

BRANDSCHUTZ- FORSCHUNG

DER BUNDESLÄNDER

BERICHTE

Schnelltest- und Schnellkalibriermethoden für die
Vor-Ort-Analytik im Feuerwehreinsatz
Teil 1 und 2

132

ARBEITSGEMEINSCHAFT DER INNENMINISTERIEN DER BUNDESLÄNDER
ARBEITSKREIS V – AUSSCHUSS FÜR FEUERWEHRANGELEGENHEITEN,
KATASTROPHENSCHUTZ UND ZIVILE VERTEIDIGUNG

Arbeitsgemeinschaft der Innenministerien der Bundesländer
Arbeitskreis V — Ausschuss Feuerwehrangelegenheiten

Forschungsbericht Nr. 132

**Schnelltest- und Schnellkalibriermethoden
für die Vor-Ort-Analytik im Feuerwehreinsatz
Teil 1 und 2**

von

Dipl.-Chem. Frank Schuppe,
Dr. rer. nat. Sabine Richter

Themenleiter: Dipl.-Chem. Klaus Steinbach

Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt

Heyrothsberge

Januar 2004

BERICHTS-KENNBLATT

Nummer des Berichtes: <div style="text-align: center;">132</div>	Titel des Berichtes: Schnelltest- und Schnellkalibriermethoden für die Vor- Ort-Analytik im Feuerwehreinsatz	ISSN: <div style="text-align: center;">170-0060</div>	
Autoren: Dipl.-Chem. Frank Schuppe, Dr. rer. nat. Sabine Richter		durchführende Institution: Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt Biederitzer Straße 5 D-39175 Heyrothsberge Direktor: Prof. Dr. rer. nat. habil. Grabski	
Nummer des Auftrages: 34H (1/2001) + 38H (1/2002)		auftraggebende Institution: Arbeitsgemeinschaft der Innenministerien der Bundesländer, Arbeitskreis V – Ausschuss Feuerwehrangelegenheiten, Katastrophenschutz und zivile Verteidigung	
Datum des Berichtes: Januar 2004			
Seitenzahl: 133	Abbildungen: 33 *)	Tabellen: 18	Literaturverweise: 149
Kurzfassung: <p>Zur Absicherung von Einsätzen mit gefährlichen, Stoffen und Gütern (GSG-Einsätze) benötigt die Feuerwehr geeignete Spür- und Messtechnik. Das Forschungsvorhaben sollte hierzu einen Beitrag leisten, indem zu ausgewählten Bereichen des Messens im Feuerwehreinsatz der Sachstand aufbereitet und Entscheidungshilfen gegeben werden.</p> <p>Eine der Aufgaben bestand in der Herausarbeitung für die Gefahrenabwehr tauglicher Schnelltestmethoden zur Ermittlung bzw. zum Ausschluss aus toxikologischer Sicht wichtiger, ereignisbedingter Belastungen von (Lösch)wasser, Boden und Luft. Neben chemischen Stoffen wurden dabei auch Möglichkeiten eines Nachweises von Belastungen durch biologische Agenzien berücksichtigt.</p> <p>Der zweite Teil der Arbeit beinhaltet die Erarbeitung von für den Vor-Ort-Einsatz der Feuerwehren geeigneter Methoden und Verfahren zur Kalibrierung portabler Analysensysteme. Im Ergebnis wird ein hinsichtlich der Anforderungen sowie der Genauigkeit abgestuftes Konzept zur Vor-Ort-Kalibrierung portabler Detektoren vorgestellt, eine größere Zahl an Kalibrierdaten (Responsefaktoren) für die im Bereich Feuerwehr verbreitetsten Photoionisationsdetektoren (PID) bereitgestellt und die Voraussetzungen einer geräteübergreifenden Nutzung von RF-Werten herausgearbeitet.</p>			
Schlagwörter: Gefahrstoffnachweis, Messung, Nachweis, Kalibrierung, Messtechnik, Schnelltestmethode, Testkit, Fertigtestset, Immunoassay, Kalibriergasherstellung, Kalibriermethode, Vor-Ort-Kalibrierung, Responsefaktor, Photoionisationsdetektor, PID, Flammenionisationsdetektor, FID			

*) Farbseiteninformationen des Forschungsberichtes auf CD-ROM können bei Kostenerstattung von 5 € beim Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt, Biederitzer Str. 5, 39175 Heyrothsberge, abgefordert werden.

INHALTSVERZEICHNIS

	VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN	1
	VERZEICHNIS DER SYMBOLIK	3
1	EINLEITUNG	5
2	SCHNELLTESTMETHODEN FÜR DEN VOR-ORT-EINSATZ.....	6
2.1	Aufgabenstellung	6
2.2	Grundlagen.....	7
2.3	Einteilung der Schnelltestverfahren.....	11
2.3.1	Chemische Testverfahren	12
2.3.2	Physikalisch-chemische Messverfahren	16
2.3.3	Biochemische und biologische Schnelltestverfahren	17
2.3.4	Spezielle Analytik.....	18
2.4	Messen im Feuerwehreinsatz.....	19
2.4.1	Messtechnische Ausstattung	20
2.4.2	Wasseruntersuchung	22
2.5	Empfehlungen zu Wasser-Schnelltestmethoden.....	26
2.5.1	Vorstellung ausgewählter Methoden	26
2.5.1.1	Teststäbchen.....	26
2.5.1.2	Testkits mit Tablettenzählverfahren	30
2.5.1.3	Testkits mit einfacher photometrischer Auswertung	33
2.5.1.4	Taschen-Ein-/Mehrparameter-Messgeräte.....	34
2.5.2	Überprüfung ausgewählter Schnelltestmethoden in der Praxis	37
2.5.3	Auswahl Spezialausstattung und innovativer Schnelltestmethoden.....	42
2.5.3.1	Gaschromatographie-Massenspektrometrie.....	42
2.5.3.1.1	Konventionelle Aufbereitung der Wasserproben	43
2.5.3.1.2	Festphasenmikroextraktion.....	43
2.5.3.1.3	Twister	45
2.5.3.2	Biotestverfahren – Hefetest	46
2.5.3.3	UV-Prozesssonde.....	48
2.5.3.4	Immunoassay-Tests	49
2.5.4	Bewertung.....	49
2.6	Schnelltestmethoden zum Nachweis von biologischen Agenzien.....	50
2.6.1	Chemisch-biologisches Massenspektrometer	50
2.6.2	Antikörperbasierte Methoden	52
2.6.3	Weitere Schnelltest-Geräte und -Verfahren.....	52
2.6.4	Bewertung.....	54
2.7	Auswahl gerätetechnischer Systeme zur Vor-Ort-Analytik	56
2.7.1	Gefahrstoff-Detektoren-Array	56
2.7.2	Gaschromatograph-Massenspektrometer.....	57

2.7.3	FTIR-Spektrometer	58
2.7.4	Ionenmobilitätsspektrometer	60
2.7.5	SAW-Detektoren	60
2.7.6	Bewertung.....	61
3	KALIBRIERUNG PORTABLER GASMESSSYSTEME IM FEUER WEHREINSATZ	63
3.1	Einführung	63
3.2	Methoden zur Kalibriergaserzeugung.....	65
3.3	Verfahrenswahl.....	68
3.3.1	Anforderungen	68
3.3.2	Referenzverfahren.....	70
3.3.3	Vor-Ort-Kalibrierverfahren	72
3.4	Versuchsdurchführung.....	76
3.4.1	Detektorwahl.....	76
3.4.2	Kalibrierung und Responsefaktoren	76
3.4.3	Druck- und Temperaturkorrektur.....	79
3.4.4	Vor-Ort-Kalibrierverfahren	82
3.4.4.1	Berechnung des Injektionsvolumens	82
3.4.4.2	Einflussfaktoren	86
3.4.4.3	Methodenoptimierung.....	90
3.4.5	Referenzverfahren.....	95
3.4.5.1	Berechnung des Injektionsvolumens	95
3.4.5.2	Druck- und Temperaturkorrektur.....	96
3.4.5.3	Methodenoptimierung.....	96
3.4.6	Verfahrensvergleich.....	98
3.4.6.1	Parameterwahl	98
3.4.6.2	Ergebnisse.....	100
3.4.6.3	Diskussion.....	102
3.4.6.4	Verfahrensaufwendungen	104
3.4.6.5	Vorschlag von Vor-Ort-Kalibriermethoden.....	105
4	ÜBERTRAGBARKEIT VON RESPONSEFAKTOREN	106
4.1	Allgemeines	106
4.2	Detektorwahl.....	106
4.3	Stoffauswahl	108
4.4	Versuchsdurchführung.....	109
4.5	Messergebnisse	111
4.6	Diskussion.....	112
5	ZUSAMMENFASSUNG	113
6	LITERATUR- UND QUELLENANGABEN.....	115
7	ANHANG	125

VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN

ABC-ErkKW	- ABC-Erkundungskraftwagen
ABS	- Acrylnitril-Butadien-Styrol(-Copolymer)
APS	- Aerosol Particle Sizer
BF	- Berufsfeuerwehr
BIDS	- Biological Integrated Detection System
BSB	- Biochemischer Sauerstoffbedarf
BWA	- Biological Warfare Agents
CAM	- Chemical Agent Monitor
CBMS	- Chemisch-Biologisches Massenspektrometer
CDID	- Corona Discharge Ionization Detector (Koronaentladungsionisationsdetektor)
C-FIT™	- Congruent Force Intermolecular Test
CSB	- Chemischer Sauerstoffbedarf
DEV	- Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
DIN	- Deutsche Industrie-Norm
DLE	- DRÄGER-Luft-Extraktion
DNA	- Desoxyribonucleinsäure
DNT	- Dinitrotoluol
DOC	- Dissolved Organic Carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)
ELW	- Einsatzleitwagen
EN	- Europäische Norm
ETG	- Environmental Technologies Group, Inc. (USA)
ETW	- Einsatztoleranzwert
FF	- Freiwillige Feuerwehr
FLAPS	- Fluorescence Aerodynamic Particle Sizer
FTIR	- Fouriertransformationsinfrarotspektrometrie
GC	- Gaschromatograph/Gaschromatographie
GC-MS	- Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GDA	- Gefahrstoff-Detektoren-Array
GSG (-Einsätze)	- (Einsätze der Feuerwehr mit) gefährlichen Stoffen und Gütern
GW-G	- Gerätewagen Gefahrgut
HACH	- Eigenname, Firmenabkürzung
HANAA	- Handheld Advanced Nucleic Acid Analyzer
HPLC	- high performance/pressure liquid chromatography
ICAM	- Improved Chemical Agent Monitor
IdF LSA	- Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt
ILAT	- Institut für Lebensmittel, Arzneimittel und Tierseuchen (Berlin)
IMS	- Ionenmobilitätsspektrometer
IR	- Infrarotspektrometrie
ISO (-Norm)	- International Organization for Standardization

JBPDS	- Joint Biological Point Detection System
JCAD	- Joint Chemical Agent Detector
JSLSCAD	- Joint Services Lightweight Standoff Chemical Agent Detector
Kfz	- Kraftfahrzeug
KS	- Kalibrierstation KS 1095 B
LF	- Leitfähigkeit
mg	- Milligramm
LK	- Landkreis
MALDI (-MS)	- Matrixunterstütztes Laser Desorptions-Ionisations (-MS)
MFC	- Massenflussregler (Mass Flow Controller)
MM1	- Mobiles Massenspektrometer MM1 der Firma Bruker Daltonik GmbH
MOBLAB	- Mobiles Brandtechnisches Labor
MS	- Massenspektrometrie bzw. entspr. Gerät
NIOSH	- National Institute for Occupational Safety and Health, USA
OECD (-Norm)	- Organization for Economic Cooperation and Development
OFW	- Oberflächenwellen
OPCW	- Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons
OSHA	- Occupational and Health Administration, USA
PAK	- polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	- polychlorierte Biphenyle
PCP	- Pentachlorphenol
PCR	- Polymerase-Ketten-Reaktion
PDMS	- Polydimethylsiloxan
pH (-Wert)	- negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität
PID	- Photoionisationsdetektor
PVF	- Polyvinylidenfluorid
R.A.P.I.D.	- Ruggedized Advanced Identification Device
RDX	- Hexogen, Sprengstoff
RF	- Responsefaktor
Pt	- Platin
RSCAAL	- Remote Sensing Chemical Agent Alarm
RW	- Rüstwagen
SAK	- Spektraler Absorptionskoeffizient
SAW	- Surface Acoustic Wave
SiO ₂	- Siliciumdioxid
SKC	- SKC Inc., USA
SPME	- Solid Phase Microextraction (Festphasenmikroextraktion)
Tedlar®	- spezielles Fluorpolymer (PVF), eingetragenes Warenzeichen der Fa. Dupont
TIC	- toxische Industriechemikalien (Toxic Industrial Chemicals)
TOC	- Total Organic Carbon (gesamter organisch gebundener Kohlenstoff)
TRGS	- Technische Regeln für Gefahrstoffe
TUHH	- Technische Universität Hamburg-Harburg

UFZ	- Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle
UV-	- Ultraviolett-
V	- Volumen
VDI	- Verein Deutscher Ingenieur
vfdb	- Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes e. V.

VERZEICHNIS DER SYMBOLIK

μl	- Mikroliter, der Millionste Teil eines Liters
$^{\circ}\text{C}$	- Einheit der Temperatur
A	- Anzeigewert
A_i	- Anzeigewert der Kalibrierkomponente i
c_i	- volumenbezogene Konzentration der Kalibrierkomponente i
cm^3	- Kubikzentimeter
D	- Dichte
$D_{fl/i}$	- Flüssigkeitsdichte der Kalibrierkomponente i
E	- Empfindlichkeit
F_x	- Korrekturfaktoren
g	- Gramm
hPa	- Hektopascal
l	- Liter
M	- Molmasse
m	- Masse
m^3	- Kubikmeter
M_i	- Molmasse der Kalibrierkomponente i
mol	- Mol, Einheit der Stoffmenge
n	- Stoffmenge, Molzahl
p	- Umgebungsdruck
ppb	- Konzentrationsangabe, Teile einer Milliarde (Parts per Billion)
ppm	- Konzentrationsangabe, Teile einer Million (Parts per Million)
R	- ideale Gaskonstante
sccm	- Standard-Kubikzentimeter pro Minute, cm^3/min unter Standardbedingungen
slm	- Standard-Liter pro Minute, l/min unter Standardbedingungen
T	- Kelvin-Temperatur
$V_{fl/i}$	- Flüssigkeitsvolumen der zu injizierenden Kalibrierkomponente i
$V_{\text{gasf}/i}$	- Gasvolumen der zu injizierenden Kalibrierkomponente i
V_{Gemisch}	- gasförmiges Gemischvolumen
V_{Luft}	- Grundgasvolumen, hier Luft
V_M	- Molvolumen

1 EINLEITUNG

Störungen und Unfälle mit gefährlichen Stoffen sind zwar ein seltener, aufgrund der damit verbundenen Gefahren jedoch sehr wesentlicher Bestandteil des Einsatzgeschehens von Feuerwehren. Für ein effektives Vorgehen wird dabei neben geeigneter Schutzausrüstung sowie Hilfsmitteln zur Abdichtung und Aufnahme von Leckagen auch der Zugang zu Gefahrstoffinformationen sowie bei länger andauernden bzw. größeren Ereignislagen aussagefähige Spür- und Messtechnik benötigt.

Die Bedingungen der Gefahrenabwehr stellen dabei spezifische Anforderungen, die bei der Auswahl zu berücksichtigen sind. Neben dem Erfordernis der Einfachheit und Robustheit sowie der Notwendigkeit tragbarer Detektoren („hand-held“) sind dies messtechnische Erfordernisse, wie die stoffliche Zugänglichkeit, die Erfassbarkeit im Bereich relevanter toxikologischer Grenzwerte, die Möglichkeit zur quantitativen Konzentrationsbestimmung sowie zur Identifizierung und nicht zuletzt auch zur Messung und Bewertung von Stoffgemischen.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden zwei Aspekte dieser komplexen Thematik bearbeitet. Neben der Herausarbeitung für die Gefahrenabwehr geeigneter Schnelltestmethoden zur Ermittlung bzw. zum Ausschluss aus toxikologischer Sicht wichtiger, ereignisbedingter Belastungen von (Lösch)wasser, Boden und Luft werden für den Vor-Ort-Einsatz der Feuerwehren geeignete Methoden und Verfahren zur Kalibrierung portabler Gasetektoren vorgestellt. Darüber hinaus werden Kalibrierfaktoren für die im Bereich Feuerwehr verbreitetsten Photoionisationsdetektoren (PID) bereitgestellt sowie die Möglichkeiten einer geräteübergreifenden Nutzung dargestellt.

2 SCHNELLTESTMETHODEN FÜR DEN VOR-ORT-EINSATZ

2.1 Aufgabenstellung

Aufgabenstellung war, einen allgemeinen Überblick über Schnelltestmethoden zu geben, wobei besonders auf eine Eignung für Gefahrenabwehrkräfte der Feuerwehr und des Katastrophenschutzes geachtet wurde. Nach einführender Vorstellung und Klassifizierung von Schnelltestmethoden werden die bereits zur Gefahrenabwehr benutzten Verfahren vorgestellt, Entwicklungstrends und mögliche neue Anwendungsgebiete herausgearbeitet. Besondere Berücksichtigung findet hierbei auch die „Neue Strategie zum Schutz der Bevölkerung in Deutschland“ von der Innenministerkonferenz der Länder und deren beginnende Umsetzung, vor allem hinsichtlich eines Stufenkonzeptes der Gefahrenabwehr, u. a. auf dem Gebiet des ABC-Schutzes.

Aufgrund der sehr komplexen Thematik bleiben ausführliche Abhandlungen auf ausgewählte Bereiche beschränkt:

1. Es werden Methoden einschließlich der entsprechenden Mittel und Geräte zu Wasseruntersuchungen durch die Feuerwehr vorgestellt. Durch eigene praktische Versuche werden Methoden auf Feuerwehrtauglichkeit untersucht und miteinander verglichen.
2. Gegeben wird eine Übersicht über angewandte Schnelltest-/Screening-Methoden zum Nachweis von biologischen Agenzien (Krankheitserreger, biologische Kampfstoffe), die möglicherweise für den Einsatz im Katastrophenschutz geeignet sind.
3. Komplexe gerätetechnische Systeme zur Vor-Ort-Analytik und Entwicklungstrends werden vorgestellt.

Für das notwendige Quellenstudium wurden vor allem Monografien und Zeitschriftenfachartikel sowie Forschungsberichte aus dem Bereich der Umweltanalytik, oft im Zusammenhang mit Altlastenbearbeitung, herangezogen. Besonders interessant waren vorliegende Literaturstudien zur Vor-Ort-Analytik, z. T. mit vergleichender Bewertung [01, 02, 03].

Umfangreiche Übersichten über den Einsatz von Vor-Ort-Analytik im Feuerwehreinsatz geben vor allem RÖNNFELDT [04, 05], MATZ [06] sowie WIENEKE [07].

Da gerade dieses analytische Teilgebiet sehr schnelllebig ist und ständig Neuentwicklungen auf den Markt kommen, wurden auch die WEB-Seiten entsprechender Hersteller kontinuierlich abgerufen.

Auf Besuchen von Fachmessen (u. a. ANALYTIKA in Frankfurt/M., BIOTECHNIKA in Hannover und FLORIAN in Halle/S.) wurde sich über neuste Entwicklungstrends informiert und mit Ausstellern diskutiert.

2.2 Grundlagen

Neben den klassischen Laboruntersuchungen werden in vielen Bereichen der Industrie, Medizin, im Arbeitsschutz, in der Lebensmittelüberwachung, für Untersuchungen von Schadstoffbelastungen im Boden, Abfall, Wasser und Luft im Rahmen des Umweltschutzes und speziell der Altlastenerkundung u. a. in zunehmendem Maße Schnelltestverfahren eingesetzt. Sie stellen eine kostengünstige und zeitsparende Alternative zu den Referenzverfahren dar. Allerdings muss in vielen Fällen ein Qualitätsverlust hingenommen werden. Somit ist abzuwägen, ob in dem speziellen Einsatzgebiet ein Schnelltest ausreichend ist und die Zielsetzung damit erfüllt wird.

Die Alternativverfahren lassen sich je nach Aussagefähigkeit nach [02, 08] unterteilen in:

- Orientierungstest (Screening, ja/nein-Entscheidung, Stoffnachweis),
- Schnelltest (halbquantitative Bestimmung, Eingrenzung der Konzentration),
- Feldanalyseverfahren (Feldmethode, Vor-Ort-Analytik),
- Laborvergleichsmethoden (den Referenzverfahren gleichwertig, z. B. GC-MS).

Synonyme für Alternativverfahren sind nach [02]: Feldmethode, Prüfbesteck, Screeningtest, Monitorverfahren, Schnelltest, qualitatives Verfahren, Orientierungstest, Einfachtest, Kurzverfahren, Grobverfahren, Vortest, Prohabilitätstest u. a.

Diese Begriffe werden in der Literatur nicht einheitlich verwendet; daher ist eine Abstufung der Genauigkeit schwer möglich. Allgemein differieren die Ergebnisse solcher Untersuchungen/Tests zwischen qualitativem Nachweis eines Stoffes (für ja/nein-Entscheidungen) über die Ermittlung eines Konzentrationsbereiches bis zur Angabe einer definierten Konzentration. Viele dieser Tests sind den DEV- [09] bzw. DIN-Normen angelehnt. Zurzeit werden vor allem die Begriffe Schnelltest, Schnellanalytik, Screening und Vor-Ort-Analytik verwendet.

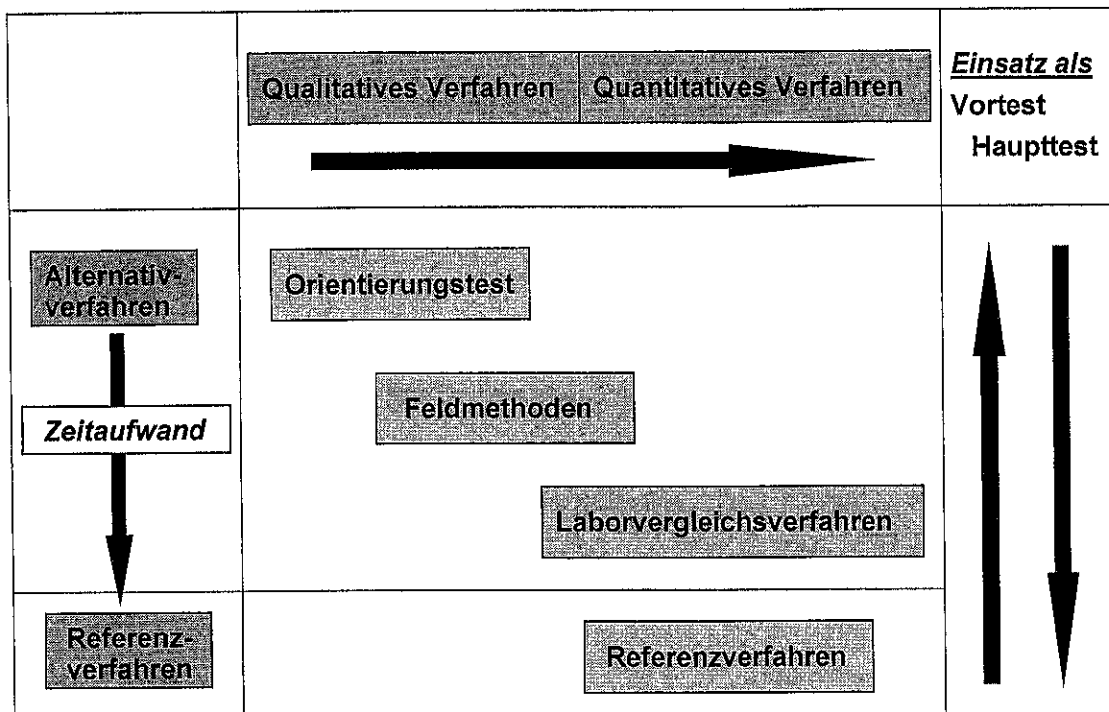


Abb. 1: Einteilung von Analysenverfahren [02]

Um den genaueren Laborergebnissen möglichst nahe zu kommen, sind hohe Anforderungen an die Schnelltests zu stellen, die seitens der Hersteller (z. B. bei Test-Sets) zu realisieren sind [02]:

1. Das einzelne Verfahren muss sorgfältig ausgearbeitet sein und dem vorgesehenen Verwendungszweck entsprechen.
2. Der Einfluss von Störeffekten (Matrix, Querempfindlichkeiten) muss für das Verfahren untersucht worden sein und vom Hersteller angegeben werden.
3. Für des Alternativverfahren müssen Güte-Daten (Genauigkeit, +/- Abweichungen) vorliegen. Es muss sicher gestellt sein, dass es nicht durch systematische Fehler zu

Unterbefunden kommt, wenn das Verfahren z. B. für die Überwachung zur Einhaltung eines Grenzwertes eingesetzt werden soll.

4. Das Verfahren muss ein eindeutiges Ergebnis liefern. Zusätzliche Korrekturrechnungen sollten möglichst vermieden werden (Ausnahme Temperaturkompensation).
5. Bei Messgeräten, die mehrere Parameter messen und diese auf einem Display anzeigen, muss eine Verwechslung ausgeschlossen sein (z. B. zusätzlich zum Messwert sollte der Parameter-Name abgebildet sein).
6. Bei der Ausstattung von Test-Sets sollte besonders Folgendes berücksichtigt werden:
 - übersichtliche, verwechslungsfreie Anordnung und Beschriftung,
 - Angabe des Verfallsdatums,
 - Angabe von besonderen Lagerungsbedingungen,
 - Stabilität von Verpackungen und Arbeitsmitteln (Schutz vor mechanischer Beschädigung u. a. bei Glasgefäßen, Schutz vor Auslaufen von Chemikalien),
 - keine gesundheitlichen oder andere Gefährdung für den Anwender bei ordnungsgemäßem Gebrauch,
 - Hinweise zur sachgerechten Entsorgung, ggf. Rücknahme von verbrauchten Teilen durch den Hersteller,
 - bei Geräten genauere Bedienungsanleitung mit Hinweis zur Justierung, Wartung, Batteriewechsel u. ä.
 - genaue Gebrauchsanleitung für jeden Test mit Angabe von Einsatzgebieten, Leistungsfähigkeit, möglichen Störeffekten, Reaktionsprinzip, evtl. Probenvorbehandlung, Schritte zur eigentlichen Messung, Hinweise zur Auswertung (z. B. Angabe über die Zeitstabilität bei Reaktionen von Teststäbchen).

Auch an die Anwender solcher Schnelltests, unabhängig davon, ob es der Umgang mit Teststreifen, Photometer oder Sensor ist, werden hohe Anforderungen gestellt. Besonders solche Bemerkungen von Herstellern in der Werbung, diese Art von Analytik sei „kinderleicht“, ist falsch. Oft ist nicht die Durchführung der Untersuchung das eigentlich Komplizierte, sondern die Auswertung und das Ableiten von Schlussfolgerungen. Vielfältige Fehler stellen sich gerade bei einfachen Tests auch durch Nichtbeachten der Gebrauchsanleitung ein.

Allgemein gilt für Anwender von Schnelltests (also auch für chemisch nicht Vorgebildete):
Wer mit Alternativverfahren umgeht, muss

- vorher gründlich eingewiesen werden,
- mit den Gefahren/Störanfälligkeiten von Chemikalien/Geräten vertraut sein,
- ständig üben,
- Fachleute als Ansprechpartner haben.

Es muss ausgeschlossen werden, dass diese Tests, die in den meisten Fällen nicht mit der Genauigkeit der Referenzanalysen (instrumentelle/apparative Ausstattung, chemische Fachkräfte) mithalten können, nicht noch durch vom Anwender verursachte gravierende Fehler weiter an Genauigkeit verlieren.

Außerdem sollte man sich bei der Verwendung von Schnelltests über die Zielstellung im Klaren sein. In vielen Fällen sind die Ergebnisse für Entscheidungen ausreichend, in einigen Fällen können sie aber auch Anhaltspunkte für weitere Untersuchungen unter Verwendung der klassischen Laboranalytik sein.

Kriterien, die bei der Auswahl der Messtechnik für spezielle Anwendungsgebiete beachtet werden müssen, zeigt Abbildung. 2.

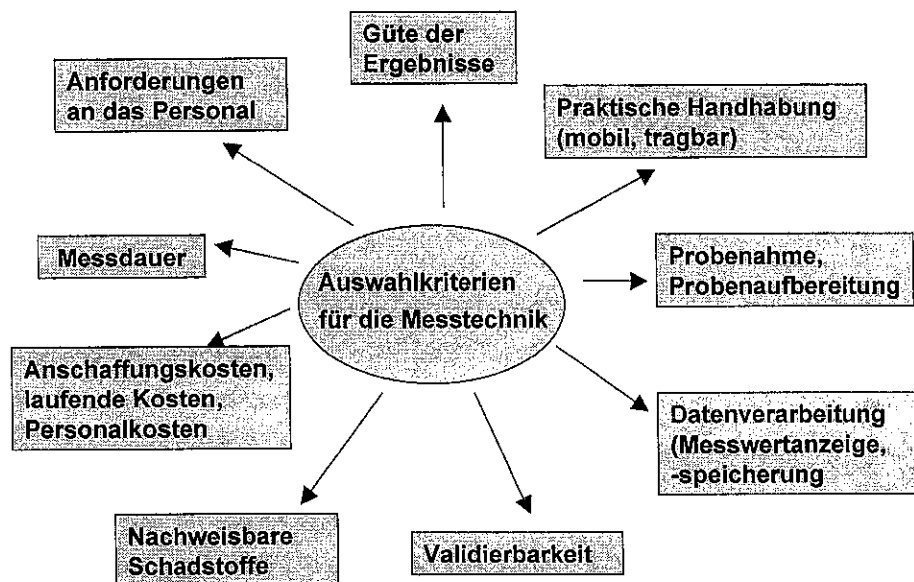


Abb. 2: Kriterien zur Auswahl von Schnelltestverfahren bzw. Messtechnik [03]

Der flexibelste und am breitesten anwendbare Bereich an Schnelltestverfahren umfasst die *visuellen Tests* mit halbquantitativen Aussagen: dazu gehören *Teststäbchen* und *kolorimetrische Verfahren* (in Form von Farbvergleichstests) z. B. für die Wasseranalytik und die Verfahren mit Gasprüfröhrchen für gasförmige Stoffe (für Kontrollen am Arbeitsplatz, Erkennen von Emissionen/Immissionen, Bodenluftanalytik, Feuerwehr).

Es konnte festgestellt werden, dass vielen Schnelltestverfahren und Methoden der Vor-Ort-Analytik bewährte Messprinzipien der Laboranalytik zugrunde liegen. Diese werden durch die Sensortechnik ergänzt, die zz. stark in Entwicklung begriffen ist. Aus der Sicht der Validierungsfähigkeit liegen die Probleme vor allem in der spezifischen Anzeige und in den Querempfindlichkeiten bei der quantitativen Bestimmung. Neue Impulse gehen von der Lasertechnik aus. So können durch die Einführung spezieller laserinduzierter Fluoreszenztechniken und in-situ-Messungen auch tiefenorientierte Schadstoffprofile erstellt werden [04].

2.3 Einteilung der Schnelltestverfahren

SCHWEDT [08] unterteilt die Schnelltestverfahren bezüglich der apparativen Analytik in 3 Stufen:

- ⇒ Die 1. Stufe einfacher apparativer Analytik stellen die Komparatoren in der Kolorimetrie (siehe unten) dar.
- ⇒ Der 2. Stufe apparativer Analytik sind die Photometrie mit tragbaren Geräten, die elektrometrische Analytik mit pH-, Leitfähigkeits- und Sauerstoff-Messgeräten und auch einfache Gassensoren zuzuordnen.
- ⇒ Auf der 3. und damit höchsten Stufe der mobilen Vor-Ort-Analytik stehen z. B. mobile Gaschromatographen/Massenspektrometer und Ionenmobilitätsspektrometer. Hierbei sind allerdings die Anforderungen an das Bedienpersonal und die Kosten schon ziemlich hoch anzusetzen.

Biochemische und biologische Schnellverfahren/-tests gewinnen zunehmend an Bedeutung. Sie lassen sich meist in die Stufe 2 einordnen, stellen jedoch zusätzliche Anforderungen an die Durchführung (siehe unten).

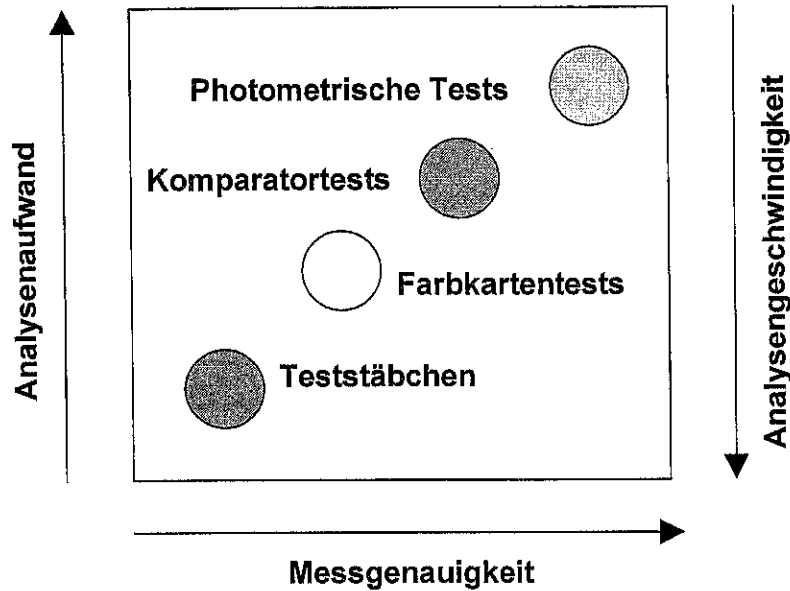


Abb. 3: Vergleich der Leistungsfähigkeit von Schnelltestverfahren [02]

Auf einige, häufig angewandte Verfahren soll im Folgenden näher eingegangen werden.

2.3.1 Chemische Testverfahren

Teststäbchen und Testpapiere

Ausgehend von der Tüpfelanalyse, die schon im 17. Jahrhundert der englische Physiker und Chemiker R. Boyle zur Unterscheidung von Säure und Base nutzte [02], über die weit verbreiteten pH-Indikator-Papiere werden Teststäbchen/-streifen bzw. -papiere in den vielfältigsten Bereichen eingesetzt: in der Medizin (Glukose-, Harnstoff-Nachweis), in der Biochemie, der Umweltanalytik, speziell Wasser- und Bodenanalytik zur Grenzwertüberwachung sowie auf vielen Gebieten des täglichen Lebens (Schwangerschaftsnachweis, Aquariumwasser-Überwachung).

Diese Tests erlauben einen schnell und einfach durchführbaren Vortest oder einen Suchtest auf ein bestimmtes Element bzw. auf bestimmte Verbindungen, die meist in Ionenform

vorliegen müssen, in Kombination mit einer halbquantitativen Bestimmung der Konzentration.

Die Tests werden ständig verbessert; die Genauigkeit erhöht sich und das anfängliche Image der „Spielerei“ verblasst. Ein Beweis hierfür liefert die folgende Abbildung, die einen Vergleich einer Harnstoffbestimmung mittels Teststreifen mit einer photometrischen Bestimmung beinhaltet mit dem Ergebnis einer guten Übereinstimmung [10].

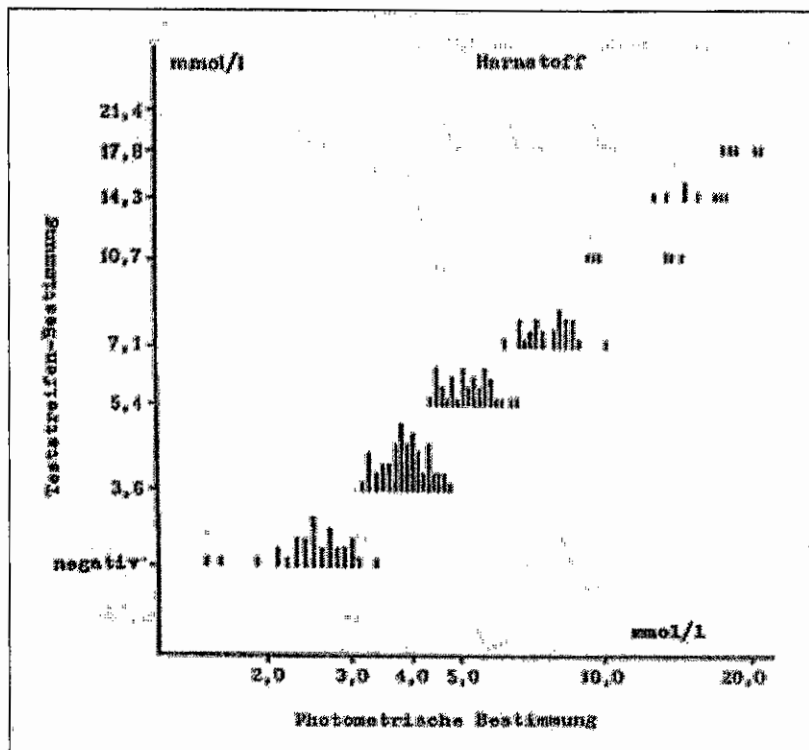


Abb. 4: Vergleich einer Harnstoffbestimmung mittels Teststreifen mit einer photometrischen Bestimmung [10]

Kolorimetrische (visuelle) Tests

In der Kolorimetrie wird die Farbintensität einer Probenlösung visuell mit der Intensität von Standardlösungen bekannter Konzentration verglichen. Die kolorimetrischen Tests der verschiedenen Herstellerfirmen unterscheiden sich durch die Art der Farbauswertung nach dem Zusatz der Reagenzien zur Probe. Nach dem Durchlicht- bzw. Auflichtverfahren werden die Küvetten den Farbskalen gegenübergestellt (Drehscheibenkomparator, Farbskalen-Schiebekomparator u. ä.). Oft findet auch die Blindprobe (Eigenfarbe der Wasserprobe ohne Reagenzzusatz) Berücksichtigung. Die Nachweisgrenzen liegen je nach Substanz,

eingesetzten Reagenzien und auch Schichtdicke der eingesetzten Analysengefäße etwa zwischen 0,1 und 1 mg/l. Die mit den verschiedenen Möglichkeiten nachzuweisenden Konzentrationsbereiche zeigt stellvertretend das Beispiel in Abbildung 5 [11].

Titrimationsverfahren

Titrimationsverfahren gehören zu den klassischen Methoden, vor allem der Wasseranalytik. Beispiele sind die komplexometrische Bestimmung der Gesamthärte und die Ermittlung von Alkalität bzw. Acidität als Summenparameter, aber auch des Sauerstoffgehaltes und der Chloridionen-Konzentration.

Setzt man dieses Verfahren in der Feldanalytik ein, muss es entsprechend modifiziert werden: Plast- statt Glasgeräte, Titratorpatronen, Tropfenzähltitratoren, Tablettenzählverfahren u. ä. Die auf dem Markt befindlichen Testkits enthalten fertige Reagenzienlösungen bzw. Tabletten, Titriergefäße aus Kunststoff mit Volumenmarkierung sowie Plastikpipetten. Die Titriergenauigkeit wird von den Herstellern mit ca. 5 % angegeben [08].

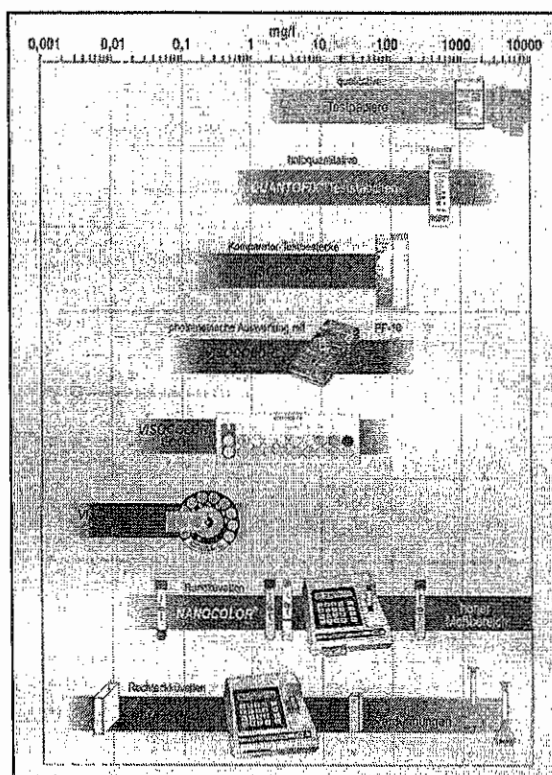


Abb. 5: Geeignete Schnelltestverfahren für spezielle Messbereiche [11]

Gasprüfröhrchen

Prüfröhrchen gehören zu den klassischen Messverfahren der Gasanalyse. Die Verwendung (vor allem in den Bereichen Arbeitsschutz und Feuerwehr) sowie die Methodik sind hinlänglich bekannt.

Es wird von verschiedenen Firmen ein umfangreiches Sortiment an Prüfröhrchen angeboten (Dräger GmbH/Lübeck, Auergesellschaft GmbH/Berlin, Bayer Diagnostics GmbH/München, SKC Inc. Eighty Four, PA USA u. a.). Das Spektrum umfasst bis zu 400 verschiedene Prüfröhrchen zur Kurzzeitmessung, Langzeitmessung, Plaketten und Diffusionsröhrchen mit Direktanzeigen, Simultantests, Röhrchen für spezielle Anwendungen, Adsorptionsröhrchen für GC-MS-Messungen mit den entsprechenden Pumpen sowie Zubehör.

Mit entsprechend technischer Variation lassen sich Prüfröhrchen auch zur Boden- und Wasseruntersuchung verwenden. Für den Nachweis ausblasbarer Stoffe aus wässrigen Lösungen ist z. B. eine Apparatur notwendig, mit deren Hilfe die zu bestimmenden Substanzen aus dem Wasser ausgetrieben werden und auf dem Röhrchen gesammelt werden. Je nach Verfahren unterscheidet man *Spray and Trap* und *Purge and Trap-Systeme*. Diese und spezielle Wasserextraktoren werden als Gerätesatz in Kofferform bzw. als eigenständige Einheit auf dem Markt angeboten, z. B. [12, 13].

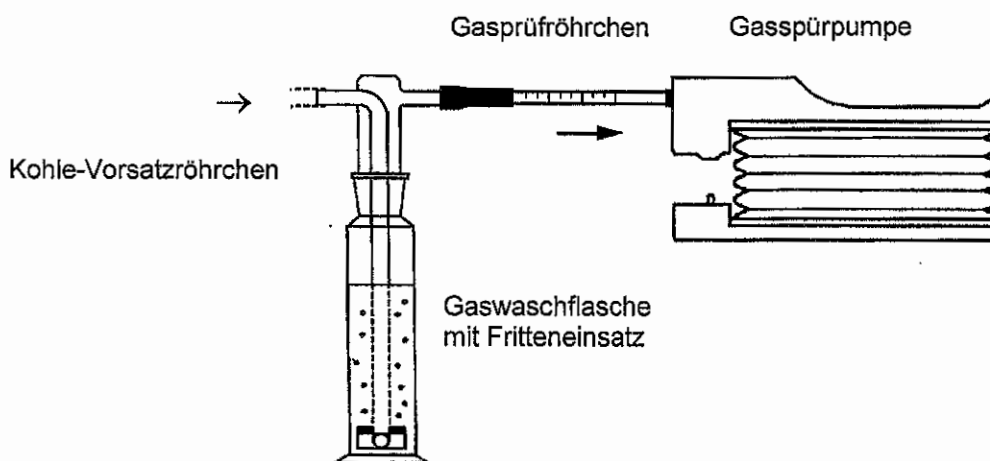


Abb. 6: Verwendung von Gasprüfröhrchen in der Wasseranalytik mittels Luft-Wasser-Extraktionsverfahren

2.3.2 Physikalisch-chemische Messverfahren

Zu den physikalisch-chemischen Messverfahren zählen vor allem die elektrometrischen und photometrischen Verfahren, Gassensoren sowie Multifunktions-Messgeräte.

Elektrometrische Verfahren

Zu den elektrometrischen Verfahren gehören z. B. Messungen des pH-Wertes, der Leitfähigkeit und des Redoxpotenzials. Die Ergebnisse gehören zu den Grundparametern einer jeden Wasseruntersuchung. Für die Feldanalytik wurden besonders robuste Messgeräte in kleinen Abmessungen entwickelt, die entweder als Kompaktgerät oder auch in Kombination Elektrode und Taschenmessgerät angeboten werden. Die Messergebnisse werden digital angezeigt, einige Geräte verfügen über eine Temperaturkompensation (integrierte Temperaturfühler). Werden die Elektroden mit einem stabilen Kunststoffgehäuse versehen, können sie auch über ein Kabel in Schächte, Kanäle, Klärbecken, fließende Gewässer u. a. abgesenkt werden. Leichte Austauschbarkeit der Elektroden und einfache Kalibrierung müssen gegeben sein. Die genannten Parameter werden häufig miteinander kombiniert z. T. auch mit Sauerstoff und lassen sich über so genannte Multifunktions-Messgeräte in Pocket-Format bestimmen.

Chemische Sensoren

Chemische Sensoren werden zunehmend in vielen Bereichen eingesetzt, u. a. auch in der Arbeitsplatzüberwachung, in der Gasesstechnik und in der Brandfrüherkennung. Wurden früher vor allem Sensoren für einzelne Gase eingesetzt, können jetzt auch Summenparameter (z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe in der Luft) nachgewiesen werden. Hierzu werden entweder einzelne Sensoren verwendet oder verschiedene Sensoren werden in einem Gerät kombiniert.

Folgende Einsatzmöglichkeiten von Sensoren als Schnelltestmethode seien genannt: Ionensensitive Nitratmesssysteme werden erfolgreich für Messungen in Belebtschlamm, Trink- und Prozesswasser, im Labor- und Feldeinsatz verwendet [14]. Ebenso werden elektrochemische Detektoren zur schnellen Bestimmung von Nitro- und Aminoaromaten in Böden und Wässern [15] eingesetzt, spezielle PAK-Sensoren mittels UV-Laser und Messung der Fluoreszenz wurden entwickelt [16].

Photometrische Verfahren

Die Photometrie beruht auf den Gesetzmäßigkeiten der Lichtabsorption. Das Messprinzip wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben. So bewirkt die Färbung einer Lösung, dass ein bestimmter Teil des Lichtspektrums von der in der Lösung enthaltenen Substanz absorbiert wird.

Die Vor-Ort-Photometrie umfasst heute eine Vielzahl von Geräten. Die Palette reicht von einfachen Taschenphotometern mit Leuchtdioden bis hin zu kompakten Zweistrahl-Spektralphotometern mit Auswertesoftware. Die „Feldphotometer“ sollten batteriebetrieben, leicht, handlich und unempfindlich gegenüber äußeren Einflüssen (stoßfest, spritzwassergeschützt) sein. Die Forderung nach einfacher und schneller Handhabung wird durch die Verwendung von Magnetkarten und Barcode-Streifen (Aufruf der Informationen zu einer speziellen Methode) realisiert. In jüngster Zeit werden vor allem Küvettentests mit standardisierten Reagenzlösungen verwendet. Der Nachweis vieler Parameter ist somit unter Verwendung spezieller Reagenzien möglich. Letztere sind allerdings in der Regel auf die von derselben Firma vertriebenen Photometer abgestimmt und es empfiehlt sich daher, vor Anschaffungen genau zu prüfen und später bei einem System zu bleiben.

Teststäbchen-Reflektometrie

Taschenreflektometer dienen zur quantitativen Auswertung der Reaktionszonen von Teststäbchen. Als Beispiel sei das Refleктоquant-System von Merck, bestehend aus den Refleктоquant Analysenstäbchen, dem Reflektometer RQflex sowie einem Barcode zur Kalibrierung und Gerätesteuerung, genannt [17, 18]. Grundprinzip ist die diffuse Reflexion bzw. Remission. Mit diesen Systemen wird die einfache Handhabung von Teststäbchen-Tests mit einer genauen messtechnischen Auswertung sowie weiteren Vorteilen (Methodenprogrammierung und -speicherung, Messwertspeicherung, Mittelwertbildung u. a.) verbunden.

2.3.3 Biochemische und biologische Schnelltestverfahren

Die schon seit längerem in der Wasseranalytik verwendeten Biotests wie Fisch-, Algen oder Daphnientests zur Feststellung von toxischen Wirkungen eignen sich in den meisten Fällen aufgrund des großen Arbeits- und Zeitaufwandes nicht für die mobile Analytik.

In den letzten Jahren wurden zunehmend neue Tests auf den Markt gebracht, die die Kriterien einer mobilen, umweltrelevanten Vor-Ort-Analytik weitgehend erfüllen. Sie erstrecken sich von Enzymhemmtests [19] (z. B. Screening auf Pestizide mittels der Acetylcholinesterase-Hemmung), über die sich immer mehr verbreitenden Immunoassays (Prinzip Antigen-Antikörper-Reaktion, u. a. zur Detektion von TNT und PAK [03] bis zum Einsatz des Leuchtbakterientests (DIN 38412 T32) und eines tragbaren Fluorometers zur Chlorophyllmessung im Abwasserbereich.

Gerade auf dem Gebiet der Überwachung von Gewässern, in automatisierten Messwarten in Klärwerken und zur Prozessüberwachung in der Industrie haben die Biosensoren eine große Zukunft. Beispielhaft sei ein Sensorsystem zur Bestimmung des BSB genannt. Während die herkömmliche Bestimmung (DIN 38409) 5 Tage benötigt und einen Fehler von etwa 20 % aufweist, lassen sich mit dem Sensor-BSB-System 8 Messungen pro Stunde bei einem Fehler von 2 % durchführen [20]. Das zeigt, dass auch Standard-Verfahren in gewissen Abständen bzw. bei Neuerungen überarbeitet und aktualisiert werden müssen. Einen umfangreichen Überblick über kommerzielle Biosensoren und Biotests für die Umweltanalytik liefert die Marktübersicht in [21].

2.3.4 Spezielle Analytik

Einige analytische Verfahren, die ebenfalls der Schnell- bzw. Vor-Ort-Analytik zuzuordnen sind, stellen höhere Ansprüche an Bedienung, Kalibrierung und Wartung. Als Beispiele hierfür können angesehen werden:

- Infrarot-Spektrometrie (z. B. nicht dispersive IR-Geräte OCMA-310 von HORIBA und Infracal SCVH/TPH von WILKS ENTERPRISE zur Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Wasser und Boden, Feldanalytik [47])
- Sensorenarrays (Kombination von Sensoren, auch Biosensoren)
- Ionenmobilitätsspektrometer (Institut für Umwelttechnologien (IUT) Berlin, BRUKER SAXONIA, WMM SENSORIK GmbH & Co. KG, Pfinztal/Berghausen)
- Gaschromatograph-Massenspektrometer (MM 1, EM 640, EM 640S, Fa. BRUKER DALTONIK).

Im Kapitel 2.7 werden weitere Geräte vorgestellt.

2.4 Messen im Feuerwehreinsatz

Schwerpunkt für das gesamte Tätigkeitsfeld bei Feuerwehreinsätzen stellt die Gefahrenabwehr dar. Gefahren bestehen vor allem für die Einsatzkräfte, weitere beteiligte/unbeteiligte Personen (z. B. Anwohner), Tiere, Sachwerte und die Umwelt. Die Abwehr der Gefahren und der bewusste Umgang mit ihnen setzt voraus, dass sie auch erkannt und richtig eingeschätzt werden. Neben der Problematik der Gefährlichkeit der Brandgase/Gefahrstofffreisetzungen können bei einem Einsatz Fragestellungen auftreten:

- Besteht Explosionsgefahr?
- Ist bei einem Gefahrgutunfall die Ladung beschädigt?
- Wie gefährlich ist das Löschwasser?
- Wo sitzen versteckte Brandnester?
- Besteht Gefahr durch ionisierende Strahlung?
- Reagiert die ausgelaufene Flüssigkeit sauer oder basisch?

Diese und viele andere Fragen können von der Feuerwehr nur unter Zuhilfenahme von Messtechnik beantwortet werden. Aufgrund der Tatsache, dass diese Gefährdungen akut sind und Messergebnisse schnell vorliegen müssen, sollten die Messmittel/-geräte von den Einsatzkräften vor Ort gebracht werden (am Mann bzw. im Fahrzeug). Es handelt sich somit in den allermeisten Fällen um Vor-Ort-Analytik bzw. Schnelltestmethoden.

In welchem Umfang die Feuerwehren Messaufgaben durchführen, ist sehr unterschiedlich und abhängig von der Ausrüstung der Feuerwehren. Diese wiederum wird von vielfältigsten Faktoren bestimmt:

- Vorgaben durch Gesetze, technische Regelwerke und Feuerwehr-Dienstvorschriften,
- Status der Feuerwehr (Freiwillige Feuerwehr, Berufsfeuerwehr, Betriebsfeuerwehr, Werkfeuerwehr),
- örtliche Gefahrenschwerpunkte (Industrie, Transportwege),
- Akzeptanz der Notwendigkeit einer messtechnischen Ausstattung bei den verantwortlichen Führungskräften,
- Kosten (Bewilligung durch Haushalt des Landes/der Kommunen),
- personelle Kapazitäten der Feuerwehren (geschultes Personal, Weiterbildung).

Künftig soll eine entsprechende Messtechnik-Ausstattung verstärkt an das Risikopotenzial der Region angepasst werden. Voraussetzung dafür ist eine konsequente Risikoanalyse/Gefahren- bzw. Gefährdungsanalyse¹.

2.4.1 Messtechnische Ausstattung

In der vfdb-Richtlinie 10/05 „Gefahrstoffnachweis im Feuerwehreinsatz, Teil 1: Nachweisteknik“ [22] werden Mittel/Geräte zum Nachweisen und Messen im Feuerwehreinsatz vorgestellt. Es wird ein so genanntes *Stufenmodell* empfohlen, abhängig u. a. vom Status und vom Gefährdungspotenzial in den jeweiligen Zuständigkeitsbereichen der Feuerwehren. Hierbei wird in Basis-Ausstattung, Sonder-Ausstattung und Spezial-Ausstattung unterschieden.

Basis-Ausstattung

Für den allgemeinen Gefahrstoffnachweis werden direkt anzeigende Messgeräte zur Lageerkundung und Gefahrenabschätzung ergänzt durch eine Notfall-Probenahmeausrüstung für luftgetragene Gefahrstoffe empfohlen: pH-Nachweis, Öl-Testpapier, Lecksuchspray, Spürpulver, Explosionsgrenzenwarngerät.

Sonder-Ausstattung

Für eine Sonder-Ausstattung, die pro Zuständigkeitsbereich normalerweise nur einmal vorgehalten werden sollte, wird für den Gefahrstoffnachweis Folgendes empfohlen: Prüfröhrchen, stoffspezifische Teststäbchen, elektrochemische Messgeräte, Photoionisationsdetektor, Ionenmobilitätsspektrometer, Notfall-Probenahmeausrüstung für flüssige und feste Gefahrstoffe, Wärmebildkamera, Fernthermometer, Handwindmesser, Peilkompass.

Spezial-Ausstattung

Die spezielle Analysentechnik ist nur an wenigen ausgewählten Standorten wegen der örtlichen Besonderheiten vorhanden. Eine überregionale Nutzung insbesondere in

¹ Begriffe werden nicht einheitlich verwendet

Ballungsräumen mit besonderem Gefährdungspotenzial wird empfohlen. Als Beispiele für die Ausstattung sind Mobiles Massenspektrometer und der Leuchtbakterientest angegeben. Hierunter fallen alle weiteren über die Sonderausstattung hinausgehenden Geräte und Tests.

Die Mehrzahl der freiwilligen Feuerwehren besitzt kaum Mittel/Geräte zum Gefahrstoffnachweis. Feuerwehren, die über GW-G und RW verfügen oder sich selbst mit einfachen Nachweismitteln aufgerüstet haben, bilden den Schwerpunkt in der Basis-Ausstattung. Spezielle Mess- und Umweltfahrzeuge von Berufsfeuerwehren, Fahrzeuge im Rahmen von Gefahrgutkonzepten in Landkreisen oder Ausstattungen von Werkfeuerwehren fallen in die nächst höhere Stufe (Sonder-Ausstattung).

Spezial-Ausstattung besitzen im Bereich Feuerwehr nur wenige Einrichtungen. Hierzu zählen könnte man ausgewählte Mess- und Umwelteinheiten einiger Berufsfeuerwehren (Technik- und Umweltwache Hamburg, Berufsfeuerwehr Mannheim, Gefahrstoffmessfahrzeug der Feuerwehr Frankfurt/M. im Rahmen des Atem- und Umweltschutzzuges). Das IdF LSA mit seinem MOBLAB (Mobiles Brandtechnisches Labor) kann ebenfalls in diese Kategorie eingeordnet werden, besitzt allerdings einen anderen Status. Weiterhin werden mit diesen Gerätekonzepten ähnliche Aufgaben von mobilen Labors von Umwelteinrichtungen (z. B. Landesumweltämter), Hersteller spezieller Geräte (z. B. Messfahrzeug der Fa. Bruker Daltonik), privater Institutionen (z. B. Institut Prof. Dr. Jäger, Tübingen) und der Bundeswehr (Spürpanzer Fuchs) u. a. wahrgenommen. Auch die ABC-ErkKW (ABC-Erkundungskraftwagen) des Bundes werden zz. in dieses Stufenkonzept eingebunden, entsprechende einsatztaktische Grundsätze sind in Arbeit.

Eine nächst höhere Stufe, zz. im Zusammenhang mit der „Neuen Strategie“ diskutiert, ist der schnelle Einsatz von „geballten Kapazitäten“, d. h. umfangreichem Fachwissen gepaart mit höchster technischer Ausstattung auf unterschiedlichen Gebieten (Task Forces, Expertennetzwerke, SEG²). In der Vergangenheit haben einige Fälle gezeigt, dass besonders bei großen Chemieunfällen eine möglichst schnelle Bereitstellung moderner Analysetechnik und der Anschluss an ein Team von Experten erforderlich ist, um das Ausmaß der Schadstofffreisetzung bewerten und Maßnahmen zum Schutz der Bevölkerung und der Einsatzkräfte einleiten zu können.

² Schnelleinsatzgruppe, Spezialeinsatzgruppe

2.4.2 Wasseruntersuchung

„... Für den ersten Nachweis einer Gewässerverschmutzung wird die Verwendung von pH-Papier und Öltestpapier empfohlen. Weitere Geräte sollten lageabhängig überörtlich angefordert werden. ...“

„... Die Untersuchung von Löschwasser ist nur in besonderen Ausnahmesituationen erforderlich und sollte sich auf einfache Nachweisverfahren durch die Feuerwehr beschränken. In begründeten Ausnahmefällen kann die Anforderung aufwendigerer Analysegerätetechnik sinnvoll sein. ...“ [22].

Wasseruntersuchungen gehören nicht zu den vornehmlichen Aufgaben der Feuerwehren (siehe auch [23]). Deshalb findet man in den meisten Wehren neben pH-Papier, Öltestpapier, Wassernachweispaste und Gerätschaften zur Probenahme (Probenahmekoffer) kaum Mittel/Geräte für diesbezügliche Messungen.

Trotzdem sind einige Feuerwehren, oft im Rahmen von Gefahrgutkonzepten von Landkreisen, mit Messtechnik auch für Wasseruntersuchungen ausgerüstet worden. Hierbei findet man vor allem pH-Meter (meist feldtauglich, Pocket-Format) sowie konfektionierte Wasseranalyse-Koffer (allgemeiner Art, nicht speziell für Feuerwehr) auf den Fahrzeugen.

Als Beispiele für Nutzer von Wasseranalyse-Koffer seien genannt:

- der Landkreis Hannover (Freiwillige Feuerwehr Seelze [24]) sowie
- der Landkreis Heinsberg/Hückelhofen (Gefahrgutkonzept Nordrhein-Westfalen, Inhalt „Wasserlabor“ siehe Tabelle 1; [25])

Der Landkreis Esslingen führt folgende Mittel/Geräte zur Wasseranalytik auf seinem Gerätewagen Messtechnik/Umweltschutz mit [26]:

- pH-Messgerät
- Leitfähigkeitsmessgerät
- Teststäbchen Spektroquant (Fa. MERCK)
- Photometer (für Nitrat- und Sulfatbestimmung)

Tabelle 1: Inhalt Wasserlabor: quantitativer Nachweis folgender Stoffe [25]

Stoff	Nachweisverfahren
Ammonium	R
Chlor	R
Chlorid	M
Chrom	R
Cyanid	R
Eisen	R
Mangan	R
Nickel	R
Nitrat	R
Nitrit	R
Phosphat	R
Sulfat	M
Sulfit	M
Zink	R

Analysensysteme: M = Mikroquant, Fa. MERCK

R = Aquanal Plus, Fa. RIEDEL DE HAEN

Die Besatzung des Gerätewagens „Umwelt/Messen“ der Freiwilligen Feuerwehr Crailsheim [27] setzt bei der Aufklärung von Wasserbeeinträchtigungen neben dem pH-Messgerät das *DLE-Set* (DRÄGER-Luft-Extraktions-Verfahren) ein (siehe auch Abbildung 6). Hiermit kann nach entsprechender Vorbereitung und unter Verwendung einfacher Zusatzbausteine die weit verbreitete Prüfröhrchentechnik auch zur Untersuchung von Wasser- und Bodenproben auf leichtflüchtige organische Verbindungen eingesetzt werden. Grundprinzip der Methode ist die Extraktion des zu analysierenden Schadstoffs mit Luft aus seiner wässrigen Lösung und die gleichzeitig dazu verlaufende Analyse des Extraktionsgases mit einem geeigneten Prüfröhrchen. Das Messsystem besteht aus 3 Einheiten, die aufeinander abgestimmt sind: der Gaswaschflasche, dem Prüfröhrchen und der Gasspürpumpe. Ähnlich wie bei der Luftanalytik muss mit Querempfindlichkeiten und Einflüssen von Begleitstoffen gerechnet werden. Des Weiteren ist die Messung temperaturabhängig. Nach der Messung wird die

Schadstoffkonzentration unter Berücksichtigung spezieller Konstanten (auf Prüfröhrchen und Gasflasche ablesbar) berechnet:

$$y = A \cdot B \cdot (x + C)$$

$A, B, C =$ Konstanten
 $x =$ abgelesener Messwert
 $y =$ Schadstoffkonzentration in ppm

Mit dem DLE-Set können mehr als 30 verschiedene, im Wasser enthaltene Stoffe gemessen werden: aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe, aber auch Schwefelwasserstoff und Ammoniak [28]. Weitere Informationen werden in [29, 30, 31, 32] gegeben. Diese Messtechnik in Form der Analyse-Sets Boden und Wasser gehört auch zur Ausrüstung des Gerätewagens Messtechnik (ELW-1-C-Umwelt) der Berliner Feuerwehr [33]. Kritische Hinweise, z. B. über den verhältnismäßig großen Zeitaufwand, werden u. a. von der Gefahrstoff-Messgruppe des LK Osterholz (Niedersachsen) gegeben [34]. Ein ähnliches Wasseranalyse-Set wird auch von der Fa. AUER [35, 36] und in Form eines Gefahrgutkoffers von DR. JÄGER ANALYTIK [37] angeboten.

Allerdings muss angemerkt werden, dass sich dieses Verfahren für Wasseruntersuchungen im Feuerwehreinsatz auch aufgrund des Handlings nicht durchsetzen konnte. Bevorzugt werden Teststäbchen verschiedener Anbieter sowie konfektionierte Koffer zur kolorimetrischen Bestimmung (Reagenzlösungen), z. B. AQUANAL der Fa. RIEDEL DE HAEN.

Bis zu welchem Umfang und zu welcher Detailliertheit eine Ausrüstung für Messaufgaben bei den Feuerwehren entwickelt werden kann, zeigen die komfortabel ausgestatteten Messfahrzeuge der BF Mannheim und der BF Hamburg, Technik- und Umweltwache.

BF Mannheim: Die Feuerwehr führt in Eigenverantwortung und als Dienstleistung Löschwasseruntersuchungen durch. Neben Bestimmungen mit dem pH-Meter und dem Leitfähigkeitsmessgerät kommt auch das Gaschromatograph-Massenspektrometer (GC-MS)-System für Wasseruntersuchungen zum Einsatz. Durch entsprechende Aufbereitung (Purge & Trap [13] oder Extraktion mit n-Hexan) werden die Wasserschadstoffe auf ein Adsorptionsröhrchen überführt. Darüber hinaus wird ein AQUANAL-Wassertest mit Photometer vor allem zur Bestimmung von Schwermetallen und einigen Anionen

(12 verschiedene Tests) vorgehalten. Eine Anwendung des Punktesystems nach WIENEKE [07] erfolgt nicht, da der Spektrale Absorptionskoeffizient (SAK) nicht bestimmt wird. Ebenfalls ist die Ausstattung für den Leuchtbakterientest nicht vorhanden. Eine Kooperation mit dem zuständigen Klärwerk wird angestrebt [38, 39].

BF Hamburg, Technik- und Umweltwache: Es wird ebenfalls die GC-MS-Technik für die Wasseranalytik eingesetzt. Außer pH-Papier finden jedoch keine weiteren Mittel/Geräte für Wasseruntersuchungen Verwendung. Es wird bei allen Wasserverschmutzungen, auch abfließendem Löschwasser, umgehend die Rufbereitschaft der Umweltbehörde Hamburg informiert. Hierfür steht Tag und Nacht ein Einsatz-Team zur Verfügung, das sofort mit Einsatzfahrzeugen vor Ort fährt, die u. a. auch mit Messgeräten und Gefahrstoffdatenbanken ausgestattet sind. Nach Einschätzung der Lage, auch unter Zuhilfenahme von Messergebnissen, wird über den weiteren Verfahrensweg durch die Rufbereitschaft entschieden [40, 41].

Auf diese Stufe der Messfahrzeuge mit hoher technischer Ausstattung kann auch das MOBLAB des Institutes der Feuerwehr Sachsen-Anhalt gestellt werden. Zur Wasseranalytik werden folgende Geräte/Mittel mitgeführt und eingesetzt: GC-MS, Spektralphotometer mit Kütvettest zur Bestimmung von CSB, TOC, BSB₅, Chlorid, Chrom, Cyanid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat, Sulfat, Sulfid, Ammonium, Wasserhärte, Chlor/Ozon/Chlordioxid, Hydrazin sowie ein Leuchtbakterientest LUMISmini (Fa. DR. LANGE). Geräte zur Wasserprobenahme und -aufbereitung sowie pH-Papier, pH-Meter und Öltestpapier sind ebenfalls vorhanden [42, 43, 44].

In vielen Konzepten von Messfahrzeugen sind aus vorgenannten Gründen Wasseruntersuchungen gar nicht vorgesehen. Deren Grundansatz ist vorwiegend auf Rauchgasmessungen bzw. Messungen in Schadstoffwolken ausgerichtet. Auch der ABC-ErkKW ist nicht für Untersuchungen von Wässern vorgesehen [45].

Das speziell für die Feuerwehren konzipierte Modell zur Löschwassercharakteristik nach WIENEKE [07], das nach Messung verschiedener Parameter und anschließender Verwendung eines Punktesystems das Löschwasser bewertet, hat sich aufgrund des relativ hohen Technik- und Zeitaufwandes in der Praxis nicht durchsetzen können.

2.5 Empfehlung zu Wasser-Schnelltestmethoden

An dieser Stelle sollen Methoden vorgestellt werden, die ohne großen materiellen und personellen Aufwand auch von Feuerwehren angewendet werden können, ohne daraus den Anspruch ableiten zu können, hiermit eine komplette Löschwassercharakterisierung zu erreichen. Es können nur Aussagen zu speziellen Parametern getroffen und damit Anhaltspunkte zur Gefährlichkeitsabschätzung gegeben werden.

2.5.1 Vorstellung ausgewählter Methoden

Im Folgenden wird ein Überblick über die Methoden Teststäbchen, Testkits mit Tablettenzählverfahren und Wasser-Analysekoffer mit Reagenzlösungen und Hand-Photometer gegeben. Auf Taschen-Ein-/Mehrparameter-Messgeräte wird ebenfalls kurz eingegangen

2.5.1.1 Teststäbchen

Es handelt sich hierbei um ein halbquantitatives Verfahren. Wie bereits unter Kapitel 2.2.1 ausgeführt, werden chemische Reaktionen, die sonst in Kolben oder Reagenzgläsern durchgeführt werden, miniaturisiert und ohne Laborgerätschaften und Messtechnik durchgeführt. Auf den Kunststoffstreifen befinden sich Testzonen, die die für eine spezielle Nachweisreaktion benötigten Reagenzien in einer standardisierten, stabilisierten Form in einer äußerst geringen Menge enthalten.

Bei einigen Parametern wie Nitrat, Chlorid oder Sulfat kann man nach dem Eintauchen in die Wasserprobe (definierte Zeit) nach einer vorgegebenen Zeit direkt den Messwert, meist in mg/l, ablesen. Bei einigen Parametern wie Phosphat, Cyanid und Ammonium müssen mit mitgelieferten Reagenzlösungen noch Vorreaktionen (Fällung, Maskierung störender Ionen) durchgeführt werden. Alle hierfür benötigten Gefäße und Lösungen sind der Packung beigelegt. Die Arbeitsschritte sind einfach und können den Beipackzetteln entnommen werden. In wenigen Fällen (z. B. Cyanid) kann es vorkommen, dass zuerst der pH-Wert der Probe überprüft werden muss und danach ggf. eingestellt werden muss. Nach der chemischen Umsetzung erfolgt ein Vergleich der Farbe auf der Testzone mit einer Farbskala, die auf der

Packung abgebildet ist oder ihr beigelegt ist. Nach der Intensität oder dem Farbton der jeweiligen Färbung kann eine Zuordnung zu einem Konzentrationsbereich vorgenommen werden. Liegt ein Farbton zwischen zwei angegebenen Bereichen, kann nur subjektiv eine Schätzung erfolgen. Ratsam ist dann, den Test zu wiederholen. Auf störende Ionen und z. T. auch über deren Beseitigung wird hingewiesen, ebenfalls über Aufbewahrungsfristen und Sicherheitsaspekte. Die Verwendungsdauer liegt bei ca. 2,5 Jahren. Geachtet werden muss bei diesen Tests auf den angegebenen Konzentrationsbereich. Der sollte sich nach der Zielstellung richten: Soll ein Wasser hinsichtlich Trinkwasserqualität untersucht werden, muss sich der Messbereich um den Grenzwert nach Trinkwasserverordnung bewegen, Untersuchungen von Abwasser aus Industriebereichen benötigen höhere Konzentrationsbereiche (Grenzwerte nach Abwasserverordnung u. ä.). Zu hoch konzentrierte Lösungen werden soweit verdünnt, bis die Farbe des Testpapiers im Messbereich einwandfrei einzuordnen ist. Der jeweilige Verdünnungsfaktor wird in die Gehaltsbestimmung einbezogen.

Diese Tests erlauben einen schnell und einfach durchführbaren Vortest zur Anwesenheit bestimmter Elemente bzw. Verbindungen, die meist in Ionenform vorliegen müssen, in Kombination mit einer halbquantitativen Bestimmung der Konzentration.

Für Löschwasseruntersuchungen sind besonders Nachweise mit einem breiten Messbereich geeignet, da man vorher schwer Konzentrationsbereiche abschätzen kann, allerdings wird damit auch die Genauigkeit geringer. In Tabelle 2 sind Tests verschiedener Hersteller mit ihren Messbereichen angegeben.

Interessant ist auch der *MERCKOQUANT* Formaldehyd-Test. Viele der Test sind ganz spezifisch für spezielle Einsatzgebiete (z. B. Carbonathärte, Ascorbinsäure). Oft können auch mit einem Teststreifen mehrere Parameter gleichzeitig bestimmt werden (AquaCheck, „5 in 1“-Teststreifen von Hach u. a. zur Überprüfung von Pools und Aquarien).

Tabelle 2: Teststäbchen für die Wasseranalytik (Auswahl)

Parameter	Messbereich			
	Macherey-Nagel <i>QUANTOFIX</i> in mg/l	Merck <i>MERCKOQUANT</i> in mg/l	Hach in mg/l	
Aluminium	0-500 (Al ³⁺)	0-250 (Al ³⁺)		
Ammonium	0-400 (NH ₄ ⁺)	0-400 (NH ₄ ⁺)	0-6	(NH ₄ ⁺ -N)
Calcium	0-100 (Ca ²⁺)	0-100 (Ca ²⁺)		
Chlor	0-100 (Cl ₂)	0-120 (Cl ₂)	0-10 (frei und gesamt)	
Chlorid	0-3000 (Cl ⁻)	0-3000 (Cl ⁻)	30-600	(Cl ⁻) 300-6000 (Cl ⁻)
Chromat	0-100 (CrO ₄ ²⁻)	0-100 (CrO ₄ ²⁻)		
Cyanid	0-30 (CN ⁻)	0-30 (CN ⁻)		
Eisen	0-1000 (Fe ^{2+/3+}) 0-100 (Fe ^{2+/3+})	0-500 (Fe ²⁺)	0-5	(gesamt)
Kalium	0-1500 (K ⁺)	0-1500 (K ⁺)		
Kobalt	0-1000 (Co ²⁺)	0-1000 (Co ²⁺)		
Kupfer	0-300 (Cu ⁺²⁺)	0-300 (Cu ⁺²⁺)	0-3	(gesamt)
Nickel	0-1000 (Ni ²⁺)	0-500 (Ni ²⁺)		
Nitrat/Nitrit	0-500 (NO ₃ ⁻) 0-80 (NO ₂ ⁻)	0-500 (NO ₃ ⁻)	0-80	(NO ₃ ⁻ -N) 0-3 (NO ₂ ⁻ -N)
Nitrit	0-80 (NO ₂ ⁻) 0-3 (NO ₂ ⁻)	0-3 (NO ₂ ⁻)		
Peroxid	0-100 (H ₂ O ₂)	0-25 (H ₂ O ₂) 0-100 (H ₂ O ₂) 0-1000 (H ₂ O ₂)		
Phosphat	0-100 (PO ₄ ³⁻)	0-500 (PO ₄ ³⁻)	0-50	(PO ₄ ³⁻)
Sulfat	0-1600 (SO ₄ ²⁻)	0-1600 (SO ₄ ²⁻)		
Sulfit	0-1000 (SO ₃ ²⁻)	0-400 (SO ₃ ²⁻)		
Zink	0-100 (Zn ²⁺)			
Zinn	0-500 (Sn ²⁺)	0-200 (Sn ²⁺)		

Die Abbildungen 7 und 8 sowie 9 und 10 zeigen Beispiele für kommerzielle Tests mit entsprechendem Aufbau der Teststreifen.

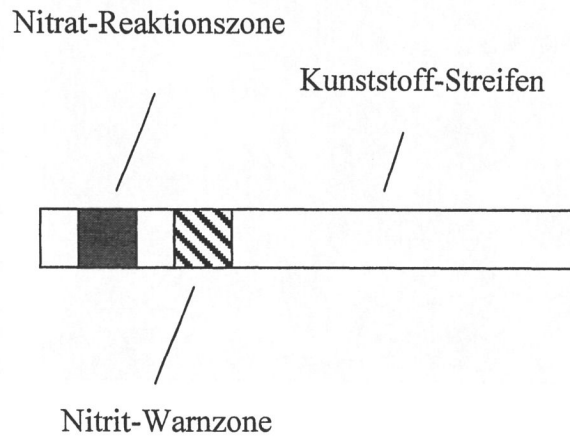


Abb. 7 und 8: Nitrat-Teststäbchen (QUANTOFIX³)

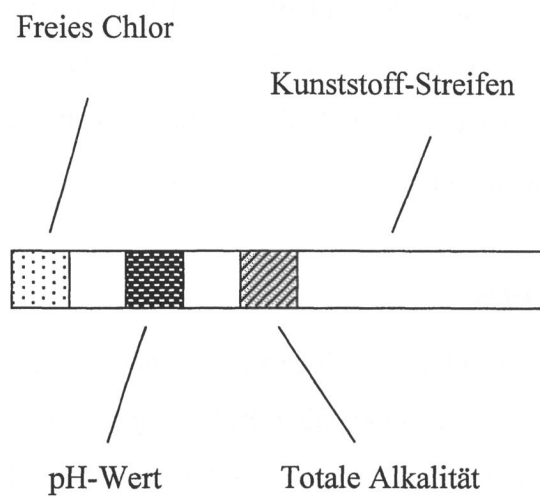
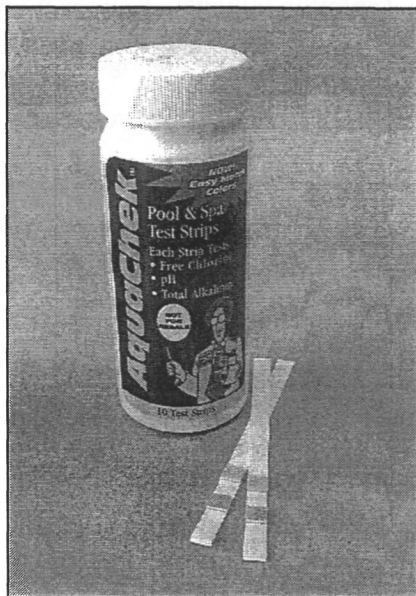


Abb. 9 und 10: „Mehr-Zonen“-Teststäbchen (AquaChek, Pool & Spa Test Strips⁴)

³ Hersteller: Macherey & Nagel

⁴ Hersteller: Hach, Environmental Test Systems, Inc., Elkhart, USA

In den Abbildungen 11 und 12 sind Beispiele für Tests angegeben, bei denen mit Hilfe von Reagenzlösungen Vorreaktionen durchgeführt werden müssen.

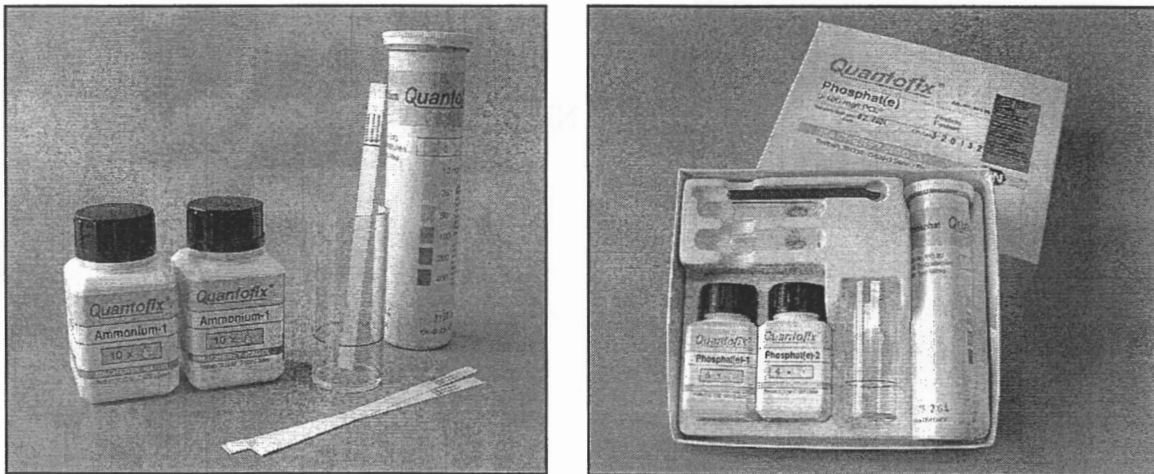


Abb. 11 und 12: Ammonium- bzw. Phosphat-Test (QUANTOFIX)

2.5.1.2 Testkits mit Tablettenzählverfahren

Bei diesen Testkits werden die Chemikalien in Form von Tabletten zugegeben. Es handelt sich in den meisten Fällen um Titrationsverfahren, die üblicherweise mit Lösungen durchgeführt werden. Es werden so viele Tabletten zu einem definierten Probevolumen zugegeben, bis ein Farbumschlag eintritt. Jede Tablette enthält exakt aufeinander abgestimmte Indikatoren.

Beispiel 1

Beim Chlorid-Nachweis erfolgt nach entsprechender Tablettenzugabe ein Farbumschlag von Gelb nach Braun. Die Berechnung der Chloridionen-Konzentration aus der Anzahl der verbrauchten Tabletten erfolgt, indem von der Anzahl der verbrauchten Tabletten eine Tablette abgezogen wird. Die so erhaltene Zahl wird mit dem für das verwendete Probevolumen angegebenen Tablettenzählfaktor multipliziert:

Probevolumen	Tablettenzählfaktor als Cl ⁻ (als NaCl)
2 ml	500 (800)
10 ml	100 (160)
50 ml	20 (32)
100 ml	10 (16)

Bei einem Verbrauch von 5 Tabletten bei einem Probevolumen von 10 ml ergibt sich folgende Berechnung:

$$(5 - 1) \cdot 100 = 400 \text{ mg/l Cl}^-$$

$$\text{bzw. } (5 - 1) \cdot 160 = 640 \text{ mg/l NaCl}$$

Beispiel 2

Das Verfahren der Bestimmung der Sulfat-Konzentration basiert auf einer Trübungsmessung. Der direkte Messbereich beträgt 40-200 mg/l SO₄, durch Verdünnung der Probe kann der Messbereich bis auf 4000 mg/l SO₄ erweitert werden. In ein zweiteiliges, kalibriertes Teströhrchen (siehe Abbildung 14) wird die Wasserprobe gefüllt und eine Reagenztablette hinzugegeben. Die Tablette erzeugt eine Trübung, die proportional zur Konzentration der Sulfat-Ionen ist. Nun senkt man das innere Röhrchen, auf dessen Boden sich ein schwarzer Punkt befindet, so weit ab, bis dieser Punkt durch die vorhandene Trübung nicht mehr sichtbar ist. Der Messwert wird anhand des Füllstandes in dem inneren Röhrchen abgelesen.

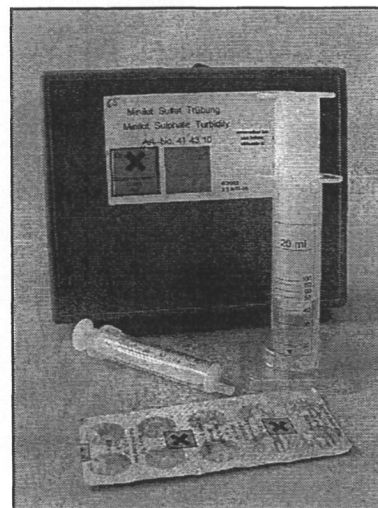
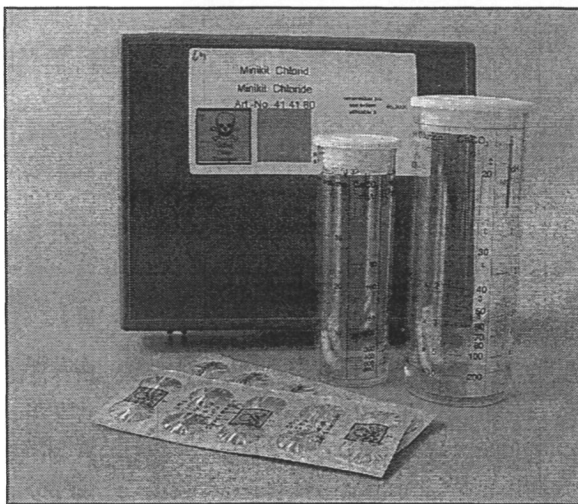


Abb. 13 und 14: Minikit Chlorid bzw. Minikit Sulfat Trübung (LOVIBOND)

Angeboten werden diese Tests zur Untersuchung von Kühl-, Trink- und Brauchwasser vor allem durch die Fa. Tintometer (Alkalität, Calciumhärte, Chlorid, Chromat, Cyanursäure, Gesamthärte, Hydroxidkonzentration, Nitrit, Organo-Phosphonate, Quarternäre Ammoniumverbindungen, Säurekapazität, Säurekonzentration, Sulfat, Sulfit, Tannin-Index) und die Fa. Hach. Auf Farbreaktionen mittels Zugabe der Reagenzien in Tablettenform und Bestimmung der Konzentration durch Vergleich der Farbintensität mit vorgegebener Farbskala basieren z. B. die CHECKITs Lovibond der Fa. Tintometer. Zur Auswahl stehen folgende Parameter: Alkalität, Aluminium, Ammonium, Chlor, Eisen, Hydrazin, Kupfer, Nitrat, Nitrit, pH-Wert, Phosphat, Wasserstoffperoxid und Zink.

Beispiel

Die Ammonium-Bestimmung kann je nach Wahl der entsprechenden Kammer des Gefäßes als Ammonium NH_4 oder Ammonium-Stickstoff $\text{NH}_4\text{-N}$ (mit entsprechenden Messwerteskalen) durchgeführt werden. Es werden zuerst Tablette 1 und nach Zerkleinerung Tablette 2 zur Probe in der entsprechenden Kammer gegeben. Nach Auflösen der Tabletten wird nach einer definierten Zeit (hier 10 min) die entstandene Färbung mit den auf dem Gefäß aufgedruckten Farbstandards verglichen. Bei übereinstimmendem Farbwert liest man das Ergebnis in mg/l NH_4 bzw. $\text{mg/l NH}_4\text{-N}$ ab. Durch eine dritte Kammer erfolgt eine Kompensation von getrübbten bzw. gefärbten Wasserproben.



Abb. 15: Checkit Ammonium (LOVIBOND)

2.5.1.3 Testkits mit einfacher photometrischer Auswertung

Die Farbnuance bzw. Farbintensität wurde bisher visuell anhand von mitgelieferten Farbskalen ermittelt und ist damit von subjektiven Wahrnehmungen abhängig.

Die Alternative hierzu ist die Verwendung von Photometern. Für die Vor-Ort-Analytik, speziell im Umwelt- und Gewässerschutz, werden verstärkt so genannte Taschen- oder Hand-Photometer eingesetzt. Diese werden auch als Komplettlösungen mit den entsprechenden Reagenzlösungen in Form von Messkoffern/Sets angeboten. Hierbei gibt es Zusammenstellungen für spezielle Anwendungen, die vor allem Bereiche der Umweltanalytik betreffen (Wasser, Boden, Wasser/Boden u. ä.). Beispiele sind der „Umweltdetektiv“ – ein Produkt von Greenpeace und der Fa. Windaus Labortechnik [46] sowie der Umwelt-Messkoffer UW 2000 für die Gewässer-Analyse (Inhalt: Photometer, pH-/Temperatur-Messgerät, Einstabmesskette für pH-Messungen, Temperaturfühler, Leitfähigkeitsmessgerät und -elektrode, Luxmeter, Set Wasser-Analytik-Reagenzien für Photometer zur Bestimmung von Ammonium, Nitrat, Phosphat, Eisen, Kupfer, Chromat, Chlorid, Sulfat, Sulfit, Cyanid, Chlorid und Nitrit) [47].



Abb. 16 und 17: „Umweltdetektiv“ und Umwelt-Messkoffer UW 2000⁵

⁵ Hersteller und Abb.: Windaus Labortechnik

Als weiteres Beispiel sei das Wasseranalyse-System AQUANAL[®]-plus Compact Lab der Fa. Riedel de Haen genannt [48]. Das System in Kofferform ist speziell für Feldtests konzipiert und enthält 17 Reagenzien, Gerätschaften sowie ein Hand-Photometer zur Bestimmung folgender Stoffe: Ammonium, Chlor, Chlorid, Chrom, Kupfer, Cyanid, Eisen, Nickel, Nitrit, Sauerstoff, Phenol, Phosphat, pH-Wert, Sulfat, Sulfid und Gesamthärte.

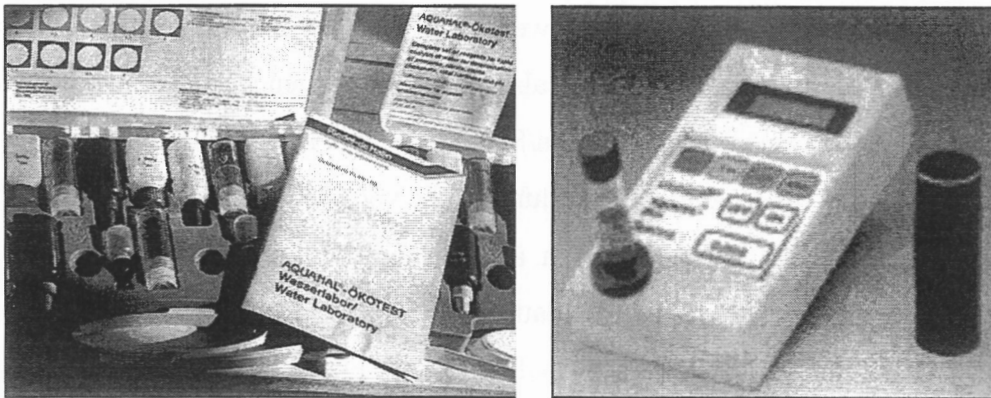


Abb. 18 und 19: Wasseranalyse-System AQUANAL[®]-plus Compact Lab⁶

Ein umfangreiches Sortiment an Sets, z. T. in Kofferform, zur schnellen Bestimmung von wasserrelevanten Parametern mit Hand- und Laborphotometern findet man auch bei den Firmen: Merck [49], Dr. Bruno Lange [50], Gebr. Heyl Analystechnik [51], WTW Weilheim [52] u. a.

2.5.1.4 Taschen-Ein-/Mehrparameter-Messgeräte

Für Wasseruntersuchungen ist es notwendig, Parameter wie Temperatur, pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Leitfähigkeit, Redoxpotenzial sowie spezielle Ionen zu bestimmen. Dieses ist auch möglich mit o. g. elektrometrischen Multifunktionsgeräten.

Die Feldmesstechnik umfasst hierbei vor allem pH- und Ionenmeter, Leitfähigkeitsmessgeräte, Sauerstoffmessgeräte und Kombinationen untereinander. Beispiele sind das Taschen-pH-Meter, Taschen-Konduktometer, Taschen-Ionenmeter sowie Taschen-Mehrparameter-Messgerät der Fa. WTW, Weilheim [52]. Diese Geräte werden

⁶ Hersteller und Abb.: Riedel de Haen

komplett im Set als Koffer (Netzteil, Batterien, Kalibrier- und Wartungsmittel, Tragegurt usw.) angeboten, sind staub- und wasserdicht, tauchfähig, besitzen spezielle Schutzarmierungen für den Feldeinsatz sowie Datenspeicher und Schnittstelle zur Ausgabe der Werte. Die integrierte Software beinhaltet eine automatische Kalibrierüberwachung und -routine. Diese Messgeräte werden in ähnlicher Ausstattung von verschiedenen Firmen angeboten: Mettler-Toledo GmbH [53], Knick Elektronische Messgeräte GmbH [54], Testo GmbH [55], Dr. Bruno Lange [50], Sensortechnik Meinsberg [56], NEUKUM-elektronik GmbH [57] u. a.

	<p><u>Grundausrüstung pH 340/ION-SET:</u></p> <ul style="list-style-type: none">- Profikoffer mit integriertem Messplatz, separates Fach für die Messkette und Zubehör- Taschen-Ionenmeter pH 340/ION- pH-Messkette SenTix 21- Temperaturfühler TFK 325/HC- Steckernetzgerät für Dauernetzbetrieb und zum Laden der Akkus- Stativ STH 320- WTW Technische Puffer pH 4,01 – 7,00 – 10,00- KCl-Lösung (3 mol/l)- Messbecher- Bedienungsanleitung
--	---

Abb. 20: Taschen-Ionenmeter pH 340/ION, komplett im Set⁷

Aufgrund der Notwendigkeit ihrer Kalibrierung und Wartung sowie möglicher Störfaktoren bei der Bestimmung der einzelnen Parameter benötigen diese Messgeräte ein höheres chemisches Grundwissen sowie praktische Fertigkeiten.

⁷ Hersteller und Abb.: WTW, Weilheim

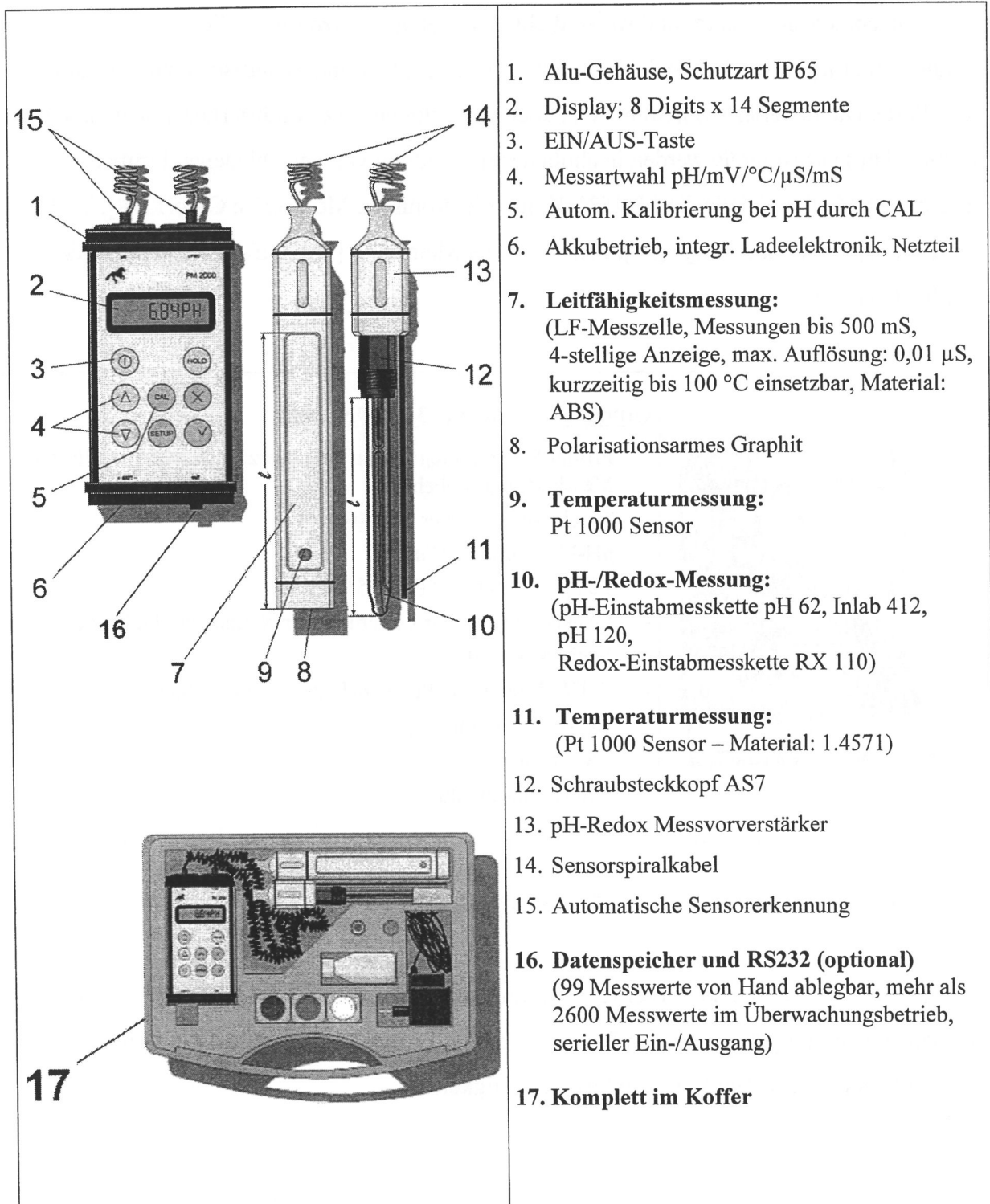


Abb. 21: PM 2000 zur pH-, Redox-, Temperatur- und Leitfähigkeitsmessung⁸

⁸ Hersteller und Abb.: NEUKUM-elektronik, Straubenhardt

2.5.2 Überprüfung ausgewählter Schnelltestmethoden in der Praxis

Beispielhaft soll die Untersuchung einer Löschwasserprobe mit verschiedenen Methoden zur Bestimmung einzelner abwasserrelevanter Parameter beschrieben werden. Gleichmaßen soll die Handhabung unter dem Aspekt der Durchführung durch die Feuerwehr sowie hinsichtlich der Genauigkeit näher betrachtet werden.

Bei der zu untersuchenden Probe handelte es sich um Löschabwasser von einem realen Brandeinsatz einer freiwilligen Feuerwehr [61]. Brandobjekt war ein leer stehendes Wohngebäude (ehemals gewerbliche Nutzung) mit angebauter Doppelgarage in einem Industriepark. In der Doppelgarage brannten mehrere dort gelagerte Polystyrol-Schaumstoff-Isoliermatten in den Abmaßen 6,00 m x 2,50 m x 0,20 m. Die Brandbekämpfung erfolgte mit Wasser durch C-Hohlstrahlrohre. Unmittelbar danach wurde die Probe des Löschwassers genommen, das sich in einer leichten Senke des Betonfußbodens ansammelte. Das Wasser hatte eine grünlich-bräunliche Färbung. Zur Charakterisierung des Löschwassers wurden die in Tabelle 3 aufgelisteten Untersuchungen durchgeführt.

Die relativ schnell und ohne großen Aufwand durchzuführenden Schnelltests mit Teststäbchen und Tablettenzählverfahren wurden mit der photometrischen Methode mittels Laborphotometer verglichen. Bei 3 Parametern (Ammonium, Chlorid, Sulfat) konnten 3 Methoden (Photometer, Teststäbchen, Tablettentest) miteinander verglichen werden. Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse. In den meisten Fällen ist eine recht gute Übereinstimmung zu verzeichnen, geht man davon aus, dass es sich bei den Schnelltests um halbquantitative Verfahren handelt und Zielstellung ein Screening bzw. eine Größenabschätzung war. Ausnahme bildet der Sulfat-Nachweis; hierbei konnte im Gegensatz zum Tablettentest und der Photometer-Untersuchung mit den Teststäbchen keine Sulfationen-Konzentration nachgewiesen werden. Abweichungen gab es auch beim pH-Wert. Erwartungsgemäß hoch waren der CSB-Wert sowie die Toxizität nach Leuchtbakterientest. Mittels Wasserset Aquanal wurde photometrisch eine Phenolkonzentration von 0,03 mg/l bestimmt. Interessant wären weiterhin auch die Bestimmung spezifischer Metall-Ionen, der Vergleich von Teststäbchen verschiedener Anbieter sowie die komplette Einbeziehung der Parameter des Wassersets Aquanal in den Vergleich, was aus Zeit- und Kostengründen nicht mehr durchgeführt wurde.

Tabelle 3: Übersicht über Methoden, verwendete Geräte und untersuchte Parameter

Methoden/Messgerät	Parameter	untersucht durch
Universaltestpapier	pH	IdF LSA
Teststäbchen/-streifen <i>QUANTOFIX</i> ⁹	Ammonium Chlorid Cyanid Nitrat Nitrit Phosphat Sulfat	IdF LSA
Mehrzonen-Teststäbchen <i>AquaChek</i> ¹⁰	pH Freies Chlor Gesamtalkalität	IdF LSA
Tablettentest ¹¹ <i>MINIKIT</i> <i>CHECKIT</i>	Chlorid Sulfat Ammonium	IdF LSA
Wasseranalyse-System <i>AQUANAL</i> [®] -plus Compact Lab ¹²	Phenol	FF Genthin
Universalmessgerät <i>PM 2000</i> ¹³	pH	FF Genthin
Spektralphotometer <i>CADAS 50S</i> ¹⁴	Ammonium Chlorid Cyanid Nitrat Nitrit Phosphat Sulfat	IdF LSA
Leuchtbakterientest <i>LUMISmini LPG 298</i> ¹⁵	Toxizität	IdF LSA

⁹ Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Düren

¹⁰ Hach, Environmental Test Systems, Inc., Elkhart, USA

¹¹ LOVIBOND, Hersteller: Tintometer GmbH, Dortmund

¹² Riedel de Haen GmbH, Seelze

¹³ NEUKUM-elektronik, Straubenhardt

¹⁴ Dr. Bruno Lange GmbH Berlin, Industriemesstechnik, Düsseldorf

Weitere Ergebnisse der Untersuchungen

Bestimmung des pH-Wertes

Universaltestpapier:	6,0
Mehrzonen-Teststäbchen	6,2
AquaChek:	
Universalmessgerät PM 2000	5,9

Bestimmung der Phenol-Konzentration

Wasseranalysekoffer Aquanal	0,03 mg/l
-----------------------------	-----------

(Handphotometer, Reagenzlösungen)

Bestimmung der Toxizität

Leuchtbakterientest LUMISMINI	> 90 %
-------------------------------	--------

Als Anhaltspunkt zur Charakterisierung müssen Grenz- bzw. Richtwerte herangezogen werden. Die entsprechenden Werte aus der Trinkwasserverordnung und Abwasserverordnung sind in der Ergebnistabelle mit angegeben. Kommunale Grenzwerte für das Einleiten von Abwasser in öffentliche Abwasseranlagen sind in den entsprechenden Satzungen der Kommunen angegeben.

Beispielhaft sind für die Gemeinde Biederitz (Sachsen-Anhalt) laut Satzung [58] u. a. folgende Grenzwerte festgesetzt:

Temperatur:	35 °C
pH-Wert:	6,5 – 10,0
Kohlenwasserstoffe, gesamt:	100 mg/l
Adsorbierbare org. Halogenverbindungen:	1 mg/l
Blei:	1 mg/l
Kupfer:	1 mg/l
Stickstoff (NH ₄ -N):	100 (<5000 EW) 200 mg/l (> 5000 EW)
Stickstoff (aus Nitrit NO ₂ -N):	10 mg/l
Cyanid, gesamt:	20 mg/l

Cyanid, leicht freisetzbar:	1 mg/l
Phosphorverbindungen:	50 mg/l
Sulfat:	600 mg/l
Spontane Sauerstoffzehrung:	100 mg/l

Auch hieraus wird ersichtlich, dass mit der Bestimmung einzelner Parameter das Löschabwasser nicht charakterisiert werden kann und keine Aussagen zum Einleiten getroffen werden können. Für die Feuerwehren ist diese Betrachtungsweise schon deshalb nicht maßgeblich, da durch ihre Untersuchungen solche Entscheidungen nicht getroffen werden können und dürfen. Die Messergebnisse dienen lediglich eigenen Gefährdungseinschätzungen sowie als Anhaltspunkt für die Notwendigkeit weiterer Untersuchungen durch andere Institutionen.

Insgesamt ist die Handhabbarkeit bezüglich Feuerwehrauglichkeit der einzelnen Tests/Methoden recht differenziert.

Auch bei „einfachen“ Tests sind chemische Grundkenntnisse und Fähigkeiten erforderlich:

- So sollten auch die Ergebnisse aus der Benutzung von pH-Papier vom Anwender interpretiert werden können.
- Der Umgang mit Teststreifen und die Verwendung des Tablettentests erfordern ein gewisses chemisches Verständnis, da z. T. unterschieden werden muss, wann der Wert direkt abgelesen werden kann oder wann Vorreaktionen zur Fällung oder Maskierung von störenden Ionen, evtl. noch eine Einstellung des pH-Wertes oder eine Verdünnung der Probe mit anschließender Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors notwendig sind.

Während das pH-Nachweispapier uneingeschränkt für den Feuerwehreinsatz geeignet ist (Basisausstattung), sind Teststäbchen/-streifen für Feuerwehren mit einer Sonderausstattung zu empfehlen (Berufsfeuerwehren, Gefahrstoffzüge/Umweltmessfahrzeuge u. ä.). Bei chemischen Vorkenntnissen und ständigem Training sind auch Zusammenstellungen zur photometrischen Messung mit Handphotometer und Reagenzlösungen, bevorzugt als konfektionierter Messkoffer, sowie die Taschen-Ein-/Mehrparameter-Messgeräte zu empfehlen.

Tabelle 4: Handhabbarkeit/Vor- und Nachteile der verschiedenen Methoden/Geräte

Methode/Messgerät	Vorteile	Nachteile
pH-Nachweispapier	<ul style="list-style-type: none"> -einfache Handhabung -schnelle Testdurchführung -kein gerätetechnischer Aufwand -zur Vor-Ort-Analytik geeignet -preiswert 	<ul style="list-style-type: none"> -nicht immer eindeutige Ablesbarkeit (trübe/gefärbte Proben) -subjektive Wahrnehmung
Teststäbchen/-streifen	<ul style="list-style-type: none"> -einfache Handhabung -schnelle Testdurchführung -kein bzw. geringer gerätetechnischer Aufwand -zur Vor-Ort-Analytik geeignet -relativ preiswert 	<ul style="list-style-type: none"> -nicht immer eindeutige Ablesbarkeit (trübe/gefärbte Proben) -subjektive Wahrnehmung -Farbreaktion kann durch Anwesenheit bestimmter Ionen gestört sein – Vorreaktionen notwendig -Haltbarkeit der Tests: 2-3 Jahre
Tablettentest	<ul style="list-style-type: none"> -einfache Handhabung -schnelle Testdurchführung -kein bzw. geringer gerätetechnischer Aufwand -keine Reagenzlösungen -zur Vor-Ort-Analytik geeignet -Haltbarkeit: ca. 5 Jahre -relativ preiswert 	<ul style="list-style-type: none"> -Farbumschlag nicht eindeutig erkennbar -evtl. Fehler bei mathematischer Berechnung -Fehler durch Zerbröckeln der Tabletten -Probleme bei farbigen/trüben Proben bei Trübungsmessung (Sulfat)
Wasseranalysekit Aquanal mit Handphotometer	<ul style="list-style-type: none"> -Ausschalten des subj. Faktors bei der Farbbestimmung -zur Vor-Ort-Analytik geeignet 	<ul style="list-style-type: none"> -Haltbarkeit der Reagenzlösungen: 3 Jahre -höherer finanzieller u. gerätetechnischer Aufwand – Photometer (Wartung) -Training notwendig
Universalmessgerät PM 2000	<ul style="list-style-type: none"> -genaue Messung -handlich, feldtauglich -Einhandbedienung -Bedienung mit Schutzhandschuhen möglich 	<ul style="list-style-type: none"> -umfangreiche Kalibrierung und Wartung -erfordert chem. Grundwissen/Fertigkeiten
Spektralphotometer	<ul style="list-style-type: none"> -Ausschalten des subj. Faktors bei der Farbbestimmung -genaue Messung -breites Spektrum an bestimmaren Parametern (auch Summenparameter) -anwendungsfreundliche Kivetten-tests mit Barcode -direktes Ablesen der Ergebnisse 	<ul style="list-style-type: none"> -höherer gerätetechnischer Aufwand – Laborgerät (nicht zur Vor-Ort-Analyse) -erfordert chem. Grundwissen/Fertigkeiten -hohe Anschaffungs- und Folgekosten -z. T. Thermostat erforderlich
Leuchtbakterientest LUMISMINI	<ul style="list-style-type: none"> -schnelle Aussage zur Abschätzung der Toxizität gegenüber Organismen -u. U. zur Vor-Ort-Analyse 	<ul style="list-style-type: none"> -höherer gerätetechnischer Aufwand -erfordert chem. Grundwissen/Fertigkeiten -Umgang mit gefrosteten Mikroorganismen und Chemikalien -hohe Anschaffungs- und Folgekosten -Tests nur im spez. T-Intervall -Haltbarkeit und Aufbewahrung der Bakterienkonserven

Allerdings mussten viele Feuerwehren, die sich letztere Geräte angeschafft haben und der „einfachen Bedienung“ der Herstellerangaben vertraut haben, sich eines Besseren belehren lassen. Es ist auch immer zu überdenken, an wen sich diese Aussagen zur Bedienbarkeit richten. Für Chemiker, Umweltingenieur oder Laboranten, die ständig solche Messungen durchführen, treffen diese Einschätzungen sicherlich zu.

„... Ein elektronisches pH-Messgerät ist zwar vorhanden, wird aber so gut wie nie eingesetzt, da die Handhabung mit Pufferlösungen zu umständlich und zeitaufwendig ist.“ [59, 60]

Nach Aussagen eines weiteren „Feuerwehr-Anwenders“ [61] stellt die Handhabung dieser Messgeräte kein Problem dar, erfordert aber umfangreiche Einarbeitung und kontinuierliches Training. Das entsprechende Multifunktionsgerät (PM 2000 [57]) kann in Einhandbedienung sogar unter Schutzausrüstung (Schutzhandschuhe) bedient werden.

Die weiteren getesteten Geräte (Spektralphotometer, Leuchtbakterientest Lumismini) sind für einen standardmäßigen Feuerwehreinsatz nicht zu empfehlen und sollten ausgewählten Einrichtungen (Spezialausstattung) vorbehalten bleiben.

2.5.3 Auswahl Spezialausstattung und innovativer Schnelltestmethoden

2.5.3.1 Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Ein Verfahren, Stoffgemische zu trennen und die einzelnen Bestandteile zu identifizieren, stellt die Gaschromatographie-Massenspektrometrie dar, welche im Feuerwehreinsatz bereits angewendet wird [62, 63]. Vor allem Rauchgasproben bei Bränden und Proben aus Schadstoffwolken bei störfallbedingten Freisetzungen werden schnell und sicher analysiert. Diese Nachweismethode erfasst vor allem organische Bestandteile im mittleren Siedepunktsbereich.

Neben Luftproben lassen sich auch Wasser-, Boden- und weitere Proben nach spezieller Probenvorbereitung untersuchen.

2.5.3.1.1 Konventionelle Aufbereitung der Wasserproben

Wasserproben werden vor allem nach 2 Methoden aufbereitet:

1. Die sich im Wasser befindlichen flüchtigen Verbindungen werden mit dem Spray-and-Trap- bzw. Purge-and-Trap-Verfahren mittels spezieller Vorrichtungen (einfache „Waschflaschen-Apparatur“, Dräger-Luft-Extraktions-Verfahren DLE, Verfahren TUHH als Bestandteil eines kommerziellen Probenahmekoffers, kommerzielle Wasserextraktoren) herausgelöst, auf ein Adsorptionsröhrchen überführt und im GC-MS-System analysiert.
2. Die im Wasser gelösten Verbindungen werden durch Schütteln mit einem Lösungsmittel (z. B. Hexan) extrahiert und direkt (Injektion) oder über ein Adsorptionsröhrchen (Aufspritzen, anschließende Thermodesorption) in das GC-MS-System überführt.

Erfahrungsgemäß erfordert die Analyse von Löschwasserproben in vielen Fällen, besonders bei der Spray-and-Trap-Methode, eine Verdünnung der Probe. Die Verdünnung hängt vom Grad der Belastung ab. Analysen eines Feldversuches der Technischen Universität Hamburg-Harburg [64] haben gezeigt, dass eine Verdünnung von 1:100 in den meisten Fällen ausreichend ist. In Ausnahmefällen musste bei extrem belasteten Proben eine Verdünnung der Proben von 1:1000 vorgenommen werden.

2.5.3.1.2 Festphasenmikroextraktion

Vor über 10 Jahren wurde das Verfahren der Festphasenmikroextraktion erstmals von PAWLISZYN und Mitarbeitern [65] beschrieben. Es handelt sich um eine einfach und schnell durchführbare Anreicherungstechnik, die sich gleichermaßen für die Analytik einer Vielzahl leichtflüchtiger wie auch mittel- und schwerflüchtiger Verbindungen eignet und ohne die Verwendung eines organischen Lösungsmittels auskommt. Das Prinzip der SPME besteht in der Anreicherung von Analyten auf einer beschichteten SiO₂-Faser (fused-silica) direkt aus der Probe oder aus deren Gasphase (Headspace). Die Analyten lassen sich aus gasförmigen, flüssigen und festen Matrices anreichern. Die angereicherten Moleküle werden durch Thermodesorption im GC-Injektor oder durch das Fließmittel in der HPLC von der Faser entfernt. Durch die Möglichkeit, die Faser auch direkt vor Ort der zu beprobenden Matrix wie Flusswasser oder Luft auszusetzen, stellt die SPME-Technik eine Kombination aus

Probenahme, Extraktion, Anreicherung und Probenaufgabetechnik dar. Die SPME-Technik kann sowohl manuell als auch automatisiert angewendet werden. Die Arbeitsschritte sind dabei identisch: Die Faserbeschichtung wird der Probe ausgesetzt, indem mit der Nadel das Septum des Probengefäßes durchstoßen und die Faser aus der schützenden Nadel ausgefahren wird. Die Faser wird entweder in der Gasphase über der Probe platziert oder direkt der flüssigen Probe ausgesetzt. Nach Einstellung des Gleichgewichtes der Analyten zwischen Probe und Faserschicht wird die Faser zurück in die Metallnadel gezogen und aus dem Probengefäß entfernt. Durch die Nadelform ist ein einfaches Einführen z. B. in den Injektor eines Gaschromatographen möglich. Nach Durchstechen des Injektorseptums wird die Faser erneut aus der Nadel geschoben und so der Injektortemperatur und dem Trägergas (bei HPLC dem Fließmittel) ausgesetzt. Anschließend an die Desorption wird die Faser in die Nadel zurückgezogen, aus dem Injektor entfernt und kann einer neuen Probe zur nächsten Extraktion ausgesetzt werden. Die SPME-Anreicherungsmethode ist ein Mehrphasensystem, bei dem die Verteilung der Analyten zwischen den einzelnen Phasen ein Gleichgewicht erreicht. Entscheidend für die Verteilung ist der Verteilungskoeffizient des Analyten. Geschwindigkeitsbestimmend ist dabei die Diffusion der Stoffe innerhalb der Phasen und zwischen den Phasen.

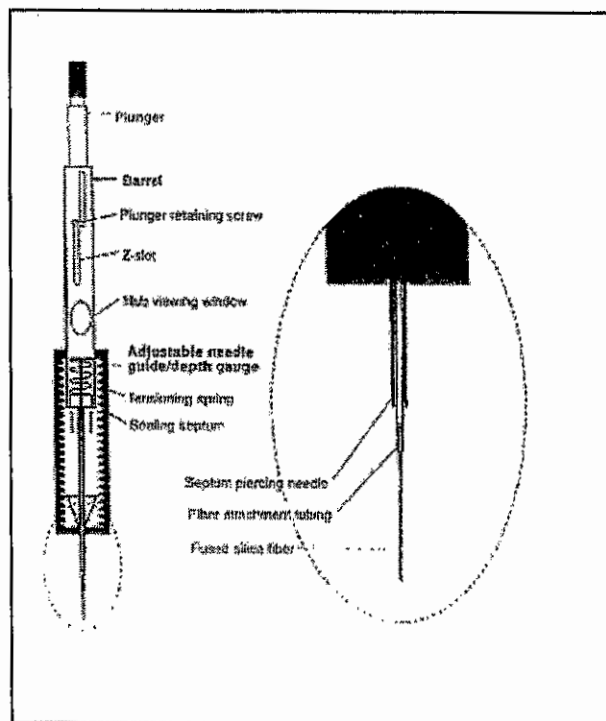


Abb. 22: Prinzip der Festphasenmikroextraktion [66]

2.5.3.1.3 Twister

Eine interessante Neu- bzw. Weiterentwicklung zur Aufbereitung flüssiger Proben stellt der sog. GERSTEL-Twister [67] dar. In Aussehen und Funktion ein Magnet-Rührer, übt er noch eine weitere Funktion aus: Während des Drehvorganges reichert er die organischen Inhaltsstoffe auf seinem Adsorptionsmaterial aus Polydimethylsiloxan (PDMS) an. Im Anschluss an die Stoffanreicherung wird der Twister direkt in ein Thermodesorptionssystem (spezielles System des Herstellers bzw. auch andere Systeme) überführt, die Thermodesorption und die anschließende Chromatographie erfolgt direkt vom Twister aus. Laut Hersteller soll die Methode 1000fach empfindlicher als SPME sein, Zeit- und Arbeitsaufwand sind gering.

Eingesetzt wird dieses Verfahren bereits in der Nahrungs- und Genussmittelindustrie, insbesondere Getränke-, Aroma- und Duftstoffindustrie, Umweltanalytik von Wasser oder Abwasser, Biomedizin, u. a. Körperflüssigkeiten, Qualitätskontrolle, Spurenanalytik.

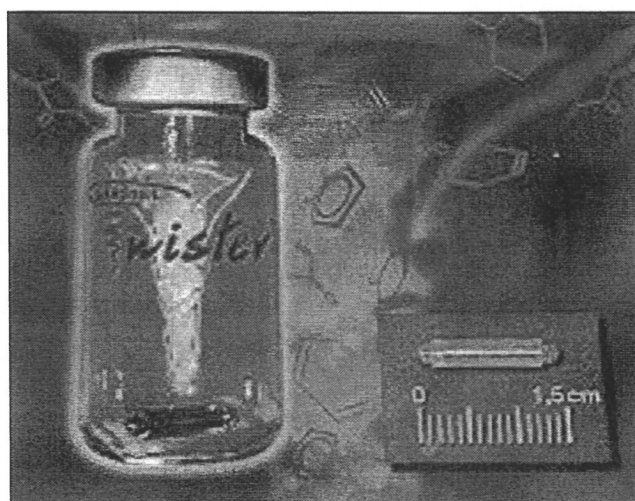


Abb. 23: Twister¹⁵

Zur Aufbereitung von Löschwasserproben für die GC-MS-Analytik scheinen beide Methoden geeignet zu sein. Erste Erfahrungen zur Löschwasseranalytik mit SPME liegen bei der Feuerwehr Mannheim vor [69], mit dem Einsatz des Twisters beim Landesumweltamt

¹⁵ Hersteller: GERSTEL, Abb. [68]

Brandenburg [70]. Da beide Einrichtungen wie das IdF LSA mit dem GC-MS-System EM 640 arbeiten, wurde Kontakt zur Zusammenarbeit aufgenommen. Ebenso mit der Universität Lund, Abteilung Brandtechnik, wo zz. eine Dissertation zu einem ähnlichen Thema, allerdings mit anderer Zielsetzung, geschrieben wird [71, 72].

Im Rahmen einer Diplomarbeit soll diese Thematik am IdF LSA weiter untersucht werden [73].

2.5.3.2 Biotestverfahren - Hefetest

Mit Hilfe von Biotestverfahren werden umweltrelevante Stoffe und Stoffgemische anhand ihrer biologischen Wirkung direkt erfasst. Chemisch-physikalische Verfahren ergeben hingegen nur indirekte Hinweise auf eine mögliche schädigende Wirkung. Um die analytischen Ergebnisse zu bewerten, müssen die Wirkungen der untersuchten Substanzen bereits bekannt sein. Es ist somit ein großes Vorwissen notwendig, um wesentliche (öko)toxische relevante Inhaltsstoffe nicht zu übersehen.

In den vergangenen 20 Jahren wurde eine Reihe international anerkannter Biotestverfahren in OECD, ISO, EN und DIN-Vorschriften standardisiert. Diese Tests waren zunächst für die Prüfung und Bewertung von Einzelsubstanzen nach Chemikaliengesetz, Pflanzenschutzgesetz oder für die Einstufung von Chemikalien in Wassergefährdungsklassen vorgesehen. Neben den schon aus der klassischen Toxikologie bekannten Mutagenitätstests wurden repräsentative Organismen aus dem aquatischen (Algen, Wasserflöhe, Fische, Bakterien) und dem terrestrischen Bereich (Wimperntierchen, Springschwänze, Regenwürmer, Pflanzen, Bakterien) als Bioindikatoren ausgewählt. Darüber hinaus ist die biologische Abbaubarkeit der Substanzen als ein zentrales Bewertungskriterium mit einbezogen worden.

Die Auswahl des Testverfahrens richtet sich nach deren Praktikabilität, Kosten und Aussagekraft [74, 75, 76].

Die schon seit längerem in der Wasseranalytik verwendeten Biotests wie Fisch-, Algen oder Daphnientests zur Feststellung von toxischen Wirkungen eignen sich in den meisten Fällen aufgrund des großen Arbeits- und Zeitaufwandes nicht für die mobile Analytik. Ausnahme

wäre der oben erwähnte Leuchtbakterientest, den man im weiteren Sinne noch als Feld- bzw. Vor-Ort-Methode ansehen könnte (Herstellerangabe [50]).

Die Forschung ist ständig bemüht, neue, leistungsfähigere Biotests zu entwickeln. Anforderungen wie Empfindlichkeit auf möglichst viele Gifte, Schnelligkeit, geringer Arbeits- und Apparateaufwand, Reproduzierbarkeit, einfache und gefahrlose Handhabbarkeit der Testorganismen stehen dabei im Vordergrund. Die Aufbewahrung und die Anfälligkeit der Testorganismen stellte bisher bei vielen dieser Tests ein Problem dar.

Vom NORDUM Institut für Umwelt und Analytik GmbH [77] wurde ein Hefetest zur Charakterisierung der Umweltbelastungen durch Abwässer entwickelt:

- Indikatororganismus: Hefezellen (*Saccharomyces cerevisiae*)
- Geräte: verschließbare Probengläser mit Gärröhrchen, Brutschrank
- Testprinzip: Der Wasserprobe wird ein Nährkonzentrat zugesetzt, mit Hefezellen angeimpft wird über Nacht bei 28 °C bebrütet. Die Hemmstoffe im Konzentrat verhindern die Vermehrung der Wasserorganismen der Probe, nicht aber die der resistenten Hefemutante. Nach 16 Stunden (etwa 6 Generationen Vermehrung) wird die Bruttemperatur rasch auf 40 °C erhöht, was die Hefezellen zur Gärung zwingt. Dazu sind geschädigte Zellen nicht in der Lage. Nach etwa 3 Stunden wird die Größe der Gärblase im Gärröhrchen gemessen und mit der Gärblase einer Trinkwasserprobe (= Kontrolle) verglichen.
- Ergebnis:
 - Keine/kleinere Gärblase - die Probe enthält Gifte in hoher/geringer Konzentration
 - Gleich große Gärblase - die Probe ist unbedenklich
 - Größere Gärblase - die Probe ist nährstoffbelastet oder enthält Tenside,
d. h. ist unzureichend geklärt

Als Vorteile dieses Tests werden u. a. angegeben:

- Handhabbarkeit: Es ist kein Aufwand zur Haltung der Testorganismen notwendig, Hefezellen werden direkt aus der Frostkonserve verwendet.
- Repräsentanz: Hefezellen reagieren ähnlich wie Wimperntierchen bei gleicher Empfindlichkeit und können somit als Ersatz der etablierten Wimperntierchen dienen.

- Aufwand: Es sind keine teuren Apparate (wie für Biotests mit Algen, Wimperntierchen, Bakterien) erforderlich. Es muss nicht steril gearbeitet werden. Wird eine Wärmebox anstelle eines Brutschrankes verwendet, kann der Test unabhängig von einem Labor durchgeführt werden. Dazu wird ein komplettes Testkit angeboten.
- Interpretierbarkeit: Der Test erkennt die Unterscheidung nährstoffbelasteter Proben von giftbelasteten Proben (z. B. nicht eindeutig bei Bakterien- und Fischttest) und zusätzlich die Erfassung von Tensiden.

Laut [77] liefert der Hefetest reproduzierbare Ergebnisse auch in trüben und gefärbten Proben. Er ist geeignet für Aufgaben der Überwachung und Selbstkontrolle von Abwassereinleitungen aller Art.

2.5.3.3 UV-Prozesssonde

Die UV-Prozesssonde stellt eine Neuentwicklung zur Messung der UV-Absorption gelöster organischer Wasserinhaltsstoffe nach DIN 38404 dar. Die Erfassung der organischen Gesamtbelastung wird in der Regel durch die Bestimmung so genannter Summenparameter (TOC, CSB, BSB) durchgeführt. Mit einer apparativ äußerst einfachen Sonde (ohne Probenahme und -aufbereitung, ohne Reagenzien) zur kontinuierlichen Messung der UV-Absorption (bei 254 nm) gelöster organischer Wasserinhaltsstoffe werden z. z. Forschungsprojekte für Kläranlagen (Zu- und Ablauf), Lebensmittelindustrie u. a. bearbeitet. Parallel dazu durchgeführte vergleichende CSB/BSB-Messungen zeigten eine gute Korrelation zwischen den UV-Extinktionswerten bei 254 nm und den CSB/BSB-Werten. Ohne großen apparativen und finanziellen Aufwand ist es möglich, innerhalb kürzester Zeit die Belastung eines Abwassers sowie Veränderungen und Störungen lückenlos zu erfassen, die erhaltenen Daten mittels eines Schreibers zu dokumentieren. Die UV-Prozesssonde ist vor allem für den online-Betrieb geeignet; es kann somit die tatsächliche Belastung des Abwassers über einen längeren Zeitraum bestimmt werden. Diese Messtechnik bietet eine preiswerte und wartungsarme Alternative zum CSB, BSB, TOC/DOC an [78].

2.5.3.4 Immunoassay-Tests

Ein weiteres innovatives Verfahren zum Nachweis spezieller Substanzklassen (Pestizide, Sprengstoffe, PAK, Mineralölkohlenwasserstoffe) stellen die Immunoassay-Testkits dar. Mit Immunoassays können Stoffe analysiert werden, die im biologischen System Immunreaktionen (Produktion von Antikörpern) hervorrufen. Die Immunoassays bedienen sich der spezifischen Antigen-Antikörper-Reaktion. Hierzu zählen Risc-Test, EnviroGard-Test und der DTech-Test [79]. Letzterer wurde inzwischen vom Markt genommen.

Diese Tests werden hauptsächlich in zwei Formen angeboten:

- Schnelltests zur Vor-Ort-Analyse der Proben, deren Auswertung per Farbvergleich erfolgt und semiquantitative Aussagen über den Schadstoffgehalt ermöglicht,
- Test-Sets, zu deren Auswertung transportable Photometer angeboten werden, die auch quantitative Aussagen über den Schadstoffgehalt zulassen .

Beispiel ist ein Feldlabor im Aktenkoffer-Format unter Verwendung der RISC™-Testkits zur Bestimmung von PAK, PCB, PCP u. a. Kontaminanten in Erdreich und Wasser. Das Feldlabor beinhaltet ein akkubetriebenes Differenzial-Photometer, elektronische Waage, Stoppuhr, Pipettensatz und eine Arbeitsstation zur Durchführung der Analysen [80].

2.5.4 Bewertung

Wasser-Schnelltestmethoden unterliegen einer ständigen Weiterentwicklung. Auch hinsichtlich des Umweltschutzes ist man bemüht, einfach zu handhabende Verfahren zu entwickeln, um sie einem breiten Kreis an Nutzern zugänglich zu machen. Viele Schnelltests sind den DIN-Verfahren angelehnt, die Ergebnisse sind für viele Zwecke ausreichend. Ist der zu bestimmende Stoff bekannt und ist eine Konzentrationsabschätzung gefragt, ist diese Aufgabe gut durch Schnelltestmethoden zu lösen. Für eine umfangreiche Wassercharakteristik sind eine Vielzahl an Parameter zu bestimmen, wozu auch verschiedene Tests und Geräte verwendet werden müssen. Letzteres gilt auch für Wasser/Löschwasser-Untersuchungen durch die Feuerwehr. Von der Handhabbarkeit sind Teststäbchen/-streifen, Wasseranalyse-Sets und Taschen-Messgeräte zu empfehlen. Wichtig allerdings hierbei ist die realistische Einschätzung der Aussagekraft der Messergebnisse sowie die Interpretation (Richt- und

Grenzwerte). Deshalb sollte die Wasseranalytik mit Ausnahme der pH-Wert-Prüfung und des Öltests vorzugsweise Fachleuten innerhalb der Feuerwehr vorbehalten bleiben, die nicht nur über geeignete Technik, sondern auch über das entsprechende Wissen, Fertigkeiten und Routine verfügen.

2.6 Schnelltestmethoden zum Nachweis von biologischen Agenzien

Neben dem unbeabsichtigten Freisetzen von biologischen Agenzien in Labors und entsprechenden Anlagen ist in der letzten Zeit auch ein terroristischer Anschlag mit solchen Materialien nicht mehr auszuschließen. So können Krankheitserreger und Toxine gezielt für militärische Zwecke (besonders wirkungsvoll in Form von Aerosolen) eingesetzt werden. Zum anderen können Angst, Schrecken, Verunsicherung, Krankheit und Tod können auch mit weniger gefährlichen Einsatzformen und Agenzien erreicht werden, z. B. durch Kontamination von Trinkwasser und Lebensmitteln mit Salmonellen (Erreger von Salmonellosen, Typhus, Paratyphus), Shigellen (Ruhrerreger) oder Vibriolen (Choleraerreger).

Von den ABC-Schadenslagen sind die biologischen am schwierigsten zu erkunden. Während an zahlreichen Stellen stationäre und mobile Messsysteme für nukleare und chemische Verbindungen vorgehalten werden, ist zur Analyse von biologischen Agenzien bisher wenig vorhanden. Es fehlen vor allem Screening-Verfahren, um noch vor Ort die notwendige Entscheidungssicherheit für Maßnahmen zu gewinnen. Das auf dem Markt befindliche chemisch-biologische Massenspektrometer und Methoden wie PCR- und immunologische Techniken müssen für diese Zwecke weiterentwickelt und aufeinander abgestimmt werden. Ein kurzer Überblick soll im Folgenden gegeben werden.

2.6.1 Chemisch-biologisches Massenspektrometer

Das chemisch-biologische Massenspektrometer (CBMS)¹⁶ funktioniert ähnlich dem chemischen Massenspektrometer: Die zu untersuchenden biologischen Materialien werden bei sehr hohen Temperaturen unter Sauerstoffausschluss zersetzt. Die so erhaltenen

¹⁶ Hersteller: Bruker Daltonik, Bremen

Abbauprodukte werden in das Massenspektrometer überführt und ionisiert. Anhand des Verhaltens dieser Ionen (charakteristische Massenspektren) kann eine Aussage über die Struktur der Moleküle getroffen werden. Lt. Herstellerangaben ist das CBMS in der Lage, innerhalb von 3 Minuten nachzuweisen, ob biologische Agenzien vorhanden sind und diese dann nach

- Bakterien (Zellen)
- Sporen oder
- Toxinen (Proteinen)

zu klassifizieren. Anschließend können entsprechende Schutzmaßnahmen getroffen und zur Bestätigung weiterführende Labormethoden herangezogen werden. Bisher wurden diese Geräte nur für den US-amerikanischen Markt produziert (Einsatz in so genannten BIDS der US-Army – Biological Integrated Detection System). Inzwischen liegt ein weltweites Interesse vor: In Tschechien arbeitet ein CBMS in einem Forschungsinstitut, eine englische Bank hat ein Gerät zur Luftuntersuchung ihrer Klimaanlage. Mittlerweile interessieren sich auch verschiedene Bundesländer für dieses Messgerät. In Deutschland wird zz. ein Gerät im Umweltforschungszentrum Leipzig (UFZ) zur Charakterisierung von Deponieaerosolen und ein Gerät bei der Berliner Polizei/ILAT¹⁷ im Rahmen eines Praxistests eingesetzt.

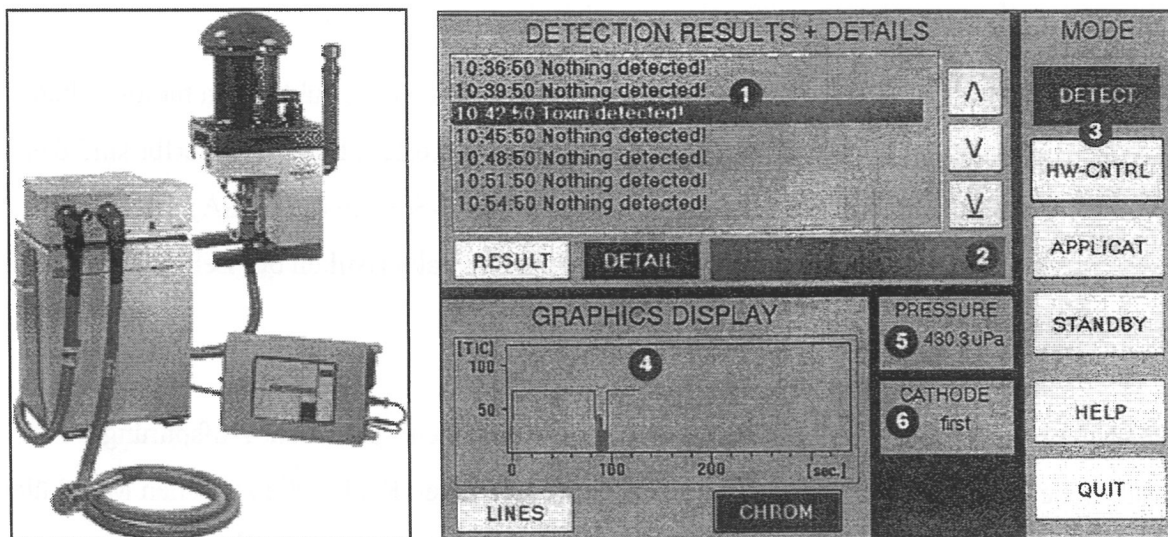


Abb. 24 und 25: Chemisch-biologisches Massenspektrometer CBMS Block III, Aufbau und Monitorauschnitt (Identifizierung von Toxin) [81]

Eine weitere gerätetechnische Entwicklung zum Nachweis von biologischen Agenzien wird bei [81] gerade getestet [82]. Ein ähnliches Gerät, das CBMS Block II von der Fa. Orbital Science, Pomona, Kalifornien, USA befindet sich noch in der Entwicklung [83].

2.6.2 Antikörperbasierte Methoden

Eine sichere Messmethode ist die einfache ja/nein-Antwort auf die Reaktion eines Bakteriums mit einem Antikörper. Allerdings sind hierfür relativ lange Sammelzeiten und so genannte Enzym-Tickets für die einzelnen biologischen Agenzien notwendig. Ein Beispiel ist das Smart-Ticket, das bei den US-Streitkräften erprobt wurde. Nach der Sammelzeit ist anhand einer Farbreaktion erkennbar, ob das jeweilige Bakterium anwesend ist. Die Zahl der verfügbaren Nachweise ist auf derzeit 8 Spezies (Stand: 07/2000) beschränkt.

Vollautomatisiert (nicht mobil) sind nach dem selben Prinzip der Bio-Detector von ETG der US Army und das JBPDS (Joint Biological Point Detection System) entwickelt worden. Beide Geräte geben Antworten innerhalb von 15 Minuten bei 8 bzw. 10 möglichen biologischen Kampfstoffen. Der Bio-Detector ist ebenfalls Teil des BIDS-Fahrzeuges (s. o.) [83].

2.6.3 Weitere Schnelltest-Geräte und -Verfahren

APS (Aerosol Particle Sizer)-Systeme bestimmen die Größe und Struktur von biologischen Aerosol-Partikeln und können dadurch gewisse Aussagen treffen. Beispiele hierfür sind das UV-APS (ebenfalls auf BIDS-Fahrzeug) sowie das FLAPS-System (alle USA). Letzteres bedient sich zusätzlich der Messung von Fluoreszenz-Charakteristiken der Zellhülle der Bioorganismen [83].

Eine Münchner Firma¹⁸ [84] arbeitet an einem mechanischen System zur Aufspürung gefährlicher Proteine oder Zellen. Dabei werden die geringen Kräfte, die zwischen Molekülen herrschen, genutzt: DNA-Stränge oder Proteinkomplexe - die auf einem Chip untergebracht sind, reißen gleichzeitig an je zwei Molekülen, bis diese sich trennen. Die erforderliche Kraft ist dabei charakteristisch für bestimmte Moleküle und erlaubt eindeutige Rückschlüsse auf die untersuchten Proteine (C-FIT™ - Congruent Force Intermolecular Test).

¹⁷ Institut für Lebensmittel, Arzneimittel und Tierseuchen, Berlin

Der so genannter BioSniffer¹⁹[85] wendet sich direkt an Einsatzkräfte des zivilen und militärischen Bereichs; innerhalb einer Minute soll man lt. Hersteller einen Hinweis auf eine biologische Kontamination erhalten. Der Test eignet sich z. B. für die Untersuchung von Postgut, Münzen und Banknoten, Pulver-Proben und pulverförmig kontaminierten Waren in Kaufhäusern. Mittels einer Reagenzlösung werden durch Reaktion mit den biologischen Kontaminanten Lichtquanten ausgesendet, welche proportional der Menge sind (Prinzip Bio-Lumineszenz). Anhand des Vergleiches mit einem Schwellenwert kann entweder Entwarnung gegeben werden, zur Vorsicht gemahnt bzw. Alarm ausgelöst werden.

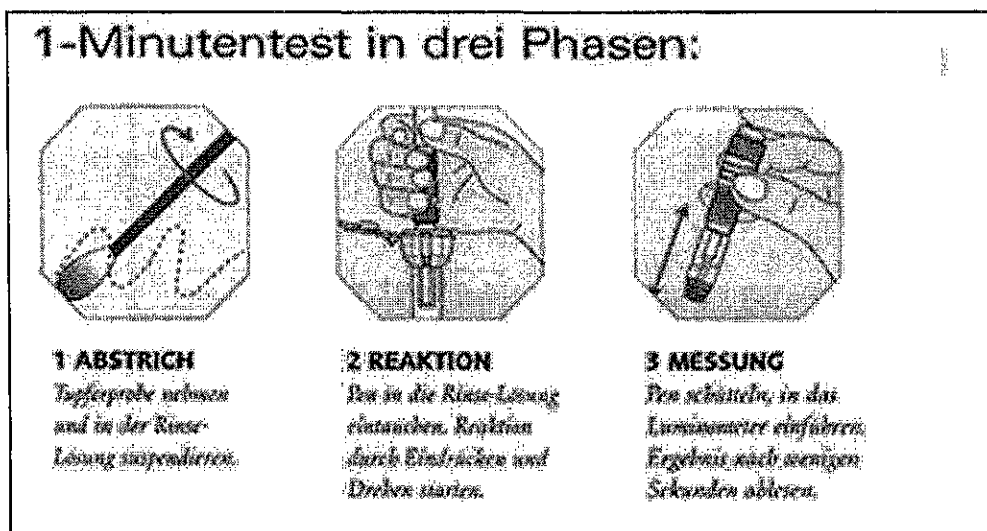


Abb. 26: Durchführung der Messung mittels BioSniffer [85]

Führend auf dem Gebiet der Entwicklung von Geräten und Schnelltests zum Nachweis von ABC-Gefahren sind die USA, vor allem auch im Rahmen der Waffen-Inspektion im Irak und anderen Staaten. Von dieser Forschung wird mittelfristig auch der Zivil- und Katastrophenschutz vieler Länder profitieren. Im Feld werden vor allem Bio-Sensoren, die PCR-Methode (= Polymerase-Ketten-Reaktion), Micro-Arrays und die Flow-Cytometrie eingesetzt, Ergebnisse erhält man in der Regel nach 30 Minuten.

Eine Technik, die alle chemischen Gase und biologischen Krankheitserreger aufspüren soll, hat das Center of Emergency Response Technology in Atlanta entwickelt. Das Gerät ist mit

¹⁸ nanotype GmbH, Gräfelfink

¹⁹ Hersteller: BvB-Consult GmbH, Stuttgart

chemischen und optischen Sensoren beschichtet und reagiert auf biologische und chemische Gifte sowie auf gefährliche Bakterien und Viren. Es zeichnet sich außerdem durch den Vorteil aus, dass durch eine spezielle Konstruktion die Anzahl der Fehlalarme erheblich reduziert werden konnten.

Ein anderes, von der US-Regierung mit fünf Millionen Dollar finanziertes Projekt ist das tragbare DNA-Testsystem für Bio-Gefahrenstoffe der Firma Cepheid Inc. im kalifornischen Sunnyvale. Es soll Krankheitserreger wie Milzbrandbakterien, Pockenviren oder Ebola anhand ihrer genetischen Information künftig minutenschnell diagnostizieren [86].

Im Irak standen den Inspektoren der R.A.P.I.D.(Ruggedized Advanced Identification Device)-Scanner von Idaho Technology, in Kombination mit dem BioThreat Screening Kit zur Verfügung, der mit Hilfe einer Polymerase-Ketten-Reaktion binnen 20 Minuten 9 verschiedene biologische Waffensysteme (darunter Milzbranderreger, aber auch chemische Kampfstoffe wie Sarin und Senfgas) detektiert [87, 88]. Ebenfalls nach dem Prinzip der PCR arbeitet das APSIS-System von Bruker Daltonics [89]. Es können gefährliche Pathogene wie Bakterien, Sporen und Viren sowie BWA²⁰ identifiziert werden. Die Entwicklung geht zu immer kleineren leistungsfähigen Vor-Ort-Geräten, z. B. HANAA (Handheld Advanced Nucleic Acid Analyzer) [90, 91].

Das Guardian Reader System and Tetracore's BioThreat Alert Tests werden speziell für den Ersteinsatz vor Ort entwickelt. Das Spektrum an Tests hierfür erweitert sich ständig (Anthrax, Plague, Ricin, Botulinum Toxin usw.) [92, 93, 94].

2.6.4 Bewertung

Es ist festzustellen, dass der Informationsgehalt der Messung um so niedriger ist, je kürzer die Messzeit. Einfache Instrumentarien, die nur als Trigger dienen, können u. U. auch zu einer unkorrekten Beurteilung der Lage führen: So können z. B. Geräte, die nur entscheiden, liegt biologisches Material vor oder nicht, auch im Frühjahr oder Sommer bei Pollenflug Alarm geben. Klassifizierende Systeme unterteilen meist nach Bakterien, Sporen und Proteinen in der Luft und sind somit schon aussagekräftiger. Dieses ist für eine Vorwarnung sowie zum

²⁰ Biological Warfare Agents

Herstellen gewisser Schutzzustände durchaus ausreichend. Weiterführende Laboruntersuchungen sind hier auf jedem Fall erforderlich. Die höchste Stufe stellen die identifizierenden Gerätesysteme dar. Das Problem ist hierbei, dass solche Geräte auf eine Anzahl (meist 8-10) Agenzien beschränkt sind bzw. noch keine Nachweise bestimmter BWA bekannt sind [83].

„Die Zukunft der schnellen und mobilen B-Detektion liegt mit Sicherheit bei Methoden der DNA-Extraktion, Aufreinigung, Amplifizierung durch PCR und vollautomatischen Messung. Es gibt bereits Lösungen mit Industriestandard, die allerdings nur stationär betrieben werden können. Die weltweit führende Technologie ist hier die MALDI-Flugzeit-Massenspektrometrie, die mehr und mehr bei der Höchstdurchsatz-Genom-Analyse Verwendung findet. An Härtung und Feldtauglichkeit wird gearbeitet, ernst zu nehmende Lösungen werden aber noch einige Jahre auf sich warten lassen.“ [83]

Bei allen vorgestellten Systemen, auch „einfachen“ Nachweisreaktionen, ist umfangreiches chemisches und biologisches Wissen erforderlich. Es muss eine regelmäßige Überprüfung der Handhabung erfolgen, was dadurch erschwert wird, dass dabei nicht mit realen Krankheitserregern/Bio-Waffen gearbeitet werden darf. Entsprechende Simulationsmittel müssen entwickelt werden. Einen hohen Stellenwert besitzt die exakte Interpretation der Messergebnisse, weil Fehlinterpretationen und –entscheidungen zu weitreichenden Konsequenzen führen können. Weiterhin erfordern die meisten Gerätesysteme ein Trägerfahrzeug. Anschaffungspreise sind meist sehr hoch, auch der Bedarf an Verbrauchsmaterial ist nicht zu unterschätzen.

Aufgrund o. g. Ausführungen sind auch die in Deutschland vorliegenden Bio-Schnelltestmethoden nicht für den „normalen“ Feuerwehreinsatz zu empfehlen. Auf jeden Fall sollten sich neben den ABC-Abwehrbataillonen der Bundeswehr entsprechende Task Forces mit Bio-Schnelltest-Systemen ausstatten. Ein Einsatz im Konzept der ABC-ErkKW wäre überlegenswert.

2.7 Auswahl gerätetechnischer Systeme zur Vor-Ort-Analytik

In vielen Veröffentlichungen und in Angaben von Herstellern werden auch komplexe gerätetechnische Systeme aufgrund ihrer Mobilität und der schnellen Verfügbarkeit von Messergebnissen im erweiterten Sinne als Schnelltestmethoden bezeichnet. Neben einem steigendem Einsatz von PID/FID, elektrochemischen Zellen und Halbleitersensoren verläuft die gegenwärtige Entwicklung der C-Detektion vor allem in die folgenden Richtungen.

2.7.1 Gefahrstoff-Detektoren-Array

Aufgabe des Gefahrstoff-Detektoren-Array (GDA) ist, möglichst viele Gefahrstoffe in der Luft kontinuierlich zu erfassen (vor allem Stoffe mit Einsatztoleranzwert, chemische Kampfstoffe). Da dieses nicht mit einem einzelnen Gerät machbar ist, wurde ein Gerätesystem aus verschiedenen detektierenden Bausteinen (unterschiedliche Messprinzipien) entwickelt. Es dient zum einen dem Monitoring (kontinuierliche Messung der Umgebungsluft), zum anderen dem manuellen Aufspüren von Quellen und Leckagen. Bei Überschreitung eines Schwellenwertes wird automatisch ein Warnsignal ausgelöst. Das in [95, 96] vorgestellte GDA besteht aus einem Ionenmobilitätsspektrometer, einem Photoionisationsdetektor, einer elektrochemischen Zelle (Phosgen-Zelle) sowie zwei Halbleitersensoren. Ein vor kurzem durchgeführter Praxistest zur Erprobung im Feuerwehreinsatz brachte wertvolle Hinweise. Optimierungen und Konzepte für einen möglichen künftigen Einsatz in den ABC-ErkKW sowie Analytischen Task Forces (Task Forces C) müssen folgen.

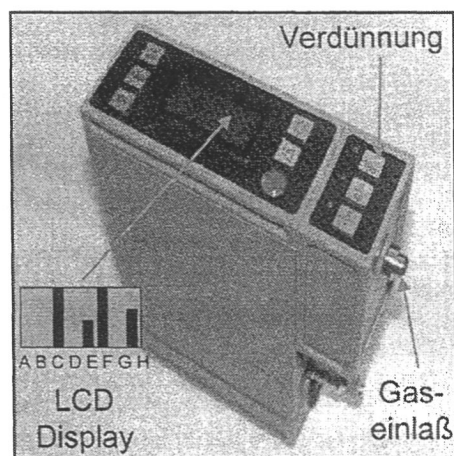


Abb. 27: Gefahrstoff-Detektoren-Array [98]

Eine Weiterentwicklung des GDA ist der ebenfalls im Rahmen eines Forschungsvorhabens entstandene Kontaminationsmonitor. Mit diesem Gerät, das es bislang allerdings nur als Prototyp gibt, soll es zukünftig möglich sein, eine schnelle und sichere Aussage über das Vorhandensein von chemischen Kontaminationen auf Oberflächen zu erhalten [97].

2.7.2 Gaschromatograph-Massenspektrometer

Das Prinzip der Detektion von chemischen Substanzen mittels Massenspektrometrie besteht darin, die molekularen Massen der betroffenen Substanzen oder deren Bruchstücke zu bestimmen und mit theoretischen Massenspektren aus einer Bibliotheksdatenbank zu vergleichen. Zur Trennung von Substanzgemischen ist dem Massenspektrometer (MS) ein Gaschromatograph (GC) vorgeschaltet. Das bekannteste feldtaugliche GC-MS ist das Mobile Massenspektrometer MM1 des Spürpanzers Fuchs der ABC-Aufklärungskräfte der Bundeswehr. Eine Abwandlung (zivile Version mit umfangreichem Datensatz) findet Verwendung bei einigen Feuerwehren (EM 640: BF Mannheim, Technik- und Umweltwache Hamburg, MM1: BF Frankfurt) und Landesumweltämtern. Das GC-MS EM 640 ist auch das Standard-Massenspektrometer der OPCW²¹-Inspektoren. Neben der Verladung auf Kfz wird es auch auf Schiffen und Hubschraubern mitgeführt. Über ein tauchfähiges GC-MS-Gerätesystem wird in [99, 100] berichtet.

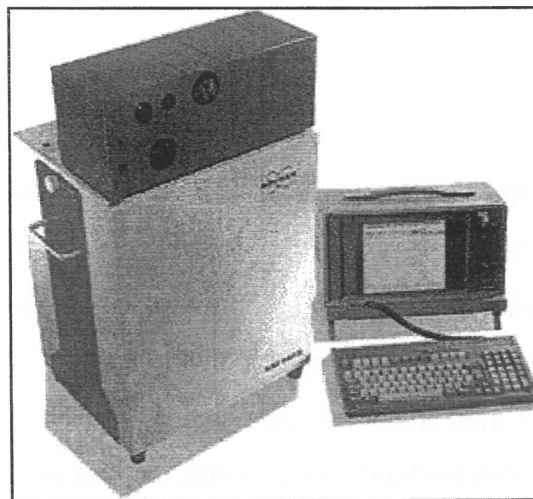


Abb. 28: Gaschromatograph-Massenspektrometer EM 640 [81]

²¹ Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons, Den Haag, NL

Weitere mobile GC-MS sind auf dem Markt. In den USA wird zur chemischen Gefahrstoff- und Kampfstoff-Analytik vor allem das tragbare GC-MS Hapsite [101, 102] eingesetzt. Portable Chemical Monitoring Systems auf Basis GC für Wasser und Luft, z. B. Scentograph CMS100, CMS200, CMS500 werden in [103] vorgestellt.

Ein gegenwärtiger Trend ist, chemische Analysensysteme immer kleiner und handlicher zu gestalten, so dass auch zz. noch große Laborgeräte künftig für den Feldeinsatz tauglich werden. So wird seit kurzem von einer amerikanischen Firma ein Massenspektrometer mit der Größe eines Geldstückes angeboten [104]. In [105] wird von einer Hamburger Firma berichtet, die einen fingernagelgroßen Chip zur Messung der Zusammensetzung von Gasen entwickelt hat. Dieser Miniatur-Gaschromatograph könnte lt. Hersteller aufgrund seiner geringen Kosten (Angabe: < 5000 €) ein breites Anwendungsgebiet finden. „Feuerwehr, Polizei und Betriebssicherheits-Abteilungen warten auf zigarrenkastenkleine Geräte für ein paar hundert Euro, mit denen man flexibel und schnell die Zusammensetzung von Gasen feststellen kann.“ [105]

Weiterführende Informationen zur Entwicklung und zu Einsatzmöglichkeiten von Gaschromatograph-Massenspektrometern zur Gefahrenabwehr findet man unter [106, 107, 108, 109, 110, 111, 112] u. a., über neuste Entwicklungstrends auf dem Gebiet der mobilen GC-MS-Technik wird vor allem in [113] informiert.

2.7.3 FTIR-Spektrometer

Das Messprinzip der Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) beruht darauf, dass jede chemische Substanz ein typisches Emissions- oder Absorptionsspektrum im IR-Bereich des Lichtes aufweist. Diese Spektren können mit Spektren einer Datenbank verglichen werden und geben somit Aussagen über Anwesenheit und Art der entsprechenden chemischen Substanzen. Vorteil ist hierbei, dass eine Probenahme/direkte Analyse Vor-Ort im gefährdeten Bereich nicht durchgeführt werden muss, da „aus der Ferne“ gearbeitet werden kann. Das ist für den Nachweis von Gefahrstoffen natürlich vorteilhaft. In vielen Bereichen wird Fernerkundung mittels FTIR verwendet. Auch zur Aufspürung von Gefahrstoffen und Kampfstoffen wird es international seit Jahren eingesetzt. Das bekannteste Gerät dieser Art ist das M21 Remote Sensing Chemical Agent Alarm (RSCAAL) der US Army. Obwohl dieses

Gerät bereits in den 60er Jahren entwickelt und Ende der 90er vervollkommen wurde, ist es immer noch im Einsatz [83, 114].

Eine Entwicklung in Deutschland für den Zivilschutz stellt das OPAG 22 dar. Hierbei sei vor allem auf das Forschungsprojekt der TUHH zu Entwicklung, Aufbau und Messprinzip, Praxistest sowie einer möglichen Einbindung in Task Forces verwiesen (siehe [83, 115, 116, 117, 118]). Das Messprinzip ist in Abbildung 29 dargestellt.

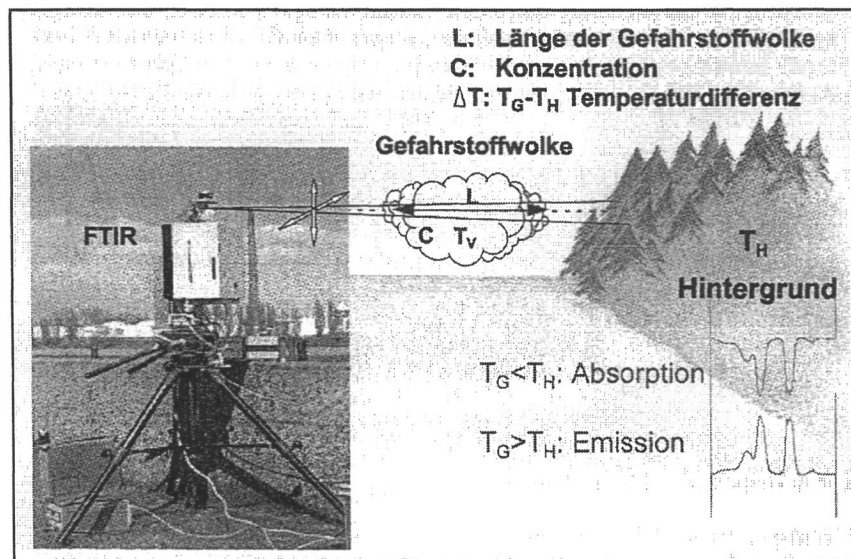


Abb. 29: FTIR-Spektrometer OPAG 22, Aufbau und Messprinzip [98]

Ein analoges System in den USA zur militärischen Abwehr ist der Joint Services Lightweight Standoff Chemical Agent Detector (JSLSCAD) [119]. Zurzeit noch im Praxistest, soll er den o. g. M21 ersetzen. Hersteller weitere Geräte sind Kayser-Threde [120] und Litton [121].

Ein ähnliches Prinzip der „Open-Path-Messung“, welches auch auf der Grundlage der Fouriertransformation beruht, wurde mit dem Polytron ToxLine²² [122] verwirklicht. Da ohne bewegliche Teile auskommend, kann das Gerät unter härteren Bedingungen eingesetzt werden und findet vor allem im industriellen Bereich Verwendung.

²² Hersteller: Dräger GmbH

2.7.4 Ionenmobilitätsspektrometer

Die IMS-Technologie stellt im Bereich der Detektion chemischer Kampfstoffe die Methode der Wahl dar. Die Geräte sind größtenteils tragbar, hinreichend robust und verfügen über eine Alarm-Funktion. Neben den Datensätzen zu Kampfstoffen enthalten einige Geräte auch solche für Industriechemikalien.

Ein etabliertes Gerät auf dem deutschen Markt, das auch zur Ausrüstung der ABC-ErkKW gehört, ist das Kampfstoffalarmgerät RAID²³ [123]. Auch im schwedischen Zivilschutz wird es in größerer Stückzahl eingesetzt. Weitere grundsätzliche Informationen zum IMS siehe [124], Möglichkeiten und Grenzen dieses Gerätes im Feuerwehreinsatz werden in [125] beschrieben.

International breite Verwendung finden die englischen IMS-Gerätesysteme Chemical Agent Monitor (CAM) bzw. Improved Chemical Agent Monitor (ICAM)²⁴ [83, 126].

2.7.5 SAW-Detektoren

Diese relativ junge Technologie findet Anwendung bei der Entwicklung des neuen US Detektors für chemische Kampfstoffe JCAD (Joint Chemical Agent Detector). Das Prinzip beruht darauf, dass eine (Halbleiter-)Oberfläche ihre Resonanzfrequenz je nach Art und Belegungsdichte mit einer Chemikalie verändert. Vor allem an der Verkleinerung solcher Geräte wird gearbeitet, um sie als tragbare Detektoren einsetzen zu können [83, 127]. Ein neues Produkt dieser Art auch für den zivilen Bereich ist das JCAD ChemSentry™ System (vgl. Abbildung 30, [128]).

So genannte OFW (Oberflächenwellen) – Sensoren und entsprechende Sensoren-Arrays werden auch in Deutschland schon in einigen Bereichen eingesetzt (Ermittlung von Geruchsemissionen, Bewertung von Bauteilen, drahtloses Messen des Reifenluftdruckes u. a.). Auch eine Kombination GC-Surface-Acoustic-Wave-Detector (GC-SAW) ist möglich. Ein Hersteller (Electronic Sensor Technology) hat als so genannte „Elektronische Nasen“ den Fast GC Analyzer als tragbares Modell 4100 und als Benchtop Modell 7100 auf den Markt

²³ Hersteller: Bruker Saxonia Analytik GmbH

gebracht. Mit dem GC Analyzer 7100 wurden Explosivstoffe wie TNT, RDX, 2,4-DNT und 2,6-DNT in Böden und Wasser im Pikogramm- Bereich $\mu\text{g}/\text{kg}$ Boden und $\mu\text{g}/\text{l}$ Wasser bestimmt [129].



Abb. 30: Tragbares JCAD ChemSentry™ System [128]

Die Entwicklung dieser Technologie scheint auch für die Bestimmung von Gefahrstoffen im Rahmen der Gefahrenabwehr sehr erfolgversprechend zu sein.

2.7.6 Bewertung

Der Trend auf dem Gebiet der chemischen Analystechnik geht zu immer leistungsfähigeren, feldtauglichen Geräten in Kombination mit einer Miniaturisierung. Geräte, die zz. noch als Großgeräte im Labor stehen, werden schon morgen tragbar sein und der Vor-Ort-Analytik zur Verfügung stehen. Im Prinzip ist man heute in der Lage, fast jeden Gefahrstoff zu detektieren, allerdings nicht mit einem einzigen Messgerät. Um die verschiedensten Substanzklassen und Einzelstoffe nachzuweisen bzw. auszuschließen, muss man sich je nach Einsatzszenario verschiedener Technologien (und damit mehrerer Messgeräte) bedienen. Es gibt in der Literatur viele Zusammenstellungen, wo angegeben ist, mit welchen Geräten und Methoden man welche Gefahrstoffe nachweisen kann [81, 83, 106] u. a.

Erfolg versprechend erscheint die Idee, ein tragbares Kombinationsgerät bestehend aus mehreren Sensoren und Detektoren zu konstruieren, um möglichst viele dieser Substanzen

²⁴ Hersteller: Graseby Dynamics, Watford, UK

nachweisen zu können. Noch bestehende Grenzen, so die unterschiedliche Dynamik der einzelnen Technologien, müssen überwunden werden. In weiteren Praxistests muss weiterhin die Feldtauglichkeit nachgewiesen werden.

Im Moment ist man am ehesten in der Lage, mit einem gemeinsamen Einsatz der Geräte IMS, GC-MS und FTIR-Fernortungssystem die meisten bekannten chemischen Gefahren zu erkennen und zu bewerten. Künftig werden neue Technologien (z. B. SAW) Einzug in die C-Detektion halten.

Die unter Kapitel 2.7 vorgestellten Gerätesysteme lassen sich aufgrund ihrer Anwendung zwar in den Bereich der Vor-Ort-Analytik einordnen, der Begriff „Schnelltestmethode“ ist sicher nicht mehr zu verwenden. Viele dieser Produkte und Verfahren wurden für den militärischen Markt entwickelt, ehe sie auch breitere Verwendung im zivilen Bereich fanden. Die aktuelle Lage, vor allem hinsichtlich einer terroristischen Gefahr und die damit im Zusammenhang stehende in vielen Ländern praktizierte Neuordnung des Bevölkerungsschutzes lässt für diese Entwicklung eine weitere Beschleunigung erwarten.

Dies bedeutet aber auch, dass ein immer breiterer Kreis an Einsatzkräften mit Vor-Ort-Analytik zur Gefahrenabwehr umzugehen hat. So stellt die breitere Verteilung von Spezialnachweistechnik (IMS, evtl. GDA) mit den ABC-ErkKW an die Kräfte von freiwilligen Feuerwehren hohe Anforderungen. Hierzu zählen besonders

- ⇒ Ausbildung (für vorgestellte Geräte sehr umfangreich, chemisch-physikalische Vorkenntnisse unbedingt erforderlich),
- ⇒ Interpretation der Messergebnisse (Beurteilung der Lage anhand der Messergebnisse),
- ⇒ Wartung und Pflege der Geräte (ggf. umfangreiche Kalibrierung erforderlich, siehe Kapitel 3).

Dabei muss betont werden, dass jede noch so ausgefeilte Technologie nicht in der Lage ist, den Menschen zu ersetzen. Erst die Fähig- und Fertigkeiten des Bedieners während der Messung und eine anschließende exakte Interpretation garantieren verlässliche Ergebnisse. Schlussfolgernd hieraus soll analog 2.5.4 und 2.6.4 bemerkt werden, dass die Nutzung hoch entwickelter Vor-Ort-Technik zur C-Detektion den im Feuerwehr- und Katastrophenschutz vorhandenen Spezialisten, vor allen den künftigen Task Forces C, vorbehalten bleiben sollte.

3 KALIBRIERUNG PORTABLER GASMESSSYSTEME IM FEUERWEHREINSATZ

3.1 Einführung

Die Möglichkeiten der Feuerwehren zur Messung von Schadgasbelastungen bei Einsätzen mit gefährlichen Stoffen und Gütern (GSG-Einsätze) sind beschränkt. Zwar hat sich mit Einführung der ABC-ErkKW die Situation leicht entspannt, doch ist man weit davon entfernt, jeden potenziell freisetzbaren Stoff messtechnisch erfassen, identifizieren oder gar quantifizieren zu können.

Für die genauere Bewertung eines Ereignisses sowie zur Ergreifung effizienter Maßnahmen zur Ereignisbewältigung sind gerade quantitative Messdaten unerlässlich. Da die Empfindlichkeit der verschiedenen Messgeräte bzw. Detektoren geräte- sowie stoffspezifisch ist, werden insofern entsprechende Kalibrierdaten benötigt.

Hier stößt man allerdings selbst bei den für den Vor-Ort-Einsatz konzipierten tragbaren Gasdetektoren, wie Photoionisationsdetektoren (PID) und Flammenionisationsdetektoren (FID), rasch an Grenzen. So beschränken sich die herstellerseitig bereitgestellten Kalibrierdaten für diese kontinuierlich messenden Geräte auf etwa 50-100 Stoffe. Vielfach sind die vollen einsatztaktischen Möglichkeiten der Detektoren daher gar nicht nutzbar bzw. beschränkt sich ihr Einsatz auf die Einschätzung der relativen Belastungshöhe verschiedener Bereiche sowie die Lecksuche.

Bei komplexeren spektroskopischen Analysensystemen, wie portablen Infrarotspektrometern (IR/FTIR) sowie Ionenmobilitätsspektrometern (IMS), ist die Situation ähnlich. Für Massenspektrometer (MS) werden darüber hinaus grundsätzlich keine Kalibrierdaten bereitgestellt.

Da herstellerseitig keine Verbesserung der Situation zu erwarten ist und andererseits der quantitative Stoffnachweis für die Ableitung von Einsatzmaßnahmen von herausragender Bedeutung ist, bleibt nur die Kalibrierung der Geräte durch den Anwender. Hierzu bedarf es einfacher, für den Vor-Ort-Einsatz geeigneter und geprüfter Verfahren. Diese zu entwickeln, war daher ein Hauptziel der Arbeit.

Infolge der unterschiedlichen Messbereiche, Nachweisgrenzen sowie stofflichen Zugänglichkeiten der verschiedenen Detektoren, ist ein universelles, für alle Detektoren bzw. Analysensysteme geeignetes Kalibrierverfahren bzw. -gerät nicht realistisch. Insofern beschränkt sich die Arbeit auf die Anforderungen der für GSG-Einsätze besonders wichtigen tragbaren, kontinuierlich messenden Detektoren, wie insbesondere PID und FID, d. h. Detektoren zum Nachweis von Gasen und Dämpfen im unteren ppm-Bereich¹ (vgl. [130, 131, 132]).

Infolge eines ähnlichen Messbereiches und stofflichen Einsatzspektrums sind hierfür geeignete Kalibrierverfahren natürlich auch zur Kalibrierung anderer Detektoren mit entsprechendem Anwendungsbereich, wie beispielsweise der noch wenig verbreiteten Koronaentladungsionisationsdetektoren (CDID, Corona Discharge Ionization Detector, [131]) nutzbar. Für IMS gilt dies allerdings nur sehr bedingt. So sind Messbereich und Nachweisgrenze von IMS stark stoffspezifisch. So liegt die Nachweisgrenze gerade toxischer Industriechemikalien (Toxic Industrial Chemicals, TIC) vielfach im Bereich von $\ll 1$ ppm. Darüber hinaus lassen viele IMS, wie das Raid-1, infolge einer belastungsabhängigen Empfindlichkeit lediglich halbquantitative Aussagen zu (vgl. [130, 133]).

Im Rahmen der Arbeit war zunächst der Stand der Technik zur Kalibriergeräterezeugung aufzubereiten sowie auf der Grundlage eines zu erarbeitenden Anforderungskataloges entsprechende Geräte und Mittel auszuwählen sowie zu beschaffen bzw. bereitzustellen. Zur Abschätzung der Fehlergrenzen der zu entwickelnden Vor-Ort-Kalibrierverfahren war es darüber hinaus erforderlich, im Labor ein möglichst genaues Kalibrierverfahren als Standard- bzw. Referenzverfahren zu etablieren. Im Rahmen der Validierung des Verfahrens bot es sich an, ausgewählte Kalibrierfaktoren der Hersteller zu reproduzieren. Auf Grund ihrer guten Verfügbarkeit und Verbreitung in der Gefahrenabwehr fiel die Wahl hierbei PID. Da sich die erhaltenen Messwerte infolge ihres einheitlichen Fehlers ideal zur Überprüfung der Möglichkeit einer geräte- bzw. herstellerübergreifenden Nutzung von Kalibrierdaten eignen und dies von erheblichem Interesse ist, wurde darüber hinaus eine größere Zahl entsprechender Datensätze erzeugt und diesbezüglich ausgewertet.

¹ ppm – Parts Per Million, Teile einer Million, veraltete Konzentrationsangabe für in der Regel volumenbezogene Konzentrationen, richtiger z. B. ml/m³

3.2 Methoden der Kalibriergaserzeugung

Es gibt eine Fülle von Methoden zur Herstellung von Kalibriergasen. Eine gute Übersicht bieten [134, 135]. Jede dieser Methoden hat ihre spezifischen Möglichkeiten und Grenzen. Ein universelles Kalibrierverfahren gibt es nicht.

Grundlegende Kriterien bei der Verfahrenswahl bilden die Zielkonzentration und die stofflichen Einsatzgrenzen sowie die erforderliche Genauigkeit und die benötigte Menge bzw. der benötigte Volumenstrom. Wichtig sind darüber hinaus Aspekte, wie die Einfach- und Robustheit des Verfahrens sowie der Zeit- und Platzbedarf und natürlich der finanzielle Aufwand. Das die Grenzen der Methoden auch von ihrer verfahrensseitigen Umsetzung abhängen, macht die Auswahl nicht einfacher.

In der Praxis hat sich eine Einteilung der Verfahren nach ihrem zeitlichen Regime bei der Vorauswahl als hilfreich erwiesen. Je nach dem, ob das benötigte Kalibriergas einmalig und insofern in begrenzter Menge oder kontinuierlich erzeugt wird, unterscheidet man dabei in statische und dynamische Verfahren (vgl. [134, 135]).

Zu den *statischen Methoden* zählen insbesondere das (statische) Mischen von *Gasvolumina* (volumetrische Verfahren), die Herstellung von Gasmischungen unter Nutzung des Partialdampfdruckes (manometrische Verfahren) sowie die Dosierung von Beimengungen durch Differenzwägung eines mit Grundgas gefüllten Behälters (gravimetrische Verfahren).

Bei den *dynamischen Methoden* erfolgt die Einbringung einer Zielsubstanz (Beimengung) in ein gasförmiges Medium beispielsweise durch das Mischen von *Gasströmen* sowie die Dosierung von Beimengungen zu einem Grundgasstrom durch Injektion und Verdampfung, Sprayverfahren, Permeation durch Membranen, Gasentwicklung durch chemische Reaktion/Elektrolyse, über den Sättigungsdampfdruck u. a.

Die verschiedenen Methoden und Verfahren unterliegen spezifischen Beschränkungen, die insbesondere bei statischen Verfahren sehr ausgeprägt sind. So ist hier die bereitgestellte Kalibriergasmenge auf den Rahmen des Vorratsgefäßes begrenzt. Zu beachten ist darüber hinaus, dass die Entnahme einer definierten Konzentration bei statischen Verfahren an

Grenzen stößt, da es infolge von Wandeffekten insbesondere bei Dämpfen stets zu einer mehr oder weniger starken allmählichen Abreicherung im Entnahmestrom kommt (vgl. [136]). So ist beispielsweise bei der Entnahme von Prüfgasen aus Druckgefäßen ein minimaler Fülldruck bzw. Verwendungsdruck nicht zu unterschreiten, der stoffspezifisch ist (vgl. [135]). Ähnliche Effekte sind auch bei Verwendung von Gasbeuteln, d. h. einer Entnahme bei Umgebungsdruck beobachtet worden, wobei hier noch Probleme durch Absorption hinzu kommen. Entsprechend wird empfohlen, enthaltene Kalibriergase nie vollständig einzusetzen [137]. Dies stellt insbesondere an die Materialien für gasdichte Beutel erhebliche Anforderungen.

Hinzu kommen bei statischen Verfahren Beeinflussungen infolge einer möglichen Instabilität der Beimengung, so dass die Lagerfähigkeit stark eingeschränkt sein kann. Darüber hinaus erfordern sie z. T. einen erheblichen technischen Aufwand. Dies gilt zumindest für manometrische und gravimetrische Methoden. Im Unterschied dazu zählen volumetrische Methoden, wie die Injektion einer flüssigen oder gasförmigen Beimengung in einen gasdichten Beutel ('Beutelmethode'), zu den einfachsten Kalibrierverfahren.

Die Fehler statischer Verfahren sind darüber hinaus grundsätzlich höher als die dynamischer Verfahren. Entsprechend sind nach [135] mit ihnen in der Regel nur Mischungsverhältnisse bis etwa 10^{-4} (entspricht etwa 100 ppm) sinnvoll bzw. mit hinreichender Genauigkeit erzeugbar.

Eine weitere Beschränkung betrifft den Zeitaufwand zur Herstellung. So ist zur Erreichung einer gleichmäßigen Konzentration eine je nach Art der Beimengung und Zielkonzentration, den vereinigten Mengen bzw. Behältervolumina sowie dem eingesetzten Verfahren mehr oder weniger lange Wartezeit für den Konzentrationsausgleich (Diffusion) erforderlich. Dies gilt selbst bei Nutzung eines Mischers.

Dynamische Verfahren zeigen viele dieser Probleme und Grenzen nicht. So sind auch bei dynamischen Verfahren Gleichgewichtseinstellzeiten zu berücksichtigen. Allerdings betrifft dies nur die Anfahrphase. Sollen in kurzer Abfolge unterschiedliche Kalibriergase hergestellt werden, ist dies jedoch durchaus zu beachten. Andererseits ist der Effekt über die Wahl des Kalibrators erheblich beeinflusst werden.

Dies gilt auch für die benötigte Dauer einer Prüfgasbereitstellung. Da diese direkt von den in der Apparatur bereitstellbaren Vorräten an der Beimengung abhängt, können sich hier in der Praxis je nach Größe des Vorratsreservoirs und in Abhängigkeit vom Grundgasstrom, der Art der Beimengung (Dichte, Molmasse) sowie der Zielkonzentration auch relativ kurze Bereitstellungszeiten ergeben.

Die mit dynamischen Verfahren realisierbaren Mischungsverhältnisse reichen infolge geringerer Verfahrensfehler, je nach technischer Auslegung des Kalibrators, bis etwa 10^{-9} und höher [135]. Insofern verwundert es nicht, dass der technische Aufwand auch bei dynamischen Verfahren je nach Verfahren und Zielkonzentration durchaus erheblich sein kann. Zwar liegt er in der Regel deutlich unter dem gravimetrischer und manometrischer Verfahren, doch auch deutlich über dem volumetrischen Verfahren. Andererseits sind für Spezialanwendungen auch sehr effiziente Lösungen möglich.

Ein solches Beispiel ist die piezokristallgesteuerte Zerstäubung von Tropfen einer Lösung in einen Gasstrom [138]. Einer universellen Nutzung des Prinzips steht entgegen, dass die Abtropfgeschwindigkeit bzw. Tropfengröße, der über eine Kapillare zufließenden Flüssigkeit, von nur eingeschränkt verfügbaren physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit abhängt. Dies wird in der obigen Anwendung durch Verwendung eines Überschusses eines einheitlichen Lösungsmittels ausgeglichen. Das Kalibriergas enthält damit allerdings diese zusätzliche Komponente.

In der Praxis gibt es darüber hinaus Verfahren, die sich dieser starren Einteilung entziehen, beispielsweise, weil sie Aspekte beider Verfahrensprinzipien vereinigen, wie die hier untersuchte diskontinuierliche Injektion der Beimengung in den Füllgasstrom eines Gasbeutels.

3.3 Verfahrenswahl

3.3.1 Allgemeine Anforderungen

Für die Verfahrensauswahl waren die Vor- und Nachteile sowie die Anwendungsgrenzen der potentiell nutzbaren Methoden und Verfahren mit den Anforderungen der Aufgabenstellung an die Vor-Ort-Kalibrierung sowie an das Referenzverfahren abzugleichen.

Aus stofflicher Sicht müssen die zu entwickelnden Verfahren zur Vor-Ort-Kalibrierung insbesondere die Erzeugung von Kalibriergasen von *Flüssigkeiten* ermöglichen, schließlich bilden sie das Gros möglicher Einsätze. Darüber hinaus sind sie auch aus einsatztaktischer Sicht von herausragender Bedeutung. Dies gilt zwar auch bzw. sogar noch stärker für Gase, doch scheitert die Kalibriergasherstellung vor Ort hier bereits an der mangelnden Beprobbarkeit bzw. Verfügbarkeit des Stoffes in reiner Form. Im Übrigen liegen für die wichtigsten Gase herstellerseitig meist Kalibrierfaktoren (sogenannte Responsefaktoren, RF-Werte) vor, da hier auch ein erhöhter Bedarf seitens der Industrie besteht.

Als *Grundgas* kommt natürlich ausschließlich *Luft* in Frage und zwar nicht nur, weil in der Gefahrenabwehr insbesondere Schadgasgehalte in Luft zu detektieren sind. Zu beachten sind auch Abhängigkeiten des Detektionsprinzips. So sind beispielsweise FID nur in Luft arbeitsfähig, da sie diese als Brenngas nutzen. Bei PID setzt die UV-Absorption vieler Gase Anwendungsgrenzen. Die Kalibrierung in anderen Gasen als Luft ist insofern im Einzelfall zwar möglich, jedoch keine Routineanwendung.

Der mit den Vor-Ort-Kalibrierverfahren nutzbare Siede- und Dampfdruckbereich muss aus Gründen einer möglichst großen stofflichen Universalität zumindest die verbreitetsten (organischen) Flüssigkeiten abdecken, was bei einem *Siedebereich bis etwa 150 °C* weitgehend erfüllt ist. Die Begrenzung des Siedebereiches berücksichtigt, dass mit zunehmendem Siedepunkt bzw. sinkendem Dampfdruck die technischen Anforderungen an die Kalibriergaserzeugung steigen bzw. die Zielkonzentration gesenkt werden müsste und andererseits von Stoffen mit niedrigen Dampfdrücken grundsätzlich eine geringere

Gefährdung ausgeht. Insofern enthalten auch die RF-Wert-Listen der Hersteller kaum andere Stoffe.

Der von den Kalibrierverfahren abzudeckende Konzentrationsbereich schließlich ergibt sich aus der Größenordnung der toxikologischen Grenzwerte verbreiteter Industriechemikalien und der Nachweisgrenze der in der Gefahrenabwehr nutzbaren Detektoren. Entsprechende Überlegungen führten bereits herstellerseitig zu einer Nutzung von 100 ppm zur Grundkalibrierung von PID bzw. FID (100 ppm Isobuten bzw. Methan in Luft) sowie für die Erzeugung der bereitgestellten Kalibrierdaten. Insofern war es naheliegend, auch für die Entwicklung eines Vor-Ort-Kalibrierverfahrens sowie des begleitenden Referenzverfahrens *100 ppm als Standardkalibrierkonzentration* zu wählen.

Selbstverständlich sollte mit den Verfahren ein möglichst geringer materieller und zeitlicher Aufwand verbunden sein und zwar bei einer angemessenen Genauigkeit, Robustheit und Einfachheit.

Das als Referenzverfahren zu nutzende Kalibrierverfahren muss sämtliche dieser Anforderungen in gleicher Weise zu erfüllen. Während allerdings der Fehler des Referenzverfahrens 5 % nicht übersteigen sollte, können für ein Verfahren zur Vor-Ort-Analytik in Anlehnung an die TRGS 402 [139] sicher 30 % Fehler akzeptiert werden.

Allerdings handelt es sich bei der Angabe nach TRGS um den Gesamtverfahrensfehler. Von diesem muss grundsätzlich noch der Messunsicherheit des Detektors abgerechnet werden. Da diese von vielen Faktoren abhängig ist, sind exakte Aussagen schwierig. Unter normalen Arbeitsbedingungen wird der Messfehler jedoch selten 5 % übersteigen (vgl. [130, 131]). Dies ist gegenüber den 30 % nach TRGS 402 vernachlässigbar. Im Übrigen hat die TRGS für die Gefahrenabwehr bestenfalls orientierenden Charakter.

Darüber hinaus werden in Anbetracht der raschen örtlichen Konzentrationsänderungen infolge einer schwadenförmigen Ausbreitung der Schadgase sowie zeitlicher sowie maßnahmeabhängiger Quellstärkeschwankungen die Sicherheitsabstände bei GSG-Einsätzen ohnehin großzügig bemessen. Die Akzeptanzgrenze für die Richtigkeit einer Kalibrierung bzw. Konzentrationsmessung im Feuerwehreinsatz kann insofern im Bereich von 50 - 100 %

gezogen werden. Dies gilt um so mehr, als ein derart kalibriertes Messgerät immer noch wesentlich tiefgründigere Aussagen ermöglicht, als ein unkalibrierter Detektor.

3.3.2 Referenzverfahren

Als Referenzverfahren kommen aufgrund der hohen Genauigkeitsanforderungen, des erforderlichen raschen Wechsels der Beimengungssubstanz sowie einer hohen stofflichen Universalität grundsätzlich nur dynamische Verfahren, insbesondere Verfahren mit kontinuierlicher Injektion, in Frage. Die letztere Methode wird daher auch in einschlägigen Richtlinien zur Kalibriergaserzeugung für den Immissionsschutz, wie der VDI-Richtlinie 3490, empfohlen (vgl. [140, 141]).

Im Rahmen der Arbeit konnte hier auf die bereits im Vorfeld beschaffte, nach dem Verfahren der kontinuierlichen Injektion arbeitende Kalibrierstation KS 1095 B der Firma Axel Semrau zurückgegriffen werden (vgl. [142, 143] sowie Abb. 31). Sie erfüllt grundsätzlich alle gestellten Anforderungen. Da das Gerät für den Immissionsschutz konzipiert wurde, ist sogar die Erzeugung von Konzentrationen unter 1 ppm möglich.

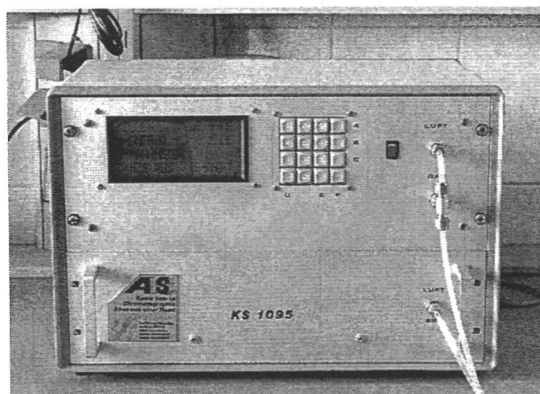


Abb. 31: Kalibrierstation KS 1095 B [142]

Dieser konzeptionelle Hintergrund sorgt allerdings auch für dampfdruckseitige bzw. stoffliche Anwendungsgrenzen (vgl. Versuchsdurchführung im Abschnitt Verfahrensvergleich). Einer Nutzung als Referenzverfahren stand dies jedoch nicht entgegen, da das nutzbare Stoffspektrum zur Erzeugung von 100 ppm-Konzentrationen in der Praxis nur geringfügig eingeschränkt ist. Darüber hinaus bietet der Markt derzeit kein System, das den Anforderungen des Emissionsschutzes bzw. eines Referenzverfahrens zur Vor-Ort-

Kalibrierung von portablen Detektoren für die Gefahrenabwehr besser gerecht werden würde. Dies gilt um so mehr als mit dem Dampfdruck auch die Relevanz entsprechender Verbindungen in der Gefahrenabwehr rasch abnimmt.

Gerätebeschreibung

Entsprechend der spezifischen Auslegung des Gerätes mit einer motorbetriebenen, flüssigkeitsdichten Kolbenbürette der Firma Schott eignet sich die KS 1095 B ausschließlich zur Erzeugung von Kalibriergasen von Flüssigkeiten. Neben reinen Stoffen können grundsätzlich auch Gemische sowie Lösungen dosiert werden.

Die Dosierung der Flüssigkeit erfolgt dabei über eine Kanüle in einen beheizbaren, von Grundgas durchströmten Injektor. Für dessen Heizung bestehen die Optionen 'Ein' und 'Aus', wobei die Heizleistung des Injektors unter Berücksichtigung der Kühlwirkung des Injektorgasstromes sowie der Flüssigkeitsverdampfung Temperaturen von maximal 50 °C erlaubt. Darüber hinaus ist auch der Bürettenkolben und somit die zu dosierende Flüssigkeit temperierbar (Peltier-Element, Temperaturbereich: + 10 bis + 30 °C).

Infolge der Endlichkeit der Dosiergeschwindigkeit des Bürette bzw. des Stellmotors und Getriebes erfolgt die Dosierung nur bedingt kontinuierlich. Entsprechend kommt es im den Injektor durchströmenden Grundgasstrom zu Konzentrationsstößen. Zur Vergleichmäßigung dienen drei in Reihe angeordnete 0,5 l-Ausgleichsgefäße. Nach deren Passieren erfolgt die Endverdünnung auf die Zielkonzentration.

Die Teilung des Grundgasstromes der KS 1095 B in einen kleineren Injektorgasstrom und einen Verdünnungsgasstrom zielt auf eine kompaktere Bauweise des Gerätes. Die Teilflüsse sind mit Massenstromreglern separat einstellbar (MFC, Mass Flow Controller), wobei der Injektorgasstrom auf 0 - 500 sccm² und der Verdünnungsgasstrom auf 0 - 10 slm³ einstellbar ist.

² sccm – Standard-Kubikzentimeter pro Minute - Volumenstrom in cm³/min bezogen auf Standardbedingungen, d. h. 0 °C und 1013,25 hPa

³ slm – Standard-Liter pro Minute - Volumenstrom in l/min bezogen auf 0 °C und 1013,25 hPa

Über die Variation der Injektionsrate sowie der Teilluftströme besteht insofern eine große Flexibilität bei der Herstellung von Gaskonzentrationen. In Abhängigkeit von den Stoffeigenschaften sind so mit der Kalibrierstation Konzentrationen vom ppb⁴ bis in den mittleren ppm-Bereich erzeugbar [142, 143].

3.3.3 Vor-Ort-Kalibrierverfahren

Für die Vor-Ort-Kalibrierung kommen nur einfache, preiswerte sowie schnelle Verfahren in Frage. Insofern fiel die Wahl auf sogenannte Beutelmethode, d. h. Kalibriermethoden unter Nutzung gasdichter Beutel. Sie zählen zu den volumetrischen und insofern statischen Verfahren.

Variante 1: direkte Injektion

In der einfachsten Form wird die Beimengung mit Hilfe einer μl -Spritze direkt in ein definiertes Volumen Luft bzw. Grundgas eingespritzt (vgl. Abb. 32). Nachteilig sind Probleme mit der Gleichgewichtseinstellung sowie Wandeffekte, die sich bei einem Abtropfen von Flüssigkeit auf die Beutelwand verstärken können (vgl. Methodenoptimierung).

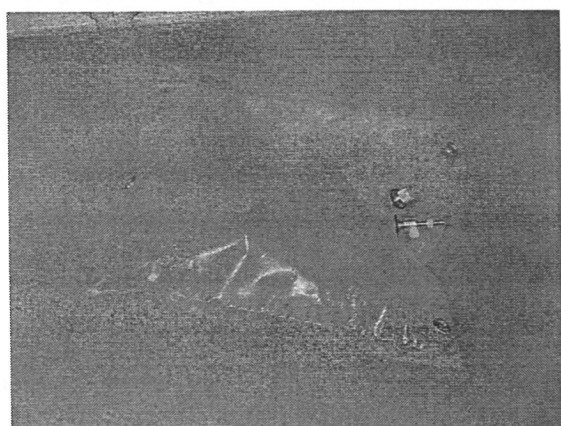


Abb. 32: gasdichter Beutel aus Tedlar^{®5} mit Septum und Ventil der Firma SKC⁶

⁴ ppb – Parts Per Billion, Teile einer Billion (dtsh. Milliarde), veraltete Konzentrationsangabe für in der Regel volumenbezogene Konzentrationen, richtiger z. B. $\mu\text{l}/\text{m}^3$

⁵ Tedlar ist ein eingetragenes Warenzeichen der Firma Du Pont.

⁶ SKC Inc., USA, Bezug über Analyt-MTC GmbH, Müllheim

Variante 2: Injektion in den Grundgasstrom

Variante 2 nutzt die Beutelmethode in Verbindung mit einem Kalibrator. Die Einbringung der Beimengung erfolgt hier durch Injektion der Flüssigkeit in den Füllgasstrom über einen Injektor. Hierdurch fällt die Problematik des Abtropfens. Der Injektor sollte nach Möglichkeit beheizt sein, um Minderbefunde durch eine nicht ausreichend schnelle Verdampfung zu vermeiden. Im Übrigen bietet sich die Abmessung des Grundgasfüllmenge mit dem Kalibrator an.

In dieser erweiterten Auslegungsform trägt das Verfahren entsprechend bereits stark dynamische Züge. Allerdings werden nur begrenzte Gasmengen erzeugt (Beutelfüllung). Darüber hinaus erfolgt die Injektion der Flüssigkeit, um eine vollständige Überführung der Beimengung in den Gasbeutel zu gewährleisten, nicht über den gesamten Füllzeitraum. Insofern handelt es sich zweifelsfrei um ein statisches Verfahren.

Beschafft wurde ein Kalibrator der Serie SYCOS der Firma Ansyco in der Ausführung mit beheiztem Injektor sowie Schwebekörperdurchflussmesser und Zeitschaltuhr zur Volumenmessung (SYCOS K-M, vgl. Abb. 33). Angeboten wird auch die teurere Variante mit Massenstromregler. Beide Flussmessprinzipien sind temperatur- und druckabhängig. Während MFC allerdings auf Normbedingungen (0 °C sowie 1013,25 hPa) kalibriert sind und insofern in jedem Fall entsprechende Korrekturen erforderlich sind (vgl. Abschnitt Druck- und Volumenkorrektur) verfügt der Schwebekörperdurchflussmesser des SYCOS K-M über eine temperaturabhängige Eichkurve für Luft, so dass über die Wahl der Füllzeit eine einfache Möglichkeit zum Ausgleich besteht. Wird bei konstanten Umgebungsbedingungen gearbeitet, wie im Rahmen der Versuche, erübrigt sich dieser sogar ganz.

Der SYCOS K-M ermöglicht eine Luftversorgung durch Anschluss einer Druckgasflasche (Feindruckminderer) sowie alternativ aus der Umgebung. In letzterem Fall besteht die Möglichkeit der Vorschaltung einer Trockenpatrone (Silicagel, Blaugel) und Filterung zur Gewährleistung einheitlicher Arbeitsbedingungen. Natürlich besteht auch die Möglichkeit zur Verwendung eines Aktivkohlefilters, um eine Kalibrierung in belasteter Umgebung durchführen zu können. Die Trocknung ist hingegen verzichtbar, da der Detektor ja auch an luftfeuchter Umgebung eingesetzt wird.

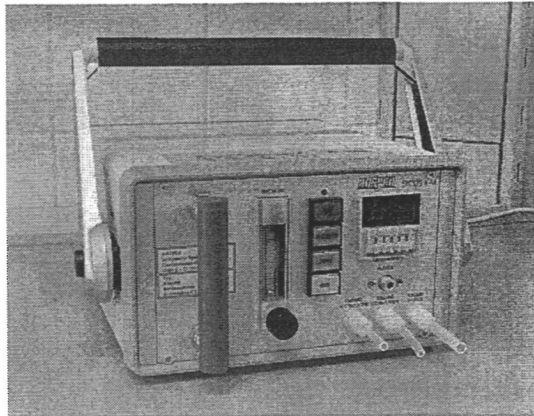


Abb. 33: Kalibrator SYCOS K-M [144]

Gasdichte Beutel

Hochwertige Gasbeutel, wie die der Fa. SKC, sind grundsätzlich mehrfach verwendbar. Vor einer Wiederverwendung müssen sie allerdings gespült werden. Zweckmäßig sind daher Beutel mit separatem Ausgangsventil. Bei den SKC-Beuteln kann hierzu die abschraubbare Septenverschraubung genutzt werden. Eine Spülung ist natürlich auch über das Ein-/Ausgangsventil möglich, allerdings nur statisch.

Einfachere Gasbeutel, wie die im Rahmen der Versuche ebenfalls verwendeten Tedlar-Bags der Firma Supelco (Abb. 34), sind mechanisch wesentlich instabiler. So löste sich bei Wiederverwendung teilweise das Ventil. Darüber hinaus ist das Septum nicht austauschbar. Sie empfehlen sich daher nur für den Einmalgebrauch. Im Übrigen sind sie bei Befüllung mit dem Nennvolumen im Unterschied zu den SKC-Beuteln prall gefüllt, was bei Verfahrensvariante 1 von Nachteil ist (vgl. Methodenoptimierung).



Abb. 34: Tedlarbeutel der Firma Supelco⁷

⁷ Supelco, seit 2000 Geschäftsbereich der Firma Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen

Als Material für die Gasbeutel empfiehlt sich insbesondere Tedlar®, ein veredeltes Polyvinylidenfluorid (PVF). Es zeichnet sich durch eine sehr geringe Gas- bzw. Dampfdurchlässigkeit (Permeabilität), eine geringe Löslichkeit für die zu kalibrierenden Stoffe sowie hohe Oberflächengüte aus, was zur Minimierung von Wandeffekten wichtig ist.

Da entsprechende Gasbeutel auch in Analysenvorschriften des amerikanischen National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) und sowie der Occupational and Health Administration (OSHA) zur Schadstoffsammlung empfohlen werden (vgl. [145]), steht einer Nutzung zur Herstellung von Kalibriergasen grundsätzlich nichts im Wege. Allerdings werden die Gasbeutel dort im Rahmen von Analysenvorschriften für ausgewählte Stoffe empfohlen, für die die Zulässigkeit des Verfahrens detailliert geprüft wurde. Da stoffspezifische Unterschiede hinsichtlich Absorption und Adsorption sowie feuchtigkeitsvermittelten Wandeffekten zu erwarten sind, sollten die erzeugten Kalibriergase daher zumindest zügig verbraucht werden, auch wenn Analysenvorschriften von NIOSH und OSHA für ausgewählte Stoffe einen Einsatz entsprechender Beutel zur mehrstündigen Probensammlung beinhalten.

Weitere Verfahren

Neben den Beutelmethode bieten sich grundsätzlich noch weitere volumetrische Verfahren zur einfachen Herstellung von Kalibriergasen an. Zu nennen sind beispielsweise Kolbenprobersysteme. Diese sind allerdings schlecht handhabbar bzw. ungenau. Die Verwendung starrer Behältnisse scheidet ebenfalls aus, da sie keine Gasentnahme ohne parallelen Luftzutritt und somit Verdünnung ermöglichen. Ein entsprechender Kalibrator der Firma Dräger ist daher auch nur zur Kalibrierung von Sensoren mit Diffusionsmesskopf vorgesehen [146].

In die Tests wurden insofern ausschließlich die oben beschriebenen Beutelmethode einbezogen. Da die Genauigkeit sowie die erforderliche Wartezeit zur Vergleichmäßigung der Konzentration bzw. Gleichgewichtseinstellung nicht abzusehen waren und andererseits die materiellen und personellen Möglichkeiten der Wehren sowie das risikobestimmte Erfordernis zur Vorhaltung von Kalibriermitteln sehr unterschiedlich sind, wurden beide Grundvarianten untersucht.

3.4 Versuchsdurchführung

3.4.1 Detektorwahl

Für die Verfahrensentwicklung war es grundsätzlich unerheblich mit welchem Detektor bzw. Gerät gearbeitet wurde. Da die Untersuchungen auf eine Erweiterung der quantitativen Messmöglichkeiten tragbarer Gasdetektoren für den unteren ppm-Bereich, wie PID und FID, zielten, war es naheliegend, einen dieser Detektoren einzusetzen. Dabei fiel die Wahl auf den im Hause verfügbaren PID MiniRAE plus der Firma RAE Systems Inc. (vgl. Abb. 35), ein handlicher Detektor hoher Signalstabilität.

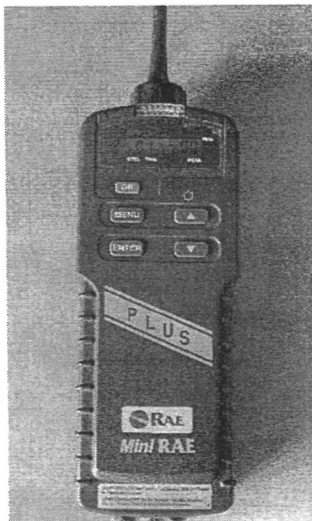


Abb. 35: PID MiniRAE plus

3.4.2 Kalibrierung und Responsefaktoren

Die Empfindlichkeit von Detektoren bzw. Sensoren zum Nachweis chemischer Stoffe ist unabhängig vom Detektionsprinzip grundsätzlich stoffspezifisch. Entsprechend werden bei Auftragung der Detektorsignale gegen die aufgegebenen Gaskonzentrationen Kurven unterschiedlichen Anstieges erhalten (vgl. Abb. 36). Insofern ist ein quantitativer Stoffnachweis an das Vorliegen des jeweiligen Kalibrierdatensatzes gebunden.

Da die Sensoren in der Regel auch einer alterungsbedingten Drift unterliegen und Verschmutzungen u. a. die Signalhöhe beeinflussen können, macht sich darüber hinaus eine häufigere Rekalibrierung der Detektoren erforderlich (vgl. 1, 10, 18]). Um nicht jedes Mal jeden einzelnen Stoff neu kalibrieren zu müssen, ist es sinnvoll mit Kalibrierfaktoren zu arbeiten, die die Empfindlichkeit relativ zu einer Bezugssubstanz angeben. So braucht für die

Rekalibrierung des Detektors nur das Gasgemisch dieser Bezugssubstanz vorgehalten zu werden. Zur Konzentrationsmessung eines anderen Stoffes genügt es die Empfindlichkeit des zu messenden Stoffes durch Wahl des entsprechenden Faktors aus der Stoffbibliothek einzustellen.

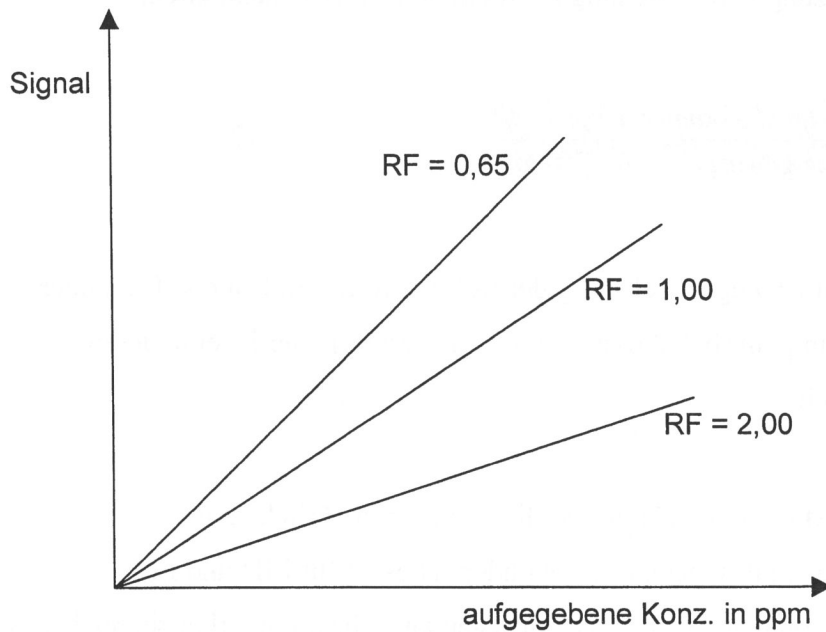


Abb. 36: Konzentrations-Response-Diagramm



Abb. 37: MSAAuer GasCorder PID und PID MiniRAE plus mit Kalibrierset

Der die relative Empfindlichkeit eines Stoffes zu einer Bezugssubstanz ausdrückende Faktor wird als Responsefaktor (RF), vereinzelt auch Korrektur- oder Ansprechfaktor, bezeichnet. Er ist, wie Gleichung 1 zeigt, als Quotient aus der Empfindlichkeit E der Bezugssubstanz zur Empfindlichkeit der Messkomponente bzw. als Verhältnis aus den Geräteanzeigen bei Aufgabe gleicher Gaskonzentrationen definiert:

$$RF = \frac{E(\text{Kalibrierkomponente})}{E(\text{Messkomponente})} \quad (1).$$

RF-Werte von Stoffen sind durch Vermessung eines Kalibriergasgemisches bei eingestellter Grundkalibrierung unter Nutzung von Gleichung 2 auf einfache Weise zugänglich:

$$RF_i = \frac{\text{Konzentration der Messkomponente } c_i}{\text{Anzeigewert } A_i} \quad (2).$$

Die Berechnung ist sowohl unter Zugrundelegung der Rohmesswerte in Counts (Cts.) oder Skalenteilen (Skt.), als auch in ppm (bei aktiver Grundkalibrierung) oder jeder anderen Konzentrationseinheit möglich.

Die Ermittlung von Responsefaktoren nach dieser Gleichung ist natürlich an eine Kalibrierung im linearen Bereich des Detektors gebunden. Dies ist für PID und FID zumindest bis zu einigen 100 ppm gegeben. Das Vorliegen eines linearen Arbeitsbereiches ist darüber hinaus für die bei tragbaren Detektoren meist genutzte Zweipunktkalibrierung erforderlich. Hierbei wird die Anzeige bei der Vermessung von Nullluft (Zerogas) Null und bei Aufgabe des Kalibriergases (Spangas) auf dessen Konzentration gesetzt, d. h. Nullpunkt und Empfindlichkeit eingestellt (vgl. [130, 131]).

Der RF-Wert der Bezugssubstanz beträgt definitionsgemäß 1,0. Werte < 1,0 entsprechen einer höheren Empfindlichkeit des Detektors für den jeweiligen Stoff (im Verhältnis zur Grundkalibriersubstanz). Stoffe mit Werten > 1,0 werden hingegen unempfindlicher nachgewiesen, was sich vielfach auch in einer höheren Nachweisgrenze dokumentiert.

Die tatsächliche Konzentration c des gemessenen Stoffes erhält man durch Multiplikation des Anzeigewertes des Detektors A mit dem stoffspezifischen Responsefaktor RF :

$$c_i = RF_i \cdot A_i \quad (3).$$

Dies erledigt für die Bibliotheksstoffe bei Wahl des jeweiligen Kalibrierdatensatzes die Gerätesoftware, d. h. zur quantitativen Messung reicht es aus, den jeweiligen

Kalibrierdatensatz zu aktivieren und der Detektor rechnet den bezüglich der Grundkalibrierung erhaltenen internen Messwert automatisch in die Konzentration des eingestellten Stoffes um. Es ist natürlich auch möglich den Detektor mit eingestellter Grundkalibrierung zu nutzen und die Umrechnung im Kopf durchzuführen. Dabei ist jedoch die veränderte Nachweisgrenze zu beachten (vgl. [130, 131, 132]).

Für die Grundkalibrierung von PID werden in der Regel 100 ppm Isobuten in Luft genutzt, bei FID 100 ppm Methan in Luft. Beides sind Stoffe, für die die Detektoren eine mittlere Empfindlichkeit besitzen. Dies ist für die Anzeigegenauigkeit wichtig, da sich Fehler der Grundlinie mit dem RF-Wert als Faktor erhöhen und so auch die Nachweisgrenze beeinträchtigen. Quantitative Messungen im Spurenbereich machen daher auch nur bis zu RF-Werten von etwa 3 bis maximal 5 Sinn (vgl. 1, 10, 18]). Weitere Vorzüge der gewählten Kalibriersubstanzen sind ihre Ungiftigkeit sowie relativ hohe Lagerstabilität.

3.4.3 Druck- und Temperaturkorrektur

Da PID und FID absolute Konzentrationen messen, d. h. ihr Response unmittelbar an die Zahl der Teilchen pro Raumeinheit und somit letztlich an die Dichte der Probenluft gebunden ist, besteht ein direkter Einfluss von Druck und Temperatur auf die Signalhöhe bzw. angezeigte Konzentration.

Bei wärmerer Umgebung erhält man daher ein niedrigeres Signal. Erwärmt man jedoch ein definiertes Gasvolumen unter Konstanthaltung des Druckes (oder vermindert den Umgebungsdruck bei gleicher Temperatur), so dehnt es sich aus und die Gasdichte sowie die Teilchenzahl pro Volumenelement sinken. In gleicher Weise wirkt ein sinkender Umgebungsdruck. Insofern sinkt trotz gleichen Fördervolumenstromes (und auch gleicher Schadgaskonzentration in ppm) bei wärmerer Luft oder/und Tiefdruckwetterlage das erhaltene Detektorsignal.

Der Einfluss unterschiedlicher Drucke und Temperaturen ist auf einfache Weise abschätz- und so auch korrigierbar. Die Grundlage bilden die allgemeinen Gasgesetze, die den Zusammenhang zwischen Druck, Temperatur und Volumen beschreiben, im Einzelnen dem Gesetz von Boyle:

$$p \cdot V = \text{const.} \quad \text{bzw.} \quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2} \quad (\text{bei konstantem } n, T) \quad (4)$$

sowie von Charles bzw. Gay-Lussac:

$$\frac{V}{T} = \text{const.} \quad \text{bzw.} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (\text{bei konstantem } n, p) \quad (5).$$

Beispiel für die druckbezogene Volumen- bzw. Konzentrationskorrektur:

p_1 = Normdruck = 1013 hPa

V_1 = 1 l (Bezugsvolumen)

p_2 = gemessener Luftdruck = 1003 hPa

V_2 = gesuchtes Volumen, bei $p = 1003$ hPa

$$V_2 = \frac{p_1 \cdot V_1}{p_2} = \frac{1013 \text{ hPa} \cdot 1 \text{ l}}{1003 \text{ hPa}} = 1,001 \text{ l}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = 1,001 = F_p$$

Beispiel für die temperaturbezogene Volumen- bzw. Konzentrationskorrektur:

T_1 = Normtemperatur = 293,15 K

V_1 = 1 l (Bezugsvolumen)

T_2 = gemessene Gastemperatur = 283,15 K

V_2 = gesuchtes Volumen bei $T = 283,15$ K

$$V_2 = \frac{V_1 \cdot T_2}{T_1} = \frac{1 \text{ l} \cdot 283,15 \text{ K}}{293,15 \text{ K}} = 0,966 \text{ l}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = 0,966 = F_T$$

Der Temperatureinfluss beträgt demnach gut 3 % des Messwertes pro 10 K Abweichung zwischen Kalibrier- und Messtemperatur, während der Messfehler infolge eines veränderten Umgebungsdruckes lediglich etwa 1 % des Anzeigewertes pro 10 hPa Druckabweichung ausmacht. Der Anwender muss darüber hinaus im Einzelfall ggf. auch die Höhenabhängigkeit des Umgebungsdruckes berücksichtigen (je 80 m Höhenunterschied ca. 10 hPa Druckdifferenz).

Beide Effekte sind grundsätzlich sowohl rechnerisch als auch durch eine Rekalibrierung vor der Messung ausgleichbar. In der Einsatzpraxis ist allerdings die Rekalibrierung unter Einsatzbedingungen der rechnerischen Korrektur vorzuziehen. Sie ist nicht nur einfacher, sondern gerade unter Einsatzbedingungen auch wesentlich genauer (vgl. [130, 131, 132]).

In besonderem Maße gilt dies für die Temperaturkorrektur. So macht es keinen Sinn die Umgebungstemperatur zu verwenden, da es im Detektor zu einer Temperierung der Probenluft kommt. Andererseits ist die Temperatur in der Messkammer des Detektors, dem Anwender nicht zugänglich, so dass eine Rekalibrierung unter Umgebungsbedingungen fast unvermeidbar ist.

Infolge des damit verbundenen Aufwandes (vgl. Abschnitt 4, Arbeit mit vielen Detektoren), der tageszeitlichen Schwankungen des Druckes sowie aus Kostengründen (Kalibriergasverbrauch) wurde im Rahmen der Tests allerdings der alternative Weg einer Korrektur der Messwerte auf einheitliche Bedingungen beschritten. Infolge der Arbeit im Labor wurden dabei eine Bezugstemperatur von 20 °C und ein Bezugsdruck von 1013,25 hPa (Standarddruck) gewählt.

Der hierdurch zu erwartende Fehler ist gering. So herrschten im Labor sehr gleichmäßige Umgebungsbedingungen. Die gemessenen Gaseingangstemperaturen schwankten maximal um 1 K um den Sollwert von 20 °C. Darüber hinaus erfolgten die Kalibrierungen und Messungen ausschließlich mit warm gelaufenen Detektoren. Insofern konnte auf eine Temperaturkorrektur verzichtet werden.

Notwendig war jedoch der Ausgleich der Druckdifferenz zwischen Mess- und Kalibrierzeitpunkt. Hierzu wurde täglich bzw. bei sich ändernder Wetterlage auch häufiger der Umgebungsdruck im Labor gemessen.

Die Umsetzung der Druckkorrektur erfolgte aus Praktikabilitätsgründen indem sowohl die Druckbedingungen bei der Grundkalibrierung als auch bei der Vermessung der Kalibrierkonzentrationen auf die als Standard vereinbarten 1013,25 hPa rückgeführt wurden. Dazu wurde ein Gesamtkorrekturfaktor für die Messwerte gebildet. Tabelle 5 zeigt einen Ausschnitt der Korrekturtabelle.

Tabelle 5: Druckkorrektur der Detektoranzeige

Ifd. Nr.	Korrektur der Kalibrierung		Korrektur der Messbedingungen		Gesamtkorrektur
	Umgebungsdruck in hPa	Korrekturfaktor $F_{D/Kal}$	Umgebungsdruck in hPa	Korrekturfaktor $F_{D/Mess}$	Korrekturfaktor $F_{D/ges}$
1	999,2	1,01381	998,00	1,0150	1,02905
2	1012,0	1,00099	1012,00	1,0010	1,00198
3	1009,0	1,00396	1002,00	1,0110	1,01499
4	1009,0	1,00396	1000,00	1,0130	1,01702
5	1009,0	1,00396	997,00	1,0160	1,02008
6	986,0	1,02738	973,00	1,0411	1,06962
7	986,0	1,02738	1049,00	0,9657	0,99213

3.4.4 Vor-Ort-Kalibrierverfahren

3.4.4.1 Berechnung des Injektionsvolumens

Die für die Vor-Ort-Kalibrierung ausgewählten volumetrischen Verfahrensvarianten unter Nutzung von Gasbeuteln zeigen trotz ihrer Unterschiede grundlegende Gemeinsamkeiten. So werden, um eine definierte Konzentration eines Stoffes erzeugen zu können, bei beiden Verfahrensvarianten grundsätzlich lediglich das Behältervolumen (hier Füllvolumen des Gasbeutels) und die erforderliche Menge (Masse, Volumen) an Beimengung benötigt. Letzteres ist von den Stoffeigenschaften abhängig und muss insofern unter Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Beimengungssubstanz und den Randbedingungen berechnet werden.

Die Ermittlung des Injektionsvolumens basiert auf einem einfachen Ansatz zur Berechnung der volumenbezogenen Konzentration (Gleichung 6), wobei bei niedrigen Beimischungskonzentrationen vereinfachend für das Gemischvolumens das Füllvolumen an Luft eingesetzt werden kann. Zur Herstellung volumenbezogener Kalibrierkonzentrationen aus Gasen ist diese Gleichung bereits ausreichend.

$$c_i = \frac{V_{gasf_i}}{V_{Gemisch}} \approx \frac{V_{gasf_i}}{V_{Luft}} \quad (6).$$

Sollen Kalibriergase von Flüssigkeiten erzeugt werden, ist allerdings die Kenntnis des zu injizierenden Flüssigkeitsvolumens erforderlich. Zur Ableitung der benötigten Formel führt man zweckmäßiger Weise die ideale Gasgleichung in der Form

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} \quad (7)$$

für das Volumen der Beimischungssubstanz ein, ersetzt die Stoffmenge durch

$$n = \frac{m}{M} \quad (8)$$

und die Masse der Kalibrierkomponente durch das Volumen und die Dichte der Flüssigkeit

$$m = V \cdot D \quad (9).$$

Dabei ergibt sich:

$$c_i = \frac{V_{gasf_i}}{V_{Luft}} = \frac{V_{fl_i} \cdot D_{fl_i}}{M_i \cdot V_{Luft}} \cdot \frac{R \cdot T}{p} \quad (10).$$

Ersetzt man zusätzlich den Term $\frac{R \cdot T}{p}$ aus der idealen Gasgleichung durch das Molvolumen

idealer Gase:

$$V_M = \frac{V}{n} = \frac{R \cdot T}{p} \quad (11)$$

erhält man die leichter handhabbare Form:

$$c_i = \frac{V_{\text{gasf } i}}{V_{\text{Luft}}} = \frac{V_{f_i} \cdot D_{f_i} \cdot V_M}{M_i \cdot V_{\text{Luft}}} \quad (12).$$

Durch Einsetzung der Konstanten (Molvolumen: bei 0 °C etwa 22,4 l/mol und bei 20 °C 24,1 l/mol) und der Umgebungsbedingungen (z. B. 20 °C bzw. 293,15 K sowie p = 1013 hPa) in Gleichung 12 sowie Umrechnung auf vereinbarte Maßeinheiten erhält man daraus

$$c_{i 20^\circ\text{C}, 1013\text{mbar}} [\text{ppm}] = \frac{V_{f_i} [\mu\text{l}] \cdot D_{f_i} [\text{g}/\text{m}^3] \cdot 1000}{M_i [\text{g}/\text{mol}] \cdot V_{\text{Luft}} [\text{l}]} \cdot 24,1 [\text{l}/\text{mol}] \quad (13).$$

Die Umstellung nach dem Injektionsvolumen führt schließlich zu der zur Berechnung von V_i direkt nutzbaren Formel:

$$V_{f_i} [\mu\text{l}] = \frac{c_i [\text{ppm}] \cdot M_i [\text{g}/\text{mol}] \cdot V_{\text{Luft}} [\text{l}]}{D_{f_i} [\text{g}/\text{cm}^3] \cdot 1000 \cdot 24,1 [\text{l}/\text{mol}]} \quad (14).$$

Merke: Bei Anwendung von Gleichung 13 und 14 ist zu beachten, dass diese bereits so aufbereitet wurden, dass nur noch die Zahlenwerte in den vereinbarten Maßeinheiten (vgl. Angaben in den eckigen Klammern) eingetragen werden müssen, um ein korrektes Ergebnis zu erhalten.

Damit entfällt für den Anwender die zeitaufwändige und fehlerträchtige Umrechnung von Maßeinheiten. Dies gilt entsprechend für die hieraus abgeleiteten Gleichungen 15, 16 und 18.

Berechnungsbeispiel:

Berechnung des Einspritzvolumens zur Herstellung einer Kalibriergasmischung von 100 ppm Methylethylketon (MEK) in Luft bei 20 °C

Gegeben: Molmasse ($M = 72,11 \text{ g/mol}$), Dichte (D bei 20 °C: $0,8047 \text{ g/cm}^3$), Luft- bzw. Gemischvolumen ($V = 5 \text{ l}$), Molvolumen ($V_M = 24,1 \text{ mol/l}$ bei 20 °C).

Lösung:
$$V_{\beta_i} [\mu l] = \frac{100 \cdot 72,11 \cdot 5}{0,8047 \cdot 1000 \cdot 24,1} = 1,9 \mu l$$

Da Konzentrationen in ppm bzw. ml/m³ druck- und temperaturabhängig sind, erfolgen Konzentrationsangaben in der Technik in der Regel in mg/m³. Eine Umrechnung von volumenbezogenen ppm-Konzentrationen in massebezogene Konzentrationen ermöglicht:

$$c_i [mg / m^3] = c_i [ppm] \cdot \frac{M_i}{V_M} = c_i [ppm] \cdot UF_i \quad (15).$$

Der Term M/V_M entspricht der Gasdichte des Gemisches. Er wird häufig auch als Umrechnungsfaktor UF bezeichnet. Entsprechende Faktoren sowie ihre reziproken Werte zur Umrechnung in entgegengesetzter Richtung sind für eine Vielzahl von Chemikalien für 20 °C und 1013,25 hPa in [147] verfügbar.

Bei Ersetzung von c_i in ppm durch Gleichung 13 ergibt sich die zur Konzentrationsberechnung in mg/m³ direkt nutzbare Form:

$$c_i [mg / m^3] = \frac{V_{\beta_i} [\mu l] \cdot D_{\beta_i} [g / cm^3] \cdot 1000}{V_{Luft} [l]} \quad (16).$$

Durch Einführung von
$$D = \frac{m}{V} \quad (17)$$

sowie Maßeinheitenabgleich lässt sich diese auf die Grundgleichung zur Berechnung gewichtsbezogener Konzentrationen, d. h. dem Äquivalent zu Gleichung 6, rückführen:

$$c_i = \frac{m_i}{V_{Luft}} \quad (18),$$

so dass sich hier der Kreis schließt.

3.4.4.2 Einflussfaktoren

Die als Vor-Ort-Kalibrierverfahren favorisierte direkte Injektion der Beimengung in Gasbeutel (Variante 1) sowie die Nutzung von Kalibratoren mit beheizten Injektoren zur Befüllung der Gasbeutel (Variante 2) unterliegen einer Reihe von Fehlermöglichkeiten und Einflüssen, die es bei der Verfahrensgestaltung zu berücksichtigen gilt.

Eine Grundbedingung bei der Herstellung von Kalibriergasen ist die *Belastungsfreiheit des verwendeten Grundgases*. Die Versuche im Labor erfolgten daher mit synthetischer Luft. Geeignet sind jedoch auch ölfreie Druckluft (zumindest Atemluftqualität) und sogar saubere Umgebungsluft. Letztere hat den Vorzug, dass auch das Kalibriergas Umgebungsfeuchte hat, was die Genauigkeit der Kalibrierung von PID grundsätzlich erhöht (vgl. [130, 131]). Andererseits ist hier im Einzelfall mit verstärkten Wandeffekten zu rechnen. Da darüber hinaus am Einsatzort die Bereitstellung sauberer Umgebungsluft schwierig ist, sollte im Falle der Verwendung von Umgebungsluft zur Kalibriergaserzeugung grundsätzlich eine Reinigung und Trocknung vorgenommen werden. In der Regel wird jedoch auch ein Ortswechsel ausreichend sein.

Der Kalibrator SYCOS K-M verfügt bereits herstellerseitig über die Möglichkeit einer ansaugseitigen Aufbereitung von Umgebungsluft über ein Aktivkohle- sowie Feuchtefilter. Sollen empfindlichere Detektoren als PID oder FID kalibriert werden, wie insbesondere IMS, deren Nachweisgrenzen stoffabhängig bis in den unteren ppb-Bereich reichen, ist als Grundgas im Übrigen zwingend aufbereitete oder synthetische Luft einzusetzen.

Bei Nutzung von Umgebungsluft zur Befüllung der Beutel mit dem Grundgas (saubere Luft), wird allerdings eine Pumpe benötigt. Steht kein Kalibrator mit integrierter Pumpe zur Verfügung, kann hilfsweise die Förderpumpe eines selbstansaugenden Detektors, wie eines PID oder eines FID, verwendet werden. Dies setzt natürlich dessen Belastungsfreiheit voraus (vgl. [130, 131, 132]), d. h. das Signal sollte im warmgelaufenen Zustand auf Null stehen. Darüber hinaus wird ein Gasausgangsadapter für den Detektor benötigt, um einen Schlauchverbindung zum Beutel herzustellen.

Ohne Kalibrator mit *Messmöglichkeit des dosierten Volumens* muss der Füllgrad der Gasbeutel bei dieser Vorgehensweise allerdings visuell eingeschätzt werden. Dies ist mit

entsprechenden Fehlern verbunden, zumal der Füllgrad bei Ausnutzung des Nennvolumens je nach Hersteller unterschiedlich ist. Besser ist daher bei einem Verfahren nach Variante 1 die Nutzung einer Probenahmepumpe mit der Möglichkeit einer Volumenmessung bei druckseitigem Beutelanschluss, wie das Toximeter II von Auer oder die Dräger accuro constant.

Stehen entsprechende Möglichkeiten nicht zur Verfügung, ist der Fehler begrenzt, indem nur Beutel eingesetzt werden, die bei Befüllung mit dem Nennvolumen weitgehend gefüllt sind (z. B. Supelco-Bags). Entsprechend sollte das Einspritzvolumen keinesfalls für Teilvolumina berechnet werden, sondern stets das Nennvolumen des Beutels zur Kalibrierung genutzt werden.

Alternativ bietet sich die Verwendung einer Volumenbegrenzungseinrichtung in Form einer Umschließung der Gasbeutel mit einem Verhältnis definierten Volumens an, natürlich mit Deckel zur Beutelentnahme sowie Durchlass für das Ventil. Eine solche Einrichtung könnte leicht selbst gebaut werden (z. B. angepasster Schuhkarton oder Holzkästchen).

Verfahren nach Variante 1 unterscheiden sich im Übrigen von solchen nach Variante 2 nicht nur hinsichtlich der erzielbaren Genauigkeit und des mit der Dosierung des Grundgases sowie der Beimengung verbundenen Aufwandes, sondern auch bezüglich der erforderlichen Wartezeit zur *Gleichgewichtseinstellung* bzw. zum Konzentrationsausgleich. So ist nach [135] bei Injektion einer flüssigen Beimengung in einen gasdichten, mit Grundgas gefüllten Beutel dichte- und temperaturabhängig eine Wartezeit von > 30 min einzuhalten (bei 20 °C und Vermischung allein durch Diffusion). Bei niedrigerer Material- und Umgebungstemperatur ist entsprechend mit noch längeren Gleichgewichtseinstellzeiten zu rechnen.

Für ein Vor-Ort-Verfahren wäre dies sicher zu lang. Andererseits steht die erforderliche Zeit zur Einstellung des Gleichgewichtes auch in Bezug zum akzeptierbaren Fehler. Insofern wären für ein Vor-Ort-Verfahren grundsätzlich Zeitabschläge möglich. Dies gilt um so mehr, als unter den Bedingungen des Feuerwehreinsatzes die rasche Verfügbarkeit der Kalibrierung zumindest genauso wichtig ist, wie deren Genauigkeit sowie erhebliche weitere Fehlermöglichkeiten bestehen, so dass ein übertriebener Aufwand an dieser Stelle keinen Sinn macht. Darüber hinaus ist bei längerer Aufbewahrung gerade bei relativ hohen

Konzentrationen, wie hier, konzentrations- und stoffabhängig mit stärkeren Stoffverlusten infolge einer Lösung im Beutelmaterial sowie Permeation durch die Folienwand zu rechnen.

Andererseits sind hinsichtlich der Gleichgewichtseinstellzeit auch Verfahrensunterschiede zu erwarten. Schließlich erfolgt die Injektion der Beimengungssubstanz unter Verwendung eines Kalibrators mehr oder weniger kontinuierlich in den Füllgasstrom und gelangt bereits verdampft in den Gasbeutel. Hinzu kommt die Bewegung der Luft im Beutel infolge des einströmenden Gases. Insofern ist bei Verwendung eines Kalibrators mit beheiztem Injektor von wesentlich kürzeren Gleichgewichtseinstellzeiten auszugehen als bei der direkten Injektion der flüssigen Beimengungssubstanz in einen Gasbeutel.

Da das Thema jedoch auf die Entwicklung möglichst einfacher Kalibrierverfahren zielte, waren Möglichkeiten zur Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung bei insbesondere Verfahrensvariante 1 zu untersuchen. Hierzu bot sich neben der Erwärmung des Beutels, beispielsweise mit Hilfe eines Heißluftgebläses (Föhn), insbesondere das Kneten des Beutels sowie die Umwälzung des Beutelinhaltes durch ein Pumpen im Kreislauf an.

Während die Erwärmung auf eine Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit zielt, setzt der Eintrag mechanischer Arbeit insbesondere konvektive Impulse. Die Erwärmung wurde allerdings nicht weiter verfolgt, da sie potenziell zu einer falschen Kalibriergaskonzentration führt (vgl. Temperaturkorrektur) und grundsätzlich auch die Löslichkeit und Permeation erhöht. Andererseits wird sich die Gastemperatur zumindest bei niedrigeren Außentemperaturen rasch normalisieren, so dass die Methode in der kühleren Jahreszeit bzw. in der Nacht ohne Zweifel hilfreich ist.

Aufgrund des Einflusses der *Temperatur* auf die Verdampfung und die Stabilität der Kalibriergase (Unterschreitung des Sättigungsdampfdruckes) sollten alle gasführenden Teile, das Grundgas sowie die zu injizierende Substanz zumindest Zimmertemperatur haben. Darüber hinaus ist bei der Kalibriergasherstellung sowie Aufbewahrung und Nutzung in Gasbeuteln Zugluft unbedingt zu vermeiden. Ist dies im Labor noch relativ problemlos zu realisieren, ist die Gewährleistung entsprechender Randbedingungen unter Vor-Ort-Bedingungen nicht einfach. Ihre Beachtung verdient jedoch aus Sicht verlässlicher Kalibrierdaten besondere Aufmerksamkeit. Insofern ist unter Einsatzbedingungen die Nutzung von Heißluftgebläsen zumindest zur Vorwärmung bzw. Temperierung der

Arbeitsmittel zu empfehlen. Um im Rahmen der Versuchsparameter zu bleiben und die stoffliche Einsatzbreite der Vor-Ort-Kalibrierung nicht weiter zu beschränken, sind als Grenztemperatur für deren Verwendung Außentemperaturen von unter 20 °C anzusetzen.

Ein Problem der direkten Injektion der Beimengung stellt das *Abtropfen von Flüssigkeit* von der Spritzenadel auf die innere Beutelwand bei der Injektion dar. Im Rahmen orientierender Vorversuche wurden bei einem stärkeren Abtropfen eine erhöhte Ausreißerquote sowie geringere Endkonzentrationen erhalten. Offenbar kommt es bei Flüssigkontakt zu einer erhöhten Lösung von Beimengungssubstanz im Folienmaterial (zumindest bei Verwendung von Gasbeuteln aus Kunststoff). Hintergrund ist die wesentlich höhere einwirkende Konzentration (vgl. [148]). Infolge unterschiedlicher Löslichkeiten und Diffusionskoeffizienten sind dabei stärkere stoffspezifische Unterschiede zu erwarten. Um den möglichen Fehler zu begrenzen, sollte ein Abtropfen weitestgehend vermieden werden. Andererseits steigt bei extrem langsamer Injektion der Fehler der Kalibriergaserzeugung infolge der begrenzten Dichtheit der Spritze (nicht gasdicht). Zu zögerlich sollte man daher nicht vorgehen, d. h. die Injektion sollte bei einem Dosiervolumen von 1 - 2 µl in etwa 8 - 10 Sekunden beendet sein.

Auch bei der Injektion der Beimengung über einen beheizten Injektor ist die Beimengungssubstanz möglichst gleichmäßig einzuspritzen. Um eine vollständige Überführung der injizierten Substanz während der Beutelfüllung zu gewährleisten, ist die Injektion rechtzeitig, d. h. nach etwa 2/3 der Befüllung mit Grundgas, abzuschließen.

Um die *Dosierfehler* zu begrenzen, sollte das Beutelvolumen möglichst groß sein (vgl. Empfehlungen unter Verfahrensaufwendungen). Dies gilt in gleicher Weise für das Volumen der zu dosierenden Flüssigkeit. Darüber hinaus besteht eine erhebliche Abhängigkeit des Dosierfehlers vom Grad der Ausnutzung des Spritzenvolumens.

Letzteres resultiert v. a. aus der Erzeugung von Kalibrierkonzentration von 100 ppm. Dies ist mit einem je nach Stoff bzw. Molmasse und Dichte sowie verwendeter Spritzengröße stärker schwankenden Verfahrensfehler verbunden. Eine Fehlerbegrenzung wäre zwar durch eine sinnvolle Wahl von Einspritz- und Beutelvolumen bzw. gleichmäßiger Verteilung des Einspritzvolumens auf zwei Injektionen möglich, doch ist dies letztlich aufwändig und auch fehlerträchtig. Empfohlen wird daher die Injektion unter voller Ausnutzung des

Spritzenvolumens. Zwar führt sie zu von 100 ppm abweichenden Kalibriergaskonzentrationen, doch ist dies für die Berechnung des RF-Wertes nach Gleichung 2 unerheblich. Bei der Abstimmung des Spritzen- und Beutelvolumens sind dabei Konzentrationen < 100 ppm zu bevorzugen, da hier geringere Fehler infolge von Wandeffekten zu erwarten sind.

Bei der *Befüllung der μ -Spritze* ist im Übrigen darauf zu achten, dass die Flüssigkeit blasenfrei aufgezogen wird. Dies gelingt, indem der 'Spritzenkolben' zunächst pumpend und unter raschem Ausdrücken aufgezogenen Flüssigkeits-Luft-Gemisches bewegt und erst danach das gewünschte Volumen aufgezogen wird. Selbstverständlich muss die Nadel dabei unter der Flüssigkeitsoberfläche verbleiben. Darüber hinaus ist zu beachten, dass die Ablesung der aufgezogenen Stoffmenge stets an der Unterkante der Flüssigkeitsoberfläche (sogenannter Meniskus) zu erfolgen hat und die Spritze dabei senkrecht zu halten ist.

Über diese Aspekte hinaus sind verfahrensunabhängig bei der Nutzung von Gasbeuteln zur *Aufbewahrung von Kalibriergasen* bzw. Gasproben Wandeffekte zu erwarten (vgl. [135, 136]). Dabei handelt es sich um eine Stoffentnahme aus der Gasphase durch Anlagerung von Beimengungsmolekülen an der inneren Oberfläche der Behälter. Diese ist stoffspezifisch sowie temperatur- und feuchteabhängig. Von Einfluss ist auch das Beutelmateriale sowie dessen Oberflächengüte.

Einer *Wiederverwendung der Gasbeutel* steht dies nicht entgegen. Allerdings sollten die Gasbeutel maximal fünfmal genutzt sowie nicht geknittert oder scharf geknickt werden und natürlich sind sie vor einer Wiedernutzung ausreichend zu spülen (zumindest 3-malig). Die Sauberkeit kann zur Sicherheit durch Vermessung von ca. 5-10 Minuten im Beutel bei Zimmertemperatur belassener Luft mit kalibrierten Detektor bewertet werden.

3.4.4.3 Methodenoptimierung

Im Rahmen der Methodenoptimierung wurde der Einfluss ausgewählter Verfahrensparameter auf das Ergebnis sowie die Zeit zur Gleichgewichtseinstellung untersucht. Die Ergebnisse bildeten die Grundlage für die Vorschläge zur Gestaltung von Verfahren nach Variante 1 und

2 sowie für den Verfahrensvergleich. Insofern wurde besonderen Wert auf eine Vergleichbarkeit der Versuchsbedingungen gelegt.

Um Beeinflussungen der Messergebnisse des PID durch eine ggf. wechselnde Umgebungsfeuchte auszuschließen (vgl. [130, 131]), erfolgten die Versuche ausschließlich unter Verwendung synthetischer Luft. Anstelle einer Druckkorrektur der Detektoranzeigen wurde im Rahmen der Vorversuche der alternative Weg einer täglichen Rekalibrierung des Detektors beschritten. Da eine Periode mit stabiler Wetterlage vorlag, waren die Druckschwankungen über den Tag vernachlässigbar. Geräteseitig kamen ausschließlich Tedlar-Bags der Fa. SKC zur Anwendung. Als Detektor diente ein MiniRAE plus.

Die ersten Versuche erfolgten mit Aceton. Zur Minimierung von Dosierfehlern wurde unter Ausnutzung des maximalen Spritzenvolumens gearbeitet, d. h. es wurde jeweils 1 µl Aceton mit einer 1 µl-Spritze in 5 l Tedlar-Bags dosiert. Die Zielkonzentration betrug somit lediglich 65,5 ppm. Die Injektion der Beimengung in die Gasbeutel erfolgte im Übrigen gleichmäßig und langsam. So war garantiert, dass die Flüssigkeit aus dem sich an der Kanülenspitze bildenden Flüssigkeitstropfen weitgehend ohne Abtropfen verdampfte. Bei Verfahrensvariante 2 wurde die Injektion der Beimengungssubstanz jeweils bei etwa 2/3 der Füllzeit abgeschlossen, so dass ihre vollständige Überführung in den Gassack gewährleistet war.

Die erhaltenen Ergebnisse sind Tabelle 6 entnehmbar. Wie erwartet wurde, führte die Verfahrensvariante mit Injektion der Beimengung in den Füllgasstrom unter Nutzung eines Kalibrators, zu einer rascheren Gleichgewichtseinstellung. Darüber hinaus wurden hier höhere Endkonzentrationen erreicht.

Bezüglich des Einflusses der verschiedenen Maßnahmen zur Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung war insbesondere das Abschneiden der Vermischung unter Zuhilfenahme von Gaspumpen auffällig. Längeres Umpumpen (vgl. Fluss von 1 l/min bei einem Beutelvolumen von 5 l) führte offensichtlich zu einer Entnahme von Substanz durch Absorption in den Leitungen und Dichtungen der Pumpen. Die Höhe der Wirkung ist entsprechend stärker pumpenabhängig. Darüber hinaus sind stoffabhängige Unterschiede zu erwarten (vgl. zweite Versuchsreihe, Tab. 7).

Als effizient erwies sich auch das Kneten der befüllten Gasbeutel (ruhig, intervallartig ca. alle 10 sec für 5 sec). Auch hier zeigte sich ein zeitliches Optimum. Das Durchlaufen eines Maximums ist mit einer parallel verlaufenden Adsorption bzw. Adsorption durch das Beutelmateriale zu erklären. Die Ergebnisse decken sich insofern mit denen der Nachlagerung. Hintergrund der beschleunigten Gleichgewichtseinstellung ist die konvektive Unterstützung des Konzentrationsaustausches.

Darüber hinaus zeigte sich, dass die nach Variante 2 (Injektormethode) erhaltenen Konzentrationen stets höher waren, als die nach Variante 1 (direkte Injektion). Die einzig mögliche Erklärung ist, dass Substanzverluste infolge von Adsorption und Absorption sowie ggf. auch Kondensation an der Beutelinnenwand bei der Injektormethode niedriger ausfallen. Hintergrund sind der gasförmige Eintritt der Beimengungssubstanz sowie geringere örtliche Überkonzentrationen.

Tabelle 6: Gleichgewichtseinstellung bei statischer Injektion

Methode	Nachlagerungszeit	Variante 1	Variante 2
		PID-Anzeige in ppm	
Nachlagerung	1 min	46,8	58,8
	3 min	47,2	59,2
	5 min	50,0	57,5
	10 min	48,7	56,4
	20 min	45,6	53,9
Kneten	5 min	52,0	58,6
	10 min	49,9	56,8
	15 min	46,1	55,7
Umpumpen (Toximeter II)	2 min	49,5	55,5
	5 min	44,5	49,3
Umpumpen (accuro constant)	2 min	47,1	54,2
	5 min	39,1	45,9

Da der Einfluss entsprechender Effekte offenbar erheblich ist, sollten die erzeugten Kalibriergase grundsätzlich zügig verbraucht werden und das Kneten bzw. die Nachlagerung 5 Minuten nicht überschreiten. Dies gilt um so mehr, als zu erwarten ist, dass entsprechende Effekte stoffspezifisch sowie temperaturabhängig auch höher ausfallen können.

Durch eine Vorsättigung der Beutel mit der vorgesehenen Kalibrierkomponente sollte zumindest der Anteil, der auf Adsorption an der Materialoberfläche beruht, vermindert werden können. Entsprechende Effekte sicher nachzuweisen, gelang allerdings nicht. Es ist jedoch nicht schädlich, die Beutel vor der eigentlichen Kalibriergaserzeugung bereits einmal mit der gleichen Konzentration der Beimengungssubstanz zu befüllen und im Anschluss vollständig zu leeren sowie 2- bis 3-malig mit Luft zu spülen.

In einer weiteren Vorversuchsreihe wurden mit der Kalibrierstation KS 1095 B erzeugte Kalibriergase in Tedlar-Bags gefüllt und wiederum vergleichend der Einfluss der Nachlagerung, des Umpumpens (Fluss 1l/min) sowie des Knetens (ca. aller 10 sec fünfmal) geprüft. Die Nutzung der Kalibrierstation ermöglichte es, die Versuche mit konstanten Ausgangsbedingungen (Konzentration) durchzuführen. Hierzu wurden jeweils gleiche Mengen der erzeugten Gase in 5 l-SKC-Tedlar-Bags überführt, 2 Minuten nachbehandelt (vgl. „Messbedingung“ in Tab. 7) und die erhaltenen Gaskonzentrationen anschließend vermessen.

Tabelle 7: Ergebnisse der Methodenentwicklung für die kontinuierliche Injektion

Substanz	Messbedingung	Konzentration	
		in ppm	in %
Aceton	Ausgang Kalibrierstation	76,4	(100,0)
	Nachlagerung	69,6	92,5
	Umpumpen (accuro constant)	65,5	85,7
	Kneten	70,3	92,0
Xylol	Messung direkt an Kalibrierstation	195,5	(100,0)
	Nachlagerung	150,3	76,9
	Umpumpen (accuro constant)	113,2	57,9
	Kneten	159,7	81,7

Einbezogen war neben Aceton auch Xylol. Die Verwendung dieser, hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr unterschiedlichen Stoffe ermöglichte es, das Verhalten von Niedrig- und Hörsiedern sowie polarer und unpolarer Verbindungen abzuschätzen.

In Tabelle 7 wurden die erhaltenen Messergebnisse zu ihrer besseren Vergleichbarkeit auf den am Ausgang der Kalibrierstation erhaltenen Wert bezogen. Dieser wurde dazu 100 % gesetzt. Bei Betrachtung der Ergebnisse fällt auf, dass die Konzentrationen der Beimengungen gegenüber der Ausgangskonzentration deutlich niedriger liegen, wobei die Abnahme bei Xylol sehr viel stärker ausfällt als bei Aceton. Darüber hinaus sind die Abnahmen stark methodenabhängig. Erwartungsgemäß wurden zwischen Nachlagerung und Kneten keine deutlichen Unterschiede erhalten.

Während bei der Nachlagerung bzw. dem Kneten v. a. Wandeffekte (Adsorption an Beuteloberflächen) als Ursache in Frage kommen, ist die starke Konzentrationsabnahme beim Umpumpen nur mit einer Absorption durch Dichtungsmaterialien und/oder Schläuche zurückzuführen. Auf das Umpumpen des erzeugten Kalibriergases sollte daher nach Möglichkeit verzichtet werden, auch wenn es im Einzelfall eine effiziente Methode zum Konzentrationsausgleich sein kann (z. B. Aceton). Soll die Methode dennoch eingesetzt werden, ist sie zumindest zeitlich auf maximal 0,5 - 1 Minute zu begrenzen. Zum Pumpen können im Übrigen auch PID eingesetzt werden, da die Gase den Detektor unverändert verlassen.

3.4.5 Referenzverfahren

3.4.5.1 Berechnung des Injektionsvolumens

Auch die Herstellung von Kalibriergasen mit dem Verfahren der kontinuierlichen Injektion erfordert eine Berechnung des Injektionsvolumens. Grundlage der Berechnung bildet die für die statischer Injektion abgeleitete Gleichung 14, allerdings unter Berücksichtigung der erforderlichen kontinuierlichen Flüsse. Hierzu muss Gleichung 14 lediglich auf die Zeit bezogen werden. Dabei ergibt sich:

$$\dot{V}_{\beta_i} [\mu\text{l}/\text{h}] = c_i [\text{ppm}] \cdot \frac{M_i [\text{g}/\text{mol}] \cdot \dot{V}_{\text{Luft}} [\text{l}/\text{h}]}{D_{\beta_i} [\text{g}/\text{cm}^3] \cdot 1000 \cdot 24,1 [\text{l}/\text{mol}]} \quad (19).$$

An die Stelle des statischen Luftvolumens tritt insofern ein Gasfluss, der Grundgas(gesamt)strom, während das zu injizierende Volumen an Beimengung durch eine Injektions- bzw. Dosierrate ersetzt ist.

Berechnungsbeispiel:

Berechnung der Dosierrate zur Herstellung einer Kalibriergaskonzentration von 100 ppm¹ Aceton in Luft bei 20 °C und 1013,25 hPa mit der Kalibrierstation KS 1095 B

Gegeben: Flüssigkeitsdichte (0,791 g/cm³), Molmasse (58,08 g/mol),
Grundgasstrom (675,42 l/h), Molvolumen (24,1 l/mol)

$$\dot{V}_{\beta_i} [\mu\text{l}/\text{h}] = c_i [\text{ppm}] \cdot \frac{M_i [\text{g}/\text{mol}] \cdot \dot{V}_{\text{Luft}} [\text{l}]}{D_{\beta_i} [\text{g}/\text{cm}^3] \cdot 1000 \cdot 24,1 [\text{l}/\text{mol}]} = 205,73 \mu\text{l}/\text{h}$$

3.4.5.2 Druck- und Temperaturkorrektur

Die mit den unter Atmosphärendruck arbeitenden Detektoren erhaltenen Messwerte für die Grundkalibrierung sowie bei Vermessung der Kalibrier gases wurden, wie bei der statischen Injektion, ausschließlich druckseitig korrigiert. Eine Temperaturkorrektur der Detektoranzeigen erübrigte sich infolge konstanter Umgebungsbedingungen (Labor) sowie der Eigentemperierung des Detektors.

Allerdings machte sich dennoch eine Temperaturkorrektur erforderlich, da die in der Kalibrierstation verwendeten Massenflussregler (MFC) herstellerseitig auf Normbedingungen, d. h. 0 °C (und 1013,25 hPa), kalibriert waren, das im Labor verwendete Grundgas (synthetische Luft, Druckgasflasche) jedoch 20 °C warm war. Ohne Korrektur hätten die erhaltenen Flüsse insofern über den eingestellten sowie angezeigten Flusswerten gelegen, da eine Temperaturerhöhung zu einer Gasverdünnung führt, MFC jedoch temperaturunabhängig die gleiche Masse dosieren. Eine Druckkorrektur erübrigte sich demgegenüber, da die Flusssteuerung durch MFC relativ druckunabhängig ist.

Die temperaturbedingte Gasverdünnung führte beispielsweise dazu, dass bei eingestellten maximalen Grundgasteilströmen von 0,499 l/min (Injektorgasstrom) und 9,99 l/min (Verdünnungsgasstrom) statt zusammen 10,489 l/min bzw. 629,34 l/h (Grundgasgesamtstrom) 675,42 l/h bei 20 °C dosiert wurden. Da die Dosierraten an Beimengung jedoch für den eingestellten Fluss, also für 0 °C, berechnet wurden, war eine Korrektur der erreichten Ausgangskonzentration erforderlich. Der Korrekturfaktor von 1,07322 ergab sich nach Gleichung 5 aus dem Verhältnis der Gasströme bei 0 °C und 20 °C.

3.4.5.3 Methodenoptimierung

Die Kalibrierstation (KS) sollte als Vergleichsverfahren zur Bewertung der Vor-Ort-Kalibrierverfahren dienen. Insofern wurde eine möglichst geringe Messunsicherheit angestrebt.

Eine grundlegende Voraussetzung hierfür bildet die *Gasdichtigkeit* des Gesamtsystems. Entsprechend erfolgte nach jedem Befüllen der Bürette sowie Eingriff ins Gerätesystem,

wie dem Wechsel des Injektorseptums oder der Reinigung von Leitungen, eine Dichtigkeitskontrolle (Lecksuche). Hierzu wurde ein PID mit Grundkalibrierung eingesetzt.

Darüber hinaus erfolgte eine Korrektur des Grundgasstromes zum Ausgleich der Abweichungen der Gastemperatur von den *Kalibrierbedingungen der MFC* (vgl. vorheriger Abschnitt). Der *Dosierfehler* der MFC selbst war im Übrigen gering (Genauigkeit: 1 % vom Regelwert und einer Wiederholgenauigkeit von 0,2 %).

Dies gilt auch für die Genauigkeit der *Flüssigkeitsdosierung* mit der motorbetriebenen Kolbenbürette. So zeigt der Stellmotor eine Vorschubgenauigkeit von 0,06 % und eine Wiederholgenauigkeit von 0,12 % (bezogen auf das Füllvolumen der Bürette von 1 ml). Allerdings war die Kontinuität der Injektion infolge der eingeschränkten Schrittauflösung des Stellmotors begrenzt (Auflösung des Vorschubes: 12800 Schritte/ml bzw. ca. 80 µl/Schritt). Insofern ist die Genauigkeit der Dosierrate zusätzlich von den Stoffeigenschaften (Molmasse, Dichte) abhängig. Nicht quantifiziert ist auch der Einfluss möglicher Widerstände des Kolbens aufgrund eines nicht völlig spannungsfreien Einbaus in die Bürettenhalterung. Da der Stellmotor bei zu großen *Widerständen* überspringt, kann es bei entsprechenden Mängeln zu Minderdosierungen kommen.

Um die Dosierfehler und insbesondere die Schwankungen der Konzentrationen im Grundluftstrom infolge stoßweiser Injektion der Substanzen so gering wie möglich zu halten, wurden im Rahmen der Versuche zum Verfahrensvergleich stets die maximalen Flüsse der MFC genutzt (Verdünnungsluftstrom von 9,99 slm, Injektorgrundgasstrom von 499,00 sccm). Entsprechend erfolgte mittelbar auch eine relativ hohe Flüssigkeitsdosierung. Darüber hinaus wurde große Sorgfalt auf die spannungsfreie Montage gelegt.

Eine weitere Einstellmöglichkeit bot die *Injektorheizung* (Ein/Aus). Da sich in Vorversuchen mit Aceton und Xylol zumindest keine Nachteile zeigten, d. h. der Injektorgasstrom zur Verdampfung völlig ausreichte, bei höher siedenden Stoffen jedoch Verdampfungsprobleme zu erwarten waren, wurde grundsätzlich mit eingeschalteter Heizung gearbeitet. Da andererseits sicherzustellen war, dass die Verdampfung aus der Dosiernadel nicht rascher erfolgt, als die gewählte Dosier- bzw. Vorschubgeschwindigkeit beträgt (sogenannte Spritzen- oder Nadelverdampfung), wurde ein Grenzkriterium für die Nutzung der Injektorheizung

definiert. Hierfür bot sich der Siedepunkt von Aceton an. Entsprechend wurde bei Stoffen mit einem Siedepunkt $< 56\text{ °C}$ ohne Heizung gearbeitet.

3.4.6 Verfahrenvergleich

3.4.6.1 Parameterwahl

Ausgehend von den Ergebnissen der Voruntersuchungen zum Einfluss verschiedener Versuchsparameter auf die Gleichgewichtseinstellung und die Wiederfindung wurden die Parameter für die zu vergleichenden Vor-Ort-Kalibrierverfahren festgelegt.

Die Parameter wurden dabei so gewählt, dass sie den Verfahrenvergleich unterstützten. Insofern wurden, soweit dies möglich war, die Randbedingungen einheitlich gestaltet. So wurde stets das gleiche Gassackvolumen genutzt und die Gasbeutel nach jeder Injektion bzw. Befüllung vor der Konzentrationsmessung jeweils 3 Minuten leicht geknetet. Im Übrigen kamen ausschließlich Tedlar-Bags der Fa. SKC zum Einsatz und zwar für jeden der Stoffe ein neuer Beutel. Vor dem Erstgebrauch wurden die Gasbeutel mehrfach gespült und einmalig mit der jeweiligen Beimengung vorgesättigt und 3-malig gespült.

Abweichend von den Bedingungen der Praxis erfolgte die Abmessung des Grundgasvolumens auch bei der Verfahrensvariante 1 mit der Volumenmesseinrichtung des Kalibrators. Dies zielte auf eine bessere Herausarbeitung der sonstigen verfahrensseitigen Unterschiede, die sonst in der großen Schwankungsbreite der Volumendosierung untergegangen wären. Besonderes Interesse galt hier den stofflichen Abhängigkeiten. Im Übrigen ist der Fehler der Volumendosierung weniger von der Methode als dem verwendeten Zubehör abhängig (vgl. Einflussfaktoren) und kann vom Anwender mit einfachen Mitteln begrenzt werden.

Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Volumendosierung infolge der Verwendung eines Schwebekörperdurchflussmessers im SYCOS K-M brauchten nicht berücksichtigt zu werden, da eine sehr konstante Raumtemperatur von 20 °C herrschte bzw. normale Schwankungen des Umgebungsdruckes nur einen sehr geringen Einfluss auf die Flussanzeige haben.

Zum Ausschluss des Einflusses von Dosierfehlern auf den Verfahrensvergleich, wurde darüber hinaus das zur Erzielung von 100 ppm berechnete Injektionsvolumen jeweils auf das Nennvolumen der nächstkleineren bzw. -größeren µl-Spritze reduziert bzw. erhöht.

Um auch aus stofflicher Sicht repräsentative Ergebnisse zu erzielen, wurde darüber hinaus gegenüber den Voruntersuchungen eine größere, hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften breiter gefächerte Gruppe von Stoffen einbezogen. Neben Aceton und Xylol waren dies Ethylacetat, Cyclohexan und i-Octan (vgl. Tab. 8).

Im Übrigen erfolgten die Messungen stets mit eingestellter Grundkalibrierung des PID, wurde jeder Versuch dreimal wiederholt und der Einfluss abweichender Umgebungsdrücke auf die Konzentrationen der hergestellten Gasmischungen über eine rechnerische Korrektur der Detektoranzeige berücksichtigt (vgl. Gleichung 4).

Tabelle 8: Eigenschaften der Stoffe aus dem Verfahrensvergleich

Stoff	Siedepunkt in °C	Dampfdruck bei 20 °C in hPa	Flammpunkt in °C	Polarität
Aceton	56	247	- 19	polar
Cyclohexan	81	103	- 18	unpolar
Ethylacetat	77	97	- 4	wenig polar
i-Octan	99	51	+ 4	unpolar
Xylol- Isomerengemisch	140	8	+ 25	unpolar

3.4.6.2 Ergebnisse

Tabelle 9 sowie die graphische Darstellung (Abb. 38) enthalten zusammengefasst die Ergebnisse des Verfahrensvergleiches. Die Details sind den Messwerttabellen 10 - 12 im Anhang zu entnehmen.

Die Geräteanzeigen selbst waren auf Grund der bei allen Messungen verwendeten bzw. eingestellten Grundkalibrierung auf Isobuten für eine Auswertung ungeeignet. Insofern waren die Detektoranzeigen zunächst auf die Kalibrierung des jeweiligen Stoffes zu beziehen.

Die für diese rechnerische Korrektur der Empfindlichkeit nach Gleichung 3 benötigten Responsefaktoren standen herstellerseitig allerdings nicht für alle Stoffe zur Verfügung. Zwar hätte dies grundsätzlich durch eine entsprechende Stoffauswahl vermieden werden können, doch wurde, um eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse zu gewährleisten, bewusst auf deren Eigenerzeugung unter definierten Bedingungen und vergleichbarem Fehler orientiert.

Tabelle 9: Messergebnisse Kalibrierverfahrensvergleich

Stoff	Wiederfindung in %		
	statische Verfahren		kont. Verfahren
	direkte Injektion	Injektion in den Gasstrom	kontinuierliche Injektion
Aceton	95,1	92,2	100
Cyclohexan	90,0	98,3	100
Ethylacetat	89,8	90,6	100
i-Octan	82,4	90,7	100
Xylol	63,0	85,5	100

Die Ermittlung der benötigten Responsefaktoren erfolgte entsprechend mit dem Verfahren der kontinuierlichen Injektion unter Nutzung der Kalibrierstation KS-1095 B. Die so erhaltenen stoffspezifischen Responsefaktoren (RF, vgl. Tab. 12) dienen unmittelbar zur Umrechnung

der mit den statischen Verfahren mit dem MiniRAE plus bei eingestellter Kalibrierung auf Isobuten (Grundkalibrierung) erhaltenen Detektoranzeigen auf den jeweiligen Stoff.

Darüber hinaus bildeten die mit der Kalibrierstation (Referenz- bzw. Vergleichsverfahren) erhaltenen Messergebnisse die Bezugsbasis für den Verfahrensvergleich. Dabei wurden die mit der KS erhaltenen Ergebnisse als 100 % angenommen bzw. gesetzt und die mit den anderen Verfahren erhaltenen Konzentrationen hierauf bezogen. Vergleichsgröße ist insofern die Wiederfindung in Prozent (vgl. Abb. 38).

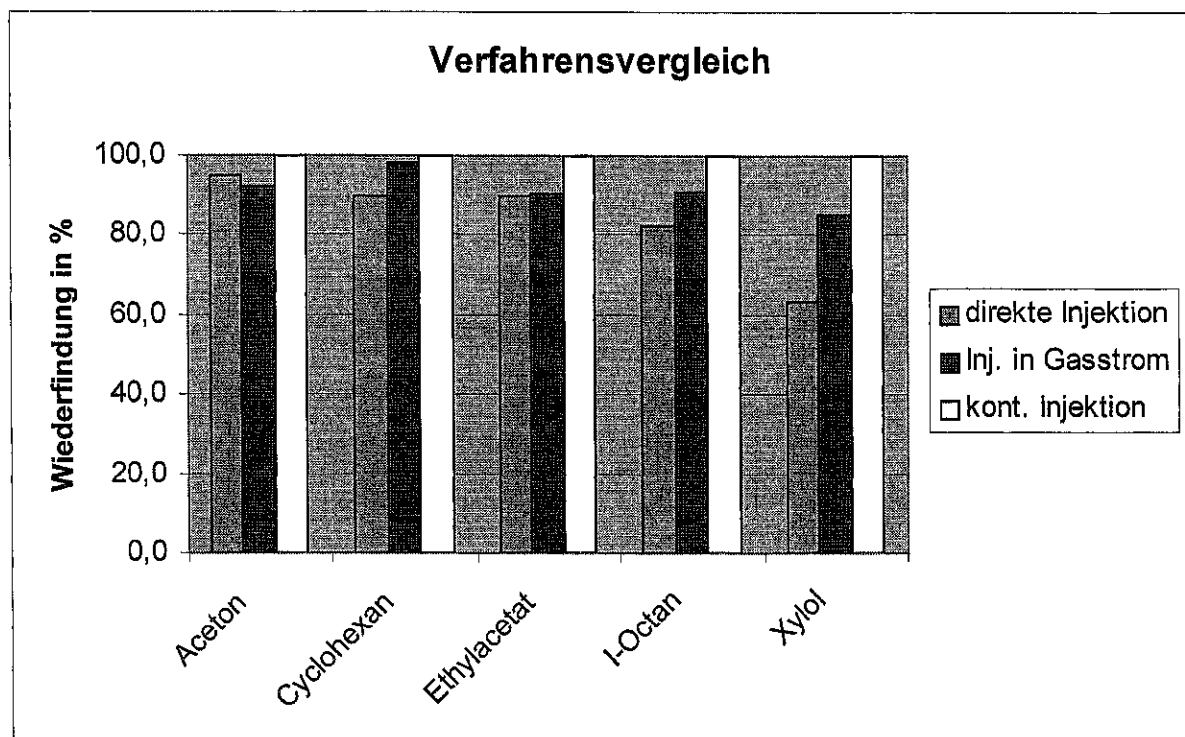


Abb. 38: Verfahrensvergleich

3.4.6.3 Diskussion

Wie Abbildung 38 zeigt, lieferte das Verfahren der kontinuierlichen Injektion unabhängig von den Stoffeigenschaften stets die höchste Wiederfindung. Dies deckt sich mit den Erwartungen und unterstreicht die Möglichkeit, das Verfahren als Bezugsbasis für die Beurteilung der untersuchten Vor-Ort-Kalibrierverfahren einzusetzen.

Andererseits arbeitet auch das Verfahren der kontinuierlichen Injektion unter Nutzung der Kalibrierstation nicht fehlerfrei. Grundsätzlich können die hiermit erhaltenen Messergebnisse folglich sowohl unter, als auch über den wahren Werten liegen. Insofern hätte im Einzelfall auch die Wiederfindung statischer Verfahren höher sein können. Das dies nicht der Fall war, ist nicht nur ein Hinweis auf den geringen Verfahrensfehler der kontinuierlichen Injektion, sondern zeigt auch, dass mit den statischen Verfahren in der Regel deutliche Minderbefunde erhalten werden.

Ein Blick in die den Wiederfindungen zu Grunde liegenden Messwerte der Einzelversuche in Tabelle 10 – 12 zeigt darüber hinaus, dass die mit den Vor-Ort-Verfahren erzielten Ergebnisse stärker streuen, wobei Verfahrensvariante 2 unter Nutzung des Kalibrators deutlich besser abschneidet. Auch dies deckt sich mit den Erwartungen und allgemeinen Erfahrungen. Neben Fehlern bei der Dosierung der Beimengung ist hier insbesondere auf Kondensations-, Absorptions- und Adsorptionseffekte hinzuweisen, die sich auf die beiden Verfahren in unterschiedlichem Maße auswirken (vgl. Einflussfaktoren).

Im Übrigen zeigt sich ein Zusammenhang zwischen der Höhe der Wiederfindung und dem Siedepunkt bzw. dem Dampfdruck der eingesetzten Stoffe. So zeichnet sich bereits bei i-Octan eine Minderung der Wiederfindung ab, die sich bei den Versuchen mit Xylol manifestiert. Dies passt zur Abstufung der Dampfdrücke (vgl. Tab. 8). Hieraus kann geschlossen werden, dass unter den gegebenen Randbedingungen eine Vor-Ort-Kalibrierung zumindest bis zu Dampfdrücken von etwa ≥ 50 hPa mit relativ geringem Fehler (ca. 10 % bzw. 20 %) möglich ist. Bei Stoffen mit geringeren Dampfdrücken, wie z. B. Xylol ($p = 8$ hPa), ist demgegenüber mit erhöhten sowie rasch ansteigenden Verfahrensfehlern zu rechnen. Besonders anfällig ist hierfür die direkte Injektion. Bei Dampfdrücken unter 10 hPa kann der Verfahrensfehler hier bereits über 50 % betragen.

Entsprechende Grenzen sind bei sehr hohen Dampfdrücken zu ziehen. Hier dominieren allerdings Fehler der Flüssigkeitsdosierung infolge Verdampfung aus der Spritzenkanüle vor der Injektion sowie aus dem nicht gasdichten Spritzenkörper. Da dies sehr wenige Stoffe betrifft und infolge der von ihnen ausgehenden erhöhten Gefährdung entsprechende RF-Werte in der Regel vorliegen, wurden diese Verfahrensgrenzen nicht untersucht. Bis zu Dampfdrücken von 300 hPa sind jedoch sicher keine relevanten Einflüsse zu erwarten.

Das zwischen den beiden statischen Verfahrensvarianten außer bei Stoffen mit höherem Dampfdruck keine größeren Unterschiede bzgl. der Wiederfindung erhalten wurden, ist natürlich auch auf die einheitliche Nachbehandlung (Kneten der Gasbeutel) zurückzuführen. Bei einer Vernachlässigung des Knetens ist von erhöhten Minderbefunden beim Verfahren mit direkter Injektion auszugehen. Dies gilt insbesondere für höher siedende Stoffe bzw. Stoffe mit niedrigeren Dampfdrücken, wie das deutliche Herausfallen der Ergebnisse für Xylol bei der direkten Injektion erwarten lässt.

Bei der Bewertung der Ergebnisse der statischen Verfahren ist darüber hinaus zu berücksichtigen, dass mit optimierten Einspritzvolumina gearbeitet wurde, um den Einfluss des Dosierfehlers zu minimieren. Dies empfiehlt sich auch durch den Anwender. Würde mit Kalibrierkonzentrationen von 100 ppm gearbeitet, d. h. wären die Spritzen mehr oder weniger teilgefüllt, ergäbe sich ein erhöhter, je nach Stoff sowie verwendeter Spritzengröße stärker schwankender Verfahrensfehler (vgl. Einflussfaktoren).

Eine leicht erhöhte Verfahrensunsicherheit besteht darüber hinaus bei Verwendung der aus Handling-Gründen empfohlenen 5 l-Bags, da die Versuche überwiegend mit 10 l-Beuteln durchgeführt wurden.

Wesentlicher ist allerdings der Fehler bzgl. des Grundgasvolumens, wie er beim Verfahren der direkten Injektion ohne Verwendung einer Volumenmesseinrichtung zu erwarten ist. In der Praxis ist dieser zwar mit einfachen Mitteln begrenzbare (vgl. Einflussfaktoren), doch ist ein verbleibender Fehler von 10 % wohl nicht zu vermeiden. Insofern ergibt sich ein Gesamtverfahrensfehler bei der direkten Injektion von etwa 20 - 30 % gegenüber lediglich 10 - 15 % bei Nutzung eines Kalibrators (für Stoffe mit Dampfdrücken ≥ 50 hPa).

Unter Praxisbedingungen kommen erhebliche Fehlermöglichkeiten bzw. Unwägbarkeiten infolge unzureichender Temperaturbedingungen, Zugluft, nicht blasenfreiem Aufziehen der Flüssigkeit, Ablesefehler u. Ä. hinzu. Insofern ist die Realisierung geeigneter Arbeitsbedingungen sowie Ausbildung der Bediener (subjektiver Faktor) letztlich für die Ergebnissicherheit entscheidend.

3.4.6.4 Verfahrensaufwendungen

Variante 1 – direkte Injektion

Gasbeutel aus Tedlar mit Septum und Ventil: 5 Stck.

Gassackvolumen: empfohlen 5 l (alternativ 10 l)

Spritzen: Spritzen zur Flüssigkeitsdosierung

Spritzengröße: empfohlen 2 µl sowie 5 µl

Zubehör: Probenahmezubehör, Kasten zur Begrenzung des Füllvolumens (optional, selbst herzustellen), Föhn (optional)

Gesamtkosten: ca. 250 €

Variante 2 – Injektion in den Gasstrom

Gasbeutel: aus Tedlar mit Septum und Ventil (5 Stck. empfohlen)

Gassackvolumen: empfohlen 5 l (alternativ 10 l)

Spritzen: Spritzen zur Flüssigkeitsdosierung (1 Stck.)

Spritzengröße: empfohlen 2 µl sowie 5 µl

Zubehör: Kalibrator (mit Injektor sowie Volumenmesseinrichtung), Probenahmezubehör, Föhn

Gesamtkosten mit Kalibrator SYCOS K-M ca. 3000 €

3.4.6.5 Vorschlag von Vor-Ort-Kalibriermethoden

Grundsätzlich sind beide Verfahren für eine Vor-Ort-Kalibrierung geeignet, da sie die Forderungen der TRGS 402 (vgl. [139]) erfüllen. Die direkte Injektion in Gasbeutel (Variante 1) unterliegt allerdings einem deutlich höheren Verfahrensfehler und weist darüber hinaus stärkere dampfdruckabhängige Einsatzgrenzen auf.

Aus Gründen der Bewertungssicherheit ist daher Verfahrensvariante 2 vorzuziehen, auch wenn die Kosten ein Vielfaches von Variante 1 betragen. Als Behelfsverfahren sowie im Sinne einer Erstausrüstung ist die direkte Injektion jedoch durchaus gut geeignet.

Die Verfahren sind in Abschnitt Parameter des Verfahrensvergleiches beschrieben. Bei der Umsetzung sind die Diskussion sowie die Ausführungen zu Einflussfaktoren bei der statischen Injektion zu beachten.

Da unter ungünstigen Umgebungsbedingungen mit einer erheblich größeren Ergebnisunsicherheit zu rechnen ist, sind für die Durchführung von Vor-Ort-Kalibrierungen geschlossene, beheizte Räumlichkeiten Voraussetzung, wobei dies auch ein Fahrzeug sein kann. Sicherzustellen ist auch, dass die eingesetzten Materialien temperiert sind.

Ein Kalibrator mit MFC erhöht die Verfahrenssicherheit unter Vor-Ort-Bedingungen nur unwesentlich und ist insofern verzichtbar. Dies gilt um so mehr, als ein Genauigkeitsgewinn nur bei einer vergleichsweise aufwendigen Druck- und Temperatur-Korrektur des Flusses zu realisieren ist.

4 ÜBERTRAGBARKEIT VON RESPONSEFAKTOREN

4.1 Allgemeines

Neben der Vor-Ort-Kalibrierung wäre auch die geräte- und herstellerübergreifende Nutzung von Kalibrierfaktoren eine Möglichkeit zur Erweiterung des stofflichen Einsatzspektrums portabler Gasdetektoren zur quantitativen Schadgasmessung.

Wie ein Blick in die RF-Wert-Tabellen von PID verschiedener Hersteller zeigt, ist eine einfache Übernahme von RF-Werten anderer Geräte jedoch nicht möglich (vgl. Tab. 15, Anhang). Dies gilt in gleicher Weise für FID. Hintergrund ist, dass die Empfindlichkeit der Detektoren nicht nur stoff-, sondern auch gerätespezifisch ist.

Die Ursachen für die Geräteabhängigkeit der Detektorempfindlichkeit sind vielfältig. Sie resultieren bei PID beispielsweise aus der unterschiedlichen räumlichen Gestaltung der Messzelle, in deren Folge es zu einer strömungsseitigen Beeinflussung der Ionenausbeute sowie einer vom Abstand zur Strahlungsquelle u. Ä. abhängigen Stärke des eingestrahnten UV-Lichts kommt (vgl. [131, 132]).

Allerdings sind zumindest Zusammenhänge zwischen den RF-Werten verschiedener PID zu erwarten. Die Möglichkeiten und Grenzen einer solchen geräteübergreifenden Nutzung von RF-Werten zu prüfen, war Gegenstand der im Folgenden beschriebenen Arbeiten. Die Untersuchungen erforderten die Ermittlung von RF-Werten mit verschiedenen Detektoren unter vergleichbaren Bedingungen bzw. mit vergleichbarem Fehler.

4.2 Detektorwahl

Infolge lediglich zweier am deutschen Markt verfügbarer FID (vgl. [132]) und Schwierigkeiten bei einer Gerätebeschaffung erfolgten die Untersuchungen ausschließlich für PID. Hier konnten alle großen Hersteller sowie die wichtigsten Geräte am Markt in die Untersuchungen einbezogen werden.

Mit Unterstützung von Herstellern und Händlern waren dies die folgenden PID in der Ausstattung mit 10,6 eV-Lampe:

- ◆ Auer ToxMeterPID Ex (Abb. 40)
- ◆ AuerPPM (Abb. 39)
- ◆ Dräger Multi PID (Abb. 39)
- ◆ Rae MiniRAE plus (Abb. 35)
- ◆ Rae MiniRAE 2000 (Abb. 39).



Abb. 39: PID MiniRAE 2000, Dräger Multi PID und AuerPPM (v. l. n. r.)



Abb. 40: Auer ToxMeterPID Ex

Darüber hinaus wurden die im Hause verfügbaren Auer GascorderPID mit 11,7 eV-Lampe sowie ein FID Foxboro TVA 1000 B genutzt, um Stoffwerte zu erhalten.

4.3 Stoffauswahl

Die Stoffauswahl (vgl. Tab. 13, Anhang) hatte die verschiedensten, teilweise entgegengerichteten Anforderungen zu berücksichtigen. So bestand sowohl seitens der Hersteller als auch des IdF LSA Interesse an RF-Werten weiterer Stoffe, natürlich v. a. solcher mit möglichst großer industrieller Bedeutung bzw. Relevanz bei Gefahrguttransporten.

Andererseits sollten zumindest einige Stoffe genutzt werden, die in möglichst vielen RF-Wertlisten bzw. RF-Bibliotheken der Hersteller enthaltenen waren, da dies indirekt eine Prüfung des etablierten Laborprozedere sowie andererseits der Verlässlichkeit der Angaben der Hersteller ermöglichte.

Natürlich mussten die Stoffe einer Erzeugung mit der Kalibrierstation zugänglich sein. Insofern wurden ausschließlich verdampfbare organische Flüssigkeiten in die Untersuchungen einbezogen. Die verfahrensspezifischen, weit unter den nach dem Sättigungsdampfdruck der Stoffe liegenden Einsatzgrenzen der zur Erzeugung der Kalibriergase verwendeten Kalibrierstation KS 1095 B erschlossen sich dabei erst im Verlaufe der Arbeiten (vgl. Versuchsdurchführung).

Im Übrigen berücksichtigte die Stoffauswahl nur Substanzen, die unter den gegebenen Bedingungen ein gefahrungsfreies Arbeiten ermöglichten. Eine Rolle spielte darüber hinaus die Verfügbarkeit sowie der Preis.

4.4 Versuchsdurchführung

Die Bereitstellung einer ausreichenden Menge an Kalibriergas mit möglichst exakter Konzentration bildete neben der Vorhaltung von PID verschiedenen Typs sowie verschiedener Hersteller die Grundvoraussetzung für die Erreichung des Arbeitszieles.

Zur Herstellung des benötigten Kalibriergases bot sich das im Rahmen des Forschungsthemas etablierte Referenzverfahren an. Es arbeitet nicht nur vergleichsweise genau, sondern erlaubt als dynamisches Verfahren auch die Erzeugung einer ausreichenden Menge an Kalibriergas, wie es zur Vermessung mit verschiedenen Detektoren unter vergleichbaren Bedingungen benötigt wurde.

Die Versuche erfolgten zunächst mit den selben Einstellungen der Kalibrierstation, wie beim Verfahrensvergleich. Im Verlaufe der Versuche ergaben sich allerdings Probleme infolge einer unvollständigen Verdampfung von Stoffen mit niedrigen Dampfdrücken (Kondensation im Injektorbereich). In der Praxis verdampften bereits Stoffe mit Dampfdrücken von 30 hPa nicht mehr vollständig.

Als Ursache erwies sich v. a. der im Verhältnis zum Gesamtluftstrom relativ geringe durch den Injektor geführte Grundgasteilstrom. Bei Wahl der maximalen Flüsse ergibt sich hierdurch gegenüber der Zielkonzentration die 21fache Konzentration im Injektorgasstrom, d. h. eine Konzentration von 2100 ppm bei 100 ppm Zielkonzentration.

Daher wurde der Gesamtluftstrom bei erwarteten Verdampfungsproblemen unter Beibehaltung des für die Erstverdampfung wichtigen Injektorgasstromes und der Zielkonzentration halbiert (vgl. Tab. 18).

Allerdings kam es bei einzelnen Stoffen mit niedrigem Dampfdruck dennoch zu Kondensationen im Leitungssystem, d. h. die Grenze der vollständigen Verdampfbarkeit lag deutlich über der bei ausschließlicher Berücksichtigung des (Sättigungs)dampfdruckes zu erwartenden Dampfdruckgrenze von ca. 2,1 hPa. Daher wurde die Zielkonzentration auf bis zu 25 ppm abgesenkt.

Ursachen sind neben der für eine Gleichgewichtseinstellung unzureichenden Zeit v. a. der zusätzliche Einfluss der Verdampfungswärme der Stoffe sowie der Versuchsbedingungen. Bei Letzteren ist v. a. der substanzspezifische durchschnittliche Lachendurchmesser bzw. die mittlere Flüssigkeitsoberfläche über die Zeit zu nennen, der/die aus dem unterschiedlichen Injektionsvolumen infolge unterschiedlicher molarer Masse und Dichte der Stoffe resultiert. Insofern kann auch bezogen auf eine definierte Zielkonzentration keine klare Dampfdruckgrenze für die KS angegeben werden.

Tabelle 18: Grundgasstrom und Zielkonzentration in Abhängigkeit vom Dampfdruck

Dampfdruck in hPa	Zielkonzentration in ppm	Grundgasstrom		
		Grundluft in l/min	Verdünnungsluft in l/min	Gesamtluft in l/min
>50	100	0,5	10	10,5
10-50	50	0,5	4,75	5,25
<10	25	0,5	4,75	5,25

Da die Ergebnisse von Stoffen mit Dampfdrücken unter 40 hPa insofern mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind, blieben diese Werte bzw. Stoffe bei der Auswertung in Tabelle 16 und 17 (vgl. Anhang) unberücksichtigt. Darüber hinaus wurden diese insofern ungesicherten RF-Werte in den Tabellen 13 - 15 kursiv gesetzt, wenngleich sie z. T. unter den entsprechenden Herstellerwerten liegen und zumindest in diesen Fällen als richtiger anzusehen sind.

Die Verfahrensgrenzen hätten zwar grundsätzlich für jeden Stoff exakt ausgetestet werden können. Dazu wäre jedoch eine Versuchsreihe mit absteigender Zielkonzentration erforderlich gewesen. Dies war aus Zeitgründen nicht realisierbar.

Selbstverständlich wurden die eingesetzten Detektoren regelmäßig rekali­briert und erfolgten die Messungen ausschließlich mit warmgelaufenen Geräten. Darüber hinaus wurden die PID nach jeder Gas­aufgabe zur Reinigung nach Erreichen der Nullanzeige noch ca. 5 Minuten nachlaufen gelassen. Schließlich erfolgte, um eine Beeinflussung des Detektorsignal durch

den Ladezustand der Geräteakkus auszuschließen, spätestens bei Erreichen einer Restkapazität von 1/3 die Nachladung.

4.5 Messergebnisse

Die erhaltenen Messergebnisse (Detektoranzeigen) waren vor der Auswertung zunächst zu korrigieren. Neben dem zwischen Kalibrierung und Messung des PID abweichenden Umgebungsdruckes waren dabei die infolge einer Kalibrierung der MFC auf 0 °C und Arbeit bei 20 °C zu hohen Grundgasflüsse und im Ergebnis geringeren Kalibriergaskonzentrationen zu berücksichtigen (vgl. Tab. 13, Anhang). Tab. 14 im Anhang zeigt die Messwerte und korrigierten Daten sowie die daraus berechneten stoff- und gerätespezifischen Responsefaktoren (RF).

Zur Aufdeckung möglicher Zusammenhänge zwischen den RF-Werten verschiedener PID wurden die berechneten RF-Werte jeweils zweier PID zueinander ins Verhältnis gesetzt (vgl. Tabelle 16 und 17 im Anhang). Um Fehlinterpretationen durch eine Überlagerung mit Messfehlern infolge einer unvollständigen Verdampfung zu vermeiden, wurden dabei ausschließlich Messergebnisse von Stoffen mit einem Dampfdruck von > 40 hPa berücksichtigt (vgl. Versuchsdurchführung).

Wie bereits aus Tabelle 16 ersichtlich wird, konnte der vermutete Zusammenhang zwischen den Responsefaktoren verschiedener Detektoren bzw. ihrer Empfindlichkeiten nachgewiesen werden. Um dies deutlicher werden zu lassen bzw. abzusichern, wurde in Tabelle 17 nochmals eine Vergleichmäßigung der Messergebnisse vorgenommen, indem der jeweils höchste bzw. niedrigste Faktor aus Tabelle 16 unberücksichtigt blieb.

Im Ergebnis zeigen die zwischen jeweils zwei Geräten für die verschiedenen Stoffe ermittelten RF-Verhältnisse Abweichungen vom Mittelwert in einer Größenordnung von maximal +22 % bzw. -23 %. In der Regel beträgt der zu erwartende Fehler jedoch < 15 % und vielfach sogar < 10 %.

4.6 Diskussion

Es konnte gezeigt werden, dass ein Zusammenhang zwischen den Responsefaktoren verschiedener PID besteht und dieser auf einfache Weise ermittelt werden kann.

Der Fehler der auf Basis eigenerzeugter Werte erhaltenen Korrekturfaktoren zur Nutzung gerätefremder RF-Werte ist dabei sogar geringer, als der bei einer RF-Wertbestimmung durch Vor-Ort-Kalibrierung zu erwartende Fehler. Der Vergleich von RF-Werttabellen verschiedener Geräte und Hersteller erweitert somit die Möglichkeiten zum quantitativen Arbeiten mit PID erheblich.

Allerdings ist die Aussage zur Genauigkeit nur bedingt auf die RF-Wertlisten der Hersteller übertragbar, da zum Teil erhebliche Unterschiede zu den Angaben der Hersteller gefunden wurden. Für eine ausreichende Absicherung eines so ermittelten RF-Verhältnisses sollten daher zumindest 10 Wertepaare gebildet werden. Vor der Mittelwertbildung sind dabei einzelne, stark von den übrigen Werten abweichende Faktoren (Ausreißer) auszulassen, denn ihnen liegen offenbar fehlerhafte RF-Werte zu Grunde.

Natürlich ist zur Umsetzung die Kenntnis der RF-Werttabellen zumindest zweier Hersteller bzw. Geräte erforderlich. Dies ist jedoch ein lösbares Problem. So sind entsprechende Listen zum Teil im Internet verfügbar (z. B. [149]). Darüber hinaus sind die Angaben von Altgeräten nutzbar.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Nach einführender Vorstellung und Klassifizierung von Schnelltestmethoden wurden im Teil 1 zur Gefahrenabwehr bereits genutzte Verfahren vorgestellt, internationale Entwicklungstrends aufgezeigt sowie mögliche neue Anwendungsgebiete herausgearbeitet. Aufgrund der sehr komplexen Thematik blieben dabei ausführliche Abhandlungen auf folgende ausgewählte Bereiche beschränkt: Schnelltestmethoden zur (Lösch-)Wasseruntersuchung durch die Feuerwehr, Schnelltest-/Screening-Methoden zum Nachweis von biologischen Agenzien sowie ausgewählte gerätetechnische Systeme zur Vor-Ort-Analytik.

Die Bewertung der einzelnen Schnelltestmethoden erfolgte hinsichtlich Eignung für Gefahrenabwehrkräfte der Feuerwehr und des Katastrophenschutzes, wobei vor allem auf die Handhabbarkeit und Interpretierbarkeit der Messergebnisse Wert gelegt wurde. Zur Vervollständigung wurde besonders bei den letzten beiden Punkten auch auf internationale (vor allem US-amerikanische) Entwicklungen eingegangen.

Feuerwehren sollten sich auf die Verwendung von Testpapieren, Prüfröhrchen, Multifunktionsmessgeräten (EX, OX, TOX u. ä.) sowie einfache kontinuierlich arbeitende Gasdetektoren, wie insbesondere PID bzw. FID, beschränken. In bestimmten Fällen könne darüber hinaus Aussagen zur Gefährlichkeit von (Lösch-)Wasser wichtig sein. Von der Handhabbarkeit her sind hier Teststäbchen/-streifen, Wasseranalyse-Sets und Taschen-Messgeräte zu empfehlen. Mittel zum Nachweis biologischer Agenzien (u. U. biologische Kampfstoffe) sowie Messtechnik zur Kampfstoff-Detektion sollten Spezialeinheiten vorbehalten bleiben (u. U. ABC-ErkKW, spezielle Mess- und Umweltfahrzeuge von Berufsfeuerwehren/Landkreisen, vor allem Task Forces).

Im Rahmen des zweiten Teilthemas wurden zwei einfache, hinsichtlich des materiellen und personellen Aufwandes sowie der erzielbaren Genauigkeit abgestufte Vor-Ort-Verfahren zur Kalibrierung portabler Gasdetektoren entwickelt und auf ihre Praxistauglichkeit untersucht. Sie erlauben die Erzeugung von Kalibriergasen im Konzentrationsbereich von 100 ppm für organische Flüssigkeiten mit Dampfdrücken von ≥ 50 hPa. Mit einem Verfahrensfehler von 20 - 30 % (Verfahren der direkten Injektion)

bzw. 10 - 15 % (unter Nutzung eines einfachen Kalibrators) erfüllen die Methoden sogar die Genauigkeitsanforderungen der Arbeitsplatzanalytik (vgl. TRGS 402). Dies ist allerdings an die Gewährleistung geeigneter Randbedingungen, wie insbesondere einer ausreichenden Umgebungstemperatur sowie Zugluftfreiheit, d. h. Bedingungen, wie sie nur in beheizten Räumlichkeiten zu erfüllen sind, gebunden.

Darüber hinaus nimmt der Verfahrensfehler mit sinkendem Dampfdruck rasch zu. So ist beispielsweise für Stoffe mit einem Dampfdruck von 10 hPa bei direkter Injektion bereits von einem Gesamtverfahrensfehler von etwa 50 % auszugehen. Unter Berücksichtigung der zusätzlichen Fehlermöglichkeiten unter Vor-Ort-Bedingungen erscheint daher ein Dampfdruck von 10 mbar als Anwendungsgrenze einer Vor-Ort-Kalibrierung mit den untersuchten Verfahren.

Im Weiteren wurden Möglichkeiten einer herstellerübergreifenden Nutzung von Responsefaktoren für die im Bereich Feuerwehr verbreiteten PID untersucht. Hierzu wurden Kalibrierfaktoren für eine größere Zahl relevanter Stoffe mit Geräten verschiedener Hersteller erzeugt. Durch einen Vergleich der Werte konnte gezeigt werden, dass die Empfindlichkeiten jeweils zweier PID in einem definierten Verhältnis zueinander stehen. Damit verfügt der Anwender zumindest für PID über eine alternative, vergleichbar genaue Möglichkeit zur Ermittlung von Responsefaktoren.

Beide Vorgehensweisen sind bei einer Beschränkung der Informationen auf das zur Ausführung erforderliche Maß grundsätzlich durch jede Feuerwehr leistbar. Gleichwohl wird die Nutzung der Methoden auf einen begrenzten Kreis von Feuerwehren beschränkt bleiben. Wie bei der Entscheidung zur Beschaffung von Messtechnik ist auch hier der Bedarf ausschlaggebend. Insofern ist zumindest eine Aufrüstung der ABC-ErkKW anzustreben. Darüber hinaus bietet sich eine Übernahme entsprechender Arbeitsweisen durch überregional einsetzbare Spezialkräfte, wie der konzipierten Chemischen Task Force [98], an.

6 LITERATUR- UND QUELLENANGABEN

- [01] Huck, K.: Literaturstudie Vor-Ort-Analytik. Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 28/96, Universität Karlsruhe (TH), August 1996
- [02] Damman, V.; Donnevert, G.; Funk, W.; Patzsch, K.: Vergleichende Bewertung vorhandener Schnelltestverfahren in der Wasseranalytik. UBA TEXTE 41/89, Umweltbundesamt, 1989
- [03] Ecknig, W.; Obst, R.: Screeningmethoden zur Untersuchung von Böden, UBA TEXTE 19/99, Umweltbundesamt, 1999
- [04] Rönnefeldt, J.: Messtechnik im Feuerwehreinsatz. Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart 1995
- [05] Rönnefeldt, J. et al.: Messen im Feuerwehreinsatz, in Vorbereitung
- [06] Matz, G.: Untersuchung der Praxisanforderung an die Analytik bei der Bekämpfung großer Chemieunfälle. Technische Universität Hamburg-Harburg, März 1996
- [07] Wieneke, A.: Löschwasseranalytik. Entwicklung eines Punktesystems zur Klassifizierung kontaminierter Löschwässer hinsichtlich ihrer Umweltrelevanz. In: Tagungsband vfdb-Jahresfachtagung 11.-15. Juni 1995, Frankfurt/M., S. 103-110
- [08] Schwedt, G.: Mobile Umweltanalytik: Schnelltestverfahren und Vor-Ort-Messtechniken, Vogel-Verlag Würzburg, 1995
- [09] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV); Physikalische, chemische, biologische und bakteriologische Verfahren. Hrsg.: Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Gemeinschaft mit dem Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (Loseblattwerk). VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [10] Sernetz, M.; Giese, C.; Hauptmann, U.; Hild, D.: Klinische Laboratoriumsdiagnostik, Organfunktionsproben; AUFGABE 16: Qualitative und halbquantitative Schnelltests, Teststreifen oder Teststäbchen sowie mikroskopische Methoden zum Nachweis von Harn- und Blutbestandteilen. A) Qualitative Teststreifenmethoden. Skripte, Gießen, 13. Auflage 2000. Online in Internet: <http://www.uni-giessen.de/~gi38/publica/labor/kapitel16.html> (12/2003)
- [11] Macherey & Nagel. Online in Internet: <http://www.macherey-nagel.com> (12/2003)
- [12] Spray Extractor für GC-MS EM 640, Bruker Daltonik GmbH, Bremen
- [13] Purge-and-Trap-Koffer; TUHH Hamburg, Abteilung Messtechnik
- [14] Grüter, V.: Elektroden statt Photometer. Nitratmessung, UmweltMagazin 08/1998, S. 64-65

- [15] Krausa, M.; Doll, J.; Schorb, K.; Hambitzer, G.: Elektrochemischer Detektor zur schnellen Bestimmung von Nitro- und Aminoaromaten in Böden und Wässern, TerraTech 5/1996, S. 36-38
- [16] Schütze, A.: Optische Mikrosysteme für die Umweltmesstechnik. Konferenzbericht, Laser und Optoelektronik 30(I)/1998, S. 33-35
- [17] Merck: Die Untersuchung von Wasser, Darmstadt
- [18] Online in Internet: <http://photometrie.merck.de/servlet/PB/menu/1151270/> (12/2003)
- [19] Obst, U.; Holzappel-Pschorn, A.: Enzymatische Tests für die Wasseranalytik, R. Oldenbourg Verlag München Wien 1988
- [20] Camman, C.: Hohe Stückzahlen als Ziel. Massenproduktionstaugliche Herstellungsverfahren könnten den Biosensoren zum Durchbruch verhelfen. UmweltMagazin 12/1997, S. 60-61
- [21] Technik – Marktübersicht:: Kommerziell erhältliche Biosensoren bzw. Analysengeräte mit Biosensoren für die Umweltanalytik. Kommerziell erhältliche Biotests (Testkits, Testverfahren) für die Umweltanalytik. UmweltMagazin 12/1997, S. 62-65
- [22] vfdb-Richtlinie 10/05-T1: Gefahrstoffnachweis im Feuerwehreinsatz, Teil 1: Nachweisteknik. VdS Schadenverhütung Verlag, Köln 2001
- [23] Richter, S.; Steinbach, K.: Schnellanalytik bei Löschabwasser, Teil 1. Instituts-Bericht Nr. 397, Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt, Heyrothsberge 2000
- [24] A. Blume: Landkreis Hannover: Gerätewagen-Messtechnik der Freiwilligen Feuerwehr Seelze, brandschutz/Deutsche Feuerwehrzeitung 6/1996, S. 424-427
- [25] Goertz, T.: GW-Messtechnik: eine Bilanz. Gerätewagen Messtechnik 3,5 t für Nordrhein-Westfalen - eine Bilanz nach zehn Jahren. brandschutz/Deutsche Feuerwehrzeitung 7/1998, S. 624-628
- [26] H. Hanekamm, H. Müller: Landkreis Esslingen stellt Gerätewagen-Messtechnik/ Umweltschutz in Dienst, brandschutz/Deutsche Feuerwehrzeitung 3/1996, S. 210-212
- [27] Hägele, J.: Der Gerätewagen „Umwelt/Messen“. Die Freiwillige Feuerwehr Crailsheim stellt ihr neues Fahrzeug vor. Brandhilfe 12/1996, S. 374-376
- [28] May, W. J.: Dräger-Röhrchen in der Öl- und Gasindustrie. Drägerheft 388 (1997), S. 41-48
- [29] Bäther, W.: Das Dräger-Luft-Extraktionsverfahren – ein Schnelltest zur Bestimmung von Schadstoffen in Wasser. Drägerheft 340 (1988), S. 13-20

- [30] Beerthuis, J.: Dräger-Stütz-Sonde und DLE-Verfahren in der Praxis. Drägerheft 349 (1991), S. 28-33
- [31] Brunken, F.; Herziger, C.: Abwasser-Selbstüberwachung durch Betriebspersonal. Drägerheft 350 (1991), S. 35-39
- [32] Sieben, U.: Die Untersuchung von öl- und schlammhaltigen Industrieabwässern mit dem Dräger-Luft-Extraktionsverfahren. Drägerheft 350 (1991), S. 11-15
- [33] Persönliche Mitteilung; Herr Wackermann, Berliner Feuerwehr
- [34] Persönliche Mitteilung; Herr Warnken, Ortsfeuerwehr Worpsswede, Gruppenführer Gefahrstoff-Messgruppe/GW-Messtechnik des LK Osterholz
- [35] Persönliche Mitteilung; Frau Rintelen, Auergesellschaft GmbH Berlin
- [36] Auer Wasseranalyse-Set, Messanweisung zur Messung von Perchloroethylen in Wasser
- [37] Informationsmaterial „Gefahrgutkoffer Feuerwehr nach Dr. Jäger“. Dr. Jäger Analytik Tübingen
- [38] Homepage der BF Mannheim (Stand: 12/2003):
http://www.mannheim.de/feuerwehr/technik/messtech/mess_index.html
- [39] Persönliche Mitteilung; Herr König, Feuerwehr Mannheim
- [40] Persönliche Mitteilung; Herr Müller, Feuerwehr Hamburg, Technik- und Umweltschutzwache
- [41] Rufbereitschaft der Umweltbehörde Hamburg. Online in Internet:
<http://www.hamburg.de/Behoerden/Umweltbehoerde/ruf.htm> (12/2003)
- [42] Steinbach, K.: Möglichkeiten der chemischen Analytik bei kontaminiertem Löschwasser. In: Tagungsband Fachtagung „Wasser als modernes Löschmittel“, 13. und 14. Juli 1999, Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt, Heyrothsberge
- [43] Schuppe, F.; Wienecke, F.: Messfahrzeug des Institutes der Feuerwehr Sachsen-Anhalt (IdF) - Konzeption, IdF-Bericht 329, Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt, April 1994
- [44] Schuppe, F.; Seliger, U.: Chemische Analysentechnik im Vor-Ort-Einsatz. In: Tagungsband Fachtagung „Bahnbetriebsunfall mit Brandfolge und erheblicher Gefährdung der Umgebung – Gefahrgutunfall Eisenbahn am 1. Juni 1996 in Schönebeck/Elbe“, 11. und 12. September 1996, Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt, Heyrothsberge
- [45] Der ABC-Erkundungskraftwagen (ABC-ErkKW). Eine technische Kurzbeschreibung. Stand: März 2000, Bundesamt für Zivilschutz, Bonn

- [46] Der Umweltdetektiv, Fa. Windaus Labortechnik
Online in Internet: <http://www.windaus.de/deutsch/produkte/gwl.html> (01/2002)
- [47] Umwelt-Messkoffer UW 2000, Fa. Windaus Labortechnik
Online in Internet: <http://www.windaus.de/deutsch/produkte/uw2000.html> (01/2002)
- [48] AQUANAL[®]-plus Compact Lab, Fa. Riedel de Haen
Online in Internet: <http://www.rdh-lab.de/Aquanal/default.htm> (01/2002)
- [49] Online in Internet:
http://www.merck.de/german/services/labor/1_uba/dMOBANA.html
(Stand: Januar 2002)
- [50] Online in Internet: <http://www.drlange.de> (01/2002)
- [51] Online in Internet: <http://www.heyl.de> (01/2002)
- [52] Online in Internet: <http://www.wtw.com> (01/2002)
- [53] Online in Internet: <http://www.mt.com/home/mettlertoledo.asp> (01/2002)
- [54] Online in Internet: <http://www.knick.de> (01/2002)
- [55] Online in Internet: <http://www.testo.com> (01/2002)
- [56] Online in Internet: <http://www.meinsberg.de> (01/2002)
- [57] Online in Internet: <http://www.neukum.de> (01/2002)
- [58] Satzung über die Abwasserbeseitigung und den Anschluss an die öffentliche Abwasserbeseitigungsanlage der Gemeinde Biederitz, Biederitz 1998
- [59] Persönliche Mitteilung; Herr Tönnies, Umweltfeuerwehr Northeim
- [60] Umweltfeuerwehr Northeim
Online in Internet: <http://www.maxerieger.de/ufwfb4.htm> (01/2002)
- [61] Persönliche Mitteilung; Herr Schmechtig, FF Genthin, GSG-Zug
- [62] Richter, S.: Mit „GC-MS“ den Gefahrstoffen auf der Spur, Feuerwehr in Sachsen-Anhalt 7(1997) 3, S. 18-19
- [63] Online in Internet: <http://www.chemieunfall.de> (01/2002)
- [64] Online in Internet: <http://www.tu-harburg.de/et1/Emt/> (01/2002)
- [65] Pawliszyn, J.: Solid Phase Microextraction: Theory and Practice, VCH New York, 1997

- [66] Online in Internet: <http://www.fh-jena.de/~weber/spme.html> (01/2002)
- [67] Online in Internet: <http://www.gerstel.com> (01/2002)
- [68] Online in Internet: <http://www.bbv-net.de/news/lokales/duisburg/2000-30/gerstel.html> (01/2002)
- [69] Persönliche Mitteilung; Herr König, Berufsfeuerwehr Mannheim, Bereich Umweltmesstechnik
- [70] Persönliche Mitteilung; Herr Wehner, Landesumweltamt Brandenburg
- [71] Persönliche Mitteilung; Herr Hofmann, Universität Lund/Schweden, Bereich Brandtechnik
- [72] Online in Internet: <http://www.brand.lth.se/public/index.htm> (01/2002)
- [73] Merkator, M.: Schaffung der theoretischen Grundlagen zur Nutzung der SPME-(Festphasenmikroextraktions)-Methode zum Nachweis von Verunreinigungen in verschiedenen Medien und praktische Durchführung mittels GC-MS EM 640, Diplomarbeit, Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt 2004 (in Vorbereitung)
- [74] Hansen, P.-D.: Erfassung und Bewertung „unerwünschter Wirkungen“ mit Biotests und Biosensoren. In: Chemische Stressfaktoren in aquatischen Systemen, Schriftenreihe Wasserforschung 6, Berlin
- [75] Online in Internet: <http://www.hydrotox.de/biotest.html> (01/2002)
- [76] Hansen, P.-D.: Suborganismische Testverfahren: Anwendungsbereich und Bewertungsfrage. In: Biologische Testverfahren. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Bd. 89, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, New York, 1992
- [77] Online in Internet: <http://www.nordum.de/home.html> (01/2002)
- [78] Online in Internet: <http://www.lafu-gmbh.com/analy.htm> (01/2002)
- [79] Literaturstudie Vor-Ort-Analytik, Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung Band 28/96, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe
Online in Internet: <http://www.uvm.baden-wuerttemberg.de/alfaweb/berichte/tba28-96/voa.html> (01/2002)
- [80] Online in Internet: <http://www.coring.de/piclab.htm> (01/2002)
- [81] Online in Internet: <http://www.bruker-daltonik.de> (06/2003)

- [82] Persönliche Mitteilung; Herr Dr. Arthen-Engeland, Bruker Daltonik Bremen (06/2003)
- [83] Schnurpfeil, R.: Beiträge zum Themenbereich Gefahren, Gefahrstoffe und Beurteilung der ABC-Gefahrensituation SKK/PG9. Bremen, 07/2000
Online in Internet:
<http://www.abcefahren.de/ausbildung/dateien/allg/schnurpfeil.pdf>
(12/2003)
- [84] Online in Internet: <http://www.nanotype.de> (07/2003)
- [85] Online in Internet: http://www.bvb_consult.de/biosniffer_d.htm (07/2003)
- [86] Löw, U.: Neue Kampfschnüffler – Detektoren spüren Biokampfstoffe auf.
Online in Internet: wdr.de/themen/forschung/1/b_Waffen_detektoren_index.jhtml
(07/2003)
- [87] Waffensuche im Irak – mit modernster Technik. n-tv, 25. November 2002.
Online in Internet: <http://www.n-tv.de/3082788.html> (12/2002)
- [88] Online in Internet: <http://www.idahotech.com/reagents/biothreatscreenkit.html>
(12/2002)
- [89] APSIS – The bio-identification solution.
Online in Internet: <http://www.bdal.com/apsis.html> (01/2004)
- [90] HANAA to aid weapons inspectors.
Online in Internet: <http://www.biomedcentral.com/news/20021128/06> (07/2003)
- [91] Rapid Field Detection of Biological Agents. S&TR January/February 2002, Lawrence Livermore National Laboratory
- [92] Online in Internet: <http://www.m-techdiagnostics.ltd.uk/biothreat.shtml> (12/2002)
- [93] Online in Internet: <http://www.alexeter.com> (07/2003)
- [94] Rapid Detection of BW Agents. Online in Internet: <http://www.tetracore.com>
(07/2003)
- [95] Hunte, T.: Gas-Detektoren-Arrays mit Messbereichsanpassung zur Erfassung von Gefahrstoffen bei Chemieunfällen und Emissionen. Fortschritt-Berichte VDI Reihe 8, Nr. 77, 1999
- [96] Matz, G.; Rusch, P.; Harder, A.; Schillings, A.; Rechenbach, P.; Harig, R.; Schröder, W.: Neue Technik zur Gefahrstoff-Schnellanalyse bei Chemieunfällen und Bränden. Teil 1: Gefahrstoff-Detektoren-Array (GDA) zur Detektion und Warnung. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 62 (2002) 5, S. 203-207

- [97] Gefahrstoffdetektorenarray und Kontaminationsmonitor für chemische Kontamination. Online in Internet: http://www.bva.bund.de/zivilschutz/forschung_entwicklung/chemie/messtechnik/index.html (12/2003)
- [98] Matz, G.; Schillings, A.; Rechenbach, P.: Task Force für die Schnellanalytik bei großen Chemieunfällen und Bränden. Zivilschutzforschung, Neue Folge Band 49, ISSN 0343-5164, BVA – ZfZ, Bonn 2003
- [99] Matz, G.: Verbundprojekt Chemikaliennachweis im Meer. Teilvorhaben 1: Tauchfähiges GC-/MS-System Technische Universität Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Messtechnik. Online in Internet: <http://las.physik.uni-ldenburg.de/projekte/chemie2/projekte/tp1.htm> (12/2003)
- [100] TUHH, Arbeitsbereich Messtechnik. Online in Internet: http://www.et1.tu-harburg.de/de_DE/de_umt_forschungsgebiete.php (12/2003)
- [101] ansyco analytische Systeme und Componenten GmbH, Karlsruhe: Tragbares GC/MS HAPSITE. Online in Internet: <http://www.ansyco.de/Details-1o.htm> (07/2003)
- [102] HAPSITE Chemical Identification System. Online in Internet: <http://www.inficon.com/products/hapsite.cfm> (07/2003)
- [103] Fa. Inficon, New York USA. Online in Internet: <http://www.inficon.com/products/> (12/2003)
- [104] Mass Sensors Inc.: Leak detection. Online in Internet: <http://www.mass-sensors.com/products.asp> (06/2003)
- [105] SLS Micro Technology GmbH: Kleiner Gas-Schnüffler will groß raus. VDI-Nachrichten, Nr. 46, 15. November 2002, S. 30
- [106] Matz, G.; Harder, A.; Schillings, A.; Rechenbach, P.: Schnellanalyse bei Chemieunfällen und Bränden mit mobilem GC-MS-System. Forschungsbericht BMBF 01 VQ 9109/3, Technische Universität Hamburg-Harburg, 1995
- [107] Matz, G.; Hunte, T.; Rusch, P.; Harder, A.; Schillings, A.; Rechenbach, P.; Harig, R.; Schröder, W.: Neue Technik zur Gefahrstoff-Schnellanalyse bei Chemieunfällen und Bränden. Teil 2: Mobiles Gaschromatograf-Massenspektrometer-System zur schnellen Identifizierung und Quantifizierung von Gefahrstoffen. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 62 (2002) 7/8, S. 327-331
- [108] Harder, A.: Hochgeschwindigkeits-Gaschromatograph-Massenspektrometer zur Vor-Ort-Analyse von organischen Schadstoffen. Dissertation Hamburg 1997, Fortschritt-Berichte VDI Reihe 8, Nr. 640

- [109] Schillings, A.: Weitbereichsverfahren mit Gaschromatograph-Massenspektrometer zur schnellen Vor-Ort-Analyse von Gefahrstoffen. Dissertation Hamburg 2002, Fortschritt-Berichte VDI Reihe 8, Nr. 932
- [110] Merkes, St.: Kalibrierung des Gerätesystems GC-MS EM 640 und Erarbeitung von Methoden für die Quantifizierung unter Beachtung von Grundlagen zur Probenahme, Messwerterfassung und -auswertung bei Versuchsbränden. Diplomarbeit Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt (IdF LSA)/TU Braunschweig, 1996
- [111] Trenn, A.: Ausarbeitung von Methoden für spezielle Substanzklassen zur Analytik mit dem GC-MS EM 640. Diplomarbeit Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt (IdF LSA)/ Fachhochschule Magdeburg, 1998
- [112] Richter, S.: Mit „GC-MS“ den Gefahrstoffen auf der Spur. Feuerwehr in Sachsen-Anhalt 7 (1997) 3, S. 18-19
- [113] Mobile and Miniature Mass Spectrometer. Online in Internet: <http://www.gcms.de> (12/2003)
- [114] M21 Remote Sensing Chemical Agent Alarm.
Online in Internet: <http://www.fas.org/man/dod-101/sys/land/m21.htm> (12/2003)
- [115] Braun, K.; Marzi, W.: Ein Projekt für die Zukunft. Bevölkerungsschutz 1/2000, S. 3-6
- [116] Harig, R.; Matz, G.; Rusch, P.: Abbildendes Ferndetektionssystem zur Identifikation, Quantifizierung und Visualisierung von Gefahrstoffwolken. VDI Berichte Nr. 1656 Neuere Entwicklungen bei der Messung und Beurteilung der Luftqualität, Düsseldorf 2002
- [117] Matz, G.; Hunte, T.; Rusch, P.; Harder, A.; Schillings, A.; Rechenbach, P.; Harig, R.; Schröder, W.: Neue Techniken zur Gefahrstoff-Schnellanalyse bei Chemieunfällen und Bränden. Teil 3: Passives FTIR-Fernerkundungssystem zur Visualisierung unsichtbarer Gefahrstoffwolken. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 62 (2002) 11/12, S. 477-481
- [118] OPAG 22 Remote Sensor for Atmospheric Pollutants
Online in Internet: <http://www.bdal.com/opag22.html> (12/2003)
- [119] Joint Services Lightweight Standoff Chemical Agent Detector (JSLSCAD)
Online in Internet: <http://www.globalsecurity.org/military/systems/ground/jslscad.htm> (12/2003)
- [120] Online in Internet: <http://www.kayser-threde.de> (12/2003)
- [121] Online in Internet: <http://www.litton.com> (12/2003)
- [122] Polytron ToxLine. Moderne Methode zum Nachweis toxischer Gase in der Umgebungsluft. Drägerheft 373, 4/2002, S. 18-22

- [123] RAID series. Rapid Alarm and Identification Devices for CWAs.
Online in Internet: <http://www.bdal.com/raid.html> (12/2003)
- [124] Eiceman, G. A.: Advances in Ion Mobility Spectrometry: 1980-1990. Crit. Rev. Analyt. Chem. 22 (1991), S. 17-36
- [125] Schuppe, F.: Ionenmobilitätsspektrometer – Möglichkeiten und Grenzen im Feuerwehreinsatz. Forschungsbericht Nr. 381, Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt (IdF LSA), Heyrothsberge 2000
- [126] Online in Internet: http://www.nbcindustrygroup.com/handbook/pdf/CONTAMINATION_AVOIDANCE.pdf (12/2003)
- [127] Online in Internet: <http://www.nbcindustrygroup.com/baesys.htm> (12/2003)
- [128] JCAD ChemSentry™ System. Online in Internet: <http://www.chembiosolutions.com/chemsentry/chemsentry.asp> (12/2003)
- [129] Explosivstoffe. Gibt es mobile Analysengeräte mit modernsten Detektoren zur Vor-Ort-Analytik? Online in Internet: http://www.unibw-muenchen.de/campus/MB/we6/zeman/explo/zeman_explo_8.htm (12/2003)
- [130] Schuppe, F., Messtechnische Möglichkeiten der ABC-Erkundungskraftwagen (ABC-ErkKw) für den Katastrophenschutz im Feuerwehreinsatz, IdF LSA, 2003
- [131] Schuppe, F., Photoionisationsdetektoren (PID), in Rönnefeldt, J. (Hrsg.), Messen im Feuerwehreinsatz, in Vorbereitung
- [132] Schuppe, F., Flammenionisationsdetektoren (FID), in Rönnefeldt, J. (Hrsg.), Messen im Feuerwehreinsatz, in Vorbereitung
- [133] Schuppe, F., Ionenmobilitätsspektrometer (IMS), in Rönnefeldt, J. (Hrsg.), Messen im Feuerwehreinsatz, in Vorbereitung
- [134] Flammenkamp, E., Risse, U., Herstellungsverfahren für Prüfgase, in Greim, H. (Hrsg.): Luftanalytik - Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Bd. 1, Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der DFG, Verlag Chemie, Weinheim, 9. Lieferung, 1994
- [135] Hartkamp, H., Prüfgase – Herstellung und Anwendung, aus: Analytiker-Taschenbuch B. 14, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg, 1996
- [136] Jessel, W., Gase – Dämpfe – Gasesstechnik, Dräger Safety AG & Co. KGaA, Lübeck, 2001
- [137] Kaltenmaier, K., Ansyco analytische Systeme und Komponenten GmbH, Karlsruhe, persönliche Mitteilung, 2003
- [138] Individuelle Kalibriergase für die Thermodesorption, Firmenzeitung, Gerstel aktuell, April 2002 sowie LaborPraxis, Februar 2002

- [139] TRGS 402, Technische Regel für Gefahrstoffe, Ermittlung und Beurteilung der Konzentration gefährlicher Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen, Ausg. Nov. 1997
- [140] Verein Deutscher Ingenieure, VDI 3490, Blatt 8, Prüfgase – Herstellung durch kontinuierliche Injektion, Januar 1981
- [141] HSE-Methode MDHS 3, Generation of Test Atmosphere of Organic Vapours by Syringe Injection Technique, September 1984
- [142] Bedienungsanleitung, Kalibrierstation KS 1095, Axel Semrau GmbH & Co., Sprockhövel, 1998
- [143] Tschickardt, Bericht über eine Prüfgasapparatur der Firma Axel Semrau, Sprockhövel, zur Herstellung von Kalibriergasen nach dem Verfahren der kontinuierlichen Injektion, Landesamt für Umweltschutz und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz, Mainz, 1993
- [144] Bedienungsanleitung, Kalibrator SYCOS K-M, Ansyco Analytische Systeme und Komponenten GmbH, Karlsruhe, 2001
- [145] Analyt-MTC Messtechnik GmbH und CO KG, Handbuch und SKC-Führer - Luftprobenahme, Strömungsmessung, Chromatographie, Müllheim, 2000
- [146] Bedienungsanleitung, Kalibrierkammer, Fa. Dräger Safety AG & Co. KgaA, 2000
- [147] Auer-Technikum, Stofftabellen, Spalte 10 bzw. 11, Ausgabe 12, Auergesellschaft GmbH, 1988
- [148] Schuppe, F., Entwicklung von Dekontaminationsmitteln und –verfahren bei Austritt von Industriechemikalien, Abschlussbericht, Zivilschutz-Forschung, Neue Folge Band 40, 2001
- [149] RAE Systems Inc. (Hrsg.): Technische Information TI-106, Ionisierungspotentiale und typische Korrektur-Faktoren, deutsche Ausgabe, Ansyco analytische Systeme und Komponenten GmbH, Karlsruhe, 8/2002, <http://www.ansyco.de/>

7 ANHANG

- Tabelle 10 Verfahrensvergleich - Verfahren mit direkter Injektion in den Gasbeutel
- Tabelle 11 Verfahrensvergleich - Verfahren mit Injektion in den Luftstrom (Kalibrator)
- Tabelle 12 Verfahrensvergleich - Verfahren mit kontinuierlicher Injektion (Kalibrierstation)
- Tabelle 13 RF-Vergleich - Stoffwerte und Einstellungen
- Tabelle 14 RF-Vergleich - Geräteanzeigen und Responsefaktoren
- Tabelle 15 Vergleich eigenerzeugter RF mit Herstellerangaben
- Tabelle 16 RF-Vergleich ausgewählter Stoffe
- Tabelle 17 RF-Vergleich unter Ausschluss des höchsten sowie niedrigsten Wertes

Tabelle 10: Verfahrensvergleich - Verfahren mit direkter Injektion in den Gasbeutel

Stoff	Versuch	molare Masse in g/mol	Dichte in g/cm ³ bei 20°C	Luftvolumen in l	berechn. Einspritzvolumen in µl für 100 ppm	reales Einspritzvolumen in µl	reale Gaskonz. in ppm	Luftdruck in mbar	Druckkorrekturfaktor	Geräte-Anzeige* in ppm	Mittelwert korrigierte Geräte-Anzeige* in ppm	Geräte-Anzeige* bezogen auf 100 ppm	RF**	stoffbezogene Anzeige* berechn. für 100 ppm
Aceton		58,08	0,791	10	3,05	2,0	65,54							
C ₃ H ₆ O	Versuch							1014,8	0,9982	59,0				
	Versuch							1011,8	1,0012	54,8				
	Versuch							1011,8	1,0012	47,5				
											53,8	82,0	1,16	95,1
Cyclohexa		84,16	0,780	10	4,48	5,0	111,50							
C ₆ H ₁₂	Versuch							1033,8	0,9799	73,1				
	Versuch							994,8	1,0183	66,1				
	Versuch							994,8	1,0183	65,7				
											68,6	61,5	1,46	90,0
Ethylacetat		88,11	0,902	10	4,06	5,0	123,16							
C ₄ H ₈ O ₂	Versuch							1011,8	1,0012	31,1				
	Versuch							1011,8	1,0012	26,4				
	Versuch							1011,8	1,0012	28,6				
											28,7	23,3	3,85	89,8
Octan, i-		114,23	0,703	10	6,75	5,0	74,04							
C ₈ H ₁₈	Versuch							1014,8	0,9982	42,6				
	Versuch							1014,8	0,9982	39,4				
	Versuch							1014,8	0,9982	46,0				
											42,6	57,5	1,43	82,4
Xylol		106,17	0,864	5	2,55	2,0	78,32							
C ₈ H ₁₀	Versuch							1015,8	0,9972	111,3				
	Versuch							1015,8	0,9972	110,4				
	Versuch							1015,8	0,9972	89,7				
											103,5	132,2	0,48	63,0

Legende: * Geräteanzeigen bei eingestellter Kalibrierung auf Isobuten

** Responsefaktor wurde mit Kalibrierstation ermittelt

Tabelle 11: Verfahrensvergleich - Verfahren mit Injektion in den Luftstrom (Kalibrator)

Stoff/ Formel	Versuch	mol Masse in g/mol	Dichte in g/cm ³ bei 20°C	Luft- volumen in l	berechn. Einspritz- volumen in µl für 100 ppm	reales Einspritz- volumen in µl	berechn. Gaskonz. in ppm	Luftdruck in mbar	Druck- Korrektur- faktor	Geräte- Anzeige* in ppm	Mittelwert korrig. Geräte- Anzeige* in ppm	Geräte- Anzeige* für 100 ppm	RF**	stoffbezog. Geräte- Anzeige* berechn. für 100 ppm
Aceton		58,08	0,791	10	3,05	2,0	65,54							
C ₃ H ₆ O	Versuch 1							1011,8	1,0012	52,4				
	Versuch 2							1011,8	1,0012	53,4				
	Versuch 3							1011,8	1,0012	50,4				
											52,1	79,5	1,16	92,2
Cyclohexan		84,16	0,780	10	4,48	5,0	111,50							
C ₆ H ₁₂	Versuch 1							994,8	1,0183	73,4				
	Versuch 2							994,8	1,0183	67,3				
	Versuch 3							994,8	1,0183	80,2				
											75,0	67,2	1,46	98,3
Ethylacetat		88,11	0,902	10	4,06	5,0	123,16							
C ₄ H ₈ O ₂	Versuch 1							1011,8	1,0012	27,0				
	Versuch 2							1011,8	1,0012	28,1				
	Versuch 3							1011,8	1,0012	31,8				
											29,0	23,5	3,85	90,6
Octan, i-		114,23	0,69	10	6,88	5,0	72,67							
C ₈ H ₁₈	Versuch 1							1014,8	0,9982	43,8				
	Versuch 2							1014,8	0,9982	45,3				
	Versuch 3							1014,8	0,9982	49,3				
											46,1	63,4	1,43	90,7
Xylol		106,17	0,864	5	2,55	2,0	78,32							
C ₈ H ₁₀	Versuch 1							1009,8	1,0032	149,9				
	Versuch 2							1009,8	1,0032	132,2				
	Versuch 3							1009,8	1,0032	138,0				
											140,5	179,4	0,48	85,5

Legende: * Geräteanzeigen bei eingestellter Kalibrierung auf Isobuten

** Responsefaktor wurde mit Kalibrierstation ermittelt

Tabelle 12: Verfahrensvergleich - Verfahren mit kontinuierlicher Injektion (Kalibrierstation)

Substanz	Formel	mol. Masse in g/mol	Dichte in g/cm ³ bei 20 °C	Volumenstrom in l/h bei 0 °C	Dosierrate in ml/h bei 0 °C	Temperaturkorrekturfaktor für MFC bei 0 °C / 20 °C	Zielkonz. in ppm	reale Gaskonz. in ppm bei 20 °C	Geräteanzeige* in ppm bei 20 °C	Geräteanzeige* in ppm für 100 ppm	RF	stoffbezog. Geräteanzeige** für 100 ppm
Aceton	C ₃ H ₆ O	58,08	0,791	629,34	0,192	1,07322	100	93,18	80,4	86,3	1,16	100
Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	84,16	0,780	629,34	0,282	1,07322	100	93,18	63,7	68,4	1,46	100
Ethylacetat	C ₄ H ₈ O ₂	88,11	0,902	629,34	0,255	1,07322	100	93,18	24,2	26,0	3,85	100
Octan, i-	C ₈ H ₁₈	114,23	0,703	629,34	0,425	1,07322	100	93,18	65,1	69,9	1,43	100
Xylol	C ₈ H ₁₀	106,17	0,864	629,34	0,321	1,07322	100	93,18	195,5	209,8	0,48	100

Legende: * Geräteanzeige bei eingestellter Kalibrierung auf Isobuten

** Geräteanzeige bei eingestelltem Kalibrierdatensatz der Beimengungssubstanz (berechnet)

Tabelle 13: RF-Vergleich - Stoffwerte und Einstellungen

Stoff	K _s in °C	Dampf- druck in hPa	mol. Masse in g/mol	Dichte in g/cm ³ bei 20°C	Injektor- gasstrom* in l/min	Verdünnungs- luftstrom* in l/min	Gesamt- luftstrom* in l/h	Substanz- Dosierrate in ml/h	Ziel- Konz. in ppm	reale Konz.* in ppm
Aceton	56	247	58,08	0,791	0,499	9,990	629,34	0,192	100	93,2
Anisol	156	13	108,14	0,990	0,499	9,990	629,34	0,286	100	93,2
Butylacetat, tert.	98	41	116,16	0,882	0,499	9,990	629,34	0,345	100	93,2
Ethylmethyleketon	80	105	72,11	0,800	0,499	9,990	629,34	0,236	100	93,2
Methylacetat	57	217	74,08	0,930	0,499	9,990	629,34	0,208	100	93,2
Ethylendiamin	116	12	60,10	0,900	0,499	9,990	629,34	0,175	100	93,2
Acrylsäuremethylester	80	93	86,09	0,950	0,499	9,990	629,34	0,237	100	93,2
Propionaldehyd	48	343	58,08	0,810	0,499	9,990	629,34	0,188	100	93,2
Butyraldehyd	76	148	72,11	0,800	0,499	9,990	629,34	0,236	100	93,2
Cyclohexan	81	103	84,16	0,779	0,499	9,990	629,34	0,283	100	93,2
Diisopropylamin	84	100	101,19	0,720	0,499	9,990	629,34	0,368	100	93,2
Butylamin, 1-	77	93	73,14	0,740	0,499	4,746	314,67	0,129	100	93,2
Butylmethylether, tert.	55	268	88,15	0,740	0,499	4,746	314,67	0,156	100	93,2
Methylcyclohexan	101	48	98,19	0,770	0,499	4,746	314,67	0,167	100	93,2
Diethyleketon	102	38	86,13	0,810	0,499	4,746	314,67	0,139	100	93,2
Propylacetat	102	33	102,13	0,888	0,499	4,746	314,67	0,150	100	93,2
Diisopropylether	69	175	102,18	0,720	0,499	4,746	314,67	0,186	100	93,2
Propanol, 2-	82	42	60,10	0,785	0,499	4,746	314,67	0,100	100	93,2
Pentan	36	566	72,15	0,626	0,499	4,746	314,67	0,151	100	93,2
Methylpropylketon	102	16	86,13	0,808	0,499	4,746	314,67	0,139	100	93,2
Anisol	156	13	108,14	0,990	0,499	4,746	314,67	0,071	50	46,6
Morpholin	129	11	87,12	1,000	0,499	4,746	314,67	0,114	100	93,2
Cyclohexylamin	134	14	99,18	0,870	0,499	4,746	314,67	0,149	100	93,2
Methoxyethanol, 2-	125	8	76,10	0,965	0,499	4,746	314,67	0,052	50	46,6
Butanol, i-	108	12	74,12	0,803	0,499	4,746	314,67	0,121	100	93,2
Chloracetophenon, 4-	231	7	154,60	1,190	0,499	4,746	314,67	0,042	25	23,3

Legende: * bezogen auf 0 °C

** unter Berücksichtigung des bei 20 °C höheren dosierten Grundgasvolumens der auf 0 °C kalibrierten MFC (Korrekturfaktor 1,07322)

kursiv – unzureichende Verdampfung möglich, Ergebnisse unsicher

Tabelle 14: RF-Vergleich - Geräteanzeigen und Responsefaktoren

lfd. Nr.	Stoff/Versuch	Geräteanzeigen in ppm / druck- und flusskorrigierte Geräteanzeigen in ppm / Responsefaktoren														
		PID C			PID D			PID E			PID F			PID G		
		unkorr.	korrig.	RF	unkorr.	korrig.	RF	unkorr.	korrig.	RF	unkorr.	korrig.	RF	unkorr.	korrig.	RF
1	Aceton /1	73,3	75,4	1,23	57,0	58,7	1,58	76,8	79,0	1,17	70,8	72,9	1,27	92,5	95,2	0,97
2	Aceton /2	64,8	66,6	1,39	74,0	76,1	1,22	89,4	91,9	1,01	79,8	82,0	1,13	83,4	85,7	1,17
3	Anisol /1	141,0	137,6	0,67	208,0	203,1	0,46	233,0	227,5	0,41	393,5	384,1	0,24	247,0	241,1	0,41
4	Butylacetat, tert.	64,5	65,9	1,41	88,0	89,9	1,03	93,4	95,4	0,97	88,2	90,1	1,03	88,8	90,7	1,10
5	Aceton /3	76,0	76,2	1,22	85,0	85,2	1,09	88,7	88,9	1,04	87,9	88,1	1,05	83,7	83,9	1,19
6	Aceton /4	67,2	67,8	1,37	82,0	82,7	1,12	86,9	87,7	1,06	85,5	86,3	1,08	83,2	83,9	1,19
7	Aceton /5	70,5	69,0	1,34	86,0	84,2	1,10	89,2	87,3	1,06	92,3	90,3	1,03	83,8	82,0	1,22
8	Aceton /6	68,5	68,0	1,36	84,0	83,3	1,11	87,6	86,9	1,07	87,5	86,8	1,07	83,3	82,6	1,21
9	Ethylmethylketon	87,3	86,3	1,07	106,0	104,8	0,89	114,0	112,7	0,82	110,0	108,7	0,85	105,0	103,8	0,96
10	Methylacetat	11,3	11,2	8,30	12,0	11,9	7,81	12,3	12,2	7,62	14,5	14,3	6,46	13,4	13,3	7,54
11	Ethylendiamin	72,0	71,6	1,30	89,0	88,5	1,05	108,0	107,4	0,86	105,3	104,7	0,89	106,0	105,4	0,95
12	Methylacrylat	17,8	17,7	5,24	22,0	21,9	4,24	25,9	25,8	3,60	30,6	30,4	3,05	24,6	24,5	4,09
13	Propionaldehyd	40,0	40,6	2,28	46,0	46,7	1,99	45,2	45,9	2,02	49,4	50,1	1,85	46,8	47,5	2,11
14	Butyraldehyd	51,6	52,5	1,77	63,0	64,1	1,45	62,7	63,8	1,45	63,9	65,0	1,43	64,1	65,2	1,53
15	Cyclohexan	53,0	53,8	1,72	71,0	72,1	1,29	66,9	68,0	1,36	64,2	65,2	1,42	68,8	69,9	1,43
16	Diisopropylamin	92,2	93,6	0,99	120,0	121,8	0,76	120,0	121,8	0,76	106,5	108,1	0,86	119,0	120,8	0,83
17	Butylamin, 1-	77,0	78,5	1,18	101,0	102,9	0,90	104,0	106,0	0,88	104,9	106,9	0,87	102,0	103,9	0,96
18	Butylmethyl ether, -tert.	89,0	90,2	1,03	108,0	109,5	0,85	107,0	108,5	0,85	105,4	106,9	0,87	104,0	105,5	0,95
19	Methylcyclohexan	74,6	75,5	1,23	104,0	105,2	0,88	99,5	100,7	0,92	92,7	93,8	0,99	96,7	97,9	1,02
20	Diethylketon	106,0	108,0	0,86	162,0	165,1	0,56	139,0	141,6	0,65	130,5	133,0	0,70	140,0	142,7	0,70
21	Propylacetat	23,6	24,0	3,86	37,0	37,7	2,46	28,5	29,0	3,19	31,5	32,1	2,89	29,7	30,3	3,30
22	Diisopropylether	97,1	99,0	0,94	125,0	127,5	0,73	120,0	122,4	0,76	111,3	113,5	0,82	117,0	119,3	0,84
23	Anisol /2	153,0	155,9	0,59	212,0	216,0	0,43	216,0	220,1	0,42	194,0	197,7	0,47	230,0	234,4	0,43
24	Propanol, 2-	13,6	13,9	6,68	17,0	17,4	5,34	14,2	14,5	6,40	17,6	18,0	5,16	16,3	16,6	6,01
25	Pentan, n-	10,5	10,7	8,65	11,0	11,2	8,26	9,9	10,1	9,17	11,3	11,5	8,04	11,7	11,9	8,37
26	Methylpropylketon	83,5	85,2	1,09	104,0	106,1	0,87	98,5	100,5	0,92	96,2	98,1	0,95	97,6	99,6	1,00
27	Aceton /7	71,3	72,7	1,28	88,0	89,8	1,03	81,3	82,9	1,12	77,7	79,3	1,17	81,6	83,2	1,20
28	Anisol /3	90,0	96,3	0,48	112,0	119,8	0,39	123,0	131,6	0,35	116,0	124,1	0,37	138,0	147,6	0,34
29	Morpholin	83,0	87,3	1,06	120,0	126,3	0,73	139,0	146,3	0,63	128,0	134,7	0,69	141,0	148,4	0,67
30	Cyclohexylamin	84,0	87,2	1,06	133,0	138,1	0,67	179,0	185,9	0,50	153,0	158,9	0,58	173,0	179,7	0,56
31	Methoxyethanol, 2-	15,5	16,0	2,90	21,0	21,6	2,14	23,4	24,1	1,92	27,0	27,8	1,67	24,2	24,9	2,01
32	Butanol, i-	16,0	15,9	5,83	26,0	25,8	3,59	29,2	29,0	3,19	33,0	32,8	2,83	29,8	29,6	3,38
33	Chloracetophenon, 4-	15,5	15,4	1,51	12,0	11,9	1,95	22,3	22,1	1,05	22,9	22,7	1,02	30,9	30,7	0,82

Tabelle 15: Vergleich eigenerzeugter RF mit Herstellerangaben

Stoff	Responsefaktoren verschiedenerer PID mit 10,6 eV-Lampe *												IP in eV	P in hPa			
	C			D			E			F					G		
	Hersteller	eigene	Hersteller	Hersteller	eigene	Hersteller	Hersteller	eigene	Hersteller	Hersteller	eigene	Hersteller			Hersteller	eigene	
Aceton	1,90	1,32	1,30	1,19	1,10	1,20	1,10	1,12	1,10	1,10	1,17	1,10	1,10	1,17	9,71	247	
Anisol	1,10	0,48 (50)	0,90	0,39 (50)	0,35 (50)		0,80	0,38 (50)	0,80	0,80	0,34 (50)	0,80	0,80	0,34 (50)	8,21	13	
Butanol, i-		5,86		3,61	3,21			2,84			3,38			3,38	10,12	12	
Butylamin, 1-	8,10	1,19		0,91	0,88	9,50		0,87			0,96			0,96	8,71	93	
Butylacetat, tert.		1,41		1,03	0,97			1,03			1,10			1,10	(9,90)	41	
Butylmethylether, -tert.		1,03		0,85	0,86			0,87			0,95			0,95	9,24	268	
Butyraldehyd		1,78		1,45	1,46			1,43			1,53			1,53	9,86	148	
Chloracetophenon, 4-		1,51 (25)		1,96 (25)	1,05 (25)			1,03 (25)			0,82 (25)			0,82 (25)		7	
Cyclohexan	1,70	1,73	1,40	1,29	1,37	1,30		1,43			1,43			1,43	9,98	103	
Cyclohexylamin		1,07		0,67	0,50		1,20	0,59	1,20	1,20	0,56			0,56	8,62	14	
Diethylketon		0,92		0,60	0,70			0,74			0,69			0,69	9,30	38	
Diisopropylamin		1		0,77	0,77			0,86			0,83			0,83	7,73	100	
Ethylendiamin		1,30		1,05	0,87			0,89			0,95			0,95	8,60	12	
Ethylmethyleketon		1,08		0,89	0,83	0,80		0,86	0,86	0,86	0,96			0,96	9,51	105	
Diisopropylether	1,10	0,94	0,90	0,73	0,81	0,80		0,76	0,80	0,80	0,82			0,82	9,20	175	
Methoxyethanol, 2-		2,92 (50)		2,15 (50)	1,93 (50)		2,40	1,67 (50)	2,40	2,40	2,01 (50)			2,01 (50)	10,10	8	
Methylacetat		8,34		7,85	7,66			6,50			7,54			7,54	10,30	217	
Methylacrylat		5,26		4,26	3,62			3,06			4,09			4,09	9,90	93	
Methylcyclohexan	1,50	1,23	1,30	0,89	0,93		1,10	0,99	1,10	1,10	1,02			1,02	9,64	48	
Methylpropylketon	1,20	1,09	1,00	0,88	0,93			0,95			1,00			1,00	9,39	16	
Morpholin		1,07		0,74	0,64			0,69			0,67			0,67	8,20	11	
Pentan, n-	11,50	8,69	9,70	8,30	9,22	8,80		8,08	9,00	9,00	8,37			8,37	10,35	566	
Propanol, 2-	8,20	6,71	6,90	5,37	6,43	3,80		5,18	6,00	6,00	6,01			6,01	10,12	42	
Propionaldehyd		2,30		2,00	2,03	11,00		1,86	1,90	1,90	2,11			2,11	9,95	343	
Propylacetat		3,87		2,47	3,21			2,90			3,30			3,30		33	

Legende: * Grundkalibrierung mit 100 ppm Isobuten; RF-Ermittlung mit 100 ppm (Abweichungen in Klammern); RF-Korrektur auf 20 °C/1013 mbar
kursiv - Werte nicht gesichert - Arbeit im Grenzbereich der KS 1095 B/unvollständige Verdampfung möglich

Tabelle 16: RF-Vergleich ausgewählter Stoffe

Nr. Stoff	K _p in °C	p. in hPa	RF-Verhältnis verschiedener PID											
			C/D	C/E	C/F	C/G	D/E	D/F	D/G	E/F	E/G	F/G		
1 Aceton	56	247	1,11	1,20	1,18	1,13	1,09	1,06	1,02	0,98	0,94	0,96		
2 Methylacrylat	80	93	1,24	1,46	1,72	1,29	1,18	1,39	1,04	1,18	0,89	0,75		
3 Butylamin, 1-	77	93	1,31	1,35	1,36	1,23	1,03	1,04	0,94	1,01	0,91	0,91		
4 Butylmethylether, tert.	55	268	1,21	1,20	1,18	1,09	0,99	0,98	0,90	0,99	0,91	0,92		
5 Butyraldehyd	76	148	1,22	1,22	1,24	1,16	1,00	1,01	0,95	1,02	0,95	0,93		
6 Cyclohexan	81	103	1,34	1,26	1,21	1,21	0,94	0,90	0,90	0,96	0,96	1,00		
7 Diethylketon	102	38	1,53	1,31	1,23	1,23	0,86	0,81	0,81	0,94	0,94	1,00		
8 Diisopropylamin	84	100	1,30	1,30	1,16	1,20	1,00	0,89	0,92	0,89	0,92	1,04		
9 Methylacetat	57	217	1,06	1,09	1,28	1,10	1,03	1,21	1,04	1,18	1,02	0,86		
10 Propylacetat	102	33	1,57	1,21	1,33	1,17	0,77	0,85	0,75	1,11	0,97	0,88		
11 Ethylmethylketon	80	105	1,21	1,31	1,26	1,12	1,08	1,04	0,92	0,96	0,86	0,89		
12 Diisopropylether	69	175	1,29	1,24	1,15	1,12	0,96	0,89	0,87	0,93	0,91	0,98		
13 Methylcyclohexan	101	48	1,39	1,33	1,24	1,21	0,96	0,89	0,87	0,93	0,91	0,97		
14 Pentan, n-	36	566	1,05	0,94	1,08	1,04	0,90	1,03	0,99	1,14	1,10	0,96		
15 Propanol, 2-	82	42	1,25	1,04	1,29	1,12	0,84	1,04	0,89	1,24	1,07	0,86		
16 Propionaldehyd	48	343	1,15	1,13	1,24	1,09	0,98	1,07	0,95	1,09	0,96	0,88		
Mittelwert			1,26	1,22	1,26	1,16	0,97	1,01	0,92	1,03	0,95	0,92		
max. pos. Abweichung in %			16,6	19,6	36,5	11,2	21,6	37,8	13,0	20,3	15,8	13,0		
max. neg. Abweichung in %			16,6	14,7	14,3	10,4	20,5	19,9	18,4	13,5	9,5	18,4		

Legende: *Fettdruck* – höchster/niedrigster Wert

Tabelle 17: RF-Vergleich unter Ausschluss des höchsten sowie niedrigsten Wertes

Nr.	Stoff	K _p in °C	p in hPa	RF-Verhältnis verschiedener PID											
				C/D	C/E	C/F	C/G	D/E	D/F	D/G	E/F	E/G	F/G		
1	Aceton	56	247	1,11	1,20	1,18	1,13	1,09	1,06	1,02	0,98	0,94	0,96		
2	Methylacrylat	80	93	1,24							1,18	0,89			
3	Butylamin, 1-	77	93	1,31	1,35	1,36	1,23	1,03	1,04	0,94	1,01	0,91	0,91		
4	Butylmethylether, -tert.	55	268	1,21	1,20	1,18	1,09	0,99	0,98	0,90	0,99	0,91	0,92		
5	Butyraldehyd	76	148	1,22	1,22	1,24	1,16	1,00	1,01	0,95	1,02	0,95	0,93		
6	Cyclohexan	81	103	1,34	1,26	1,21	1,21	0,94	0,90	0,90	0,96	0,96	1,00		
7	Diethylketon	102	38	1,53	1,31	1,23	1,23	0,86		0,81	0,94	0,94	1,00		
8	Diisopropylamin	84	100	1,30	1,30	1,16	1,20	1,00	0,89	0,92					
9	Methylacetat	57	217	1,06	1,09	1,28	1,10	1,03	1,21	1,04	1,18	1,02	0,86		
10	Propylacetat	102	33		1,21	1,33	1,17				1,11	0,97	0,88		
11	Ethylmethylketon	80	105	1,21	1,31	1,26	1,12	1,08	1,04	0,92	0,96		0,89		
12	Isopropylether	69	175	1,29	1,24	1,15	1,12	0,96	0,89	0,87	0,93	0,91	0,98		
13	Methylcyclohexan	101	48	1,39	1,33	1,24	1,21	0,96	0,89	0,87	0,93	0,91	0,97		
14	Pentan, n-	36	566		0,94			0,90	1,03	0,99	1,14		0,96		
15	Propanol, 2-	82	42	1,25		1,29	1,12	0,84	1,04	0,89		1,07	0,86		
16	Propionaldehyd	48	343	1,15	1,13	1,24	1,09	0,98	1,07	0,95	1,09	0,96	0,88		
Mittelwert				1,26	1,22	1,24	1,16	0,97	1,00	0,93	1,03	0,95	0,93		
max. pos. Abweichung in %				21,5	9,8	9,7	6,1	12,3	7,0	11,9	14,6	12,7	7,5		
max. neg. Abweichung in %				15,9	22,9	7,3	6,1	13,4	11,0	12,9	9,7	6,3	7,5		
Standardabweichung				0,11	0,11	0,06	0,05	0,07	0,09	0,06	0,09	0,05	0,05		