

Merkblätter

Nr. 21

Praxisleitfaden zum Einsatz der
Ionenmobilitätsspektrometrie
bei der Untersuchung
von Rüstungsaltslasten



Merkblätter

Nr. 21

Praxisleitfaden zum Einsatz der
Ionenmobilitätsspektrometrie
bei der Untersuchung
von Rüstungsaltslasten

Landesumweltamt
Nordrhein-Westfalen

Dieser Praxisleitfaden wurde vom Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA), Duisburg, erarbeitet. Ein Teil der Labordaten sowie der Vor-Ort-Ergebnisse sind einem unveröffentlichten Untersuchungsbericht des Fraunhofer Instituts für Umweltchemie und Ökotoxikologie (IUCT), Schmallenberg, (1997) entnommen.



Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA)
Bliersheimer Straße 60
47229 Duisburg

Impressum

Herausgegeben vom:

Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA NRW)

Postfach 10 23 63 • 45023 Essen
Wallneyer Str. 6 • 45133 Essen
Telefon (02 01) 79 95 - 0 • Telefax (0201) 79 95 - 1448
e-mail: poststelle@essen.lua.nrw.de

Essen 2000

Bearbeitung: Dr. Christine Kube, Anke Doktor, IUTA e.V.

Redaktion: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen
Dr. Barbara-M. Mies
Bernhard Goldschmidt

Druck: Druckerei Adolph, Düsseldorf

ISSN 0947-5788 (Merkblätter)

Gedruckt auf 100 % Altpapier ohne Chlorbleiche

Informationsdienste: Umweltdaten aus NRW, Fachinformationen des LUA NRW:
• Internet unter <http://www.lua.nrw.de>

Aktuelle Luftqualitätsdaten NRW:

- WDR-Videotext (3. Fernsehprogramm), Tafeln 177 bis 179
- Telefonansagedienst unter (0201) 19 700

Bereitschaftsdienst: Nachrichtenbereitschaftszentrale des LUA NRW
(24-Std.-Dienst): Telefon (0201) 714488

Vorwort

Im Auftrag des Landes NRW wurde untersucht, inwieweit sich neu auf dem Markt befindliche Messgeräte auf der Basis der Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) für den Einsatz auf Rüstungsaltpasten zur schnellen Detektion leichtflüchtiger, hochtoxischer Substanzen eignen. Wert gelegt wurde dabei vor allem auf den Aspekt der Vor-Ort-Analytik für Maßnahmen zum Personenschutz. Wichtig war zudem, ob mit dem Verfahren auch typischerweise auf Altpasten vorkommende Stoffgemische detektierbar sind und ob Störstoffe die Messempfindlichkeit herabsetzen.

In einem zweistufigen Verfahren wurden zunächst umfangreiche Laboruntersuchungen vom Fraunhofer Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie (IUCT), Schmallenberg, durchgeführt. Die Ergebnisse liegen als unveröffentlichter Abschlussbericht (1997) vor. Aufbauend auf diesen Ergebnissen erfolgten ergänzende, umfangreiche Literaturstudien und zusätzliche Praxistests durch das Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA), Duisburg.

Die Gesamtergebnisse werden mit diesem Merkblatt in anschaulicher Form als Arbeits- und Entscheidungshilfe präsentiert. Dabei wurde insbesondere auch auf Verständlichkeit für Anwender geachtet, die keine ausgewiesenen Analytikexperten sind. Die zusammenfassenden Empfehlungen enthalten Hinweise, ob und in welchen Fällen der Einsatz der IMS zur Vor-Ort-Analytik bei Rüstungsaltpasten sowie in anderen Anwendungsbereichen sinnvoll erscheint.

Essen, April 2000



Dr.-Ing. Harald Irmer
Präsident des
Landesumweltamtes
Nordrhein-Westfalen

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
1.1	Veranlassung und Zielstellung.....	7
1.2	Rüstungsaltpasten	8
2	Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)	11
2.1	Grundlegende Theorie	11
2.2	Aufbau und Funktionsweise.....	12
2.3	Probeneinlaßsysteme	15
2.4	Meßröhren	15
2.5	Schaltgitter	16
2.6	Detektor und Abschirmgitter	16
2.7	Ionenquellen	16
	2.7.1 Radioaktive Ionenquellen.....	16
	2.7.2 UV-Ionisation.....	17
	2.7.3 Weitere Ionisationsmöglichkeiten.....	17
2.8	Ionenmobilität und Ionentrennung	18
2.9	Kopplungsverfahren.....	19
2.10	Kommerzielle IMS-Geräte.....	21
	2.10.1 Bruker Saxonia, Leipzig.....	21
	2.10.2 PCP, Inc., West Palm Beach, USA.....	22
	2.10.3 Telerob (Barringer Research, Kanada).....	24
	2.10.4 Institut für Umweltechnologien GmbH (I.U.T.) Berlin.....	24
3	Applikationen und Anwendungsbeispiele	25
3.1	Detektion von Sprengstoffen.....	26
3.2	Detektion von Kampfstoffen.....	27
3.3	Weitere Einsatzmöglichkeiten des IMS.....	28
4	Einsatz des RAID 1 zur Detektion von Kampf- und Sprengstoffen auf Altlasten	31
4.1	Laboruntersuchungen	32
	4.1.1 Einzelsubstanzen	34
	4.1.2 Gemische	38
	4.1.3 Vergleichende Laboruntersuchungen mit dem Gasspurenmonitor (GSM)	47

4.2	Vor-Ort-Untersuchungen.....	50
4.2.1	<i>Probenahmen des IUCT auf Rüstungsaltslasten</i>	51
4.2.2	<i>Probenahmen des IUTA auf Deponien und Altlasten</i>	55
5	Zusammenfassung	59
6	Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen	65
7	Literatur	67
8	Anhang	71
8.1	Explosiv- und Kampfstoffe (Stoffdatensammlung einiger Komponenten)	71
8.2	Kommerzielle IMS-Geräte.....	77
8.3	Experimentelle Daten.....	81

1 Einleitung

1.1 Veranlassung und Zielstellung

Bei Arbeiten auf Rüstungsaltslasten ist vor allem dann die Beprobung und Überwachung der Umgebungsluft aus Gründen des Arbeitsschutzes von großer Relevanz, wenn mit akut toxischen Stoffen (z. B. Chemischen Kampfstoffen) zu rechnen ist. Dabei können verschiedene Nachweisverfahren eingesetzt werden, wobei allerdings die meisten aufgrund ihrer relativ langen Analysenzeit nicht geeignet sind, wenn akut toxische und leichtflüchtige Stoffe vorhanden sein können.

Zu den Nachweisverfahren, die relativ schnell Analysenergebnisse liefern, gehört die Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS), eine noch relativ junge analytische Methode.

Der hier vorliegende Praxisleitfaden zur Ionenmobilitätsspektrometrie soll einen Einstieg in dieses Verfahren und seine Leistungsfähigkeit geben. Er richtet sich vor allem an potentielle Anwender dieser Technik (z.B. aus den Bereichen des Arbeitsschutzes, der Innenraumüberwachung oder bei der Erkundung von Altslasten), die sich einen Überblick über die Möglichkeiten und Grenzen der IMS im Praxiseinsatz verschaffen wollen.

Neben der Erläuterung der theoretischen Grundlagen zur prinzipiellen Funktionsweise dieses Analysengerätes sollen insbesondere auch praktische Ratschläge vermittelt werden. Dabei werden sowohl Daten und Erfahrungen aus der einschlägigen Fachliteratur als auch Erfahrungen aus Arbeiten im Labor und Vor-Ort herangezogen, mit dem Ziel, durch die Verknüpfung dieser Informationen nicht nur die gesammelten Besonderheiten und Vorteile sondern auch Schwierigkeiten und Nachteile beim Einsatz der IMS aufzuzeigen.

Anhand von Beispielen aus der Praxis und der Auswertung der Literatur aus Forschung und Entwicklung werden Einsatzmöglichkeiten aufgezeigt, die über den Einsatz bei der Untersuchung von Rüstungsaltslasten hinausgehen.

Das Hauptaugenmerk wird dabei auf die Detektion von Kampf- und Sprengstoffen sowie deren mögliche Neben- und Abbauprodukte gelegt.

Die Ergebnisse des Instituts für Umweltchemie und Ökotoxikologie (IUCT), Schmalenberg, zum Einsatz der IMS für den Arbeitsschutz bei der Beprobung und Sanie-

rung von Rüstungsaltslasten (Ergebnisse eines Untersuchungsvorhabens für das Land NRW aus dem Jahr 1997) sind in den Bericht eingearbeitet worden.

In dem Kapitel über den Aufbau und die Funktionsweise eines Ionenmobilitätspektrometers (IMS) wird außerdem eine Übersicht über Geräteanbieter gegeben und die verschiedenen Gerätevariationen erläutert. Einbezogen sind auch Koppelungstechniken mit bekannten Analysenverfahren.

1.2 Rüstungsaltslasten

Zu Beginn der 80er Jahre rückte das Gefährdungspotential von Rüstungsaltslasten stärker ins Bewußtsein. Hierzu zählen vor allem mit Kampf- und/oder Explosivstoffen verunreinigte, ehemalige Produktionsstandorte der Rüstungsindustrie sowie sonstige mit diesen Stoffen kontaminierte Flächen, etwa Test- und Delaborierungsplätze.

Wie andere Altlast-Verdachtsflächen auch, sind vieler solcher Standorte heute zivil genutzt, ohne daß genaue Kenntnisse über das Spektrum oder die Konzentrationen eventueller Schadstoffe vorliegen. Zudem sind die Erkenntnisse über das Stoffverhalten und die Wirkungen von rüstungsaltslast-spezifischen Substanzen z.T. noch lückenhaft (vgl. Zusammenstellung einiger Stoffdaten im Anhang, Kap. 8.1). Bei Standort-Untersuchungen werden daher häufig zunächst Leitparameter analysiert, wie etwa Nitrobenzole, Nitrotoluole (z.B. TNT-Trinitrotoluol) und deren Abbauprodukte als besonders typische Stoffe aus der TNT-Produktion. Explosivstoffe können eine karzinogene, mutagene oder teratogene Wirkung zeigen [1], wurden in großen Mengen vor und im 2. Weltkrieg produziert und können nach wie vor auch in erheblichen Mengen im Boden und Grundwasser vorhanden sein.

Neben Explosivstoffen sind chemische Kampfstoffe auf Rüstungsaltslasten von besonderem Interesse. Dazu zählen beispielsweise Tabun, Phosgen, Blausäure, Clark, Lost und viele mehr. Chemische Kampfstoffe haben ein z.T. extrem hohes Gefährdungspotential. Je nach Substanz besteht bei entsprechenden Bodenbelastungen die Gefahr der Schadstoffaufnahme durch Hautkontakt, im Falle von Bodenbewegungen auch der inhalativen Aufnahme. Besonderes Augenmerk kommt auch bei dieser Stoffgruppe potentiellen Grundwasserverunreinigungen zu.

Aus der Sicht des Arbeitsschutzes sind Rüstungsaltposten als Sonderform von kontaminierten Standorten zu betrachten, die folgende Gefahrenpotentiale aufweisen können:

- (hoch)toxische Wirkungen von Explosiv- und chemischen Kampfstoffen sowie ggf. deren Vor- und Abbauprodukten,
- Detonationsgefahr bei am Standort noch vorhandener (Alt-)Munition und
- eventuell Kombination der genannten Wirkungen beim Auftreten von Kampfstoffmunition.

Um mögliche Personenschäden bei einer Erkundung zu vermeiden, muß die Untersuchung und Bearbeitung einer Rüstungsaltpost mit höchster Sorgfalt und ausschließlich von qualifiziertem Personal durchgeführt werden. Um diesem Anspruch zu genügen, ist es unter anderem notwendig, daß die besonders gefährlichen Schadstoffe möglichst einfach und schnell detektiert werden können.

Zum schnellen Nachweis von Kampf- und Explosivstoffen eignen sich vor allem Flammenionisationsdetektoren (FID) oder Photoionisationsdetektoren (PID). Diese sind jedoch relativ unspezifisch. Sehr viel spezifischer ist dagegen ein Ionenmobilitätsspektrometer (IMS). Die Detektion von chemischen Kampfstoffen ist eine der wichtigsten und verbreitetsten Anwendungen des IMS [2]. Die Identifizierung und Quantifizierung der Kampfstoffe erfolgt über die in Spektrenbibliotheken abgelegten Daten im Sekunden- bzw. Minutenbereich. Die Nachweisgrenzen liegen im unteren ppb-Bereich ($\mu\text{l}/\text{m}^3$).

Neben der Detektion von chemischen Kampf- und Explosivstoffen im Gelände kann das IMS z. B. auch zur Arbeitsplatzüberwachung beim Nachweis umweltrelevanter Substanzen sowie zur Detektion von Drogen eingesetzt werden.

2 Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)

2.1 Grundlegende Theorie

Die Ionenmobilitätsspektrometrie gehört zu den vergleichsweise neuen analytischen Methoden. Die ersten kommerziellen Geräte und erfolgreichen Anwendungen sind seit den 70er Jahren bekannt und gehen auf die umfangreichen Arbeiten von F.W. Karasek [3,4] zurück. Weiterführende Arbeiten wurden von H.R. Hassé [3] durchgeführt.

Die Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) beruht auf der Trennung von Ionen aufgrund ihrer unterschiedlichen Mobilitäten in einem elektrischen Feld. Die Bildung und Trennung eines Ionengemisches findet unter Normaldruck statt. Die Ionen bewegen sich gegen die Strömungsrichtung eines Gases, meistens Luft. Durch ständige Stöße der Ionen mit den Gasmolekülen stellt sich über die Wegstrecke eine konstante Geschwindigkeit ein, die jeweils abhängig ist von der Masse und/oder der Struktur der Ionen. Über die unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeit kann eine Trennung der verschiedenen Ionen / Substanzen erreicht werden. Der Quotient aus der Driftgeschwindigkeit der Ionen v und der elektrischen Feldstärke E wird als Ionenmobilität k bezeichnet.

$$k = \frac{v}{E} \quad (\text{Gleichung 1})$$

Als stoffspezifische Größe wird jedoch meistens die Ionenmobilitätskonstante k_0 verwendet. Sie ist unter identischen Versuchsbedingungen die bezüglich Druck ($p_0 = 101,325 \text{ kPa}$) und Temperatur ($T_0 = 273 \text{ K}$) auf Normbedingungen korrigierte Größe. p_1 und T_1 sind die in der Driftröhre gemessenen Werte für Druck und Temperatur.

$$k_0 = k \cdot \frac{p_1}{p_0} \cdot \frac{T_0}{T_1} \quad (\text{Gleichung 2})$$

k_0 ist abhängig von der Ionengröße, der Ladung, der Masse, der Gaszusammensetzung und der Polarisierbarkeit.

Vom Grundprinzip läßt sich die Ionenmobilitätsspektrometrie mit Verfahren der Elektrophorese und Chromatographie vergleichen und wird deshalb auch gerne mit dem Begriff der Gasphasenelektrophorese oder der Plasma-Chromatographie bezeichnet.

2.2 Aufbau und Funktionsweise

Die prinzipielle Funktionsweise eines IMS soll anhand der folgenden Abbildung (Abb.1), die den schematischen Aufbau darstellt, erläutert werden.

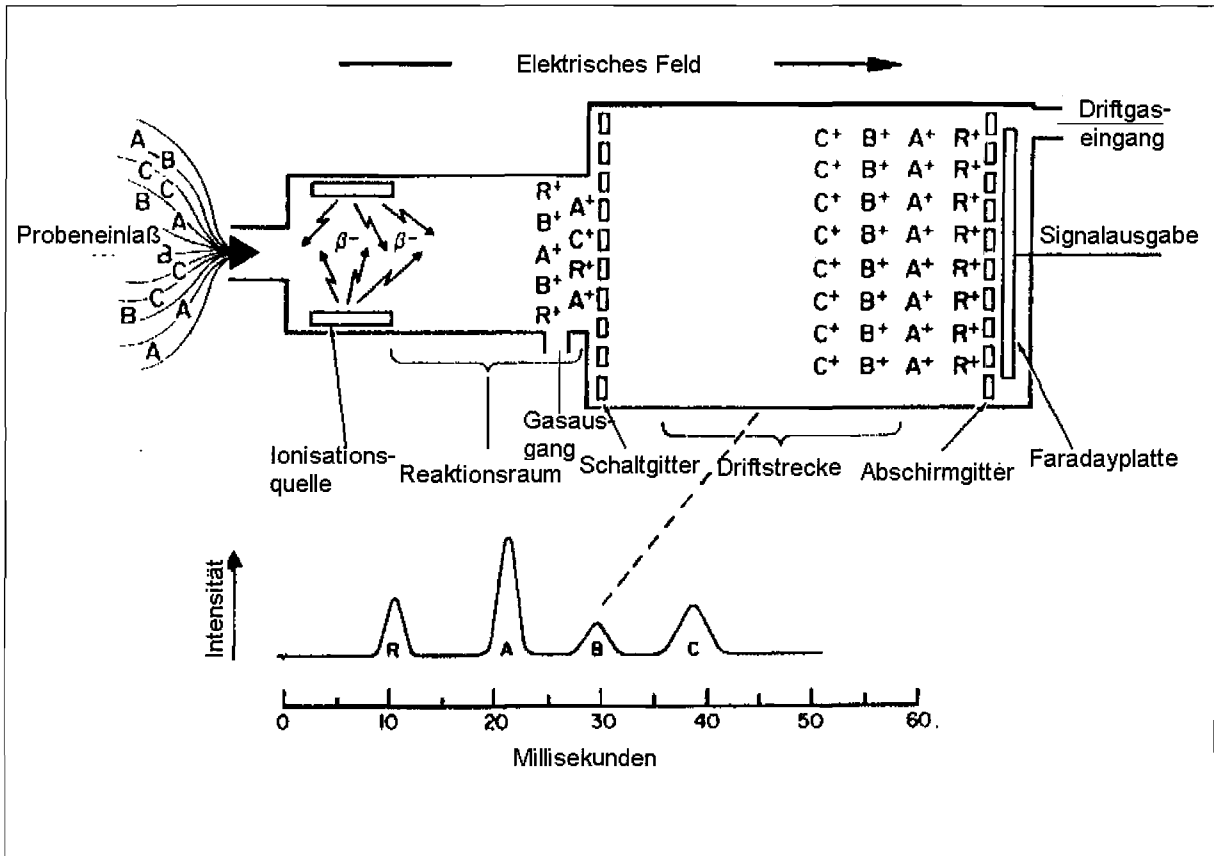
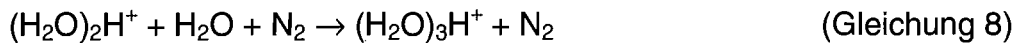
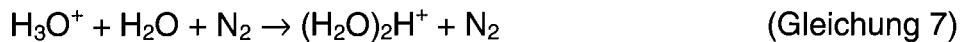
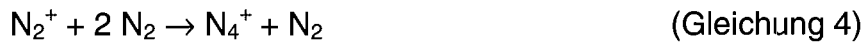


Abbildung 1 Meßröhre eines Ionenmobilitätsspektrometers [5]

Die zu untersuchenden Stoffe gelangen durch das Einlaßsystem (Abb. 1: Probeneinlaß) in die Meßröhre. Die Umgebungsluft wird bei Geräten mit Membraneinlaßsystemen zur Membran gepumpt. Dort permeieren die in der Luft enthaltenen detektierbaren Verbindungen durch die Membran und gelangen so in die Meßröhre. Im Reaktionsraum, dessen Gestaltung weitgehend von der Ionisierungstechnik abhängt, werden die Ionen durch eine geeignete Quelle erzeugt. β -Strahlungsquellen eignen sich besonders auf Grund ihrer Langzeitstabilität als Ionisierungseinheit (siehe auch Abb. 1). Die Ionisierung von Atomen und Molekülen des Driftgases, also die

Bildung von Reaktantionen erfolgt durch die Kollision dieser Atome und Moleküle mit z. B. aus ^{63}Ni (Nickel)-Folien emittierten Elektronen.

Positive Reaktantionen werden sowohl aus Luft als auch aus Stickstoff nach folgenden Reaktionsmechanismen gebildet [3]:



Die Anzahl der angelagerten Wassermoleküle in den Wasser-Clustern $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ ist abhängig vom Wassergehalt des Driftgases und der Temperatur. Bei einer relativen Feuchte von 20% liegt die Anzahl der Wassermoleküle in den Clustern zwischen 5 und 8. Genaue Ausführungen dazu sind in [3] hinterlegt.

Die Bildung negativer Reaktantionen aus Luft erfolgt entsprechend nach folgenden Reaktionsgleichungen:



Die in den Gleichungen 10 und 11 beschriebenen Wasseranlagerungen laufen nur in feuchter Luft ab, in trockener Luft dominieren O_2^- - Ionen als reaktive Spezies. Bei Stickstoff als Driftgas entstehen die Reaktantionen durch Anlagerung von Elektronen an die Driftgasmoleküle.

Die Reaktantionen (in der Abb. 1 mit R bzw. R^+ bezeichnet) mit der Struktur $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ und $(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}_2^-$ reagieren im Reaktionsraum mit den nachzuweisenden Substanzen (in Abb. 1 A, B und C) zu positiven oder negativen Produkt-Ionen (in Abb. 1 A^+ , B^+ und C^+). Dabei entstehen durch Ionen-Molekül-Reaktionen Ionen mit der Struktur $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m\text{H}]^+$ bzw. $[\text{M}_2\text{H}]^+$ und $[\text{M}]^-$ bzw. $[\text{MO}_2]^-$ [6].

An das Schaltgitter ist ein zusätzliches elektrisches Feld angelegt, das senkrecht zu dem in der Meßröhre bestehenden Feld gerichtet ist. Dadurch ist das Gitter „geschlossen“ und die Produkt-Ionen bleiben im Reaktionsraum. Durch die kurzzeitige

Öffnung (ca. 100-300 μs) des Schaltgitters wird ein kleiner Teil der erzeugten Ionen in den Driftraum entlassen und dort getrennt.

Die Ionen wandern im Driftraum entgegen einem Gasstrom in einem konstanten elektrischen Feld (150 - 300 V/cm) zum Empfänger. Durch die Umpolung dieses Feldes können sowohl positive als auch negative Produkt-Ionen in einer Spektrenreihe aufgenommen werden. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Mobilitäten werden sie auf dem Weg zum Detektor getrennt und an seiner Faradayplatte als Strom registriert. Im Ionenmobilitätsspektrum sind also Signale zu sehen, die bei unterschiedlichen Driftzeiten mit den entsprechenden Intensitäten registriert werden [³].

Die Abhängigkeit der Konzentration der Produkt-Ionen von der Intensität der angezeigten Signale ist in der Abbildung 2 dargestellt.

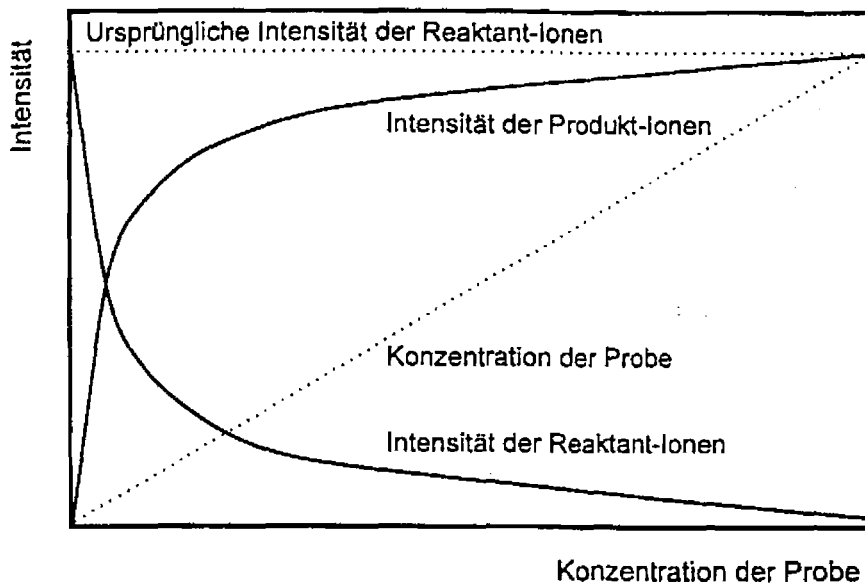


Abbildung 2 Intensität von Reaktant- und Produkt-Ionen für eine Ladungsübertragungsreaktion in Abhängigkeit von der Konzentration der Probe

Es wird deutlich, daß die Reaktantionen im Reaktionsraum mit den verschiedenen Substanzen kollidieren, Produkt-Ionen bilden, dabei zugleich aber auch „verbraucht“ werden, d. h. daß sowohl die Intensität der Reaktant- als auch der Produkt-Ionen einen Grenzwert anstreben.

2.3 Probeneinlaßsysteme

In der Literatur werden sehr unterschiedliche Einlaßsysteme beschrieben, die je nach Analysenproblem variieren. Neben den für handgehaltene Spektrometer üblichen Membranen aus Dimethylsilikon gibt es Systeme mit Septa für eine Spritzeninjektion, Permeations- oder Diffusionsgefäße sowie auf der Technik der thermischen oder Laser-Desorption basierende Systeme. Das für diese Untersuchungen verwendete IMS RAID 1 verfügt über einen Membraneinlaß. Bei einem direkten Einlaß der Umgebungsluft in die Meßröhre entstehen Probleme durch den gleichzeitigen Eintritt von Feuchtigkeit. Diese beeinflusst das Meßsignal in erheblichem Maße (vgl. auch Kapitel 4.1). Bei hohen Wassergehalten im Driftgas steigen die Nachweisgrenzen, d. h. das Nachweisvermögen wird schlechter. Dies ist auf eine Clusterbildung der Wassermoleküle, die sich in einer Signalverschiebung des Reaktionsionenpeaks zeigt, zurückzuführen.

2.4 Meßröhren

Die Meßröhre, die den Grundbaustein darstellt, besteht aus einem Reaktionsraum und einem Driftraum, die durch ein Schaltgitter voneinander getrennt sind. Variationen betreffen vor allem die Dimensionierung der gesamten Meßröhre, die eingesetzten Materialien, das Schaltgitter, den gewählten Gasfluß und die Probeneinlaßsysteme wie in Kapitel 2.3 behandelt. Meßröhren sind in der Regel 10 cm lang und bestehen aus Isolatormaterial wie Glas oder Keramik. Zur Erzeugung des elektrischen Feldes werden sie entweder von Metallringen durchsetzt oder mit leitfähigen Materialien homogen beschichtet [3].

Ein Teil der im Reaktionsraum erzeugten Ionen gelangt durch das Schaltgitter in den Driftraum. Üblicherweise muß zum Nachweis positiver oder negativer Ionen die Polarität in der Driftröhre geändert werden. Es wurde aber bereits 1995 eine Driftröhre beschrieben, die über zwei Driftstrecken verfügt und somit den simultanen Nachweis positiver und negativer Ionen ermöglicht [7].

Für die Führung des Driftgases ergeben sich grundsätzlich zwei Möglichkeiten. Im einfachsten Fall strömt es unidirektional aus Richtung des Detektors. Es kann allerdings auch bidirektional aus Richtung des Detektors und des Probeneinlaßsystems zum Schaltgitter strömen.

2.5 Schaltgitter

Das Schaltgitter trennt den Reaktions- vom Driftraum. Es besteht aus parallel angeordneten Drähten, die einen Abstand von 1 mm zueinander aufweisen. Zwischen den parallel ausgerichteten Drähten des Gitters wird ein zusätzliches Feld (ca. 600 V/cm) aufgebaut, das senkrecht zu dem in der Meßröhre bestehenden Feld gerichtet ist.

2.6 Detektor und Abschirmgitter

Geführt durch das elektrische Feld erreichen die Ionen je nach Masse und/oder Struktur nach verschiedenen Zeiten die Faradayplatte des Detektors. Etwa 1 mm vor dem Detektor befindet sich ein Abschirmgitter, das für eine kapazitive Entkopplung zwischen Ionen und Detektor sorgt und die aufgenommenen Signale höher auflöst.

2.7 Ionenquellen

Zur Erzeugung von sogenannten Reaktantionen sind prinzipiell verschiedene Möglichkeiten geeignet. In der Praxis werden allerdings hauptsächlich radioaktive und UV (Ultra-Violett)-Ionenquellen verwendet.

2.7.1 Radioaktive Ionenquellen

Üblicherweise werden Ionenmobilitätsspektrometer mit β -Strahlungsquellen betrieben. Für handgehaltene Spektrometer (d. h. Feldgeräte) ist diese Art der Strahlungsquelle besonders geeignet, da sie keine externe Energieversorgung benötigt. Aus der Reihe der radioaktiven Ionenquellen werden in Ionenmobilitätsspektrometern überwiegend ^{63}Ni -Strahlungsquellen benutzt. Die von ^{63}Ni -Folien emittierten Elektronen kollidieren unter Abgabe von Energie mit Atomen bzw. Molekülen des Driftgases. Dabei werden diese ionisiert und lösen damit eine Kette von weiteren Reaktionen aus. Durch den Transfer von Protonen können dann z. B. folgende organische Verbindungsklassen ionisiert werden: Alkene, Alkohole, Thiole, Ether, Aldehyde, Ketone, Ester, Amine, Nitrile, phosphororganische Verbindungen u.a..

Mit Hilfe von β -Ionisierungsquellen können Nachweisgrenzen erreicht werden, die im ppb-Bereich liegen. Sie sind jedoch stark substanzabhängig und variieren mit der Zusammensetzung des Driftgases, wobei vor allem dessen Wassergehalt einen dominierenden Einfluß hat.

Wichtig für den Gebrauch einer solchen Ionisationsquelle ist der Hinweis, daß aufgrund der **Strahlenschutzvorschriften eine Betriebsgenehmigung** benötigt wird. Diese Genehmigung wird vom zuständigen **Staatlichen Amt für Arbeitsschutz** erteilt. Der Betreiber muß außerdem über einen **Strahlenschutzbeauftragten** verfügen. Alle Änderungen im Zusammenhang mit dem Gerät sind **anzeigepflichtig**.

2.7.2 UV-Ionisation

Bei der UV-Ionisation werden je nach Einsatzgebiet UV-Lampen unterschiedlicher Energie direkt in den Reaktionsraum eingebaut. Dabei handelt es sich meist um gasgefüllte Hohlkathodenlampen, die sowohl senkrecht als auch axial zum Driftgasstrom angeordnet werden können. Diese Methode der Ionisation ist speziell zum Nachweis von ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffen geeignet. Die axiale Anordnung der UV-Lampe im Driftgasstrom kann durch die mögliche Ionisierung von Probemolekülen nach dem Schaltgitter von Nachteil sein. Der generelle Vorteil der UV-Ionisation gegenüber der β -Ionisation liegt im größeren erfaßbaren Konzentrationsbereich bei quantitativen Analysen. Die Linearität wird hier nicht durch die Anzahl der Reaktantionen beeinträchtigt. Durch das Fehlen von Reaktantionen kann darüber hinaus der gesamte Driftzeitbereich genutzt werden.

2.7.3 Weitere Ionisationsmöglichkeiten

Verschiedene Arbeitsgruppen in den USA und Großbritannien forschen nach alternativen Methoden, um Ionen aus der Luft bei Normaldruck und ohne radioaktive Quellen zu erzeugen. Sie sollen der Vollständigkeit halber kurz vorgestellt werden, sind aber nicht sehr verbreitet.

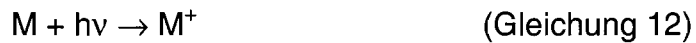
Die Ionisation der Substanzen kann mit Hilfe von Lasern geschehen. Dafür werden u.a. Nd:YAG-Laser eingesetzt. Gerade bei der Ionisation von aromatischen Molekülen ist die Verwendung von Lasern unter Normaldruck von Vorteil, da die Ionisierung auf schonende Art erfolgt [8]. Durch die Einstrahlung unterschiedlicher Wellenlängen besteht zudem die Möglichkeit der selektiven Ionisation.

Verschiedene Faktoren wie hohe Kosten, Größe, Energiebedarf und Stabilität limitieren allerdings ihren Einsatz in der Praxis.

Eine weitere Möglichkeit Reaktantionen zu erzeugen, ist die Koronaentladung. Die hier ablaufenden Prozesse sind nahezu identisch mit den Prozessen, die bei der Ionisation durch eine ^{63}Ni -Strahlungsquelle hervorgerufen werden. Doch im Unter-

schied dazu ist die Ausbeute an Reaktantionen größer und es können in Abhängigkeit vom Aufbau der Koronaentladungsquelle Fragmentierungsreaktionen beobachtet werden.

Beide Methoden funktionieren nach dem Prinzip der Photonenanregung wie sie in Gleichung 12 beschrieben wird:



Ein oder mehrere Photonen, die genügend Energie besitzen, erzeugen dabei ein Ion, meistens das Molekülion.

2.8 Ionenmobilität und Ionentrennung

Die Ionengeschwindigkeit ist proportional zur elektrischen Feldstärke und der Mobilität der Ionen k . Die Ionenmobilitätskonstante k oder die normierte Mobilitätskonstante k_0 beinhalten die Eigenschaften der erzeugten Ionen und des verwendeten Driftgases. Somit ist die Mobilität der Ionen neben der Temperatur von der Ladung, der reduzierten Masse und dem Stoßquerschnitt von Ion und Driftgasmolekülen abhängig. Letzterer wird von der Größe der Ionen und Moleküle, ihrer Struktur und Polarisierbarkeit beeinflusst und ist umgekehrt proportional zur Mobilität. Bei Verwendung des gleichen Driftgases kontrolliert die reduzierte Masse der Ionen die Mobilität. Die reduzierte Masse entspricht für sehr große Ionen nahezu der Molekülmasse. Daher spielt in diesem Fall lediglich die Struktur der Ionen eine Rolle für die Mobilität. Für Kohlenwasserstoffe läßt sich der Einfluß der Struktur auf die Mobilität abschätzen (für kugelförmige Moleküle ergibt sich ein kleinerer Stoßquerschnitt und damit eine höhere Mobilität):

Kohlenwasserstoffe	linear < verzweigt
	primär < sekundär < tertiär
	Aliphaten < Aromaten
	Amine < Amide

Der Einfluß der Temperatur auf die Ionenbeweglichkeit wird durch die Normierung bezüglich Druck und Temperatur kompensiert.

Die Polarität des Driftgases hat einen wesentlichen Einfluß auf die Ionenbeweglichkeit, denn verstärkte Cluster-Bildung, wie z. B. bei Kohlendioxid als Driftgas in entsprechenden Laborgeräten, bewirkt signifikant niedrigere Ionenmobilitäten.

Vorsicht ist geboten beim Vergleich von in der Literatur publizierten k_0 -Werten. Hier ergeben sich Abweichungen häufig durch unterschiedliche Feuchtegehalte im Driftgas, aber auch variierende Zusammensetzungen des Driftgases (z. B. erhöhter CO_2 -Gehalt bei einer Bodenluftprobenahme).

Die Auflösung der Signale entspricht dem Quotient aus der Driftzeit und der doppelten Halbwertsbreite. Damit wird sie von verschiedenen Faktoren beeinflusst, wie z. B. der Gitteröffnungszeit, der Signalverbreiterung durch Diffusion oder Coulomb-Wechselwirkungen und Ion-Molekülreaktionen im Driftraum. Zudem führen Feld- und Temperaturgradienten oder Druckschwankungen, die durch Pumpen verursacht werden, zu einer Beeinflussung der Auflösung [³].

2.9 Kopplungsverfahren

Bezüglich chemischer Kampfstoffe besitzt das IMS ein besonders gutes Nachweisvermögen. Die Nachweisgrenzen liegen hier je nach Substanz zwischen 1 und 100 ppb. Die Entwicklung von Feldgeräten ermöglichte daher den Einsatz dieser Geräte beim Militär oder bei der Erkundung von Rüstungsaltslasten. Aber auch ein Einsatz bei der Detektion von Sprengstoffen, Drogen, Pflanzenschutzmitteln (PSM), sowie allgemein der Nachweis von Gefahrstoffen am Arbeitsplatz wird bereits an vielen Stellen praktiziert.

Zur Erweiterung der zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten sind Kopplungen des IMS mit der Gas- und Flüssigkeitschromatographie oder der Massenspektrometrie denkbar.

Garofolo et al. untersuchten die Anwendung der Ionenmobilitätsspektrometrie zur Detektion von Sprengstoffen sowohl in Standardlösungen als auch in komplexen Matrices, d.h. in Bodenproben, die aus einem Detonationsbereich stammen [⁹]. Die Proben wurden mit Aceton extrahiert und säulenchromatographisch (Florisil) vor dem analytischen Nachweis aufgereinigt. Zum analytischen Nachweis wurde das IMS als nachgeschalteter Detektor für ein HPLC-System (**H**igh **P**erformance **L**iquid **C**hromatography) eingesetzt. Als Vergleichsdetektor diente ein UV-Detektor.

Bedingt durch die vorherige Auftrennung der Einzelkomponenten durch die HPLC konnten die Explosivstoffe am IMS-Detektor im Pikogramm-Bereich bestimmt werden. Der IMS-Detektor erfaßt die Nitroaromaten weitaus empfindlicher als der vergleichsweise relativ unsensibel reagierende UV-Detektor.

Anfang der 70er Jahre wurde bereits ein Interface zur GC (Gaschromatographie)/IMS-Kopplung vorgestellt, bei dem zunächst gepackte Säulen und später Kapillaren verwendet wurden. Zudem wurde das System durch die Verkleinerung des Reaktionsraumes, eine unidirektionale Gasführung und die seitliche Probegaszuführung zwischen Ionenquelle und Schaltgitter verbessert.

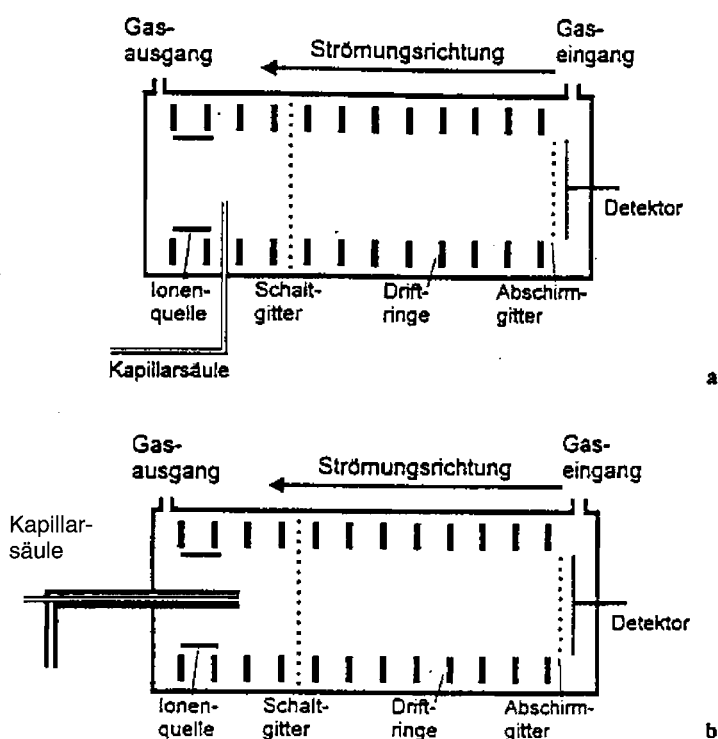


Abbildung 3 seitliche (a) und axiale (b) GC/IMS-Kopplungstechniken

Diese Kopplungsvariante des IMS ist besonders geeignet zur Detektion von Stoffgemischen, da die Signale der Einzelsubstanzen sich durch die vorherige Trennung im GC nicht stören können. Daraus ergibt sich eine deutliche Erhöhung des Nachweisvermögens des IMS.

Eine Erweiterung der Applikationsmöglichkeiten auf nichtflüchtige Materialien wird durch ein Pyrolyse/GC/IMS erreicht. Weitere Untersuchungen zur Kopplung mit chromatographischen Methoden wurden von Jones et al. vorgestellt [10], bei denen das IMS sowohl mit Gaschromatographen als auch mit der Flüssigkeitschroma-

tographie, der Superkritischen Flüssigkeitschromatographie und der Kapillarelektrophorese kombiniert wurde.

Die Kopplung der Ionenmobilitätsspektrometrie mit der Massenspektrometrie eignet sich vor allem zur Aufklärung der in Ionenmobilitätsspektrometern ablaufenden Ionisierungsprozesse. Mit der Kopplungsmethode kann das IMS z. B. bei ständig geöffnetem Schaltgitter als Ionenquelle für das MS dienen. Darüber hinaus gelingt es mit Hilfe der Massenspektrometrie, IMS-Signale, unter denen sich Ionen unterschiedlicher Masse verbergen, massenspektrometrisch zu analysieren und aufzutrennen. Bei einem Transfer der Ionen aus dem unter Normaldruck arbeitenden IMS ins Vakuumsystem des Massenspektrometers (MS) können sich allerdings Veränderungen in der Zusammensetzung und Struktur der Ionen ergeben, die das Ergebnis verfälschen würden [5].

Das einzige IMS/MS-System, das derzeit erhältlich ist, wird von der Firma PCP, Inc. (West Palm Beach, FL) vertrieben. Hierbei wird ein Quadrupol-Massenspektrometer hinter das IMS geschaltet. Die Ionen gelangen am Ende der Driftstrecke durch eine Mikroöffnung in der Detektorplatte in die Verbindungsstrecke zwischen IMS und MS. Der Übergang von Atmosphärendruck ins Vakuum kann technisch über Pumpen geregelt werden [5].

2.10 Kommerzielle IMS-Geräte

Grundsätzlich werden Ionenmobilitätsspektrometer aufgrund ihrer Verwendbarkeit und Größe in drei Klassen eingeteilt: Laborgeräte, Feldgeräte und handgehaltene Geräte. Im folgenden sollen die verschiedenen Geräte der wichtigsten Anbieter vorgestellt werden. Die Angaben beruhen ausschließlich auf Herstellerinformationen und wurden nicht überprüft. Im Anhang sind die wesentlichen Angaben tabellarisch zusammengefaßt.

2.10.1 Bruker Saxonía, Leipzig

RAID 1

Das RAID 1 ist ein handgehaltenes IMS-Gerät, dessen Ionisationsquelle auf einem ^{63}Ni -Strahler beruht. Es ist vor allem für die Detektion von chemischen Kampfstoffen konstruiert und wird meist als Warngerät eingesetzt. Eine vorinstallierte Kampfstoff-Bibliothek ermöglicht dabei eine Auswertung und genaue Zuordnung der detektierten

Kampfstoffe. Durch den integrierten Überladungsschutz ist das Gerät schnell wieder einsatzbereit.

Über eine serielle Schnittstelle und einen externen Computer kann es aber auch zur Detektion anderer Substanzen und zu Forschungszwecken im Labor eingesetzt werden. Mit der Strahlungsquelle (^{63}Ni -Strahler) ist es in der Lage, eine große Zahl leicht flüchtiger oder gasförmiger organischer Substanzen wie z. B. Pestizide, Alkohole, halogenierte Kohlenwasserstoffe etc. nachzuweisen. Die Nachweisgrenzen liegen im Bereich von < 1 ppb.

Das RAID 1 wurde bei den zugrundeliegenden Untersuchungen des IUCT 1996 sowie für die eigenen Untersuchungen eingesetzt (vgl. Kap. 4).

SPME-IMS (Solid Phase Microextraction – IMS)

Dieses Gerät ist ein Hochtemperatur-Ionenmobilitätsspektrometer, das ohne aufwendige Probenaufbereitung in der Lage ist, auch thermisch nicht beständige Substanzen oder solche mit niedrigem Dampfdruck zu detektieren. Es verfügt über einen Direkteinlaß zur Aufnahme und Desorption von SPME-Fasern. Die nachzuweisenden Substanzen werden aus der Gas- oder Flüssigphase an einer speziell beschichteten Mikrofaser adsorbiert und dann direkt im Reaktionsraum bei hoher Temperatur desorbiert und vermessen. Das Gerät ist bisher für die direkte Bestimmung von Nitroaromaten in Wasser getestet. Die Nachweisgrenzen liegen im Bereich zwischen $0,02 \mu\text{g/l}$ und $1 \mu\text{g/l}$. Die Analysezeit beträgt maximal 20 Minuten.

Auf Grund der kompakten Bauweise, der kurzen Analysenzeiten und der einfachen Handhabung der benötigten Zusatzausstattung ist auch ein Einsatz Vor-Ort möglich.

2.10.2 PCP, Inc., West Palm Beach, USA

Phemto-Chem Model 100

Dieses Gerät ist als Laborgerät konstruiert, um Proben, die extern genommen wurden, direkt ohne Probearbeitung zu analysieren. Es ist möglich, die meisten organischen Substanzen in gasförmigen, flüssigen oder festen Proben zu detektieren sowie das Gerät mit Hilfe seiner Alarm-Funktion als Warngerät für Umweltgifte einzusetzen. Das Leistungsangebot entspricht dem des Phemto-Chem 110 (vgl. unten), das aber vergleichsweise kleiner und damit mobil einsetzbar ist. Das Model 100 läßt sich auch als Detektor für die Gaschromatographie oder die HPLC verwenden. Die Nachweisgrenze erreicht den ppt-Bereich (ng/m^3).

Phemto-Chem Model 100 GHT

Dieses Gerät realisiert die Kopplung von einem IMS mit einem Gaschromatographen. Das IMS wird in diesem Fall als zusätzlicher Detektor zu einem Flammenionisationsdetektor (FID) oder einem Elektroneneinfangdetektor (ECD) parallel geschaltet. Mit dieser Konstruktion ist es z. B. möglich, Geschmacksstoffe und Gerüche zu detektieren. Durch die vorgeschaltete Säule zeigt das IMS ein sehr gutes Signal/Rausch-Verhältnis und eine stabile Basislinie, so daß die meisten Substanzen mit einer Empfindlichkeit bis zu 10^{-15} mol/s detektiert werden können.

Phemto-Chem Model 110 Portable

Das Phemto-Chem IMS 110 ist eine tragbare Version des Laborgerätes Phemto-Chem 100 GHT. Es ist somit kleiner und leichter und hat einen geringeren Stromverbrauch. Diese Version ist in der Lage, zahlreiche Substanzen wie Explosivstoffe, Drogen oder Luftverunreinigungen bis in den ppt-Bereich hinein zu detektieren. Es kann bei Temperaturen bis zu 250°C betrieben werden und ist auch als Detektor für die GC, HPLC oder DTA (**D**ifferential**T**hermo**A**nalyse) geeignet.

Phemto-Chem Model 111

Dieses Gerät ist speziell hergestellt worden für den Nachweis von Wasser in ultra-reinen Gasen wie Stickstoff, Argon, Sauerstoff und Helium bis zu einer Konzentration von 1 ppb oder kleiner. Darüber hinaus ist es geeignet, organische Verunreinigungen in den meisten Gasen zu erfassen und kann als Detektor für die GC und in der Arbeitsplatzüberwachung eingesetzt werden. Insgesamt ähnelt das Phemto-Chem 111 in verschiedenen Spezifikationen dem Phemto-Chem 110.

Phemto-Chem Model MMS 160

Dies ist ein an ein Quadrupol Massenspektrometer (IMS/MS) gekoppeltes Ionenmobilitätsspektrometer. Es kann sowohl für die chemische Analyse als auch für physikalisch-chemische Anwendungen benutzt werden. Möglich sind z. B. Studien zur Ionen-Molekül-Reaktionskinetik durchgeführt und zur Bestimmung der Zusammenhänge von Ionenmobilität und Molekülmasse. Die Messungen sind in einem Druckbereich zwischen 1 und 1500 Torr sowohl mit Umgebungsluft, Stickstoff, Kohlendioxid als auch mit anderen Gasgemischen möglich.

Verschiedene Probenaufgabe-Systeme wie z. B. eine Differenzthermoanalyse, ein Gaschromatograph oder ein Flüssigkeitschromatograph können leicht und direkt mit dem Meßinstrument gekoppelt werden, so daß Drogen, Sprengstoffe, Abgase und organische Karzinogene bis in den ppt-Bereich erfaßbar sind.

2.10.3 Telerob (Barringer Research, Kanada)

Ionscan 400

Das Ionscan 400 ist in der Lage, Drogen und Sprengstoffe mit einer Nachweisgrenze je nach Substanz von 500 pg bis 5 ng absolut zu detektieren. Die Sprengstoffe brauchen dabei nicht als Rohprodukt vorzuliegen, sondern können z. B. durch nachfolgende Verarbeitungsgänge plastifiziert oder eingebettet sein. Das Probenmaterial wird durch Abwischen o. ä. auf einen Träger gebracht, anschließend im Gerät thermodesorbiert und dann der Meßröhre zugeführt.

Zur Verwaltung der Daten und Spektrenbibliotheken ist lediglich ein handelsüblicher PC mittlerer Klasse nötig. Die vorhandene Bibliothek kann durch Kalibrationen neuer Substanzen erweitert werden.

2.10.4 Institut für Umwelttechnologien GmbH (I.U.T.) Berlin

GSM 50 (Gasspurenmonitor)

Das I.U.T. entwickelte verschiedene Ausführungen des Gasspurenmonitors GSM 50, die alle auf der IMS-Technik beruhen. Es handelt sich dabei um ein IMS mit Gasprobenschleife, ein IMS mit Membrankammer und die Kopplungsvariante GC/IMS. Hier kann der Kunde zwischen 3 verschiedenen Ionisationsquellen wählen, die je nach Stärke im Nachweisvermögen und der Art der Auflagen zum Betreiben des Gerätes variieren. Alle Systeme sind sowohl als tragbare als auch als stationäre Geräte vorhanden. Die Nachweisgrenzen liegen für Aromaten, Anästhetika, Lösungsmittel, Säuren und Nervengase zwischen 0,1 und 20 ppb. Grundsätzlich ist der GSM in der Lage, ein sehr breites Spektrum von Substanzen zu detektieren.

3 Applikationen und Anwendungsbeispiele

Die Ionenmobilitätsspektrometrie ist bisher für den Nachweis verschiedener Substanzen aus vielfältigen Matrices eingesetzt worden. Neben Applikationen für chemische Kampf- und Sprengstoffe ist der Einsatz in der Drogenüberwachung und bei Umweltfragen in der Literatur beschrieben. Voraussetzung zur Aufnahme eines Spektrums ist das Vorliegen der zu detektierenden Komponenten in der Gasphase. Für Feststoff- oder Flüssigkeitsproben sind Thermodesorptions-, Headspace- oder ähnliche Probenvorbereitungsverfahren erprobt worden, die aber zum Teil die Mobilität eines IMS beeinträchtigen.

Sowohl Stach et.al. [3] (für Bruker Saxonia) als auch das Institut für Umwelttechnologien GmbH (IUT) stellen in Firmenbroschüren und Veröffentlichungen Listen der „detektierbaren“ Verbindungen zur Verfügung.

In der Tabelle 1 sind einige dieser Substanzen aufgelistet.

Tabelle 1 Detektion ausgewählter Substanzen mittels IMS (Herstellerangaben)

Substanzen	Nachweisempfindlichkeit (ppb)
<u>Sprengstoffe:</u> Nitroglycerin, Dinitrotoluol, Trinitrotoluol, Cyclotrimethylentrinitramin, Ammoniumnitrat	im ppb-Bereich (80-200)
<u>Kampfstoffe:</u> Tabun, Sarin, Soman, VX, S-Lost, N-Lost, Lewisit, Blausäure	im ppb-Bereich
<u>Drogen:</u> Acetylcodein, Amphetamin, Barbitat, Bromazepam, Cocain, Codein, Heroin, Morphin, Opium, Oxazepam etc.	im ppb-Bereich
Alkohole	10 – 100
aliphatische und aromatische Amine	1 - 10
Ether, Ester, Ketone	1 – 100
halogenierte Kohlenwasserstoffe (Polychlorierte Biphenyle)	2 – 500 (100)
Chlor, Brom, Jod, Halogenwasserstoffe	5 – 100
Phosgen, Schwefeldioxid, Stickoxide, Ammoniak, Hydrazin, Schwefelwasserstoff, Acetonitril, Anilin, Toluendiisocyanat	5 – 100

Im folgenden werden einige dieser Anwendungsbeispiele und Applikationen, insbesondere der Nachweis von Spreng- und chemischen Kampfstoffen ausführlicher beschrieben.

3.1 Detektion von Sprengstoffen

Bereits in den 70er Jahren ist es Karasek et al. [11] gelungen, Sprengstoffe mit dem IMS zu detektieren. Die z. B. für den Nachweis von TNT relevanten Peaks können $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{M-H}]^-$ und $[\text{MPNO}_3]^-$ Ionen zugeordnet werden. Aber auch die Bildung dimerer Produkt-Ionen $[\text{M}_2]^-$ ist möglich.

Aufgrund der kurzen Analysenzeiten und niedrigen Nachweisgrenzen wird daher das IMS häufig in Sicherheitsbereichen z. B. von Flughäfen eingesetzt. Dabei werden entsprechende IMS-Geräte in die Kontrollgänge eingebaut. Trägt eine Person beim Hindurchgehen auch nur geringe Mengen Sprengstoff an der Kleidung, kann dieser mit einem speziell für diese Applikation vorbereiteten IMS aufgespürt werden. Es können jedoch nur leicht flüchtige Sprengstoffe, wie z. B. die Mononitroaromaten, detektiert werden. Bei allen anderen reicht der Dampfdruck in der Regel nicht aus. Die Nachweisgrenzen liegen hier im Bereich von 500 pg/m^3 bis 2 ng/m^3 Luft [3].

Krippendorf und Adler untersuchten die gängigen Nitroaromaten mit Hilfe eines Prototyps eines Hochtemperatur-Ionenbeweglichkeitsspektrometers. Das von ihnen entwickelte Verfahren beruht auf der sogenannten SPME-Technik, d. h. der Adsorption der Nitroaromaten an Mikrofasern und die Detektion der Schadstoffe nach einer Thermodesorption. Mit diesem Verfahren ist die direkte Bestimmung von Nitroaromaten z. B. in Wasser möglich, wobei die Nachweisgrenzen zwischen $0,02 \text{ µg/l}$ und 1 µg/l liegen [12].

Spangler et al. [13] untersuchten im Jahre 1978 die Ionisation von Nitrotoluolen mit Hilfe der Plasma-Chromatographie. Sie ermittelten vor allem die Abhängigkeit der Ionisierung von der Art des Driftgases und entdeckten, daß die negative Ionisation in Stickstoff durch Elektronenaufnahme und in Luft durch Protonenabgabe erfolgt. Daraus folgten für die unterschiedlich gebildeten Anionen verschiedene Mobilitäten. Die Molekülionen, die durch Elektronenaufnahme gebildet wurden, zeigten geringere Mobilitäten als diejenigen, die durch Protonenaufnahme entstanden sind.

3.2 Detektion von Kampfstoffen

Ende der siebziger Jahre beschäftigte sich Karasek et al. [14] bereits mit der Detektion von Phosphorestern am IMS. Ihre Untersuchungen konzentrierten sich dabei hauptsächlich auf die ersten vier chemischen Kampfstoffe aus Tabelle 2. Diese haben eine hohe Protonenaffinität und können daher im positiven Modus des IMS gemessen werden. Ihre extreme Nukleophilie läßt die Zahl möglicher Störkomponenten, die zu Interferenzen führen könnten, sinken [15].

Verschiedene Anbieter spezialisieren ihre IMS-Geräte auf die Detektion von Kampfstoffen. Häufig sind auf Kriegsschauplätzen weitere interferierende Substanzen anwesend wie Benzin, Diesel, brennendes Holz oder Öl, die zu falschen Signalen im IMS führen können. Aus diesem Grund entwickelte z. B. Bruker zwei spezielle Softwaresysteme, die interferierende Signale unterdrücken und somit eine Detektion der gesuchten Kampfstoffe ermöglichen [16].

Spezielle Einsatzbereiche des IMS bei der Detektion von Kampfstoffen sind zum einen der Einsatz zur Spurensuche von chemischen Kampfstoffen für den Schutz des Deutschen Bundestages, Plenarbereich Reichstages in Berlin vor terroristischen Anschlägen [17], und zum anderen der Einsatz von IMS-Geräten speziell für die Detektion von chemischen Kampfstoffen, die vor allem in den Armeen einiger NATO-Länder bzw. in der US-Armee Verwendung finden [18,19].

Auch bei der Kampfmittelräumung NRW wird ein IMS zur Überwachung der Raumluft und damit im Bereich des Personenschutzes eingesetzt.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick darüber, mit welcher Hochspannungseinstellung die verschiedenen chemischen Kampfstoffe detektiert werden können.

Tabelle 2 Hochspannungseinstellungen bei der Detektion von Kampfstoffen

Kampfstoff	Polarität
Sarin	+
Tabun	+/-
Soman	+
VX	+
S-Lost	+/-
N-Lost	-
Lewisit	-
Blausäure	-

+ positiv; - negativ; +/- positiv oder negativ

3.3 Weitere Einsatzmöglichkeiten des IMS

Eine der ersten Anwendungen der IMS-Technik ist die Verwendung von IMS/MS-Kopplungsgeräten in der Halbleiter-Industrie. Hier ist es möglich, sowohl Oberflächenverunreinigungen und aus Elektronikteilen austretende Dämpfe zu identifizieren als auch den Ausgasungsvorgang von Polymeren zu verfolgen [20,21,22,23,24,25].

Lawrence und Barbour [26] testeten das Ansprechverhalten eines IMS auf die verschiedenen Dämpfe von Holz und fanden heraus, daß sich einige Baumarten auf diese Weise unterscheiden und identifizieren ließen. Besonders die Forstindustrie ist an dieser Anwendungsmöglichkeit interessiert.

Ein anderer Bereich ist dagegen die Detektion von Mikrobakterien in Lösungen, speziell in Wasser. Snyder et al. [27] konnten zeigen, daß eine enzymatische, bakterielle und anschließend chemische Reaktion ein durch das IMS detektierbares Gas freisetzt. Die Intensität ist proportional zu der Anzahl des mikrobiellen Materials in der Lösung.

Auch in der Gesundheitsbranche kann ein IMS zum Einsatz kommen. So setzten Eiceman et al. [28] ein IMS als Detektor für Anästhetika in Operationsräumen ein. Diese Anwendung ist nur ein Beispiel für die Vielzahl an Möglichkeiten der Überwachung von speziellen Räumen.

Ebenso warnen IMS-Geräte im Permanentbetrieb an diversen Arbeitsplätzen vor gesundheitsgefährdenden Stoffen. Dafür können sie entsprechend programmiert werden.

Aber auch nach einem Chemieunfall, genau dann, wenn schnelle Entscheidungen über die Evakuierung der Bevölkerung zu treffen sind, bietet sich der Einsatz des IMS an [14].

Eine weitere wichtige Einsatzmöglichkeit bietet die Detektion von Drogen. Mit dem IMS kann eine Vielzahl von natürlichen und synthetischen Drogen nachgewiesen werden. Da der Nachweis nur durch wenige Substanzen gestört wird, ist das IMS in der Lage, sie ohne weitere Probenpräparation z. B. auch in Gepäckstücken, Containern und Briefen aufzuspüren.

Von IMS-Geräten kann Kokain z. B. noch 1,5 Stunden nach dem Kontakt mit der Haut aufgespürt werden. Selbst nach dem Waschen der Hände befindet sich noch genügend Substanz auf der Haut, um es zu detektieren [29].

Die Fähigkeit des IMS, Alkohole zu detektieren wurde von Kotiaho et al. [30] ausgenutzt, um die Ethanol-Konzentration in Bier während des Herstellungsprozesses zu verfolgen. Es war möglich, die Ethanol-Konzentration bis auf 0,05% genau zu ermit-

tein. Ebenso gelang eine online-Messung der Hefe-Fermentation. Das IMS, das hierfür verwendet wurde, verfügte über ein Membraneinlaßsystem, wie in Kapitel 2 beschrieben.

4 Einsatz des RAID 1 zur Detektion von Kampf- und Sprengstoffen auf Altlasten

Für diesen Teil 4 des Praxisleitfadens werden vor allem die Daten und Ergebnisse des Fraunhofer Instituts für Umweltchemie und Ökotoxikologie (IUCT), in Schmallenberg [³¹] zitiert. Das IUCT testete 1996 im Auftrag des Landesumweltamtes NRW den Gasspurenmonitor des I.U.T. Berlin und das RAID 1 der Firma Bruker Saxonica Leipzig als Detektor für chemische Kampfstoffe und Sprengstoffe, wobei der Einsatz bei der Arbeitsplatzüberwachung im Bereich der Kampfmittelräumung und Untersuchung von Rüstungsaltlasten im Vordergrund stand. Der Abschnitt der Vor-Ort-Untersuchungen wird zusätzlich durch einige Probenahmeerfahrungen des IUTA e. V. ergänzt.

Der Gasspurenmonitor (GSM) des I.U.T. und das RAID 1 von Bruker Saxonica unterscheiden sich vor allem durch die beim GSM vorgeschaltete Trennsäule (eine Multi-kapillare von 20 cm Länge belegt mit der Phase SE-30), die zur gaschromatischen Vortrennung der zu analysierenden Luftinhaltsstoffe dient. Während beim IMS von Bruker Saxonica die zu untersuchende Luft an einer Membran vorbeigesaugt wird und dann die Analyten in den Reaktionsraum diffundieren müssen, wird beim GSM (IMS vom I.U.T.) die Probenluft über einen Direkteinlaß (0,5 ml Probenschleife) auf die Trennsäule gegeben und nach Ionisierung dem Detektor zugeführt.

Die folgende Tabelle enthält alle wesentlichen Angaben zur Spezifikation der beiden Geräte. Der GSM war ein Labormuster, welches dem IUCT zu Testzwecken zur Verfügung stand und deshalb auch nur kurzzeitig als Vergleich zum RAID 1 eingesetzt wurde.

Tabelle 3 Gerätespezifikationen im Vergleich (Herstellerangaben) [31]

Spezifikationen	GSM (I.U.T.)	RAID-1 (Bruker Saxonia)
Ionenquelle	Beta-Strahler Tritium 10 ⁵ - 10 ⁸ Bq	Ni ⁶³ max.555 Mbq
Einlaßsystem	Direkteinlaß	Membran (70°C)
Trennsäule	20 cm Multikap. SE-30	nein
Betriebstemperatur	max. 100°C	40 - 45°C
Akkubetrieb	nein	ja (max. 6 Std.)
Substanz-Bibliothek	nein	ja (einige Kampfstoffe)
Schnittstelle	RS232	RS232, RS485, RS422
Datenerfassung	ja (nicht ausgereift, Stand 1996)	ja (gute IMS-Software)
Kampfstoff-Alarm	nein	ja
Einsatzgebiet lt. Hersteller	universell	Chem. Kampfstoffe
Einsatzbedingungen	0 – 40°C	-25 - +55°C
Driftraum	L=120mm, d=30 mm	L=58,8 mm
Einsatzbedingungen	0 - 90% rel. Feuchte	bis 95 % rel. Feuchte
Hochspannung	7000 V, 0,72 mA manuell umschaltbar HV+/HV-	2200 V automatisch umschaltbar HV+/HV-

Die Vor-Ort-Untersuchungen des IUTA wurden ausschließlich mit den RAID 1 der Firma Bruker Saxonia Leipzig durchgeführt.

4.1 Laboruntersuchungen

Das IUCT stellte für die Laboruntersuchungen eine Reihe von Einzelsubstanzen und verschiedene Stoffgemische zusammen, die sowohl im positiven als auch im negativen Spannungsmodus vermessen wurden. Als Testsubstanzen wurden diejenigen chemischen Kampf- und Sprengstoffe ausgewählt, die häufig auf Rüstungsallasten zu erwarten sind. Da bei der Probenahme Vor-Ort in den meisten Fällen entweder Fahrzeuge oder kraftstoffbetriebene Stromgeneratoren eingesetzt werden, war es sinnvoll, auch die Motorabgase in die Liste der Störgase mit aufzunehmen.

Zielsetzung dieser umfangreichen Serie von Laboruntersuchungen war die Ermittlung von möglicherweise störenden Umwelt- und Vor-Ort-Einflüssen (Luftfeuchtigkeit, Fahrzeugabgase, Diesel etc.) sowie die Identifizierung von Kampf- und Explosivstoffgemischen in einer Probe. Die folgende Tabelle 4 enthält die vom IUCT getesteten Einzelsubstanzen und Störkomponenten mit den vom IUCT bestimmten Ionenmobilitätskonstanten.

Bei einigen Substanzen liegen die k_0 -Werte der Hauptproduktionen sehr eng nebeneinander, so daß sie im Spektrum vermutlich nicht eindeutig zu unterscheiden sind. Aus diesem Grund werden zusätzlich die Nebenproduktionen mit den dazugehörigen Ionenmobilitätskonstanten zum Vergleich herangezogen.

Tabelle 4 Vom IUCT untersuchte Einzelsubstanzen und Störkomponenten [31]

Testsubstanzen	Hauptprodukt	Nebenprodukte		Polarität
	K _{0α} -Wert	K _{0β} -Wert	K _{0χ} -Wert	
Sarin	1,68	1,28	1,92	+
Tabun	1,58	1,18	1,13	+
	1,57	1,81	3,09	-
S-Lost	1,56	2,71	2,37	-
	1,66	1,49	2,31	+
trans-Lewisit	1,62	1,31		-
Arsen(III)chlorid	1,80	2,42	2,72	-
Phosgen	2,77	2,42		-
Blausäure	2,50			-
Chlorcyan	2,50	2,73		-
Chlorpikrin	2,70	2,39		-
Chloracetophenon	2,66	2,39	1,51	-
3-Xylylbromid	2,47	2,72		-
3-Xylylenbromid	2,48*			-
1,4 Dithian	1,80			+
1,4 Oxathian	1,88	1,42		+
Chlorbenzol	1,83	1,97		+
Nitrobenzol	1,74	1,34		+
2-Nitrotoluol	1,69	1,23		+
3-Nitrotoluol	1,64	1,22		+
4-Nitrotoluol	1,66	1,24		+
Störkomponenten				
Schwefelwasserstoff	2,42	2,77		-
Ammoniak	2,47			+
Methylamin	2,36			+
Trichlorethen	2,75	2,35		-
Tetrachlorethen	2,72	1,87		-
Motorenabgas, Diesel				
Motorenabgas, 2- Takt-Motor				

*Zersetzung

Die verschiedenen Gase wurden einzeln und als Gemische über eine speziell dafür entwickelte Gasdosierstation (siehe [31]) in das IMS geleitet und die Nachweisgrenzen ermittelt.

4.1.1 Einzelsubstanzen

Tabelle 5 liefert einen Überblick über die Testergebnisse bzgl. der Nachweisgrenzen der Einzelsubstanzen. Während der Gasdosierung wurden die Konzentrationen der

einzelnen Komponenten mit konventionellen Analysenverfahren, d. h. Adsorption auf Tenax und anschließende Thermodesorption, am GC/MS überwacht.

Tabelle 5 Ergebnisse der Einzelstoffbestimmungen des IUCT [³¹]

Testsubstanz	Nachweisgrenze (ppb)		
	tr. Luft	50% r.F.	80% r.F.
Sarin	2	2	2
Tabun	1	<1	<1
	5	3	3
S-Lost	<5	5	10
	<3		
trans-Lewisit	<5	10	10
Arsen(III)chlorid	<10	zersetzt	zersetzt
Phosgen	<50	<50	<50
Blausäure	<10	<10	<100
Chlorcyan	<10	20	30
Chlorpikrin	<10	10	10
Chloracetophenon	<10	<5	<5
3-Xylylbromid	<5	10	30
3-Xylylenbromid	zersetzt		
1,4 Dithian	<50	200	500
1,4 Oxathian	<50	100	200
Chlorbenzol	100	200	500
Nitrobenzol	<5	20	20
2-Nitrotoluol	<5	10	20
3-Nitrotoluol	<5	10	20
4-Nitrotoluol	<5	5	10
Störkomponenten			
Schwefelwasserstoff	<50	100	100
Ammoniak	<100	<50	<50
Methylamin	<50	<50	<50
Trichlorethen	<100	4000	4000
Tetrachlorethen	<100	2000	2000

Im untersuchten Konzentrationsbereich ist eine deutliche Abhängigkeit der Meßsignale und der Nachweisgrenzen der meisten Komponenten von der relativen Feuchte festzustellen.

Die Untersuchungen wurden mit trockener Luft sowie mit 50 % und 80 % rel. Feuchte angereicherter Luft (Temperatur von 21°C) durchgeführt.

In der Abbildung 4 wird am Beispiel von 2-Nitrotoluol die Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit schematisch dargestellt.

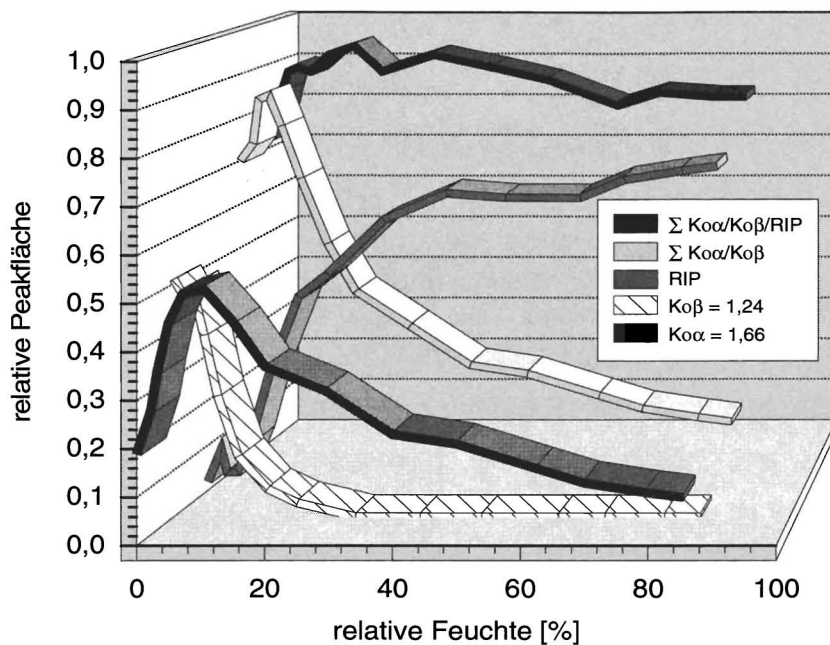


Abbildung 4 Abhängigkeit der Intensität der Meßsignale des 2-Nitrotoluol von der rel. Luftfeuchtigkeit [³¹]

Das bei geringen Luftfeuchten intensive Meßsignal mit dem K_0 -Wert 1,24, das durch das Produkt-Ion M_2H^+ mit der Masse 275 erzeugt wird, ist bereits ab 25 % r.F. nicht mehr zu detektieren. Das zweite Meßsignal des 2-NT, erzeugt durch das Produkt-Ion $M(H_2O)_2H^+$ mit der Masse 174, durchläuft ein Intensitätsmaximum bei etwa 10 % r.F. und nimmt bis 85 % r.F. stetig ab. Die Empfindlichkeit des Ionenmobilitätsspektrometers ist beim Nachweis des 2-NT demnach stark (Faktor 5) abhängig von der rel. Feuchte der Umgebungsluft.

Ein zweiter Einflußfaktor ist der Vorrat an Reaktantionen im Reaktionsraum. Offensichtlich werden bei Luftfeuchten < 10% r. F. die Reaktantionen nahezu vollständig „verbraucht“, denn das Signal der Reaktantionen (RIP) ist im Vergleich zu den Meßsignalen der Produkt-Ionen sehr klein. Dies führt vermutlich bei höheren Konzentrationen des (der) Analyten zu Minderbefunden.

Für viele der untersuchten Testsubstanzen läßt sich im untersuchten Konzentrationsbereich festhalten, daß die Nachweisgrenze mit abnehmender Luftfeuchte deutlich absinkt, d.h. das Nachweisvermögen wird entsprechend besser. Das Ausmaß für diese Abhängigkeit ist je nach Substanz offensichtlich sehr verschieden und nicht zwingend linear.

In einigen Fällen ist bei Zudosierung von Luftfeuchtigkeit kein bzw. ein gegenteiliger Effekt meßbar, so z.B. bei Sarin, Tabun, Chlorpikrin und Chloracetophenon.

Grob betrachtet ist der Einfluß der relativen Feuchte auf die Nachweisempfindlichkeit bei den untersuchten Substanzen im negativen Meßmodus stärker ausgeprägt als im positiven Meßmodus.

Die Meßsignale sind neben der relativen Feuchte (r. F.) auch von der Betriebstemperatur des IMS abhängig. Nach dem Einschalten und der Aufwärmphase beträgt die Driftraumtemperatur nur etwa 25°C. Laut Hersteller ist das IMS jetzt betriebsbereit. Es empfiehlt sich aber, mit den Messungen noch etwa eine Stunde zu warten bis die Driftraumtemperatur zwischen 40 und 45°C liegt. In dem Maße, wie sich die Temperatur erhöht, erhöht sich auch die Meßempfindlichkeit des Gerätes.

In der folgenden Tabelle werden die vom IUCT mit dem RAID 1 erzielten Nachweisgrenzen mit den MAK-Werten (**M**aximale **A**rbeitsplatz **K**onzentration) bzw. dem NOEL (**n**o **o**bserved **e**ffect **l**evel) und den Wirk-, Reiz- und Geruchsschwellen verglichen.

Die mit dem IMS erreichbaren Nachweisgrenzen liegen mit Ausnahme von Sarin (Tabun: keine Angaben), S-Lost und Lewisit deutlich unter den NOEL für akute Vergiftungen bzw. den MAK-Werten (TRK-Werten – **T**echnische **R**icht**K**onzentration). Für Sarin, S-Lost und Lewisit werden die im Handbuch der Altlastensanierung vorgeschlagenen analytischen Erfassungsgrenzen (Sarin: 0,07mg/m³, S-Lost: 0,4 mg/m³ und Lewisit: 0,4 mg/m³) deutlich unterschritten.

Unter Einbeziehung der Wirkungsschwellen dieser Substanzen sollten angesichts des schnellen Nachweises der einzelnen Substanzen mit dem IMS ernste Gefährdungen nicht eintreten. Erste, reversible Wirkungssymptome (Pupillenverengung bei Nervenkampfstoffen, Bindehautentzündung und Rötungen der Haut bei S-Lost und Lewisit) sind jedoch nicht auszuschließen.

Tabelle 6 Nachweisgrenzen der Prüfsubstanzen mit dem RAID I im Vergleich zu MAK-Werten bzw. NOEL (no effect level), Wirk-, Reiz- und Geruchsschwellen [31, 32, 33, 34]

Prüfsubstanz	Nachweisgrenze		MAK-Wert bzw. NOEL [mg/m ³]	Wirk- bzw. Reizschwelle [mg/m ³]	Geruchs- schwelle [mg/m ³]
	[ppb]	[mg/m ³]			
Sarin	2	0,0124	0,0001 ^{d)}	2-4 *	5
Tabun	1	0,0075	k.A.	3,2*	9
S-Lost	<5	< 0,0355	0,003 ^{d)}	2-70*	0,01
Lewisit	<5	< 0,0463	0,003 ^{d)}	0,8	14
Arsen(III)chlorid	<10	< 0,0825	k.A.	100	k.A.
Phosgen	<50	< 0,2204	0,4	5-8	2-4
Blausäure	<10	< 0,0121	11	k.A.	1
Chlorcyan	<10	< 0,0275	II b ^{c)}	2-3	2
Chlorpikrin	<10	< 0,0732	0,68	2-5	5-7
Chloracetophenon	<10	< 0,0682	k.A.	0,5	10
Xylylbromid	<5	< 0,2831	k.A.	38	k.A.
Dithian	<50	< 0,2682	k.A.	k.A.	k.A.
Oxathian	<50	< 0,2336	k.A.	k.A.	k.A.
Chlorbenzol	<100	< 0,5024	47	933	1-3
Nitrobenzol	<5	< 0,0274	5,1	230	0,024-9,5
2-Nitrotoluol	<5	< 0,0306	0,5 ^{a)}	k.A.	10
3 - u. 4-Nitrotoluol	<5	< 0,0306	28	k.A.	10
Schwefelwasser- stoff	<50	< 0,0760	14	14	0,0025
Ammoniak	<100	< 0,0759	14	72	0,027-40
Methylamin	<50	< 0,0692	13	30	0,025-12
Trichlorethen	<100	< 0,5873	III B ^{b)}	k.A.	k.A.
Tetrachlorethen	<100	< 0,7394	III B ^{b)}	710-1340	31-469

k.A.: keine Angaben, * Angaben in [mg·min/m³], a) TRK, b) begründeter Verdacht auf krebserzeugendes Potential, c) z.Z. noch nicht eingestuft, d) akute NOEL

4.1.2 Gemische

Es wurden sowohl Gemische der gasförmigen Einzelkomponenten als auch die Gasphase über flüssig vorgemischten Einzelkomponenten untersucht.

Die Untersuchung der Gemische der gasförmigen Einzelkomponenten im Labor simuliert das Auftreten leichtflüchtiger Substanzgemische in relativ geringen Konzentrationen auf einer Rüstungsalast.

Die folgenden fünf gasförmigen Substanzgemische (Tabelle 7) wurden auch unter Zudosierung der Störgase mit dem Ionenmobilitätsspektrometer untersucht.

Tabelle 7 Zusammensetzung der von IUCT untersuchten Gemische [31]

Gemischzusammensetzung	Konzentration der Einzelsubstanzen
Tabun + Chlorbenzol	Chlorbenzol \Rightarrow 1200 ppb Tabun \Rightarrow 15 ppb
S-Lost + Chlorbenzol	Chlorbenzol \Rightarrow 1200 ppb S-Lost \Rightarrow 75 ppb
S-Lost + Nitrobenzol	Nitrobenzol \Rightarrow 80 ppb S-Lost \Rightarrow 75 ppb
S-Lost + Oxathian + Dithian	Oxathian \Rightarrow 1000 ppb Dithian \Rightarrow 1000 ppb S-Lost \Rightarrow 75 ppb
Xylylbromid + Xylylenbromid*	Xylylbromid \Rightarrow 25 ppb Xylylenbromid \Rightarrow ? ppb

*Auf Xylylenbromid wurde verzichtet, da es sich schon bei der Prüfung der Einzelsubstanzen zersetzte und somit keine Ionenmobilitätsspektren aufgenommen werden konnten.

Die Konzentration der Kampf- und Reizstoffe lag deutlich über der Nachweisgrenze, um etwaige Effekte der Störgase bzw. der Begleitstoffe besser erkennen und beurteilen zu können. Die Konzentrationen der typischen Begleitstoffe ergaben sich aus ihrem Dampfdruck bzw. dem Nachweisvermögen.

Die Konzentration der zudosierten Störgase lag bei 1000 ppb, damit 1-2 Größenordnungen höher als die Konzentrationen der Kampf- und Reizstoffe.

Von jedem Gemisch wurden Ionenmobilitätsspektren im negativen und im positiven Meßmodus aufgenommen. Die Messungen wurden bei 50 % relative Feuchte und ca. 20°C durchgeführt.

Als Quelle für Motorenabgase wurde ein Mitsubishi Pajero (Diesel) (Verdünnung 1:20 und 1:100) genutzt.

Gemisch 1: Tabun + Chlorbenzol (Abbildung 5)

Chlorbenzol ($K_0 = 1,83$) konnte in der Mischung mit Tabun nicht mehr registriert werden, obwohl es im 30-fachen Überschuß vorlag. Der Nachweis von Tabun ($K_0 = 1,58; 1,18$) gelang mit geringen Intensitätsverlusten. Bei Zudosierung der einzelnen Störgase traten Intensitätsverluste auf, Tabun wurde aber noch erkannt. Probleme gab es bei Ammoniak und Methylamin. Hier sanken die Intensitäten von

Tabun auf etwa 10% der ungestörten Signale. Zudem bildeten sich unbekannte Produkt-Ionen mit einem K_0 -Wert von 1,44.

Im negativen Meßmodus wurde der Nachweis des Tabun nur durch das Dieselabgas in der Verdünnung 1:20 empfindlich gestört. In allen anderen Fällen wurden geringfügige Intensitätsverluste (10-20%) festgestellt.

Gemisch 2: S-Lost und Chlorbenzol (Abbildung 5)

Chlorbenzol ($K_0 = 1,83; 1,97$) wurde bereits in der Mischung mit S-Lost, wie bei Tabun (Gemisch 1), nicht mehr registriert, obwohl es im 16-fachen Überschuß vorlag. Es konnte aber ein unbekanntes Produkt-Ion mit einem K_0 -Wert von 1,76 detektiert werden, dessen Signalintensität vom zudosierten Störgas abhängig ist.

Der Nachweis von S-Lost ($K_0 = 1,57; 2,41; 2,79$) im negativen Meßmodus gelang in nahezu allen Fällen ohne Beeinträchtigung. Bei der Zudosierung von Dieselabgas traten starke Intensitätsverluste (bis zu 90%) der Meßsignale auf.

Gemisch 3: S-Lost und Nitrobenzol (Abbildung 5)

Der Nachweis von Nitrobenzol ($K_0 = 1,74; 1,58$) gelang im positiven Meßmodus im Gemisch mit S-Lost und mit zwei Ausnahmen auch bei Zudosierung der Störgase, wenn auch mit geringen Intensitätsverschiebungen beider Meßsignale.

Bei Ammoniak bzw. Methylamin als Störgase bildeten sich neue Produkt-Ionen mit einem K_0 -Wert von 1,54.

Der Nachweis von S-Lost ($K_0 = 1,57; 2,41; 2,79$) im negativen Meßmodus gelang auch in diesem Gemisch in nahezu allen Fällen ohne Beeinträchtigung. Bei der Zudosierung von Dieselabgas traten insbesondere bei der Verdünnung 1:20 starke Intensitätsverluste (bis zu 90%) der Meßsignale auf.

Gemisch 4: S-Lost und Dithian und Oxathian (Abbildung 5)

Der Nachweis von Dithian ($K_0 = 1,80$) und Oxathian ($K_0 = 1,88; 1,43$) im positiven Meßmodus gelang im Gemisch mit S-Lost ohne Intensitätsverluste. Dabei wurde zusätzlich ein neues Produkt-Ion mit dem K_0 -Wert von 1,59 nachgewiesen. Bei Zudosierung der Störgase verschoben sich die Intensitäten der Meßsignale geringfügig. Bei Ammoniak, Methylamin und in geringerem Maße beim Dieselabgas wurden Intensitätsverluste der Meßsignale von Oxathian und Dithian registriert.

Der Nachweis von S-Lost ($K_0 = 1,57; 2,41; 2,79$) im negativen Meßmodus gelang auch in diesem Gemisch in nahezu allen Fällen ohne Beeinträchtigung. Bei der Zu-

dosierung von Dieselabgas traten wiederum insbesondere bei der Verdünnung 1:20 starke Intensitätsverluste (bis zu 90%) der Meßsignale auf.

Gemisch 5: Xylylbromid und Xylylenbromid

Auf die Zugabe von 3-Xylylenbromid wurde verzichtet, da es sich unter den o.a. Bedingungen offensichtlich zersetzt. Bei Zudosierung der Störgase gelang im negativen Meßmodus der Nachweis von Xylylbromid ($K_0 = 2,48; 2,72$) in allen Fällen. Im Falle des Dieselabgases wurde eine Reduzierung des Meßsignals ($K_0 = 2,48$) auf etwa 30% des ungestörten Signals beobachtet. In Gegenwart von halogenierten Störgasen und Schwefelwasserstoff erhöht sich dieses Meßsignal geringfügig.

Im positiven Meßmodus wurden erwartungsgemäß nur die Störgase Ammoniak und Methylamin detektiert.

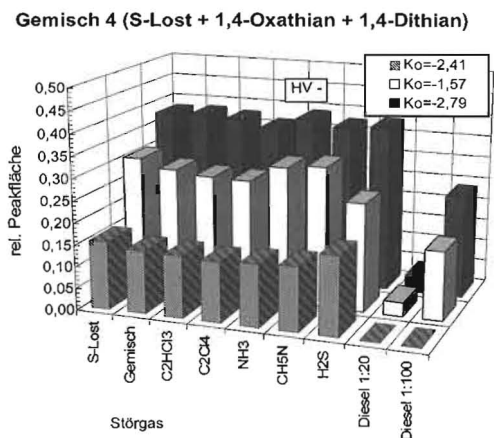
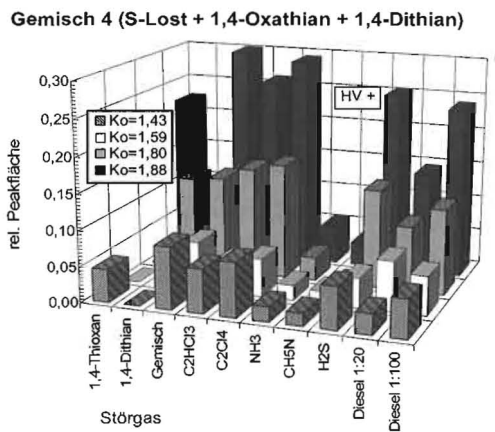
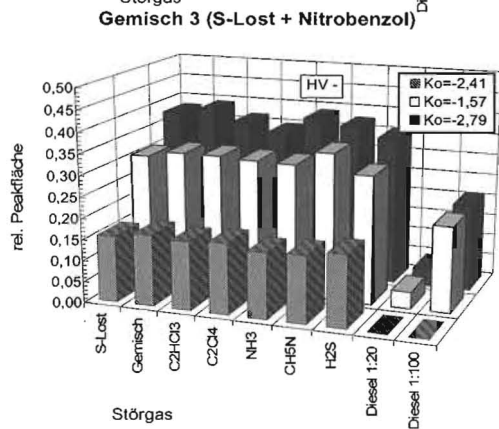
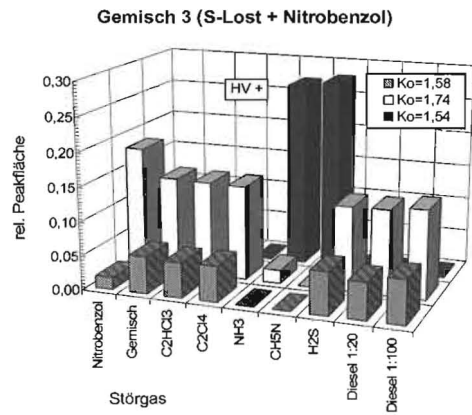
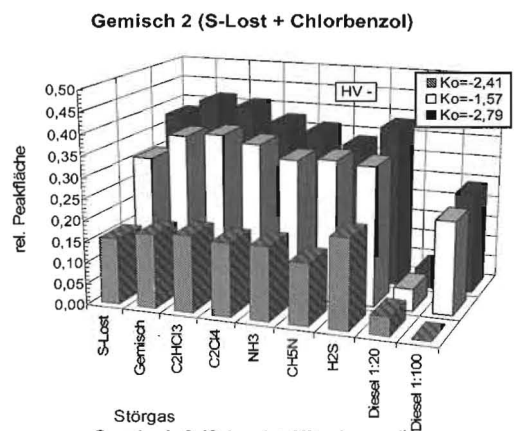
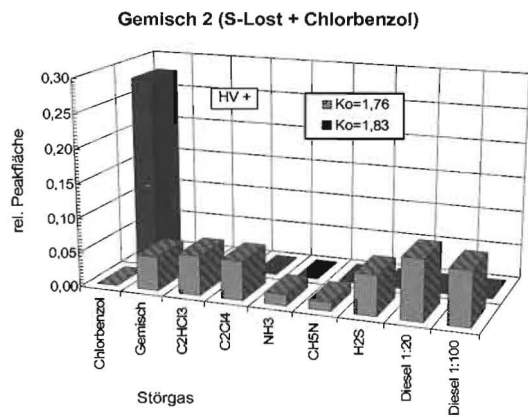
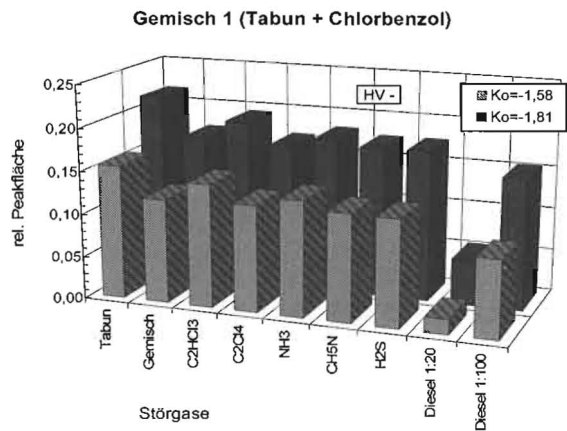
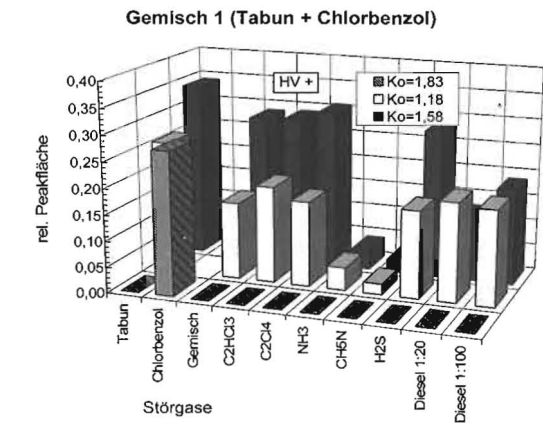


Abbildung 5 Einfluß der Störgase und der typischen Begleitstoffe auf den Nachweis von Tabun und S-Lost [31]

Die Kampfstoffe Tabun und S-Lost sind in allen untersuchten Gemischen selbst bei Einfluß der verschiedenen Störgase noch nachweisbar. Zu beachten ist allerdings der gravierende Intensitätsverlust der Meßsignale bei Zugabe von Dieselabgasen. Für eine Vor-Ort-Untersuchung muß insofern sichergestellt werden, daß Dieselabgase die eigentliche Untersuchung nicht beeinflussen können (d.h. die Entfernung z. B. zu einem Stromgenerator bzw. PKW ist so groß zu wählen, daß die austretenden Abgase mindestens 1:100 verdünnt werden).

Bei der Untersuchung der Gasphase über flüssig vorgemischten Einzelkomponenten wurde z. B. die Situation eines aufgefundenen Behältnisses, welches potentiell eine(n) Kampfstoff(mischung) bzw. taktische Gemische enthält, simuliert.

Die taktischen Gemische wurden bzgl. der Komponenten entsprechend den gasförmigen Gemischen zusammengestellt und in der folgenden Zusammensetzung untersucht:

Eintopf 1:	Tabun + Chlorbenzol	(80 : 20 Gew. %)
Eintopf 2:	S-Lost + Chlorbenzol	(80 : 20 Gew. %)
Eintopf 3:	S-Lost + Nitrobenzol	(80 : 20 Gew. %)
Eintopf 4:	S-Lost + 1,4-Oxathian + 1,4-Dithian	(80 : 10 : 10 Gew. %)
Eintopf 5:	Xylylbromid + Xylylenbromid	(50 : 50 Gew. %)

Die notwendigen Einwaagen und die Sättigungskonzentrationen sind für die zu untersuchenden Substanzen im Anhang zusammengefaßt (Tabelle 8.5).

Die einzelnen Substanzgemische wurden in je eine 9 ml Headspace-Glasflasche eingewogen. Sie wurden offen in einen 1 l Edelstahlbehälter gestellt und dieser gasdicht verschlossen. Nach 4 Stunden, die zur Gleichgewichtseinstellung ausreichen, wurden mit dem RAID-1 10 Spektren (je 5 HV + und HV -), mit einem Intervall von 6 s aufgenommen. Im unverschlossenen Behälter lag die r. F. (22°C) jeweils bei 35 - 40%.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 6 dargestellt.

Eintopf 1: Tabun (200 mg) und Chlorbenzol (50 mg) (Abbildung 6)

Mit der im RAID 1 etablierten Kampfstoffbibliothek wurde Tabun nur bei 25 °C erkannt. Bei 5 und 10 °C gab es keinen Alarm. Chlorbenzol wurde nicht detektiert. Im positiven Meßmodus bildeten sich zusätzlich zu den Produkt-Ionen des Tabun noch 2 neue Produkt-Ionen ($K_0 = 1,24; 2,42$). Der Alarm wurde vermutlich nicht ausgelöst, da das Intensitätsmuster der Produkt-Ionen des Tabun verschoben war bzw. ein Meßsignal (1,58) fehlte.

Ein Grund hierfür könnten die „verbrauchten“ Reaktantionen (RIP=2,12) sein.

Im negativen Meßmodus wurden neben 2 unbekanntem Produkt-Ionen ($K_0 = 2,31; 2,50$) zwei Produkt-Ionen des Tabun identifiziert. Ein Alarm auf Tabun konnte aber nicht ausgelöst werden, da sie in der Kampfstoffbibliothek nicht berücksichtigt sind.

Eintopf 2: S-Lost (200 mg) und Chlorbenzol (50 mg) (Abbildung 6)

In diesem Gemisch wird S-Lost in allen Fällen richtig erkannt und entsprechender Alarm ausgelöst. Die Konzentrationsangaben sind aufgrund der Überladung des Detektorsystems aber falsch. Die Reaktantionen sind bereits verbraucht, so daß ein Minderbefund für S-Lost zu erwarten ist (vgl. Seite 31). Chlorbenzol wurde richtig erkannt. Bei entsprechender Erweiterung der zugrunde liegenden Bibliothek könnte eine richtige Angabe erfolgen.

Eintopf 3: S-Lost (40 mg) und Nitrobenzol (10 mg) (Abbildung 6)

Auch in diesem Gemisch wird S-Lost in allen Fällen richtig erkannt und entsprechender Alarm ausgelöst. Die Konzentrationsangaben sind auch hier aufgrund der Überladung des Detektorsystems falsch (vgl. Eintopf 2). Nitrobenzol wurde richtig erkannt, was bei entsprechender Erweiterung der zugrunde liegenden Bibliothek richtig angezeigt werden könnte.

Eintopf 4: S-Lost (160 mg) und 1,4-Oxathian (20 mg) und 1,4-Dithian (20 mg) (Abbildung 6)

In diesem etwas komplizierteren Gemisch wird S-Lost mit einer Ausnahme richtig erkannt und entsprechender Alarm ausgelöst. Die Konzentrationsangaben sind aufgrund der Überladung des Detektorsystems falsch (vgl. Eintopf 2). Bei 25 °C wurde S-Lost nicht erkannt, obwohl das Meßsignal ($K_0 = 1,56$) eindeutig auf S-Lost hinweist. Die zugrundeliegende Kampfstoffbibliothek verwendet offensichtlich die weiteren Meßsignale ($K_0 = 2,74$ und $2,42$) zur Identifizierung des S-Lost. Diese Meßsignale

wurden aufgrund der Überladung des Systems und des damit verbundenen Verbrauchs der Reaktantionen bei 25°C nicht mehr angezeigt.

Auch die richtige Detektion von Dithian und Oxathian ist in diesem Konzentrationsbereich nicht gewährleistet, da im positiven Meßmodus eine Vielzahl von nicht gut aufgelösten Meßsignalen angezeigt wird.

Eintopf 5: Xylylbromid (25 mg) und Xylylenbromid (25 mg) (Abbildung 6)

Xylylbromid ($K_0 = 2,49$) wurde richtig erkannt, was bei entsprechender Erweiterung der zugrunde liegenden Bibliothek richtig angezeigt werden könnte. Ob auch das Xylylenbromid zum Meßsignal beiträgt, kann nicht unterschieden werden, da bei Xylylbromid und Xylylenbromid nur ein Ion (vermutlich Br^-) detektiert wird. Weitere Meßsignale, hervorgerufen durch Molekülionen, konnten im negativen Meßmodus nicht identifiziert werden.

Im positiven Meßmodus wurden einige Produkt-Ionen nachgewiesen. Auch in diesem Falle erfolgte eine Überladung des Detektorsystems, so daß eine Quantifizierung sicherlich falsche Ergebnisse liefert (vgl. Eintopf 2).

Zusammenfassend läßt sich aus der Untersuchung der „Eintopf-Gemische“ herleiten, daß das Ionenmobilitätsspektrometer in der so ausgeführten Form für den Nachweis der Kampf- und Reizstoffe in „hohen“ Konzentrationen und bei Anwesenheit von Begleitstoffen nur bedingt geeignet ist.

Die Kampfstoffe werden z.T. zwar richtig vom Gerät erfaßt (es wird Alarm ausgelöst), die Konzentrationsangaben sind aber aufgrund der Überladung des Gerätes nicht korrekt. Die begrenzte Anzahl der Reaktantionen reicht nicht zum Nachweis von Kampfstoffen in diesen Konzentrationen aus (vgl. oben).

Für den Fall, daß hohe Konzentrationen an Analyten zu erwarten sind, sollte auf andere Detektionsverfahren zurückgegriffen werden oder die zu analysierende Luft muß, um Überladungseffekte zu vermeiden, z.B. durch Vergrößerung des Abstandes zum Untersuchungsobjekt (gelagertes Faß oder ähnliches) verdünnt werden.

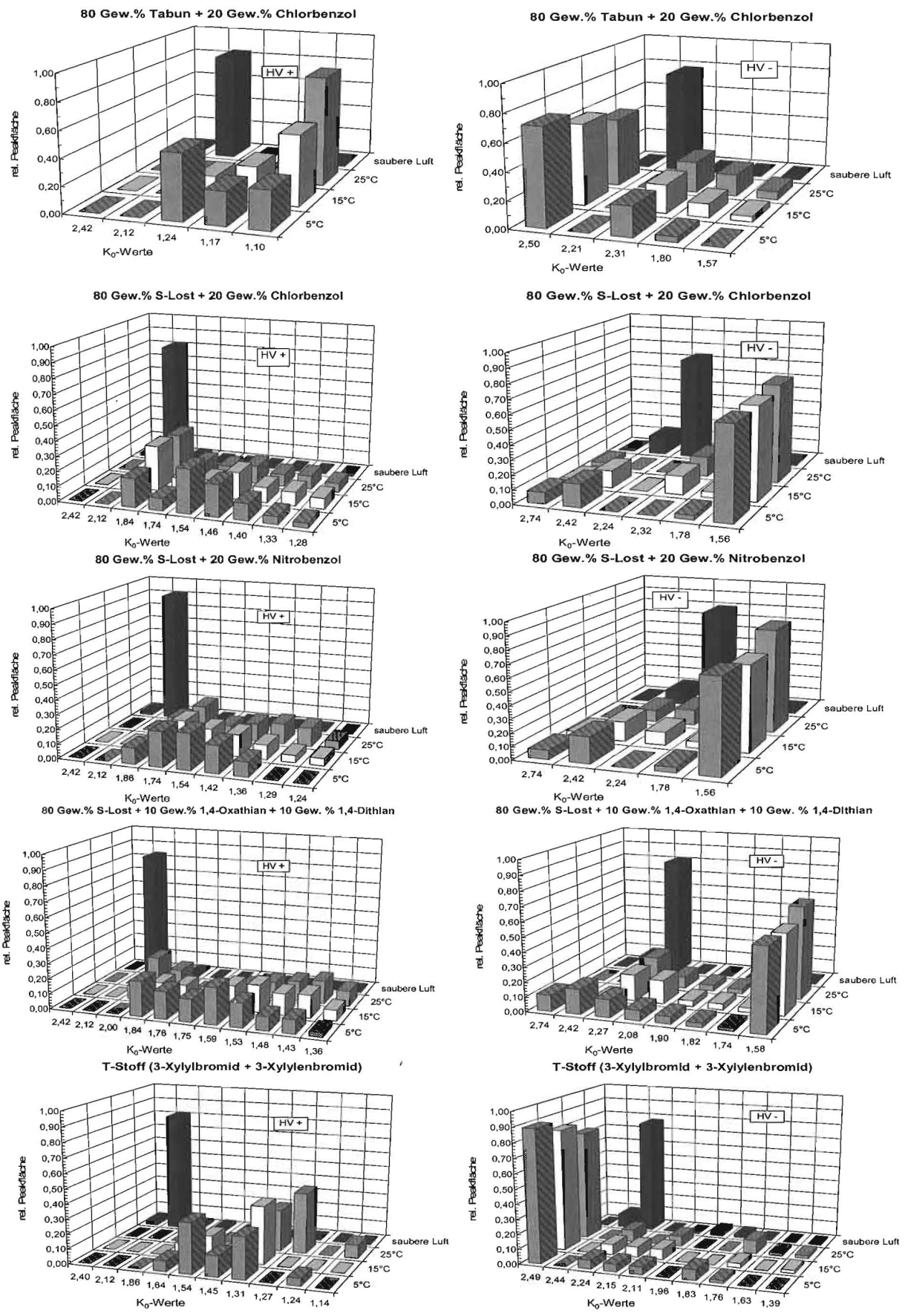


Abbildung 6 Nachweis der Kampf- und Reizstoffe in hohen Konzentrationen [31]

4.1.3 Vergleichende Laboruntersuchungen mit dem Gasspurenmonitor (GSM)

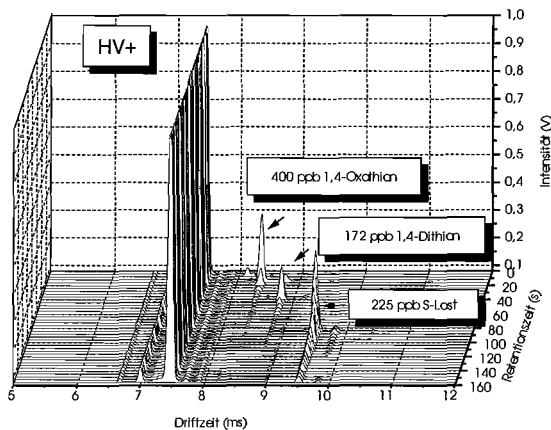
Im Vergleich zum RAID 1 verfügt der GSM über eine zusätzliche Kapillarsäule, die insbesondere bei Stoffgemischen eine Auftrennung der Einzelsubstanzen (ähnlich der Gaschromatographie) ermöglicht und somit zu einer optimalen Detektion der Kampfstoffe selbst bei Anwesenheit der verschiedenen Störgase beitragen sollte. Der GSM wurde vom IUCT bzgl. dieser Eigenschaften parallel zum RAID1 im Rahmen der Gasgemischuntersuchungen (Kapitel 4.1.2) überprüft. Das Gasgemisch 4 (S-Lost, Oxathian und Dithian) wurde dazu eingesetzt. Unter Zugabe von Trichlorethen und bei verschiedenen Gehalten der rel. Feuchte der Luft wurde das Gasgemisch auf der eingesetzten Multikapillare bei einer Säulentemperatur von 65°C und einem Trägergasstrom (Luft) von 45ml/min gut aufgetrennt. Die erhaltenen Retentionszeiten sind in der Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8 Retentionszeiten der Prüfsubstanzen auf Multikapillare [³¹]

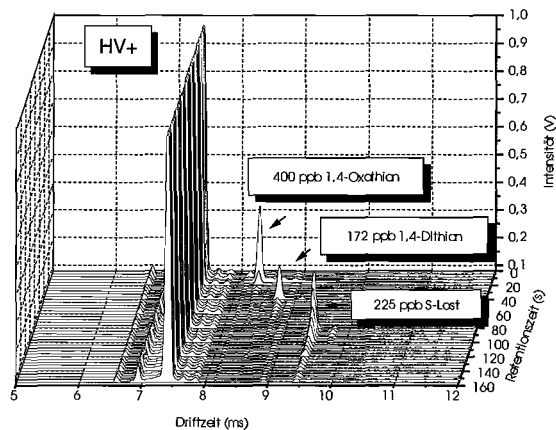
Substanz	Retentionszeit (s)
Trichlorethen	5
1,4-Oxathian	15
1,4-Dithian	40
S-Lost	80

Beispielhaft sind in der Abbildung 7 die Intensitäten der IMS-Signale der untersuchten Analyten des o.a. Gemisches gegen die Retentionszeit und die Driftzeit dargestellt.

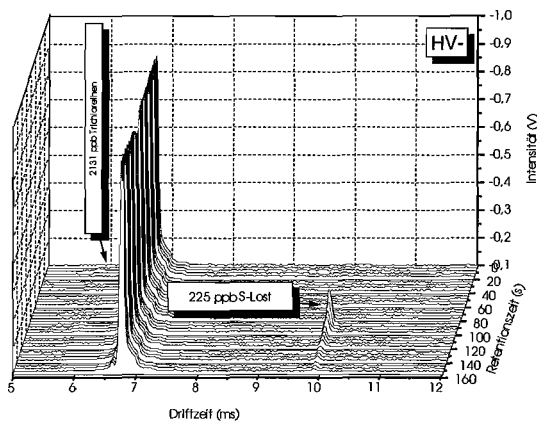
Im positiven Meßmodus traten keine Störungen der Meßsignale des Dithian und des Oxathian auf. Ursache hierfür ist die Abtrennung des Wassers auf der Chromatographiesäule, so daß die einzelnen Komponenten und das störende Wasser nicht gleichzeitig in die Reaktionskammer bzw. in den Driftraum gelangen können. Durch diese chromatographische Abtrennung des Wassers war es mit dem GSM auch bei 50 % r.F. möglich, S-Lost auch im positiven Meßmodus zu detektieren, was beim RAID I nur bei trockener Luft (0% r.F.) gelang.



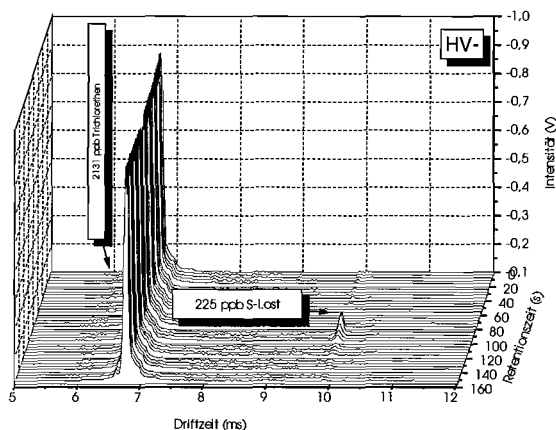
Gasgemisch 4 und Zugabe von Trichlorethen in trockener Luft



Gasgemisch 4 und Zugabe von Trichlorethen bei 50 % r.F.



Gasgemisch 4 und Zugabe von Trichlorethen in trockener Luft



Gasgemisch 4 und Zugabe von Trichlorethen bei 50 % r.F.

Abbildung 7 Messung des Gasgemisches 4 (vgl. Seite 36) unter Zugabe von Trichlorethen mit dem RAID 1 und dem GSM [31]

Im negativen Meßmodus traten beim Nachweis von S-Lost Störungen (Verschlechterung des Nachweisvermögens um etwa 20%) durch die relative Luftfeuchte auf, die nicht erklärt werden können, da hier ebenfalls eine chromatographische Abtrennung vom Wasser erfolgte. Eine Störung des Meßsignals des S-Losts durch Trichlorethen trat nicht auf. Der Nachweis des Trichlorethens war allerdings durch Wasser empfindlich gestört. Auf der in diesem Falle verwendeten unpolaren Kapillarsäule eluiert das Wasser bei den gewählten Bedingungen sofort und damit in unmittelbarer Nähe des Trichlorethens (Retentionszeit: 5 s).

Die bei diesen Untersuchungen ermittelten Nachweisgrenzen resultieren für die verschiedenen Komponenten nur aus Einzelmessungen und sind Schätzwerte. In der Tabelle 9 sind diese Daten im Vergleich zum RAID 1 zusammengestellt.

Tabelle 9 Nachweisgrenzen der einzelnen Substanzen im direkten Vergleich GSM und RAID 1 [³¹]

Substanzen	HV	Nachweisgrenze (ppb)			
		GSM (IUT)		RAID-1 (Bruker)	
		trockene Luft	50% r.F.	trockene Luft	50% r.F.
1,4 Oxathian	+	10	10	< 50	100
1,4 Dithian	+	5	5	< 50	200
S-Lost	+	5	5	< 5	> 250
Trichlorethen	-	<100	>2000	100	4000
S-Lost	-	5	5	<5	5

Für Oxathian, Dithian und S-Lost (positiver Meßmodus) werden mit dem GSM bei Vorliegen von feuchter Luft deutlich niedrigere Nachweisgrenzen erreicht, da keine Störung der Meßsignale durch Wasser auftritt. In trockener Luft sind die Nachweisgrenzen nahezu gleich. Im negativen Meßmodus sind die mit dem GSM und dem RAID I erzielten Nachweisgrenzen für S-Lost und Trichlorethen bei feuchter sowie bei trockener Luft gleich.

Auch der Einsatz verschiedener Störgase am GSM zeigt keinen negativen Einfluß auf die Detektion von Kampfstoffen.

Obwohl die beiden getesteten Ionenmobilitätsspektrometer über verschiedene Ionenquellen (vgl. Tabelle 3) verfügen, treten gleiche Produkt-Ionen auf. Auch ein Vergleich der relativen Driftzeiten der untersuchten Substanzen zeigt zwischen beiden Ionenmobilitätsspektrometern keine Unterschiede.

Mit dem vom I.U.T. speziell für diese Messungen zur Verfügung gestellten Ionenmobilitätsspektrometer (GSM) mit vorgeschalteter Multikapillare als Trennsäule wurden zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. Die Vortrennung der eventuell vorhandenen Luftinhaltsstoffe (Störgase) ist vorteilhaft. Sehr deutlich wird dies in den Messungen mit und ohne Luftfeuchte. Wichtig ist, daß die Komponenten zu unterschiedlichen Zeiten von der Kapillarsäule eluieren. Bei den untersuchten Schwefelverbindungen

war das der Fall, beim Trichlorethen wurde der negative Einfluß von Wasser nochmals deutlich, da beide Komponenten zusammen eluieren und gemeinsam in die Reaktionskammer gelangen. Durch die Vortrennung könnten Substanzen, wie 2-, 3- und 4-Nitrotoluole, bei nahezu gleichen K_0 -Werten noch unterschieden werden. Die ausgewählten Störgase, die teilweise den Nachweis beim RAID I behindern, zeigen beim GSM keinen nachteiligen Einfluß auf die Empfindlichkeit für die getesteten Substanzen. Schwefelwasserstoff, Tetrachlorethen und das Dieselabgas wurden auf der Chromatographie-Säule nicht zurückgehalten. Ammoniak und Methylamin hingegen werden auf der Trennsäule zurückgehalten, wodurch im Laufe der Zeit vermutlich das Trennverhalten der Säule nachteilig verändert wird.

Ansatzpunkte für die weitere Entwicklung (IUCT. [31])

Die Arsenverbindungen (z. B. Lewisit ist Gift für die Kapillare) sowie vermutlich auch Blausäure, Phosgen, Chlorcyan und 3-Xylylenbromid (was zu prüfen wäre) werden ebenfalls auf dieser Chromatographie-Säule zurückgehalten und können daher nicht detektiert werden. Für alle weiteren Testsubstanzen sollte die Chromatographie mit akzeptablen Retentionszeiten funktionieren.

Daher ist zu empfehlen bei künftigen Entwicklungen die Möglichkeit vorzusehen, die zu untersuchenden Substanzen abwechselnd mit und ohne Vortrennung in die Reaktionskammer zu dosieren. Zudem sollte ein einfacher, schneller Säulenwechsel möglich sein.

Ein Nachteil für die Mobilität könnte der erhöhte Energieverbrauch durch die Beheizung der Säule und der Probenschleife sowie die sicherlich größeren Abmessungen als beim RAID-1 sein. Eine gute Datenerfassung (Chromatographiesoftware) ist zwingend erforderlich, die technische Realisierung sollte kein Problem sein.

Bei der weiteren Geräteoptimierung müssen einige Automatisierungsschritte realisiert werden. Dazu gehören ein automatisches Probenahmeventil (Probenschleife füllen und dosieren) und die automatische Umschaltung der Hochspannung (HV+, HV-) (beim RAID I bereits realisiert).

4.2 Vor-Ort-Untersuchungen

Die Vor-Ort-Tauglichkeit eines IMS ist ein wesentlicher Aspekt für die Gesamtbewertung eines solchen Gerätes im Hinblick auf seinen Einsatz zum Arbeits- und Per -

sonenschutz (auf Altlasten). Daher wurde das IMS (RAID 1) neben umfangreichen Laboruntersuchungen auf verschiedenen Altlasten zum Aufspüren von toxikologisch relevanten Substanzen, vornehmlich chemischen Kampfstoffen, getestet.

Das IUCT testete das IMS (RAID 1) auf zwei Rüstungsalblasten [31], IUTA setzte das RAID 1 zum Nachweis von BTXE (Benzol, Toluol, Xylolen, Ethylbenzol), Ammoniak und Blausäure auf einer Deponie und zwei Altlasten ein. Zur Überprüfung der Ergebnisse, die mit dem RAID 1 Vor-Ort erzielt wurden, adsorbierte das IUCT Institut die Luftschadstoffe auf Sorptionsröhrchen und untersuchte diese anschließend im Labor. IUTA nutzte den parallelen Nachweis der Substanzen über Dräger-Röhrchen (Farbreaktionen).

4.2.1 Probenahmen des IUCT auf Rüstungsalblasten

Standort 1 (wolkig, Nieselregen, 11°C, > 70% rel. Luftfeuchtigkeit)

Beprobt wurde in einem Kampfstoffbunkerbereich die Luft über mehreren Brunnen (I, 14 und 15). Parallel zu den IMS-Messungen wurden 10 Proben auf Sorptionsröhrchen (Tenax-TA, Aktivkohle; Probenahmenvolumen 4 bis 12 l) genommen und anschließend im Labor mit Hilfe der Gaschromatographie/Massenspektrometrie analysiert.

In der Tabelle 10 sind alle mit Hilfe des GC/MS identifizierten Substanzen aus den Sorptionsröhrchen aufgelistet. Die Konzentrationsangaben sind Schätzwerte aus den erhaltenen Peakflächen.

Tabelle 10 Ergebnisse der Beprobung Standort 1
(GC/MS; Thermodesorption von Tenax) [³¹]

Substanz	MAK-Wert (ppb)	Brunnen I *		Brunnen 14		Brunnen 15	
		µg/m ³	ppb	µg/m ³	ppb	µg/m ³	ppb
Aceton	500000	4,0	1,5	<1	<0,2	<1	<0,2
Benzol	2500 (TRK)	11	3,1	1,2	0,3	5,8	1,7
Trichlor- ethen	50000	5,9	1,0	2,0	0,3	1,2	0,2
Toluol	50000	202,8	49,3	65,3	15,9	114,0	27,7
n-Octan	500000	4	0,8	<1	<0,2	0,6	0,1
Tetrachlor- ethen	50000	<1	<0,2	5,8	0,8	7,2	1,0
Ethylbenzol	100000	66,8	14,1	31,5	6,6	54,4	11,5
p (m) -Xylol	100000	192	40,5	71,3	15,0	116,0	24,5
o-Xylol	100000	97,2	20,5	30,9	6,5	52,0	11,0
n-Nonan		5,4	1,0	1,9	0,3	3,1	0,5
Propyl- benzol		13,1	2,4	4,3	0,8	7,3	1,4
Phenol	5000	12,4	2,9	2,8	0,7	6,2	1,5
1,4-Thioxan		<1	<0,2	<1	<0,2	<1	<0,2
1,4-Dithian		2,2	0,3	1,9	0,4	2,0	0,4

* Die Meßwerte für den Brunnen I sind Mittelwerte aus mehreren Messungen.

Des weiteren konnten noch Tetrahydrofuran, diverse alkylsubstituierte Benzole und Bicyclohydro-pentadien im Konzentrationsbereich 1-10 ppb hauptsächlich in den Brunnen I und 15 identifiziert werden.

Die Ionenmobilitätsspektren, die parallel zu den Brunnenluftuntersuchungen aufgenommen wurden, zeigen zwar eine Vielzahl von Peaks (vgl. Abbildung 8), aber keine der zuvor im Labor getesteten Substanzen (Tabelle 4) konnte eindeutig detektiert werden. Ein Vergleich der IMS-Spektren untereinander (hier nur im positiven Modus) zeigt deutlich, daß die Luft im Brunnen I am stärksten kontaminiert ist. Thioxan und Dithian konnten, obwohl in der Brunnenluft enthalten und zuvor im Labor getestet, nicht mit dem Ionenmobilitätsspektrometer nachgewiesen werden. Die Konzentrationen lagen deutlich unter den Nachweisgrenzen von 200 bzw. 500 ppb. Exemplarisch sind in der Abbildung 8 die IMS-Spektren der verschiedenen Brunnen und der Umgebungsluft dargestellt. Die angezeigten Peaks konnten nicht zugeordnet werden.

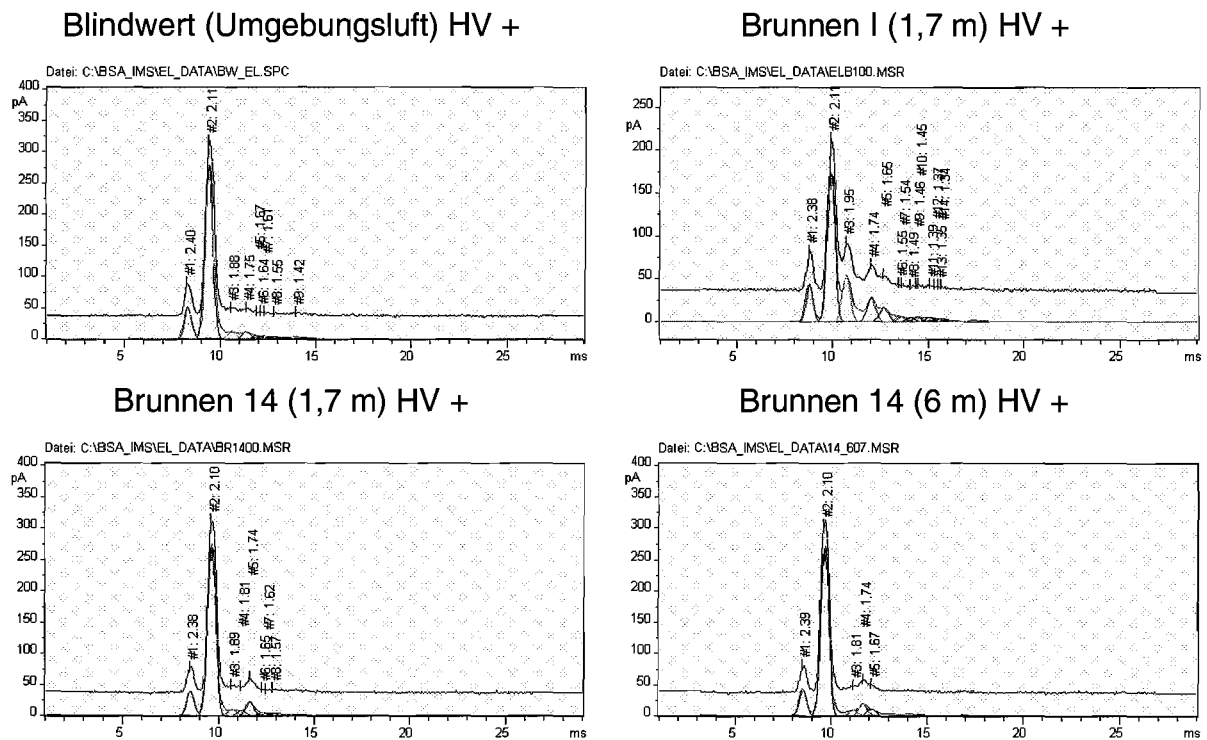


Abbildung 8 IMS-Spektren der Brunnenproben Standort 1 im positiven Modus [31]

Standort 2 (stürmisch, heftiger Regen, 6°C, ca. 100% rel. Luftfeuchtigkeit)

Hier wurde die Umgebungsluft im Bereich von Schlammablagerungen untersucht, wobei Nitroaromaten (Sprengstoffe) detektiert werden sollten. Zusätzlich wurden Schlammproben und Bohrkerne genommen, um Vergleichsuntersuchungen im Labor durchführen zu können. Die Luftuntersuchungen mit dem IMS erfolgten über den Schlammproben im Eimer, in den Bohrlöchern und bei der Aufarbeitung der Bohrkerne.

Die erhaltenen IMS-Spektren sind wenig aussagekräftig. Die Produkt-Ionen mit den K_0 -Werten von 1,77 und 1,35 im positiven Modus könnten von Nitrobenzol ($K_0= 1,74; 1,34$) stammen. Die erwarteten Mononitrotoluole konnten nicht nachgewiesen werden. Der vorhergesagte Bittelmandelgeruch wurde nicht wahrgenommen, so daß von einer Konzentration $< 0,26 \text{ mg/m}^3$ entsprechend etwa 40 ppb (Geruchsschwelle) in der Umgebungsluft ausgegangen werden muß. Aufgrund der widrigen Witterungs-umstände ist auf weitere Untersuchungen Vor-Ort verzichtet worden. Die Schlamm-

proben wurden konserviert (4°C, Kühlschrank) und anschließend im Labor mit dem IMS bzw. GC/MS untersucht.

Vor den IMS-Untersuchungen sind die Proben über Nacht auf Raumtemperatur gebracht und anschließend die Luft über dem Probenmaterial zum Detektor gesaugt (etwa 450 ml/min) worden. Es wurden 5 Spektren mit einem Intervall von 6 s im positiven wie auch im negativen Hochspannungsmodus aufgenommen. Die Lufttemperaturen lagen bei 19°C, die Luftfeuchtigkeit schwankte zwischen 60 und 80 % r. F. . Parallel wurde die Gasphase über Tenax-TA Röhrchen gesaugt, um deren Inhaltsstoffe zu sorbieren und anschließend zusätzlich per ATD/GC/MSD untersuchen zu können. Im Labor liefert das IMS eindeutige Hinweise auf Nitrobenzol ($K_0 = 1,74$) und Nitrotoluole ($K_0 = 1,66$). Eine Differenzierung der Nitrotoluole ist nicht möglich. Eine Zuordnung der weiteren Signale gelingt nicht.

Ein Vergleich zwischen den mit beiden beschriebenen Verfahren bestimmten Gehalten an Nitrobenzol und der Summe an Nitrotoluolen (dominierend ist 2-NT) ist in Abbildung 9 dargestellt. Die mit dem Ionenmobilitätsspektrometer ermittelten Gehalte an Nitrobenzol und der Summe an Nitrotoluolen stimmen im wesentlichen mit den Ergebnissen der ATD/GC/MS-Analysen überein. Bei den extrem stark belasteten Proben der Stelle 1 (z. B. 10-30 cm Tiefe) ergeben sich infolge der Überlastung des IMS zwangsläufig Minderbefunde. Die Überlastung resultiert in diesem Falle durch den vollständigen „Verbrauch“ der Reaktantionen ($K_0 = 2,12$) durch die Analyten (vgl. auch Seite 31).

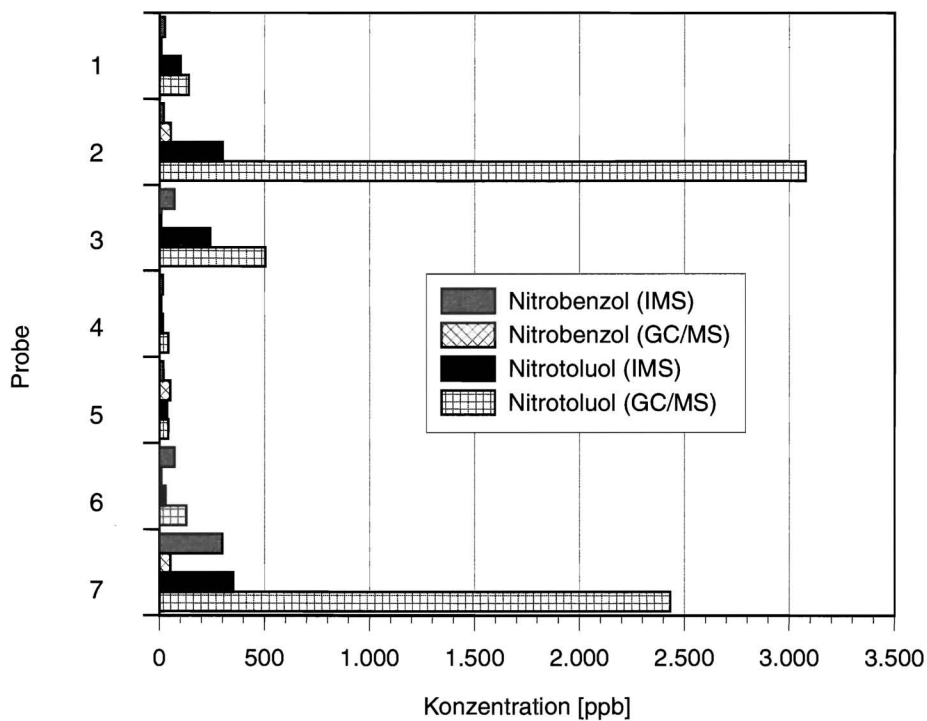


Abbildung 9 Gehalte an Nitrobenzol und Nitrotoluol in der Luft über dem konservierten Schlamm, Standort 2; Vergleich IMS und ATD/GC/MS [31]

4.2.2 Probenahmen des IUTA auf Deponien und Altlasten

Standort 3 (bewölkt, teilweise Schauer, 12°C, rel. Luftfeuchtigkeit > 70 %)

Die Gefährdungsabschätzung für den Standort 3 ergab erhebliche BTXE-Kontaminationen des Bodens und Grundwassers.

In einer Routineüberprüfung sollen Grundwasser- und Bodenproben entnommen und die Bodenluft mit Hilfe des IMS RAID 1 untersucht werden.

Es wurden 8 Messungen mit dem IMS durchgeführt. Dabei wurde die Bodenluft nach zuvor durchgeführten Rammkernsondierungen bzw. über der Grundwasserprobenahmestelle abgesaugt. Die Abbildung 10 zeigt beispielhaft eines der erhaltenen IMS-Spektren.

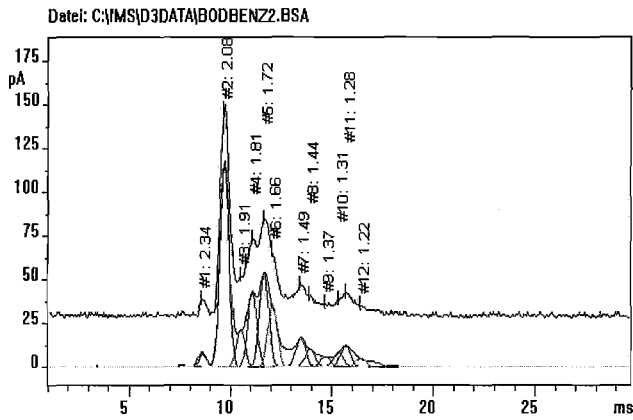


Abbildung 10 IMS-Spektrum der Bodenluft im positiven Modus (Standort 3)

Die Mobilitätskonstanten schwanken im Bereich von 1,22 bis 1,91, so daß eine eindeutige Zuordnung der Peaks zu BTXE-Kontaminationen in der Bodenluft nicht möglich ist. Generell liegen die Mobilitätskonstanten der BTXE auch sehr eng beieinander, so daß eine Identifikation einzelner Komponenten in einem Gemisch nicht möglich ist. Es kann lediglich vermutet werden, daß die hier vorliegende Bodenluft mit BTXE kontaminiert sein könnte.

Im Labor wurde außerdem eine bei der Bohrtiefe von 5 m entnommene Bodenprobe mittels Headspace-GC-FID auf den BTXE-Gehalt untersucht. Die Tabelle 11 enthält die dazugehörigen Werte.

Tabelle 11 BTXE-Gehalte der Bodenprobe (Standort 3)

Probe	Benzol mg/kg	Toluol mg/kg	Ethylbenzol mg/kg	Chlorbenzol mg/kg	m-,p-Xylol mg/kg	o-Xylol mg/kg
M981029/03	<0,01	0,048	<0,01	<0,01	0,022	0,039

Die für die Meßstelle vorausgesagten extrem hohen Benzolbelastungen konnten auch bei dieser Meßmethode nicht nachgewiesen werden.

Bei Vorliegen von BTXE-Gemischen in der zu untersuchenden Luft ist das IMS (speziell das RAID 1) nicht das geeignete Meßinstrument, wie das hier aufgeführte Beispiel zeigt, um anhand der auftretenden Signale Aussagen über die Art und Höhe der Kontamination treffen zu können.

Standort 4 (sonnig, trocken)

Im Bereich einer Deponie wurde die Luft über einer Sickerwasserprobenahmestelle beprobt. Trotz des sonnigen und trockenen Wetters ergab sich dadurch eine relativ hohe Luftfeuchtigkeit im Probenahmebereich.

Auf der Deponie werden verschiedene Industrieschlämme gelagert. Frühere Untersuchungen des Sickerwassers ergaben sehr hohe Ammonium- bzw. Cyanidbelastungen. Am Tag der Probenahme war an der Meßstelle ein unangenehmer Geruch wahrnehmbar. Eine Prüfung mit Dräger-Farbröhrchen zeigte einen negativen Befund für Blausäure, einen positiven Befund für Ammoniak (2-5 ppm direkt an der Meßstelle). Die Dräger-Röhrchen für Ammoniak liegen bei diesen Werten schon am Nachweisvermögen. Auch im IMS-Spektrum konnte mit einer Mobilitätskonstante von 2,32-2,34 eindeutig Ammoniak detektiert werden. Die Abbildung 11 zeigt das IMS-Spektrum im positiven Meßmodus direkt an der Meßstelle.

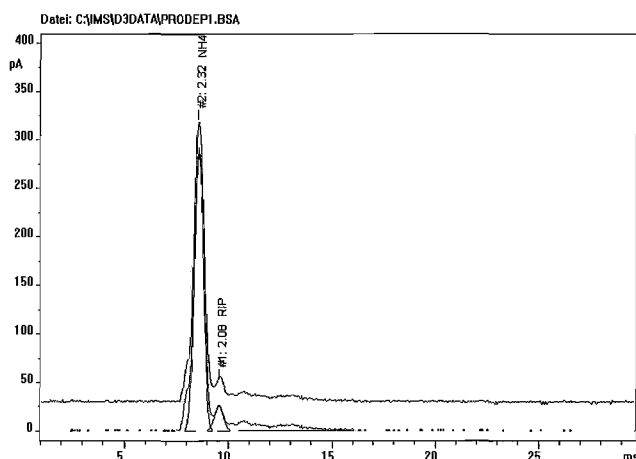


Abbildung 11 IMS-Spektrum am Standort 4 im positiven Modus

Auffällig ist, daß der RIP (Reaktions-Ion positiver Meßmodus) im Verhältnis zum Ammoniakpeak sehr klein ist, d. h., daß das IMS stark überladen ist.

Da Ammoniak laut Herstellerangaben von Bruker Saxonia in allen Spektrenbibliotheken hinterlegt ist, wurde außerdem eine Messung nur mit dem IMS, d.h. ohne Steuerung und Auswertung über das Laptop durchgeführt. Dieser Versuch sollte zeigen, ob das IMS einen optischen oder akustischen Alarm beim Aufspüren von Ammoniak auslöst. Dieser Versuch war negativ, ein Alarm wird nicht ausgelöst.

Eine separate Datei mit einer Bibliothek für Ammoniak incl. Alarmstufen kann beim Hersteller käuflich erworben werden.

Problematisch war allerdings die wiederholt fehlerhafte (falsch-positive) Anzeige von VX-Kampfstoff bzw. der Prüfsubstanz (SI – Ethylacetat) am IMS, die den ungeübten Anwender stark irritieren und ggf. auch Fehlaussagen herbeiführen kann. Das IMS war bei dieser Meßaufgabe aufgrund der extrem hohen Ammoniakkonzentration selbst in der Umgebungsluft stark überfordert (vgl. Abbildung 11). Nach diesem Einsatz mußten alle Filter gewechselt und das Gerät ca. 2 Wochen gespült und ausgeheizt werden, um es für einen weiteren Anwendungsfall vorzubereiten. Dies bedeutet, daß bei einem weiteren direkten Einsatz des Gerätes falsch positive Signale bzgl. einer Ammoniakbelastung auftreten könnten (sog. Memory-Effekt).

Standort 5 (10°C, bewölkt)

Auf dem Standort 5 werden Gichtgasschlämme gelagert. Diese Schlämme sind relativ hoch mit Cyaniden belastet. Des weiteren konnte Cyanid auch im Grundwasser im Bereich der Altablagerung sowie in der Umgebung nachgewiesen werden.

Bei diesem Vor-Ort-Termin wurde die Bodenluft nach Rammkernsondierungen in den Gichtgasschlammbecken A und F untersucht. Es sollte der HCN-Gehalt der Bodenluft ermittelt werden. Es wurden 4 Messungen mit dem IMS durchgeführt, wobei weder HCN noch andere Substanzen detektiert werden konnten. Auch die parallele Untersuchung der Bodenluft mit Drägerröhrchen zeigte bzgl. einer HCN-Kontamination kein positives Ergebnis. Bei den Rammkernsondierungen wurde deutlich, daß in den Gichtgasschlämmen auch verstärkt kalkähnliche Ablagerungen zu finden waren. Dadurch bedingt ist im Boden ein alkalisches Milieu zu finden. Cyanide werden unter diesen Bedingungen nicht freigesetzt, so daß die Ergebnisse der Messungen plausibel sind.

5 Zusammenfassung

Die Ionenmobilitätsspektrometrie ist eine noch relativ junge analytische Methode, die im Bereich der schnellen Detektion von Kampfstoffen bereits fest etabliert ist. Für diesen Anwendungsfall sind die IMS-Geräte speziell vom Hersteller eingerichtet, wobei von der Detektion der Einzelsubstanzen ohne Störeinflüsse ausgegangen wird. Wenn nur Einzelsubstanzen in einer störungsfreien Atmosphäre erfaßt werden müssen, arbeitet das IMS in kürzester Zeit mit einem hervorragenden Nachweisvermögen (ppb-Bereich). Im Vergleich mit anderen Vor-Ort-Meßgeräten, wie FID oder PID, zeichnet sich das IMS dann durch dieses hohe Nachweisvermögen und kurze Analysenzeiten für eine Vielzahl von Stoffsystemen aus.

Neben der Detektion von Explosiv- und Kampfstoffen auf Rüstungsaltslasten oder bei militärischen Aufgaben ist auch die Erfassung von verschiedenen leichtflüchtigen Substanzen im Bereich der Arbeitsplatzüberwachung möglich. Voraussetzung ist die genaue Kenntnis der zu erwartenden Komponenten und deren Konzentrationsbereich in der zu überwachenden Luft. Das IMS kann dann vor seinem Einsatz mit den entsprechenden Substanzen kalibriert und programmiert werden, so daß es beim Erreichen bestimmter toxikologisch relevanter Konzentrationen optischen oder akustischen Alarm auslöst.

Um die Praxistauglichkeit des Verfahrens bei der Bearbeitung (Erkundung und Sanierung) von Rüstungsaltslasten abzuschätzen, hat das Land Nordrhein-Westfalen ein zweistufiges Untersuchungsprogramm durchführen lassen. Dabei stand neben der Detektion von Einzelsubstanzen die Bestimmung von Stoffgemischen sowie von Störeinflüssen, wie sie für Altslasten typisch sein können, im Vordergrund.

In einer ersten Phase hat dazu das IUCT Schmallenberg 1997 umfangreiche Laboruntersuchungen sowie erste Vor-Ort-Tests durchgeführt. Diese Ergebnisse sind in einem unveröffentlichten Bericht dargestellt [31].

IUTA hat in einer zweiten Phase zusätzliche Informationen gesammelt und aufbereitet, weitere Labor- und Praxistests durchgeführt und die Gesamtergebnisse in Form des vorliegenden Leitfadens zusammengefaßt.

Im Labor wurde als erstes die Nachweisempfindlichkeit für verschiedene Einzelsubstanzen ermittelt (vgl. Tabelle 6).

Die Ergebnisse belegen, daß sowohl für Kampf- als auch für einzelne Sprengstoffe die mit dem IMS erreichbaren Detektionsgrenzen (NWG) unter oder im Bereich der MAK-Werte liegen. Die Wirk- bzw. Reizschwellen der untersuchten Stoffe werden in jedem Fall deutlich unterschritten.

Deutlich wird bei den durchgeführten Versuchen der Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Ergebnisse. Die experimentellen Daten belegen, daß mit **zunehmender Luftfeuchtigkeit das Nachweisvermögen für die meisten Substanzen abnimmt.**

Zu beachten ist aber auf der anderen Seite auch, daß bei Luftfeuchten <10% rel. Luftfeuchte der Vorrat der Reaktantionen im Reaktionsraum begrenzt ist, so daß die Reaktantionen sehr schnell nahezu vollständig verbraucht werden und bei **hohen Schadstoffkonzentrationen Minderbefunde** auftreten können.

Wichtig für den potentiellen Anwender ist auch der Hinweis, daß die **Meßsignale ebenfalls von der Betriebstemperatur des IMS abhängig sind.** Nach ca. 1 Stunde liegt die **Driftraumtemperatur bei 40-45 °C** und damit im **Bereich der optimalen Meßempfindlichkeit des Gerätes.**

Die Laboruntersuchungen der **Gemische** liefern verschiedene Ergebnisse. Die Versuchsreihen mit den Gemischen der gasförmigen Einzelsubstanzen zeigen für die Kampfstoffe S-Lost und Tabun in den verschiedenen Gemischen ein fast konstantes gutes Nachweisvermögen. Bei diesen Versuchen wurde das Auftreten leichtflüchtiger Substanzgemische in geringen Konzentrationen auf einer Altlast simuliert. Problematisch ist allerdings immer der Störeinfluß von Dieselabgasen. Ab einer Zudosierung von 1:20 treten erhebliche Intensitätsverluste der registrierten Meßsignale auf.

Der Meßaufbau Vor-Ort ist so zu gestalten, daß Dieselabgase (Auto, Stromgenerator, etc.) die Messung nicht beeinflussen können.

Problematisch sind Untersuchungen mit dem IMS, wenn Substanzgemische in äußerst hohen Konzentrationen untersucht werden sollen.

Die Laborversuche, die das Auffinden eines Fasses mit einem Substanzgemisch simulieren, stehen beispielhaft für solche Untersuchungen. Die Konzentrationen der vorgelegten Substanzen lagen im oberen ppm-Bereich. Während S-Lost in fast allen Fällen vom IMS noch erfaßt wird, ist der Nachweis von Tabun negativ. Die Konzentrationsangaben sind in allen Fällen aufgrund der **Überladung des Gerätes** nicht korrekt. **Um hier zu akzeptablen Ergebnissen zu kommen, sind entweder andere**

Detektionsverfahren anzuwenden oder die zu untersuchende Luft ist zu verdünnen. Dies kann durch eine Bypass-Führung der zu untersuchenden Luft zu unbelasteter Luft oder durch die Erhöhung des Abstandes zum Untersuchungsobjekt erreicht werden.

Der Einsatz des IMS bei den im Kapitel 4.2 beschriebenen **Vor-Ort-Untersuchungen verlief nur bedingt zur Zufriedenheit des Anwenders.**

Obwohl für jeden Probenahmestandort vielfältige Informationen über die vermutete Kontamination vorlagen, war eine genaue Zusammensetzung der zu untersuchenden Luft nicht bekannt. Die Untersuchungen wurden daher mit dem Gerät der Laboruntersuchungen, d. h. mit einem für Kampf- und Sprengstoffe incl. Begleit- und Störkomponenten getesteten Gerät, durchgeführt.

Am Standort 1 konnten keine chemischen Kampfstoffe nachgewiesen werden, obwohl dies bei dem gewählten Standort zu erwarten war. Die am IMS registrierten Signale konnten auch keinen weiteren Substanzen zugeordnet werden.

Der Einsatz am Standort 2 in einem Bereich von Schlammablagerungen, die entsprechend der nachfolgenden Laboruntersuchungen mit Nitroaromaten belastet waren, verlief Vor-Ort vor allem wegen der schlechten Witterungsverhältnisse (ca. 100% Luftfeuchtigkeit) negativ.

Die Einsätze des IMS auf den Standorten 3 und 4 sollten generelle Aufschlüsse über die Einsatzmöglichkeiten eines IMS beim Nachweis von umweltrelevanten Komponenten geben. Eine Kampfstoffkontamination war in beiden Fällen nicht zu erwarten.

Der Nachweis der BTXE (Standort 3) ist generell problematisch, da viele Substanzklassen polarisierbarer sind als Aromaten und daher nachweisempfindlicher am IMS erfaßt werden können. **Für BTXE eignet sich nach Literaturangaben ein IMS mit UV-Ionisation weit besser als das RAID 1, das über einen ⁶³Ni-Strahler verfügt.**

Die Ammoniakbelastung der Umgebungsluft auf dem Standort 4 war so hoch (ppm-Bereich), daß das IMS den Nachweis verschiedener Substanzen vortäuschte (z.B. den Nervenkampfstoff VX oder die Prüfsubstanz Ethylacetat - SI). Ammoniak wurde korrekt identifiziert. Bei diesem Einsatz sind adäquate Folgerungen wie bei den Laboruntersuchungen mit den flüssig vorgemischten Einzelsubstanzen zu ziehen. Auch hier hätte die zu untersuchende Luft verdünnt dem Gerät zugeführt werden müssen.

Schlußfolgerungen

Um ein IMS erfolgversprechend bei der Untersuchung von (Rüstungs-) Altlasten einsetzen zu können, müssen Art und Konzentration der zu untersuchenden Substanzen im Vorfeld zumindest näherungsweise bekannt sein. Dies kann auch aufwendige Laboruntersuchungen im Vorfeld erfordern.

Es ist zu prüfen, ob sich die zu untersuchenden Stoffe gegenseitig stören und beeinflussen können. Problematisch sind Einflüsse wie Dieselabgase und extrem hohe Luftfeuchtigkeit. Generell ist das IMS vor seinem Einsatz auf die zu untersuchenden Substanzen zu kalibrieren. Störeinflüsse sind zu vermeiden.

So eingesetzt, kann das IMS als schnelles und empfindliches Meß- und Nachweisgerät genutzt werden.

Ein Feldgerät, wie das hier getestete RAID 1, kann unter bestimmten Bedingungen für die Überwachung bekannter Substanzgemische eingesetzt werden, ist aber nicht für die vollständige Identifizierung unbekannter Gemische geeignet.

Das IMS hat sich inzwischen auch als Analysengerät, hier speziell als Detektor, bewährt. In Verbindung mit einer chromatographischen Vortrennung, der SPME oder auch der DifferentialThermoAnalyse, ergeben sich vielfältige Anwendungsbereiche, wobei neben der Charakterisierung von Substanzgemischen Überwachungsvorgänge im Vordergrund stehen.

Generell muß der Anwender des IMS zumindest über chemische Grundkenntnisse, besser über eine chemische Ausbildung, verfügen. Die Interpretation der Spektren wird erst durch die Kenntnisse der chemischen Zusammenhänge zwischen den einzelnen Substanzen, entstehenden Abbau- oder auch Reaktionsprodukten und verschiedenen Einflußfaktoren ermöglicht.

6 Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

	Seite
Abbildung 1	Meßröhre eines Ionenmobilitätsspektrometers..... 12
Abbildung 2	Intensität von Reaktant- und Produkt-Ionen für eine Ladungs- übertragungsreaktion in Abhängigkeit von der Konzentration der Probe 14
Abbildung 3	GC/MS-Kopplungstechniken: seitlich (a) und axial (b)20
Abbildung 4	Abhängigkeit der Intensität der Meßsignale des 2-Nitrotoluols von der relativen Luftfeuchtigkeit36
Abbildung 5	Einfluß der Störgase und typischen Begleitstoffe auf den Nachweis von Tabun und S-Lost.....42
Abbildung 6	Nachweis der Kampf- und Reizstoffe in hohen Konzentrationen46
Abbildung 7	Messung des Gasgemisches 4 unter Zugabe von Trichlorethen48
Abbildung 8	IMS-Spektren der Brunnenprobe, Standort 1, im positiven Modus53
Abbildung 9	Gehalte an Nitrobenzol und Nitrotoluol in der Luft über dem konservierten Schlamm, Standort 2, Vergleich IMS und ATD/GC/MS.....55
Abbildung 10	IMS-Spektrum der Bodenluft im positiven Modus Standort 356
Abbildung 11	IMS-Spektrum der Luft über dem Abwasserschacht der Standort 4 im positiven Modus.....57

Tabelle 1	Detektion ausgewählter Substanzen mittels IMS (Herstellerangaben)	25
Tabelle 2	Hochspannungseinstellungen bei der Detektion von Kampfstoffen .	27
Tabelle 3	Gerätespezifikationen im Vergleich (Herstellerangaben)	32
Tabelle 4	Untersuchte Einzelsubstanzen und Störkomponenten	34
Tabelle 5	Ergebnisse der Einzelstoffbestimmungen	35
Tabelle 6	Nachweisgrenzen der Prüfsubstanzen mit dem RAID 1 im Vergleich zu MAK-Werten oder NOEL, Wirk-, Reiz- und Geruchsschwellen	38
Tabelle 7	Zusammensetzung der untersuchten Gemische	39
Tabelle 8	Retentionszeiten der Prüfsubstanzen auf der Multikapillare SE 30	47
Tabelle 9	Nachweisgrenzen der einzelnen Substanzen im direkten Vergleich GSM und RAID 1	49
Tabelle 10	Ergebnisse der Beprobung, Standort 1 (GC/MS, Thermodesorption von Tenax).....	52
Tabelle 11	BTXE-Gehalt der Bodenprobe	56

7 Literatur

- ¹ M. Geissler, A. Weimar, B. Nickel, A. Paul, LaborPraxis, März 1995, 58-63
- ² D. Martinez, G. Rippen (Hrsg.), Handbuch Umweltchemikalien: Stoffdaten - Prüfverfahren - Vorschriften, Kap. II-2,6 Rüstungsaltslasten, ecomed, 1995
- ³ J. Stach, Ionenmobilitätsspektrometrie - Grundlagen und Applikationen, Vorabdruck, Leipzig
- ⁴ F. W. Karasek, Plasma Chromatography, 1973 McGraw-Hill Yearbook of Science and Technology, McGraw Hill Book Company, NY 1973
- ⁵ J. E. Roehl, Appl. Spec. Rev., 1991, 26 (1&2), 5
- ⁶ A. Krippendorf, J. Adler, Analytik rüstungsspezifischer Sprengstoff-Verbindungen mittels Ionenbeweglichkeitsspektrometrie, Tagungsband der Fachtagung „Sanierung kontaminierter Böden“ vom 05.-07.10. 1998 in Munster, S.3
- ⁷ A. Brittain et al. (1995) 5th Int. Symp. on Protection Against Chemical and Biological Warfare Agents, Stockholm, 11.-16. 6.1995
- ⁸ G. A. Eiceman, Z. Karpas, Ion Mobility Spectrometry, CRC Press, 1994
- ⁹ F. Garofolo, V. Migliozi, B. Roio, Rapid-Commun-Mass-Spectrom., 1994, Vol. 8, 527-532
- ¹⁰ D. Jones, A. G. Brenton, D. E. Games, A. H. Brittain, S. Taylor, D. Kennedy, P. Smith, Rapid-Commun-Mass-Spectrom., 1993, Vol. 7, 561-566
- ¹¹ F. W. Karasek, D. W. Denney, Journal of Chromatography 1974, 93, 141-147
- ¹² A. Krippendorf, J. Adler, Tagungsband der Fachtagung „Sanierung kontaminierter Böden“ vom 05.-07.10.1998 in Munster, V06 – Seite 1-13
- ¹³ G. E. Spangler, P. A. Lawless, Anal. Chem., 1978, Vol. 50, 7, 884-891
- ¹⁴ J. M. Preston, F. W. Karasek, S. H. Kim, Anal. Chem., 1977, Vol. 49, 12, 1747 - 1750
- ¹⁵ St. Klepel, U. Gräfenhain, R. Lippe, J. Stach, V. Starrock, IMS software developments for the detection of chemical warfare agents
- ¹⁶ M. Liess, Laborpraxis, 1998, Juli/August, 38 - 41
- ^{16a} A. G. Loudon, J. Kölbe-Boelke, J. Adler, J. Stach, Analysis Magazine, 1995, Vol. 23, 2, 22–24
- ¹⁷ J. M. Preston, F. W. Karasek, S. H. Kim, Anal. Chem. 1977, 49, 1746

- ¹⁸ Brochure of ACADA by Bendix and ETG, Baltimore, MD
- ¹⁹ Brochure of the Chemical Agent Monitor (CAM), by Graseby Ionics, Watford, U.K.
- ²⁰ T. W. Carr, Thin Solid Films 1977, 45, 115
- ²¹ T. W. Carr, C. D. Needham, „Analysis of Organic Surface Contamination by Plasma Chromatography-Mass Spectroscopy“, 4th Int.Symp.Contamin.Control, Washington, D.C., Sept., 1978
- ²² T. W. Carr, „Analysis of Organic Surface Contaminants by Plasma Chromatography-Mass Spectroscopy and Raman Microprobe Techniques“, Reliability Physics 1980, 18th Ann. Proc. IEEE, New York, p. 186
- ²³ T. W. Carr, E. A. Corl, C. L. Liu, C. G. Majtenyi, „Quantitative H₂O Determination in Components Using a Plasma Chromatograph-Mass Spectrometer“, Reliability Physics 1978, 16th Ann. Proc. IEEE, New York, p. 59
- ²⁴ T. W. Carr, „Analysis of Headspace Vapor in Sealed Electronic Packages Using Plasma Chromatography-Mass Spectroscopy“, Int. Reliability Physics Symp., San Francisco, April 1979
- ²⁵ T. W. Carr, „Analysis of Polymer Outgassing as Studied by Plasma Chromatography-Mass Spectroscopy“, Proc. 9th Mater. Res. Symp., Gaithersburg, MD, April 1979, NBS Special Publication 519, 697
- ²⁶ A. H. Lawrence, R. F. Barbour, Anal. Chem. 1991, 63, 1217
- ²⁷ A. P. Snyder, D. B. Shoff, G. A. Eiceman, D. A. Blyth, J. A. Parsons, Anal. Chem. 1991, 63, 526
- ²⁸ G. A. Eiceman, D. B. Shoff, C. S. Harden, A. P. Snyder, P. M. Martinez, M. E. Fleischer, M. L. Watkins, Anal. Chem. 1989, 61, 1093
- ²⁹ D. D. Fetterolf, B. Donnelly, L. D. Lasswell, III, „Detection of Heroin and Cocaine Residues by Ion Mobility Spectrometry“, 39th conf. Am. Soc. Mass Spectrom., Nashville, TN, 1991
- ³⁰ T. Kotiaho, F. R. Lauritsen, H. Degn, H. Paakkanen, Analytica Chimica Acta 1995, 309, 317-325
- ³¹ Einsatz der Ionenmobilitätsspektrometrie für den Arbeitsschutz bei der Beprobung und Sanierung von Rüstungsaltslasten; Abschlußbericht zum Untersuchungsvorhaben; Fraunhofer Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie Schmallenberg/LUA NRW; Mai 1997 (unveröffentlicht)
- ³² Brauer: Gefahrstoffsensorik, Ecomed-Verlagsgesellschaft 1988-1997

- ³³ Rapsch/Tiedemann(Hrsg.): Schutzmaßnahmen bei der Gefährdungsabschätzung von Rüstungsaltslasten, Erich Schmidt Verlag 1994
- ³⁴ Chemical stockpile disposal programme, final programmatic environmental impact statements. Dept. of the Army, Program Manager for Chemical Demilitarisation, Aberdeen Proving Ground, Md. 21010-5401, 1988

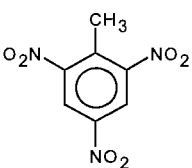
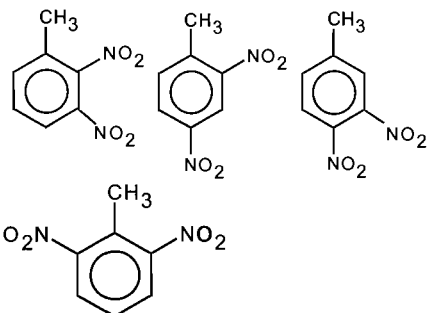
8 Anhang

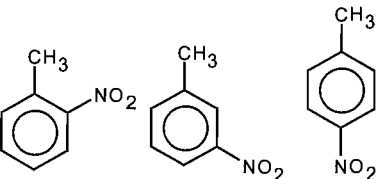
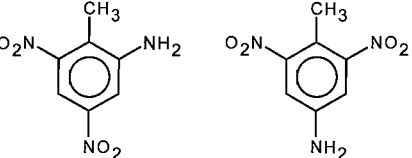
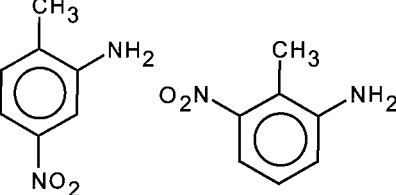
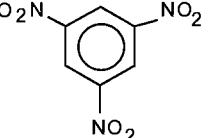
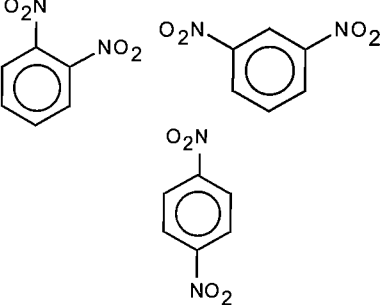
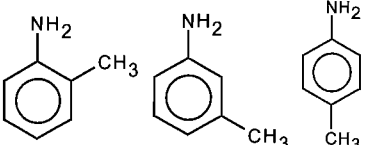
8.1 Explosiv- und Kampfstoffe (Stoffdatensammlung einiger Komponenten)

In den folgenden Tabellen sind die Daten zu einigen Sprengstoffen und chemischen Kampfstoffen aufgelistet. Es sind vor allem die für die Rüstungsalblastenanalytik wesentlichen Stoffe aufgelistet.

In der Tabelle der sprengstofftypischen Verbindungen sind die verschiedenen Nitrotoluole und –benzole incl. ihrer Vor- und Abbauprodukte aufgeführt. Neben diesen Stoffgemischen sind natürlich noch weitere Substanzen, die ebenfalls als Sprengstoffe bzw. als Komponenten in Sprengstoffgemischen verwendet wurden, wie z. B. Nitronaphthaline, Nitroglykol, Diphenylamin, Nitrodiphenylamine etc., zu beachten. Der Nachweis dieser Stoffgemische erfolgt im Labormaßstab mittels HPLC (High Performance Liquid Chromatography) bzw. Gaschromatographie gekoppelt mit verschiedenen Detektionssystemen (FID, MS, NPD oder ECD). Das IMS wurde bisher zum Nachweis von Nitrotoluolen eingesetzt (vgl. Kapitel 3).

Tabelle 8.1 Daten ausgewählter sprengstofftypischer Verbindungen

Sprengstoff	Toxizität	MAK/TRK-Wert [mg/m ³]
2,4,6-Trinitrotoluol 	krebserzeugend, inhalativ, dermal und oral toxisch	0,1
Dinitrotoluole (2,3-;2,4-;3,4-;2,6-) 	krebserzeugend (2,4-; 3,4-), inhalativ, dermal und oral toxisch	0,05 – 1,5

Sprengstoff	Toxizität	MAK/TRK-Wert [mg/m ³]
Nitrotoluole (2-, 3-, 4-) 	krebserzeugend (2) inhalativ, dermal und oral toxisch	0,5 – 30
2-Amino-4,6-Dinitrotoluol 4-Amino-2,6-Dinitrotoluol 	gesundheitsschädlich beim Einatmen, Berühren oder Verschlucken	- -
2-Amino-4-Nitrotoluol 2-Amino-6-Nitrotoluol 	inhalativ, dermal und oral toxisch	0,5 -
1,3,5-Trinitrobenzol 	inhalativ, dermal und oral toxisch	
Dinitrobenzol (1,2-; 1,3-; 1,4-) 	inhalativ, dermal und oral toxisch	-
o-, m-, p-Toluidin 	krebserzeugend (o) inhalativ, dermal und oral toxisch	0,5 - 9

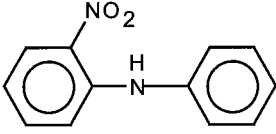
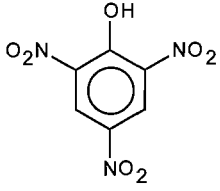
Sprengstoff	Toxizität	MAK/TRK-Wert [mg/m ³]
Diphenylamin 	inhalativ, dermal und oral toxisch	5
2,4,6-Trinitrophenol 	inhalativ, dermal und oral toxisch	0,1

Tabelle 8.2 Eigenschaften und Detektionsmöglichkeiten ausgewählter Kampfstoffe

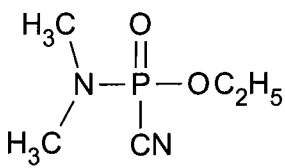
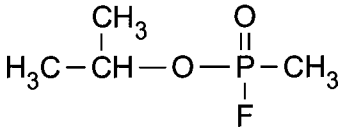
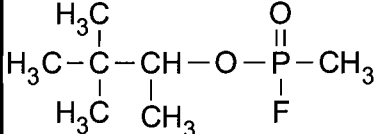
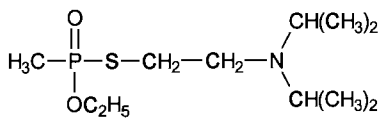
Kampfstoff	Toxizität	Detektionsmöglichkeit
Tabun 	inhalativ, dermal und oral extrem toxisch, irreversibler Schaden möglich	Spürröhrchen, Tüpfelreaktionen, Spürpapiere, optische Methoden, GC, MS
Sarin 	inhalativ, dermal und oral extrem toxisch, irreversibler Schaden möglich	s. Tabun
Soman 	inhalativ, dermal und oral extrem toxisch, irreversibler Schaden möglich	s. Tabun
VX 	extrem toxisch, hohe perkutane Toxizität	s. Tabun
S-Lost $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$	inhalativ, dermal und oral sehr toxisch, krebserzeugend	s. Tabun
N-Lost $\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl})_3$	inhalativ extrem toxisch, oral und dermal hochtoxisch, karzinogen, teratogen, mutagen	s. Tabun
Lewisit Cl-CH=CH-AsCl_2	inhalativ, dermal und oral extrem toxisch, ernste Gefahr eines irreversiblen Schadens	s. Tabun
Blausäure (HCN)	inhalativ, dermal und oral hochtoxisch	s. Tabun
Phosgen (COCl ₂)	inhalativ extrem toxisch	s. Tabun

Tabelle 8.3 Stabilitätskriterien und Metaboliten ausgewählter Kampf- und Sprengstoffe

Kampfstoff/Sprengstoff	Stabilitätskriterien	Metaboliten
2-Nitrotoluol	photolytisch und mikrobiologisch abbaubar	Nitrobenzoesäure Nitrobenzylalkohol
3-Nitrotoluol	photolytisch und mikrobiologisch abbaubar	Nitrobenzoesäure Nitrobenzylalkohol
4-Nitrotoluol	photolytisch und mikrobiologisch abbaubar	Nitrobenzoesäure Nitrobenzylalkohol
2,4,6-Trinitrotoluol	Adsorption an feste Matrix; Photolyse an Oberflächenwasser; mikrobielle Transformation	Aminodinitrotoluole (4-Amino-2,6-dinitrotoluol, 2-Amino-4,6-dinitrotoluol) Diaminonitrotoluole
Tabun	empfindlich gegen Feuchtigkeit, Temperatur (bis 200°C), Licht; stabilisierbar durch Chlorbenzol; hydrolysierbar; in heißem Zustand entzündbar	HCN
Sarin	empfindlich gegen Licht und Feuchtigkeit; stabilisierbar durch Amine, Methanol oder Halogenwasserstoffe; entzündbar; hydrolysierbar	HF Isopropylmethylphosphonsäure
Soman	entzündbar bei Lagerung in Eisen- gefäßen; stabilisierbar durch Amine; hydrolysierbar	Pinacolylmethylphosphonat; Fluorid
VX	entzündbar; kaum hydrolysierbar	N,N'-Dithiodiethylen- bis(diisopropylamin); Methylphosphonsäure; Methylphosphonsäure- monomethylester
S-Lost	empfindlich gegen Licht und Feuchtigkeit; stabilisierbar durch Tetramethylammoniumbromid, Hexamethylentetramin und Pyridin;	Bis(2-chloroethyl)-sulfid

Kampfstoff/Sprengstoff	Stabilitätskriterien	Metaboliten
	in heißem Zustand entzündbar	
N-Lost	instabil gegenüber Dimerisierung; unbeständig in polaren Lösungsmitteln; entzündbar	Bis(2-chlorethyl)-2-hydroxyethylammoniumchlorid, N,N-Bis(2-chlorethyl)-aziridiniumchlorid
Lewisit	empfindlich gegen Licht, Luftsauerstoff und Feuchtigkeit; hydrolysierbar	HCl 2-Chlorvinylarsinoxid 2-Chlorvinylarsonsäure
Blausäure	unter Luftabschluß relativ stabil; zersetzt sich explosionsartig unter Einwirkung von Alkalien, Metalloxiden, Temperatur, Radikalen und UV-Licht; leicht entflammbar	Ammoniumformiat Komplexbildung Polymerisation
Phosgen	empfindlich gegen Licht und Feuchtigkeit; nicht brennbar Zersetzung durch kurzwelliges Licht; hydrolysierbar	HCl CO ₂

8.2 Kommerzielle IMS-Geräte

Nachfolgende Tabelle soll einen kurzen Überblick über die verschiedenen Anbieter von Ionenmobilitätsspektrometern geben und über mögliche Vor- und Nachteile informieren. Die zusammengestellten Informationen sind ausschließlich Herstellerangaben entnommen.

Tabelle 8.4 IMS-Anbieter im Vergleich (Stand 1998)

Anbieter	Geräte-spezifikation	Vorteile	Nachteile	Anwendung
Bruker Saxonia	RAID-1	klein, leicht, handlich, Batteriebetrieb möglich, automatischer Selbsttest	nur eingeschränkte Bibliothek	Feldgerät
Bruker Saxonia	SPME-IMS	Detektion von schwer flüchtigen Nitroaromaten, keine aufwendige Probenvorbereitung	bisher nur eingeschränkte Bibliothek	Labor- und Feldgerät
IUT	GSM 50	viele anwendungsbezogene Varianten, Kopplung mit dem GC möglich, große detektierbare Substanzpalette		Labor- und Feldgeräte
PCP, Inc., USA	Phemto-Chem 100	gute Reproduzierbarkeit, hohe Auflösung, Eignung für Forschung im Labor	teuer, voluminös, externer Computer nötig, Gasdosiersystem nötig	Laborgerät
PCP, Inc., USA	Phemto-Chem 110	kompakter als Phemto-Chem 100, über Autobatterie betreibbar		Feldgerät
PCP, Inc., USA	Phemto-Chem 111	Detektion von Wasser in Reinstgasen bis in ppt-Bereich, klein, leicht, tragbar, Detektor für GC		Laborgerät
ETG, Baltimore		kompakte Bauweise, kostengünstig	externer Computer nötig	Laborgerät
ETG, Baltimore	ACADA	speziell für Bodenproben		Militäreinsatz

Anbieter	Geräte- spezifikation	Vorteile	Nachteile	Anwendung
Graseby Ionics, Ltd. (Watford, U.K.)	Enhanced Ion Mobility Spec- trometer (E/IMS)	hohe Auflösung kompakte Bauweise	externer Computer nötig	Laborgerät
Graseby Ionics, Ltd. (Watford, U.K.)	Fixed Point Analyzer (FPA)			Punktpürgerät
Graseby Ionics, Ltd. (Watford, U.K.)	Chemical Agent Monitor (CAM)	Gewicht < 1,8 kg, nur 38 cm lang		handgehaltenes Gerät
Graseby Ionics, Ltd. (Watford, U.K.)	Airborne Vapor Monitor (AVM)			ziviler Einsatz, handgehalten
Rotem Indus- tries (Israel)	prototype IMS (PT/IMS)	kompakte Bauweise	externer Computer nötig	Labor- und Feldgerät

Die Preise für IMS-Geräte bewegen sich je nach Ausstattung und Anwendungsgebiet zwischen 20.000 und 170.000 DM.

Adressen der Anbieter:

Bruker-Saxonia Analytik GmbH

Permoserstr. 15

04318 Leipzig

Tel.: 0341/2431-30

Fax: 0341/2431-313

Ansprechpartner:

Dr. Stach, Tel.: 0341/2431-332

Dr. Adler, Tel.: 0341/2431-330

I.U.T. Institut für Umwelttechnologien GmbH

Rudower Chaussee 5

12489 Berlin-Adlershof

Telefon: (030) 63 92 55 11

Telefax: (030) 63 92 48 31

Barringer Research Limited

1730 Aimco Blvd.

Mississauga, Ontario

Canada L4W 1V1

Tel.: (001) (905) 238-8837

Fax.: (001) (905) 238-3018

Email: info@barringer.com

Deutscher Repräsentant der Firma Barringer:

telerob GmbH

Vogelsangstraße 8

73760 Ostfildern

Telefon: 0711 / 3 48 01 57

Telefax: 0711 / 3 48 01 56

Ansprechpartner in Kiel: Herr Jaspers, Tel.: 0431/3994-726

PCP, inc.

Martin J. Cohen

2155 Indian Road

West Palm Beach, FL 33409

USA

Tel. u. Fax: (001) (561) 683-0507

Information: (001) (800) 637-5307

Graseby Ionics, Ltd.

John Brokenshire

Analytical division

Park Avenue, Bushey

Watford, Hertfordshire

WD2 2BW

England

Tel.: (0044) 1923-816166

8.3 Experimentelle Daten

Tabelle 8.5 Berechnete bzw. geschätzte Sättigungskonzentrationen (maximale Gaskonzentration der jeweiligen Einzelsubstanz) [31]

Eintopf 1: 200 mg Tabun + 50mg Chlorbenzol								
Tabun			Chlorbenzol					
Temperatur (°C)	C _s (mg/L)	ppm	Temperatur (°C)	C _s (mg/L)	ppm			
5	0,14	18,8	5	22,9	4561			
15	0,30	40,9	15	41,8	8321			
25	0,61	84,3	25	72,5	14423			
Eintopf 2: 200 mg S-Lost + 50mg Chlorbenzol								
S-Lost			Chlorbenzol					
Temperatur (°C)	C _s (mg/L)	ppm	Temperatur (°C)	C _s (mg/L)	ppm			
5	0,16	22,2	5	22,9	4561			
15	0,38	53,3	15	41,8	8321			
25	0,86	120,4	25	72,5	14423			
Eintopf 3: 40 mg S-Lost + 10mg Nitrobenzol								
S-Lost			Nitrobenzol					
Temperatur (°C)	C _s (mg/L)	ppm	Temperatur (°C)	C _s (mg/L)	ppm			
5	0,16	22,2	5	0,33	59,7			
15	0,38	53,3	15	0,78	141,5			
25	0,86	120,4	25	1,71	310,4			
Eintopf 4: 160 mg S-Lost + 20 mg 1,4-Thioxan* + 20 mg 1,4-Dithian*								
S-Lost			1,4-Thioxan			1,4-Dithian		
T (°C)	C _s (mg/L)	ppm	T (°C)	C _s (mg/L)	ppm	T (°C)	C _s (mg/L)	ppm
5	0,16	22,2	5	6,3	1356	5	0,8	145
15	0,38	53,3	15	13,0	2805	15	1,5	281
25	0,86	120,4	25	23,5	5060	25	2,6	479
Eintopf 5: 40 mg 3-Xylylbromid + 40mg 3-Xylylenbromid*								
3-Xylylbromid			3-Xylylenbromid					
Temperatur (°C)	C _s (mg/L)	ppm	Temperatur (°C)	C _s (mg/L)	ppm			
5	0,09	11,3	5	0,6	48			
15	0,23	28,2	15	1,1	94			
25	0,54	65,8	25	2,1	181			
* anhand des Siedepunktes abgeschätzte Sättigungskonzentrationen								

Seit 1. April 1994 sind bisher folgende Merkblätter im Landesumweltamt NRW erschienen:

1	Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Bodenproben	15,00 DM
2	Betrieb und Unterhaltung von mechanisch-biologischen Kläranlagen	15,00 DM
3	Abwasserbeseitigung im Außenbereich (Kleinkläranlagen)	15,00 DM
4	Leitfaden für die Abwicklung der Luftreinhalteplanung in NRW	15,00 DM
5	Leitfaden für die Vorgehensweise bei akuten Dioxin-Schadensfällen	15,00 DM
6	Bestimmung von 6 polychlorierten Biphenylen (PCB) in Böden, Schlämmen, Sedimenten und Abfällen	15,00 DM
7	Anforderungen an die Verwendung von Stahlwerksschlacken im Wasserbau	15,00 DM
8	Anforderungen an biologische Bodenbehandlungsanlagen nach dem Mietenverfahren	20,00 DM
9	Anforderungen an Sachverständige bei der Bearbeitung von Altlasten (Stand Juli 1997)	15,00 DM
10	Geräuschimmissionsprognose von Sport- und Freizeitanlagen – Berechnungshilfen –	15,00 DM
11	Richtlinie – Schnittstellenspezifikation für die Vorlage von Betriebskenndaten bei der nach § 3 Abs. 1 zuständigen Behörde gemäß Deponieselbstüberwachungsverordnung	30,00 DM
12	Merkblatt zur Anwendung der TA Siedlungsabfall bei Deponien	30,00 DM
13	Bemessung kommunaler Kläranlagen – Hinweise für die Bemessung von Belebungsanlagen mit dem Programm ARA-BER (Version 4.0)	15,00 DM
14	Gewässerstrukturgüte in Nordrhein-Westfalen Kartieranleitung	30,00 DM
15	Simulation kommunaler Kläranlagen – Hinweise zur Anwendung der dynamischen Simulation am Beispiel von SIMBA –	20,00 DM
16	Referenzgewässer der Fließgewässertypen Nordrhein-Westfalens	30,00 DM
17	Leitbilder für kleine bis mittelgroße Fließgewässer in Nordrhein-Westfalen Gewässerlandschaften und Fließgewässertypen	30,00 DM
18	Ökologische Durchgängigkeit von Hochwasserrückhaltebecken	20,00 DM
19	Anforderungen an raumluftechnische Maßnahmen mit Gasabscheidung in Chemischreinigungen	20,00 DM
20	Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gemäß Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV)	20,00 DM
21	Praxisleitfaden zum Einsatz der Ionenmobilitätsspektrometrie bei der Untersuchung von Rüstungsaltlasten	25,00 DM