



Bundesamt
für Bevölkerungsschutz
und Katastrophenhilfe

Schnelle und mobile Detektion von gasförmigen Gefahrstoffen mittels GC-IMS für die zivile Sicherheit (GC-IMS ZS)

Sascha Liedtke, Dr. Wolfgang Vautz,
Prof. Dr. Stefanie Sielemann, Lisa Hartmann, Matthias Erve



Forschung für den
Bevölkerungsschutz

Band 32

Forschung für den
Bevölkerungsschutz

Band 32



Bundesamt
für Bevölkerungsschutz
und Katastrophenhilfe

Schnelle und mobile Detektion von gasförmigen Gefahrstoffen mittels GC-IMS für die zivile Sicherheit (GC-IMS ZS)

Forschung für den Bevölkerungsschutz

Autorinnen und Autoren: Sascha Liedtke, Dr. Wolfgang Vautz,
Prof. Dr. Stefanie Sielemann, Lisa Hartmann, Matthias Erve



BBK. Gemeinsam handeln. Sicher leben.

Herausgeber

Bundesamt für Bevölkerungsschutz
und Katastrophenhilfe
Postfach 18 67, 53008 Bonn
Tel. +49 (0)228 99 550-0
Fax +49 (0)228 99 550-1620
www.bbk.bund.de

Verantwortlich für den Inhalt

Sascha Liedtke, Dr. Wolfgang Vautz,
Prof. Dr. Stefanie Sielemann, Lisa Hartmann, Matthias Erve

Layout und Satz

A Vitamin Kreativagentur GmbH,
12203 Berlin

Bildnachweis

Titelbild: ION-Gas GmbH/Dr. Wolfgang Vautz

© 2024 Bundesamt für Bevölkerungsschutz und Katastrophenhilfe

ISBN: 978-3-949117-16-9

Der vorliegende Band stellt die Meinung der Autorinnen und Autoren dar und gibt nicht grundsätzlich die Meinung des Herausgebers der Reihe wieder. Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist nur in den Grenzen des geltenden Urheberrechtsgesetzes erlaubt. Zitate sind bei vollständigem Quellen-

verweis jedoch ausdrücklich erwünscht. Dieses Werk darf ausschließlich kostenlos abgegeben werden. Weitere Exemplare dieses Buches oder anderer Publikationen des Bundesamtes für Bevölkerungsschutz und Katastrophenhilfe können Sie gerne beim Herausgeber der Reihe kostenfrei anfordern.

Inhalt

Kurzzusammenfassung	5
Summary	6
Tabellenverzeichnis	7
Abbildungsverzeichnis	11
Abkürzungsverzeichnis	19
Zusammenfassung	21
1 Einleitung	27
2 Gefahrstoffliste, Szenarien und Pflichtenheft	31
2.1 Gefahrstoffliste	32
2.2 Szenarien	36
2.2.1 <i>Urbaner Lebensraum</i>	37
2.2.2 <i>Ländlicher Raum</i>	38
2.2.3 <i>Industrie</i>	39
2.2.4 <i>Transportunfälle</i>	39
2.2.5 <i>Terroranschläge</i>	40
2.2.6 <i>Fazit</i>	41
2.3 Pflichtenheft	42
2.3.1 <i>Pflichtenheft für ein mobiles GC-IMS für den CBRN-Schutz</i>	42
2.3.2 <i>Anmerkungen zum Pflichtenheft</i>	45
3 Detektierbarkeit mittels GC-IMS und Stoffdatenbank	47
3.1 IMS und Stoffdatenbank	49
3.2 GC und Stoffdatenbank	56

3.3	Kalibration	60
3.4	Stoffdatenbank für GC-IMS	63
4	Optimierung und Validierung der Methode	65
4.1	Vortrennung	66
4.2	Reproduzierbarkeit und Robustheit	67
5	Aufbau und Validierung des Demonstrators	73
5.1	Aufbau Demonstrator	74
5.1.1	<i>MEMS-basierte Anreicherungschips und μGC für das mobile GC-IMS</i>	74
5.1.2	<i>Anreicherungsverfahren für die Thermodesorption (TD)</i>	77
5.1.3	<i>Thermodesorptionseinheit für Anreicherungsadeln (NeedleTrap)</i>	78
5.1.4	<i>Aufbau des finalen Demonstrators</i>	84
5.2	Validierung Demonstrator – Feldversuch	88
5.2.1	<i>Set-up des Feldtests bei der Analytischen Task Force der Feuerwehr Dortmund</i>	88
5.2.2	<i>Ablauf des Feldtests am 24.2.2021</i>	91
5.2.3	<i>Visualisierung der automatisch detektierten Signale und Alarme</i>	95
5.2.4	<i>Fazit des Feldversuchs</i>	99
5.3	Konzept für die Markteinführung	101
6	Abschließende Schlussbetrachtung	103
7	Literatur	105
	Bisherige Publikationen	109

Kurzzusammenfassung





Ziel der Arbeiten war es, zu überprüfen, ob die Ionenmobilitätsspektrometrie gekoppelt mit gaschromatographischer Vortrennung (GC-IMS) in der Lage ist, die kleinen flüchtigen Gefahrstoffmoleküle nachzuweisen, welche mittels der mobilen Massenspektrometer der Analytische Task Force (ATF) nicht erfasst werden können. Dazu wurden zunächst GC-IMS mit den entsprechenden Substanzen erfolgreich kalibriert. Anschließend wurde ein mobiles, auf kurze Analysenzeiten (90 s) optimiertes GC-IMS eingesetzt, um im Rahmen eines Trainingsszenarios (illegales Drogenlabor) die Einsetzbarkeit unter realistischen Bedingungen im Ernstfall zu überprüfen. Anhand von Testsubstanzen (Aceton und 2-Butanon) konnte gezeigt werden, dass auch unter realistischen Einsatzbedingungen der Nachweis der relevanten Substanzen innerhalb von 90 s vor Ort möglich ist. Es zeigte sich allerdings, dass bei hohen Feuchten die Nachweisstärke deutlich nachlässt. Dies kann in Zukunft durch den Einsatz von chip-basierten in-line Anreicherungssystemen vermieden werden, ohne die Nachweisstärke zu senken oder die Analysenzeit zu verlängern.

Summary

The aim of the present study was to verify whether ion mobility spectrometry coupled to gas chromatographic pre-separation (GC-IMS) enables the detection of small hazardous molecules. Presently, those substances cannot be detected with the mobile mass spectrometers available at the “Analytische Task Force (ATF)”. In a first step, GC-IMS was calibrated with the relevant compounds. Subsequently, a mobile GC-IMS optimised for fast analysis (90 s) was applied in a training scenario (illegal drug lab) for validation of the instrument under realistic conditions. Using test compounds (acetone and 2-butanone), it could be demonstrated successfully, that the rapid on-site detection of the relevant compounds within 90 s is possible. However, it found that the sensitivity of the GC-IMS decreases significantly when high humidity is present. Nevertheless, this drawback can be solved in the near term by the implementation of chip-based in-line pre-concentration systems without negative effects on sensitivity and analysis time.

Tabellenverzeichnis





Tabelle Z1:	Experimentelles Set-up der eingesetzten GC-IMS. (eigene Darstellung)	24
Tabelle Z2:	Untersuchte Gefahrstoffe mit kleinen Molekülgrößen. (eigene Darstellung)	25
Tabelle 1:	Für die Gefahrenabwehr relevante Substanzen, für die keine feldtauglichen Messsysteme zur Verfügung stehen. (eigene Darstellung)	29
Tabelle 2:	Prioritätenliste der relevanten Gefahrstoffe und Kampfstoff- simulanzien mit molarer Masse und Detektionsmodus. (eigene Darstellung)	33
Tabelle 3:	Zielsubstanzen aus der ETW-Liste. (eigene Darstellung)	34
Tabelle 4:	Retentions- und Driftzeiten der vermessenen Substanzen und die daraus ermittelten relativen Driftzeiten und K_0 -Werte (Stickstoff Drift- und Trägergas); GC-Säulen: FS-SE-54-CB1 und MTX-1. (eigene Darstellung)	51
Tabelle 5:	Vergleich der relativen Driftzeiten und reduzierten Mobilitäten der mit beiden Säulen vermessenen Substanzen (Stickstoff Drift- und Trägergas); GC-Säulen: FS-SE-54-CB1 und MTX-1. (eigene Darstellung)	52
Tabelle 6:	Retentions- und Driftzeiten der vermessenen Substanzen und daraus ermittelte relative Driftzeiten und K_0 -Werte (Druckluft als Drift- und Trägergas); GC-Säule: FS-SE-54-CB1. (eigene Darstellung)	53
Tabelle 7:	Vergleich der relativen Driftzeiten und reduzierten Mobilitäten der mit beiden Gasarten vermessenen Substanzen (Drift- und Trägergas: Stickstoff; GC-Säule: FS-SE-54-CB1). (eigene Darstellung)	54

Tabelle 8:	Zusammenfassung der relativen Driftzeiten, der reduzierten Mobilitäten, der Retentionszeiten und der Kalibrierfunktionen der mit der FS-SE-54-CB1-Säule vermessenen Substanzen. (eigene Darstellung)	63
Tabelle 9:	Technische Daten der ausgewählten optimalen gaschromatographischen Säule. (eigene Darstellung)	66
Tabelle 10:	Erläuterung der in Abbildung 15 verwendeten Messparameter. (eigene Darstellung)	70
Tabelle 11:	Technische Daten und experimentelles Set-up der beiden GC-IMS. (eigene Darstellung)	86
Tabelle 12:	Die Mobilitäten und Retentionszeiten der untersuchten Signale (s. Abb. 38).	96

Abbildungsverzeichnis





- Abbildung Z1:** Mobiles GC-IMS (links) mit Probenahmelanze (oben) wie im Feldexperiment eingesetzt, Anreicherungschip (unten) und Laborgerät mit Septum-freier TD-Einheit für NeedleTraps (rechts). (ION-GAS GmbH). 24
- Abbildung Z2:** Verlauf der mit dem mobilen GC-IMS gemessenen Konzentrationen der Testsubstanzen Aceton und 2-Butanon an den unterschiedlichen Stationen während des Einsatzes im Trainingsszenarium (oben). Durchführung der Messungen über einer „köchelnden Flüssigkeit“ (Foto links) mit aufgrund der Feuchte geringeren Konzentrationswerten und über einem „unbekanntes weißes Pulver“ (Foto rechts) mit erhöhten Aceton-Werten aufgrund der Acetonquelle in der Nähe. (ION-GAS GmbH) 26
- Abbildung 1:** Übersicht über die Kampfstoffe VX, Senfgas, Sarin, Soman und Tabun und deren Simulantien 2-BAET, 2-CEES, DEPA, DMMP und PMP, die mittels GC-IMS betrachtet werden, im Vergleich. (Hochschule Hamm-Lippstadt) 34
- Abbildung 2:** Schema des Permeationssystems zur Erzeugung von Spurengasen im unteren ppbv- bis ppmv-Konzentrationsbereich. Die Herstellung der Prüfgase erfolgt mithilfe zertifizierter Permeationspatronen. (Umwelttechnik MCZ, Bad Nauheim) 49
- Abbildung 3:** Beispielhaft gezeigt sind hier die Driftzeitspektren von Pinacolylmethylphosphonat, 2-Chlorethylethylsulfid, Dimethylmethylphosphonat und 2-(Butylamin)ethanthiol. Auf der x-Achse ist die Driftzeit in ms und auf der y-Achse die Intensität aufgetragen. Die Messungen erfolgten im positiven Driftspannungsmodus. Rot gekennzeichnet ist der Reaktionsionenpeak (RIP). (Hochschule Hamm-Lippstadt) 50

- Abbildung 4:** Theoretisches IMS-Chromatogramm der Substanzen, die im positiven Driftspannungsmodus mit Druckluft als Drift- und Trägergas mittels GC-IMS vermessen wurden. Die Peaks der Analyten werden hier zur besseren Übersicht als Punkte dargestellt. Die Analyten (= Punkte) werden durch eine spezifische Drift- bzw. Retentionszeit charakterisiert. Als GC-Säule wurde die FS-SE-54-CB1 verwendet. (Hochschule Hamm-Lippstadt) 57
- Abbildung 5:** Theoretisches IMS-Chromatogramm der Substanzen, die im negativen Driftspannungsmodus mit Druckluft als Drift- und Trägergas mittels GC-IMS vermessen wurden. Die Peaks der Analyten werden hier zur besseren Übersicht als Punkte dargestellt. Die Analyten (= Punkte) werden durch eine spezifische Drift- bzw. Retentionszeit charakterisiert. Als GC-Säule wurde die FS-SE-54-CB1 verwendet. (Hochschule Hamm-Lippstadt). 57
- Abbildung 6:** Theoretisches IMS-Chromatogramm der Substanzen, die im positiven Driftspannungsmodus mit Stickstoff als Drift- und Trägergas mittels GC-IMS vermessen wurden. Die Peaks der Analyten werden hier zur besseren Übersicht als Punkte dargestellt. Die Analyten (= Punkte) werden durch eine spezifische Drift- bzw. Retentionszeit charakterisiert. Als GC-Säule wurde die FS-SE-54-CB1 verwendet. (Hochschule Hamm-Lippstadt) 58
- Abbildung 7:** Theoretisches IMS-Chromatogramm der Substanzen, die im negativen Driftspannungsmodus mit Stickstoff als Drift- und Trägergas mittels GC-IMS vermessen wurden. Die Peaks der Analyten werden hier zur besseren Übersicht als Punkte dargestellt. Die Analyten (= Punkte) werden durch eine spezifische Drift- bzw. Retentionszeit charakterisiert. Als GC-Säule wurde die FS-SE-54-CB1 verwendet. (Hochschule Hamm-Lippstadt). 58
- Abbildung 8:** Theoretisches IMS-Chromatogramm der Simulationssubstanzen, die im positiven Driftspannungsmodus mit Druckluft als Drift- und Trägergas mittels GC-IMS vermessen wurden. Die Peaks der Analyten werden hier zur besseren Übersicht als Punkte dargestellt. Die Analyten (= Punkte) werden durch eine spezifische Drift- bzw. Retentionszeit charakterisiert. Als GC-Säule wurde die FS-SE-54-CB1 verwendet. (Hochschule Hamm-Lippstadt) 59

- Abbildung 9:** Kalibrierkurven für 2-Pentanon mit Druckluft (blau) bzw. Stickstoff N₂ (orange) als Drift- und Trägergas im Konzentrationsbereich von 0 bis 550 ppbv. Die Messungen erfolgten im positiven Driftspannungsmodus. Als GC-Säule wurde die FS-SE-54-CB1 verwendet. (Hochschule Hamm-Lippstadt) 60
- Abbildung 10:** Kalibrierkurven für Formaldehyd mit Druckluft (blau) bzw. Stickstoff N₂ (orange) als Drift- und Trägergas im Konzentrationsbereich von 50 bis 550 ppbv. Die Messungen erfolgten im positiven Driftspannungsmodus. Als GC-Säule wurde die FS-SE-54-CB1 verwendet. (Hochschule Hamm-Lippstadt) 61
- Abbildung 11:** Kalibrierkurven für Chlorwasserstoff HCl mit Druckluft als Drift- und Trägergas im Konzentrationsbereich von 0 bis 500 ppbv. Die Messungen erfolgten im negativen Driftspannungsmodus. Als GC-Säule wurde die FS-SE-54-CB1 verwendet. (Hochschule Hamm-Lippstadt) 62
- Abbildung 12:** Kalibrierkurven für Chlorwasserstoff HCl mit Stickstoff N₂ als Drift- und Trägergas im Konzentrationsbereich von 0 bis 500 ppbv. Die Messungen erfolgten im negativen Driftspannungsmodus. Als GC-Säule wurde die FS-SE-54-CB1 verwendet. (Hochschule Hamm-Lippstadt) 62
- Abbildung 13:** Darstellung der Ergebnisse zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der mittels NeedleTrap (NT) (Injektortemperatur 250 °C) entnommenen Gasproben, die mit dem GC-IMS (NT-GC-IMS) für die Substanzen 2-Decanon und 2-Butanon bei einer Konzentration von 2 ppbv ermittelt worden sind. Ebenfalls dargestellt ist die Summe der Signale aller gemessenen neun Ketone. (Hochschule Hamm-Lippstadt) 67
- Abbildung 14:** Einfluss der Feuchtigkeit auf das Messsignal von HCN bei verschiedenen HCN-Konzentrationen und Wassergehalten des Probengases. Grau, orange, blau und grün stellen die Messsignale dar, wie sie in trockenem Probengas gemessen wurden, rot das mit Feuchtigkeit gemessene Signal und schwarz die relative Luftfeuchte des Probengases in %. (Hochschule Hamm-Lippstadt) 69
- Abbildung 15:** Verlauf des Messsignals von Blausäure HCN bei unterschiedlichen Probengasfeuchten (hier mit (orange) und ohne (blau) Trocknung). Als Trockenmittel wurde das zuvor angefeuchtete Testgas durch eine Kartusche mit Trockenmittel (Calciumchlorid) geleitet, welche vor dem Einlass des Messgerätes angebracht wurde. (Hochschule Hamm-Lippstadt) 70

- Abbildung 16:** Fotografische Abbildungen eines Anreicherungschips (PreCon) links und einer μ GC-Säule rechts. (ION-GAS GmbH) 75
- Abbildung 17:** Heatmapdarstellung (farbcodierte Signalintensität gegen die Retentionszeit und die inverse Ionenmobilität) von zwei Blindwertmessungen eines μ GC-Chips. Die Signalintensität steigt von weiß über blau und rot zu gelb. Links im Auslieferungszustand nach mehrmaligem Ausheizen – es sind zahlreiche Signale von Kontaminationen zu sehen –, rechts nach der mehrstufigen Reinigungsprozedur mit deutlich reduzierter Kontamination. (ION-GAS GmbH) 76
- Abbildung 18:** Heatmapdarstellung einer Messung eines 9-Substanzen-Kalibriergemisches mit einem μ GC-Chip. Die Signalintensität steigt von weiß über blau und rot zu gelb. Die Hauptpeaks des Gemisches sind mit grünen Rechtecken markiert. (ION-GAS GmbH) 76
- Abbildung 19:** Konventionelle Anreicherungsverfahren wie Adsorptionsröhrchen (oben), SPME-Fasern (mitte) und Anreicherungsadeln (NeedleTraps, unten) sowie die innovativen Anreicherungschips (rechts unten). (ION-GAS GmbH) 78
- Abbildung 20:** Schematische Darstellung einer NeedleTrap, welche mit optional 1–3 unterschiedlichen Absorbentien gefüllt werden kann. (ION-GAS GmbH) 79
- Abbildung 21:** Skizze des Thermodesorptions-Injektor-Aufbaus für NeedleTraps. Links ohne NeedleTrap und rechts mit eingesteckter NeedleTrap. (ION-GAS GmbH) 79
- Abbildung 22:** Schematische Darstellung zur Einkopplung der NeedleTrap-Thermodesorptionseinheit in das GC-IMS. (ION-GAS GmbH) 80
- (I) „Standby-Betrieb“ und zum Ausheizen von NeedleTraps. Der Spülgasstrom fließt kontinuierlich durch die Thermodesorptionseinheit und transportiert evtl. vorhandene Verunreinigungen heraus. 80
- (II) Während der Thermodesorption einer Probe von einer NeedleTrap wird der Spülgasstrom unterbrochen. 80
- (III) Für die Zuführung der thermodesorbierten Probe in das Analysegerät wird das GC-Trägergas durch den Thermodesorber geleitet und somit die Probe auf die GC-Säule überführt. 80

- Abbildung 23:** Heatmapdarstellung einer NeedleTrap-Blindwertmessung – es sind zahlreiche Signale von Kontaminationen von Nadel und Septum zu sehen, welche entweder durch weitere Reinigungsschritte zu reduzieren sind oder bei der Auswertung einer Probe berücksichtigt werden müssten. Die Signalintensität nimmt von weiß über blau und rot zu gelb hin zu. (ION-GAS GmbH) 81
- Abbildung 24:** Schematischer Aufbau des Septum-freien Injektors, der zur Vermeidung von Kontaminationen vor und nach einer Thermodesorption verschlossen werden kann. (ION-GAS GmbH) 82
- Abbildung 25:** Fotografische Darstellung des Prototypen der Septum-freien Thermodesorptionseinheit im geschlossenen Zustand (links) und während der Thermodesorption einer NeedleTrap (rechts). (ION-GAS GmbH) 83
- Abbildung 26:** GC-IMS-Chromatogramme des Blindwerts des Injektors mit Septum und den entsprechenden Signalen der Kontaminationen (a) bzw. des Septum-freien Injektors (b) mit deutlich geringeren Kontaminationen und entsprechende Blindwerte einer NeedleTrap, wiederum im Injektor mit Septum (c) bzw. im Septum-freien Injektor (d). Die Signalintensität nimmt von weiß über blau und rot zu gelb hin zu. (ION-GAS GmbH) 84
- Abbildung 27:** Fotografische Darstellung des mobilen GC-IMS-Demonstrators, wie im Feldexperiment eingesetzt. (ION-GAS GmbH) 85
- Abbildung 28:** Fotografische Darstellung der für die spezifische Anwendung entwickelten Probenahmelanze (oben) mit der Spitze des PTFE-Probenahmeschlauchs (unten links) und dem ergonomischen Griff (unten rechts). (ION-GAS GmbH) 85
- Abbildung 29:** Fotografische Darstellung des Labor-GC-IMS, ausgestattet mit dem eigens für die spezifische Anwendung von NeedleTraps entwickelten Thermodesorptionssystem. (ION-GAS GmbH) 86
- Abbildung 30:** Kalibrationskurven des mobilen GC-IMS für die im Feldversuch verwendeten Modellsubstanzen Aceton (links) und 2-Butanon (rechts) im unteren ppb-Bereich. (ION-GAS GmbH) 87
- Abbildung 31:** Kalibrationskurve des stationären GC-IMS für das Kampfstoffsimulanz DMMP und die im Feldversuch verwendeten Modellsubstanzen Aceton und 2-Butanon im unteren ppb-Bereich mit dem Septum-freien Thermodesorptionssystem für NeedleTraps. (ION-GAS GmbH) 87

- Abbildung 32:** 10:00: Heatmapdarstellung von 2 Testmessungen der Außenluft (rechts oben) bzw. im Obstkorb (rechts unten) während der Einweisung der ATF-Mitarbeiterinnen und -Mitarbeiter (Foto links). Die Signale der beiden im Feldversuch verwendeten Modellsubstanzen Aceton und 2-Butanon sind in den Heatmaps markiert und waren mit max. 10 ppb sehr gering. (ION-GAS GmbH) 91
- Abbildung 33:** 10:03: Eine weitere Messung vor dem Betreten des Gebäudes (Foto links) erbrachte ebenfalls geringe Konzentrationen < 10 ppb (siehe Heatmap rechts). (ION-GAS GmbH) 92
- Abbildung 34:** 10:32: Bereits eine Messung im Kellerflur in der Nähe der Tür des zu untersuchenden Raumes zeigte deutlich erhöhte Konzentrationen für beide Modellsubstanzen. (ION-GAS GmbH) 92
- Abbildung 35:** 10:34: Eine Messung mittels der Probenahmelanze durch die nur spaltbreit geöffnete Tür zeigte deutlich höhere Konzentrationen für beide Modellsubstanzen. (ION-GAS GmbH) 93
- Abbildung 36:** 10:42: Eine Messung während der genaueren Inspektion des Raumes über der „unbekannten grünen Substanz“ zeigte keine weitere Erhöhung der Konzentrationen. (ION-GAS GmbH) 93
- Abbildung 37:** 10:47 Eine Messung über einem „unbekannten weißen Pulver“ während der genaueren Inspektion des Raumes zeigte eine deutlich erhöhte Aceton-Konzentration, da der Aceton-Behälter in der Nähe platziert war. (ION-GAS GmbH) 94
- Abbildung 38:** 10:49: Eine Messung über einer „köchelnden Flüssigkeit“ während der genaueren Inspektion des Raumes zeigte trotz der Nähe des 2-Butanon-Behälters (nicht mehr im Bild) keine erhöhten, sondern sogar geringere Konzentrationen, was auf den negativen Einfluss der Feuchtigkeit über der Flüssigkeit auf die Empfindlichkeit des GC-IMS zurückzuführen ist. (ION-GAS GmbH) 94
- Abbildung 39:** Lage der untersuchten Signale in einem typischen GC-IMS-Chromatogramm links, sowie eine Liste der entsprechenden Ionenmobilitäten relativ zum Reaktionsionenpeak und den Retentionszeiten. (ION-GAS GmbH) 96

- Abbildung 40:** Verlauf der detektierten Konzentrationen für Aceton und 2-Butanon während des Feldtests an den unterschiedlichen Stationen (siehe Abb. 34-40). Hervorzuheben sind die erhöhte Konzentration über dem „weißen Pulver“ sowie die geringere Signalintensität über der „köchelnden Flüssigkeit“ aufgrund des negativen Einflusses der Feuchte auf die Empfindlichkeit des GC-IMS. (ION-GAS GmbH) 97
- Abbildung 41:** Verlauf der Signalintensität des Feuchtepeaks während des Feldtests an den unterschiedlichen Stationen. Die Feuchte ist an der letzten Station über der köchelnden Flüssigkeit deutlich erhöht, was zu den geringen Signalintensitäten an dieser Position führte (siehe Abb. 42). (ION-GAS GmbH) 97
- Abbildung 42:** Dieses Signal wurde nicht identifiziert, ist jedoch nur bei der Messung über dem „weißen Pulver“ zu beobachten. Das Signal in der letzten Messung über der „köchelnden Flüssigkeit“ kann vermutlich auf einen leichten Memoryeffekt zurückgeführt werden, verstärkt durch die hohe Feuchte bei dieser Messung, welche ein Ausspülen von Kontaminationen verursachen kann. (ION-GAS GmbH) 98
- Abbildung 43:** Es wurde eine ganze Reihe von Signalen beobachtet, welche ausschließlich im untersuchten Raum zu detektieren waren. Hervorzuheben ist eines der Signale, welche ausschließlich bei der Messung über der „grünen Flüssigkeit“ (z.B. P07) beobachtet wurden oder zumindest deutlich erhöht sind. Da vermutet werden kann, dass es sich hierbei um handelsübliches Spülmittel gehandelt hat, gehen diese Signale wahrscheinlich auf Duftstoffe zurück. (ION-GAS GmbH) 98
- Abbildung 44:** Verlauf weiterer, jedoch nicht identifizierter Signale an den unterschiedlichen Positionen während des Feldversuchs. (ION-GAS GmbH) 99
- Abbildung 45:** Anzeigemodus des mobilen GC-IMS mit den gemessenen Konzentrationen der in der Datenbank implementierten Substanzliste. (ION-GAS GmbH) 100

Abkürzungsverzeichnis





2-BAET	2-(Butylamin)ethanthiol
2-CEES	2-Chlorethylethylsulfid
ATF	Analytische Task Force
CBRN	Chemische, Biologische, Radiologische und Nukleare Gefahren
DEPA	Diethylphosphoramidat
DMMP	Dimethylmethylphosphonat
ErkKW	Erkundungskraftwagen
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
GC	Gaschromatographie
HSHL	Hochschule Hamm-Lippstadt
IMS	Ionenmobilitätsspektrometer
ISAS	Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften – ISAS – e.V., Dortmund
LKA	Landeskriminalamt
MEMS	Micro-Electro-Mechanical Systems
MS	Massenspektrometer
NT	NeedleTrap
PDMS	Polydimethylsiloxan
PID	Photoionisationsdetektoren
PMP	Pinacolylmethylphosphonat
PTFE	Polytetrafluorethylen
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SPME	Solid Phase Micro Extraction
TD	Thermodesorption

Zusammenfassung





Arbeitspaket 1: Gefahrstoffliste, Szenarien und Pflichtenheft

Gemeinsam mit den Endnutzerinnen und Endnutzern der ATF der Feuerwehr Dortmund wurde die Liste relevanter Substanzen entwickelt und typische Einsatzszenarien beschrieben. Außerdem wurde ein Pflichtenheft für ein mobiles Gerät zur Detektion kleiner Gefahrstoffmoleküle erstellt. Die meisten Anforderungen aus dem Pflichtenheft werden problemlos von der hier eingesetzten Plattform eines mobilen GC-IMS erfüllt, wenn die Herausforderung der Detektion möglichst aller relevanten Substanzen gewährleistet werden kann.

Arbeitspaket 2: Detektierbarkeit mittels GC-IMS, Stoffdatenbank

Die in der Substanzliste als relevant benannten Substanzen wurden sukzessiv mit der Hochschule Hamm-Lippstadt auf ihre Detektierbarkeit untersucht. Nur Acetylen kann nicht mit den herkömmlichen Quellen ionisiert werden. Anschließend wurden die Driftzeiten, die relativen Driftzeiten (zum Reaktionsionenpeak) sowie die Ionenmobilitäten der Substanzen ermittelt. Im nächsten Schritt wurden die Retentionszeiten in unterschiedlichen Säulen bestimmt, um die wegen der Komplexität der zu erwartenden Probengemische notwendige gaschromatographische Vortrennung vorzubereiten. Schließlich wurden – meist mittels eines Permeationssystems – die einzelnen Substanzen kalibriert.

Als Ergebnis dieser Versuche liegt nun eine Stoffdatenbank vor, welche neben den Detektionsmodi, den relativen und absoluten Driftzeiten, den Ionenmobilitäten und Retentionszeiten auch die Kalibrierfunktionen enthält und damit den **Meilenstein 1** erfüllt.

Anreicherungsverfahren und μ GC

Um die Nachweisgrenzen der Methode an die Gegebenheiten in einem Ernstfall anpassen zu können, wurden zusätzlich die Möglichkeiten zum Einsatz von Anreicherungsverfahren untersucht. Dabei wurden Anreicherungsadeln, sog. **Needle-Traps** verwendet, welche eine schnelle und mobile Probenahme erlauben und über eine Thermodesorption anschließend die wiederum schnelle Analyse mittels GC-IMS ermöglichen. Beim Aufbau einer entsprechenden Thermodesorptionsein-

heit zeigte sich, dass der Abrieb beim Durchstechen des Septums mit der Nadel zu signifikanten Kontaminationen führt. Darum wird ein Septum-freier Aufbau der Thermodesorptionseinheit entwickelt.

Zusätzlich wurden MEMS-basierte Anreicherungschips und μ GCs untersucht. Die Anreicherungschips erlauben ohne erhöhten experimentellen Aufwand oder Analysenzeiten eine flexible Anpassung der Nachweisgrenzen. Ebenso einfach ist der Einsatz von μ GCs, welche dann aufgrund der Bauweise die Verwendung von Temperaturprogrammen bei der gaschromatographischen Vortrennung erlauben, womit die Trennung der komplexen Probengemische signifikant verbessert werden kann. Derzeit werden noch mögliche Verfahren untersucht, wie die anfänglichen Verunreinigungen mit geringem Aufwand vor dem ersten Einsatz der Chips minimiert werden können.

Arbeitspaket 3: Optimierung und Validierung der Methode

Die Untersuchungen verschiedener relevanter Substanzen haben gezeigt, dass Querempfindlichkeiten zu anderen Substanzen nicht völlig ausgeschlossen werden können. Durch den Einsatz einer selektiven GC-Vortrennung konnten diese Querempfindlichkeiten jedoch signifikant reduziert werden. Zudem erlaubt die kontinuierliche Erweiterung der Substanzdatenbank eine weitere Verbesserung der Selektivität der Methode und im Extremfall kann über eine Anpassung der GC-Vortrennung eine potentielle Querempfindlichkeit ausgeschlossen werden.

Weitere Untersuchungen dieser Substanzen bei unterschiedlichen Feuchten der Probe haben gezeigt, dass der Einfluss der Feuchte in einer Probe nicht völlig ausgeschlossen werden kann. Daher müssen zunächst die Kalibrierkurven der einzelnen Substanzen feuchteabhängig erstellt werden. Dies bedeutet zusätzlichen initialen Aufwand bei der Erstellung der Kalibrierdaten für die Datenbank, beeinträchtigt jedoch nicht die Analysenzeit im Feld. Allerdings ist dennoch festzustellen, dass hohe Feuchten substanzabhängig zu schlechteren Nachweisgrenzen führen können. Aufgrund der extrem hohen Empfindlichkeit der Ionenmobilitätsspektrometrie kann jedoch davon ausgegangen werden, dass bei entsprechendem experimentellem Set-up der Nachweis der Gefahrstoffe auch bei hohen Feuchten noch möglich ist, wenn auch z.T. mit höherer Standardabweichung.

Arbeitspaket 4: Aufbau und Validierung des Demonstrators

Der mobile Demonstrator ebenso wie das stationäre Gerät wurden so, den Vorgaben und Erkenntnissen der vorangegangenen Arbeitspakete entsprechend, während der Entwicklungsphase bereitgestellt und mit folgendem experimentellen Set-up aufgebaut und betrieben:

	Mobiles GC-IMS	Stationäres TD-GC-IMS
Detektor	Kommerzielles IMS (STEP, Pockau)	Laborgerät (ION-GAS, Dortmund)
Probenahme	Probenahmelanze	NeedleTrap
Probenzufuhr	MEMS-basierte In-line-Anreicherung (Carbograph 5 + 2)	Septum-freie TD
GC-Vortrennung	MXT-200, 15 m, 45 °C isotherm, 20 ml/min	

Tab. Z1: Experimentelles Set-up der eingesetzten GC-IMS. (eigene Darstellung)



Abb. Z1: Mobiles GC-IMS (links) mit Probenahmelanze (oben) wie im Feldexperiment eingesetzt, Anreicherungschip (unten) und Laborgerät mit Septum-freier TD-Einheit für NeedleTraps (rechts). (ION-GAS GmbH).

Mit der schließlich optimalen GC-Vortrennung wurde eine Substanzdatenbank inkl. Kalibrierfunktionen für relevante Gefahrstoffe und Kampfstoffsimulanzien wie auch für die später im finalen Feldversuch verwendeten Modellsubstanzen aufgebaut.

Aceton	2-CEES	Methanol
Acrolein	Chlorwasserstoff	2-Pentanon
Ameisensäure	DMMP	PMP
Ammoniak	Essigsäure	Schwefelwasserstoff
Anilin	Ethanol	Toluol
2-BAET	Formaldehyd	...
2-Butanon	n-Hexan	...

Tab. Z2: Untersuchte Gefahrstoffe mit kleinen Molekülgrößen. (eigene Darstellung)

Nach gründlicher Validierung und Kalibration insbesondere der folgenden verwendeten Modellsubstanzen erfolgte schließlich der finale Feldtest in einem von der ATF der Feuerwehr Dortmund geplanten und durchgeführten Szenarium. Das mobile GC-IMS konnte nach einer sehr kurzen Einweisung von den Einsatzkräften fehlerfrei bedient werden und auch die Interpretation der Ergebnisanzeige war problemlos möglich, obwohl bei dem Feldversuch noch nicht die vereinfachte Ampeldarstellung implementiert war, sondern die Konzentrationen der Substanzliste angezeigt wurden. Auch die anschließende Interpretation der Messergebnisse zeigte, dass die im Szenarium verteilten Modellsubstanzen auch quantitativ plausibel und nachweisstark detektiert wurden.

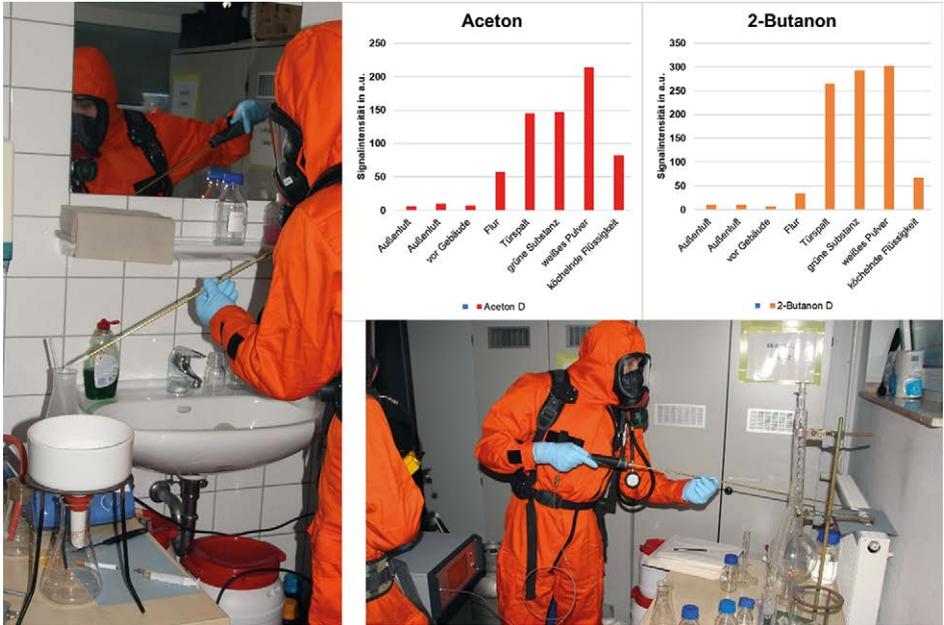


Abb. Z2: Verlauf der mit dem mobilen GC-IMS gemessenen Konzentrationen der Testsubstanzen Aceton und 2-Butanon an den unterschiedlichen Stationen während des Einsatzes im Trainingsszenarium (oben). Durchführung der Messungen über einer „köchelnden Flüssigkeit“ (Foto links) mit aufgrund der Feuchte geringeren Konzentrationswerten und über einem „unbekanntes weißen Pulver“ (Foto rechts) mit erhöhten Aceton-Werten aufgrund der Acetonquelle in der Nähe. (ION-GAS GmbH)

Zusammenfassend bleibt also festzustellen, dass die Projektziele der Entwicklung eines mobilen GC-IMS zur Detektion kleiner Gefahrstoffmoleküle und eines stationären GC-IMS zur Analyse thermodesorbierter Anreicherungsadeln erfolgreich abgeschlossen wurden. Zusätzlich könnte sich noch die Vorschaltung eines Sensors für die Gesamtkonzentration volatiler Kohlenwasserstoffe als nützlich erweisen, um eine Überladung des GC-IMS durch eine damit verbundene Steuerung des Probenvolumens zu vermeiden.

Einleitung

1

Im Projekt „IONsafe“ soll auf der Basis eines bereits bestehenden mobilen GC-IMS-Systems (Ionenmobilitätsspektrometrie gekoppelt mit gaschromatographischer Vortrennung) – entwickelt für die Detektion von Drogenkonsum in der Ausatemluft – dieses insbesondere bezüglich der Vortrennung für die im Zivilschutz (u. a. Gefahrstoffe, Kampfstoffe) relevanten Substanzen weiterentwickelt, optimiert und validiert werden.

Die etablierten Spezialressourcen in der CBRN-Gefahrenabwehr (Chemische, Biologische, Radiologische und Nukleare Gefahren) sind ausgestattet mit Schnellanalytik zur Erkennung von freigesetzten gefährlichen Stoffen. Speziell für luftgetragene Gefahrstoffe, also Stoffe die als Gas, Dampf oder Aerosol vorliegen, ist die Analytische Task Force (ATF) aktuell mit IMS- und Photoionisationsdetektoren (PID) des CBRN-Erkundungskraftwagens (CBRN-ErkKW) ausgerüstet. Das bis vor kurzem in Dienst befindliche Gefahrstoffdetektoren-Array der Firma Airsense steht aus technischen Gründen bei den meisten ATF-Standorten nicht mehr zur Verfügung. Aus dieser Konstellation heraus besteht eine Fähigkeitslücke im Bereich der Identifikation von Substanzen mit einer geringen Massenzahl, die unter m/z 48 liegt und damit so klein ist, dass das zur Verfügung stehende GC/MS aus der Fraktionierung keinen Datenbankabgleich herleiten kann. Zusätzlich muss das Augenmerk bei Einsatzlagen mit luftgetragenen Gefahrstoffen auf kurzen Analysezeiten liegen, die aufgrund der notwendigen Probenahme und der vorgegebenen Laufzeiten beim Einsatz des GC/MS nicht gegeben sind.

Beispielhaft sind in der folgenden Tabelle 1 relevante Substanzen zusammengefasst. Teilweise sind diese Stoffe mit anderen Methoden zu messen, eine schnelle Feldanalytik steht jedoch nicht zur Verfügung. Insbesondere in einer Einsatzlage, bei der eine vielfältige Matrix vorliegt, in der ein oder mehrere der genannten Gefahrstoffe vorliegen, fehlen analytische Methoden zur Bestimmung der einzelnen Stoffe unter realen Einsatzbedingungen (z. B. bei hoher Feuchtigkeit als Bestandteil der Matrix).

Substanzname		Molare Masse
Chlorwasserstoff	HCl	36
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	34
Cyanwasserstoff	HCN	27
Fluorwasserstoff	HF	20
Formaldehyd	CH ₂ O	34
Phosphorwasserstoff	PH ₃	34
Ammoniak	NH ₃	17
Methanol	CH ₃ OH	32
Methylamin	CH ₅ N	31
Dimethylamin	C ₂ H ₇ N	45
Ameisensäure	CH ₂ O ₂	46
Acetylen	C ₂ H ₂	26
Hydrazin	N ₂ H ₂	32

Tab. 1: Für die Gefahrenabwehr relevante Substanzen, für die keine feldtauglichen Messsysteme zur Verfügung stehen. (eigene Darstellung)

Eine in anderen Bereichen bereits etablierte Methode zur schnellen, mobilen und nachweisstarken Detektion insbesondere flüchtiger Substanzen mit kleiner molarer Masse ist die Ionenmobilitätsspektrometrie. Theorie und Anwendungsmöglichkeiten dieser Methode sind u.a. von Eiceman et al. (2016) umfassend beschrieben worden. Auch die Einflüsse der unterschiedlichen Geräteparameter wie elektrisches Feld, Druck, Temperatur, Driftgasfluss oder Design des Spektrometers sind in der wissenschaftlichen Literatur detailliert dargestellt. Die Kopplung mit gaschromatographischer Vortrennung wurde in den letzten 10-20 Jahren insbesondere auch durch die Autoren und ihre Kooperationspartner für unterschiedlichste Anwendungen vorangetrieben und ist mittlerweile analytische Routine (siehe z. B. Kunze et al. 2015, Márquez-Sillero et al. 2014, Vautz et al. 2013). Generell werden zur Ionisation der Proben radioaktive Quellen (z. B. Tritium unterhalb des Schwellwertes) eingesetzt, da sie langzeitstabil sind und keine zusätzliche Spannungsversorgung benötigen. In den letzten Jahren wurden jedoch zunehmend nicht-radioaktive Alternativen wie Elektronenemitter (Heptner et al. 2016, Liedtke et al. 2016) und Plasmen eingesetzt (Vautz et al. 2008). Eine routinemäßige Nutzung dieser Quellen für IMS ist derzeit noch nicht realisiert, jedoch zeigen die Ergebnisse dieser Untersuchungen, dass in wenigen Jahren nicht-radioaktive Ionisationsquellen verfügbar sein werden.

Die bestehende Lücke der im Feld nachweisbaren Gefahrstoffe zu schließen, war das Ziel der hier vorgestellten Studie. In einer von ATF (Feuerwehr Dortmund) und ION-GAS gemeinsam betreuten Masterarbeit „Evaluation eines mobilen GC/IMS

zum Einsatz in der Gefahrenabwehr für Massen kleiner 44 m/z “ (Lukas J. Witte, Bergische Universität Wuppertal, Studiengang Chemie) wurden dazu bereits entsprechende Voruntersuchungen durchgeführt. So konnte gezeigt werden, dass viele Substanzen aus der Gefahrstoffliste in Tabelle 1 mittels IMS detektiert und quantifiziert werden können, und es wurden bereits Vorschläge für geeignete Vortrennmethoden entwickelt.

Die Nachweisgrenzen von IMS liegen substanzabhängig im unteren ppb- bis in den ppt-Bereich. Die Kalibriergasgenerierung in diesen Bereichen ist anspruchsvoll, kann aber beispielsweise mit geeigneten Kalibriergasgeneratoren (Vautz und Schmä 2009) oder Permeationsöfen durchgeführt werden. Im Rahmen eines EU-Projektes (DOGGIES, Publikation des Leibniz-Instituts für Analytische Wissenschaften – ISAS – e.V., Dortmund, in Vorbereitung) wurde zudem eine innovative In-line-Anreicherungseinheit mit MEMS-basierten Chips realisiert und im ppq-Bereich anhand beispielhafter Substanzen kalibriert. Durch den Einsatz dieser bei ION-GAS verfügbaren Methoden können sowohl die Nachweisgrenzen drastisch verbessert werden als auch durch die Wahl geeigneter Adsorptionsmittel eine zusätzliche Selektivität erreicht werden. Zusätzlich können mittels der Integration eines Thermodesoptionsmoduls, welches die optionale Analyse von SPME (Solid Phase Micro Extraction) oder NeedleTraps (NT) erlaubt, die Anwendungsmöglichkeiten von gasförmigen auf flüssige Proben erweitert werden.

Die Substanzliste sowie die für die Detektion der Stoffe relevanten Szenarien wurden in enger Abstimmung mit den Endnutzerinnen und Endnutzer entwickelt, ebenso ein Pflichtenheft für den aufzubauenden Demonstrator. Dazu wurde die ATF mit Standort Dortmund als Unterauftragnehmer eingebunden. Nach der Optimierung der ausgewählten experimentellen Methode wurden zunächst Messungen mit Referenzsubstanzen zur Kalibration durchgeführt, wozu die Hochschule Hamm-Lippstadt (HSHL) mit der dortigen analytischen Expertise als 2. Unterauftragnehmer eingebunden wurde. Aus den so gewonnen Erkenntnissen wurde eine Datenbank für eine automatisierte Detektion der Substanzen aufgebaut und in der Auswertesoftware des Gerätes implementiert. Die experimentellen Parameter wie auch die Auswertelgorithmen wurden bezüglich einer schnellen Analysenzeit einerseits, aber auch einer selektiven und robusten Detektion andererseits optimiert. Zudem wurde an einem weiteren Gerät die Möglichkeit der Analyse von auf SPME-Fasern oder NeedleTraps angereicherten Proben geschaffen. Schließlich wurden Benutzeroberfläche und Ergebnisanzeige in Abstimmung mit den Endnutzerinnen und Endnutzern und in Zusammenarbeit mit dem dritten Unterauftragnehmer STEP Sensortechnik und Elektronik Pockau GmbH benutzerfreundlich gestaltet. Der aufgebaute Demonstrator wurde abschließend gemeinsam mit den Endanwenderinnen und Endanwendern unter realistischen Bedingungen im Feld getestet.

Im Folgenden werden die Ergebnisse in den einzelnen Teilbereichen der Studie detailliert vorgestellt.

Gefahrstoffliste, Szenarien und Pflichtenheft

2

Auf der Basis der konkreten Erfahrungen der Endnutzerinnen und Endnutzer wurde eine Liste der relevanten Gefahrstoffe erstellt und mit Prioritäten versehen (siehe Tabelle 2). Außerdem wurden gängige Kampfstoffsimulanzen ausgewählt, welche beispielhaft ebenfalls in die Datenbank des zu entwickelnden GC-IMS aufgenommen werden sollen.

DMMP ist eine Simulationssubstanz für Substanzen mit den funktionellen Gruppen $P=O$, $P-CH_3$ und $P-OCH_3$, die in den Nervengiften Sarin (GB) und Soman (GD) zu finden sind. PMP hat eine ähnliche Struktur wie GD, nur findet sich im Molekül anstatt des Fluoratoms in GD eine Hydroxygruppe ($-OH$). DEPA ist eine Simulationssubstanz für die funktionellen Gruppen $P=O$, $P-NH_2$ und $P-OCH_2CH_3$, die sich in Tabun (GA) finden. Als Simulationssubstanz für Lost bzw. Senfgas (HD) soll 2-CEES eingesetzt werden, welches bis auf ein Chloratom die gleiche chemische Struktur ausweist (siehe Abbildung 1).

	Substanzname		Molare Masse	Ionenmodus	Priorität
GEFAHRSTOFFE	Chlorwasserstoff	HCl	36	-	4
	Schwefelwasserstoff	H ₂ S	34	-	1
	Cyanwasserstoff	HCN	27	-	4
	Fluorwasserstoff	HF	20	-	4
	Formaldehyd	CH ₂ O	34	+	1
	Phosphorwasserstoff	PH ₃	34	+	3
	Ammoniak	NH ₃	17	+	1
	Methanol	CH ₃ OH	32	+	3
	Methylamin	CH ₅ N	31	+	2
	Dimethylamin	C ₂ H ₇ N	45	+	2
	Ameisensäure	CH ₂ O ₂	46	+	1
	Acetylen	C ₂ H ₂	26	nicht detektierbar	
	Hydrazin	N ₂ H ₂	32	+	2
KAMPFSTOFF-SIMULANZIEN	Dimethylmethylphosphonat – DMMP	C ₃ H ₉ O ₃ P	124	+	4
	Pinacolylmethylphosphonat – PMP	C ₇ H ₁₆ O ₃ P	179	+	4
	Diethylphosphoramidat – DEPA	C ₄ H ₁₂ NO ₃ P	153	+	4
	2-Chlorethylethylsulfid – 2-CEES	C ₄ H ₉ ClS	125	-	4

Tab. 2: Prioritätenliste der relevanten Gefahrstoffe und Kampfstoffsimulanzien mit molarer Masse und Detektionsmodus. (eigene Darstellung)

Zusätzlich in die Liste der Zielsubstanzen aufgenommen wurden die in Tabelle 3 aufgezählten Stoffe aus der ETW-Liste. Hierbei handelt es sich um organische Gefahrstoffe mit kleineren molaren Massen. Zudem wurde als Referenzsubstanz 2-Butanon ausgewählt, welches sich durch eine gute Detektierbarkeit und die Unbedenklichkeit beim Einsatz im Feld auch für die Kontrolle des Prototyps im Feld anbietet.

Simulationsstoff	Strukturformel des Simulationsstoffes	Strukturformel des strukturähnlichen Kampfstoffes
2-BAET		
2-CEES		 Senfgas
DEPA		
DMMP		
PMP		

Abb. 1: Übersicht über die Kampfstoffe VX, Senfgas, Sarin, Soman und Tabun und deren Simulantien 2-BAET, 2-CEES, DEPA, DMMP und PMP, die mittels GC-IMS betrachtet werden, im Vergleich. (Hochschule Hamm-Lippstadt)

Substanzname	Molare Masse	ETW
Acrolein	56	0,1 ppm
Aceton	58	500 ppm
Toluol	92	94 ppm
Anilin	93	3 ppm

Tab. 3: Zielsubstanzen aus der ETW-Liste. (eigene Darstellung)

Je nach Ionisierungsart ist die Detektierbarkeit von Substanzen mittels IMS bei β -Strahlern durch die benötigte Protonenaffinität (sie muss größer als 691 kJ/Mol sein), die Elektronenaffinität bzw. bei UV-Ionisation durch die benötigte Ionisierungsenergie (sie muss kleiner 11,8 eV sein) beschränkt. Aus diesen Gründen lassen sich bestimmte Substanzen wie Acetylen nicht mittels der hier vorgeschlagenen Methode detektieren (siehe Tabelle 2). Eine Kombination des hier untersuchten GC-IMS mit anderen, für solche Substanzen geeigneten Sensoren (z. B. elektrochemische Sensoren oder Leitfähigkeitssensoren) wurde im Rahmen des bearbeiteten Projektes nicht weiterverfolgt, ist jedoch möglich.

Um im Rahmen der Entwicklungsarbeiten nah an realistische Bedingungen zu kommen, erfolgte eine Bestandsaufnahme relevanter Einsatzszenarien inkl. möglicher zu erwartender Stoffgemische und meteorologischer Bedingungen, insbesondere Temperatur und Feuchte. Dies ist von entscheidender Bedeutung für die erfolgreiche Entwicklung eines geeigneten Gerätes, da so von Anfang an die für den beschriebenen Zweck erforderliche Performance und das Userinterface der Hardware nicht nur aus rein analytischer Sicht entwickelt wird, sondern insbesondere die konkreten Anforderungen der Endnutzerinnen und Endnutzer berücksichtigt werden. Um dies zu gewährleisten, wurden aus der Erfahrung der ATF (Dortmund) und unter deren enger Mitwirkung typische Einsatzszenarien beschrieben, insbesondere in Bezug auf die zu detektierenden Substanzen.

Als Folge des 11. Septembers 2001 wurde in Deutschland ein neues Gefahrenabwehrkonzept entwickelt. Als Teil dieses Konzeptes ist die ATF gegründet worden. Von sieben Standorten rückt diese Einheit – geführt bei Feuerwehr und Landeskriminalamt (LKA) – aus, wenn Gefahren für die Bevölkerung oder die Umwelt bestehen könnten (Bundesamt für Bevölkerungsschutz und Katastrophenhilfe 2019). Die an den Geräten geschulten Kräfte werden hierbei durch Expertinnen und Experten unterstützt. Neben einem Einsatzleitfahrzeug und einem Gerätewagen sind die einzelnen Einheiten mit einem mobilen Analyselabor ausgestattet. Es steht eine Reihe von Analysegeräten zur Verfügung, wie z. B. ein Gaschromatograph mit Massenspektrometer (GC-MS), FTIR, Raman, RFA und IMS (Bundesamt für Bevölkerungsschutz und Katastrophenhilfe 2019). Bei dem GC-MS handelt es sich um ein E²M der Firma Bruker. Da es mit Außenluft als Trägergas arbeitet, sind mit ihm nur Analysen von Stoffen einer Massenzahl größer 46 möglich. Unterhalb dieser Masse hat der verwendete Quadrupol durch die Bestandteile der Luft ein zu starkes Grundrauschen, welches eine Detektion unmöglich macht (Trebbe 2008). Daher können Stoffe wie z. B. Schwefelwasserstoff und andere kleine Gefahrstoffmoleküle nicht detektiert werden. Dies stellt ein hohes Risiko dar. Bis Ende 2015 stand für einige der relevanten Stoffe ein Detektor zur Verfügung, der über eine Matrix verschiedener Messsensoren verfügte, unter anderem über ein IMS. Das Gerät wurde außer Dienst genommen.

Diese Kompetenzlücke soll nun durch das hier beschriebene und entwickelte Gerät geschlossen werden – ein IMS in Kombination mit gaschromatographischer Vortrennung. Im Folgenden werden die verschiedenen Einsatzsituationen aus der Anwendungspraxis dargestellt. Sie entsprechen realen Einsätzen der Feuerwehr und sind in fünf Bereiche unterteilt:

1. Urbaner Lebensraum
2. Ländlicher Raum
3. Industrie
4. Transportunfälle
5. Terroranschlag

2.2.1 Urbaner Lebensraum

Dieser Unterpunkt beschäftigt sich mit dem urbanen, städtischen Lebensraum. In Städten kann es zu unterschiedlichen Gefahrstoffaustritten kommen. Am häufigsten ist das unbeabsichtigte Freisetzen von Erdgas. Andere Gefahrstoffe werden meist nicht erwartet und dadurch erst spät als solche erkannt. Dies erhöht die Gefährdung für die Bevölkerung. Ein Beispiel hierfür ist folgender Einsatz, bei dem Ammoniak aus einer Eishalle ausgetreten ist.

„Beim Austritt von giftigem Ammoniak im Straubinger Eisstadion sind 14 Menschen verletzt worden. Neun von ihnen kamen nach Angaben der Polizei ins Krankenhaus, sie klagten über gereizten Augen und Beschwerden in den Atemwegen. Einsatzkräfte brachten 118 Schüler und etwa 130 Anwohner in Sicherheit. Etwa 60 Menschen wurden ärztlich untersucht. Die Behörden sperrten mehrere Straßen rund um das Stadion und baten die Anwohner, Fenster und Türen geschlossen zu halten. Wohnungen in direkter Nähe des Stadions wurden evakuiert, etwa 130 Menschen waren davon betroffen. Die Verletzten waren laut Polizei unter anderem Einsatzkräfte der Feuerwehr, ein Mitarbeiter des städtischen Eisstadions und mehrere Bewohner der niederbayerischen Stadt. Auch einige Schüler klagten über Beschwerden, ihre Schule wurde geräumt. Die Feuerwehr hat im Umfeld des Stadions verschiedene Messstellen eingerichtet, um die Schadstoffkonzentration in der Luft zu ermitteln. [...]“ (Süddeutsche Zeitung 2019)

Neben der Gefahr von Gasaustritten gibt es eine nicht zu unterschätzende Gefährdung durch Chemikaliensammler und Messis. Sie sammeln teilweise geplant und strukturiert, teilweise unstrukturiert Chemikalien in ihren Wohnungen. In solchen Fällen ist erhöhte Wachsamkeit gefordert, da nicht bekannt ist, um welche Stoffe es sich handelt. Daher sollte immer ein Messgerät bei der Bergung der Substanzen zur Verfügung stehen.

„Es bestand der begründete Verdacht, dass sich in mindestens zwei der Fläschchen getrocknete Pikrinsäure befand. Sie ist in diesem auskristallisierten Zustand hochexplosiv. Mit Manpower und spezieller Ausrüstung rückten Kräfte der Bundespolizei und der Analytischen Taskforce (ATF) der Feuerwehr Dortmund an. [...]“ (Preuschoff 2020)

Im Falle eines Brandes in der „Lagerstätte“ kommen weitere Gefahren hinzu. Als Beispiel ist hier die Lagerung von Karbid im Keller zu nennen. Bei einem Hausbrand beginnt die Feuerwehr das Löschen mit Wasser. Durch die Kombination von Wasser und Karbid entsteht Acetylen, welches für ein größeres Feuer sorgt und die Explosionsgefahr erhöht. Wird nun ein Messgerät von einem der Feuerwehrleute getragen, kann die Gefahr schnell erkannt werden und das Löschmittel gewechselt werden.

2.2.2 Ländlicher Raum

Im ländlichen Raum gehen die Gefahren eher von Großbetrieben der Landwirtschaft aus. Seit Jahren entstehen immer mehr Biogasanlagen auf deutschen Bauernhöfen. In diesen Anlagen entstehende Faulgase bestehen aus einer Mischung von Methan, Kohlendioxid und weiteren Vorprodukten. Werden die Anlagen allerdings mit ungeeigneten Substanzen, wie z. B. Schlachtabfällen, befüllt, können giftige Gase wie Schwefelwasserstoff entstehen. Diese können schon beim Befüllungsprozess entweichen und dabei die Arbeiter verletzen. Zusätzlich gefährden diese Schadstoffwolken die anrückenden Einsatzkräfte des Rettungsdienstes und der Feuerwehr.

„Am Mittwoch starb der Fahrer des Lastwagens, mit dem die Schweinedärme, die vermutlich den Unfall auslösten, aus den Niederlanden geliefert wurden. Wenige Stunden zuvor war eine 32 Jahre alte Mitarbeiterin des Betriebes in Rhadereistedt bei Zeven ihren Verletzungen erlegen. Der 43 Jahre alte Betriebsleiter und ein 30 Jahre alter Mitarbeiter waren am Vortag unmittelbar nach dem Einatmen der giftigen Gase gestorben.

Ein schwer verletzter 25-Jähriger wird weiter in einem Krankenhaus behandelt. Sein Zustand gelte als „stabilisiert“. Der Mann ist Kraftfahrer, erläuterte die Polizei. Er hatte nach der Entdeckung des Unglücks die Rettungskräfte alarmiert. Beim Bergen der Opfer erlitten zehn Feuerwehrleute leichte Verletzungen. [...]“ (Tagesspiegel 2005)

2.2.3 Industrie

Die chemische Industrie ist der drittgrößte Wirtschaftszweig in Deutschland (Verband der Chemischen Industrie 2020). Trotz großer Sicherheitsvorkehrungen kommt es immer wieder zu Unfällen. Einer der bekanntesten in den letzten Jahren geschah in Oberhausen. Hier kam es durch einen menschlichen Fehler beim Verladen in ein Tankschiff zu einer starken Säurewolke, welche über mehrere Stunden von der Feuerwehr niedergeschlagen und vermessen wurde. Der untenstehende Zeitungsartikel gibt einen kurzen Abriss:

„Der Zwischenfall mit einer großen Säurewolke in Oberhausen ist nach Angaben des betroffenen Chemiebetriebs durch einen Fehler beim Entladen eines Schiffes ausgelöst worden. Es sei Salzsäure in einen Tank mit Schwefelsäure eingeleitet worden, sagte Hamm-Chemie-Betriebsleiter Axel Knauber am Donnerstag. Über Stunden war die Säurewolke über Teile der Stadt gezogen [...]“ (Westdeutsche Allgemeine Zeitung 2019)

2.2.4 Transportunfälle

Auf den deutschen Straßen, Bahnstrecken und Schifffahrtsrouten werden täglich tausende Tonnen Gefahrgut transportiert. Zu Unfällen kommt es auf diesen Wegen glücklicherweise selten. Trotz der ADR-Kennzeichnungspflicht (Accord européen relatif au transport international des marchandises Dangereuses par Route) müssen mit Stückgut beladene Gefahrguttransporte nicht von außen ersichtlich gekennzeichnet sein. Bei einer Leckage eines der Stückgüter ist es schwer bis unmöglich, zu ersehen, welche Gefahr von dem ausgetretenen Stoff ausgeht. Kesselwagen werden heutzutage mit spezieller Überwachungstechnik ausgestattet. Dank dieser Möglichkeit werden bereits kleinste Leckagen schnell bemerkt. Verliert ein LKW einen Teil seiner Ladung oder kommt es zu einer Leckage eines der Gebinde auf dem Transporter, kann dies verheerende Auswirkungen haben. Das folgende Beispiel zeigt die Auswirkungen einer kleinen Leckage eines IBC (Intermediate Bulk Container) auf einem LKW in der Schweiz, der mit Formaldehyd befüllt war.

„Als ein Gefahrguttransporter wegen eines unvorsichtigen Manövers eines Autofahrers bremsen musste, verschob sich seine Ladung. Dabei ist der Behälter, in der die Ladung transportiert wurde, offenbar beschädigt worden. Der Lastwagenchauffeur stellte nach dem Verlassen des Tunnels fest, dass Flüssigkeit von der Ladefläche auslief und alarmierte die Polizei. Wie sich nun herausstellte, hatte der Lastwagen Formaldehyd geladen. Mehrere hundert Liter davon sind ausgelaufen. Zwei Dutzend Personen, die nach dem Lastwagen durch den Tunnel gefahren waren, klagten in der Folge über Übelkeit und Atembeschwerden. 24 Personen seien zur Kontrolle ins Spital gebracht worden, [...]“ (Landbote 2015)

Ein weiteres Beispiel zeigt eine andere Gefahr. Sollte ein Kesselwagen während Arbeiten oder der Fahrt umstürzen oder entgleisen, können ebenfalls Gefahrstoffe austreten. In dem folgenden Fall konnte glücklicherweise durch Messungen der Feuerwehr festgestellt werden, dass kein Gefahrstoff ausgetreten ist. Dieser Unfall hätte allerdings auch anders verlaufen können.

„[...] Die Feuerwehr wurde gegen 8.30 Uhr nach Gremberg gerufen. Der Anhänger liegt dort auf den Gleisen am Güterbahnhof. Er hat 40 Tonnen Ammoniak geladen. [...] Von dem giftigen Ammoniak sei aber nichts ausgelaufen, eine Gefahr für die Bevölkerung bestehe deshalb nicht, sagte der Feuerwehrsprecher am Nachmittag. [...]“ (RP-ONLINE 2014)

2.2.5 Terroranschläge

Eine weitere Gefahr besteht zunehmend durch gezielte Terroranschläge von rechten, linken oder islamistischen Gruppen. Hier ist unter anderem auch mit dem Einsatz von chemischen Kampfstoffen zu rechnen, wie der Versuch der Herstellung von Rizin durch ein Ehepaar in Köln im Juni 2018 eindrucksvoll gezeigt hat:

„[...] Das Ehepaar arbeitete an einer biologischen Bombe unter Verwendung des ultragiftigen Biotoxins Rizin, das sie selbst aus den Samen des so genannten „Wunderbaums“ (*Ricinus communis*) extrahierten und zu einer Paste verarbeiteten, um damit die Stahlkugeln einer Splitterbombe zu kontaminieren. Zum Zeitpunkt seiner Festnahme hatte das Terrorpaar aus 3.150 Rizinussamen bereits 84,3 mg reines Rizin extrahiert. Die Vorräte hätten ausgereicht, um rund 100 Personen zu verseuchen. Es wäre der erste Fall von Bioterrorismus in Deutschland gewesen. [...]“ (Piper 2019)

2.2.6 Fazit

Die geschilderten Szenarien, welche sämtlich auf realen Situationen beruhen, zeigen den Bedarf für die schnelle, empfindliche Vor-Ort-Identifikation der jeweils relevanten Gefahrstoffe auf. Da es sich hier jeweils um Substanzen handelt, welche sich mit den derzeit verfügbaren Geräten nicht oder zumindest nicht schnell und vor Ort erfassen lassen, ist die Entwicklung eines mobilen Gerätes, welches diese Anforderungen erfüllt, von großer Dringlichkeit.

Es ist von entscheidender Bedeutung für die Entwicklung eines Gerätes, dass von Anfang an die für den beschriebenen Zweck erforderliche Performance und das Userinterface der Hardware nicht nur aus rein analytischer Sicht entwickelt werden, sondern insbesondere die konkreten Anforderungen der Endnutzerinnen und Endnutzer berücksichtigt werden. Mit den Erfahrungen aus den beschriebenen Szenarien und unter enger Mitwirkung der Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter der ATF Dortmund wurde dieses Pflichtenheft für den zu entwickelnden Gefahrstoffdetektor auf Basis der GC-IMS entworfen. Außerdem wurden die Vorgaben der Richtlinie VDI/VDE 3518 „Multigassensoren Klassifizierung, Prüfung und Bewertung“ berücksichtigt.

2.3.1 Pflichtenheft für ein mobiles GC-IMS für den CBRN-Schutz

1. Hintergrund

Entwicklung und Beschaffung über ein tragbares GC-IMS für den CBRN-Schutz im Zivilschutz. Für den CBRN-Schutz durch die ATF der Feuerwehr Dortmund soll ein bereits bestehendes mobiles GC-IMS optimiert werden, welches im derzeitigen Feldeinsatz Gefahrstoffe sowie Kampfstoffe in kurzer Zeit analysiert und identifiziert.

Durch den Entfall des Gefahrstoffdetektoren-Arrays der Firma Airsense besteht zu diesem Zeitpunkt eine Identifikationslücke für Substanzen mit Massenzahlen $m/z < 46$. Diese Substanzen lassen sich mithilfe der Analysemethode GC/MS in der verwendeten Konstellation nicht eindeutig identifizieren. Mithilfe eines IMS gekoppelt mit GC lassen sich die Substanzen jedoch ermitteln.

Da dies eine wesentliche Aufgabe im Rahmen der Feldanalytik durch die ATF ist, sollen durch eine Kopplung der beiden genannten Geräte Gase, Dämpfe und Aerosole nach kurzer Zeit analysiert und bestimmt werden.

2. Artikel

Gaschromatographie gekoppelt mit Ionenmobilitätsspektroskopie (GC-IMS).

3. Beschreibung

GC-IMS, Betriebs- und Auslesesoftware. Ausstattung der ATF mit einem tragbaren GC-IMS für den CBRN-Schutz im Bevölkerungs- und Umweltschutz.

4. Anforderungen

Technische Daten:

- Ansaugpumpe Umgebungsgase
- geschützt gegen Luftfeuchtigkeit, Staub und Wasser
- Einsatzzeit min. 4 h bei voller Leistung im Akkubetrieb
- Li-Ion Akku wieder aufladbar. Ladezeit < 8 h
- Temperaturbereich -20° C bis +40° C
- Selbsttest (Sensorik beim Einschalten)
- kurze Messdauer

Bedienbarkeit und Inbetriebnahme:

- mit Schutzkleidung (große Knöpfe, wenige Knöpfe, Touchscreen)
- einfach und intuitiv, einhändig (Auswertung: intuitive Software)
- automatische Datensicherung (auch bei Stromausfall)
- Auslesen drahtlos: W-LAN / Bluetooth, Kabel: USB
- geringe Aufheizzeit (max. 15 min. / schnelle Inbetriebnahme)
- Messdaten nicht veränderbar
- Reproduzierbarkeit
- Schutz gegen unbeabsichtigtes Ausschalten (Schutzkleidung)
- Bauteile formbedingt nicht falsch einsetzbar
- Rück-/Spülfunktion
- Protokolle:
 - Datenprotokoll (Substanz, Konzentration, Datum, Uhrzeit)
 - Alarme (Auslöser, Datum, Uhrzeit)

Anzeige:

- Identifikation und Klassifizierung
- Konzentration (mit Anzeige, wenn außerhalb des Messbereichs)
- Fehler (große Schwankungen, Messung abgebrochen o.ä.)
- Restlaufzeit (Akku)
- bei starkem Sonnen-/Scheinwerferlicht ablesbar
- deutsche Menüführung
- Stromversorgung ununterbrochen

Alarme:

- akustisch und optisch
- Identifikation
- Konzentration (gering/ übersättigt/ Schwankungen)
- Vor- und Hauptalarm (zwei Konzentrationsschwellen)
- Akku schwach (Restlaufzeit 30 min)
- Speicher voll
- Fehler
- Abbruchfunktion und manuelle Rücksetzfunktion
- Alarmgrenzen einstellbar (passwortgeschützt)
- Überschussalarm

Ausstattung:

- Wechselfilter
- Schutzkappe für Ansaugventil
- Tragegurt
- Anschluss (Stromversorgung, Auslesen)
- Akku Ladestation
- Schutztasche (Innenbeschichtung mit Aktivkohle)

Sensorik:

- Sensorik-Genauigkeit durch Selbsttest
- schnelle Reaktionszeit der Sensoren
- Überwachung der Performance

Zusatzanforderungen:

- Software zur Auswertung
- Bedienungsanleitung:
 - Beschreibung Geräteaufbau
 - Anwendungskategorie und Funktionalität
 - Erklärung der Ergebnisanzeigen
 - Liste der detektierbaren Gase u. Gasgemische
 - Angabe Empfindlichkeit
 - voraussichtliche Nutzungsdauer (Wartungen, Ersatzteile)
- Bedienungsanleitung in Deutsch
- beiliegende Prüf-/Testsubstanz zur Inbetriebnahme des Gerätes
- Geräteunterweisung durch den Hersteller
- Beschriftung der Bauteile
- resistent gegen korrosive und oxidative Gase sowie Dämpfe
- Garantie für fünf Jahre (Austausch, Wartung, Reparatur, Akku)
- Ersatzteile und Zubehör, Preisbindung für zwei Jahre ab Inbetriebnahme
- 2 x 230 V Ladestation

5. Relevante Substanzen für den CBRN-Schutz

- Schwefelwasserstoff
- Cyanwasserstoff
- Formaldehyd
- Ammoniak
- Methanol
- Ameisensäure
- Methylamin
- Dimethylamin
- Hydrazin
- Dimethylmethylphosphonat (als Kampfstoff-Simulationssubstanz)

6. Sonstiges

- Die Möglichkeit zur Erweiterung der Funktionen (Identifikation und Kalibrierung) auf weitere relevante Substanzen muss gegeben sein.
- Ein Konzept für den Schutz gegen Stürze und Schläge muss entwickelt werden, die Funktionsfähigkeit muss gewährleistet sein (Fallhöhe min. 1m). Des Weiteren ist dabei der Schutz gegen Staub und Wasser nach IP65 zu berücksichtigen und die Möglichkeit der Dekontamination des Gehäuses mit Standard-Dekontaminationsmitteln.
- Aufgrund der Komplexität des Produktes und zur Sicherstellung der geforderten Funktionen wird die Erstinbetriebnahme durch den Hersteller durchgeführt. Das Gerät wird der Berufsfeuerwehr Dortmund durch qualifiziertes Personal vorgeführt.

2.3.2 Anmerkungen zum Pflichtenheft

Der zu Beginn der Entwicklung eingesetzte Prototyp eines mobilen GC-IMS erfüllte im Wesentlichen bereits die im Pflichtenheft genannten technischen Anforderungen. Einige wenige Punkte müssen zur Überführung in ein kommerzielles Produkt noch angepasst werden. Im Einzelnen betrifft dies:

- **Gehäuse:** Ein gegen Luftfeuchtigkeit, Staub und insbesondere gegen Wasser geschütztes Gehäuse muss bereitgestellt werden.
- **Bedienbarkeit:** Das Gerät verfügt über nur einen Knopf zum Ein-/Ausschalten, alle anderen Funktionen sind über den Touchscreen verfügbar. Mit Schutzkleidung kann das Gerät so eingeschaltet werden und die Durchführung einer Messung ist über den Touchscreen ebenfalls möglich. Dennoch können Anpassungen nach den Bedarfen der Einsatzkräfte durchgeführt werden.
- **Inbetriebnahme:** Die Aufheizzeit bis zur Betriebsbereitschaft beträgt derzeit ca. 30 min und muss noch optimiert werden, um die verlangten 15 min zu erreichen, was jedoch technisch kein grundlegendes Problem darstellt.

- **Anzeige:** Das Display muss bei starkem Sonnen-/Scheinwerferlicht ablesbar sein, was mit dem bisher integrierten Touchscreen noch überprüft werden muss. Gegebenenfalls kann der Bildschirm jedoch auch gegen einen geeigneten ausgetauscht werden.
- **Alarmer:** Bisher werden Alarmer nur optisch angezeigt, ein weiteres akustisches Signal einzuführen, ist technisch jedoch problemlos möglich.
- **Ausstattung:** Selbst der bisher eingesetzte Prototyp kann durch einfachen Austausch des Tragebügels mit einem Tragegurt ausgestattet werden.

Detektierbarkeit mittels GC-IMS und Stoffdatenbank

3



Zur erfolgreichen Geräteentwicklung ist als erster Schritt die Ermittlung der experimentellen Bedingungen für die Detektion der einzelnen Stoffe aus der Substanzliste, die Prüfung der generellen Detektierbarkeit und die Aufnahme der Ionenmobilität als erste Stoffkonstante in die Datenbank erforderlich. Des Weiteren musste die Integration einer Thermodesorptionseinheit für die Analyse von Proben auf SPME oder NeedleTraps erfolgen. Darauf basierend muss die Auswahl des optimalen GC-Säulentyps für die Trennung der detektierbaren Substanzen aus der Liste inkl. der experimentellen Bedingungen (Beschichtung, Fluss, Temperatur, Länge) erfolgen. Hierbei war insbesondere die je nach Szenarien u. U. extrem hohe Luftfeuchtigkeit zu berücksichtigen, aber auch die Notwendigkeit eines möglichst schnell verfügbaren Analyseergebnisses. Die mit diesem Set-up zu den Substanzen ermittelten Retentionszeiten wurden schließlich in eine IMS-Datenbank aufgenommen, um eine automatisierte Identifikation detektierter Signale zu ermöglichen. Schließlich mussten noch eine Kalibration der einzelnen Substanzen und die Ermittlung der Nachweisgrenzen mit den finalen Demonstratoren durchgeführt werden. Nach Aufnahme der Kalibrierkurven in die Datenbank ist dann auch eine Quantifizierung möglich.

Die in den folgenden beiden Abschnitten dargestellten Substanzmessungen wurden überwiegend im Rahmen eines F&E-Vertrages von der HSHL durchgeführt, die Implementierung der Stoffdatenbank erfolgte schließlich durch ION-GAS.

Die Substanzen aus Tabelle 2 und 3 einschließlich der Simulationssubstanzen wurden einmal in Stickstoff 5.0 als Träger- und Driftgas und zudem entsprechend in aufgereinigter Druckluft vermessen, da die Druckluft der Situation eines internen Gaskreislaufs am nächsten kommt. Ausgewählte Substanzen wurden als Testgase bereitgestellt, die durch den Einsatz von geeigneten Permeationspatronen in einem Permeationsofen erzeugt wurden (siehe Abbildung 2). Diese Testgase wurden anschließend vermessen, um Aussagen über die Konzentrationen der Analyten in den Gasen treffen zu können. Da nicht von allen Substanzen Permeationspatronen vorlagen, wurden von den meisten Substanzen durch Verdampfen der Flüssigkeiten in einem Messkolben die Testgase qualitativ erzeugt und anschließend mit dem GC-IMS vermessen. Zur Unterscheidung sind im Folgenden die über Permeationspatronen erzeugten Substanzen mit * gekennzeichnet.

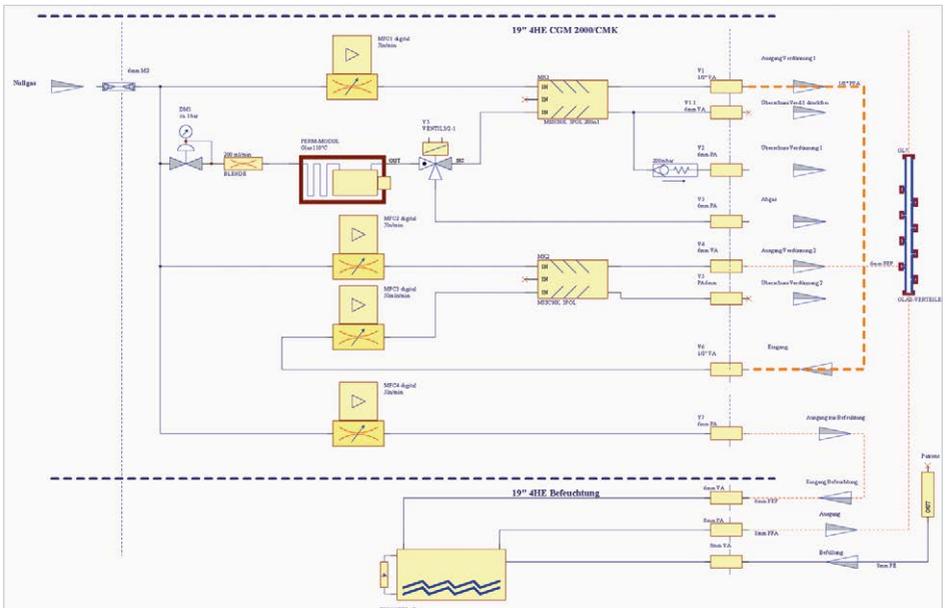


Abb. 2: Schema des Permeationssystems zur Erzeugung von Spurengasen im unteren ppbv- bis ppmv-Konzentrationsbereich. Die Herstellung der Prüfgase erfolgt mithilfe zertifizierter Permeationspatronen. (Umwelttechnik MCZ, Bad Nauheim)

Aus den IMS-Spektren wurden die Driftzeiten t_d und daraus die reduzierten Mobilitäten K_0 sowie die relativen Driftzeiten in Bezug zur Driftzeit des Reaktionsionenpeaks bestimmt (siehe Abbildung 3). Die Berechnungen erfolgen sowohl für die Messungen in Stickstoff als auch in Druckluft. Abhängig von den Substanzen erfolgten die Messungen im positiven oder negativen Driftspannungsmodus.

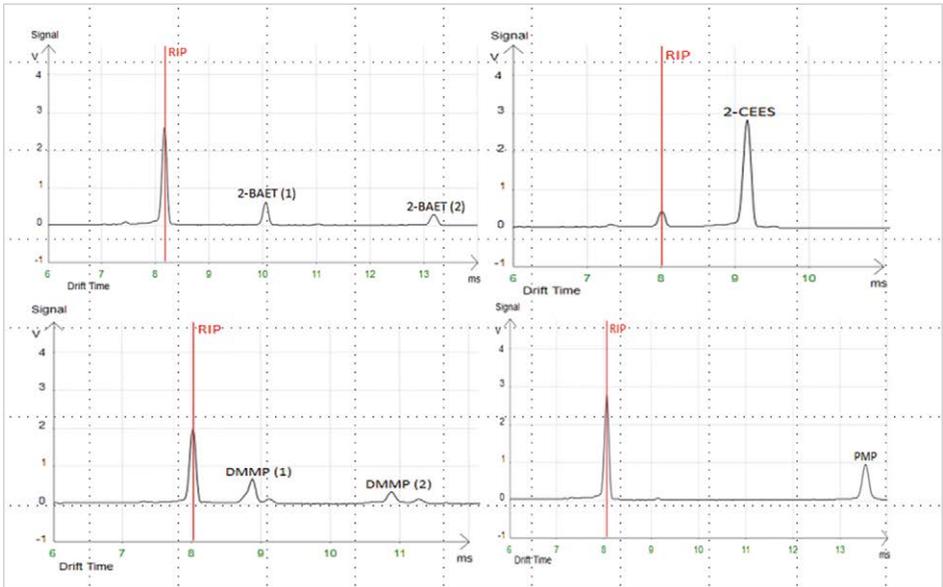


Abb. 3: Beispielhaft gezeigt sind hier die Driftzeitspektren von Pinacolylmethylphosphonat, 2-Chlorethyl-ethylsulfid, Dimethylmethylphosphonat und 2-(Butylamin)ethanthiol. Auf der x-Achse ist die Driftzeit in ms und auf der y-Achse die Intensität aufgetragen. Die Messungen erfolgten im positiven Driftspannungsmodus. Rot gekennzeichnet ist der Reaktionsionenpeak (RIP). (Hochschule Hamm-Lippstadt)

Die bestimmten Driftzeiten und Retentionszeiten der in Stickstoff gemessenen Substanzen können Tabelle 4 entnommen werden. Die Ionenmobilitäten werden aus der Normierung der inversen Driftzeit auf das elektrische Feld, der Driftlänge sowie Druck und Temperatur berechnet. Die im Folgenden außerdem verwendete relative Driftzeit $t_{d,rel}$ stellt die auf den Reaktionsionenpeak (RIP, $t_{d,rel}=1$) normierte Driftzeit dar.

Auch wenn der Fokus zu diesem Zeitpunkt noch nicht auf der Trennung der Substanzen lag, sondern auf der generellen Detektierbarkeit, erfolgte die Messung mittels IMS bereits in Kombination mit einer gaschromatographischen Vortrennung. Unabhängig von der verwendeten Säule weisen die Substanzen Ammoniak, 2-Butanon, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff, die mit beiden ausgewählten Säulen vermessen wurden, wie erwartet maximal eine Abweichung von nur 0,01 der rel. Driftzeiten auf (1,1 %), sodass die Wahl der GC-Säule keinen Einfluss auf die relative

Driftzeit hat (Tabelle 5). Es wird daher vorgeschlagen, die relative Driftzeit statt der reduzierten Mobilität als stoffspezifische Größe in die Datenbank aufzunehmen.

Säule	Stoff	Retentionszeit [s]	Modus	RIP-Position [ms]	Driftzeit [ms]	rel. Driftzeit	K ₀ -Wert [V·s/cm ²]	
FS-SE-54-CB1	Aceton	39	+	8,09	9,04	1,12	1,83	
	Acrolein	130	+	7,96	8,87	1,11	1,86	
	Ammoniak*	16	+	8,00	7,19	0,90	2,29	
	Anilin	256	+	8,09	9,41	1,16	1,75	
	2-BAET		76	+	8,17	10,06	1,23	1,64
				+		13,19	1,62	1,25
	2-Butanon*	42	+	8,05	10,02	1,25	1,65	
	2-CEES		172	+	8,00	9,16	1,14	1,8
				-		7,33	0,90	2,5
	Chlorwasserstoff*	30	-	7,25	6,84	0,94	2,41	
	DMMP		102	+	8,04	8,90	1,11	1,85
				+		10,88	1,35	1,52
	Essigsäure	38	+	8,08	8,50	1,05	1,94	
	Ethanol	32	+	8,08	8,43	1,04	1,96	
	Formaldehyd*	17	+	8,15	8,01	0,98	2,06	
	n-Hexan	40	+	8,06	8,50	1,06	1,94	
	Methanol	41	+	8,07	8,56	1,06	1,93	
PMP	338	+	8,06	13,54	1,68	1,22		
Schwefelwasserstoff*	33	-	7,18	6,75	0,94	2,45		
Toluol	69	+	8,09	8,24	1,02	2		
RESTEK MXT-1	Ammoniak*	74	+	8,02	7,34	0,91	2,25	
	2-Butanon*	41	+	8,00	10,02	1,25	1,65	
	Chlorwasserstoff*	36	-	7,34	6,91	0,94	2,39	
	Schwefelwasserstoff*	30	-	7,35	6,87	0,93	2,4	

Tab. 4: Retentions- und Driftzeiten der vermessenen Substanzen und die daraus ermittelten relativen Driftzeiten und K₀-Werte (Stickstoff Drift- und Trägergas); GC-Säulen: FS-SE-54-CB1 und MTX-1. (eigene Darstellung)

Stoff	rel. Driftzeit RESTEK MXT-1	rel. Driftzeit FS-SE-54-CB1	K_0 -Wert [V·s/cm ²] RESTEK MXT-1	K_0 -Wert [V·s/cm ²] FS-SE-54-CB1	Proz. Abweichung RESTEK MXT-1	Proz. Abweichung FS-SE-54-CB1
Ammoniak*	0,91	0,90	2,25	2,29	1,1	-1,7
2-Butanon*	1,25	1,25	1,65	1,65	0,0	0,0
Chlorwasserstoff*	0,94	0,94	2,39	2,39	0,0	0,0
Schwefelwasserstoff*	0,93	0,94	2,4	2,45	-1,1	-2,0

* Aus Permeationspatronen bereitgestellte Testgase.

Tab. 5: Vergleich der relativen Driftzeiten und reduzierten Mobilitäten der mit beiden Säulen vermessenen Substanzen (Stickstoff Drift- und Trägergas); GC-Säulen: FS-SE-54-CB1 und MXT-1. (eigene Darstellung)

In Tabelle 6 sind entsprechende Daten für die Messungen in Druckluft zusammengefasst. Diese Messungen erfolgten nur auf der gaschromatographischen Säule FS-SE-54-CB1, da sich zeigte, dass bei Verwendung dieser Säule alle ausgewählten Substanzen innerhalb des gewählten Programmes von der Säule eluierten.

Säule	Stoff	Retentionszeit [s]	Modus	RIP-Position [ms]	Driftzeit [ms]	rel. Driftzeit	K ₀ -Wert [V·s/cm ²]	
FS-SE-54-CB1	Aceton	34	+	7,92	9,04	1,14	1,82	
	Acrolein	131	+	7,92	8,99	1,13	1,84	
	Ameisensäure	40	+	7,70	8,16	1,06	2,02	
	Ammoniak*	16	+	7,80	7,18	0,92	2,3	
	Anilin	266	+	7,92	9,31	1,18	1,77	
	2-BAET		53	+	7,71	9,27	1,20	1,78
				+		11,98	1,55	1,38
	2-Butanon*	20	+	7,92	10,10	1,27	1,63	
	2-CEES		175	+	7,71	8,98	1,16	1,84
				-		6,39	0,83	2,58
	Chlorwasserstoff*	20	-	7,54	6,79	0,90	2,43	
	DMMP		93	+	7,71	8,64	1,12	1,91
				+		10,67	1,38	1,55
	Essigsäure	39	+	7,91	8,38	1,06	1,97	
	Ethanol	33	+	7,91	8,34	1,05	1,98	
	Formaldehyd*	16	+	7,90	7,77	0,98	2,12	
	n-Hexan	40	+	7,85	8,37	1,07	1,97	
	Methanol	41	+	7,91	8,64	1,09	1,91	
	2-Pentanon*	24	+	7,93	11,14	1,40	1,48	
	PMP	337	+	7,71	13,29	1,72	1,24	
Schwefelwasserstoff*	16	-	7,57	6,80	0,90	2,42		
Toluol	69	+	7,85	8,09	1,03	2,04		

* Aus Permeationspatronen bereitgestellte Testgase.

Tab. 6: Retentions- und Driftzeiten der vermessenen Substanzen und daraus ermittelte relative Driftzeiten und K₀-Werte (Druckluft als Drift- und Trägergas); GC-Säule: FS-SE-54-CB1. (eigene Darstellung)

Ein Vergleich der relativen Drift- und der Retentionszeiten (siehe Tabelle 7) der mit den unterschiedlichen Drift- und Trägergasarten gemessenen Substanzen zeigt, dass sich bei einigen wenigen Substanzen die Retentionszeiten durchaus unterscheiden. Im weiteren Verlauf des Projektes muss betrachtet werden, ob es sich

hierbei um einen Messfehler durch z. B. schwankende Trägergasflussraten handelt, da generell ein Einfluss auf die Retentionszeiten nicht zu erwarten war. Weil das System letztlich ohnehin mit einem internen Gaskreislauf – und damit entsprechend den Messungen mit Druckluft – betrieben wird, spielen diese Abweichungen für den weiteren Projektverlauf keine Rolle.

Werden die relativen Driftzeiten in Stickstoff und Druckluft vergleichend betrachtet, steigen die Driftzeiten bei Messungen im positiven Driftspannungsmodus in Druckluft um bis zu 4 % an und im negativen Driftspannungsmodus nehmen sie um bis zu 8,5 % ab. Auch wenn die meisten Abweichungen eher gering sind, sollte die Datenbank entsprechend dem verwendeten Drift- und Trägergas auf dem finalen System eingespielt werden.

Substanz	rel. Driftzeit Stickstoff [1]	rel. Driftzeit Druckluft [1]	Modus	Vergleich relative Driftzeiten [1]	Reten- tionszeiten [s] Stickstoff	Reten- tionszeiten [s] Druckluft
Aceton	1,12	1,14	+	2,1	39	34
Acrolein	1,11	1,13	+	1,8	130	131
Ammoniak*	0,90	0,92	+	2,4	16	16
Anilin	1,16	1,18	+	1,1	256	266
2-BAET	1,23	1,20	+	-2,5	76	53
	1,62	1,55	+	-4,0		
2-Butanon*	1,25	1,27	+	2,3	42	20
	1,14	1,16	+	1,7		
2-CEES	0,90	0,83	-	-8,5	172	175
	0,94	0,90	-	-4,9		
Chlorwasserstoff*	1,11	1,12	+	1,3	102	93
	1,35	1,38	+	2,2		
Essigsäure	1,05	1,06	+	0,7	38	39
Ethanol	1,04	1,05	+	1,1	32	33
Formaldehyd*	0,98	0,98	+	0,1	17	16
n-Hexan	1,06	1,07	+	1,0	40	40
Methanol	1,06	1,09	+	2,8	41	41

Substanz	rel. Driftzeit Stickstoff [1]	rel. Driftzeit Druckluft [1]	Modus	Vergleich relative Driftzeiten [1]	Retentionszeiten [s] Stickstoff	Retentionszeiten [s] Druckluft
PMP	1,68	1,72	+	2,5	338	337
Schwefelwasserstoff*	0,94	0,90	-	-4,5	33	16
Toluol	1,02	1,03	+	1,2	69	69

* Aus Permeationspatronen bereitgestellte Testgase.

Tab. 7: Vergleich der relativen Driftzeiten und reduzierten Mobilitäten der mit beiden Gasarten vermessenen Substanzen (Drift- und Trägergas: Stickstoff; GC-Säule: FS-SE-54-CB1). (eigene Darstellung)

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass sich die ausgewählten Substanzen bis auf Ameisensäure mit dem GC-IMS sowohl in Stickstoff als auch in Druckluft als Drift- und Trägergas messen lassen, jedoch insbesondere bei den relativen Driftzeiten Abweichungen zu beobachten sind. Dieser Erkenntnisgewinn zeigt, dass das Einmessen der finalen Datenbank idealerweise mit dem finalen Prototyp erfolgen sollte, bei dem es sich um ein System mit einem internen Gaskreislauf handeln wird.

Zusätzliche Messungen von Methyl- und Ethylamin sowie Chlorwasserstoff sind geplant, sobald die Permeationspatronen eingetroffen sind. Die langen Lieferzeiten dieser Permeationspatronen haben die entsprechenden Messungen bisher verzögert.

In den nachfolgenden theoretischen GC-IMS-Chromatogrammen (Abbildungen 4 bis 7) sind die Drift- und Retentionszeiten der ausgewählten Substanzen zum einen im positiven und negativen Modus, zum anderen aber auch bei Stickstoff und Druckluft aufgetragen. Dies sind keine realen Chromatogramme, es ist jeweils nur die Position des Signalmaximums markiert. Alle Messungen erfolgten unter den gleichen experimentellen Bedingungen.

Da sich die Säule FS-SE-54-CB1 als am geeignetsten für alle ausgewählten Substanzen zeigte, werden im Folgenden nur die mit dieser Säule erzielten Ergebnisse dargestellt. Die theoretischen Chromatogramme sollen veranschaulichen, inwieweit Substanzen in einem möglichen Substanzgemisch voneinander getrennt werden können. Wie nach den Ergebnissen aus Abschnitt 1 zu erwarten war, weisen die IMS-Chromatogramme für die unterschiedlichen Gasarten Druckluft und Stickstoff nur geringfügige Unterschiede auf.

Gut zu erkennen ist, dass für viele der untersuchten Substanzen bereits jetzt mit dem bestehenden GC-Programm eine Unterscheidung anhand der spezifischen Drift- und Retentionszeiten möglich ist. Zu Co-Elutionen kommt es allerdings bei Ethanol, Methanol, n-Hexan, Aceton und der als Referenzsubstanz ausgewählten Substanz 2-Butanon, die auch keine großen Unterschiede in den relativen Driftzeiten im positiven Driftspannungsmodus aufweisen. Im negativen Modus kommt es zu Überlagerungen von Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff.

Eine sehr gute Trennung kann dagegen z. B. für die Gruppe der Simulationssubstanzen erreicht werden (Abbildung 8). Hier ist die chromatographische Auflösung so hoch, dass das GC-Programm, welches aktuell zur Trennung aller Substanzen 350 s benötigt, in Richtung einer geringeren Gesamtanalysenzeit optimiert werden kann.

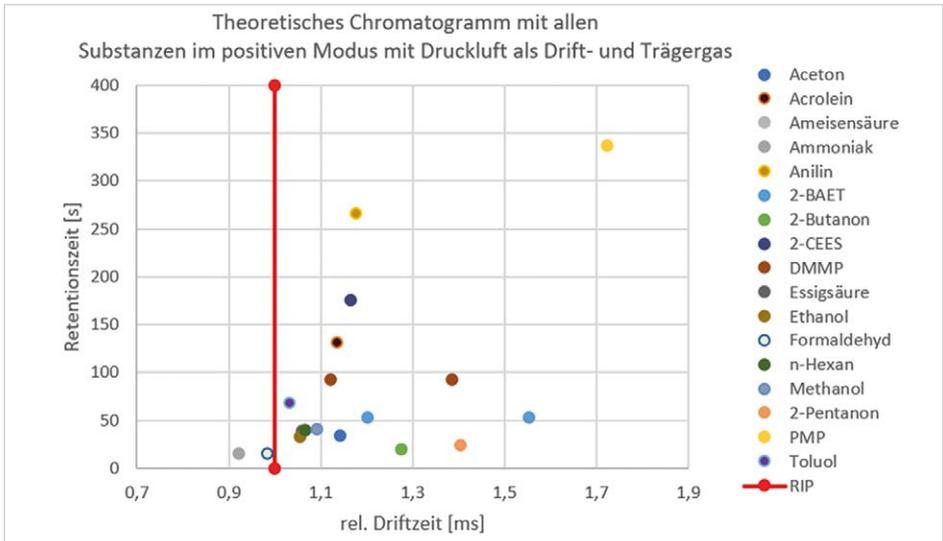


Abb. 4: Theoretisches IMS-Chromatogramm der Substanzen, die im positiven Driftspannungsmodus mit Druckluft als Drift- und Trägergas mittels GC-IMS vermessen wurden. Die Peaks der Analyten werden hier zur besseren Übersicht als Punkte dargestellt. Die Analyten (= Punkte) werden durch eine spezifische Drift- bzw. Retentionszeit charakterisiert. Als GC-Säule wurde die FS-SE-54-CB1 verwendet. (Hochschule Hamm-Lippstadt)

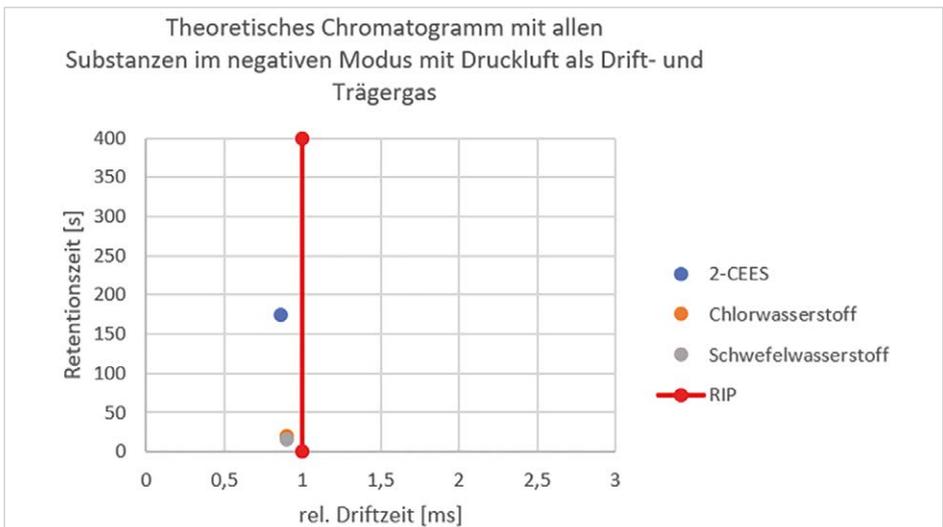


Abb. 5: Theoretisches IMS-Chromatogramm der Substanzen, die im negativen Driftspannungsmodus mit Druckluft als Drift- und Trägergas mittels GC-IMS vermessen wurden. Die Peaks der Analyten werden hier zur besseren Übersicht als Punkte dargestellt. Die Analyten (= Punkte) werden durch eine spezifische Drift- bzw. Retentionszeit charakterisiert. Als GC-Säule wurde die FS-SE-54-CB1 verwendet. (Hochschule Hamm-Lippstadt).

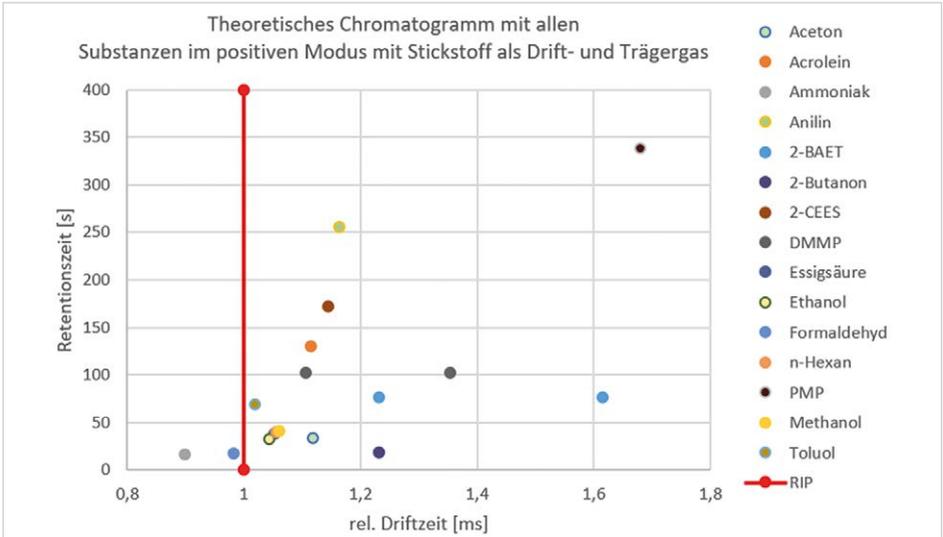


Abb. 6: Theoretisches IMS-Chromatogramm der Substanzen, die im positiven Driftspannungsmodus mit Stickstoff als Drift- und Trägergas mittels GC-IMS vermessen wurden. Die Peaks der Analyten werden hier zur besseren Übersicht als Punkte dargestellt. Die Analyten (= Punkte) werden durch eine spezifische Drift- bzw. Retentionszeit charakterisiert. Als GC-Säule wurde die FS-SE-54-CB1 verwendet. (Hochschule Hamm-Lippstadt)

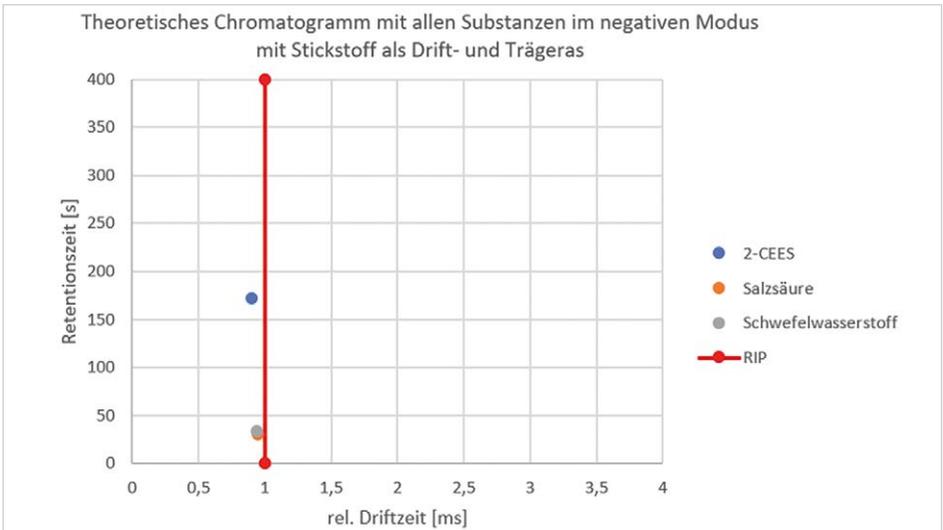


Abb. 7: Theoretisches IMS-Chromatogramm der Substanzen, die im negativen Driftspannungsmodus mit Stickstoff als Drift- und Trägergas mittels GC-IMS vermessen wurden. Die Peaks der Analyten werden hier zur besseren Übersicht als Punkte dargestellt. Die Analyten (= Punkte) werden durch eine spezifische Drift- bzw. Retentionszeit charakterisiert. Als GC-Säule wurde die FS-SE-54-CB1 verwendet. (Hochschule Hamm-Lippstadt).

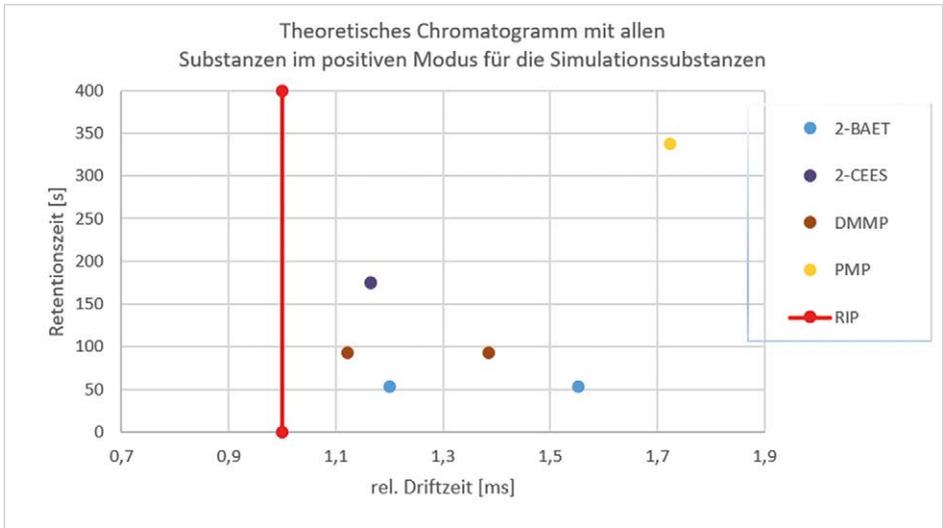


Abb. 8: Theoretisches IMS-Chromatogramm der Simulationssubstanzen, die im positiven Driftspannungsmodus mit Druckluft als Drift- und Trägergas mittels GC-IMS vermessen wurden. Die Peaks der Analyten werden hier zur besseren Übersicht als Punkte dargestellt. Die Analyten (= Punkte) werden durch eine spezifische Drift- bzw. Retentionszeit charakterisiert. Als GC-Säule wurde die FS-SE-54-CB1 verwendet. (Hochschule Hamm-Lippstadt)

Abhängig von der Aufgabenstellung kann das GC-Programm nun nachfolgend für die jeweilige analytische Fragestellung weiter optimiert werden, wie bereits für die Simulationssubstanzen beschrieben. Anzudenken ist auch, dass im finalen Prototypen Säulen unterschiedlicher Art oder verschiedene GC-Programme abgespeichert werden, zwischen denen je nach Lage und zu erwartenden Substanzen ausgewählt werden kann. Eine Trennung aller relevanten Substanzen mit einer Säule wird jedoch weiterhin bevorzugt angestrebt.

Messungen in Anwesenheit von hoher Luftfeuchtigkeit – was realen Situationen näherkommt – stehen aktuell noch aus. Dies ist ein wichtiger Schritt, da die Detektion einiger Substanzen deutlich von der Feuchte der Probe beeinflusst wird.

Zur Reduzierung der Anzahl der durchzuführenden Messungen (unterschiedliche Feuchtigkeit im Bereich von 20 bis 90 % relativer Feuchte und bei unterschiedlichen Konzentrationen) werden im Rahmen eines „Design of Experiments“ die Randwerte für die relative Feuchte und die jeweiligen Konzentrationen bestimmt, um daraus ein Wirkungsflächendiagramm zu erstellen. Daraus kann dann der Zusammenhang zwischen der Feuchte und der Konzentration auf die Signalhöhe abgelesen werden.

Die Kalibration wurde für die zunächst mit der Priorität 1 versehenen Substanzen Schwefelwasserstoff, Salzsäure, Formaldehyd, Ameisensäure und Ammoniak durchgeführt. Da Ameisensäure jedoch im IMS nicht detektierbar war, konnte keine erfolgreiche Kalibrierung durchgeführt werden.

Die Kalibrierungen erfolgten ebenfalls in Druckluft und in Stickstoff und für die Substanzen Ammoniak und Schwefelwasserstoff auch auf beiden zunächst ausgewählten Säulen. Wie an den Kalibrierkurven in Abbildung 9 zu sehen ist, ist der Unterschied zwischen Druckluft und Stickstoff im Verlauf der Kurven bei Ketonen wie 2-Pentanon im positiven Driftspannungsmodus eher gering. 2-Pentanon diente neben 2-Butanon ebenfalls als Referenzsubstanz bei den Kalibrierungen.

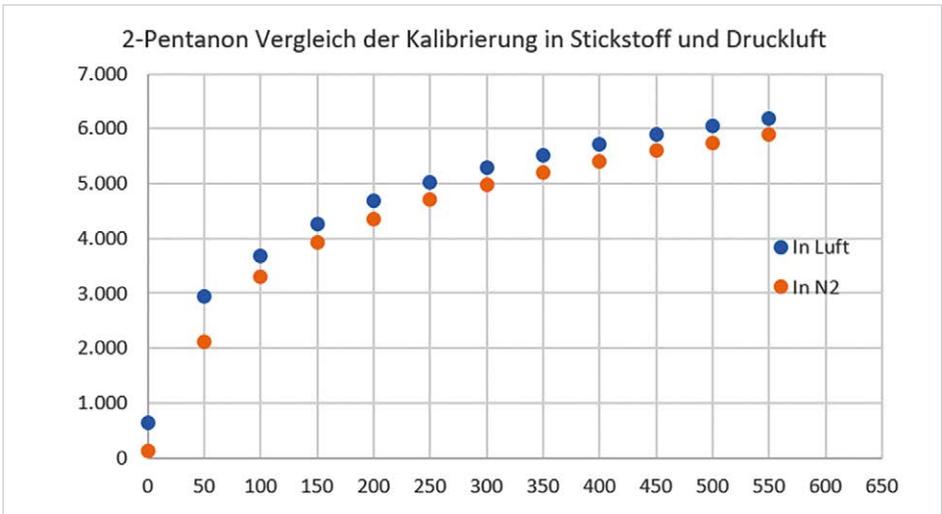


Abb. 9: Kalibrierkurven für 2-Pentanon mit Druckluft (blau) bzw. Stickstoff N₂ (orange) als Drift- und Trägergas im Konzentrationsbereich von 0 bis 550 ppbv. Die Messungen erfolgten im positiven Driftspannungsmodus. Als GC-Säule wurde die FS-SE-54-CB1 verwendet. (Hochschule Hamm-Lippstadt)

Ähnlich verhält es sich bei Formaldehyd (siehe Abbildung 10), wo der Unterschied ebenfalls gering ist. Zu beachten ist, dass IMS nur über geringe Empfindlichkeit für Formaldehyd verfügt und der Peak für Formaldehyd sehr nah am RIP liegt.

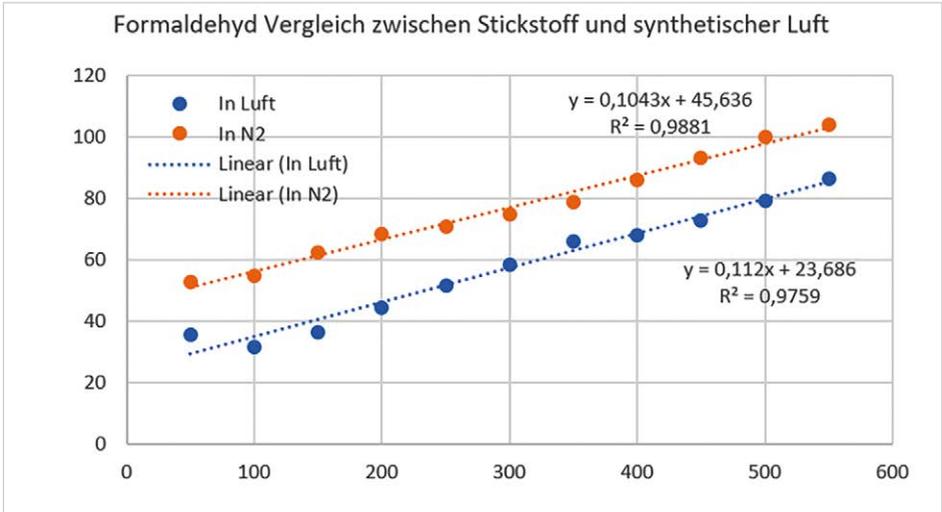


Abb. 10: Kalibrierkurven für Formaldehyd mit Druckluft (blau) bzw. Stickstoff N2 (orange) als Drift- und Trägergas im Konzentrationsbereich von 50 bis 550 ppbv. Die Messungen erfolgten im positiven Driftspannungsmodus. Als GC-Säule wurde die FS-SE-54-CB1 verwendet. (Hochschule Hamm-Lippstadt)

Anders dagegen verhält es sich im negativen Modus z. B. bei Chlorwasserstoff, wie in den Abbildungen 11 (Druckluft) und 12 (Stickstoff) gut zu erkennen ist. Hier weisen die Signale in Druckluft ein deutlich höheres Volumen auf. Auch ist das Bestimmtheitsmaß mit $R^2=0,92$ schlechter als in Druckluft und die Messwerte weisen deutliche Abweichungen vom polynomiellen Fit auf. Dies lässt sich damit erklären, dass sich in Druckluft als Reaktionen O_2 -Ionen bilden, die dann zur Ionisierung von HCl führen, während in Stickstoff vorwiegend nur freie Elektronen zur Verfügung stehen.

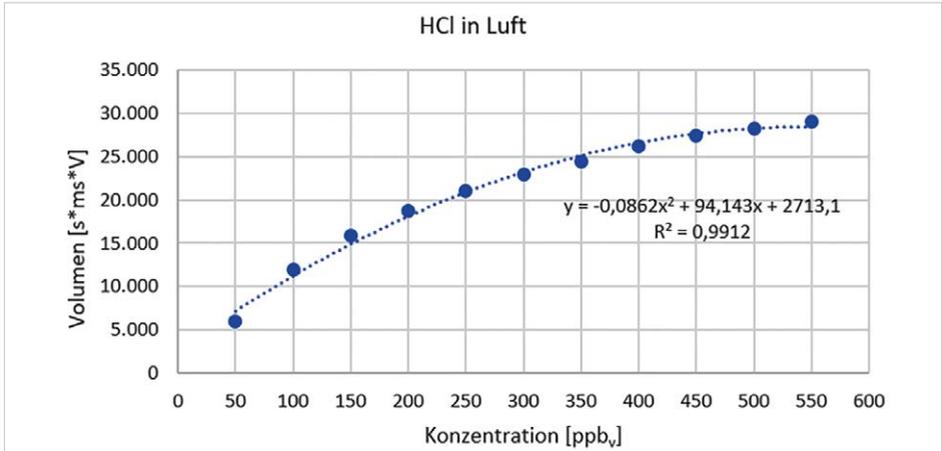


Abb. 11: Kalibrierkurven für Chlorwasserstoff HCl mit Druckluft als Drift- und Trägergas im Konzentrationsbereich von 0 bis 500 ppbv. Die Messungen erfolgten im negativen Driftspannungsmodus. Als GC-Säule wurde die FS-SE-54-CB1 verwendet. (Hochschule Hamm-Lippstadt)

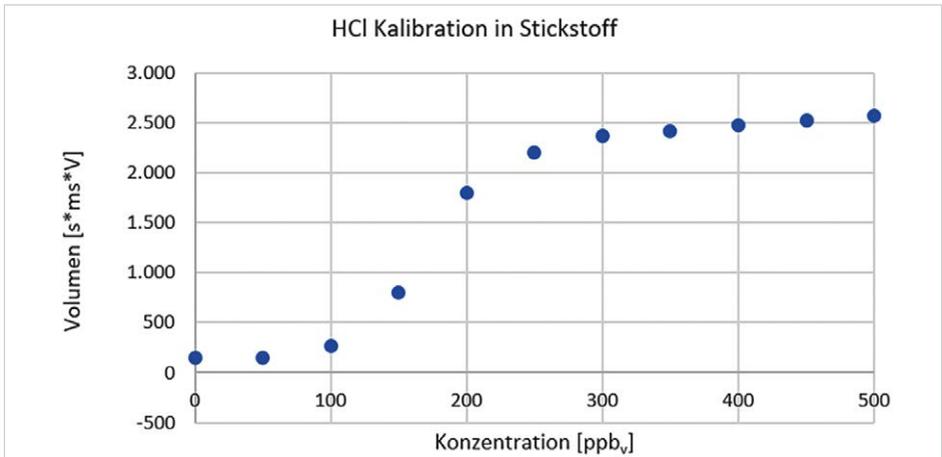


Abb. 12: Kalibrierkurven für Chlorwasserstoff HCl mit Stickstoff N2 als Drift- und Trägergas im Konzentrationsbereich von 0 bis 500 ppbv. Die Messungen erfolgten im negativen Driftspannungsmodus. Als GC-Säule wurde die FS-SE-54-CB1 verwendet. (Hochschule Hamm-Lippstadt)

Insbesondere die Kalibrierkurve für Chlorwasserstoff (Abbildung 12) zeigt deutliche Abweichungen. Hier umfasst der Messbereich offensichtlich den gesamten linearen Bereich des IMS, also die unteren und oberen Nachweisgrenzen, jeweils gekennzeichnet durch das Abflachen der Kurven. Dies kann mit einer 2-geteilten Kalibrierkurve abgebildet werden: ein exponentieller Bereich für die kleineren Konzentrationen und ein logarithmischer für die höheren Konzentrationen.

Als erster Meilenstein in der Entwicklung eines mobilen Detektors für die relevanten Gefahrstoffe ist die Bereitstellung der Stoffdatenbank aus diesem Abschnitt 3 zu betrachten.

Zusammengefasst ist der derzeitige Stand der Stoffdatenbank in Tabelle 8 mit dem Detektionsmodus, den relativen Driftzeiten, den reduzierten Mobilitäten, den Retentionszeiten und Kalibrierfunktionen für die in Druckluft gemessenen Substanzen dargestellt. Der erste Meilenstein ist damit erreicht. Die Stoffdatenbank kann jederzeit durch weitere relevante Substanzen erweitert werden, indem entsprechende Referenzmessungen und Kalibrierungen durchgeführt werden.

Säule	Stoff	Retentionszeit [s]	Modus	Driftzeit [ms]	rel. Driftzeit	K_0 -Wert [V·s/cm ²]	Kalibrierfunktion (in Druckluft)	Bestimmtheits- maß R ²
FS-SE-54-CBI	Aceton	34	+	9,04	1,14	1,82		
	Acrolein	131	+	8,99	1,13	1,84		
	Ameisensäure	40	+	8,16	1,06	2,02		
	Ammoniak*	16	+	7,18	0,92	2,3	$y = -0,0159x^2 + 36,603x + 433,09$	0,9899
	Anilin	266	+	9,31	1,18	1,77		
	2-BAET	53	+	9,27	1,20	1,78		
			+	11,98	1,55	1,38		
	2-Butanon*	20	+	10,10	1,27	1,63	$y = -0,0075x^2 + 7,6421x + 1171$	0,9823
	2-CEES	175	+	8,98	1,16	1,84		
-			6,39	0,83	2,58			

Säule	Stoff	Retentionszeit [s]	Modus	Driftzeit [ms]	rel. Driftzeit	K_0 -Wert [$V \cdot s / cm^2$]	Kalibrierfunktion (in Druckluft)	Bestimmtheits- maß R2
FS-SE-54-CB1	Chlorwasserstoff*	20	-	6,79	0,90	2,43		
	DMMP	93	+	8,64	1,12	1,91		
			+	10,67	1,38	1,55		
	Essigsäure	39	+	8,38	1,06	1,97		
	Ethanol	33	+	8,34	1,05	1,98		
	Formaldehyd*	16	+	7,77	0,98	2,12		
	n-Hexan	40	+	8,37	1,07	1,97		
	Methanol	41	+	8,64	1,09	1,91		
	2-Pentanon*	24	+	11,14	1,40	1,48		
	PMP	337	+	13,29	1,72	1,24		
	Schwefelwasserstoff*	16	-	6,80	0,90	2,42		
Toluol	69	+	8,09	1,03	2,04			

* Permeationspatronen

** in Stickstoff

Tab. 8: Zusammenfassung der relativen Driftzeiten, der reduzierten Mobilitäten, der Retentionszeiten und der Kalibrierfunktionen der mit der FS-SE-54-CB1-Säule vermessenen Substanzen. (eigene Darstellung)

Optimierung und Validierung der Methode

4

Basierend auf den Ergebnissen aus 2.2 wurde für das Projekt hinsichtlich Trennleistung und Analysenzeit die mittelpolare Säule des Typs MXT-200 ausgewählt (siehe Tabelle 9).

MXT-200		
Länge	15	m
Innendurchmesser	0,25	mm
Filmdicke	1	µm
Stationäre Phase	Trifluorpropylmethyl- polysiloxan	
Polarität	Mittel polar	
Temperatur	45	°C (isotherm)
Trägergasstrom	20	ml/min

Tab. 9: Technische Daten der ausgewählten optimalen gaschromatographischen Säule. (eigene Darstellung)

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der NeedleTrap-Messungen wurde ein Testgemisch aus neun Ketonen mit Siedetemperaturen zwischen 79,6 °C (2-Butanon; MEK) und 211 °C (2-Decanon) bei einer fest eingestellten Konzentration von je 2 ppb mehrfach durch eine untrainierte Person vermessen. Abbildung 13 zeigt beispielhaft die Ergebnisse für 2-Butanon, 2-Decanon und das Summenergebnis aller Testsubstanzen bei einer Injektortemperatur von 250 °C.

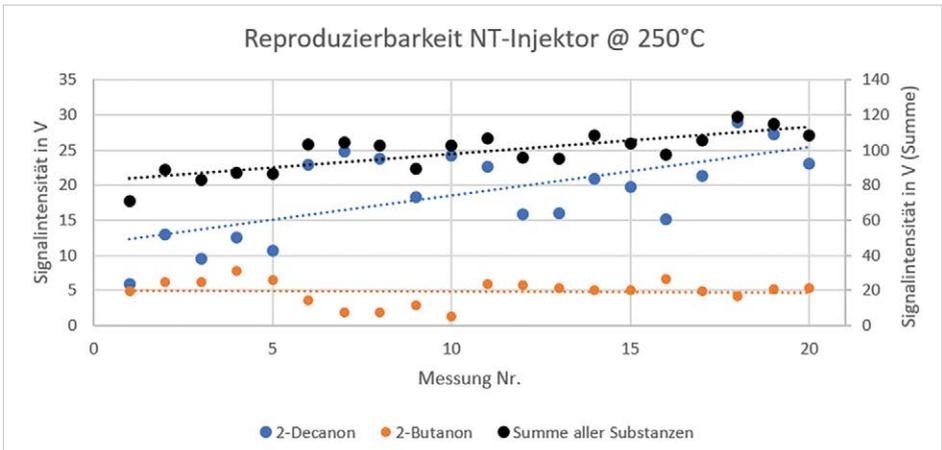


Abb. 13: Darstellung der Ergebnisse zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der mittels NeedleTrap (NT) (Injektortemperatur 250 °C) entnommenen Gasproben, die mit dem GC-IMS (NT-GC-IMS) für die Substanzen 2-Decanon und 2-Butanon bei einer Konzentration von 2 ppbv ermittelt worden sind. Ebenfalls dargestellt ist die Summe der Signale aller gemessenen neun Ketone. (Hochschule Hamm-Lippstadt)

2-Decanon, welches eine Siedetemperatur von 220 °C besitzt, zeigt bei 250 °C Desorbtemperatur eine relativ schlechte Reproduzierbarkeit mit einer Standardabweichung von 28 %. Das im Laufe der Versuchsreihe ansteigende Messsignal zeigt außerdem einen Anreicherungseffekt im System. 2-Decanon ist hier als Negativbeispiel für eine Substanz gewählt worden, die stark mit dem Adsorbentmaterial (PDMS, Carboxen 1000) wechselwirkt und deren Siedetemperatur zusätzlich sehr nahe an der Desorbtemperatur liegt und sich somit schwer desorbieren lässt.

In Summe zeigt sich jedoch eine gute Reproduzierbarkeit. Bei 2-Butanon ist bei den ersten zehn Messungen außerdem ein Trainingseffekt der durchführenden Person sichtbar. Sie hat vor Messbeginn nur eine Unterweisung im Umgang mit dem mehrstufigen Prozess aus Probenahme/Anreicherung, TD und Messung erhalten, es aber bislang nicht selber genutzt. Nach etwa zehn Messungen zeigte sich eine deutliche Verbesserung in der Wiederholbarkeit der Prozeduren. Von vorher ca. 35 % Standardabweichung zeigte sich nach der zehnten Messung eine Verbesserung auf 12 %. Das mobile Messgerät mit eingebauter Probenschleife und automatischer Probenahme und -analyse zeigt systembedingt eine bessere Reproduzierbarkeit mit einer Standardabweichung von im Mittel 4 %.

Die Ionenmobilitätsspektrometrie leidet generell unter Querempfindlichkeiten, die durch unterschiedlich hohe Protonenaffinitäten und somit kompetitive Ionisierungsprozesse in komplexen Substanzgemischen zustande kommen. Zudem können unterschiedliche Substanzen ähnliche Ionenmobilitäten aufweisen. Um dies im Projektgerät zu umgehen, wurde dem IMS eine gaschromatographische Vortrennung vorgeschaltet. Hier werden die Substanzgemische nach Siedepunkt und Polarität vortrennt, sodass die Ionisierung weniger oder im Idealfall nicht mehr gestört wird und die Substanzen zeitlich voneinander getrennt in das IMS gelangen und so – auch bei gleicher Ionenmobilität – über die GC-Retentionszeit unterschieden werden können.

Einen kritischen Faktor stellt zusätzlich noch die Feuchtigkeit des Probengases dar. Je nach Wetter und Umgebung können in der Umgebungsluft bis zu 30 g Wasser pro m³ (bei 30 °C) Luft enthalten sein. Für die meisten Substanzen reicht die Abtrennung der Feuchtigkeit in der GC-Säule aus, um störende Einflüsse zu vermeiden. Nicht jedoch bei den starken, anorganischen Säuren. Abbildung 14 zeigt beispielhaft den Einfluss der Feuchtigkeit auf das Messsignal von Blausäure (HCN).

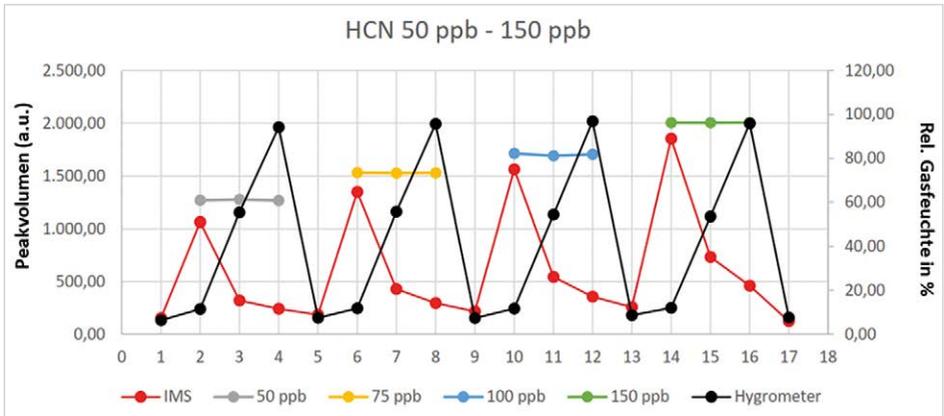


Abb. 14: Einfluss der Feuchtigkeit auf das Messsignal von HCN bei verschiedenen HCN-Konzentrationen und Wassergehalten des Probgases. Grau, orange, blau und grün stellen die Messsignale dar, wie sie in trockenem Probgas gemessen wurden, rot das mit Feuchtigkeit gemessene Signal und schwarz die relative Luftfeuchte des Probgases in %. (Hochschule Hamm-Lippstadt)

Bereits bei 10 % rel. Feuchte zeigt sich eine leichte Reduktion des Messsignals. Mit zunehmender Feuchte sinkt die Intensität immer stärker und ist bei 100 % rel. Feuchte nicht mehr auswertbar.

Aus diesen Gründen wurde versucht, eine Trocknungsmethode für das Probgas zu entwickeln, was jedoch keine universell einsetzbare Lösung erbrachte. Mit Calciumchlorid konnte die Feuchtigkeit des Gases auf etwa 3,4 % rel. Feuchte reduziert werden, sodass HCN eine deutliche Verbesserung des Messsignals zeigte, wie in Abbildung 15 und Tabelle 10 zusammengefasst wurde.

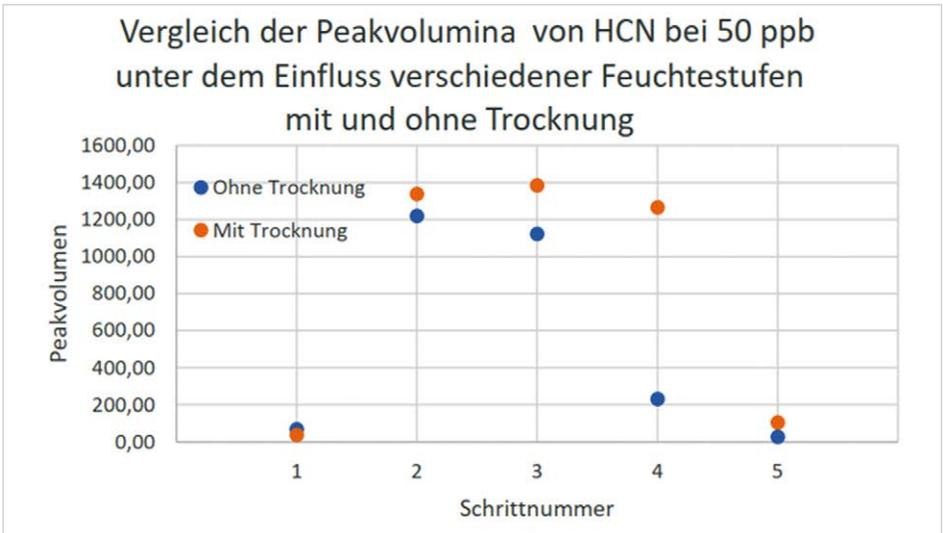


Abb. 15: Verlauf des Messsignals von Blausäure HCN bei unterschiedlichen Probengasfeuchten (hier mit (orange) und ohne (blau) Trocknung). Als Trockenmittel wurde das zuvor angefeuchtete Testgas durch eine Kartusche mit Trockenmittel (Calciumchlorid) geleitet, welche vor dem Einlass des Messgerätes angebracht wurde. (Hochschule Hamm-Lippstadt)

Schritt	Konzentration in ppb	rel. Feuchte in %	Peakvolumen	
			ohne Trocknung	mit Trocknung
1	0	0	69	39
2	50	0	1220	1339
3	50	10	1123	1384
4	50	50	232	1267
5	50	90	28	106

Tab. 10: Erläuterung der in Abbildung 15 verwendeten Messparameter. (eigene Darstellung)

Bis etwa 50 % rel. Feuchte (Schritt 4 in Abbildung 15 und Tabelle 10) erweist sich die Trocknung als effektiv und führt zu einem Messsignal mit ähnlich hoher Intensität, wie sie für trockenes Probengas zu erwarten wäre. Bei 90 % rel. Feuchte bricht das Signal dann jedoch wieder ein. Andere Substanzen jedoch, beispielsweise MEK, werden vom Trockenmittel ebenfalls aus dem Probengasstrom entfernt, sodass deren Messsignale vollständig zurückgingen. Auch ein weiteres getestetes Trockenmittel, ein Molekularsieb mit einer Porengröße von 3Å, erwies sich als untauglich. Hier wurden fast alle Testsubstanzen aus dem Probengasstrom entfernt.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass Querempfindlichkeiten zu anderen Substanzen nicht völlig ausgeschlossen werden können. Durch den Einsatz einer selektiven GC-Vortrennung können diese Querempfindlichkeiten jedoch signifikant reduziert werden. Zudem erlaubt die kontinuierliche Erweiterung der Substanzdatenbank eine weitere Verbesserung der Selektivität der Methode und im Extremfall kann über eine Anpassung der GC-Vortrennung eine potentielle Querempfindlichkeit ausgeschlossen werden.

Da der Einfluss der Feuchte in einer Probe nicht völlig ausgeschlossen werden kann, müssen zunächst die Kalibrierkurven der einzelnen Substanzen feuchteabhängig erstellt werden. Dies bedeutet zusätzlichen initialen Aufwand bei der Erstellung der Kalibrierdaten für die Datenbank, beeinträchtigt jedoch nicht die Analysenzeit im Feld. Allerdings ist dennoch festzustellen, dass hohe Feuchten substanzabhängig zu schlechteren Nachweisgrenzen führen können. Aufgrund der extrem hohen Empfindlichkeit der Ionenmobilitätsspektrometrie kann jedoch davon ausgegangen werden, dass bei entsprechendem experimentellem Set-up der Nachweis der Gefahrstoffe auch bei hohen Feuchten noch möglich ist, wenn auch z. T. mit höherer Standardabweichung.

Aufbau und Validierung des Demonstrators

5

Basierend auf den Erkenntnissen aus den Abschnitten 2 und 3 wurde schließlich ein Demonstrator für die abschließende Kalibrierung und Validierung, insbesondere auch im Feldversuch, aufgebaut.

Der mobile Demonstrator als Kombination von IMS, optimierter GC-Vortrennung und MEMS-basierter In-line-Anreicherung wurde aufgebaut und bezüglich technischer Robustheit, Gewicht und Batteriebetrieb optimiert. In kontinuierlicher Kooperation mit den Endanwenderinnen und Endanwendern wurden Bedienung und Ergebnisanzeige benutzerfreundlich entwickelt. Ein weiterer Demonstrator wird zur Überprüfung der Machbarkeit zusätzlich mit einer Thermodesorptionseinheit für SPME und NeedleTrap ausgestattet. Im Folgenden werden zunächst die Grundlagen und Vorversuche hierzu diskutiert.

5.1.1 MEMS-basierte Anreicherungschips und μ GC für das mobile GC-IMS

MEMS (**M**icro-**E**lectro-**M**echanical Systems)-basierte Anreicherungschips bestehen aus 1,5 mm dicken Siliziumchips, in welche mehrere parallele Kanäle eingätzt wurden, die mit Adsorbiermaterial gefüllt sind (siehe Abbildung 16 links). Auf der Rückseite besitzen die Chips eine direkte, aufgedampfte Widerstandsheizung sowie einen integrierten Temperatursensor. Somit ist der Chip Anreicherungs- und Thermodesorptionseinheit in einem. Wie auch bei den NeedleTraps wird für die Anreicherung eine definierte Gasmenge durch den Adsorber gesaugt und so angereichert. Für die TD wird die integrierte Widerstandsheizung mit Strom versorgt. Aufgrund der sehr kompakten Bauweise und somit geringen Masse ist ein sehr schnelles Aufheizen mit bis zu 50°C/s möglich.

Im aktuellen Aufbau ist der Chip fest in der Adaptereinheit, welche die Anschlüsse zur Gas- und Stromversorgung bereitstellt, integriert. Diese wiederum ist – analog zur Thermodesorptionseinheit der NeedleTraps (siehe Abbildung 19 oben) – anstelle einer Probenschleife in das GC-IMS-System eingebaut. Auch hier bietet der Aufbau den Vorteil, dass die Adsorbereinheit (Chip) zwischen den Messungen mit sauberem Gas durchspült wird.

Analog zu den Anreicherungschips mit mehreren parallelen Kanälen sind die μ GC-Chips aufgebaut. Hier ist jedoch nur ein langer Kanal (0,5 m) eingätzt und mit

schwachen Adsorbenzien gefüllt (siehe Abbildung 16 rechts). μ GC-Chips werden dann anstelle einer klassischen Kapillarsäule oder einer Multikapillarsäule unmittelbar vor dem IMS-Einlass in den Trägergasstrom eingebaut. Da sie ebenso schnell erhitzt werden können wie die Anreicherungschips und mit Luft wieder heruntergekühlt werden können, bieten sie auf sehr kompaktem Raum – der komplette Aufbau ist vor Optimierung nur $4 \times 4 \times 2$ cm groß – die Möglichkeit, GC-Trennprogramme mit Temperaturrampen zu fahren.

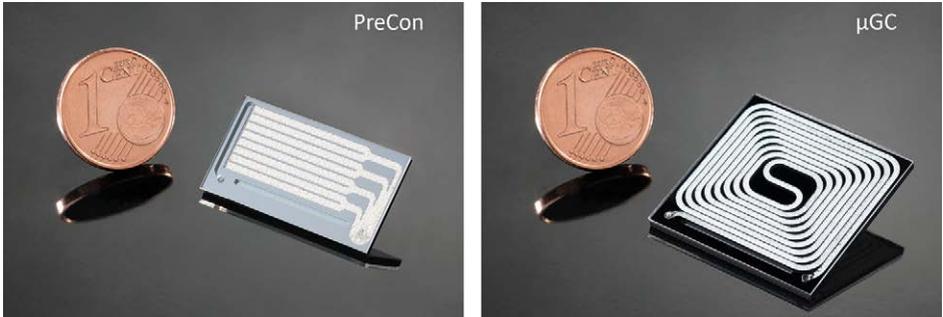


Abb. 16: Fotografische Abbildungen eines Anreicherungschips (PreCon) links und einer μ GC-Säule rechts. (ION-GAS GmbH)

Für die Analyse der in diesem Projekt relevanten Substanzen mit kleinen Massenzahlen $m/z < 46$ in Luft sind Adsorbermaterialien nötig, welche auch bei Temperaturen von bis zu 300°C oxidationsstabil sind und eine gute Adsorption bzw. Trennleistung erzielen. Hier bieten sich kohlenstoffbasierte Materialien wie CarboGraph und Carbosieve an, sowie hochporöse Silikate wie Molekularsiebe. Klassische Adsorberpolymere wie TENAX® oder Hysesep® kommen hier nicht in Frage, da diese in Luft nicht temperaturstabil sind.

Nach Aufbau der Adaptereinheit für die Gaszufuhr und die elektrischen Kontakte wurde mit der Charakterisierung einer μ GC-Säule begonnen. Als Adsorber wurde das mittelschwach adsorbierende Carbograph2 mit einer aktiven Adsorptionsoberfläche von $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ausgewählt. Wie bei allen Anreicherungsverfahren zeigt sich auch hier die hohe Nachweisstärke des IMS erst einmal als Nachteil. Die eigentlich „analytisch reinen“ Anreicherungschips sind erst nach einer zeitaufwändigen Reinigungsprozedur rein genug, um sie mit einem IMS nutzen zu können. Im Hinblick auf noch ausstehende Tests anderer Adsorbentien wurde daher ein Reinigungsverfahren entwickelt, welches die Adsorber- und μ GC-Chips in wesentlich kürzerer Zeit einsetzbar werden lässt. Aufbauend auf dem „solvent rinsing“ von GC-Kapillarsäulen wurde ein mehrstufiges Verfahren aus Spülschritten und Vakuum-Ausheizschritten entwickelt, bei dem die μ GC- und Anreicherungs-Chips mit verschiedenen flüssigen Lösungsmitteln behandelt werden. Abbildung 17 zeigt

den Erfolg der Methode anhand des $\mu\text{GC-IMS-Blindwertspektrums}$ eines neuen $\mu\text{GC-Chips}$, welcher mehrmals, für insgesamt 8 h bei 280 °C, ausgeheizt wurden und dem gleichen Chip nach der oben genannten Reinigungsprozedur.

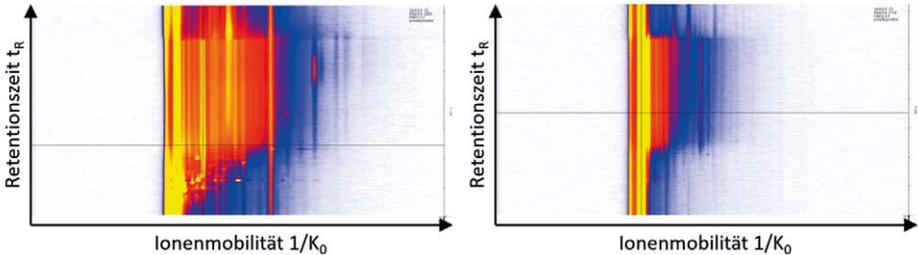
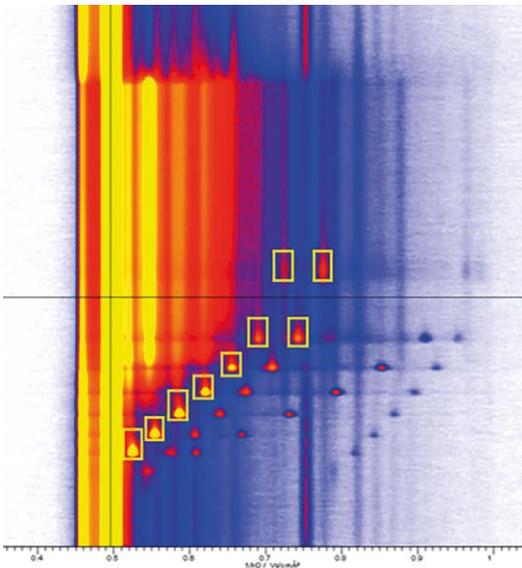


Abb. 17: Heatmapdarstellung (farbcodierte Signalintensität gegen die Retentionszeit und die inverse Ionenmobilität) von zwei Blindwertmessungen eines $\mu\text{GC-Chips}$. Die Signalintensität steigt von weiß über blau und rot zu gelb. Links im Auslieferungszustand nach mehrmaligem Ausheizen – es sind zahlreiche Signale von Kontaminationen zu sehen –, rechts nach der mehrstufigen Reinigungsprozedur mit deutlich reduzierter Kontamination. (ION-GAS GmbH)

Im Ausgangszustand sind über den gesamten aufgezeichneten Retentionszeitbereich sehr intensive Signale vorhanden, welche mögliche Analytsignale unterdrücken würden. Dies bessert sich deutlich nach der entwickelten Reinigungsmethode. Wie in Abbildung 18 gezeigt, ist mit einem so gereinigten $\mu\text{GC-Chip}$ die Trennung eines komplexen Testgemisches mit C4-C10-Ketonen innerhalb von nur fünf Minuten möglich, ohne dass es bei hohen Säulentemperaturen zu Überlagerungen mit Säulen-Peaks kommt. Nach weiteren zwei Minuten Abkühlzeit kann direkt die nächste Messung erfolgen.



Nach weiteren zwei Minuten Abkühlzeit kann direkt die nächste Messung erfolgen.

Abb. 18: Heatmapdarstellung einer Messung eines 9-Substanzen-Kalibrierungsgemisches mit einem $\mu\text{GC-Chip}$. Die Signalintensität steigt von weiß über blau und rot zu gelb. Die Hauptpeaks des Gemisches sind mit grünen Rechtecken markiert. (ION-GAS GmbH)

Analog verhält es sich mit den Anreicherungschips. Hier kommt jedoch erschwerend hinzu, dass die parallel angeordneten Kanäle nicht gleichmäßig mit Lösungsmittel durchspült werden. Hier wird zurzeit noch an einem Adapter gearbeitet, der dies realisieren soll.

Bei einem breiteren Einsatz solcher μGC - und Anreicherungschips ist eine gründliche Reinigung der Adsorber vor dem eigentlichen Befüllen der Chips vorzusehen, sodass das Ausheizen der Chips im befüllten Zustand auf ein Minimum reduziert werden kann.

5.1.2 Anreicherungsverfahren für die Thermodesorption (TD)

Im Hinblick auf den Aufbau des Demonstrators und insbesondere auch auf eine mögliche Transformation des mobilen Gerätes in ein Hand-held-Instrument wurde – wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben – die Eignung und Performance MEMS-basierter Anreicherungschips und μGC -Säulen (siehe Abbildung 16) untersucht.

Die μGC -Säulen konnten im Rahmen des Projektes noch nicht in den finalen Demonstrator integriert werden. Sie bieten jedoch für zukünftige Modelle eine vielversprechende Option.

Außerdem wurde eine Thermodesorptionseinheit für Adsorptionsnadeln entwickelt und implementiert und auch hier die Eignung und Performance untersucht. Ein weiterer Ansatz war es, die GC-IMS-Analyse im mobilen Labor, auch für mittels anderer Anreicherungsverfahren im Feld genommene Proben, zu ermöglichen und dazu ein GC-IMS mit einer entsprechenden Thermodesorptionseinheit zu koppeln.

Die in Abbildung 19 gezeigten Adsorptionsröhrchen scheiden wegen des großen benötigten Probenvolumens wie auch die SPME-Nadeln wegen der langen Expositionszeit für die schnelle und mobile Analytik als ungeeignet aus. Zudem erfordern beide Verfahren eine Trennung von Probenahme und Analytik, was einen zusätzlichen Arbeitsschritt erfordert und damit ebenso ungeeignet für eine schnelle Vor-Ort-Analytik ist. Darum werden im Folgenden nur die Anreicherungs-nadeln und die Anreicherungs-chips diskutiert.

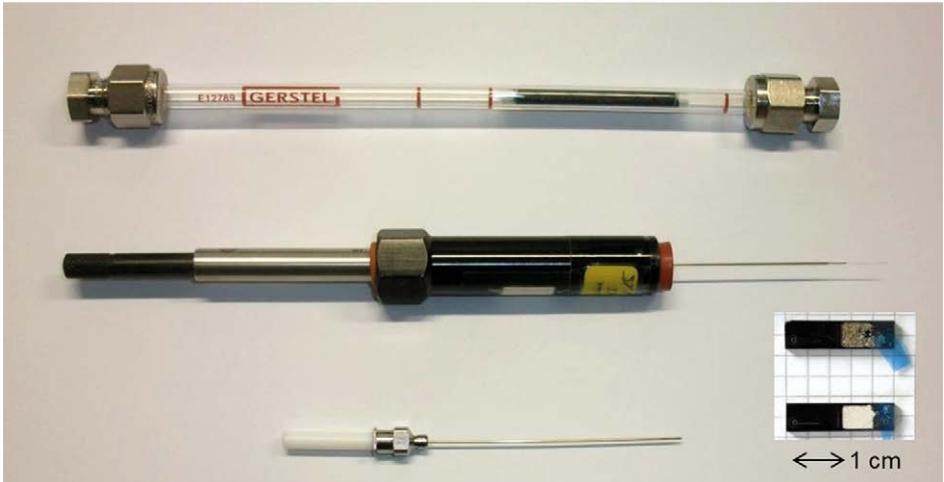


Abb. 19: Konventionelle Anreicherungsverfahren wie Adsorptionsröhrchen (oben), SPME-Fasern (mitte) und Anreicherungsadeln (NeedleTraps, unten) sowie die innovativen Anreicherungschips (ION-GAS GmbH) (ION-GAS GmbH)

5.1.3 Thermodesorptionseinheit für Anreicherungsadeln (NeedleTrap)

NeedleTraps gehören zu den Anreicherungsverfahren, welche auf der TD beruhen. Sie bestehen aus 0,7 mm dicken Kanülen, welche mit bis zu drei verschiedenen Adsorbermaterialien gefüllt sind. Dies bietet den Vorteil, dass wahlweise mit einem Adsorber spezifisch nur bestimmte Substanzen angereichert werden können oder mit drei verschiedenen Adsorbentien ein breiter Bereich an Substanzen abgedeckt werden kann. Zur Anreicherung wird durch eine saubere NeedleTrap mittels einer Handpumpe oder einer programmierbaren elektrischen Pumpe eine definierte Menge Gas (Probenluft) gesaugt. Dabei bleiben die in der Gasphase befindlichen Probenmoleküle am Adsorbermaterial hängen und werden so angereichert. Für die Analyse wird die NeedleTrap in eine Thermodesorptionseinheit gegeben, welche das Adsorbermaterial erhitzt, sodass es die angereicherten Moleküle wieder freigibt. Diese können dann im Analysator (hier das GC-IMS) vermessen werden. Abbildung 20 zeigt den schematischen Aufbau einer NeedleTrap mit drei verschiedenen Adsorbentien.

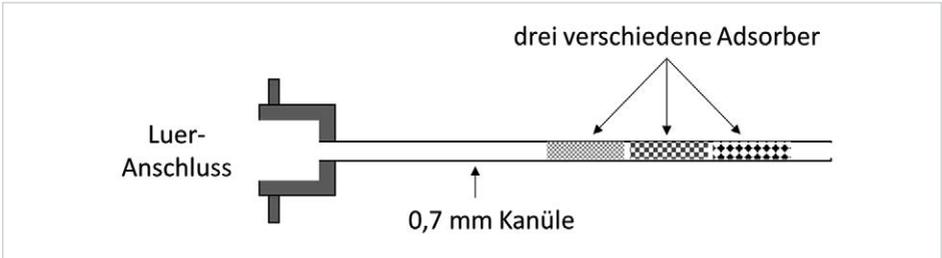


Abb. 20: Schematische Darstellung einer NeedleTrap, welche mit optional 1–3 unterschiedlichen Adsorbent gefüllt werden kann. (ION-GAS GmbH)

Aktuell kommerziell erhältliche Thermodesorptionseinheiten sind ausschließlich für Laborgeräte ausgelegt, bei denen Größe und Gewicht keine Rolle spielen. Daher ging es zunächst darum, eine Desorptionseinheit aufzubauen, welche für das mobile Set-up geeignet ist.

Die hierzu aufgebaute Thermodesorptionseinheit besteht im Wesentlichen aus einem gasdurchströmten T-Stück aus Edelstahlkapillaren, mit einem präzise temperierten Heizblock, welcher den Bereich, in den die NeedleTrap hineinreicht, auf bis zu 300°C erhitzt. Im oberen Bereich ist ein klassisches GC-Septum integriert, welches das Ausströmen von Gas verhindert und eine eingesteckte NeedleTrap dicht abschließt, um Probenverlust zu verhindern. Abbildung 21 zeigt schematisch den Aufbau ohne und mit eingesteckter NeedleTrap.

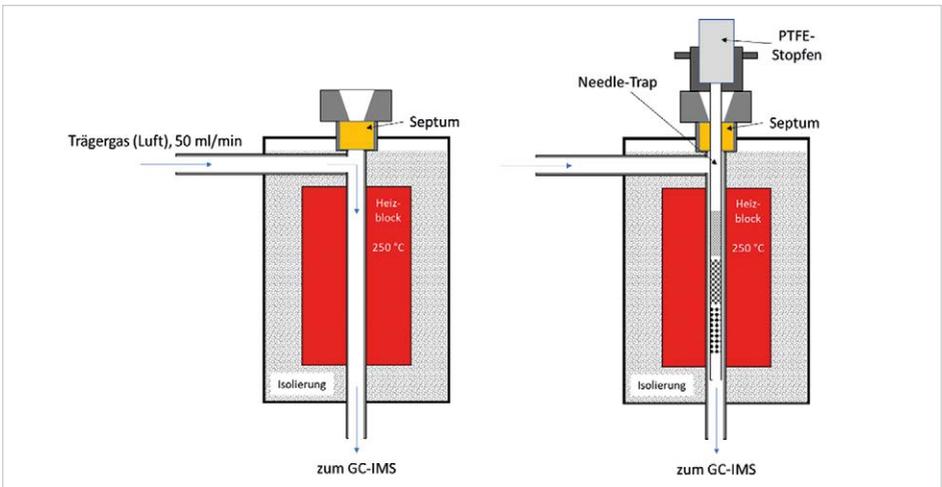


Abb. 21: Skizze des Thermodesorptions-Injektor-Aufbaus für NeedleTraps. Links ohne NeedleTrap und rechts mit eingesteckter NeedleTrap. (ION-GAS GmbH)

Wie in Abbildung 22 (unten) gezeigt, wird die Thermodesorptionseinheit anstelle der üblichen Probenschleife eingebaut und diese ersetzt. Dies bietet den Vorteil, dass der Injektor zwischen zwei Messungen immer mit sauberem Spülgas in Gegenrichtung durchspült wird, um Memoryeffekte zu vermeiden.

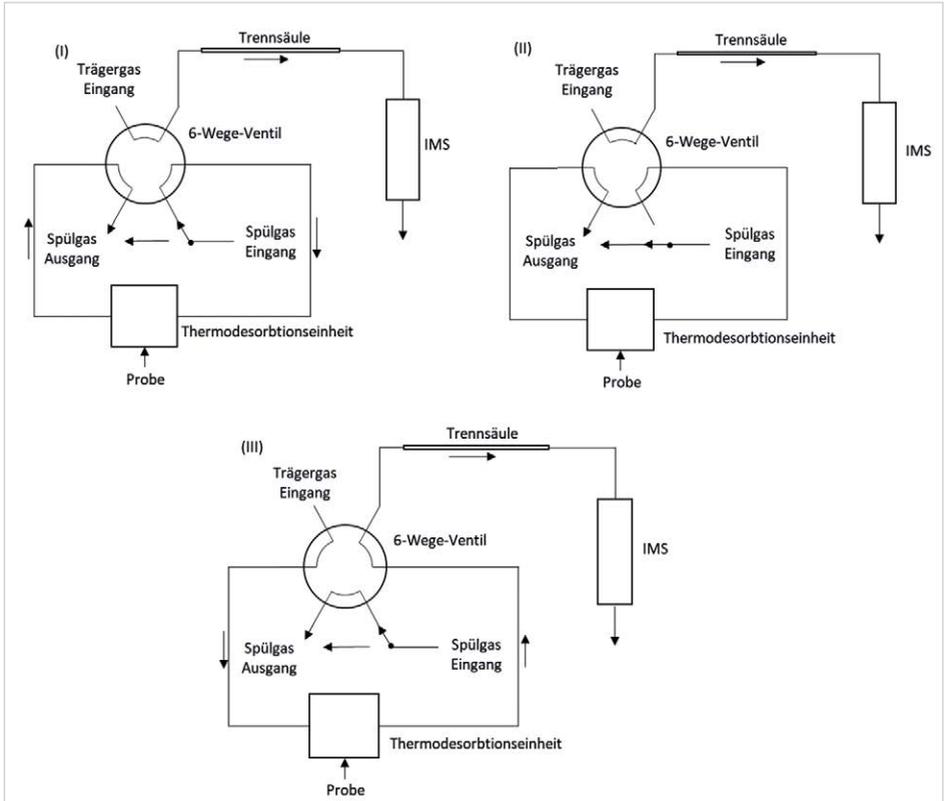


Abb. 22: Schematische Darstellung zur Einkopplung der NeedleTrap-Thermodesorptionseinheit in das GC-IMS. (ION-GAS GmbH)

- (I) „Standby-Betrieb“ und zum Ausheizen von NeedleTraps. Der Spülgasstrom fließt kontinuierlich durch die Thermodesorptionseinheit und transportiert evtl. vorhandene Verunreinigungen heraus.
- (II) Während der Thermodesorption einer Probe von einer NeedleTrap wird der Spülgasstrom unterbrochen.
- (III) Für die Zuführung der thermodesorbierten Probe in das Analysegerät wird das GC-Trägergas durch den Thermodesorber geleitet und somit die Probe auf die GC-Säule überführt.

Nach Aufbau der Thermodesorptionseinheit und Integration in den GC-IMS-Versuchsaufbau wurden zusätzliche Hardwareoptimierungen durchgeführt, welche für eine verbesserte Wärmeisolierung und erhöhte mechanische Robustheit sorgten.

Im Anschluss daran wurde das analytische Verhalten des Aufbaus anhand umfangreicher Blindwertmessungen und der Analyse von Testgemischen charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass die Anreicherung auf den NeedleTraps und die anschließende TD zwar wie erwartet grundsätzlich funktionieren, aber auch, dass sehr intensive Hintergrundsignale vom Aufbau emittiert werden und das Spektrum somit stark beeinträchtigt wird. Abbildung 23 zeigt exemplarisch eine Blindwertmessung einer ausgeheizten NeedleTrap mit der neuen Thermodesorptionseinheit.

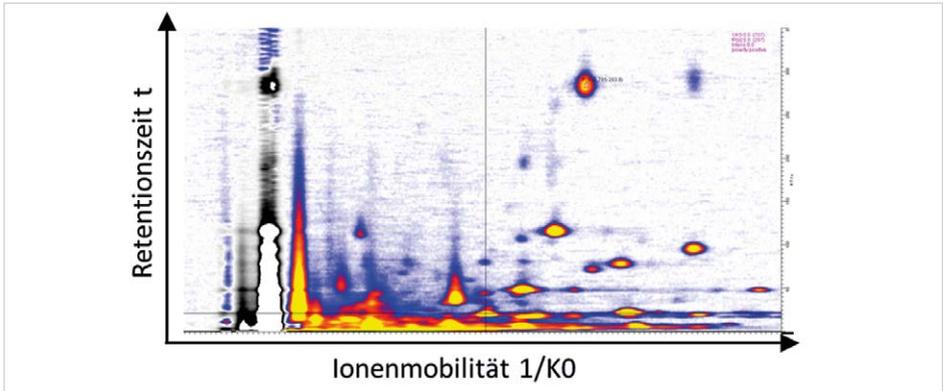


Abb. 23: Heatmapdarstellung einer NeedleTrap-Blindwertmessung – es sind zahlreiche Signale von Kontaminationen von Nadel und Septum zu sehen, welche entweder durch weitere Reinigungsschritte zu reduzieren sind oder bei der Auswertung einer Probe berücksichtigt werden müssten. Die Signalintensität nimmt von weiß über blau und rot zu gelb hin zu. (ION-GAS GmbH)

Insbesondere im für dieses Projekt besonders wichtigen niedrigen Retentionszeitbereich werden eine Vielzahl von Substanzen detektiert, sodass Signale von den eigentlich zu detektierenden Analyten in geringen Konzentrationen unterdrückt werden könnten.

Nach einer Reihe genauerer Untersuchungen stellte sich heraus, dass die Ursache hierfür im Zusammenspiel von Septum und NeedleTrap liegt. Beide für sich zeigten nur vernachlässigbare Hintergrundsignale. Erst in Kombination, wenn man also eine NeedleTrap durch das Septum sticht, zeigt sich das oben gezeigte, stark belastete Hintergrundspektrum. Der relativ große Durchmesser der NeedleTrap-Kanüle (0,7 mm) und die im Vergleich zu klassischen Spritzenkanülen rauere Oberfläche führen dazu, dass Materialabrieb aus dem Inneren des Septums in den Injektor gelangt. Aufgrund der hohen Temperatur kommt es dann zur Emission verschiedener Septum-Polymermoleküle.

Der Austausch des Septums gegen Septen aus anderen Materialien und solchen von anderen Herstellern lieferte zwar veränderte Hintergrundspektren, die

Intensität der Verunreinigungen änderte sich jedoch nur unbedeutend, sodass ein Prototyp eines Septum-freien Injektors aufgebaut wurde. Kommerziell erhältliche Injektoren ohne klassisches Septum sind nicht kompatibel mit NeedleTraps, sodass hier auf eine Neuentwicklung zurückgegriffen werden muss.

Abbildung 24 zeigt den schematischen Aufbau des Septum-freien Injektors.

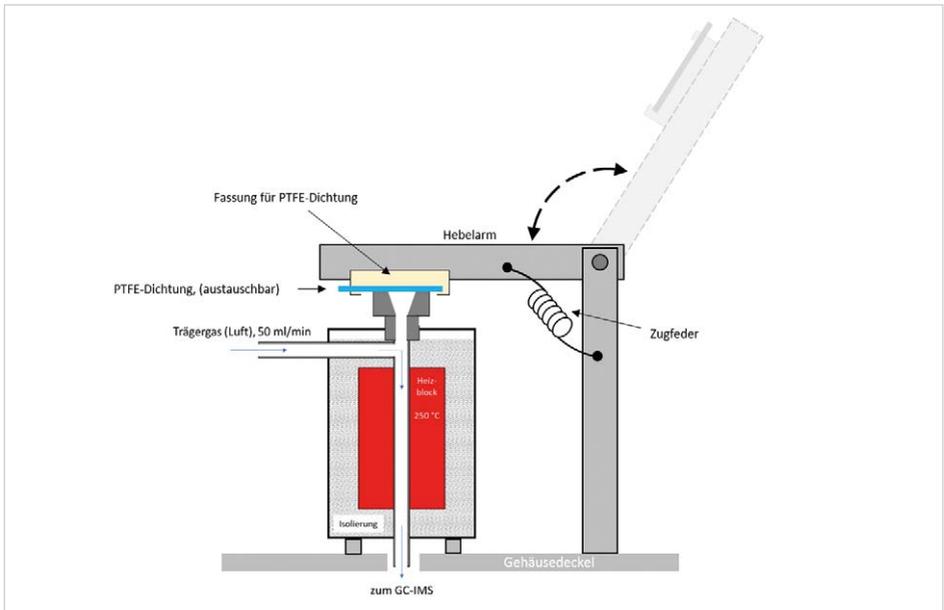


Abb. 24: Schematischer Aufbau des Septum-freien Injektors, der zur Vermeidung von Kontaminationen vor und nach einer Thermodesorption verschlossen werden kann. (ION-GAS GmbH)

Basierend auf dem klassischen Injektor für NeedleTraps mit Septum wurde ein vergleichbarer Aufbau, jedoch ohne Septum entwickelt. Für die Injektion der desorbierten Probe auf die GC-Säule muss sich der Injektor weiterhin unter Druck setzen lassen. Als Verschluss der oberen Injektoröffnung, durch welche die NeedleTrap eingeführt wird, wird eine PTFE-Dichtscheibe mittels eines Hebelarms plan auf die Injektoröffnung gedrückt. Die hierfür nötige Kraft üben zwei Edelstahl-Zugfedern aus, welche an beiden Seiten des Hebelarms montiert sind.

Für die TD einer NeedleTrap wird der Hebelarm nach oben geklappt, sodass die NeedleTrap ungehindert eingeführt werden kann.

Abbildung 25 zeigt den Prototypen im geschlossenen Zustand und während der TD einer NeedleTrap.

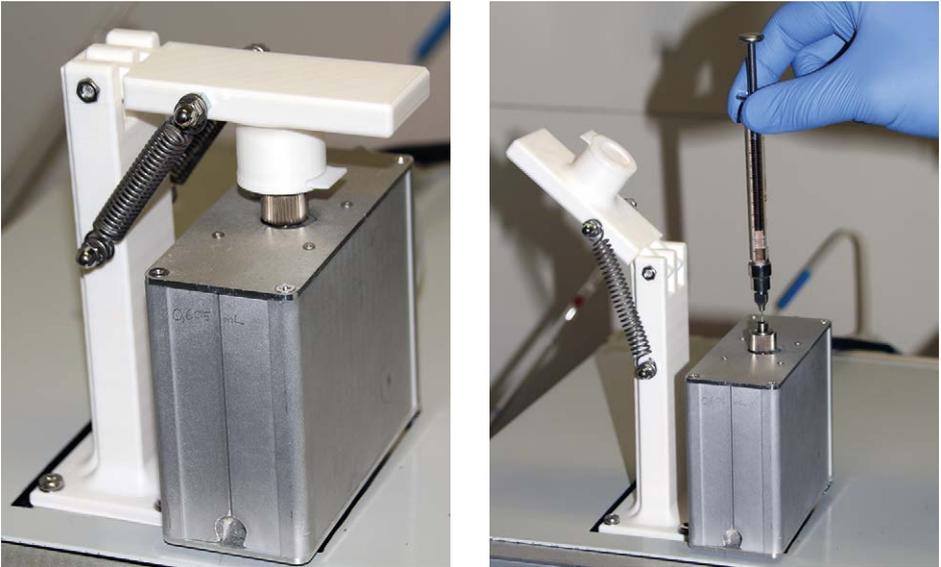


Abb. 25: Fotografische Darstellung des Prototypen der Septum-freien Thermodesorptionseinheit im geschlossenen Zustand (links) und während der Thermodesorption einer NeedleTrap (rechts). (ION-GAS GmbH)

Durch den Verzicht auf Septen konnten die Intensitäten der Hintergrundsignale des Systems (Abbildung 26 a und c) deutlich reduziert werden. Wie in Abbildung 26 b dargestellt, zeigt der Blindwert des geschlossenen Systems hiermit nahezu keine Signale mehr und auch mit eingestochener (sauberer) NeedleTrap erhöhen sich die Hintergrundsignale (Abbildung 26 d) nicht.

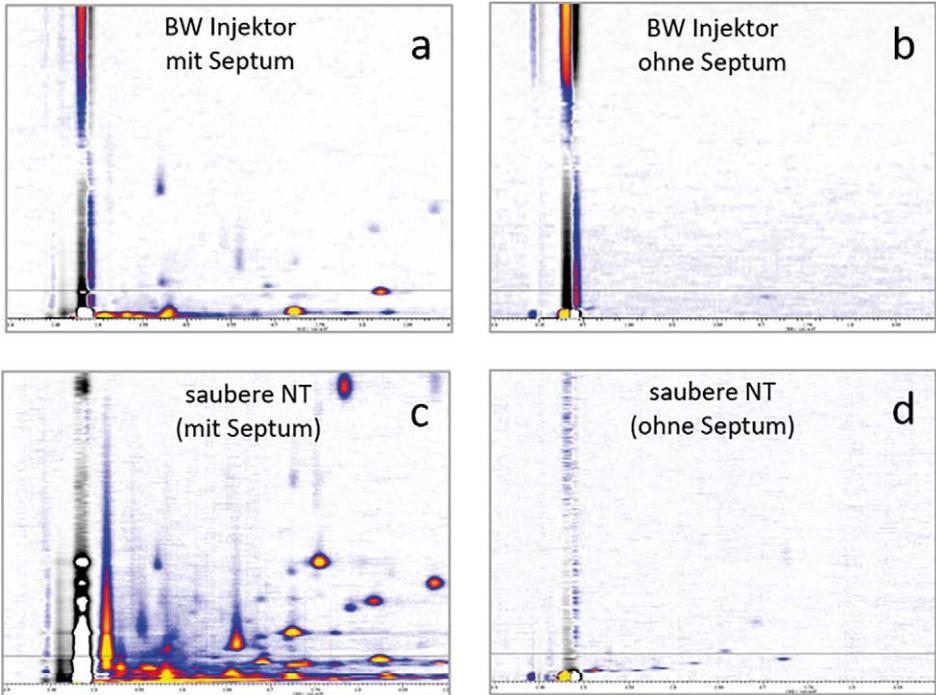


Abb. 26: GC-IMS-Chromatogramme des Blindwerts des Injektors mit Septum und den entsprechenden Signalen der Kontaminationen (a) bzw. des Septum-freien Injektors (b) mit deutlich geringeren Kontaminationen und entsprechende Blindwerte einer NeedleTrap, wiederum im Injektor mit Septum (c) bzw. im Septum-freien Injektor (d). Die Signalintensität nimmt von weiß über blau und rot zu gelb hin zu. (ION-GAS GmbH)

5.1.4 Aufbau des finalen Demonstrators

Basierend auf den vorher dargestellten Erkenntnissen wurden schließlich die finalen Demonstratoren aufgebaut. Die mobile Variante (siehe Abbildung 27) wurde ausgestattet mit einer für diese Anwendung entwickelten Probenahmelanze (Abbildung 28), der In-line-Anreicherungseinheit der optimalen GC-Säule und dem Ionenmobilitätsspektrometer für die weitere Trennung und als Detektor. Die hier abgebildete Variante wird in Zukunft mit einem Tragegurt ausgestattet, kann aber auch für besseren Tragekomfort in einem wasserdichten, rucksackähnlichen Behälter verstaut werden. Die Probenahmelanze kann zur Vermeidung von Kondensationseffekten im Probenahmeschlauchsystem – z. B. bei einer Probenahme von warmen/heißen Gasen in kalter Umgebung – zusätzlich beheizt werden.

Die stationäre Variante wurde mit dem hier entwickelten Thermodesorptionssystem ausgestattet, welches an ein Labor-GC-IMS gekoppelt wurde (Abbildung 29). Diese Geräte wurden schließlich wie vorher schon beschrieben kalibriert und bei dem abschließenden Feldversuch validiert. Die technischen Daten und das eingestellte experimentelle Set-up sind in der folgenden Tabelle 11 aufgelistet. Die Geräte wurden außerdem mit der Substanzdatenbank der untersuchten Gefahrstoffe ausgestattet, um – insbesondere mit dem mobilen Gerät – die direkte Vor-Ort-Identifikation und -Quantifizierung der relevanten Gefahrstoffe zu gewährleisten.



Abb. 27: Fotografische Darstellung des mobilen GC-IMS-Demonstrators, wie im Feldexperiment eingesetzt. (ION-GAS GmbH)

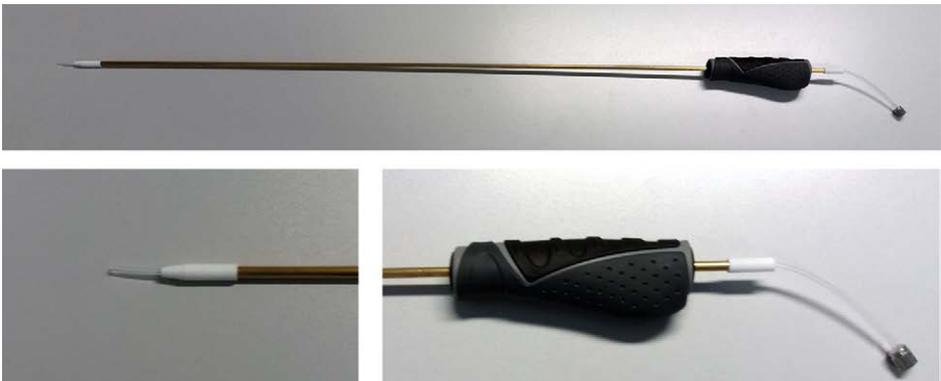


Abb. 28: Fotografische Darstellung der für die spezifische Anwendung entwickelten Probenahmelanze (oben) mit der Spitze des PTFE-Probenahmeschlauchs (unten links) und dem ergonomischen Griff (unten rechts). (ION-GAS GmbH)



Abb. 29: Fotografische Darstellung des Labor-GC-IMS, ausgestattet mit dem eigens für die spezifische Anwendung von NeedleTraps entwickelten Thermodesorptionssystem. (ION-GAS GmbH)

	Mobiles GC-IMS	Stationäres TD-GC-IMS
Detektor	Kommerzielles IMS (STEP, Pockau)	Laborgerät (ION-GAS, Dortmund)
Probenahme	Probenahmelanze (Abbildung 28)	NeedleTrap
Probenzufuhr	MEMS-basierte In-line-Anreicherung (Carbograph 5 + 2)	Septum-freie TD
GC-Vortrennung	MXT-200, 15 m, 45 °C isotherm, 20 ml/min	

Tab. 11: Technische Daten und experimentelles Set-up der beiden GC-IMS. (eigene Darstellung)

Der mobile Demonstrator ebenso wie das stationäre Gerät wurden so den Vorgaben und Erkenntnissen während der Entwicklungsphase bereitgestellt, was als zweiter Meilenstein der hier vorgestellten Studie betrachtet werden kann.

Zur Vorbereitung auf den finalen Modellversuch wurde der mobile Demonstrator nicht nur für die gesamte Substanzliste, sondern insbesondere auch für die dort eingesetzten Modellsubstanzen kalibriert. Abbildung 30 zeigt die Kalibrationskurven für die Modellölsubstanzen Aceton (links) und 2-Butanon (rechts) für das mobile GC-IMS. Abbildung 31 zeigt die Kalibrationskurven dieser beiden Substanzen, wie auch des Kampfstoffsimulanz DMMP, für das stationäre, mit dem Septumfreien Thermodesorptionssystem für NeedleTraps ausgestattete GC-IMS.

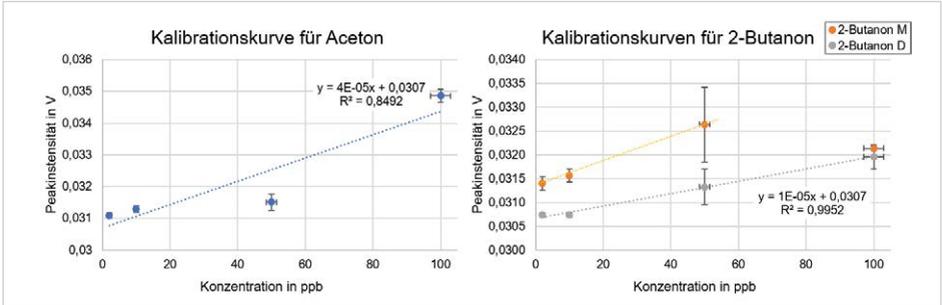


Abb. 30: Kalibrationskurven des mobilen GC-IMS für die im Feldversuch verwendeten Modellsubstanzen Aceton (links) und 2-Butanon (rechts) im unteren ppb-Bereich. (ION-GAS GmbH)

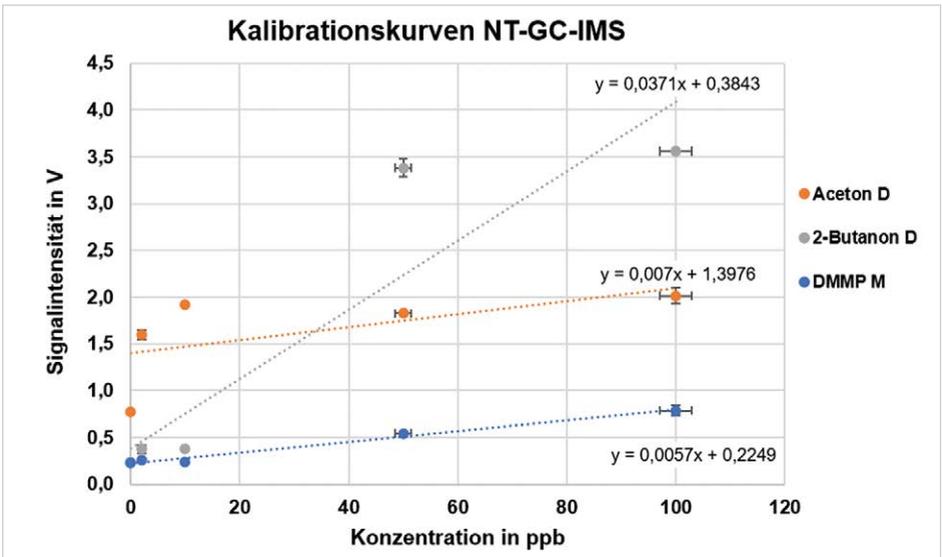


Abb. 31: Kalibrationskurve des stationären GC-IMS für das Kampfstoffsimulanz DMMP und die im Feldversuch verwendeten Modellsubstanzen Aceton und 2-Butanon im unteren ppb-Bereich mit dem Septum-freien Thermodesorptionssystem für NeedleTraps. (ION-GAS GmbH)

Nach der Bereitstellung des mobilen sowie des stationären Demonstrators war der folgende logische Schritt die Validierung der Demonstratoren im Feld unter realistischen Bedingungen in von Endanwenderinnen und Endanwendern entwickelten Einsatzszenarien, sowohl bezüglich der Funktionalität als auch bezüglich der Bedienbarkeit.

5.2.1 Set-up des Feldtests bei der Analytischen Task Force der Feuerwehr Dortmund

Das Szenarium „Drogenlabor“ für den Feldtest wurde von der ATF Dortmund wie folgt festgelegt und vorbereitet:

Ausgangslage: Die Feuerwehr Waltrop ist zu einer Brandmeldeanlage alarmiert worden. Bei der Revision der betroffenen Melder wurde ein Lagerraum entdeckt, in dem mehrere unbeschriftete Gebinde, vermutlich mit Chemikalien, vorgefunden wurden. In dem Lagerraum stehen auf einem Tisch mehrere verschiedene Glasgeräte, die zu einer Laboranlage zusammengebaut sind. In den Glasgefäßen befinden sich zum Teil Flüssigkeiten, die sich unter anderem auch im Siedezustand befinden. Offensichtlich sind Teile der Anlage offen zur Umgebung und auch verschiedene der Gebinde sind nicht oder nicht richtig verschlossen. Da die Lage unklar ist, wurde die Polizei zur Unterstützung angefordert. Die Polizei hat die Entschärfer-Gruppe des LKA (TOG) angefordert, da die Chemikalien und der laufende Prozess nicht eindeutig sind. Es kann sich um eine Herstellung von Explosivstoffen handeln. Nach Eintreffen der TOG ist klar, dass es Klärungsbedarf bzgl. des Zweckes der Laboranlage gibt und dass die offenen Chemikalien vor der erkennungsdienstlichen Bearbeitung einer Gefährdungsbeurteilung und damit Analyse unterzogen werden müssen. Aus diesem Grund fordert die TOG die zuständige ATF an.

Auftrag für die ATF Dortmund

- Erkundung der Lage vor Ort
- erste Messungen im Raum und Prüfung der Gefährdungslage in der Atmosphäre
- Sichern der Laboranlage
- Erstellen einer Probenahmestrategie
- Probenahme durchführen

- die Dekon für Einsatzkräfte (EK) und Proben unterstützen
- Katalogisierung und Analyse der unbekanntesten Gefahrstoffe
- erwartete Vorgehensweise bei Erkundung, Probenahme und Analyse
- Eingesetzte Mess- und Analysegeräte im Gefahrenbereich
 - IMS
 - PID
 - Mehrgasmessgerät mit Ex-/Ox-Sensorik
 - pH-Papier
 - CWA-Papier
 - Kontaminationsnachweisgerät
 - GC/IMS (Gerät aus dem Forschungsprojekt des BBK)
 - Eingesetzte Mess- und Analysegeräte zur Analyse:
 - GC/MS
 - Raman
 - FTIR
 - RFA
 - Kontaminationsnachweisgerät
 - GC/IMS (Gerät aus dem Forschungsprojekt des BBK)

Erkundungsauftrag

- Messungen zur Absicherung der Raumatmosphäre. Es werden verschiedene Mess- bzw. Analysegeräte eingesetzt und durch langsame Annäherung an die Laboranlage bzw. die offenen Gebinde wird versucht, eine Gefahrengrenze zu definieren.
- Abschaltung der Heizung in der Laboranlage
- Versuch der Identifikation einzelner Gebinde mittels IMS und GC/IMS
- Dokumentation der Anlage und der Gebinde mit Beschreibung und ggf. Identifizierung von Etiketten, Beschreibungen und sonstigem Material
- ggf. Fotodokumentation
- Rückmeldung der Ergebnisse

Entscheidungsphase

- Auswertung der Erkundungsergebnisse
- Entwicklung einer Probenahmestrategie
- Bestimmen der Vorgehensweise, der Anzahl und Reihenfolge der Beprobungen und der Mitnahme von Material
- Teamzusammenstellung

Probenahme

- Gemäß Reihenfolge werden die Proben genommen. Reihenfolge: Luftprobe, Flüssigkeiten aus offenen Gebinden, Wischprobe eines Feststoffes
- Probenahme nach Probenahmehandbuch in die entsprechenden Gebinde
- Simulation Dekon-Proben und EK
- Erstellen der Probenahmeprotokolle. Dokumentation durch den Maschinisten 19 ABC ErkKW 1

Analytik

- Strukturierung der Proben nach Priorität. Priorität ist mit Unterstützung des FB festzulegen und zu dokumentieren.
- Aufbereiten der Proben und Vermessen gem. Analytik Verfahrensablauf ATF. Einsatz möglichst aller Analysegeräte. Insbesondere das GC/IMS muss bei speziellen Proben (nach Angabe des FB) im Abzug eingesetzt werden.
- Dokumentation der Ergebnisse sowohl manuell als auch datentechnisch. Dabei ist darauf zu achten, dass sowohl die Ergebnisdarstellung als auch die Sammlung der jeweiligen Rohdaten auf dem NAS-Server durchgeführt wird.

Logistik

- Aufstellung der ATF in klassischer Aufstellung
- Aufbau der Logistik mit Stromversorgung, Zelt in Form der Wagenburg
- Führungsunterstützung
- Inbetriebnahme ELW ATF
- Dokumentation der Ereignisse in einem Tagebuch
- Ergebnisrecherche und Dokumentation
- Sammlung aller Daten in dem entsprechend vorbereiteten Einsatzordner

In einem Kellerraum der ATF Dortmund wurde ein entsprechendes Szenario aufgebaut. Als Mustersubstanzen zum Test der GC-IMS-Geräte unter realistischen Bedingungen wurden die folgenden Substanzen im Raum deponiert:

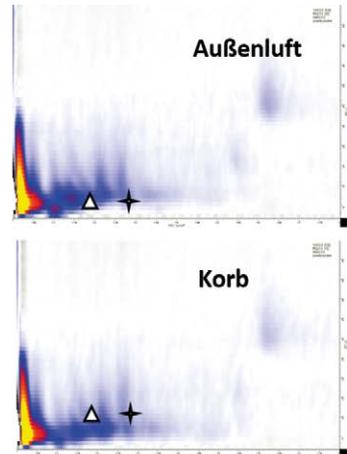
- Aceton als Reinsubstanz in Glasfläschchen mit lose gedrehtem Deckel – nicht geöffnet
- 2-Butanon als Reinsubstanz in Glasfläschchen mit lose gedrehtem Deckel – nicht geöffnet

DMMP wurde in diesem Szenario nicht ausgebracht, da es auch in geringen Konzentrationen gesundheitsschädlich ist. Hier erfolgten jedoch Tests mit NeedleTrap-Probenahme und dem TD-GC-IMS zur Analyse.

5.2.2 Ablauf des Feldtests am 24.2.2021

Nach einer kurzen Einweisung der Einsatzkräfte (ca. 20 min) zur Bedienung des mobilen GC-IMS sowie zur Ergebnisanzeige erfolgte die im Szenario beschriebene Erkundung. Im Folgenden werden die einzelnen Stationen dieser Erkundung chronologisch

- an Hand der Fotos aus dem Einsatz (oben),
- der jeweils detektierten Substanzen und Konzentrationen (unten)
- sowie mit den nachträglich aus den Rohdaten erzeugten GC-IMS-Chromatogrammen mit den markierten Positionen der Signale der Testsubstanzen (rechts) dokumentiert.

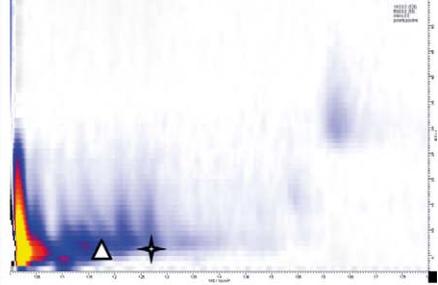


Anzeige:

- Acetone \triangle 7 ppb und 10 ppb
- 2-Butanone \star 10 ppb und 10 ppb

Abb. 32: 10:00: Heatmapdarstellung von 2 Testmessungen der Außenluft (rechts oben) bzw. im Obstkorb (rechts unten) während der Einweisung der ATF-Mitarbeiterinnen und -Mitarbeiter (Foto links). Die Signale der beiden im Feldversuch verwendeten Modellsubstanzen Aceton und 2-Butanon sind in den Heatmaps markiert und waren mit max. 10 ppb sehr gering. (ION-GAS GmbH)

Die Position der relevanten Signale des Aceton-Dimers (Dreieck) und des 2-Butanon-Monomers (Stern) sind in den Spektren jeweils gekennzeichnet.



Anzeige:

- Acetone \triangle 7 ppb
- 2-Butanone \blackcross 7 ppb

Abb. 33: 10:03: Eine weitere Messung vor dem Betreten des Gebäudes (Foto links) erbrachte ebenfalls geringe Konzentrationen < 10 ppb (siehe Heatmap rechts). (ION-GAS GmbH)

Anzeige:

- Acetone \triangle 57 ppb
- 2-Butanone \blackcross 34 ppb

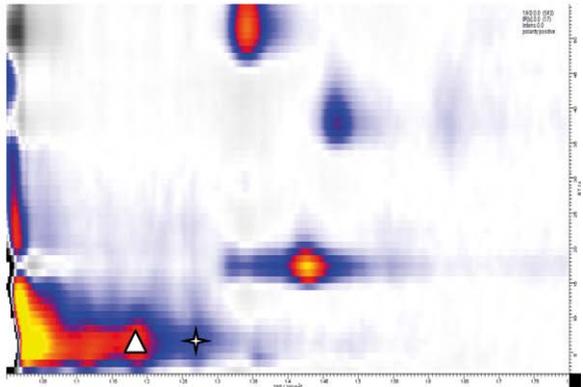
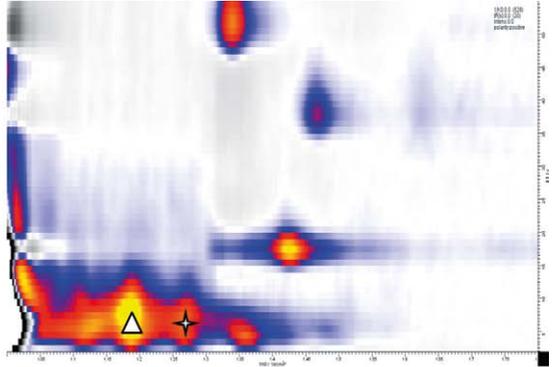


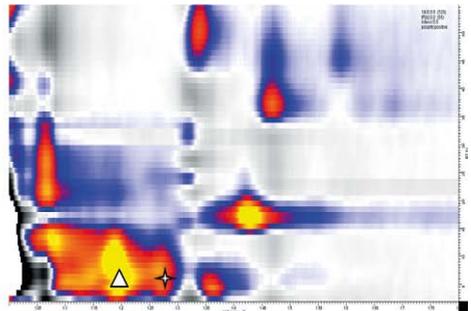
Abb. 34: 10:32: Bereits eine Messung im Kellerflur in der Nähe der Tür des zu untersuchenden Raumes zeigte deutlich erhöhte Konzentrationen für beide Modellsubstanzen. (ION-GAS GmbH)



Anzeige:

- Acetone \triangle 145 ppb
- 2-Butanone \ast 265 ppb

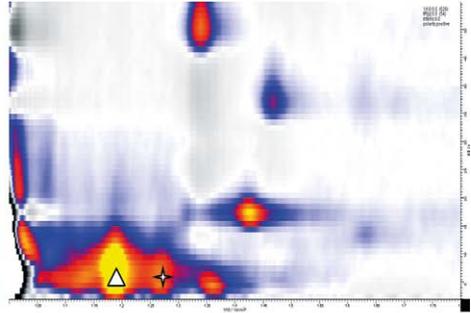
Abb. 35: 10:34: Eine Messung mittels der Probenahmelanze durch die nur spaltbreit geöffnete Tür zeigte deutlich höhere Konzentrationen für beide Modellsubstanzen. (ION-GAS GmbH)



Anzeige:

- Acetone \triangle 147 ppb
- 2-Butanone \ast 293 ppb

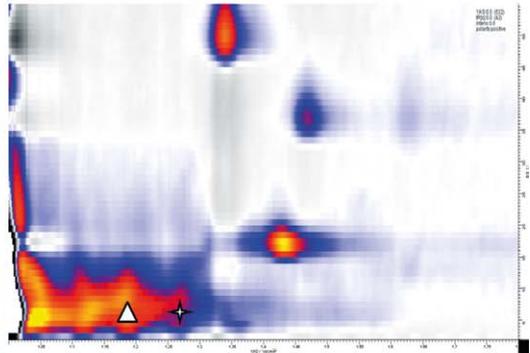
Abb. 36: 10:42: Eine Messung während der genaueren Inspektion des Raumes über der „unbekannten grünen Substanz“ zeigte keine weitere Erhöhung der Konzentrationen. (ION-GAS GmbH)



Anzeige:

- Acetone \triangle 214 ppb
- 2-Butanone \star 302 ppb

Abb. 37: 10:47 Eine Messung über einem „unbekanntes weißes Pulver“ während der genaueren Inspektion des Raumes zeigte eine deutlich erhöhte Aceton-Konzentration, da der Aceton-Behälter in der Nähe platziert war. (ION-GAS GmbH)



Anzeige:

- Acetone \triangle 82 ppb
- 2-Butanone \star 67 ppb

Abb. 38: 10:49: Eine Messung über einer „köchelnden Flüssigkeit“ während der genaueren Inspektion des Raumes zeigte trotz der Nähe des 2-Butanon-Behälters (nicht mehr im Bild) keine erhöhten, sondern sogar geringere Konzentrationen, was auf den negativen Einfluss der Feuchtigkeit über der Flüssigkeit auf die Empfindlichkeit des GC-IMS zurückzuführen ist. (ION-GAS GmbH)

Die gemessenen Konzentrationen im Außenbereich während der Einweisung und vor dem Gebäude sind sehr niedrig und liegen praktisch noch im Grundrauschen der Signale. Jedoch bereits im Flur zum präparierten Kellerraum sind erhöhte

Konzentrationen beider Mustersubstanzen detektiert worden, die bei der ersten Messung durch den Türspalt nochmals sprunghaft ansteigen. Bei den Messungen im Raum selbst liegen die Konzentrationen meist in einem Bereich von 150-200 ppb für Aceton und 250-300 ppb für 2-Butanon. Für beide Substanzen wurde außerdem der höchste Wert jeweils in der Nähe der Quelle gemessen.

Ein generelles Problem zeigt sich beim letzten Messpunkt über der „köchelnden Flüssigkeit“, wobei relativ geringe Konzentrationen detektiert wurden. Dies kann zumindest zum Teil auf die Empfindlichkeit von GC-IMS gegen Feuchtigkeit erklärt werden, was zu einer Minderung der gebildeten Ionen der Analyten und damit zu einer Unterschätzung der Konzentration führen kann. Allerdings wurden beide Mustersubstanzen auch in der mit Feuchte gesättigten Luft über dem Gefäß noch sauber nachgewiesen.

5.2.3 Visualisierung der automatisch detektierten Signale und Alarme

Zur Verdeutlichung der automatischen Auswertung und Ergebnisanzeige wird im Folgenden kurz die Basis dafür, also der volle analytische Datensatz, dargestellt und die relevanten Signale in ihrem zeitlichen Verlauf werden noch einmal kurz diskutiert. Zudem werden weitere Signale, welche zwar derzeit noch nicht identifiziert wurden, aber eine deutliche Korrelation mit dem Verlauf der Erkundung zeigten, ebenfalls erwähnt. Eine Identifikation unbekannter Signale ist nur über aufwändige Referenzmessungen möglich. Wenn jedoch alle relevanten Gefahrstoffe in der Datenbank erfasst sind – und somit identifiziert werden können –, ist dies auch nicht nötig. Die Lage der Signale in einem typischen GC-IMS-Chromatogramm und ihre Mobilitäten und Retentionszeiten sind in Abbildung 39 wiedergegeben.

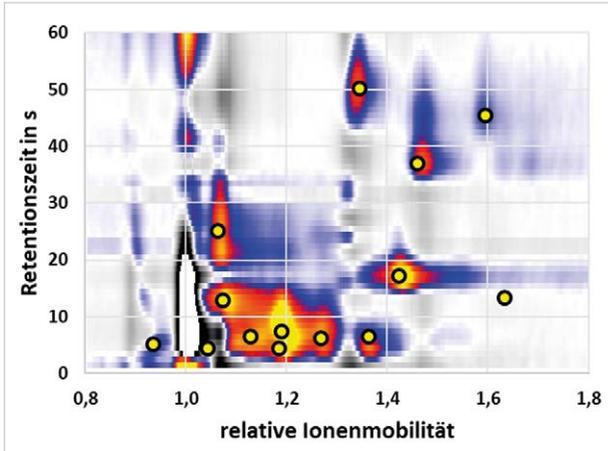


Abb. 39: Lage der untersuchten Signale in einem typischen GC-IMS-Chromatogramm links, sowie eine Liste der entsprechenden Ionenmobilitäten relativ zum Reaktionsionenpeak und den Retentionszeiten. (ION-GAS GmbH)

	$K_o \text{ rel}$	$t_R \text{ in s}$
Aceton M	1,042	4,5
Aceton D	1,184	4,5
2-Butanon M	1,127	6,6
2-Butanon D	1,362	6,6
P01	1,345	50,2
P02	1,460	37
P03	1,422	17,3
P04	1,633	13,4
P05	1,267	6,3
P06	1,189	7,5
P07	1,594	45,5
P08	1,063	25,2
P09	1,073	12,9
Feuchte	0,935	5,3

Tab. 12: Die Mobilitäten und Retentionszeiten der untersuchten Signale (s. Abb. 38).

Abbildung 40 zeigt den Verlauf der mittels GC-IMS gemessenen Konzentrationen der beiden Mustersubstanzen Aceton und 2-Butanon (wie bereits in Abschnitt 4.1.2 für die einzelnen Positionen gezeigt, hier nun nebeneinandergestellt).

Wie bereits erwähnt, sind die niedrigen Konzentrationen bei der letzten Messung über der köchelnden Flüssigkeit wahrscheinlich auf die Empfindlichkeit von GC-IMS gegen Feuchtigkeit zurückzuführen, da dies zu einer Minderung der gebildeten Ionen der Analyten und damit zu einer Unterschätzung der Konzentration führen kann. Allerdings wurden beide Mustersubstanzen auch in der mit Feuchte gesättigten Luft über dem Gefäß noch klar nachgewiesen. Dass die Feuchte bei dieser Messung extrem hoch war, zeigt auch die Auswertung des Feuchtesignals im GC-IMS in Abbildung 41.

Aceton konnte trotz der geschlossenen Tür des präparierten Raumes bereits im Flur nachgewiesen werden, 1-Butanon konnte dort ebenfalls nachgewiesen werden, jedoch weniger deutlich. Der höchste Wert von Aceton wurde bei der Messung über dem weißen Pulver detektiert, also in großer Nähe zur Aceton-Quelle.

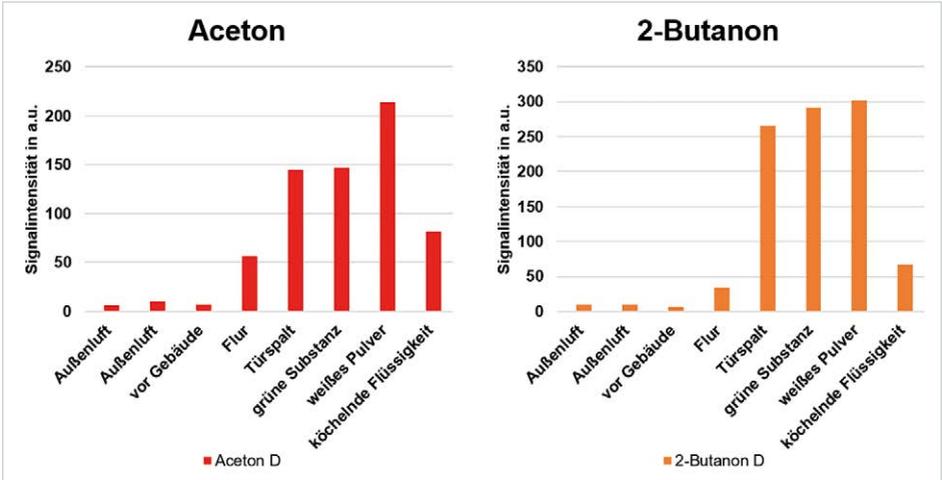


Abb. 40: Verlauf der detektierten Konzentrationen für Aceton und 2-Butanon während des Feldtests an den unterschiedlichen Stationen (siehe Abb. 34-40). Hervorzuheben sind die erhöhte Konzentration über dem „weißen Pulver“ sowie die geringere Signalintensität über der „köchelnden Flüssigkeit“ aufgrund des negativen Einflusses der Feuchte auf die Empfindlichkeit des GC-IMS. (ION-GAS GmbH)

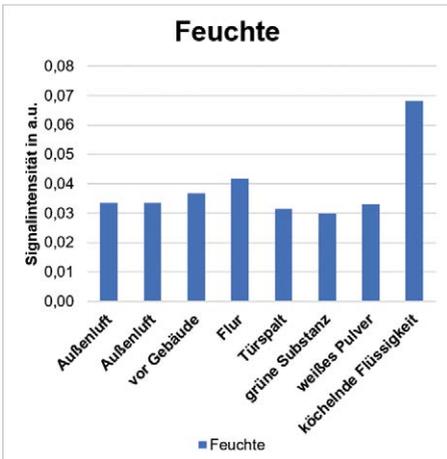


Abb. 41: Verlauf der Signalintensität des Feuchtepeaks während des Feldtests an den unterschiedlichen Stationen. Die Feuchte ist an der letzten Station über der köchelnden Flüssigkeit deutlich erhöht, was zu den geringen Signalintensitäten an dieser Position führte (siehe Abb. 42). (ION-GAS GmbH)

Eine weitergehende Auswertung der Daten zeigte deutliche Korrelationen der Signalintensitäten einzelner Peaks mit der jeweiligen Position während der Untersuchungen, wie in den folgenden Abbildungen zu sehen. Abbildung 42 zeigt die Korrelation eines Signals mit dem Standort des „weißen Pulvers“ und Abbildung 43 mit jenem der „grünen Substanz“.

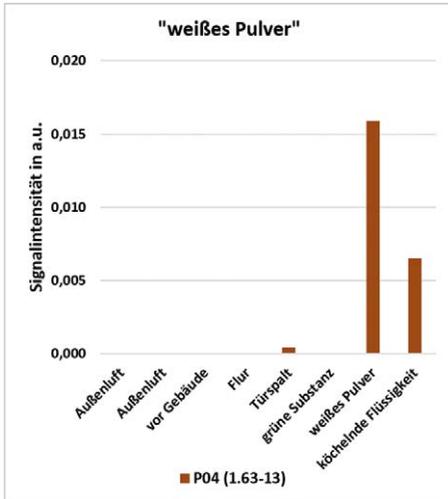


Abb. 42: Dieses Signal wurde nicht identifiziert, ist jedoch nur bei der Messung über dem „weißen Pulver“ zu beobachten. Das Signal in der letzten Messung über der „köchelnden Flüssigkeit“ kann vermutlich auf einen leichten Memoryeffekt zurückgeführt werden, verstärkt durch die hohe Feuchte bei dieser Messung, welche ein Ausspülen von Kontaminationen verursachen kann. (ION-GAS GmbH)

Das Signal in der letzten Messung kann vermutlich auf einen leichte Memoryeffekt zurückgeführt werden, verstärkt durch die hohe Feuchte bei dieser Messung, welche ein Ausspülen von Kontaminationen verursachen kann.

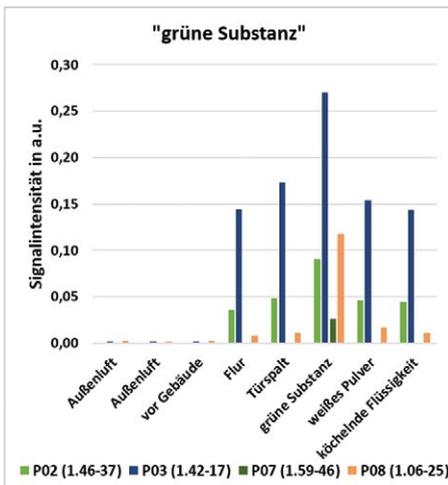
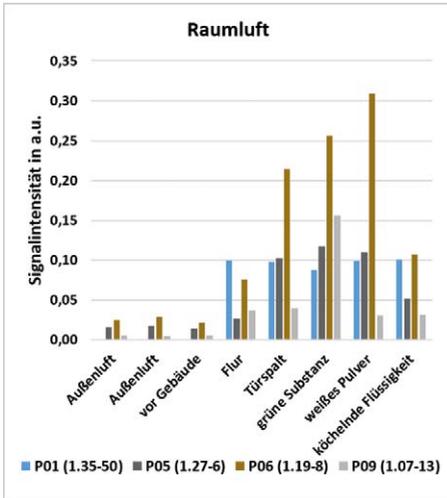


Abb. 43: Es wurde eine ganze Reihe von Signalen beobachtet, welche ausschließlich im untersuchten Raum zu detektieren waren. Hervorzuheben ist eines der Signale, welche ausschließlich bei der Messung über der „grünen Flüssigkeit“ (z.B. P07) beobachtet wurden oder zumindest deutlich erhöht sind. Da vermutet werden kann, dass es sich hierbei um handelsübliches Spülmittel gehandelt hat, gehen diese Signale wahrscheinlich auf Duftstoffe zurück. (ION-GAS GmbH)



In Abbildung 44 sind mehrere weitere, hier jedoch noch nicht identifizierte Signale in der Raumluft des präparierten Szenarios und zum Teil – zwar in geringerer Konzentration – bereits im Flur nachgewiesener Substanzen gezeigt. Über das von ihnen ausgehende Gefahrenpotential kann ohne ihre Identifikation jedoch nichts ausgesagt werden.

Abb. 44: Verlauf weiterer, jedoch nicht identifizierter Signale an den unterschiedlichen Positionen während des Feldversuchs. (ION-GAS GmbH)

5.2.4 Fazit des Feldversuchs

Die Beispielsubstanzen konnten im Szenario bei jeder Messung deutlich identifiziert werden, nicht nur im untersuchten Raum, sondern auch schon im Flur davor, obwohl die Tür geschlossen war.

- Einen negativen Einfluss der zahlreichen anderen Substanzen, welche durch den Aufbau des Szenarios in die Raumluft gelangt sind, auf die Detektion der Zielsubstanzen konnten wir nicht feststellen.
- Im hier bearbeiteten Szenario erfüllte das mobile GC-IMS-System also die Erwartungen, die eingesetzten Kräfte frühzeitig vor gefährlichen Substanzen zu warnen.

Es zeigte sich, dass das Handling des Gerätes in einem realitätsnahen Szenario sowohl bezüglich der Bedienbarkeit über den Touchscreen als auch der Ergebnisanzeige und deren Lesbarkeit durch die Endanwenderinnen und Endanwender im Vollschutz problemlos möglich war. Das Warten auf das Ergebnis der Analyse mit Probenahme an einer bestimmten Stelle wurde als störend empfunden. Neutrale Beobachterinnen und Beobachter konnten jedoch feststellen, dass dieser Zeitraum (ca. 90 s) tatsächlich den Ablauf der Bestandsaufnahme durch die Spezialeinheit nicht gestört hat, da der Raum ruhig und gründlich gesichtet und beschrieben wurde. Dies geschah kontinuierlich auch während der GC-IMS-Analysendauer, sodass hier keine negativen Auswirkungen des Geräteeinsatzes auf die Gesamtleistung des Einsatztrupps zu befürchten sind. Einzig der beim Feldversuch

verwendete Tragegriff muss durch einen Tragegurt ersetzt werden, um die Bewegungsfreiheit der Einsatzkräfte zu gewährleisten.

Während des Feldversuches wurde den Einsatzkräften noch eine Liste mit Konzentrationen der einzelnen Substanzen angezeigt. Die Einsatzkräfte hatten kein Problem mit dem Ablesen dieser Liste und erkannten jeweils die erhöhten Konzentrationen. Für die Markteinführung ist jedoch eine andere Ergebnisanzeige geplant: Es soll eine Ampel angezeigt werden, die bei Unterschreitung der Grenzwerte in der Substanzdatenbank „grün“ anzeigt. Sobald einer oder mehrere Grenzwerte überschritten werden, springt die Ampel auf „rot“ und die jeweiligen Substanznamen werden mit der Konzentration angezeigt. Diese Form der Anzeige wurde bereits für eine andere Anwendung (Drogendetektion in der Ausatemluft) implementiert und erprobt (siehe Abbildung 45).



Abb. 45: Anzeigemodus des mobilen GC-IMS mit den gemessenen Konzentrationen der in der Datenbank implementierten Substanzliste. (ION-GAS GmbH)

Nach der abschließenden Bewertung der Ergebnisse des aus Sicht des Projektnehmers erfolgreich durchgeführten und abgeschlossenen Projektes durch den Projektträger BBK und insbesondere auch durch die ATF der Feuerwehr Dortmund werden voraussichtlich weitere kleinere Anpassungen an der Hardware durchgeführt. Hier sind beispielsweise ein Tragegurt-/Rucksacksystem für einen verbesserten Tragekomfort oder die Implementierung eines Sensors für Gesamtkohlenwasserstoffe zur Steuerung des Probevolumens und damit zur Vermeidung von Überladung des GC-IMS zu nennen.

Nach den erzielten Ergebnissen erscheint die Einführung des hier entwickelten GC-IMS zur Verbesserung der Fähigkeiten in der chemischen Analytik für die Nutzung im Zivilschutz sinnvoll und zielführend. Die analytischen Fähigkeiten im Bereich chemischer Kampfstoffe und Stoffe mit kleinen Molekülen sind in der Regel bisher auf die Spezialressourcen im Bereich der CBRN-Gefahrenabwehr begrenzt. Diese Einheiten, wie z. B. die ATF-Standorte, benötigen genau in diesem Segment eine Feldanalytik, welche robust ist und unmittelbar zu analytischen Erkenntnissen führt, die dann von den spezialisierten Einsatzkräften ausgewertet und in einer Gefahrenabschätzung verwertet werden können.

Eine Beschaffung des hier entwickelten GC-IMS – vorläufiger Produktname ist „IONsafe“ – für die ATF-Standorte kann durch das BBK auf Basis des „Konzeptes zur Aufstellung und zum Betrieb der ATF C-RN des Bundes“ erfolgen. Hierzu wird ein entsprechendes Angebot erstellt werden. Mit der Umwandlung in ein kommerzielles Produkt wird – je nach u. U. weiterführenden Anforderungen durch die Endnutzerinnen und Endnutzer – in ca. sechs Monaten, bis maximal Ende 2021 gerechnet.

Das Gerät wird in Bedienung und Ergebnisanzeige so vereinfacht sein, dass eine besondere Ausbildung der Anwenderinnen und Anwender im Einsatzfall nicht nötig sein wird. Eine einfache Einweisung wird ausreichen. Der mobile Einsatz (tragbar, vier Stunden Batteriebetrieb) ist bereits jetzt gewährleistet. Eine Reduktion von Gewicht und Abmessungen um 50 % ist technisch möglich und die Umsetzung ist bei entsprechenden Stückzahlen relativ schnell zu realisieren. Da viele fragliche Stoffkonzentrationen bisher nicht erfasst werden konnten, ist nun mit der quantitativen Messung auch eine Anpassung der betreffenden Richt-/Grenzwerte möglich.

Zusätzlich zum Absatzpotential bei der ATF über das BBK sollen parallel weitere potentielle Kunden akquiriert werden. Dies sind beispielsweise andere Einheiten der Feuerwehr und des Katastrophenschutzes wie das THW. Dies wird durch die Präsentation des Gerätes „IONsafe“ auf einschlägigen Messen und Tagungen erfolgen. Dabei liegt der Fokus 2021 zunächst auf der Akquise von Kunden in Deutschland. Ab 2022 wird, insbesondere durch die genannten Messen und Tagungen, die Markteinführung auf Europa ausgeweitet, wo es zahlreiche der ATF ähnliche Einheiten gibt. Schließlich werden ab 2023 und 2024, insbesondere auch über die internationalen Verbindungen der Kooperationspartner von ION-GAS, auch Kundenkontakte auf internationaler Ebene geknüpft.

Abschließende Schlussbetrachtung

6



Es konnte gezeigt werden, dass die Ionenmobilitätsspektrometrie gekoppelt mit gaschromatographischer Vortrennung (GC-IMS) in der Lage ist, die kleinen flüchtigen Gefahrstoffmoleküle nachzuweisen, welche mittels der mobilen Massenspektrometer der ATF nicht erfasst werden.

Die mit den entsprechenden Substanzen kalibrierten GC-IMS erreichten auch die für den realen Einsatz relevanten Konzentrationsbereiche. Diese Kalibriergasgemische der Gefahrstoffe wurden unter strengen Sicherheitsbedingungen mittels Permeationszellen bereitgestellt. Außerdem wurde bei der Kalibrierung der Einfluss der Feuchte auf die Messergebnisse untersucht, da diese unter realen Bedingungen stark schwanken kann, in der Regel zwischen 30 % und 100 % relativer Feuchte. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden die eingesetzten GC-IMS auf kurze Analysenzeiten und die geforderten Nachweisgrenzen optimiert.

Schließlich konnte mit dem Einsatz eines derart konfigurierten mobilen, auf kurze Analysenzeiten (90 s) optimierten GC-IMS im Rahmen eines Trainingsszenarios gezeigt werden, dass diese Methode auch unter realistischen Einsatzbedingungen ein nützliches Tool für Einheiten wie die ATF darstellt. In einem simulierten illegalen Drogenlabor wurden Modellsubstanzen ausgebracht, welche mittels des mobilen GC-IMS nicht nur nachgewiesen, sondern auch lokalisiert werden könnten.

Des Weiteren optimiert werden sollte allerdings noch die Feuchteempfindlichkeit der Geräte, welche bei hohen Feuchten zu einer sinkenden Nachweisstärke führt. Dies kann beispielsweise durch den Einsatz von chipbasierten In-line-Anreicherungs-systemen realisiert werden. Vorversuche hierzu sind bereits erfolgreich durchgeführt worden, der Einbau in mobile GC-IMS steht jedoch noch aus.

Literatur

7



BBK Referat III.2, Bundesamt für Bevölkerungsschutz und Katastrophenhilfe (Hrsg.) (2019): Die Analytische Task Force. Informationen zu Leistungsspektrum und Anforderungswegen, Ausgabe 3.0. Bonn.

Eiceman, G.A., Karpas Z. und Hill H.H. Jr. (2016): Ion Mobility Spectrometry, Third Edition. Florida: CRC Press, Taylor & Francis Group.

Heptner, A., Angerstein, N., Reinecke, T., Bunert, E., Kirk, A.T., Niedzwiecki I. und Zimmermann S. (2016): Improving the analytical performance of ion mobility spectrometer using a non-radioactive electron source. In: International Journal for Ion Mobility Spectrometry, Band 19, Heft 4. S. 175-182.

Kunze, N., Weigel, C., Schwerdtfeger, K., Jünger, M., Vautz, W., Quintel M. und Perl, T. (2015): Multi-capillary column-ion mobility spectrometry (MCC-IMS) as a new method for the quantification of occupational exposure to sevoflurane in anaesthesia workplaces: an observational feasibility study. In: Journal of Occupational Medicine and Toxicology, Band 10, Heft 12. S. 1-9.

Landbote (Hrsg.) (2015): Nach Formaldehyd-Unfall im Üetlibergtunnel – 24 Personen im Spital. Abrufbar unter: <https://www.landbote.ch/ueberregional/standard/Fluessigkeit-ausgelaufen--Ueetlibergtunnel-gesperrrt/story/21834553>, abgerufen am: 21.02.2023.

Liedtke, S., Ahlmann, N., Marggraf, U., Schütz, A., Vautz, W. und Franzke, J. (2016): Medium Vacuum Electron Emitter as Soft Atmospheric Pressure Chemical Ionization Source for Organic Molecules. In: Analytical Chemistry, Band 88, Heft 9. S. 5003-5008.

Márquez-Sillero, I., Cárdenas, S., Sielemann, S. und Valcárce, M. (2014): On-line headspace-multicapillary column-ion mobility spectrometry hyphenation as a tool for the determination of off-flavours in foods. In: Journal of Chromatography A, Band 1333. S. 99-105.

Petersmann, M. (2020): Bestimmung luftgetragener Gefahrstoffe für den Zivilschutz mittels Gaschromatographie-Ionenmobilitätsspektrometrie. Unveröffentlichte Bachelorarbeit, Hochschule Hamm-Lippstadt.

Piper, G. (2019): Anschlagplan mit einer Bio-Bombe mit Rizin. Abrufbar unter: <https://www.heise.de/tp/features/Anschlagplan-mit-einer-Bio-Bombe-mit-Rizin-4439982.html?seite=all>, abgerufen am: 21.02.2023.

Preuschhoff, O. (2020): Feuerwehr muss Pikrinsäure bergen. Abrufbar unter: <https://www.feuerwehrmagazin.de/nachrichten/einsatze/hochexplosive-pikrinsaure-bei-wohnungsaufloesung-entdeckt-103265>, abgerufen am 21.02.2023.

RP-ONLINE (Hrsg.) (2014): Wagen mit Ammoniak kippt um – KVB-Linie 7 war gesperrt. Abrufbar unter: https://rp-online.de/nrw/staedte/koeln/wagen-mit-ammoniak-kippt-um-kvb-linie-7-war-gesperrt_aid-20127003, abgerufen am: 21.02.2023.

Süddeutsche Zeitung (Hrsg.) (2019): Eisstadion: Ammoniak-Austritt: 14 Verletzte in Straubing. Abrufbar unter: <https://www.sueddeutsche.de/bayern/straubing-ammoniak-eisstadion-1.4385153>, abgerufen am 21.02.2023.

Tagesspiegel (Hrsg.) (2005): Niedersachsen. Drei Tote bei Unfall in Biogasanlage. Abrufbar unter: <https://www.tagesspiegel.de/gesellschaft/panorama/niedersachsen-drei-tote-bei-unfall-in-biogasanlage/657994.html>, abgerufen am: 21.02.2023.

Trebbe, R. (2008): Das Ausstattungskonzept des Bundes. Schwerpunkte CBRN-Schutz und Medizinische Task Force, Münster.

Vautz, W., Michels, A. und Franzke, J. (2008): Micro-plasma: a novel ionisation source for ion mobility spectrometry. In: Analytical and Bioanalytical Chemistry, Band 391. S. 2609-2615.

Vautz, W. und Schmäh, M. (2009): HovaCAL®—a generator for multi-component humid calibration gases. In: International Journal for Ion Mobility Spectrometry, Band 4, Heft 12. S. 139-147.

Vautz, W., Slodzynski, R., Hariharan, C., Seifert, L., Nolte, J., Fobbe, R., Sielemann, S., Lao, B.C., Huo, R., Thomas, C.L.P. und Hildebrand, L. (2013): Detection of metabolites of trapped humans using ion mobility spectrometry coupled with gas chromatography. In: Analytical Chemistry, Band 85, Heft 4. S. 2135-2142.

Verband der Chemischen Industrie e.V. (Hrsg.) (2020): Auf einen Blick - Chemische Industrie 2020, Frankfurt am Main. Abrufbar unter: <https://www.vci.de/vci/downloads-vci/publikation/chemische-industrie-auf-einen-blick.pdf>, abgerufen am: 21.02.2023.

Westdeutsche Allgemeine Zeitung (Hrsg.) (2019): Säurewolke: Arbeiter kippten Salzsäure in Schwefelsäure-Tank. Abrufbar unter: <https://www.waz.de/staedte/oberhausen/saeurewolke-in-oberhausen-mitarbeiter-machten-fehler-beim-entladen-id209627397.html>, abgerufen am: 21.02.2023.

Bisherige Publikationen





Unter www.bbk.bund.de/SiteGlobals/Forms/Suche/Mediathek/Mediathek_Formular.html?cl2Categories_FormatMediathek=reihenforschungimbevoelkerungsschutz finden Sie, zusätzlich zu den Internetveröffentlichungen, die meisten Bände als PDF zum Download. Die Printversion können Sie im Internet oder über die Adresse Bundesamt für Bevölkerungsschutz und Katastrophenhilfe, Postfach 1867, 53008 Bonn bestellen.

Forschung für den Bevölkerungsschutz

- 27 **Katastrophenkommunikation und soziale Medien im Bevölkerungsschutz – Kommunikation von Lageinformationen im Bevölkerungsschutz im internationalen Vergleich (KOLIBRI)**
S. Wahl und L. Gerhold
ISBN: 978-3-949117-02-2
-
- 28 **Definition von Schutzziele für Kritische Infrastrukturen (DESKRIS)**
L. Gerhold und A. Schuchardt (Hrsg.)
ISBN: 978-3-949117-03-9
-
- 29 **Sozialwissenschaftliche Aspekte der Warnung der Bevölkerung (SAWaB)**
L. Künzer und S. Tomczyk (Hrsg.)
ISBN: 978-3-949117-05-3
-
- 30 **PSNV für Kinder und Jugendliche in komplexen Schadenslagen (KIKAT)**
H. Karutz, A.-K. Fegert und V. Blank-Gorki
ISBN: 978-3-949117-06-0
-
- 31 **Vulnerabilität und Kritikalität des Bildungswesens in Deutschland Eine Betrachtung aus Sicht des Bevölkerungsschutzes (BeKRITIS)**
H. Karutz, C. Posingies und J. Dülks
ISBN: 978-3-949117-11-4

-
- 32 **Schnelle und mobile Detektion von gasförmigen Gefahrstoffen mittels GC-IMS für die zivile Sicherheit (GC-IMS ZS)**
S. Liedtke, Dr. W. Vautz, Prof. Dr. S. Sielemann, L. Hartmann und M. Erve
ISBN: 978-3-949117-16-9

33 (bisher noch nicht publiziert)

-
- 34 **Das Lagebild Bevölkerungsschutzverhalten in der Stabsarbeit**
Mareike Mähler, Gesine Hofinger, Cleo Becker und Laura Künzer
ISBN: 978-3-949117-22-0

Kongressbände

-
- I **Forschung für den Bevölkerungsschutz. Fachkongress vom 12.-14. Januar 2023**
ISBN: 978-3-949117-25-1

Sonderveröffentlichungen

-
- 2023 **Ethische Reflexion im Bevölkerungsschutz – Leitfaden für eine ethisch reflektierte Entscheidungsfindung im Sanitäts- und Betreuungsdienst**
ISBN: 978-3-949117-17-6
-

