe Mittel, wie Hypochlorit und Peressigsäure, sind i.a.R. nicht erforderlich. Darüber hinaus ist der Reinigungs- bzw. Dekontaminationsaufwand natürlich vom taktischen Vorgehen und beim Raman-Spektrometer auch noch von der Form der Messung abhängig. Bei Innenmessung im Vial muss es bei Raman-Geräten zu keiner Kontamination kommen, wenn im Labor sauber gearbeitet wird. Bei Feldmessungen ist der Bedarf i.a.R. höher.

2.8 Zusammenfassung

Die vergleichenden Untersuchungen zeigen ein widersprüchliches Bild. Keines der Geräte erfüllte die Anforderungen sämtlicher Messreihen. Dabei liegen die Unterschiede entgegen der Erwartung weniger zwischen den Messverfahren als zwischen den Geräten. Der Erfolg der Messgeräte ergibt sich - neben Verfahrensabhängigkeiten - eben auch aus dem Zusammenspiel von gerätetechnischer Auslegung, Software sowie Umfang und Qualität der Bibliotheken, wobei diese „weichen Faktoren“ ähnlich wichtig sind, wie die physikalisch-chemisch begründeten Verfahrensmöglichkeiten.

Gut und in seinen Leistungen relativ ausgeglichen schnitt das HazMatID (IR) ab. Dies ist umso überraschender als das System lediglich etwa 3.500 Spektren nutzt. Von Vorteil war dabei, dass es zum Untersuchungszeitraum nur im Einzelstoff-Algorithmus vorlag und auch nur dieser betrachtet wurde. Hierdurch konnte es nicht zu falsch positiven Gemisch-Ausweisungen kommen. Zumindest ebenso wichtig war, dass die in die Untersuchungen einbezogenen Stoffe auf relativ häufig vorkommende einfache Verbindungen beschränkt waren.

Bei den Defender-Modellen führte die softwarebasierte automatische Gemischerkennung erwartungsgemäß wiederholt zur Ausweisung von Gemischen bei Vorliegen reiner Stoffe. Auch wenn in diesen Fällen der gesuchte Stoff meist als Hauptkomponente erkannt wurde, bleibt dies unbefriedigend und war letztlich ein Grund für das schlechtere Abschneiden in einigen wichtigen Messreihen. Nachmessungen für den TruDefender FT mit dem Schwestermodell TruDefender FTX mit aktueller Software und Bibliotheken erbrachten diesbezüglich deutliche Verbesserungen, ohne dass das Problem völlig verschwand. Ähnlich ist es mit der Beobachtung, dass Stoffe trotz Vorliegens ihres Spektrums in der Datenbank nicht identifiziert wurden (vgl. Diskussion unter Messreihe 2.2).

Mit dem 360-er Upgrade wurde zwar inzwischen auch für das HazMatID ein Gemisch-Algorithmus eingeführt - jedoch lediglich als Option, was als zielführend angesehen wird, da der Nutzer beide Ergebnisse vergleichen kann. Was sich bei Vorliegen reiner Stoffe mitunter als Nachteil zeigte, ist bei der Analyse von Gemischen von Vorteil. In sofern überrascht es nicht, dass bei Gemischen die Defender-Modelle oft besser abschnitten.

Für zumindest überdenkenswert wird bei der Defender-Software auch die Ausweisung mehrerer Treffer ohne Entscheidungshilfe in Form von Korrelationsangaben oder statistischen Test-Parametern trotz im Einzelfall ebenfalls angebotener Trefferlisten sowie die Beschränkung einer von Trefferlisten auf vergleichbar sichere Identifizierungen gehalten. Dabei erfolgt die Sortierung bei mehreren Treffern durchaus nach Vertrauenswürdigkeit (P-Wert). Letztlich ist dies jedoch eine Frage der Einsatzphilosophie bzw. Zielgruppe der Geräte. Je mehr die Bewertung dem einfachen Personal überlassen werden soll, desto klarer muss die Ergebnisdarstellung sein. Dass man hierdurch Interpretationsmöglichkeiten verliert, wird akzeptiert.

Ähnlich verhält es sich mit Entwicklungen zur Optimierung der Auswerteroutinen zum besonders empfindlichen Nachweis aus terroristischer Sicht wichtiger Stoffe, wie etwa Sprengstoffen. Die damit einher gehende Erhöhung der Zahl falsch positiver Ergebnisse wird in Kauf genommen.

Eine Besonderheit stellt auch der wesentlich größere Standard-Bibliotheksumfang des TruDefender FT gegenüber dem HazmatID dar. Obwohl größere Bibliotheken klar im Interesse des Anwenders liegen, da sich so eine größere Zahl an Stoffen korrekt identifizieren lässt, sind damit im Einzelfall auch Nachteile verbunden, da ein solches Vorgehen zu mehr Treffern ähnlicher Stoffe führen kann.

Jeder Test muss daher zwangsläufig subjektiv bleiben. Im Übrigen stellt er nur eine Momentaufnahme dar, da Software und Bibliotheken bei guten Herstellern ständig verbessert werden. Die Defender-Modelle beispielsweise werden halbjährlich hinsichtlich Software und Bibliotheken aktualisiert, was im Preis inbegriffen ist. Auch das HazMatID liegt inzwischen mit überarbeiteter Software und Bibliotheken vor (360-er Upgrade).

Im Übrigen erfüllte kein Gerät alle Anforderungen. Der Anwender kann jedoch basierend auf den Testergebnissen grundsätzlich das für seine Anwendung optimale Gerät auswählen. Allerdings gilt dies nur sehr eingeschränkt für Nutzer in der Gefahrenabwehr. Sie müssen grundsätzlich auf alle Möglichkeiten vorbereitet sein. Insofern brauchen sie universell aufgestellte Geräte. Gleichzeitig sind Schwerpunktsetzungen sinnvoll, wie gutes Abschneiden bei der Analyse reiner Stoffe sowie technisch wichtiger wässriger Lösungen.

Neben den im Test im Vordergrund stehenden analytischen Möglichkeiten interessieren den Anwender natürlich Kriterien wie Preis, Folgekosten, Ausbildungsaufwendungen sowie praktische Einsatzkriterien, wie Handlichkeit, Robustheit, Schnelligkeit, Dekontaminierbarkeit, Störanfälligkeit, deutsche Sprache in Menüführung, Handbüchern und Datenbanken, Ergänzung durch Gefahrstoffdatenbanken, Service u.Ä. Bei diesen weichen Kriterien bestimmen die Defender-Modelle zweifelsfrei den Stand der Technik.

Zu den Ergebnissen der Testreihen:

*Bei alleiniger Betrachtung der Identifizierung **reiner organischer Stoffe*** schnitten die Verfahren – bei Betrachtung der jeweils besten Geräte - erwartungsgemäß vergleichbar ab. Zwar wurde auch hier das HazMatID (IR) Sieger, doch schnitten die FirstDefender-Modelle (Raman) ebenfalls gut ab. Zur Abwertung führte beim TruDefender FT und auch FTX die immer noch hohe Zahl falsch positiver Gemischidentifizierungen, eine Folge der automatischen Gemischerkennungssoftware.

In der Messreihe **anorganischer Salze und Feststoffe** wurde der Responder, ein Raman-Gerät, klarer Sieger, wobei der Vorsprung zum HazMatID (IR) und FirstDefender RM (Raman) deutlich war. Bei den Defender-Modellen waren anorganische Stoffe zum Testzeitpunkt weniger stark in den Bibliotheken vertreten. Nachmessungen mit dem TruDefender FTX mit Bibliotheksstand 2014 zeigten ein verändertes Bild. Das FTIR-Gerät erreichte den zweiten Platz.

Die Messreihe **Weißes Pulver** enthielt neben anorganischen und organischen Stoffen auch viele biologische Materialien – Stoffe, die in den Spektrensammlungen allerdings oft nicht vorlagen. Sieger der Messreihe war das HazMatID bzw. die FTIR-Spektroskopie. Hauptursache für das allgemein schlechtere Abschneiden der Raman-Spektrometer ist die Nichtausrichtung der BT auf Stoffe biologischer Herkunft und der automatischen Gemischerkennung bei den Defender-Modellen die Fluoreszenz vieler biologischer Materialien. Dennoch kann aus den vorliegenden Ergebnissen keine Präferenz für ein Verfahren abgeleitet werden, zumal die Ergebnisse gerade dieser Messreihe stark von der Auswahl der Teststoffe abhängen, deren Umfang begrenzt war.

Bei **Gemischen bzw. Lösungen** einschließlich Wasser übertrafen die Analysemöglichkeiten der Systeme die Erwartungen. Es ging erstaunlich viel, trotz fehlendem Stofftrennverfahren bzw. Chromatographie. Systeme mit automatischer Gemischerkennung waren hier klar im Vorteil. Sie wiesen 2-5-Stoffgemische aus. Die Zuverlässigkeit der Angaben war zumindest bei Zweistoffgemischen gut. Allerdings wurden auch hier vereinzelt falsch positive Ergebnisse erzielt. Komponenten mit nur geringem ausgewiesenem Anteil am Spektrum (< 5 %) waren meist falsch. Bei Systemen ohne Gemischerkennungssoftware war für den zweiten Stoff die Restsuche oftmals ebenfalls erfolgreich, häufiger jedoch falsch. Bei aller Euphorie gilt es die Grenzen der Verfahrensweise - Gemischspektren aus Einzelstoffspektren zusammenzusetzen – nicht aus dem Auge zu verlieren. Im Einzelnen ergab sich:

- Bei der Identifizierung *organischer Stoffe in organischen Lösungsmitteln* – dem einfachsten Gemischfall - ergab sich bei den Geräten ohne Gemischerkennung für jedes Stoff-Lösungsmittel-Paar eine eigene Grenzkonzentration bis zu der die gelöste Komponente nachweisbar war sowie eine zweite ab der nur das Lösungsmittel identifiziert wurde. Im Übergangsbereich wurde Nichts bzw. bei Geräten mit Gemischerkennungsalgorithmus oft das Gemisch, also beide Stoffe, erkannt. Die Grenzkonzentrationen waren Stoffpaar- und Geräte-abhängig. Bei Systemen mit automatischer Gemischerkennung wurden darüber

hinaus auch bis zu relativ niedrigen Konzentrationen einer Komponente noch Gemischidentifizierungen erhalten. Beim Vergleich zwischen TruDefender FT (Gemisch-Algorithmus) und HazMatID (Einzelstoff-Algorithmus) schnitt der TruDefender klar besser ab.

- In der Messreihe *organische Stoffe in wässriger Lösung* bestätigte sich die Gleichwertigkeit der Verfahren (und diesmal auch Geräte). Je nach Stoffpaar schnitt das eine oder andere Verfahren bzw. Gerät besser ab. Der theoretische Vorteil der Raman-Spektrometer, Wasser nicht zu sehen, zeigte sich nicht. Gründe sind vermutlich Fluoreszenz, allgemeine Signalschwächung beim Durchgang des Lösungsmittel Wasser sowie die mit sinkender Konzentration größere Eindringtiefe in die Lösung und somit geringere verwertbare Rückstreuung. Entsprechend zeigten Raman-Spektrometer bei stärkerer Verdünnung oft „kein Treffer“ bzw. konnten mit IR-Spektrometern z.T. niedriger konzentrierte Lösungen vermessen werden als mit Raman-Spektrometern.

- Die Vermessung *technisch wichtiger wässriger Lösungen* bestätigte den letzteren Befund. Verfahren (und Geräte) waren vergleichbar. Allerdings gab es hier aufgrund der Wahl sehr kleiner Moleküle die Besonderheit, dass oft nur eines der Verfahren erfolgreich sein konnte.

- Abweichend zu den vorherigen Messreihen zu Gemischen und Lösungen zeigten sich bei der Vermessung *in Wasser dissoziierender organischer Stoffe, konkret Carbonsäuren* deutliche Unterschiede zwischen den Verfahren und Geräten. Die Raman-Spektroskopie war bei dieser Anwendung auch noch in stärkerer Verdünnung erfolgreich. Die Identifizierung erfolgte auf Basis der Reinstoffspektren oder Spektren konzentrierter Lösungen. Dies war nur möglich, da organische Säuren in Wasser wenig dissoziieren, so dass sich die Spektren zumindest in konzentrierter Lösung wenig ändern. Die IR-Spektrometer versagten hier hingegen oft – da starke Wasser-Absorptions-Banden die Spektreninterpretation über die Reinstoff-Spektren verhinderten, so dass bereits bei mittlerer Verdünnung nur noch Wasser (bzw. stark verdünnte wässrige Lösungen beliebiger Stoffe) gefunden wurden. Ein weiterer Grund für das deutlich schlechtere Abschneiden der IR-Spektrometer in dieser Messreihe ist die schlechte bibliotheksseitige Unterstützung, wohl wissend, dass Spektren wässriger Lösungen die Auswerterroutinen vor besondere Herausforderungen stellen. Klarer Sieger dieser Messreihe war der Responder.

- Bei den *anorganischen Säuren* in wässriger Lösung war der Vorteil der Raman-Spektrometer noch größer, wobei diesmal die FirstDefender-Modelle vorn lagen. Ursache für das schlechtere Abschneiden der IR-Spektrometer war neben der starken IR-Aktivität von Wasser die Unvollständigkeit der Spektren-BT. Da sich infolge starker Dissoziation anorganischer Säuren in Wasser die Spektren mit zunehmender Verdünnung stark ändern, Spektren der verdünnten Säuren in den IR-Bibliotheken jedoch nicht vorlagen, konnten die IR-Spektrometer oft nur die konzentrierte Form der anorganischen Säuren identifizieren.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Einsatzwert von FT-Raman- und ATR-FTIR-Spektrometern für die Gefahrenabwehr vergleichbar ist. Insbesondere beim Nachweis organischer Reinstoffe sind die erzielbaren Ergebnisse ähnlich gut. Die Vor- und Nachteile bzw. Anwendungsgrenzen der Verfahren bzw. Geräte zeigen sich v.a. im Grenzbereich, wie der Analyse biologischer Materialien und anorganischer Stoffe sowie von Gemischen und Lösungen. Bei Letzteren sind Geräte mit Gemisch-Algorithmus im Vorteil. Da die Unterschiede zwischen den Geräten z.T. größer waren als zwischen den Verfahren, wurden für den Verfahrensvergleich nur die jeweils besten Geräte berücksichtigt. Dabei ergab sich folgendes Bild:

- *Verfahrens-Gleichwertigkeit wurde festgestellt bei:* organischen und anorganischen Stoffen, Gemischen organischer Stoffe, wichtige technische wässrige Lösungen (kleine Moleküle, außer Säuren), organische Stoffe in wässriger Lösung.

- *Raman-Spektrometer zeigten Vorteile bei:* wässrigen Lösungen organischer und insbesondere anorganischer Säuren.

- *Die IR-Spektroskopie war im Vorteil bei:* biologischem Material, die einen großen Teil der Testreihe Weiße Pulver bildeten.

Fazit

Portable FT-RAMAN- und ATR-FTIR-Spektrometer für die Gefahrenabwehr ermöglichen erstmals die Identität unbekannter C-Gefahrstoffe *durch Einsatzkräfte* und somit zeitnah zu ermitteln. Dies schafft die Voraussetzung für ein effizienteres und sichereres Arbeiten. Neben der Nutzung von Gefahrstoffdatenbanken zur Gewinnung von Informationen zum konkreten Gefahrenpotenzial des Stoffes sowie geeigneter Schutz- und Abwehrmaßnahmen bildet die Stoffidentifizierung die Grundlage für die Nutzung quantifizierender Systeme zur Luftbelastungsmessung, wie Prüfröhrchen, elektrochemischer Zellen (EC) und Photoionisationsdetektoren (PID). Portable Raman- und IR-Spektrometer sind somit das dringend benötigte Bindeglied in der messtechnischen Ausstattung der Feuerwehren mit entsprechenden Gefahrenschwerpunkten.

Im Rahmen umfangreicher Tests wurden Raman- und IR-Spektrometer hinsichtlich ihrer Fähigkeiten und Grenzen untersucht und die Ergebnisse unter Bezug auf die theoretischen Verfahrenshintergründe diskutiert. Hierbei zeigte sich, dass beide Gerätetypen vergleichbar leistungsfähig sind, jedoch im Einzelfall auch deutliche Unterschiede in der stofflichen Zugänglichkeit aufweisen. Insofern sind sie durchaus allein sinnvoll einsetzbar. Der kombinierte Einsatz ermöglicht allerdings eine größere stoffliche sowie einsatztaktische Einsatzbreite und erhöht die Ergebnissicherheit.

Die festgestellten Unterschiede in der stofflichen Zugänglichkeit beruhen dabei nur zum Teil auf den quantenphysikalischen Auswahlregeln. Wesentlich ist auch die gerätetechnische Umsetzung sowie der Einfluss der Auswertesoftware und Bibliotheken. Insofern überrascht es nicht, dass die Verfahrensunterschiede in der Praxis oft weniger ausgeprägt ausfielen als die Unterschiede zwischen den Geräten.

Lediglich bei einigen sehr kleinen Molekülen führen quantenphysikalische Ursachen dazu, dass Stoffe nur IR- oder nur Raman-aktiv sind. In der Praxis der Untersuchung flüssiger und fester Stoffe sind die Moleküle allerdings in aller Regel beiden Verfahren zugänglich, wenn auch strukturabhängig in unterschiedlichem Maße bzw. mit unterschiedlicher Identifizierungssicherheit.

Der Einsatz beider Spektrometer ist auf Stoffe mit kovalenter Bindung (Atombindung) beschränkt. Dieser Bindungstyp findet sich allerdings nicht nur, wie oft angenommen, bei organischen Stoffen, sondern auch in vielen anorganischen Stoffen, konkret in komplexer gebauten Anionen, in Metalloxiden sowie bei Nichtmetallen und ihren Verbindungen. Insofern verfügen beide Verfahren aus stofflicher Sicht über eine enorme Einsatzbreite.

Aus technischer Sicht gibt es die Aggregatzustandsbegrenzung auf feste, flüssige oder pastöse Stoffe. Darüber hinaus sollten die nachzuweisenden Stoffe in möglichst reiner bzw. konzentrierter Form vorliegen, wenngleich die Möglichkeiten der Spektrometer bei Gemischen und Lösungen trotz fehlendem Stofftrennverfahren beachtlich sind. Der Erfolg bei Stoffgemischen und Lösungen hängt allerdings extrem vom Stoffpaar bzw. Einzelfall bzw. Art und Konzentration einer Verunreinigung ab. Entsprechend verhält es sich mit der Eignung der Messsysteme in diesen Grenzbereichen.

Auch beim Spezialfall wässriger Lösungen ergänzen sich beide Gerätetypen. Raman-Spektrometer sollten hier zwar im Vorteil sein, da Wasser nicht Raman-aktiv ist. In der Praxis zeigen sich jedoch stoff- und konzentrationsabhängig wechselseitige Vorteile.

Und sogar im Kernbereich, der Identifizierung reiner Stoffe, ist der Erfolg einzelfallabhängig, wenngleich dies hier stärker an der Bibliotheks-seitigen Untersetzung liegt. So zeigten einige IR-Geräte bei anorganischen Stoffen größere Lücken. Bei organischen Molekülen zeigten sich demgegenüber beide Verfahren relativ gleich stark aufgestellt. Dennoch gibt es auch hier stoff- bzw. strukturabhängig Unterschiede, ist mal das eine mal das andere Verfahren erfolgreicher. So ist die IR-Spektroskopie bei der Ermittlung funktioneller Gruppen etwas empfindlicher. Beide Verfahren ergänzen sich darüber hinaus bei der Bestimmung der C-Struktur, wobei die Bestimmung der C-Kettenlänge von Aliphaten bei beiden Verfahren mit einer gewissen Unschärfe verbunden ist, die mit steigender C-Länge zunimmt.

Die Unschärfe bei der Bestimmung des C-Gerüsts nimmt mit der Zahl struktureller und funktioneller Besonderheiten im Molekül rasch ab. Gerade toxikologisch relevante Stoffe sind daher relativ sicher identifizierbar. Insofern ist die Unschärfe für die Ereignisbewertung und Maßnahmen i.d.R. von untergeordneter Bedeutung, unterstreicht allerdings, dass die Ergebnisse der Systeme bei Erfordernis eines exakten Stoff- und Gemischnachweises durch ein Verfahren höherer Spezifik, wie GC-MS, gegen geprüft werden müssen. Dies ist im Übrigen zwingend, da Spurenbelastungen beiden Spektrometertypen nicht zugänglich sind. Andererseits bietet bereits die erfolgreiche Identifizierung mit Raman- und IR-Spektroskopie eine hohe Sicherheit bzw. alternativ Hinweise auf die Unschärfe der Identifizierung.

Bei Raman-Spektrometern ist stoffabhängig im Einzelfall eine stärkere Störung durch den konkurrierenden Effekt der Fluoreszenz möglich. Zwar ist dieser bei reinen Stoffen selten relevant, kann bei biologischen Materialien, gefärbten und anderen Stoffen mit fluorophoren Gruppen sowie stärkerer Fremdlichtquellen, wie insbesondere Sonnen- oder Halogen-Licht im Einzelfall eine Identifizierung jedoch auch verhindern.

Bei dunklen Stoffen kommt bei Raman-Spektrometern das Problem der Zersetzung bzw. Entzündung aufgrund starker Absorption infraroten Raman-Laser-Lichtes hinzu. Zu beachten ist der hohe Energieeintrag durch Raman-Spektrometer im Übrigen bereits bei farblosen Feststoffen, wenn dies extrem thermolabil sind, wie Initialsprengstoffe. Auf den Umgang bei Verdacht auf thermolabile Stoffe bzw. Proben wurde daher gesondert eingegangen.

Ausführliche Hinweise hierzu sind Bestandteil einer separaten Arbeitsanweisung, die auch die Optimierung der Messdurchführung und den Arbeitsschutz berücksichtigt. Hier sei nur kurz auf die Grundsätze kleinste eingesetzte Menge, Abbrandverhalten als Vorprobe und Messung mit verminderter Laserleistung hingewiesen. Diese Vorsorgemaßnahmen können durch zeitverzögerte Auslösung oder verminderte Belichtungszeit noch erweitert werden.

Diesen Nachteilen steht die besondere Fähigkeit von Raman-Spektrometern gegenüber, Stoffe durch ihre Verpackung aus Glas oder Kunststoff identifizieren zu können. Diese muss lediglich durchscheinend sein und darf nicht zu dick sein. Gerade beim Einsatz der Geräte im Gefahrenbereich ist dies hilfreich, da so im Einzelfall noch schneller und ohne Gefährdung und Kontamination Hinweise zur stofflichen Identität gewonnen werden können.

Beide Verfahren ergänzen sich aus theoretischer und praktischer Sicht in vielfältiger Weise. Folgerichtig gibt es Spektrometer mit gemeinsamer Auswertung. Die zum Testzeitpunkt vorliegende Software zweier solcher Geräte erfüllte die Erwartungen allerdings nicht. Zudem schränkt ein solches Vorgehen die Wahlfreiheit ein.

Obwohl beide Spektrometer-Typen im Kernbereich ihres Einsatzgebietes, dem Nachweis organischer und anorganischer Reinstoffe vielfach auch allein zum Erfolg kommen, empfiehlt sich der gemeinsame Einsatz. Hintergrund ist, dass beide Systeme aufgrund quantenphysikalisch begründeter Auswahlregeln komplementäre Informationen liefern und darüber hinaus verschiedener messtechnischer und geräteseitiger Einschränkungen unterliegen, so dass die Identifizierungssicherheit stärker stoffabhängig ist. Die Empfehlung lautet daher, beide Systeme gemeinsam einzusetzen. Bei Möglichkeit zum Kauf nur eines Systems empfehlen sich insbesondere miniaturisierte Raman-Spektrometer, weil sie schnell einsatzfähig und extrem robust sind.

Die Bedienung der untersuchten Gerätesysteme ist sehr einfach und die Ergebnisse durch aufgeschlossenes Einsatzpersonal nach kurzer Einweisung interpretierbar. Lediglich zur vollen Ausnutzung der analytischen Möglichkeiten der Geräte *bei schlechter Ergebnissicherheit bzw. schwierigen Proben* empfiehlt sich die Einbeziehung von Personal mit größerem chemischem Hintergrundwissen. Die Problematik unterstreicht zugleich den Stellenwert der Probenahme. Je sauberer bzw. einheitlicher ein Stoff ist, desto sicherer bzw. belastbarer ist das Analysenergebnis. Dennoch wird man nicht immer belastbare Ergebnisse erhalten, zumal die Messgeräte immer einen Kompromiss darstellen, der die widerstrebenden Forderungen einer hohen Messempfindlichkeit mit Portabilität, Robustheit, niedrigem Preis und einfacher Bedienung zusammenführt.

Literaturverzeichnis

- /1/ Analytikum, Methoden der analytischen Chemie und ihre theoretischen Grundlagen, Autorenkollektiv, Deutsch. Verlag f. Grundstoffindustrie, 9. Aufl., Leipzig/Stuttgart, 1994
- /2/ Thurn, Karsten, Transportable Raman-Spektrometer für die chemische Analyse, Präsentation, Seminar Photonik/Lasertechnik, Uni Erlangen-Nürnberg, 2009
- /3/ Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B., Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 5. überarb. Aufl., 1995
- /4/ ABC Chemie, Lexikon, VEB F. A. Brockhaus Verlag Leipzig, 5. Aufl., 1987
- /5/ Schmidt, W., Optische Spektroskopie, Wiley-VCH Verlag, 2. Auflage 2000
- /6/ Buddrus, Joachim, Grundlagen der organischen Chemie, Walter de Gruyter, 2003
- /7/ Wikipedia: Raman-Streuung, Raman-Spektroskopie, Fluoreszenz , IR-Spektroskopie, 20 www.wikipedia.de
- /8/ Dippel, Bernd, www.raman.de
- /9/ Theorie der FTIR-Spektroskopie, ansyco GmbH, Karlsruhe, 2006
- /10/ FirstDefender RM, PowerPoint-Präsentation, www.analyticon-instruments.de, ThermoScientific, ehem. AhuraScientific
- /11/ FirstDefender RM, User-Training, 2010, ThermoScientific, ehem. AhuraScientific, www.thermoscientific.com
- /12/ TruDefender FT und FTX, PowerPoint-Präsentation, www.analyticon-instruments.de, ThermoScientific.com, ehem. AhuraScientific
- /13/ TruDefender FTG, Datenblatt 2009, ThermoScientific, ehem. AhuraScientific, www.thermoscientific.com
- /14/ Raman-Spektrometer Responder und ACE ID, www.smiths-heimann.de, www.smithsdetection.com
- /15/ HazMatID und HazMatID 360, Trainings-Handbuch und PowerPoint-Bedienschulung, www.smithsdetection.com
- /16/ GasID, Datenblatt 2007, www.smithsdetection.com
- /17/ Ermittlung der Einsatzgrenzen eines neuen FTIR-Systems zur Identifizierung von Gefahrstoffen im Feuerwehreinsatz, Teil I, IdF 449, IdF Sachsen-Anhalt, 2007
- /18/ Ermittlung der Einsatzgrenzen ATR-FTIR-Spektrometer zur Identifizierung von Gefahrstoffen im Feuerwehreinsatz, Teil II, IdF-Bericht 454, IdF Sachsen-Anhalt, 2009
- /19/ ResponderCI, Trainings-Handbuch zum RAMAN-Spektrometer, 2008, www.smithsdetection.com
- /20/ Einsatzmöglichkeiten portabler, identifizierender FTIR – Systeme in der Gefahrenabwehr, Bachelor-Arbeit, Hartung, Nils, Heyrothsberge, 2008
- /21/ Vergleichende Untersuchungen FT-IR- und Raman-Spektrometer für die Gefahrenabwehr, Master-Arbeit, Wettengl, Christoph, Heyrothsberge, 2011
- /22/ AB-073, Application Brief 73, Raman and Infrared for Hazmat Response, 2006, www.smithsdetection.com
- /23/ App 76, Application 76 - Combining Infrared and Raman, 2006, www.smithsdetection.com
- /24/ Lernportal www.chemgapedia.de, 2014
- /25/ Ein Traum wird wahr: Der Strahlteiler für das mittlere und ferne Infrarot von Bruker, www.chemie.de, 2014
- /26/ Terahertz-Spektrometer zur Materialanalyse und Substanzidentifizierung, www.chemie.de, 2014

Anhangverzeichnis

Anhang 1 Stoffliste Messreihe organische Reinstoffe

Anhang 2 Stoffliste Messreihe anorganische Salze und Feststoffe

Anhang 3 Stoffliste Messreihe Weiße Pulver

Anhang 4 Spektren anorganischer Säuren in Verdünnung

Anhang 5 Kombiniertes Mess- und Probenprotokoll ATR-FTIR/Raman

Anhang 6 Nachmessungen mit TruDefender FTX

Anhang 1: Stoffliste Messreihe organische Reinstoffe

Nr.	Stoff	sonstige Namen	Stoffklasse	CAS-Nr.
1	Acetanilid	N-Phenylacetamid	Säureamid, aromat.	-
2	Aceton	2-Propanon	Keton, aliphat.	67-64-1
3	Acetonitril	Methylcyanid	Nitril, aliphat.	75-05-8
4	Acetophenon	Methylphenylketon	Keton, aromat.	98-86-2
5	Adipinsäure	1,6-Hexandisäure	Säure, aromat.	124-04-9
6	Ameisensäure (65%)	Methansäure	Säure, aliphat., wässr. Lsg.	65-18-6
7	Ameisensäureethylester	Ethylmethanoat	Ester, aliphat.	109-94-4
8	Ameisensäureisoamyl- ester	-	Ester, aliphat.	110-45-2
9	iso-Amylacetat	Isopentylacetat	Ester, aliphat.	123-92-2
10	Ascorbinsäure	Vitamin C	strukturell ähnlich Monosacchariden	50-81-7
11	Azobenzol	Di(phenyl)diazen	Azoverbindung, aromatisch	103-33-3
12	Benzaldehyd	Phenylmethanal	Aldehyd, aromatisch	100-52-7
13	Benzin 30 - 75	-	Kohlenwasserstoff-Gemisch, aliphat.	64724-49-0
14	Benzoessäure	Phenylameisensäure	Säure, aromat.	65-85-0
15	Benzoessäurebenzylester	Benzylbenzoat	Ester, aromat.	120-51-4
16	Benzol	Benzen	Kohlenwasserstoff, aromat.	71-43-2
17	Benzylalkohol	Phenylmethanol	Alkohol, aromatisch	100-51-6
18	1-Brom-2-chlorethan	-	Halogenkohlenwasserstoff, aliphat.	107-04-0
19	i-Butanol	2-Methyl-1-propanol	Alkohol, aliphat.	78-92-2
20	n-Butanol	1-Butanol	Alkohol, aliphat.	71-36-3
21	n-Butylacetat	Essigsäure-n-butylester	Ester, aliphat.	123-86-4
22	Butylamin	1-Aminobutan	Amin, aliphat.	109-73-9
23	Butylglykol	Ethylenglykol-monobutylether	Alkohol, Ether, aliphat	111-76-2
24	tert-Butylmethylether	Plus-minus-ether	Ether, aliphat.	1634-04-4
25	Chlorbenzol	Phenylchlorid	Halogenkohlenwasserstoff, aromatisch	108-90-7
26	1-Chlordodecan	Laurylchlorid	Halogenkohlenwasserstoff, aliphat.	112-52-7
27	Chloroform	Trichlormethan	Halogenkohlenwasserstoff, aliphat.	67-66-3
28	Crotonaldehyd	3-Methylacrolein	Aldehyd, aliphat., ungesätt.	123-73-9
29	Cyclohexan	Naphthen	Alkan, cyclisch	110-82-7
30	Cyclohexanon	Pimelinketon	Keton, cyclisch	108-94-1
31	n-Decan	-	Kohlenwasserstoff, aliphat.	124-18-5
32	1-Decanol	Decylalkohol	Alkohol, aliphat.	112-30-1
33	Dekalin, rein	Decahydronaphthalin	Alkan, bicyclisch	91-17-8
34	Dibutylamin	N-Butyl-1-butanamin	Amin, aliphat.	111-92-2
35	1,2-Dichlorbenzol	o-Dichlorbenzol	Halogenkohlenwasserstoff, aromat.	95-50-1
36	1,2-Dichlorethan	Ethylendichlorid	Halogenkohlenwasserstoff, aliphat.	107-06-2
37	Dichlormethan	Methylenchlorid	Halogenkohlenwasserstoff, aliphat.	100-41-4
38	1,2-Dichlorpropan	Propylendichlorid	Halogenkohlenwasserstoff, aliphat.	78-87-5
39	Diethylenglykol	2,2'-Oxydiethanol	Alkohol, Ether, aliphat.	111-46-6
40	Diethylether	Äther	Ether, aliphat.	60-29-7
41	2,2-Dimethoxypropan	-	Ether, aliphat.	77-76-9

42	N,N-Dimethylharnstoff	1,1-Dimethylharnstoff	Harnstoff-Derivat, aliphat.	598-94-7
43	Dimethylharnstoff, symm.	1,2-Dimethylharnstoff	Harnstoff-Derivat, aliphat.	96-31-1
44	1,4-Dioxan	Ethylendioxid	Ether, cyclisch	123-91-1
45	Diphenylformamid	Formanilid	Säureamid, arom.	607-00-1
46	n-Dodecan	-	Alkan, aliphat.	112-40-3
47	Dodecylalkohol	Laurylalkohol	Alkohol, aliphat.	112-53-8
48	Eisessig	Essigsäure	Säure, aliphat.	64-19-7
49	Epichlorhydrin	1-Chlor-2,3-epoxypropan	Keton, halogeniert, cyclisch	106-89-8
50	Essigsäureamylester	-	Ester, aliphat.	628-63-7
51	Essigsäureanhydrid	Acetanhydrid	Säureanhydrid, aliphat.	108-24-7
52	Essigsäurebenzylester	Benzylacetat	Ester, arom.	140-11-4
53	Essigsäureethylester	Ethylacetat	Ester, aliphat.	141-78-6
54	Essigsäureiso-propylester	Propylacetat, iso-	Ester, aliphat.	108-21-4
55	Essigsäuremethylester	Methylacetat	Ester, aliphat.	79-20-9
56	Essigsäurepropylester	Propylacetat	Ester, aliphat.	109-60-4
57	Ethanol	Weingeist	Alkohol, aliphat.	64-17-5
58	Ethanolamin	2-Aminoethanol	Amin, Alkohol, aliphat.	141-43-5
59	Ethylacetoacetat	3-Oxobutansäureethylester	Ester, Keton, aliphat.	141-97-9
60	Ethylbenzol, rein.	Phenylethan	Aromat, Seitenkette	100-41-4
61	Ethylenglycol	Ethan-1,2-diol	Alkohol, aliphat.	107-21-1
62	Ethylmethylketon	2-Butanon	Keton, aliphat.	78-93-3
63	Ethyl octanoat	Essigsäureoctylester	Ester, aliphat.	106-32-1
64	Formamid	Ameisensäureamid	Amid, aliphat.	75-12-7
65	Furfurylalkohol	2-(Hydroxymethyl)furan	Alkohol, Furan	98-00-0
66	Glycerin	Propantriol	Alkohol, aliphat.	56-81-5
67	Harnstoff, techn.	Kohlensäurediamid	Harnstoff	57-13-6
68	n-Heptan	-	Alkan, aliphat.	142-82-5
69	n-Heptanol	Önanthalkohol	Alkohol, aliphat.	111-70-6
70	Hexadecan	-	Alkan, aliphat.	544-76-3
71	n-Hexan	-	Kohlenwasserstoff, aliphat.	110-54-3
72	Hexanol	Capronalkohol	Alkohol, aliphat.	111-27-3
73	Isoamylalkohol	3-Methyl-1-butanol	Alkohol, aliphat.	30899-19-5
74	Isobutanol	2-Methyl-1-propanol	Alkohol, aliphat.	78-83-1
75	Isopentan	2-Methylbutan	Alkan, aliphat.	78-78-4
76	Isophthalsäure, techn.	1,3-Benzoldicarbonsäure	Aromat, Säure	88-99-3
77	Malonsäure	Methandicarbonsäure	Säure, aliphat.	141-82-2
78	Mandelsäure	Hydroxybenzol-essigsäure	Aromat, Säure, Alkohol	611-72-3
79	Methacrylnitril	Methacrylsäurenitril	Nitril, aliphat., ungesätt.	126-98-7
80	Methanol	Holzgeist	Alkohol, aliphat.	67-56-1
81	2-Methoxyethanol	Methylglycol	Alkohol, aliphat.	109-86-4
82	Methylacetoacetat	Acetessigsäuremethylester	Ester, Keton, aliphat.	105-45-3
83	Methylcyclohexanol	Heptalin	Cycloalkan	25639-42-3
84	Methylcyclopentan	-	Cycloalkan	96-37-7
85	Methylsulfoxid	Dimethylsulfoxid	Sulfoxid	67-68-5
86	Milchsäure	2-Hydroxypropansäure	Säure, Alkohol, aliphat.	50-21-5

87	N-Methylacetamid	Essigsäure-methylamid	Säureamid, aliphat.	79-16-3
88	Nonan	-	Alkan, aliphat.	111-84-2
89	Nonylalkohol	1-Nonanol	Alkohol, aliphat.	143-08-8
90	iso-Octan	2,2,4-Trimethylpentan	Kohlenwasserstoff, aliphat.	540-84-1
91	n-Octan	-	Alkan, aliphat.	111-65-9
92	n-Octylalkohol	Octanol	Alkohol, aliphat.	111-87-5
93	Ölsäure	Oleinsäure	Fettsäure, ungesättigt	112-80-1
94	Oxalsäure	Ethandisäure	Säure, aliphat.	144-62-7
95	Paraffin, dickflüssig	-	Alkan, aliphat.	8012-95-1
96	Paraffinöl	-	Alkan-Gemisch, aliphat.	-
97	n-Pentan	-	Alkan, aliphat.	109-66-0
98	2-Pentanon	Methylpropylketon	Keton, aliphat.	107-87-9
99	Phenol	Karbolsäure	Aromat, phenolisch	108-95-2
100	Phenylhydrazin	Hydrazinobenzol	N-Verbindung, aromat.	100-63-0
101	Phthalsäureanhydrid	2-Benzofuran-1,3-dion	Aromat, Säureanhydrid	85-44-9
102	Polypropylenglykol	-	Alkohol, polymer	25322-69-4
103	2-Propanol	Isopropylalkohol	Alkohol, aliphat.	67-63-0
104	n-Propanol	Propylalkohol	Alkohol, aliphat.	71-23-8
105	2-Propenal	Acrolein	Aldehyd, aliphat., ungesätt.	107-02-8
106	Propionitril	Ethylcyanid	Nitril, aliphat.	107-12-0
107	Propionsäure	Propansäure	Säure, aliphat.	79-09-4
108	n-Propylalkohol	Propan-1-ol	Alkohol, aliphat.	71-23-8
109	Propylenglykol	1,2-Propandiol	Alkohol, aliphat.	57-55-6
110	iso-Propylether	Diisopropylether	Ether, aliphat.	108-20-3
111	Salicylsäure	2-Hydroxybenzen-carbonsäure	Hydroxycarbonsäure, aromat.	69-72-7
112	Schwefelkohlenstoff	Kohlenstoffdisulfid	Sulfid	75-15-0
113	Siedegrenzenbenzin	Waschbenzin	Alkan-Gemisch, aliphat.	-
114	Silikonöl, NM 1-500	Polydimethylsiloxane	synthetisches Polymer	-
115	Silikonöl, NM 3-100	Polydimethylsiloxane	synthetisches Polymer	-
116	Tetrachlorethylen	Perchlorethylen	Chlorkohlenwasserstoff	127-18-4
117	Tetrachlorkohlenstoff	Tetra	Chlorkohlenwasserstoff	56-23-5
118	Tetradecan, olefinfrei	-	Alkan, aliphat.	629-59-4
119	Tetrahydrofuran	Oxolan	Ether, cyclisch	109-99-9
120	Tetralin	Decahydronaphthalin	Alkan, bicyclisch	119-64-2
121	p-Toluidin	4-Methylanilin	Anilin, aromat.	106-49-0
122	Toluol	Methylbenzol	Aromat	108-88-3
123	Trichlorethylen	Trichlorethen	Halogenkohlenwasserstoff, ungesätt.	79-01-6
124	Triethanolamin	Sterolamid	Amin, Alkohol, aliphat.	102-71-6
125	Triethylenglykol, rein	Triglycol	Alkohol, Ether, aliphat.	112-27-6
126	Trikresylphosphat	Tris(2-methylphenyl)phosphat	Phosphat, aromat.	111-17-1
127	Undecylalkohol	-	Alkohol, aliphat.	112-42-5
128	Vinylidenchlorid	1,1-Dichlorethen	Halogenkohlenwasserstoff, ungesätt.	75-35-4
129	Weinsäure	2,3-Dihydroxybutandisäure	Säure, Alkohol, aliphat.	87-69-4
130	Xylol	Dimethylbenzol	Isomerengemisch	1330-20-7
131	Zitronensäure	Propantricarbonsäure	Säure, aliphat.	77-92-9

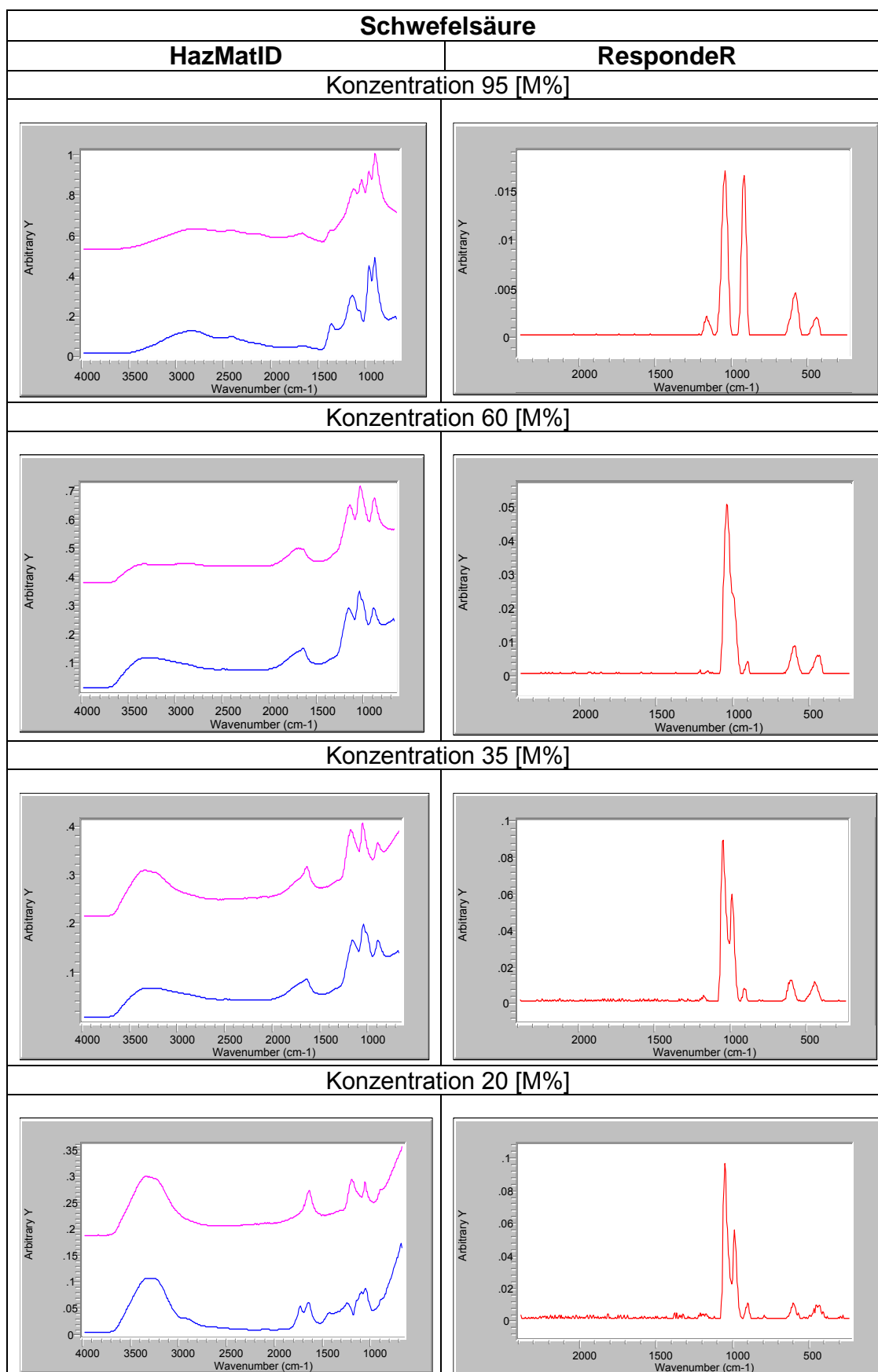
Anhang 2 Stoffliste Messreihe anorganische Salze und Feststoffe

Nr.	Stoff	sonstige Namen	Stoffklasse	CAS-Nr.
1	Ammoniumchlorid	Salmiak	Chlorid	12125-02-9
2	Ammoniumnitrat	Ammonsalpeter	Nitrat	6484-52-2
3	Ammoniumperoxydisulfat	Ammoniumpersulfat	Sulfat	7727-54-0
4	Calciumchlorid	-	Chlorid	10043-52-4
5	Dinatriumhydrogenphosphat	-	Phosphat	7558-79-4
6	Kaliumbromid	Bromkalium	Bromid	77-98-3
7	Kaliumchlorat	Chlorsaures Kalium	Chlorat	3811-40-9
8	Kaliumchlorid	Chlorkalium	Chlorid	7447-40-7
9	Kaliumchromat	Chromsaures Kalium	Chromat	7789-00-6
10	Kaliumdihydrogenphosphat	Kaliumbiphosphat	Phosphat	7778-77-0
11	Kaliumdisulfit	Kaliumpyrosulfit	Sulfit	16731-55-8
12	Kaliumjodat	Jodsaures Kalium	Jodat	3811-40-9
13	Kaliumjodid	Jodkali	Jodid	7681-11-0
14	Kaliumnatriumtartrat	Seignettesalz	Tartrat	6381-59-5
15	Kaliumnitrat	Salpeter	Nitrat	7757-79-1
16	Kaliumoxalat	Oxalsäuredikaliumsalz	Oxalat	583-52-8
17	Kaliumpermanganat	Kaliumtetraoxomanganat	Permanganat	7722-64-7
18	Magnesiumcarbonat	Magnesit	Carbonat	546-93-0
19	Natriumcarbonat	Soda	Carbonat	497-19-8
20	Natriumchlorid	Kochsalz	Chlorid	7647-14-5
21	Natriumfluorid	Fluorol	Fluorid	7681-49-4
22	Natriumhydrogencarbonat	Backsoda	Carbonat	144-55-8
23	Natriumhydroxid	Natronlauge	Hydroxid	1310-73-2
24	Natriumnitrat	Natronsalpeter	Nitrat	7631-99-4
25	Natriumnitrit	Salpetersaures Natrium	Nitrit	7632-00-0
26	Natriumsulfat	Glaubersalz	Sulfat	7757-82-6
27	Natriumsulfit	Schwefelsaures Natrium	Sulfit	7757-83-7
28	Natriumtetraborat	Borax	Borat	1303-96-4
29	Natriumthiosulfat	Natriumhyposulfit	Sulfat	7772-98-7
30	Schwefel	Oktaschwefel	Reinstoff	7704-34-9
31	Silbernitrat	Silbersalpeter	Nitrat	7761-88-8
32	Trinatriumphosphat	Natriumphosphat	Phosphat	7601-54-9

Anhang 3 Stoffliste Messreihe Weiße Pulver

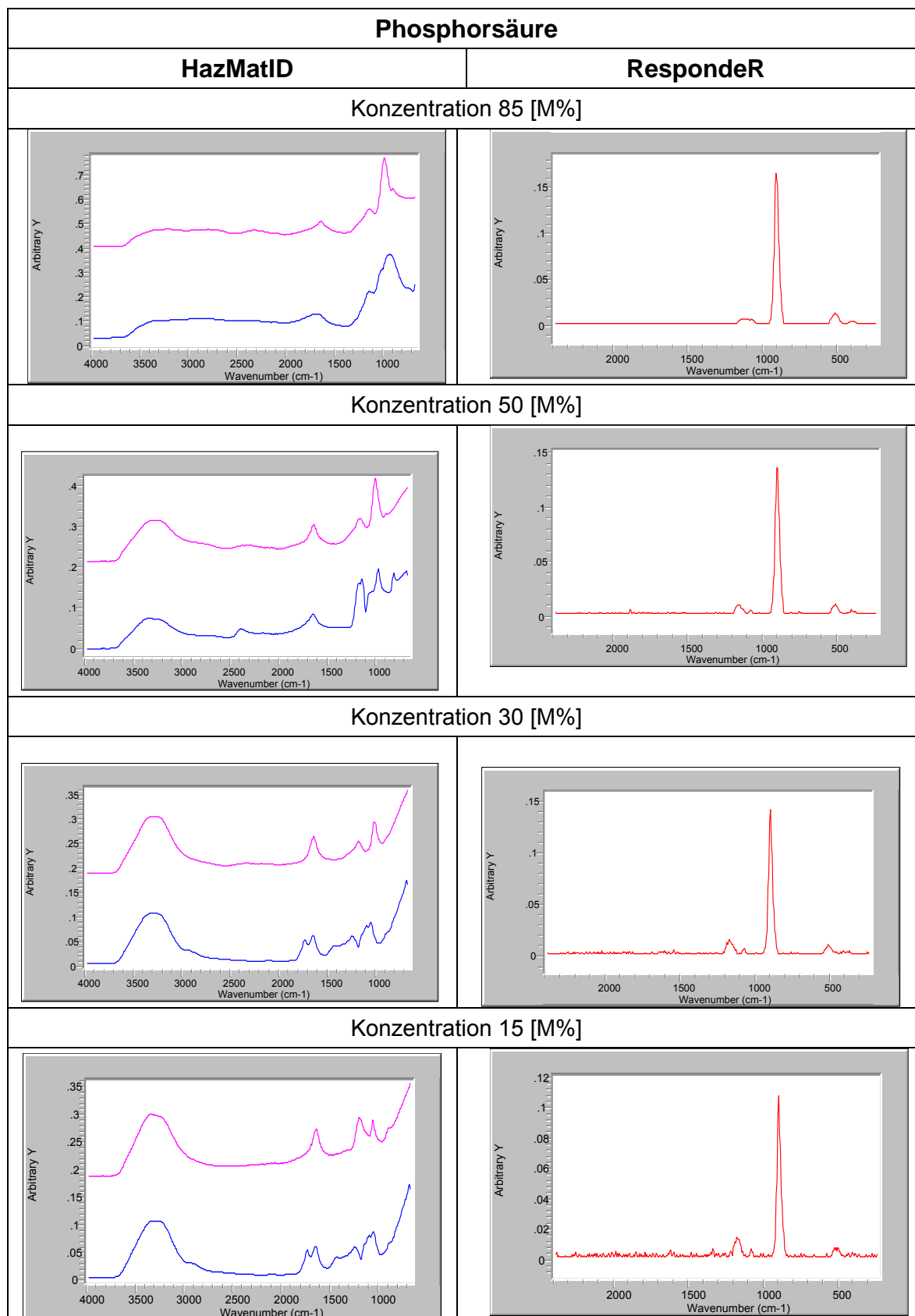
Nr.	Stoff	sonstige Namen	Stoffklasse	CAS-Nr.
1	Agar Agar	-	Polysaccharid	9002-18-0
2	Alginsäure	Algin	Polysaccharid	9005-32-7
3	Aluminiumoxid	Korund	Metalloxid	1344-28-1
4	Attagel	Attapulgit	Polysaccharid	12174-11-7
5	Calciumhypochlorit	Losantin, Perchloron	Salz	7778-54-3
6	Carboxymethylzellulose	Carmellose	Celluloseether	9000-11-7
7	Carrageenin	-	Polysaccharid	9000-7-1
8	Chitosan	-	Polyaminosaccharid	9012-76-4
9	Galactomannan	-	Polysaccharid	11078-30-1
10	Gelrite	-	Polysaccharid	71010-52-1
11	Harnstoff-Helizarin-3	Trimethylammonium-propylstarchchloride	Harnstoff	-
12	Hydrex	Löschmittelzusatz	Polymer	-
13	Kaliumacetat	Kaliumethanolat	Salz	127-08-2
14	Kelcoloid	-	Alginverbindung	9005-37-2
15	Magnesiumoxid	Magnesia	Metalloxid	1309-48-4
16	Mehl (Weizen)	-	Polysaccharid	-
17	Molekularsieb	Molsieb	Zeolith	-
18	Natrosol	Hydroxyethylcellulose	Cellulose	9004-62-0
19	Natriumcarboxyl-methylamylopektin	-	Polysaccharid	-
20	Natriumchlorid, jodiert	Kochsalz, Speisesalz	Salz	7647-14-5
21	Natriumhexylsulfonat	-	Salz	2832-45-3
22	Natriumtetradecyl-hydrogensulfat	Natriumsalz	Salz	2832-45-4
23	Pektin Classic AU 910	-	Polysaccharid	-
24	Silicagel	Kieselgel	Siliciumdioxid	63231-67-4
25	Sojamehl	Sojakuchen	Polysaccharid	68513-95-1
26	SP colloidal Silica	-	Siliciumdioxid	7631-86-9
27	Stärke	-	Polysaccharid	9005-25-8
28	Uni Safe Chemikalienbinder	-	Siliciumdioxid	112926-00-8
29	Xanthan Gum	-	Xanthan-Polymer	11138-66-2
30	Zinkoxid	Zinkweiß	Metalloxid	1314-13-2

Anhang 4 Spektren anorganischer Säuren in Verdünnung



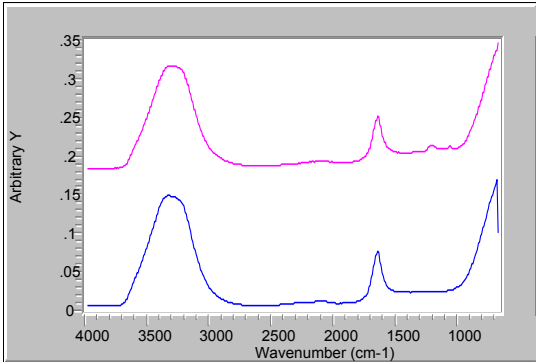
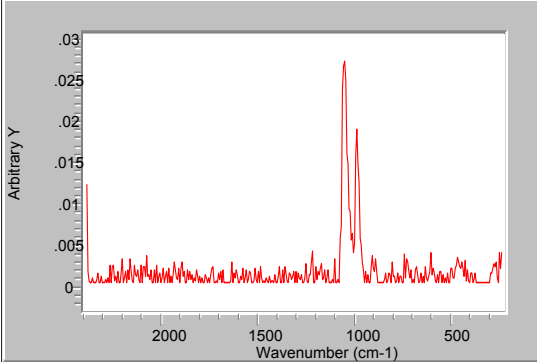
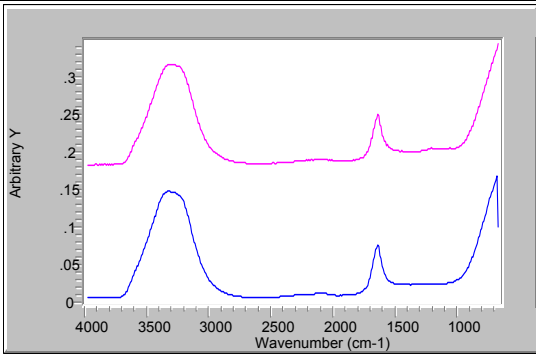
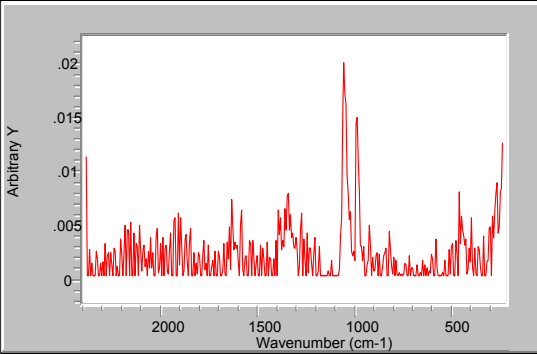
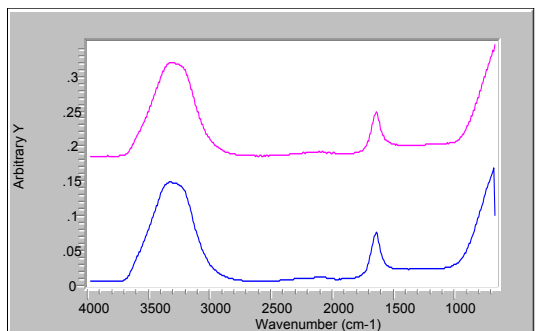
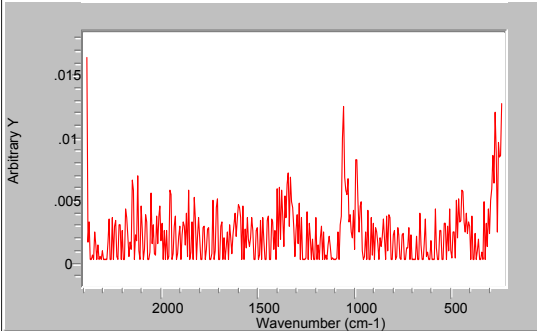
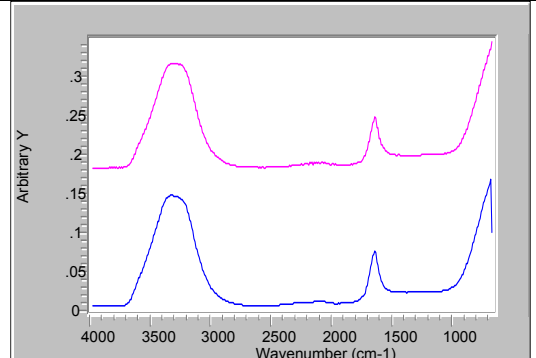
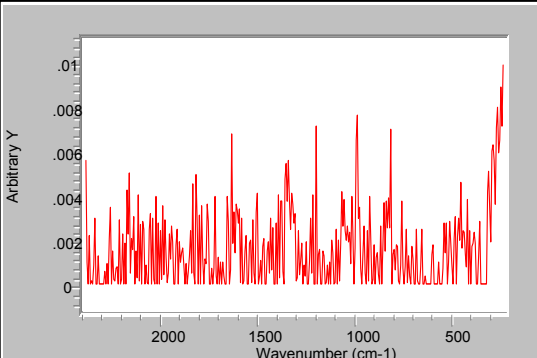
erzeugtes Spektrum
Bibliotheksspektrum

erzeugtes Spektrum



Proben-Spektrum
Bibliotheksspektrum

Proben-Spektrum

Salpetersäure	
HazMatID	Responder
Konzentration 65 [M%] (offenbar viel niedrigere Konz.)	
	
Konzentration 35 [M%] (offenbar viel niedrigere Konz.)	
	
Konzentration 20 [M%] (offenbar viel niedrigere Konz.)	
	
Konzentration 10 [M%] (offenbar viel niedrigere Konz.)	
	

Proben-Spektrum
Bibliotheksspektrum

Proben-Spektrum

Anhang 5 Kombiniertes Mess- und Probenprotokoll ATR-FTIR/Raman

Analytische Task Force Standort Heyrothsberge



Mess- und Ergebnisprotokoll

- für feste und flüssige Proben -

HazMatID + FirstDefenderRM + Probencharakterisierung

1) Übersichtsblatt							
Einsatz:				Einsatz-Nr.:			
Ort / Straße:				Datum:			
Bemerkungen:				____, ____			
Probenkennung:							
Probenehmer:							
Operatoren:							
- Probenaufbereitung/ Probencharakterisierung							
- HazMatID 360							
- TruDefenderRM							
Probencharakterisierung:							
Aggregat- zustand / einphasig?	Trübstoff- Gehalt (Filtration?)	Bodensatz	Konsis- tenz	Farbe/ dunkel?	Geruch	pH in reiner Form	pH mit Wasser
Feststoff mit Verdacht auf Thermolabilität? - Ergebnis der <i>Brennprobe</i> (beginnend mit 1-10 mg – vgl. Bed.anltg., Achtung! Keine FTIR-Untersuchung/Mörsern v. Feststoff bei Sprengstoffverdacht):							
Wasserlöslichkeit / Phasenbildung:							
Löslichkeit in organischen LM:							
Probenaufbereitung / verw. Teil der Probe:				Sonstige Bemerkungen			
- klare Flüssigkeit (ggf. filtriert)							
- Bodensatz, getrocknet							
- Filterrückstand, getrocknet							
- Feststoff (gemörsert/Andruck)							
- Feststoff-Anteil A des Gemenges							
- Feststoff-Anteil B des Gemenges							
Durchgeführte Messungen:							
- mit HazMatID erfolgt am um Uhr durch							
- mit FirstDefenderRM erfolgt am um Uhr durch							

2a) Messung mit HazMatID – Standardverfahren – Speicherort: Proben-ID: Teil d. Probe								
Treffer	Stoffname, Englisch	deutsche Bezeichnung	Korrektur-Faktor + gleich/ mehr/ weniger Banden?	CAS-Nr. / IP	Stoffdaten (aus NIOSH o.a.)			
					pH	Aggregat- zustand	F in °C	K _P in °C
Ergebnis bei Restsuche für Treffer Nr.:								
Ergebnis bei Restsuche für Treffer Nr.:								
Hinweise auf Wasser oder Gemisch?								
Plausibilität (Korr./Banden/Stoffwerte?)								
Achtung! Störungen ausschließen, sonst Wiederholung (Grundlinie gerade/ eine neg. Werte/ mehrere Treffer/ Intensität > 0,15) - Anmerkungen:								
Bewertung Teilergebnis Standardauswertung:								
2b) Messung mit HazMatID – „vereinf.“ Ausw. (Gemischsuche) – Speicherort: Proben-ID: Teil d. Probe								
Treffer	Stoffname/Gemisch	deutsche Bezeichnung	Korr.+ Banden?	CAS / IP	Stoffdaten			
Ergebnis der Restsuche ausgehend von Stoff XYZ :								
Bewertung Teilergebnis vereinfachte Auswertung:								
Zusammenfassung Teilergebnis HazMatID (Restunsicherheiten beachten):								

3) Messung mit RAMAN-Spektrometer FirstDefender RM – Sitzung: Scan: Teil d. Probe								
Zu berücksichtigende Probeneigenschaften bzw. sonstige Hinweise dafür:								
Farbe/dunkel?		therm. labil/ ggf. Sprengstoff etc.?						
Form der Messung: - im Vial (offen/geschlossen): - durch Verpackung (Material/Farbe/Dicke?) - Außenmessung (Lach/Haufwerk/Kristall - aufgesetzt bzw. mit Abstand u.Ä.)?								
Vorsichtsmaßnahmen (Zutreffendes unterstreichen/ggf. rechts Beschreibung): - bei Feststoffen/dunklen Proben: <u>zunächst Außenmessung</u> , ggf. geringere Laser-Energie - bei Sprengstoffverdacht: Vorprobe Abbrandverhalten/kleinste Menge/Außenmessung - ggf. ergänzend <u>mittlere Energie</u> , <u>kurze Belichtung</u> , <u>zeitverzögert</u> (Manueller Scan)								
Treffer	Stoffname/Gemisch	deutsche Bezeichnung	gleich/mehr/weniger Banden? welche Farbe?	CAS-Nr. / IP	Stoffdaten (aus NIOSH o.a.)			
					pH	Aggregatzustand	F in °C	K _p in °C
Achtung! Störungen ausschließen, sonst Wiederholung. Bei keinem od. unsicherem Ergebnis (gelb) oder starker Schwankung der Intensitäten, hoher Fluoreszenz bzw. langer Messzeit (> 30 Sek.) Messung unter optimierten Messbedingungen wiederholen! – Eintrag der Ergebnisse der optimierten Messung <u>oben!</u> - Hinweise aus Fehlmessungen ggf. <u>rechts</u> eintragen:								
Bewertung Teilergebnis RAMAN (Restunsicherheiten beachten):								
Ergebnis der <u>gemeinsamen</u> Auswertung FT-IR/FT-RAMAN (Identifizierter Stoff/Gemisch, Ergebnissicherheit, Schlussfolgerungen für weitere Untersuchungen (z.B. GCMS/PID/GDA/Prüfröhrchen zur Bestätigung/Vertiefung erforderlich?):								

Anhang 6 Nachmessungen mit TruDefender FTX

Nachmessung zu Anhang 2.1 Messreihe organische Stoffe: TruDefender FT¹ mit Überprüfung durch TruDefender FTX²

Nr.	Stoff	Identifizierung										Inten sität	Trefferliste		Anm. zur Nach- messung			Stoff in BT v. FT	Anm. zu FTX
		eindeutig		mehrere Stoffe		ähnlicher Stoff		falscher Stoff		keine									
		FT	FTX	FT	FTX	FT	FTX	FT	FTX	FT	FTX	FT	FT	FTX					
1	Acetanilid	*										0,6	k.w.A.	k.w.A.	o			ja	
2	Aceton	*	*									0,65	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
3	Acetonitril									*	*	0,06	k.l.	k.l.		p		ja	
4	Acetophenon	*	*									0,8	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
5	Adipinsäure	*										0,5	k.w.A.	k.w.A.	o			ja	
6	Ameisensäure (65 %)	*	*									0,65	Ameisensäure	Ameisensäure		p		ja	
7	Ameisensäureethylester				*					*		0,6	k.l.	Ethylformiat 75%, Ethanol 3%			n+	ja	
8	Ameisensäureisoamylester					*	*					0,6	Butylformiat 97 %, Isobutylformiat 1%	Butylformiat, Propylformiat		p		ja	gelb
9	iso-Amylacetat	*	*									0,7		Isopentylacetat		p		ja	
10	Ascorbinsäure	*	*									0,35		k.w.A.		p		ja	
11	Azobenzol		*							*		0,5	k.l.	k.w.A.			n+	ja	
12	Benzaldehyd		*							*		0,8	k.l.	k.w.A.			n+	ja	
13	Benzin 30-75 °C			*	*							0,2	k.w.A.	Pentan, Petrolether, Hexan, 3- Methylheptan, ... (24")		p		nein	
14	Benzoessäure	*	*									0,8	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
15	Benzoessäurebenzylester							*	*			1,1	Furfurylacetat 72 %, Pentaerythritol-tetrabenzoat 5%	2-Bromethylbenzoat 76%, Diphenylacetoneitril 12%, Furfurylbenzoat 2%		p		ja	
16	Benzol	*	*									1,4				p		ja	
17	Benzylalkohol			*	*							0,7	Benzylalkohol 85%, 4- Chlorbutylbenzoat 9%	Benzylalkohol 81%, 4- Chlorbutylbenzoat 11%		p		ja	
18	1-Brom-2-chlorethan	*	*									0,35	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
19	i-Butanol	*	*									0,5		2-Methyl-1-butanol		p		ja	
20	n-Butanol	*	*									0,2	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
21	n-Butylacetat	*	*									0,7	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
22	Butylamin		*							*		0,2	k.l.	k.w.A.			n+	ja	
23	Butylglycol, techn.			(*)	(*)							0,3	Ethylenglykolbutylether 80 %, Cluster aus Phthalaten 2 %	Bis[1-(2-butoxy- ethoxy)ethyl]adipat 41%, Ethylenglykolbutylether 30 %		p-		ja	
24	tert.-Butylmethylether	*	*									0,55	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
25	Chlorbenzol	*	*									0,9	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
26	1-Chlordodecan			*	*							0,3	1-Chlorhexadecan, 1- Chlordodecan, 1-Chlornonan	1-Chlorhexadecan, 1- Chloroctadecan, 1-Chlordecan, ... (35")		p		ja	
27	Chloroform	*	*									1,6	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
28	Crotonaldehyd	*	*									1,1	k.w.A.	überwiegend Crotonaldehyd		p-		ja	blau
29	Cyclohexan	*	*									0,45	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	

30	Cyclohexanon		*		*						0,6	3-Methylcyclohexanon, Methylcyclohexanon 73 %, 2- Methyl(thio)cyclohexanon 16 %	k.w.A.			n+	ja	
31	n-Decan			*	*						0,35	Tridecan, Undecan, Decan	Decan, Nonan, Dodecan, ... (29°)		p		ja	
32	1-Decanol			*	*						0,35	Decanol-1, 1-Nonanol, 1- Undecanol, ... (6°)	Decanol-1, 1-Undecanol, 1- Nonanol, ... (6°)		p		ja	
33	Decalin, rein	*	*								0,4		Decahydronaphthalin		p		ja	
34	Dibutylamin	*			*						0,15		Dibutylamin, N-Propylbutylamin, Dipentylamin, N-Ethylbutylamin, Diethylamin			n-	ja	
35	1,2-Dichlorbenzol							*			0,9	k.w.A.	k.w.A.		o		nein	
36	1,2-Dichlorethan	*	*								0,65	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
37	Dichlormethan	*	*								1,2	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
38	1,2-Dichlorpropan	*	*								0,4	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
39	Diethylenglycol	*	*								0,7	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
40	Diethylether							*			0,6	k.l.			o		ja	
41	2,2-Dimethoxypropan	*	*								0,7	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
42	N,N-Dimethylhamstoff	*	*								0,45	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
43	Dimethylhamstoff, symmetr.	*	*								0,5	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
44	1,4-Dioxan							*	*		1,1	k.l.	k.l.		p		ja	
45	Diphenylformamid							*			1,1	k.l.			o		ja	
46	n-Dodecan			*	*						0,35	k.w.A.	Nonan, Dodecan, Hexadecan, Tridecan, ... (38°)		p		ja	
47	Dodecylalkohol, techn.			*	*						0,35	k.w.A.	1-Undecanol, 1-Decanol, 1- Nonanol, 1-Octanol, ... (7°)		p		ja	
48	Eisessig	(*)	(*)								0,8	k.w.A.	Essigsäure		p		ja	
49	Epichlorhydrin	*	*								0,45	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
50	Essigsäureamylester		*		*						0,7	Butylacetat 93 %, Isopentylacetat 5 %	Essigsäurepentylester			n+	ja	
51	Essigsäureanhydrid		*					*			1,2	k.l.	k.w.A.			n+	ja	
52	Essigsäurebenzylester	*	*								0,9	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
53	Essigsäureethylester	*	*								0,9	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
54	Essigsäureisopropylester	*	*								0,85	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
55	Essigsäuremethylester, techn.		*	*							0,8	k.w.A.	k.w.A.			n+	ja	
56	Essigsäurepropylester	*	*								0,8	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
57	Ethanol	*	*								0,6	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
58	Ethanolamin	*	*								0,35	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
59	Ethylacetoacetat	*	*								0,55	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
60	Ethylbenzol, rein		*		*						0,65	Propylbenzol 79 %, Butylbenzol 4 %	k.w.A.			n+	ja	gelb
61	Ethylenglycol, z. S.	*	*								0,7	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
62	Ethylmethylketon	*	*								0,5	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	

63	Ethylactanoat			*		*						0,3	Ethylactanoat 95 %, Diethylactandioat 2 %	Ethylactanoat, Ethyldecanoat, Ethylundecanoat, ... (x')			n-	ja	
64	Formamid	*	*									1,3	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
65	Furfurylalkohol	*	*									0,6	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
66	Glycerin, 96 %ig	*	*									0,7	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
67	Harnstoff, techn.	*	*									0,2	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
68	n-Heptan			*	*							0,25	k.w.A.	Heptan, Octan, decan, Nonan, Hexan, Kerosin, Undecan, ... (27')		p		ja	
69	n-Heptanol, rein	*			*							0,3	k.w.A.	1-Heptanol, 1-Hexanol, 1-Dodecanol			n-	ja	
70	Hexadecan			*	*							0,3	k.w.A.	Hexadecan, Heptadecan, pentadecan, Tridecan, Dodecan ... (43')		p		ja	
71	n-Hexan			*	*							0,2	Hexan 82 %, Tetradecan ...%, Hexadecan 3%	Hexan, Petrolether, Ligroin, Octan, Nonan, Decan, Heptan, 3-Methylheptan, Pentan, ...		p		ja	
72	1-Hexanol	*	*									0,25	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
73	Isoamylalkohol	*	*									0,25		3-Methylbutanol		p		ja	
74	Isobutanol	*	*									0,55		2-Methyl-1-propanol		p		ja	
75	Isopentan					*	*					0,25	2,4-Dimethylhexan 94%, Xylol 1%, Hexan 1%	2,4-Dimethylhexan 89%, 2,3-Dimethylpentan 3%, 3,4-Dimethylhexan 2%		p		ja	
76	Isophthalsäure, techn.	*										0,55	k.w.A.	k.w.A.		o		ja	
77	Malonsäure	*										0,4	k.w.A.	k.w.A.		o		ja	
78	Mandelsäure	*										0,5	k.w.A.	k.w.A.		o		ja	
79	Methacrylnitril, stab.	*	*									0,25	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
80	Methanol	*	*									0,8	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
81	2-Methoxyethanol	*	*									0,6	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
82	Methylacetoacetat	*	*									0,6	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
83	Methylcyclohexanol			*	*							0,3	4-Methylcyclohexanol 83%, Cyclohexanmethanol 3%	4-Methylcyclohexanol 80%, 3-Methylcyclohexanol 14%		p		ja	
84	Methylcyclopentan				*					*		0,35	k.l.	Methylcyclopentan, Ethylcyclopentan			n+	ja	
85	Methylsulfoxid		*	*								0,8	Methylsulfoxid 59%, tetrahydrothiophen-1-oxid 26%	Dimethylsulfoxid			n+	ja	
86	Milchsäure	*	*									0,6	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
87	N-Methylacetamid	*	*									0,6	k.w.A.	k.w.A.		p		ja	
88	Nonan			*	*							0,35	Nonan, Undecan, Decan, ...	Nonan, Decan, Octan, Dodecan, ... (34')		p		ja	
89	Nonylalkohol, primär			*	*							0,25	1-Nonanol, 1-Decanol, ...	1-Nonanol, Decan-1-ol, 1-Undecanol, 1-Octanol, 1-Butyl-1-octanol, 1-Heptanol, 2-Hexyl-1-decanol, (7')		p		ja	
90	i-Octan	*			*							0,25	2,2,4-Trimethylpentan	2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan			n-	ja	

91	n-Octan			*	*							0,25		Octan, Nonan, Decan, ... (36*)	p		ja	
92	n-Octylalkohol, techn.	*	*									0,25	k.w.A.	k.w.A.	p		ja	
93	Ölsäure			*	*							0,45	Ölsäure, Dimersäure, hydrogenisiert, Linolsäure	Ölsäure, Linolsäure, Dimersäure, hydrogenisiert	p		ja	
94	Oxalsäure	*										0,2	k.w.A.	k.w.A.	o		ja	
95	Paraffin, dickfl.			*	*							0,35	Mineralöl, Vakuumpumpenöl, Babyöl, ...	Babyöl, Vakuumpumpenöl, Mineralöl, Servolenkungsflüssigkeit, ...	p		ja	
96	Paraffinöl			*	*							0,3	Mineralöl, Vakuumpumpenöl, Babyöl, ...	Babyöl, Vakuumpumpenöl, Mineralöl, Servolenkungsflüssigkeit, Kerosin, ... (20*)	p		ja	
97	n-Pentan	*			*							0,2		Pentan, Hexan, Petrolether, 2-Methylhexan ... (22*)		n-	ja	
98	2-Pentanon	*	*									0,45		Methylpropylketon	p		ja	
99	Phenol		*		(*)							0,8	Phenol 77 %, Phenoxy-2-propanon 4%, Fluorbenzen 3%	k.w.A.		n+	ja	gelb
100	Phenylhydrazin	*	*									1	k.w.A.	k.w.A.	p		ja	
101	Phthalsäureanhydrid					*						0,3	Phthalsäure	k.w.A.	o		ja	
102	Polypropylenglycol			*	*							0,6	Glycerolpropoxylat-block-ethoxylat, Polypropylenglycol	Glycerolpropoxylat-block-ethoxylat, Polypropylenglycol	p		ja	
103	2-Propanol	*	*									0,45	k.w.A.	k.w.A.	p		ja	
104	n-Propanol	*	*									0,35	k.w.A.	k.w.A.	p		ja	
105	2-Propenal		*	*								0,25	Acrolein 78 %, Eisen(II)-sulfat 1%	Acrolein	p		ja	
106	Propionitril							*	*			0,08	k.l.	k.l.	p		ja	
107	Propionsäure	*	*									0,7	k.w.A.	k.w.A.	p		ja	
108	n-Propylalkohol	*	*									0,4	k.w.A.	k.w.A.	p		ja	
109	Propylenglycol		*					*				0,7	?	1,2-Propandiol		n+	ja	
110	i-Propylether							*	*			0,35	k.l.	k.w.A.	p		ja	
111	Salicylsäure	*	*									0,8	k.w.A.	k.w.A.	p		ja	
112	Schwefelkohlenstoff	*	*									0,25	k.w.A.	k.w.A.	p		ja	
113	Siedegrenzenbenzin			*	*							0,2		Kerosin, Octan, Diesel, Nonan, Hexan, ... (29*)	p		ja	
114	Silikonöl, NM 1-500			*	*							1,6	Simethicon (Anm.: ein Silikonöl-Präparat mit SiO ₂)	Simethicon	p		nein	
115	Silikonöl, NM 3-100							*	*			0,6	k.l.	k.l.	p		nein	
116	Tetrachlorethylen	*	*									1,2	k.w.A.	k.w.A.	p		ja	
117	Tetrachlorkohlenstoff	*	*									1,4	k.w.A.	k.w.A.	p		ja	
118	Tetradecan, olefinfrei			*	*							0,35	Hexadecan, Heptadecan, Tetradecan, ...	Tetradecan, Heptadecan, Pentadecan, Tridecan, Dodecan, ... (43*)	p		ja	
119	Tetrahydrofuran	*	*									0,6	k.w.A.	k.w.A.	p		ja	
120	Tetralin	*	*									0,8	k.w.A.	Tetrahydronaphthalin	p		ja	
121	p-Toluidin							*				0,3	k.l.	k.w.A.	o		ja	
122	Toluol	*	*									0,6	k.w.A.	k.w.A.	p		ja	
123	Trichlorethylen	*	*									0,8	k.w.A.	k.w.A.	p		ja	
124	Triethanolamin	*	*									0,7	k.w.A.	k.w.A.	p		ja	

125	Triethylenglycol, rein	*	*								0,7	k.w.A.	k.w.A.		p	ja	
126	Triskresylphosphat	*	*								0,6	k.w.A.	k.w.A.		p	ja	
127	Undecylalkohol, prim., techn.			*	*						0,35	1-Undecanol, 1-Decanol, ...	1-Undecanol, 1-Decanol, 1-Nonanol, ... (6*)		p	ja	
128	Vinylidenchlorid, stab.								*	*	0,8	k.l.	k.l.			nein	trüb, polymerisiert
129	Weinsäure								*	*	0,3	k.l.	k.w.A.			nein	
130	Xylol, z.A.		*	*							0,5	m-Xylol 83 %, Xylol 3 %, Natriumbromat 2 %	k.w.A.		n+	ja	
131	Zitronensäure		*						*		0,25	k.l.	k.w.A.			n+	ja
Identifizierungsgüte FTX, absolut		80*		29*		3*		1*		7*		11*					
Identifizierungsgüte FTX, Prozent		67%		24%		2%		1%		6%		Positivbilanz: 10* (8,3 %)					

Zm Vergleich Ergebnisse aus 2011:

Identifizierungsgüte FT, Prozent 58% 21% 5% 1% 15%

Identifizierungsgüte HazMatID, Prozent 86% 3% 9% 0% 2%

Legende:

* zutreffend

(*) eingeschränkt zutreffend, ggf. unsichere Identifizierung (vgl. Farbcodes) oder Anderes

o keine Nachmessung erfolgt, da Stoff nicht mehr verfügbar

p Ergebnis bestätigt

n Ergebnis nicht bestätigt

n+ Ergebnis besser

n- Ergebnis schlechter

grün Defender-Farbcodes für relativ sicheres Ergebnis, hier nicht ausgewiesen, da als Standard betrachtet

gelb Defender-Farbcodes für unsicheres Ergebnis,

blau Defender-Farbcodes für Gemisch-Nachweis, hier nicht extra ausgewiesen, jedoch an Ergebnissen mit %-Anteilen erkennbar

k.l. keine Identifizierung, keinerlei Stoff bzw. Gemisch gefunden

¹ Messungen mit dem TruDefender FT erfolgten im Rahmen einer Masterarbeit 2011

² Messungen mit dem TruDefender FTX - mit leicht veränderter Probenaufgabe und optimierter Software - erfolgten im Sinne vergleichender Messungen 2014

³ **eingeschränkte Stoffauswahl** aufgrund nicht mehr verfügbarer Substanzen: 120 von 131 Stoffen untersucht

Anhang 3.1 Messreihe anorganische Feststoffe: TruDefender FT¹ mit Überprüfung durch TruDefender FTX²

Nr.	Stoff	Identifizierung										Intensität	Trefferliste		Anm. zur Nachmessung		Stoff in BT v. FT	Anm. zu FTX	
		eindeutig	mehrere	ähnlicher	falscher	kein Stoff													
		FT	FTX	FT	FTX	FT	FTX	FT	FTX	FT	FTX	FT	FT	FTX					
1	Ammoniumchlorid: NH ₄ Cl								*	k.M.m.		< 0,1		Methyldiamin-Dihydrochlorid			n-	nein	gelb
2	Ammoniumnitrat: NH ₄ NO ₃									k.M.m.		< 0,1			o			ja	
3	Ammoniumperoxodisulfat			(*)	(*)							0,3	Ammoniumpersulfat 97%, Ammoniumhydrogensulfat 2%	Ammoniumpersulfat 72%, Ammoniumhydrogensulfat 19%		p		ja	
4	Calciumchlorid									*		0,25			o			nein	
5	Dinatriumhydrogenphosphat Dodecahydrat									*	*	0,2				p		nein	
6	Kaliumbromid									k.M.m.		< 0,1			(o)			nein	
7	Kaliumchlorat	*	*									0,2		Kaliumchlorat, Natriumchlorat		p		ja	
8	Kaliumchlorid									k.M.m.		< 0,1			(o)			nein	
9	Kaliumchromat	*	*									0,4				p		ja	
10	Kaliumdihydrogenphosphat			*								0,45	Kaliumphosphat		o			nein	
11	Kaliumdisulfit		*							*		0,17		Na-bisulfit, Na-metabisulfit			n+	nein	gelb
12	Kaliumjodat			*								0,15			o			ja	
13	Kaliumjodid									k.M.m.		< 0,1			(o)			nein	
14	Kaliumnatriumtartrat	*										0,25			o			ja	
15	Kaliumnitrat	*	*									0,2				p		ja	> 5 Min, grün
16	Kaliumoxalat Monohydrat	(*)	*									0,3	Bariumoxalat	Kaliumoxalat		p+		ja	
17	Kaliumpermanganat	*										0,35			o			ja	
18	Magnesiumcarbonat	(*)										0,5			o			ja	
19	Natriumcarbonat, wasserfrei									k.M.m.	k.U.	< 0,1				p		nein	
20	Natriumchlorid									k.M.m.		< 0,1			(o)			nein	
21	Natriumfluorid									k.M.m.		< 0,1			(o)			nein	
22	Natriumhydrogencarbonat	*									*	0,15					n-	ja	
23	Natriumhydroxid									k.M.m.	k.U.	< 0,1				p		nein	
24	Natriumnitrat	(*)	(*)									0,25	Natriumnitrat 91%, Ammoniumhydrogendifluorid 2%			p		ja	gelb
25	Natriumnitrit									k.M.m.	*	< 0,1				p		nein	
26	Natriumsulfat Decahydrat		(*)	*								0,25	Natriumsulfat 77%, Natriumtripolyphosphat 7%	Kaliumsulfat, Lithiumsulfat			n+	ja	
27	Natriumsulfat									*		0,3			o			nein	
28	Natriumtetraborat Decahydrat		(*)							*		0,25					n+	nein/ja	gelb
29	Natriumthiosulfat Pentahydrat		*							*		0,3					n+	ja	> 5 Min
30	Schwefel									*		< 0,1			o			nein	
31	Silbernitrat		*							*		0,35					n+	nein	
32	Trinatriumphosphat Decahydrat									*	*	0,25				p		nein	
Identifizierungsgüte FTX, absolut		10*		1*		0*		1*		6*					(14*)		5* n+ zu 2* n-		
Identifizierungsgüte FTX, Prozent		55%		5%		0%		5%		33%							Positivbilanz: 3* (17%)		

Legende:

* zutreffend

(*) eingeschränkt zutreffend, ggf. unsichere Identifizierung (vgl. Farboode) oder Anderes

k.M.m keine Messung möglich (Intensität zu gering)

k.Ü. keine Übereinstimmung

o keine Nachmessung erfolgt, da Stoff nicht mehr verfügbar

(o) aus Zeitgründen keine Nachmessung erfolgt, da Identifizierung nicht möglich

p Ergebnis bestätigt

n Ergebnis nicht bestätigt

n+ Ergebnis besser

n- Ergebnis schlechter

grün Defender-Farboode für relativ sicheres Ergebnis, hier nicht ausgewiesen, da als Standard betrachtet

gelb Defender-Farboode für unsicheres Ergebnis,

blau Defender-Farboode für Gemisch-Nachweis, hier nicht extra ausgewiesen, jedoch an Ergebnissen mit %-Anteilem erkennbar

k.I. keine Identifizierung, keinerlei Stoff bzw. Gemisch gefunden

¹ Messungen mit dem TruDefender FT erfolgten im Rahmen einer Masterarbeit 2011

² Messungen mit dem TruDefender FTX - mit leicht veränderter Probenaufgabe und optimierter Software - erfolgten im Sinne vergleichender Messungen 2014

³ eingeschränkte Stoffauswahl aufgrund nicht mehr verfügbarer Substanzen (10*) bzw. Verzicht aufgrund klar negativen Ausgangs (4*), daher: **18 von 32 Stoffen untersucht**

Anhang 4.1 Messreihe Weiße Pulver: TruDefender FT¹ mit Überprüfung durch TruDefender FTX^{2,3}

Nr.	Stoff	Identifizierung										Intensi tät	Trefferliste		Anm. zur Nach- messung	Stoff in BT v. FT	Anm. zu FTX
		eindeutig		mehrere Stoffe		ähnlicher Stoff		falscher Stoff		keine							
		FT	FTX	FT	FTX	FT	FTX	FT	FTX	FT	FTX	FT	FT	FTX			
1	Agar Agar									k.M.m.	k.Ü.	< 0,1			p		nein > 10 Min
2	Calciumhypochlorit	*	*										Calciumhypochlorit 95%, Wasser 1%		p		ja
3	Carboxymethylcellulose									k.M.m.	k.Ü.	< 0,1			p		nein > 10 Min
4	Kaliumacetat		*							*		0,35				n+	ja
5	Weizenmehl	*			*							0,2		Mehl, Maisstärke, Stärke aus Weizen, Babypuder		n-	ja
6	Sojamehl							*	(*)			0,2		Kokosöl, Sojaöl und Kaliumsulfat	p		ja gelb
7	Stärke				*	*						0,2		Mehl, Maisstärke, Babypuder, ...		n+	ja
8	SP colloidal Silica									k.M.m.	k.Ü.	< 0,1			p		ja

Legende:

- * zutreffend
- (*) eingeschränkt zutreffend, ggf. unsichere Identifizierung (vgl. Farbcode) oder Anderes
- k.M.m. keine Messung möglich (Intensität zu gering)
- k.Ü. keine Übereinstimmung
 - o keine Nachmessung erfolgt, da Stoff nicht mehr verfügbar
- p Ergebnis bestätigt
- n Ergebnis nicht bestätigt
- n+ Ergebnis besser
- n- Ergebnis schlechter
- grün Defender-Farbcode für relativ sicheres Ergebnis, hier nicht ausgewiesen, da als Standard betrachtet
- gelb Defender-Farbcode für unsicheres Ergebnis,
- blau Defender-Farbcode für Gemisch-Nachweis, hier nicht extra ausgewiesen, jedoch an Ergebnissen mit %-Anteilem erkennbar
- k.l. keine Identifizierung, keinerlei Stoff bzw. Gemisch gefunden
- ¹ Messungen mit dem TruDefender FT erfolgten im Rahmen einer Masterarbeit 2011
- ² Messungen mit dem TruDefender FTX - mit leicht veränderter Probenaufgabe und optimierter Software - erfolgten im Sinne vergleichender Messungen 2014
- ³ Stoffauswahl (Zufallsprinzip): 8 von 30 Stoffen untersucht

