

**Entwicklung von Dünnschicht-Reaktionsröhrchen zur
Bestimmung von Schwefelwasserstoff, Chlor und Tetrachlorethen
in Luft**

Vom Fachbereich Chemie der Bergischen Universität – Gesamthochschule Wuppertal
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

genehmigte

Dissertation

von

Torge Schwierz

aus Wuppertal

Wuppertal 2000

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. S. Gäb

an der Bergischen Universität – Gesamthochschule Wuppertal im Fachbereich Chemie,
Arbeitsgruppe Analytische Chemie

in der Zeit von Januar 1997 bis Januar 2000

Gefördert durch das Stipendienprogramm der Deutschen Bundesstiftung Umwelt.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. S. Gäb, für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für die Stellung des Themas und die stete Diskussionsbereitschaft.

Für die Übernahme des Korreferats möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. M. Petz recht herzlich bedanken.

Hiermit möchte ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises Analytische Chemie für das außerordentlich gute Arbeitsklima sehr herzlich danken. Für seine stete Diskussionsbereitschaft danke ich Herrn C. Waller.

Herrn J. Luderich und Herrn R. Brüning danke ich für die Anfertigung zahlreicher Glasgeräte. Herrn Axel Brakelmann sowie den Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt danke ich für die Hilfe bei der Umsetzung technischer Ideen.

Bei Herrn Univ.-Prof. P. Medilek möchte ich mich herzlich für die Aufnahme von Feststoffspektren bedanken.

Herrn C. Feiertag danke ich recht herzlich für die Vermessung der Kapillaren. Herrn D. Melchior danke ich für die Bereitstellung der Kapillaren-Verbindungsstücke.

Für die finanzielle und ideelle Unterstützung durch das Stipendienprogramm der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre, möchte ich mich sehr herzlich bedanken.

Meiner Frau Dunja

Inhaltsverzeichnis

ABSTRACT	III
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	IV
1 EINLEITUNG	1
2 AUFGABENSTELLUNG	4
3 GRUNDLAGEN	5
3.1 Dünnschicht-Reaktionsröhrchen	5
3.1.1 Aufbau und Herstellung	5
3.1.2 Probenahme und Abscheidung des Analyten	8
3.1.3 Reflexionsphotometrische Auswertung	11
3.2 Gesetzliche Regelungen zur Messung von Luftschadstoffen am Arbeitsplatz	17
3.3 Vorkommen, Schadwirkung und Nachweisverfahren von Luftinhaltsstoffen	20
3.3.1 Schwefelwasserstoff	20
3.3.2 Chlor	23
3.3.3 Tetrachlorethen	25
3.4 Prüfgase	27
3.4.1 Definition und Bedeutung	27
3.4.2 Herstellung	27
3.4.3 Herstellung durch Kapillardosierung	29
3.4.4 Herstellung durch Kolbendosierung	33
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	35
4.1 Prüfgas-Herstellung	35
4.1.1 Bereitstellung des Grundgases	36
4.1.2 Befeuchtung des Prüfgases	36
4.1.2.1 Zeitverhalten der Luftfeuchte im Prüfgas	39
4.1.2.2 Bestimmung der Luftfeuchte im Prüfgas	41
4.1.3 Bereitstellung von Schwefelwasserstoffprüfgas	43
4.1.3.1 Zeitverhalten der Schwefelwasserstoffkonzentration im Prüfgas	46
4.1.3.2 Bestimmung der Schwefelwasserstoffkonzentration im Prüfgas	47
4.1.4 Bereitstellung von Chlorprüfgas	50
4.1.4.1 Zeitverhalten der Chlorkonzentration im Prüfgas	51
4.1.4.2 Bestimmung der Chlorkonzentration im Prüfgas	52
4.1.5 Bereitstellung von Tetrachlorethenprüfgas	54
4.1.5.1 Zeitverhalten der Tetrachlorethenkonzentration im Prüfgas	56
4.1.5.2 Bestimmung der Tetrachlorethenkonzentration im Prüfgas	58
4.2 Entwicklung von Dünnschicht-Reaktionsröhrchen	60
4.2.1 Vorversuche.....	60
4.2.1.1 Verhalten von Kieselgel/Polyvinylpyrrolidon gegenüber Schwefelwasserstoff	60
4.2.1.2 Auswahl der Reagenzien für die Analyten Schwefelwasserstoff und Chlor	63
4.2.1.3 Oxidationsvorstufe für Tetrachlorethen	66
4.2.2 Optimierung	69
4.2.2.1 Schichtherstellung	70
4.2.2.2 Anpassung der Auswerteeinheit – Wahl des Farbfilters	72
4.2.2.3 Reagenzgehalt in der Schicht	74
4.2.2.4 Anpassung der Probenahme für die Analyten Schwefelwasserstoff und Chlor	78
4.3 Kalibrierung der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen	80
4.4 Stabilität der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen	86

II

4.5	Modifizierte Probenahme-Technik für Dünnschicht-Reaktionsröhrchen	89
4.6	Einfluß der Feuchte auf das Analysenergebnis	95
4.7	Querempfindlichkeit	100
4.8	Auswertung mittels Flachbettscanner	103
4.9	Schlußbetrachtung	113
5	ZUSAMMENFASSUNG	122
6	ANHANG	124
6.1	Abbildungsverzeichnis	124
6.2	Tabellenverzeichnis	127
6.3	Chemikalien und Verbrauchsmaterial	129
6.4	Geräte	131
6.5	Statistische Daten und Verfahrenskenngrößen	132
6.6	Kalibrierung des Massendurchflußreglers	139
6.7	Ergänzende Angaben zur Befeuchtung des Prüfgas	140
6.8	Ergänzende Angaben zum Feuchtesensor	141
6.9	Aufzeichnung von Spannungs-Zeit-Kurven mittels AD-Wandler	142
6.10	Ergänzende Angaben zur Bereitstellung von Schwefelwasserstoffprüfgas	143
6.11	Ergänzende Angaben zum Schwefelwasserstoffsensor	149
6.12	Ergänzende Angaben zur Bereitstellung von Chlorprüfgas	150
6.13	Ergänzende Angaben zum Chlorsensor	152
6.14	Ergänzende Angaben zur Kaliumiodid-Methode	153
6.15	Ergänzende Angaben zur Messung des Zeitverhaltens der Tetrachlorethenkonzentration im Prüfgas	154
6.16	Ergänzende Angaben zur Bestimmung der Tetrachlorethenkonzentration im Prüfgas	155
6.17	Messanordnung zur kontinuierlichen Bestimmung von Chlor	156
6.18	Optimierung des Säure- und Wassergehaltes in der Kaliumpermanganat- Oxidationsmischung	158
6.19	Optimierung des Vorröhrchens bezüglich der Dimensionierung der Oxidationsschicht	159
6.20	Anpassung der Reagenzkonzentration im Dünnschicht-Reaktionsröhrchen	161
6.21	Bestimmung der Chlorausbeute vom Oxidationsröhrchen	162
6.22	Versuch zur Kalibrierung von tetrachlorethenanzeigenden Dünnschichtreaktionsröhrchen	163
6.23	Aufnahme von Reflexionsspektren	165
6.24	Integration von Reflexions-Orts-Kurven	166
6.25	Auslesen der Reflexions-Orts-Kurven aus den abgespeicherten Bitmap-Dateien	174
6.26	Abhängigkeit der Farbwerte vom Reagenzgehalt der Schicht	176
7	LITERATUR	178

Abstract

Thin-layer reaction tubes achieve higher analytical performance (detection limit, reproducibility, sensitivity, objectivity) than conventional detector tubes in analysing trace components of air without sacrifice of the advantage of simple practical handling. The present work describes the development of thin-layer reaction tubes for hydrogen sulphide, chlorine and tetrachloroethene.

A reaction system containing lead acetate was used to detect H_2S , and the reagents methyl orange and o-tolidine were used for chlorine. The amount of reagent in the silica-gel layers was optimised by a new method that takes colour saturation into consideration. The results were Pb^{2+} contents of 0,1 % and 0.5 % and either 0.025 % methyl orange or 0.0152 % o-tolidine. The sampling conditions were so selected as to allow measurements from the detection limit to three times the German MAK value (maximal workplace concentration), with a sampling time of 10 min to 1 h.

Test gases for the calibration of the thin-layer reaction tubes were prepared by dynamic procedures (metering by capillary or syringe), whose accuracy and time behaviour were established by independent analytical methods. The good agreement of the adjusted and found admixture concentrations is clear from the slope of the linear recovery function over the range 0,97 to 1.05. The residual standard deviations of 0,45 g/m^3 H_2O , 0.70 mg/m^3 H_2S (sensor: 0.53 mg/m^3 H_2S), 0.069 mg/m^3 Cl_2 and 20 mg/m^3 C_2Cl_4 show the high precision of the test gas production.

An algorithm in Visual Basic was used to calibrate the thin-layer reaction tubes for automated analysis of the reflection scan. The accuracy was clearly increased by the use of a special holder for the thin-layer reaction tubes during sampling, which makes it possible to measure the discoloration of the layers at a defined distance from the beginning of the layer and thereby to avoid errors due to irregularities at the beginning edge. The coefficients of variation of the procedures established ranged from 2.9 % to 10.8 %.

Investigations of the influence of moisture revealed systematic deviations of no more than ± 13 % over the range of 20 to 80 % relative humidity.

The cross sensitivity of the H_2S systems toward sulphur dioxide was studied. The lead acetate is deactivated by the formation of lead sulphite, so that irregular colour zones are formed and the precision of the analysis reduced. A cross sensitivity of the chlorine thin-layer reaction tubes toward ozone, observed in earlier, preliminary work, was verified: O_3 has a bleaching effect on the yellow methyl orange layers and thus falsifies the results. Only slight reactivity of o-tolidine toward O_3 was observed.

A commercial scanner was used to analyse the thin-layer reaction tubes and proved an inexpensive alternative to the optical measuring systems used previously. To improve the reproducibility of the measurement, the necessary colour standards were introduced into the scanner template, and algorithms were developed and tested for the analysis of the reflection-scans thus obtained. The fluctuations due to irregularities in the thin layer could be eliminated by subtraction of the recorded red light from the blue, and this led to further improvement in the detection limit and the precision.

One goal of this work, the development of a thin-layer reaction tube that determines C_2Cl_4 with the required analytical performance, was not achieved. The tubes prepared thus far can only be used for semi-quantitative measurements, because the potassium permanganate tubes attached before the thin-layer reaction tubes do not release chlorine with a constant yield. Further work will have to clarify whether a reproducible conversion of C_2Cl_4 and thus an increase in the precision can be achieved with other oxidation methods.

Abkürzungsverzeichnis

AGS	Ausschuß für Gefahrstoffe
ASCII	American Standard Code for Information Interchange
α	Einfallswinkel der Primärstrahlung
α_{BG}	Signifikanzniveau der Bestimmungsgrenze (DIN 32645)
a_{d}	Reinheitsgrad der Beimengung
B	Blauanteil
BAT	Biologischer Arbeitsplatztoleranzwert
β_{BG}	Wahrscheinlichkeit für den Fehler 2. Art der Bestimmungsgrenze (DIN 32645)
c_0	Konzentration der Spurengas-Komponente beim Eintritt in das Röhrchen
c_{fl}	Konzentration der flüssigen Beimengung
c_{g}	Konzentration einer gasförmigen Beimengung
c_{m}	Massenkonzentration
c_{V}	Volumenkonzentration
$c_{\text{Wasser, ausgefroren}}$	Wasserkonzentration
$c'_{\text{Wasser, ges}}$	Wasserkonzentration in einer mit Wasser gesättigten Luft
$c_{\text{Wasser, PG}}$	Wasserkonzentration im Prüfgas
ChemG	Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz)
CMS	Chip-Meß-System
D_{G}	Diffusionskoeffizient einer gasförmigen Komponente in Luft
$\Delta p_{\text{Manometer}}$	Überdruck am Manometer
$\Delta p_{\text{Schweredruck}}$	Schweredruck
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
ε	molarer Absorptionskoeffizient
FID	Flammenionisationsdetektor
$F(R)$	Kubelka-Munk-Funktion
F_{V}	Gasfluß
g	Erdbeschleunigung
G	Grünanteil
GefStoffV	Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Gefahrstoffverordnung)
h	Höhe
H_{rel}	relative Luftfeuchte im Prüfgas
η	dynamische Viskosität

I	Intensität des austretendes Lichtes
I_0	Intensität des einfallenden Lichtes (Intensität der Primärstrahlung)
ISO	International Organization for Standardization
k	Absorptionskoeffizient, Angabe zur Bestimmungsgrenze nach DIN 32645
κ	relative Abscheiderate
l	Länge der Dosierkapillare
L	Länge einer reaktiven Schicht
m	Anzahl der Messungen an der Analysenprobe
m_{Wasser}	Masse des ausgefrorenen Wassers
\dot{m}_{Wasser}	Massenstrom des Wassers
M	molare Masse
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
N	Anzahl der Messungen
p	Druck am Kapillarenausgang, Luftdruck
P	Wahrscheinlichkeit
p_n	Normdruck
p_{Stempel}	Stempeldruck
ppmv	Parts per Milion (auf das Volumen bezogen)
PVC	Polyvinylchlorid
PTFE	Polytetrafluorethen
PVP	Polyvinylpyrrolidon
r	Innenradius der Kapillare
r. F.	relative Feuchte
ρ	Dichte
ρ_{fl}	Dichte der flüssigen Beimengung
ρ_{g}	Dichte der gasförmigen Beimengung
ρ_{Wasser}	Dichte von Wasser
R	Rotanteil
R	absolute Remission
RGB	Rot-Grün-Blau (Angabe einer Farbe)
s	Streukoeffizient, Strecke pro Volumen
σ	Standardabweichung
t	Zeit
t_{90}	Einstellzeit (90 %)

VI

$t_{90,s}$	Einstellzeit (90 %, steigend)
$t_{90,f}$	Einstellzeit (90 %, fallend)
$t_{Stempel}$	Zeit, in der das Volumen durchgesetzt wird
$T^{(°C)}$	Temperatur in °C
$T^{(K)}$	Temperatur in K
$T_n^{(K)}$	Normtemperatur in K
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
TRK	Technische Richtkonzentration
ϑ	Winkel, in der die Detektion der diffus reflektierten Strahlung erfolgt
U	Spannung
$U_{Meßbereich}$	eingestellter Meßbereich
V	Volumen
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
V'	Volumen Luft
\dot{V}	Volumenstrom
\dot{V}_d	aus der Kapillare austretender Volumenstrom der Beimengung
\dot{V}_{fl}	aus der Kapillare austretender Volumenstrom einer flüssigen Beimengung
\dot{V}_g	Volumenstrom des Grundgases
$\dot{V}_{Grundgas, feucht}$	Volumenstrom des feuchten Prüfgases
$\dot{V}_{Grundgas, trocken}$	Volumenstrom des trockenen Prüfgases
V_{Iod}	Volumen Iod-Lösung
V_{KI}	Volumen der Kaliumiodid-Absorptionslösung
$V_{Lösung}$	Volumen der Hexanlösung mit internem Standard
V_M	molares Volumen eines Gases
V_{Probe}	Probevolumen
$V_{Thiosulfat}$	Volumen an Thiosulfat-Lösung
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
y	Funktionswert
Z	vom AD-Wandler ausgegebener Wert
\varnothing	Durchmesser

1 Einleitung

Trotz erheblicher Fortschritte im Bereich der Umweltschutztechnik können bei technischen Prozessen (Energiegewinnung, industrielle Produktion etc.) immer noch beträchtliche Schadstoffmengen in die Atmosphäre freigesetzt werden. Werden hierbei die für jeden Schadstoff festgelegten Grenz- oder Schwellenwerte nicht überschritten, ist eine Gefährdung von Mensch und Umwelt weitgehend ausgeschlossen. Die Überwachung der Schadstoff-Konzentrationen in Luft erfolgt oft durch aufwendige und damit teure instrumentelle Analysenverfahren. Um Kosten zu minimieren sind weniger aufwendige, preiswertere und einfacher anzuwendende Verfahren wünschenswert. Dieses trifft auf die Dünnschicht-Reaktionsröhrchen-Technik zu.

Dünnschicht-Reaktionsröhrchen können als eine Weiterentwicklung von Prüfröhrchen mit direkter Anzeige angesehen werden. Prüfröhrchen bestehen im allgemeinen aus einem röhrenförmigen Hohlkörper mit Füllschichten zur Sorption der zu bestimmenden Bestandteile aus Gasgemischen.¹ Bei Röhrchen mit direkter Anzeige können gleichzeitig mit oder unmittelbar nach der Probenahme aus der Verfärbung der Füllschichten (Anzeigeschicht) Konzentrationswerte abgelesen werden.

Prüfröhrchen mit direkter Anzeige wurden in den 20er Jahren von amerikanischen Forschern^{2,3} für den Bergbau entwickelt. Bei der Arbeit „unter Tage“ sollte ein kohlenmonoxidanzeigendes Prüfröhrchen die Bergarbeiter vor Vergiftung schützen. Seit dieser Zeit hat die Anzahl der durch diese Technik nachweisbaren Stoffe erheblich zugenommen. Heute werden von verschiedenen Herstellern³⁻⁵ über 600 verschiedene Prüfröhrchen angeboten, mit denen insgesamt mehr als 200 Stoffe in Luft nachgewiesen werden können.

Eine wichtige Anwendung ist die Bestimmung von Schadstoffen in Außenluft (Emissionen, Immissionen), in Arbeits- und Wohnbereichen und in der Atemluft.⁶ Eine besondere Rolle nehmen Messungen im Rahmen der Arbeitsplatzüberwachung ein. Hierbei darf die gesetzlich festgelegte Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) eines Schadstoffes nicht dauerhaft überschritten werden.

Je nach Verwendung werden Prüfröhrchen in verschiedenen Bauarten wie z. B. Einschicht-, Mehrschicht- und Ampullen-Prüfröhrchen angeboten. Einschicht-Prüfröhrchen besitzen nur ein Füllungspräparat zur Anzeige des Schadstoffes.⁷ Mehrschicht-Prüfröhrchen enthalten eine oder mehrere Füllschichten, die der Anzeigeschicht vorgeschaltet sind. Bei den Ampullen-Röhrchen wird aus Gründen der Haltbarkeit bzw. der Reaktionsführung flüssiges Reagenz in einer Ampulle bereitgehalten, die zur Anwendung zerbrochen werden muß. Durch diese verschiedenen Bauarten kann die Zahl der nachweisbaren Stoffe gegenüber einem Einschicht-

Prüfröhrchen stark erweitert werden. Gleichzeitig lassen sich Querempfindlichkeiten minimieren.

Prüfröhrchen können mit geringen chemischen und technischen Sachkenntnissen benutzt werden und sie ermöglichen es, Konzentrationen innerhalb kurzer Zeit zu bestimmen. Es handelt sich jedoch nur um ein halbquantitatives Verfahren,⁸ da die Länge der Farbzone (Skalenröhrchen) oder der Grad der Verfärbung der Anzeigeschicht (Farbabgleichröhrchen) vom Anwender selber abgelesen werden kann. Subjektives Farbempfinden und Ableseunsicherheiten an aufgedruckten Skalen können zu Fehlern bei der Auswertung führen. Bei diesen Prüfröhrchen ist eine automatisierte – und damit objektive – spektralphotometrische Auswertung erschwert, da das grobkörnige Füllmaterial zu einem starken Grundrauschen führt.^{9,10}

Dieses Problem tritt bei dem von Dräger entwickelten Chip-Meß-System (CMS)¹¹⁻¹³ nicht auf, da hier ein feinkörniges Füllmaterial eingesetzt wird. Das CMS verwendet zehn Meßkapillaren von je 30 mm Länge und etwa 1 mm Innendurchmesser, die mit den feinkörnigen Materialien gefüllt und in einem Chip integriert sind. Dieser Chip wird in ein Gerät eingeführt, das Probenahme und optische Auswertung zugleich an einer der zehn Meßkapillaren durchführt. Zur Analyse wird die Luft mit konstanter Probenahmerate durch das Füllmaterial gesaugt. Dabei wird die Geschwindigkeit bestimmt, mit der die Front der Farbzone durch die Füllung wandert. Durch das verwendete Packungsmaterial ist allerdings das Probenahmenvolumen auf etwa 10 ml begrenzt. Inhomogene Verteilung der Schadstoffe im Untersuchungsgut (z. B. Gasschwaden) können aufgrund der geringen Probenahmedauer und des geringen Probenahmenvolumens zu nicht repräsentativen Ergebnissen führen. Das CMS kann wegen der geringen Probenahmedauer eher den Gassensoren zugeordnet werden. Um hier für die Arbeitsplatzüberwachung repräsentative Angaben zu erhalten, ist eine hohe Zahl an Analysen notwendig.

Bei der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen-Technik ist die Innenwand von Glasröhrchen (Länge: 150 mm, Innendurchmesser: 5 mm) mit einer nur etwa 0,1 mm dicken, feinkörnigen, reagenzhaltigen Schicht versehen. Zur Probenahme wird ein definiertes Volumen zu untersuchender Luft durch das Dünnschicht-Reaktionsröhrchen gesaugt. Dabei kommt es zur Abscheidung des zu bestimmenden Schadstoffes auf der reagenzhaltigen Schicht. Durch chemische Reaktionen, die Farbänderungen verursachen, erfolgt dann der Nachweis, wobei Länge und Farbintensität der gebildeten Zone von der Schadstoff-Konzentration abhängen. Grundsätzlich kann der Nachweis auf farbbildenden Reaktionen^{9,14-19} oder auf der Umsetzung von farbigen Reagenzien^{9,16,17,19} beruhen.

Zur Auswertung des Farbumschlages werden die Dünnschicht-Reaktionsröhrchen nach der Probenahme in eine optische Auswerteeinheit gelegt, die aus dem Farbverlauf entlang der Röhrchenlängsachse einen Meßwert bestimmt, der um so größer ist, je stärker die Verfärbung der Schicht und je länger die Zone ist. Aus diesem Meßwert und dem Probenahmenvolumen kann dann die Schadstoff-Konzentration berechnet werden.

Probleme, die mit strömungsbegrenzenden kompakten Füllschichten auftreten, entfallen bei Dünnschicht-Reaktionsröhrchen. Die Luft kann ungehindert durch das Röhrchen strömen. Hierbei können Probenahmeraten bis zu 6 l/h eingestellt werden. Wegen des feinkörnigen Materials, welches zur Herstellung der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen verwendet wird, ist eine automatisierte, optische Auswertung möglich. Die Probenahmedauer kann zwischen 10 min und 8 h liegen. Es handelt sich also um ein akkumulatives Meßverfahren, welches Langzeit-Messungen zuläßt. Als Ergebnis wird eine über die Probenahmedauer gemittelte Konzentration ausgegeben.

Mit den Dünnschicht-Reaktionsröhrchen ergibt sich ein Meßverfahren, das Messungen im Sinne der MAK-Wert-Überwachung ermöglicht. Hierbei sind insbesondere Langzeitröhrchen zu erwähnen, die Messungen zwischen 1 h und 8 h erlauben. Im Vergleich zu instrumentellen Verfahren, zeichnet es sich durch einfache Handhabung und geringen Preis aus. Dabei sollte es hohe analytische Leistungsmerkmale aufweisen.

Es sind bereits Dünnschicht-Reaktionsröhrchen für Aceton,^{9,19} Ammoniak,^{9,19} Chlor,¹⁷ Chlorphenole,^{15,18} Schwefeldioxid,¹⁸ Stickstoffdioxid,^{9,14} Ozon,¹⁶ und Wasserstoffperoxid^{9,14} entwickelt worden.

2 Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen Meßverfahren für die Schadstoffe Schwefelwasserstoff, Chlor und Tetrachlorethen auf Basis des Dünnschicht-Reaktionsröhrchen-Konzeptes entwickelt werden. Die Dünnschicht-Reaktionsröhrchen sind so auszulegen, daß sie für Messungen der inhalativen Exposition eines Arbeitnehmers im Sinne der MAK-Wert-Überwachung eingesetzt werden können.

Für Schwefelwasserstoff, Chlor und Tetrachlorethen sollen geeignete Gas/Fest-Reaktionssysteme ausgewählt und an die Dünnschicht-Reaktionsröhrchen-Technik adaptiert werden. Hierbei gilt es, sowohl die Schichtzusammensetzung und die Beschichtung als auch die Probenahme und die Auswertung zu optimieren. Mit den optimierten Systemen werden dann Kalibrier- und Wiederfindungsmessungen durchgeführt, bei denen auch ein möglicher Einfluß der Luftfeuchte untersucht wird. Für Chlor kann dabei auf in einer Diplomarbeit entwickelte Dünnschicht-Reaktionsröhrchen zurückgegriffen werden,¹⁷ die bezüglich der Präzision verbessert werden sollen.

Um die Dünnschicht-Reaktionsröhrchen-Technik weiter zu vereinfachen ist die optische Auswertung der Röhrchen mittels Flachbettscanner als Alternative zur herkömmlichen Auswerteeinheit zu optimieren und mit dieser durch Messungen zu vergleichen.

Eine wichtige Voraussetzung für die Kalibriermessungen ist die Bereitstellung von Prüfgasen mit hoher absoluter und relativer Genauigkeit. Um eine hohe Prüfgasqualität zu gewährleisten, sollen das Zeitverhalten sowie die Richtigkeit und Präzision des Herstellungsverfahrens mit geeigneten, unabhängigen Analysemethoden untersucht werden. Darüber hinaus sollen die Prüfgase im Bereich von 20 % bis 80 % relativer Feuchte definiert eingestellt werden können, um den Einfluß der Luftfeuchte auf das Analyseergebnis zu bestimmen.

3 Grundlagen

Als erstes werden die Grundlagen der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen-Technik vorgestellt. Danach werden einige gesetzliche Regelungen zur Messung von Luftschadstoffen am Arbeitsplatz erörtert. Es folgen die Verwendung, das Vorkommen und die Nachweismethoden der Analyten Schwefelwasserstoff, Chlor und Tetrachlorethen. Anschließend wird die Herstellung von Prüfgasen behandelt.

3.1 Dünnschicht-Reaktionsröhrchen

In diesem Kapitel werden Aufbau, Herstellung und Funktionsweise der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen beschrieben. Wichtige Aspekte sind hierbei die Probenahme und das colorimetrische Auswertesystem.

3.1.1 Aufbau und Herstellung

Bei der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen-Technik wird die Innenwand der Röhrchen mit einer dünnen reagenzhaltigen Schicht versehen. Diese besteht aus dem Trägermaterial (z. B. Kieselgel, Polystyrol, Polyamid), Reagenzien und Hilfsstoffen. Die Dicke der Schicht beträgt typischerweise etwa 0,1 bis 0,15 mm²⁰ und hängt vom Beschichtungsmaterial und den Beschichtungsbedingungen ab. Abbildung 3-1 zeigt den schematischen Aufbau eines Dünnschicht-Reaktionsröhrchens.

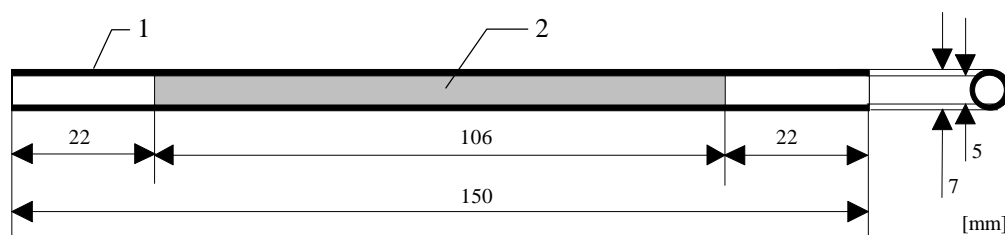


Abb. 3-1: Schematische Darstellung und Bemaßung eines Dünnschicht-Reaktionsröhrchens. – 1) Glasröhrchen 2) dünne reagenzhaltige Schicht.

Der Innendurchmesser der Glasröhrchen (1) beträgt 5 mm, der Außendurchmesser 7 mm und die Länge 150 mm. Die Innenseite ist mit einer 90 bis 110 mm langen Beschichtung (2) versehen.

Bei der Probenahme wird ein definiertes Volumen des zu analysierenden Gases durch das Röhrchen gesaugt. Bei Einhaltung bestimmter Randbedingungen – wie einer angemessenen

Probenahmerate – kommt es zu einer Abscheidung der Gasspurenstoffe auf der reagenzhaltigen Schicht (2). Dort geht der zu bestimmende Schadstoff mehr oder weniger rasch eine möglichst selektive Nachweisreaktion mit den eingesetzten Reagenzien unter Farbumschlag ein.

Für den Einsatz in Dünnschicht-Reaktionsröhrchen müssen die Reagenzien eine Reihe von Anforderungen erfüllen. Sie müssen gegenüber Luft eine ausreichende Stabilität besitzen, um eine gute Lagerfähigkeit der Röhrchen zu gewährleisten. Die bei der Probenahme irreversibel gebildeten Produkte dürfen sich weder während der Probenahme noch bei der Auswertung zersetzen. Zudem muß bei der Nachweisreaktion ein Farbumschlag stattfinden. Tabelle 3-1 zeigt die verschiedenen Möglichkeiten einer Farbreaktion für Dünnschicht-Reaktionsröhrchen auf:

<i>Edukt, Reagenz</i>		<i>Produkt</i>	<i>Literatur</i>
farblos	→	farbig	9, 14 - 19
farbig	→	farblos	17
farbig	→	farbig	9, 16, 19

Tab. 3-1: Mögliche Farbumschläge bei Dünnschicht-Reaktionsröhrchen.

Um Dünnschicht-Reaktionsröhrchen aus Glasröhrchen herzustellen, wurde ein spezielles Verfahren entwickelt, mit welchem die reagenzhaltige Schicht aufgebracht wird. Die Schicht wird aus einer Suspension hergestellt, die auf der Innenseite der Glasröhrchen aufgebracht wird. Das Suspensionsmittel wird verdampft und eine dünne Schicht bleibt zurück. Die Herstellung muß für jeden neuen Röhrchentyp erarbeitet und den Erfordernissen der Nachweisreaktion angepaßt werden.

Chemische oder physikalische Gegebenheiten erfordern den Einsatz unterschiedlicher Trägermaterialien. Dazu kommen die auch in der Dünnschichtchromatographie eingesetzten Materialien (z. B. Cellulose, Kieselgel, Polyamid, Polystyrol und Titandioxid) in Frage.⁹ Für ammoniakanzeigende Röhrchen^{9,19} wurde Polystyrol, für wasserstoffperoxidanzeigende Polyamid^{9,14} verwendet. Alle anderen Systeme verwenden Kieselgel als Trägermaterial, da diese Schichten günstige Eigenschaften aufweisen: sie sind gleichmäßig, enthalten keine Risse und haften gut an Glas.

Bisher hat sich zur Beschichtung eine ethanolische Suspension auf Kieselgelbasis als besonders geeignet herausgestellt. Versuche zum Einsatz anderer Suspensionsmittel blieben erfolglos.¹⁵ Chloroform, Aceton, Methanol und 2-Propanol führten zu schlechter haftenden

Schichten. Ethanolische Suspensionen besitzen gute Benetzungseigenschaften und ermöglichen eine gute Haftung der Schichten.

Um eine ausreichende mechanische Robustheit der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen sicherzustellen, kann der Suspension Polyvinylpyrrolidon (PVP, MG = 40.000) als Haftvermittler zugesetzt werden.¹⁵⁻¹⁷ Dieser soll die Festigkeit und die Haftung der Reaktionsschicht auf dem Glas verbessern.

Zur Beschichtung wurde eine für die Dünnschicht-Reaktionsröhrchen-Technik entwickelte Apparatur^{9,19} verwendet (Abb. 3-2). Der Beschichtungsvorgang umfaßt folgende Arbeitsschritte: Das Glasröhrchen (4) wird zunächst an einem Ende mit einem Schichtbegrenzungsstück (3a) versehen und in die Beschichtungsapparatur gelegt. Im Motorgehäuse (2) wird das Röhrchen (4) koaxial mit der Welle des Elektromotors verbunden. Bei der Drehung des Röhrchens um seine Längsachse kann ein Trockengasstrom (1) durch das Röhrchen geleitet werden. Die Schichtbegrenzungsstücke (aus PVC) unterbinden ein Auslaufen der Suspension an den Enden der Röhrchen und stellen definierte Schichtlängen sowie glatte Kanten sicher. Um Röhrchen mit verschiedenen Schichtlängen herzustellen, stehen verschiedene Schichtbegrenzungsstücke mit Längen von 10 mm bis 30 mm zur Verfügung (Beispiel s. Abb. 3-3). Zur Dosierung der Suspension wird das Gerät (Abb. 3-2) leicht auf der rechten Seite angehoben und mit einer Mikropipette werden 450 bis 700 µl Suspension in das Röhrchen gegeben. Nachdem sich die Beschichtungsapparatur wieder in der Waagerechten befindet, wird das zweite Röhrchenende mit einem Schichtbegrenzungsstück (3b) versehen.

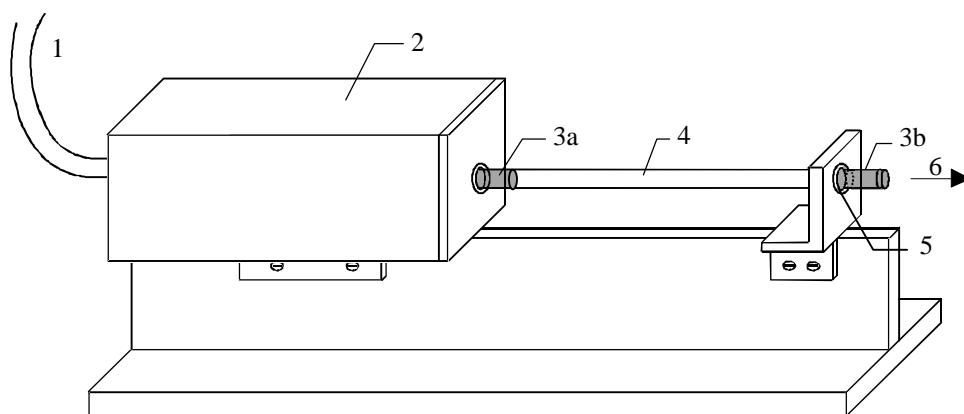


Abb. 3-2: Beschichtungsapparatur zur Herstellung von Dünnschicht-Reaktionsröhrchen. –
1) trockene und gereinigte Druckluft 2) Gehäuse mit Gleichstrommotor 3a, 3b) Abstandhalter 4) Glasröhrchen 5) Gleitlager aus PTFE 6) ethanolhaltige Luft.

Um eine vollständige Benetzung der Röhrcheninnenseite zu gewährleisten, wird das Röhrchen zuerst langsam und anschließend schneller (ca. 2000 U/min) um seine Längsachse gedreht. Hierdurch wird die Suspension gleichmäßig an die Wandung gedrückt. Danach entfernt ein Trockenstrom (1) gereinigter Druckluft (125 l/h) das leicht zu verflüchtigende Ethanol aus der

Suspension. Nach 15 Minuten bleibt eine dünne, gleichmäßige, fest haftende Schicht zurück. Das Röhrchen wird entnommen und die Schichtbegrenzungsstücke werden entfernt.

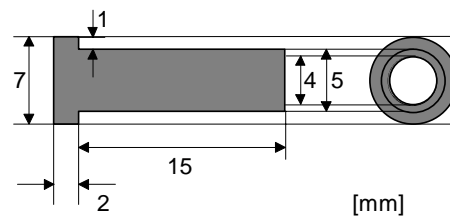


Abb. 3-3: 15-mm-Schichtbegrenzungsstück.

3.1.2 Probenahme und Abscheidung des Analyten

In diesem Kapitel werden zuerst Probenahme und Abscheidung des Analyten im Dünnschicht-Reaktionsröhrchen angesprochen. Anschließend werden die Normierung des Probenahmenvolumens und die Angabe der Spurengaskonzentration festgelegt.

Abscheidung des Analyten auf der Reaktionsschicht

Bei der Probenahme von Luft kann zwischen Aktivprobenahme und Passivprobenahme unterschieden werden.²¹ Die Aktivprobenahme erfolgt mit Hilfe einer Pumpe, die Passivprobenahme durch eine Sammelvorrichtung, bei welcher die gasförmigen Stoffe lediglich durch Diffusion bzw. Permeation auf die Sammelphase gelangen.²¹⁻²³

In der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen-Technik erfolgt eine aktive Probenahme, bei der ein definiertes Volumen Luft (Probenahmenvolumen) in einer bestimmten Zeit durch das Dünnschicht-Reaktionsröhrchen gesaugt wird. Es kommt zur Abscheidung des zu bestimmenden Spurenstoffes im Röhrchen. Bei den bisher entwickelten Systemen betragen die Flußraten (Probenahmeraten) maximal 6 l/h.

Die Vorgänge, die beim Durchsaugen eines Gasgemisches durch ein zylinderförmiges Rohr stattfinden, dessen Wand bezüglich der zu bestimmenden Gaskomponente eine Senke darstellt, sind im Rahmen der Denuder-Technik untersucht worden.²⁴ Danach führt die Diffusionskomponente, welche senkrecht zur Strömungsrichtung verläuft, zu Stößen der Teilchen mit der Wand. Ist die Rohrwand eine ideale Senke, werden die auftreffenden Analytteilchen adsorbiert oder absorbiert, während die anderen Gaskomponenten nicht von der Schicht aufgenommen werden.

Eine wichtige Kenngröße für das Abscheidungsverhalten ist in diesem Zusammenhang die relative Abscheiderate κ :

$$\kappa = 1 - \frac{c}{c_0} \quad (1)$$

c_0 Konzentration der Spurengas-Komponente beim Eintritt in das Röhrchen

c Konzentration der Spurengas-Komponente beim Austritt aus dem Röhrchen

Im Falle laminarer Strömungsverhältnisse und einer idealen Senke läßt sich der Quotient c/c_0 durch die Gormley-Kennedy-Gleichung beschreiben:²⁴

$$\frac{c}{c_0} = 0,819 \cdot e^{-14,6272\Delta} + 0,0976 \cdot e^{-89,22\Delta} - 0,01896 \cdot e^{-212\Delta} \quad (2)$$

Δ hängt von dem Diffusionskoeffizienten der Spurengas-Komponente, der Länge der reaktiven Schicht und vom Gasfluß ab:

$$\Delta = \frac{\pi \cdot D_G \cdot L}{4 \cdot F_V} \quad (3)$$

D_G Diffusionskoeffizient der Spurengas-Komponente, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

L Länge der reaktiven Schicht, cm

F_V Gasfluß, $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$

Bei den in der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen-Technik üblichen Probenahmeraten kann von laminaren Strömungsverhältnissen ausgegangen werden, da die Reynolds-Zahl den kritischen Wert nicht erreicht.^{16,17}

Die mittels Gormley-Kennedy-Gleichung für verschiedene Spurengase¹⁴⁻¹⁷ berechneten Abscheideraten betragen unter den oben beschriebenen Probenahmeraten mindestens 99 %.

Hierbei wird jedoch vorausgesetzt, daß jedes auf die Schicht treffende Spurengas-Teilchen abgeschieden wird. Die praktisch erreichbaren Abscheideraten werden voraussichtlich unter den zu erwartenden theoretischen Werten liegen, da nicht jedes auftreffende Teilchen reagiert. Bei der theoretischen Berechnung der relativen Abscheideraten sind eine Reihe von Vereinfachungen und Annahmen gemacht worden, die die komplexen Vorgänge nur näherungsweise beschreiben. Nicht berücksichtigt wird, daß

- nach dem Erreichen der Schicht die Spurengasteilchen in die Schicht eindringen müssen, um mit dem Reagenz zu reagieren,
- die Abscheiderate von der endlichen Reagenzkonzentration in der Schicht abhängt. In Schichtabschnitten, in denen das gesamte Reagenz umgesetzt wurde, findet keine weitere Abscheidung mehr statt. Hierdurch ändern sich die Abscheidungsverhältnisse im Laufe der Probenahme.

Dennoch zeigen die Berechnungen, daß eine nahezu quantitative Abscheidung im Dünnschicht-Reaktionsröhrchen möglich ist, wenn die Reaktivität der Schicht gegenüber dem Spurenstoff groß genug ist. Dieses zeigt sich auch in der Praxis: Mit den bisher entwickelten Dünnschicht-Reaktionsröhrchen konnte bei sachgerechter Handhabung kein Durchbruch der Analyten beobachtet werden.¹⁴⁻¹⁹ Die Durchbruchmessungen lassen jedoch keine Aussage darüber zu, ob die abgeschiedenen Schadstoffteilchen auch wirklich mit dem Nachweisreagenz unter Farbumschlag reagiert haben.

Volumen- und Konzentrationsangaben bei Gasen

In dieser Arbeit wird das Probenahmenvolumen auf eine feste Temperatur und einen festen Luftdruck bezogen, um Meßergebnisse, die unter unterschiedlichen Bedingungen erhalten wurden, vergleichbar zu machen. Die Umrechnung des gemessenen Gasvolumens auf die Temperatur von 293,15 K und den Druck von 1013 mbar erfolgt mit einer Formel, die aus der allgemeinen Gasgleichung abgeleitet werden kann.

Konzentrationsangaben erfolgen in dieser Arbeit meist in der Einheit mg/m^3 und werden – falls nichts anderes angemerkt – auf diese Bedingungen bezogen. Die Umrechnung der angegebenen Massenkonzentrationen (von Luftdruck und Temperatur abhängig) in Volumenkonzentrationen (von Luftdruck und Temperatur unabhängig, Einheiten: ml/m^3 , ppmv) kann durch Gleichung 4 erfolgen:

$$c_v = \frac{V_M}{M} \cdot c_m \quad (4)$$

c_v Volumenkonzentration, ppmv

c_m Massenkonzentration, mg/m^3

V_M molares Volumen des Spurengases bei 293,15 K und 1013 mbar
($\approx 24,1 \text{ l/mol}$)²⁵, l/mol

M molare Masse des Spurengases, g/mol

3.1.3 Reflexionsphotometrische Auswertung

Für die Auswertung von Dünnschicht-Reaktionsröhrchen werden reflexionsphotometrische Methoden verwendet. Diese Methoden haben sich bereits in der Dünnschichtchromatographie zur Quantifizierung farbiger Substanzflecken bewährt.²⁶⁻⁴¹

Sowohl bei Dünnschicht-Reaktionsröhrchen als auch bei DC-Platten werden Schichten aus pulverigen Stoffen hergestellt. Die Schichten bestehen aus zufällig angeordneten Partikeln. Trifft Licht auf die Oberfläche solcher Schichten, so setzt sich die reflektierte Strahlung aus einem regulären (Oberflächen- oder Spiegelreflexion) und einem diffusen Anteil (Remission) zusammen.⁴²

Der reguläre Anteil läßt sich auf eine einfache Reflexion des eintretenden Lichtes an den Oberflächen der Partikel zurückführen.^{42,43} Bei geringer Korngröße (1 - 5 µm) und bei gering absorbierenden Proben kann dieser jedoch vernachlässigt werden.⁴²

Der diffuse Anteil entsteht im oberflächennahen Bereich durch Mehrfachstreuung an den Partikeln.^{33,34,42} Das austretende, remittierte Licht verläßt die Schicht ungerichtet.^{34,43} Die absolute Remission einer Probe wird aus den Intensitäten des einfallenden und austretenden Lichtes berechnet:²⁸

$$R = \frac{I}{I_0} \quad (5)$$

R	absolute Remission
I	Intensität des austretendes Lichtes
I_0	Intensität des einfallenden Lichtes

Um die absolute Remission eines Stoffes zu bestimmen, sollte die remittierte Strahlung über alle Raumwinkel bestimmt werden. Das ist jedoch meßtechnisch schwierig zu realisieren.⁴⁴ Aus diesem Grunde wird meist Licht im Winkel von 45 ° auf die Probenoberfläche eingestrahlt und das remittierte Licht senkrecht zur Probenoberfläche gemessen.⁴² Bei Meßanordnungen, die eine Ulbricht-Kugel verwenden, wird diffus eingestrahlt.^{45,46} Auch hier wird das reflektierte Licht in einem bestimmten Raumwinkel gemessen.

Farbige Stoffe zeigen aufgrund stoffspezifischer Absorptionsvorgänge eine geringere Remission als weiße Stoffe.²⁷ Die Absorption findet im oberflächennahen Bereich statt, den das Licht unter mehrfacher Reflexion an den Partikeln durchläuft, bevor es die Schicht wieder verläßt.³⁴ Im Gegensatz zur Photometrie von Lösungen, ist hier die mittlere durchlaufene Weglänge nicht nur von der Geometrie der Meßanordnung abhängig, sondern auch vom Ab-

sorptionskoeffizienten. Bei schwacher Absorption dringt das Licht tiefer in die Schicht ein, dieses führt zu einer größeren durchlaufenen Wegstrecke.⁴³ Bei starker Absorption dagegen ist die mittlere durchlaufene Weglänge des austretenden Lichtes geringer.⁴³ Aufgrund dieses Effektes besteht kein linearer Zusammenhang zwischen der Remission R und dem Absorptionskoeffizienten k der Probe. Für einfallendes monochromatisches Licht beschreibt die Kubelka-Munk-Funktion den Zusammenhang zwischen R und k :^{27,28,31,33,34,40-50}

$$F(R) = \frac{k}{s} = \frac{(1-R)^2}{2 \cdot R} \quad (6)$$

$F(R)$ Kubelka-Munk-Funktion

k Absorptionskoeffizient

s Streukoeffizient (von der Korngröße abhängig)

Der Streukoeffizient s ändert sich nur wenig mit der Wellenlänge des verwendeten Lichtes, jedoch stark mit der Korngröße der Partikel.^{42,43} Aus diesem Grunde erscheinen feinkörnige Pulver auch immer heller als vergleichbare, gröbere Pulver, da mit abnehmendem Partikeldurchmesser der Streukoeffizient größer wird. Bei Mischungen aus weißen und farbigen Substanzen läßt sich die Kubelka-Munk-Beziehung erweitern:^{27,31,40-42}

$$F(R) = \frac{k}{s} = \frac{\varepsilon \cdot c}{s} = \frac{(1-R)^2}{2 \cdot R} \quad (7)$$

ε molarer Absorptionskoeffizient des farbigen Stoffes

c Konzentration des farbigen Stoffes in einer weißen Substanz

Der molare Absorptionskoeffizient ist dem Lambert-Beerschen Gesetz entnommen.⁴² Aus Gleichung (7) wird deutlich, daß kein linearer Zusammenhang zwischen Remission und der Konzentration des farbigen Stoffes in der Probe besteht.³⁴ Die graphische Darstellung der Funktion zeigt Abbildung 3-4:

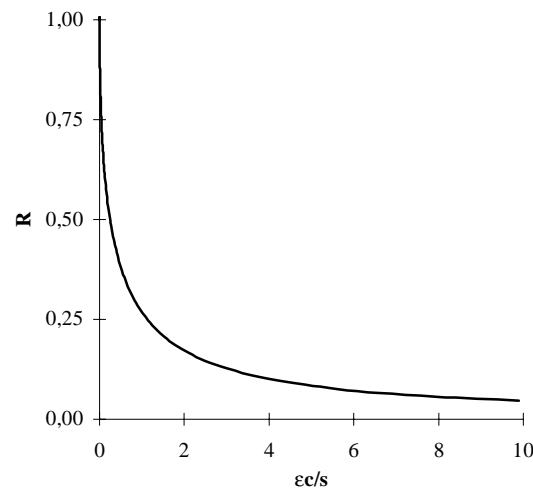


Abb. 3-4: Graphische Darstellung des Kubelka-Munk-Gesetzes: R gegen $\epsilon c/s$.

Das Kubelka-Munk-Gesetz gilt jedoch nur unter bestimmten, idealen Bedingungen: Die Schicht ist im Idealfall unendlich dick und verhält sich ideal bezüglich der Remission, d. h. Transmission und reguläre Reflexion sind vernachlässigbar.³⁴

Diese Bedingungen sind in der Praxis meist nicht vorzufinden. Hier tritt ein störender Anteil regulärer Reflexion auf.⁴² Bei geringen Korngrößen und gering absorbierenden Stoffen ist dieser Anteil jedoch zu vernachlässigen. Fehler durch endliche Schichtdicken und der damit verbundenen Transmission, können minimiert werden, indem die Remission einer farbigen Probe um die Remission der dazugehörigen Leerprobe oder der substanzfreien Zone korrigiert wird.³⁴

Weiterhin ist als Einschränkung zu beachten, daß meßtechnisch zunächst immer nur eine relative Meßgröße für die Remission zugänglich ist,³⁴ die dann unter Zuhilfenahme von Weißstandards, die eine Reflexion von 0,98 bis 0,99 aufweisen (z. B. Bariumsulfat, Natriumchlorid, Magnesiumoxid),⁴² auf die absolute Remission umgerechnet wird.^{28,31,34,40,44}

In der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen-Technik wurde bisher die Änderung der relativen Remission über die Röhrchenlänge betrachtet. Eine Umrechnung in absolute Remissionswerte oder in Kubelka-Munk-Werte erfolgte nicht.

Bei der optischen Messung der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen tritt neben der Remission reguläre Reflexion an den Partikeln der Schicht sowie an den Grenzflächen des Glasröhrchens zur Luft und zur Schicht auf. Aus diesem Grunde wird in dieser Arbeit nicht der Begriff „Remission“, sondern „Reflexion“ verwendet. Die Reflexion stellt die Summe aus allen beteiligten Reflexionsanteilen dar.

Aufgrund der geringen Dicke werden die Schichten von einem Teil des eingestrahnten Lichtes durchdrungen, so daß ein Transmissionsanteil auftritt. Dieser Transmissionsanteil kann an der Innenwand des Röhrchens wieder partiell reflektiert werden.¹⁴ Obwohl dies bei

uneinheitlicher Schichtdicke zu einer Verschlechterung der Reflexions-Orts-Kurven führt, läßt sich ein Transmissionsanteil nicht vermeiden, wenn innenliegende Teile der Schicht erfaßt werden sollen. Das ist besonders bei geringen Schadstoff-Konzentrationen wichtig, da die Abscheidung der Analyten und die Verfärbung auf der Innenoberfläche der Schicht beginnen. Bei den bis 1996 entwickelten Systemen^{14-17,19} wurde die Kalibrierung der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen an einem modifizierten Dünnschichtchromatographie-Scanner (Shimadzu CS 920) vorgenommen. Bei diesem Gerät wurde der DC-Plattenhalter gegen eine Konstruktion ersetzt, welche die Röhrchen im Strahlengang plaziert. Zur Auswertung wird das Röhrchen in Richtung der Längsachse mit einer Geschwindigkeit von 2 cm/min bewegt und gleichzeitig um diese Achse mit einer Umdrehungszahl von 5 U/s gedreht. Dadurch kann die gesamte Oberfläche reflexionsphotometrisch erfaßt werden.

Diese Meßanordnung besitzt jedoch Nachteile:¹⁸

1. Die Rotation des Röhrchens erfolgt über einen Riemenantrieb. Hierdurch kann das Röhrchen leicht aus der Halterung springen. Während der Auswertung „wandert“ das Röhrchen in Längsrichtung hin und her und verursacht so schlecht reproduzierbare Ergebnisse.
2. Der Scanner ist nicht für die Auswertung von Dünnschicht-Reaktionsröhrchen konzipiert. Dadurch ist die reproduzierbare Erkennung der verfärbten Zone nicht möglich. Auch ein angeschlossener Integrator bietet hier nur eine mäßige Verbesserung.
3. Im Hinblick auf eine spätere Vermarktung der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen-Technik ist diese Anordnung zu aufwendig und zu teuer.

Aufgrund dieser Nachteile wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. E. Forner (Fachbereich Elektrotechnik) der BUGH Wuppertal eine neue Auswerteeinheit entwickelt, deren schematischer Aufbau in Abbildung 3-5 gezeigt ist.

Als Lichtquelle dient eine handelsübliche Energiesparlampe (3), die das Röhrchen (2) über die gesamte Schichtlänge ausleuchtet. Das von der Schicht (7) reflektierte Licht passiert einen Farbfilter (5) und wird dann durch eine Grauwert-Zeilenkamera (6) detektiert. Dazu wird ein 10 cm langer Röhrchenabschnitt auf 450 Photodioden abgebildet.* Um eine vollständige Erfassung dieses Röhrchenabschnittes zu gewährleisten, wird das Röhrchen bei der Auswertung um seine Längsachse gedreht. Eine ausführliche Beschreibung der Meßanordnung geben C. Waller¹⁸ und M. Jahnke⁵¹.

* Die Zeile enthält insgesamt 512 Photodioden, von denen 450 zur Abbildung des Röhrchens verwendet werden. Die restlichen Dioden dienen u. a. zu Referenzzwecken.

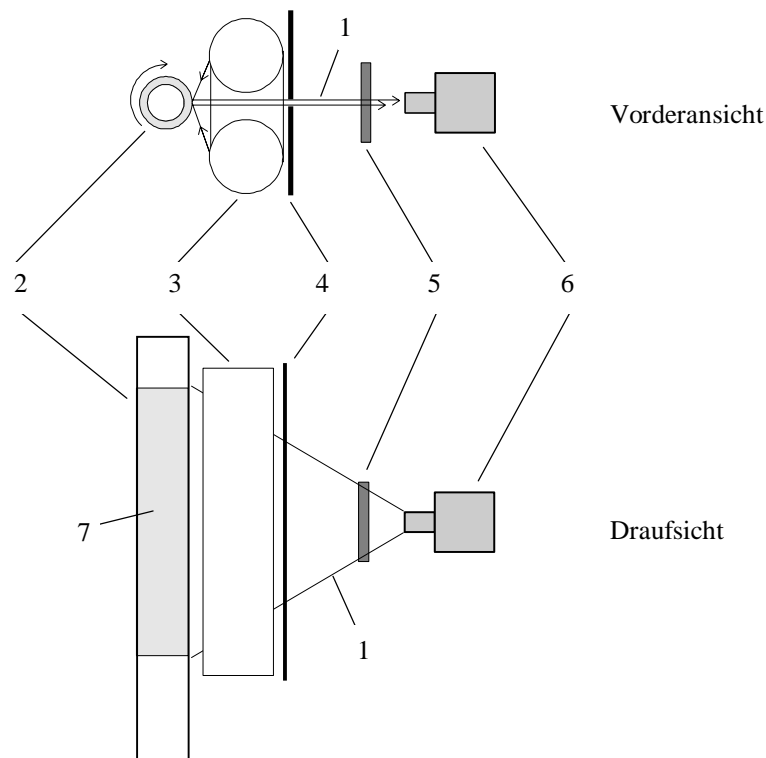


Abb. 3-5: Schematischer Aufbau der Auswerteeinheit.⁵² – 1) Strahlengang 2) Dünnschicht-Reaktionsröhrchen 3) Lichtquelle (U-förmig gebogene Energiesparlampe) 4) Schlitzblende 5) Farbfiler 6) Grauwert-Zeilenkamera 7) reagenzhaltige Schicht.

Von der Auswerteeinheit wird eine Reflexions-Orts-Kurve aufgezeichnet (Abb. 3-6), die in Form einer Datei abgespeichert wird. Zudem wird ein Zahlenwert ausgegeben, der sich aus der Größe und Ausprägung der verfärbten Zone des Röhrchens ergibt. Der Auswertalgorithmus berücksichtigt jedoch nicht die Erkennung des Schichtanfangs, da bei der Konzipierung des Gerätes von einer exakten Positionierung der Schicht innerhalb des Röhrchens ausgegangen wurde. Insbesondere bei der Bestimmung geringer Schadstoffmengen können jedoch auch schon geringe Toleranzen in der Positionierung zu Fehlern führen. Aus diesem Grunde wurde von C. Waller¹⁸ eine kürzere Schicht verwendet, bei der der Übergang vom unbeschichteten zum beschichteten Röhrchenabschnitt mit aufgezeichnet wird (5).

Zur Bildung des als Fläche (2) bezeichneten Integrals werden dann Integrationsmarker manuell festgelegt, eine Basislinie erstellt und ein Integralwert gebildet. Der sich ergebende Flächenwert verhält sich proportional zur abgeschiedenen Schadstoffmenge.

Aus der Fläche kann schließlich unter Berücksichtigung der durch das Röhrchen gesaugten Luftmenge (Probenahmenvolumen) und der Analysenfunktion die Schadstoff-Konzentration berechnet werden.

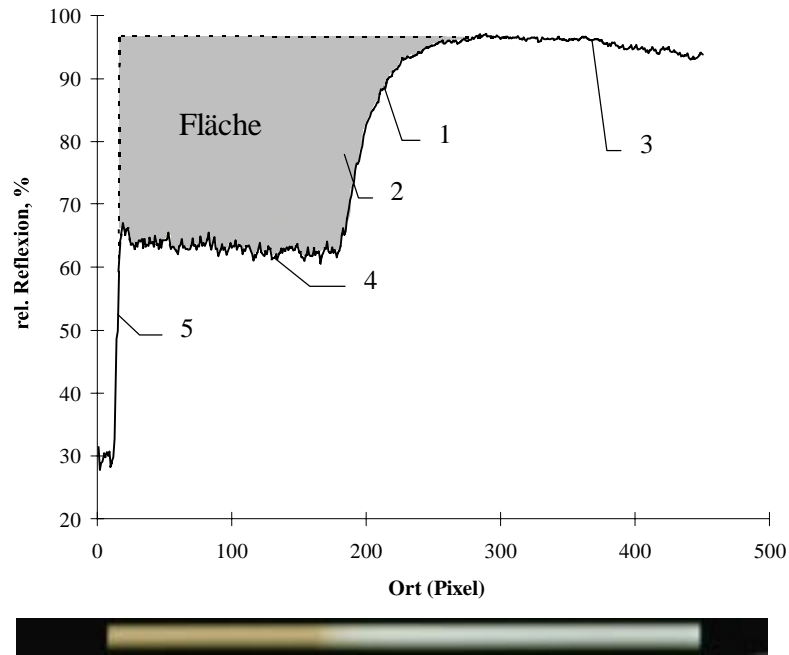


Abb. 3-6: Reflexions-Orts-Kurve eines Dünnfilm-Reaktionsröhrchens mit farbbildender Nachweisreaktion (oben), verfärbtes Dünnfilm-Reaktionsröhrchen (unten). – 1) Reflexions-Orts-Kurve 2) Fläche 3) Reflexion des weißen Schichtabschnittes 4) Reflexion des verfärbten Schichtabschnittes 5) Reflexion bei Übergang des unbeschichteten zum beschichteten Röhrchenabschnitt.

3.2 Gesetzliche Regelungen zur Messung von Luftschadstoffen am Arbeitsplatz

Die gesetzlichen Regelungen zur Verhinderung von Schädigungen des Arbeitnehmers durch gasförmige Gefahrstoffe am Arbeitsplatz gehen in Deutschland auf das Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz – ChemG)⁵³ zurück. In § 19 (1) wird die Bundesregierung bei Zustimmung durch den Bundesrat ermächtigt, Rechtsverordnungen mit allgemeinen Grundsätzen der Arbeitshygiene vorzuschreiben. Eine solche Rechtsverordnung wurde in Form der Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV)⁵⁴ herausgegeben.

In § 3 (5-7) GefStoffV werden drei Grenzwerte für Arbeitsplätze definiert.⁵⁴

1. Die „Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) ist die Konzentration eines Stoffes in der Luft am Arbeitsplatz, bei der im allgemeinen die Gesundheit der Arbeitnehmer nicht beeinträchtigt wird.“
2. Unter dem Begriff des Biologischen Arbeitsplatztoleranzwertes (BAT) versteht man „die Konzentration eines Stoffes oder seines Umwandlungsproduktes im Körper oder die dadurch ausgelöste Abweichung eines biologischen Indikators von seiner Norm, bei der im allgemeinen die Gesundheit der Arbeitnehmer nicht beeinträchtigt wird.“
3. Die „Technische Richtkonzentration (TRK) ist die Konzentration eines Stoffes in der Luft am Arbeitsplatz, die nach dem Stand der Technik erreicht werden kann.“

Ist das Auftreten gefährlicher Stoffe in Luft am Arbeitsplatz nicht sicher auszuschließen, so ist der Arbeitgeber laut § 18 (1) GefStoffV verpflichtet zu ermitteln, ob Grenzwertüberschreitungen vorliegen. In den „Technischen Regeln für Gefahrstoffe“ (TRGS) finden sich Verfahren und Meßregeln, die vom „Ausschuß für Gefahrstoffe“ (AGS) aufgestellt und der aktuellen Entwicklung entsprechend angepaßt werden.

Der Begriff „Exposition“ nimmt im Zusammenhang mit der Messung von Luftschadstoffen am Arbeitsplatz eine zentrale Stellung ein. Die TRGS 402 definiert den Begriff folgendermaßen:⁵⁵ „Die inhalative Exposition wird verstanden als das Vorhandensein eines gefährlichen Stoffes in der Luft im Atembereich des Arbeitnehmers. Sie wird beschrieben durch Angabe von Konzentrationen und zugehörigem zeitlichen Bezug.“ Der zeitliche Bezug ist in der TRGS 402 die Schichtlänge (meist 8 h).

Analysenverfahren messen die Konzentration eines zu bestimmenden Schadstoffes über eine bestimmte Zeit, der Mittelungsdauer.⁵⁵ Die Mittelungsdauer wird durch das Zeitverhalten des Analysenverfahrens begrenzt und entspricht in der Regel der Probenahmedauer.⁵⁵ „Zur Fest-

stellung des Mittelwertes besonders geeignet ist die meßtechnische Mittelung über die gesamte Expositionsdauer während einer Schicht.“⁵⁵ Bei kürzerer Mittelungsdauer muß die Anzahl der Bestimmungen erhöht werden (Tab. 3-2).⁵⁵

<i>Mittelungsdauer (Probenahmedauer)</i>	<i>Probenzahl</i>
10 s	≥ 30
1 min	≥ 20
5 min	≥ 12
15 min	≥ 4
30 min	≥ 3
1 h	≥ 2
≥ 2 h	≥ 1

Tab. 3-2: Mindestprobenzahl in einer 8-Stunden-Schicht laut TRGS 402.⁵⁵

Die gesetzlich vorgegebene Mindestzahl kann erst bei wesentlich verkürzter Exposition unterschritten werden.⁵⁵ „In das Meßergebnis geht der arithmetische Mittelwert der Meßwerte ein. Bei unterschiedlichen Mittelungsdauern ist der zeitgewichtete arithmetische Mittelwert zu bilden.“⁵⁵

Die erhaltenen Meßwerte sind so aufzubereiten, daß „daraus ein Meßergebnis entsteht, welches als zeitlichen Bezug die Schichtlänge hat.“⁵⁵ „Ist die Expositionsdauer verfahrensbedingt kürzer als die Schichtlänge, so sind die Meßwerte der Expositionsmessungen auf die Schichtlänge umzurechnen.“⁵⁵

Neben diesen sogenannten „Schichtmittelwerten“ soll bei bestimmten Stoffen die Bestimmung von Kurzzeitwerten erfolgen, da die Konzentration des Stoffes in der Atemluft erheblichen Schwankungen unterworfen sein kann. Für die Begrenzung von Expositionsspitzen gelten deswegen u. a. folgende Regelungen:⁵⁵

1. Die Konzentration lokal reizender oder geruchsintensiver Stoffe soll zu keinem Zeitpunkt höher sein, als die Grenzwertkonzentration (z. B. MAK). Hier spricht man von einem Überschreitungsfaktor von 1. „Für einzelne Stoffe können andere Überschreitungsfaktoren festgelegt sein. Die betriebliche Überwachung soll durch meßtechnische Mittelwertbildung über 15 Minuten erfolgen, z. B. durch eine 15minütige Probenahme.“
2. „Die mittlere Konzentration resorptiv wirksamer Stoffe und von Stoffen mit Luftgrenzwerten, die nach dem TRK-Konzept aufgestellt wurden, soll in keinem 15-Minuten-Zeitraum die 4fache Grenzwertkonzentration überschreiten.“
3. „Die Dauer der erhöhten Exposition darf in einer Schicht insgesamt 1 Stunde nicht übersteigen.“

Die Grenzwerte und Überschreitungsfaktoren für Gefahrstoffe werden in der TRGS 900 veröffentlicht.²⁵ Die Grenzwerte für die in der vorliegenden Arbeit relevanten Gefahrstoffe Schwefelwasserstoff, Chlor und Tetrachlorethen sind in Kap. 3.3 aufgeführt.

An die Meßverfahren für Luftuntersuchungen im Zusammenhang mit der Arbeitsplatzüberwachung werden eine Reihe von Anforderungen gestellt. Einige Anforderungen, die für diese Arbeit relevant sind, werden hier aufgezählt.⁵⁵

1. „Bestimmungsgrenze, Empfindlichkeit und Präzision des Meßverfahrens müssen dem Grenzwert angepaßt sein. Mit dem Verfahren sollen Konzentrationen der zu messenden Komponente mindestens in dem Bereich zwischen einem Zehntel, notwendigerweise aber einem Fünftel und dem Dreifachen des Grenzwertes gemessen werden können. Bei direktanzeigenden Meßgeräten soll der Endwert des kleinsten Meßbereichs nicht größer als das Fünffache des Grenzwertes sein.“
2. „Die Richtigkeit des Analysenverfahrens sollte durch Vergleichsversuche (z. B. mit standardisierten Verfahren) oder durch Mischversuche (z. B. mit Prüfgasen) sichergestellt sein.“
3. „Die Meßunsicherheit als integraler Fehler aus allen bei einer Messung auftretenden systematischen und zufälligen Fehlern soll 30 % nicht überschreiten.“
4. „Ist das Meßverfahren nicht spezifisch, so ist der volle Meßwert als Meßkomponente zu rechnen.“
5. „Das Meßverfahren soll sich unter praktischen Einsatzbedingungen bewährt haben.“
6. „Das Meßverfahren muß repräsentative Meßergebnisse für die Exposition der Arbeitnehmer liefern.“ Daher sollte die Probenahme „möglichst in Atemhöhe und in unmittelbarer Nähe der Beschäftigten erfolgen.“ Nach Möglichkeit sollen „personenbezogene Probenahmegeräte“ benutzt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Schwerpunkt auf die Entwicklung von Dünnschicht-Reaktionsröhrchen gesetzt, die eine Mittelungsdauer von 1 h aufweisen. Wie in Tabelle 3-2 beschrieben, kann hier die Anzahl der Bestimmungen durch hohe Probenahmedauer minimiert werden. Bei einer Stunde Mittelungsdauer sind während einer Schicht 2 Messungen notwendig, aus denen dann die Exposition des Arbeitnehmers ermittelt werden kann.

3.3 Vorkommen, Schadwirkung und Nachweisverfahren von Luftinhaltsstoffen

Dieses Kapitel bietet einen kurzen Überblick über die Verwendung und Bedeutung der Luftinhaltsstoffe Schwefelwasserstoff, Chlor und Tetrachlorethen. Zudem werden die Schadwirkung der Gefahrstoffe auf den menschlichen Organismus und einige Nachweisverfahren angesprochen.

3.3.1 Schwefelwasserstoff

Vorkommen und Verwendung

In der Industrie wird Schwefelwasserstoff u. a. bei der Herstellung von Zucker,⁵⁶ Gummi,⁵⁶ Viskose⁵⁶⁻⁵⁹ sowie Kunstseide⁵⁹ und der Raffinierung fossiler Brennstoffe⁵⁸⁻⁶¹ freigesetzt. Anthropogene Emissionen entstehen zudem durch Hochöfen,⁶² Tierhaltungsbetriebe,⁶³ kommunale Kläranlagen^{64,65} und Kanalisationsanlagen.^{56,64} Natürliche Quellen sind Sümpfe,⁵⁹ Moore⁵⁹ und Orte geothermischer Aktivität.⁵⁹ Schließlich entsteht Schwefelwasserstoff im Darm vieler Tiere und des Menschen.⁶⁶

Schadwirkung auf den menschlichen Organismus

Schwefelwasserstoff wirkt durch Bildung von Sulfiden reizend auf die Schleimhäute des Menschen.⁵⁶ Es können Rezeptoren des Riechepithels gelähmt werden, so daß Schwefelwasserstoff geruchlich nicht mehr wahrgenommen werden kann.⁶⁶

Der Schwefelwasserstoff gelangt bei der Aufnahme als freier Schwefelwasserstoff oder in Form von Alkalisulfiden in die Blutbahn.⁵⁶ Im Blut liegt er dann in freier Form vor und wird wegen seiner guten Oxidierbarkeit z. T. zu Sulfat oxidiert.⁵⁶ Der nicht oxidierte Schwefelwasserstoff blockiert durch Reaktion mit Fe(III) intrazellulär die Cytochrom-Oxidase.^{56,66} Hierdurch kommt es zu einer Abnahme der Sauerstoffnutzung im Gewebe („Innere Erstickung“).⁵⁶ Die Symptome und Wirkung ergeben sich aus der Konzentration des Schadstoffes in Luft (Tab. 3-3).

<i>Schwefelwasserstoffkonzentration</i>		<i>Symptome/Wirkung</i>
<i>ppmv (ml/m³)</i>	<i>mg/m³</i>	
$4,64 \cdot 10^{-4} - 0,129 *$	$6,6 \cdot 10^{-4} - 0,183$	Geruchs-Schwelle ⁶⁷
< 10	< 14,2 *	keine Zeichen einer Vergiftung ⁵⁶
< 70	99,4 *	keine erkennbaren Wirkungen (auch bei längerer Exposition) ⁶⁶
100 - 150	142 - 213 *	Reizung der Augen und Luftwege ⁵⁶
200 - 300	284 - 426 *	schwere lokale Reizung der Schleimhäute mit allgemeinen Vergiftungszeichen nach 30 Minuten; ⁵⁶
		obere Geruchsschwelle für Schwefelwasserstoff ⁶⁶
300 - 700	426 - 994 *	subakute Vergiftung nach 15 - 30 Minuten ⁵⁶
700 - 900	994 - 1278 *	schwere Vergiftung; Tod nach 30 - 60 Minuten ⁵⁶
1000 - 1500	1420 - 2130 *	Bewußtlosigkeit und Krämpfe; Tod nach wenigen Minuten ⁵⁶
1800	2556 *	Atemlähmung; sofortiger Tod ⁵⁶

Tab. 3-3: Wirkung der Schwefelwasserstoff-Expositionen auf den Menschen (* Werte aus Literaturangaben berechnet).

Die Angabe der Konzentration kann entweder in einer Volumenkonzentration (ppmv bzw. ml/m³) oder in einer Massenkonzentration (mg/m³) erfolgen. Die Konzentrationen können jedoch ineinander umgerechnet werden. Für Schwefelwasserstoff gilt hierfür:³

$$1 \text{ ppmv H}_2\text{S} = 1,42 \text{ mg/m}^3$$

Die MAK wurde laut TRGS 900 auf 15 mg/m³ bzw. 10 ml/m³ festgelegt.²⁵ Für die Begrenzung von Expositionsspitzen gilt für Schwefelwasserstoff ein Überschreitungsfaktor von 1.²⁵ Im Bereich des MAK-Wertes konnten weder bei einmaliger noch bei mehrmaliger Exposition akute oder chronische Schädigungen beim Menschen beobachtet werden.⁶⁶ Die Toxikologie zeigt aber, daß es sich bei Schwefelwasserstoff um ein sehr toxisches Gas handelt, wenn die Konzentrationen das 10- bis 20-fache der MAK betragen.⁶⁶

Nachweisverfahren

Zusammenfassungen zum Nachweis von Schwefelwasserstoff in Luft bieten L. Szekeres,⁶⁸ W.-J. Becker⁶⁰ und R. M. Bethea.⁶⁹

Wichtige photometrische Verfahren zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Luft beruhen auf der Methylenblau-Reaktion, die eine sehr empfindliche Nachweisreaktion darstellt. Bei diesem Verfahren wird Schwefelwasserstoff z. B. in Cadmiumhydroxid-Suspensionen,^{70,71,72} auf Kieselgel/Cadmiumacetat⁷³ oder in wäßriger Ethanolamin-Lösung von Natriumhydroxid und EDTA (Na-Salz)⁷⁴ gebunden. Außerdem kann als Sammelphase Zinkacetat-Lösung verwendet werden.⁷⁵ Anschließend wird in saurem Milieu der freigesetzte Schwefelwasserstoff mit N,N-Dimethyl-p-phenylendiammoniumdichlorid und Eisen(III)-chlorid (Katalysator) zu Methylenblau umgesetzt. Die Färbung wird photometrisch gemessen. Die Ethenblau-Methode nutzt entsprechend N,N-Diethyl-p-phenylendiammoniumdichlorid als Reagenz.⁷⁶

Das Molybdänblau-Sorptionsverfahren verwendet ein Sorptionsrohr, welches mit reagenzbeladenen Glasperlen gefüllt ist. Durch dieses wird die zu bestimmende Luft gesaugt.⁷⁷ Der Schwefelwasserstoff wird hierbei als Silbersulfid gebunden. Aus dem Silbersulfid wird bei der analytischen Bestimmung mit Zinn(II)-chlorid-haltiger Salzsäure Schwefelwasserstoff freigesetzt, der mit Ammoniummolybdat in schwefelsaurer Lösung zu Molybdänblau reagiert. Die Extinktion der Lösung wird photometrisch gemessen.

Beim potentiometrischen Titrationsverfahren wird der Schwefelwasserstoff in Natronlauge gebunden und anschließend mittels argentometrischer Titration bestimmt.⁷⁸

Andere Methoden verwenden Cadmiumacetat-Lösung^{79,80} oder Zinkacetat-Lösung⁸¹ als Sammelphase; Schwefelwasserstoff wird anschließend iodometrisch bestimmt. Eine sehr empfindliche Nachweismethode beruht auf Fluoreszenzlöschung. Dabei wird die Fluoreszenz von Fluorescein-Quecksilber-Acetat durch Spuren von Sulfid gelöscht.⁸²

Als Schwefelwasserstoffsensoren^{60,83-87} können u. a. elektrische Halbleiterwiderstände^{60,85} oder amperometrische Gassensoren^{83,84} eingesetzt werden.

In der Literatur werden viele Verfahren zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Luft beschrieben, die auf Farbänderungen bei Gas-Feststoff-Reaktionen beruhen.

Als Sammelphasen werden häufig mit Metallsalzen (Pb-Salze,^{71,88-94} Ag-Salze,^{88,90} Cd-Salze^{91,95,96} und Hg-Salze^{90,97}) imprägnierte Papiere benutzt, an denen die schwefelwasserstoffhaltige Probeluft vorbeigeführt wird. Um eine bessere Abscheidung zu erreichen, kann Glycerin zugesetzt werden.^{89,94,93} Oft wird hierbei ein Reagenzstreifen verwendet, der schrittweise weiterbefördert wird. Das Band durchläuft dabei eine Kammer, in der es mit der Probe

in Berührung gebracht und die Färbung reflexionsphotometrisch gemessen wird (z. B. Monocolor-Analysator).^{88,89,92,97}

In schwefelwasserstoffanzeigenden Prüfröhrchen³⁻⁵ werden verschiedene Metallsalze (Pb-Salze, Cu-Salze, Hg-Salze) als Reagenz eingesetzt. Mit dem von Dräger entwickelten CMS-System ist ebenfalls die Messung von Schwefelwasserstoff in Luft möglich.¹¹

3.3.2 Chlor

Vorkommen und Verwendung

Der überwiegende Teil der Chlorproduktion erfolgt heute durch Chlor-Alkali-Elektrolyse.^{98,99} 1994 betrug die Weltchlorproduktion $37,7 \cdot 10^6$ t.¹⁰⁰ In der chemischen Industrie ist Chlor ein bedeutender Grundstoff zur Herstellung einer Vielzahl chemischer Bedarfsgüter höherer Veredelungsstufen.¹⁰¹ Chemisch gebundenes Chlor tritt dabei sowohl in Zwischenprodukten nicht chlorhaltiger Stoffe als auch in chlorhaltigen Endprodukten auf.

Die Hauptmenge des Chlors wird zu Chlorierungsreaktionen in der organischen Chemie benötigt.¹⁰¹ Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Farbstoffe, Pharmazeutika und viele andere chemische Endprodukte enthalten Chlor. Zudem wird es als Oxidations- und Bleichmittel in der Papier- und Textilindustrie, als Desinfektionsmittel für Trinkwasser und in Schwimmbädern eingesetzt.^{99,102}

In Deutschland ist der Chlorverbrauch in den vergangenen Jahren stetig zurückgegangen.¹⁰⁰ Dagegen hat er in vielen Ländern der Dritten Welt, aber auch in China, Taiwan und den USA stark zugenommen.¹⁰⁰

Schadwirkung auf den menschlichen Organismus

Chlor wirkt auf den menschlichen Organismus stark gewebsschädigend.¹⁰³ Der Hauptangriff erfolgt an Bronchien und Bronchiolen, bei tieferer Inhalation auch an den Alveolen. Die Folgen einer Exposition mit Chlor können von einer Bronchitis bis zur Erstickung reichen.

Der MAK-Wert wurde auf 0,5 ppmv bzw. $1,5 \text{ mg/m}^3$ festgesetzt.²⁵ Dabei wurden sowohl die subjektive Reizwirkung beim Menschen als auch die Vermeidung entzündlicher Veränderungen an den Atemwegen von Tieren berücksichtigt.¹⁰³ Für die Begrenzung von Expositionsspitzen gilt für Chlor ein Überschreitungsfaktor von 1.²⁵

Chlorgeruch kann von empfindlichen Personen bereits ab Konzentrationen von $0,06 \text{ mg/m}^3$ wahrgenommen und bei 3 mg/m^3 sicher erkannt werden.¹⁰³ Die Grenze des Erträglichen wird

mit 51 mg/m^3 angegeben. In folgender Tabelle wird die Wirkung von Chlor-Expositionen auf den Menschen gezeigt:

<i>Chlorkonzentration</i>		<i>Symptome/Wirkung</i> ¹⁰³
<i>ppmv</i>	<i>mg/m³</i>	
0,02 - 0,5	0,06 - 1,5	Geruchsschwelle für junge, gesunde Personen
1	3	unschädlich, schon etwas reizend, aber unbedenklich und wenig lästig
1 - 2	3 - 6	Arbeit nicht gestört
2 - 3	6 - 9	Arbeit noch möglich, Aufenthalt aber lästig
4	12	Arbeit unmöglich
17	51	Grenze des Erträglichen

Tab. 3-4: Wirkung kurzzeitiger Chlor-Expositionen auf den Menschen.

Für die Umrechnung einer Volumenkonzentration in eine Massenkonzentration gilt folgende Angabe:³

$$1 \text{ ppmv Cl}_2 = 2,95 \text{ mg/m}^3$$

Nachweisverfahren

Für den Luftschadstoff Chlor werden eine Reihe von photometrischen Bestimmungsverfahren in der Literatur beschrieben. Das Methylorange-Verfahren beruht auf der Ausbleichung einer schwefelsauren Lösung des Farbstoffes durch die chlorhaltige Luft.^{71,104} Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wird Kaliumbromid zugesetzt.¹⁰⁴ Eine einfache empfindliche Methode ist die Verwendung von salzsaurer o-Tolidin-Lösung zur Absorption.⁷¹ Hierbei entsteht eine Gelbfärbung, die photometrisch bestimmt wird. Das Reagenz 3,3'-Dimethylnaphthidin zeigt im Vergleich zu o-Tolidin eine noch empfindlichere Reaktion zu einem hellvioletten Nachweisprodukt.^{71,105} Tetramethylbenzidin reagiert mit Chlor zu einem gelben Reaktionsprodukt.¹⁰⁶ Eine weitere Reaktion beruht auf den Reagenzien Bromid/Fluorescein.¹⁰⁷ Bei dieser Nachweisreaktion reagiert gebildetes elementares Brom mit dem Farbstoff zu Eosin.

Zudem kann Chlor durch Absorption in einer salzsaurer Amidoschwefelsäure-haltigen Bromid-Lösung mit anschließender iodometrischer Titration bestimmt werden.¹⁰⁸

Außerdem kann Chlor durch elektrochemische Gassensoren^{83,84-87} nachgewiesen werden. Hierbei kommen Halbleiteroxid-Gassensoren⁸⁵ oder amperometrische Sensoren^{83,84,87} zum Einsatz.

Auch mit der Prüfröhrchentechnik³⁻⁵ kann Chlor nachgewiesen werden. Als Reagenzien kann o-Tolidin verwendet werden.^{3,109} Das von Dräger entwickelte CMS-System ermöglicht ebenfalls die Messung von Chlor in Luft.¹¹

3.3.3 Tetrachlorethen

Vorkommen und Verwendung

Tetrachlorethen ist eine farblose Flüssigkeit mit Chloroform-ähnlichem Geruch¹¹⁰ und dient u. a. zum Entfetten und Reinigen von Metallen,¹¹¹ als Fleckenwasser¹¹¹ und als Lackentferner¹¹¹. Es ist ein Lösemittel¹¹¹ für Druckfarben, Öle, Fette und Wachse und wird in chemischen Reinigungen^{111,112} benötigt. Zudem wird es bei der Naßextraktion in Tierkörperverwertungsanstalten verwendet.¹¹¹

Schadwirkung auf den menschlichen Organismus

Die folgende Tabelle zeigt die Wirkung von Tetrachlorethen-Expositionen auf den Menschen. Tetrachlorethen ist lipidlöslich und ein Narkotikum mit peripherer und zentralnervöser Wirkung.¹¹¹

<i>Tetrachlorethenkonzentration</i>		<i>Symptome/Wirkung</i> ¹¹³
<i>ppmv</i>	<i>mg/m³</i>	
50	345*	Geruch individuell schwankend wahrnehmbar
100	689*	Bei einer Expositionsdauer von 7 h (1 x oder wiederholt täglich) treten Frontalkopfschmerzen, Irritation der Schleimhäute, Schläfrigkeit, Übelkeit, Sprechschwierigkeiten, Abdominalbeschwerden und Schwindel auf.
210	1447*	Nach 30 min treten Denkschwächen auf.
500	3445*	Nach 2 h 10 min: vermehrte Sekretion von Speichel, Nasenschleim und Handschweiß, Metallgeschmack
1000	6890*	Nach 1 - 2 min tritt eine Reizung der Augen und der oberen Luftwege sowie Schwindel auf.

Tab. 3-5: Wirkung von Tetrachlorethen-Expositionen auf den Menschen. Ausgewählte Wirkungen in Abhängigkeit der Konzentration (* Werte aus Literaturangaben berechnet).

Die narkotische Wirkung kann alle Stadien des Rausches bis zur tiefen Narkose mit tödlichem Ausgang haben.¹¹¹ Tetrachlorethen ist leber- und nierenschädigend.¹¹¹ Es entfettet die Haut und kann Hautschäden verursachen.^{111,114}

Bisher konnte ein kanzerogenes Risiko für den Menschen nicht belegt werden.¹¹⁵ Der Abbau erfolgt u. a. über die harnfähigen Metaboliten Trichlorethanol und Trichloressigsäure.¹¹⁵

Der MAK-Wert wurde 1982 von ursprünglichen 100 ppmv (ml/m³) bzw. 670 mg/m³ auf 50 ppmv (ml/m³) bzw. 345 mg/m³ gesenkt.¹¹⁶ Zur Begrenzung von Expositionsspitzen gilt für Tetrachlorethen ein Überschreitungsfaktor von 4.²⁵ Der Umrechnungsfaktor zwischen den Konzentrationsangaben ppmv und mg/m³ läßt sich folgender Angabe entnehmen:³

$$1 \text{ ppmv C}_2\text{Cl}_4 = 6,89 \text{ mg/m}^3$$

Nachweisverfahren

Für Tetrachlorethen liegt eine Reihe von gaschromatographischen Methoden vor. Als Sammelphasen werden n-Decan¹¹⁴ oder Tetrachlorethan¹¹⁷ verwendet. Der Gehalt an Tetrachlorethen in der Sammelphase wird nach der Probenahme mittels GC/FID oder GC/WLD quantifiziert.

Zudem wird Aktivkohle¹¹⁸ als Sammelphase verwendet. Die Desorption des Schadstoffes erfolgt durch Schwefelkohlenstoff. Anschließend wird mittels GC/FID quantifiziert.

Tetrachlorethen läßt sich durch Prüfröhrchen mit Vorröhrchen bestimmen.^{3-5,119,120} Es kann durch ein Gemisch auf Kaliumpermanganat/Schwefelsäure-^{3,120}, Mangandioxid-³ oder Chromat/Schwefelsäure-Basis¹¹⁹ unter Bildung von Chlor zersetzt werden. Das gebildete Chlor wird anschließend mit Diphenylbenzidin³ oder o-Tolidin¹¹⁹ in einer Gas/Feststoff-Reaktion nachgewiesen. Tetrachlorethen kann ebenfalls mit dem CMS-System der Firma Dräger bestimmt werden.¹²

3.4 Prüfgase

Prüfgase wurden in dieser Arbeit zur Entwicklung und Kalibrierung von Dünnschicht-Reaktionsröhrchen benötigt. Hierzu wurden eigene Prüfgasquellen aufgebaut. Um dem Leser die Möglichkeiten der Herstellung näherzubringen, wird als erstes eine Übersicht über die in der Literatur bekannten Verfahren gegeben. Anschließend werden die verwendeten Herstellungsverfahren besprochen.

3.4.1 Definition und Bedeutung

Ein Prüfgas ist ein Gas mit konstanter und genau bekannter Konzentration einer oder mehrerer zu bestimmender Substanzen, welches zur Kalibrierung eines analytischen Verfahrens benutzt wird. Es ist also eine Gasmischung, die mindestens eine Substanz in einer exakt bekannten Konzentration enthält.¹²¹

Neben der Kalibrierung können Prüfgase zur Anwendung in Modelluntersuchungen verschiedener Reaktionen und Prozesse eingesetzt werden.¹²¹ In der Toxikologie werden Gasmischungen bekannter Zusammensetzung beispielsweise für Inhalationsversuche verwendet. Im Bereich der Arbeitsplatzmessungen werden relativ hohe Konzentrationen benötigt, wohingegen in der Immissionsüberwachung geringere Konzentrationen verwendet werden.

3.4.2 Herstellung

Ein Prüfgas wird aus einem Grundgas und einer oder mehreren Beimengungen hergestellt.¹²² Als Grundgas wird ein Gas oder Gasgemisch (z. B. Luft) bezeichnet, dem die Beimengungen zugesetzt werden. Als Beimengung können sowohl gasförmige, flüssige oder feste Stoffe verwendet werden. Hierbei werden die flüssigen oder festen Stoffe nach, vor oder während der Dosierung in die Gasphase überführt.¹²¹

Bei der Prüfgas-Herstellung ist eine der wichtigsten Forderungen die hinreichende Reinheit des Grundgases und der Beimengungen. Zu den Anforderungen an die Apparatur zählen die Dichtigkeit, die Inertheit der benutzten Materialien gegenüber den eingesetzten Chemikalien und möglichst kurze Leitungen, die im idealen Fall totvolumenfrei verbunden sind.^{121,123} Verunreinigungen der Apparatur durch Schliffett sind zu vermeiden.¹²¹

In der Literatur werden verschiedene Prüfgas-Herstellungskonzepte gegenübergestellt. Eine Zusammenfassung gebräuchlicher Methoden liefern H. Greim,¹²¹ W.-J. Becker,¹²⁴⁻¹²⁶ R. S. Barratt¹²⁷ und die VDI-Richtlinie 3490 Blatt 2.¹²⁸

Prüfgas-Herstellungsverfahren lassen sich generell in statische und dynamische Verfahren unterteilen. Bei den statischen Verfahren werden Grundgas und Beimengung bei bekanntem Mengen- bzw. Volumenverhältnis in einem abgeschlossenen Gefäß zusammengebracht und gemischt. Statische Verfahren sind apparativ wenig aufwendig und für hohe Beimengungskonzentrationen gut zu verwenden. Oft ist jedoch das Prüfgasvolumen unzureichend.

Bei Verwendung von starren Behältern aus Glas lassen sich in volumetrisch-statischen Verfahren Prüfgase herstellen. Ein Behälter, dessen Volumen bekannt ist, wird mit Grundgas auf Atmosphärendruck aufgefüllt. Dann wird ein definiertes Volumen gasförmiger oder flüssiger Beimengung hinzugegeben (z. B. mittels Dosierspritze durch ein Septum) und die Beimengung schließlich im Behälter verdampft. Nach guter Durchmischung wird nochmals Grundgas hinzudosiert, um einen Überdruck von ca. 0,2 bar einzustellen. Das Prüfgas wird bis zum Erreichen des Atmosphärendrucks entnommen. Der im Behälter verbleibende Rest wird verworfen.¹²⁹

Bei Verwendung von flexiblen Behältern, z. B. gasdichten Kunststoffbeuteln, kann die gesamte Prüfgasmenge verwendet werden.^{121,130} Bei diesem Verfahren kann es aber zu Verlusten durch Permeation über die Gefäßwand und zu Memory-Effekten kommen.¹²¹

Zudem gibt es Verfahren bei Überdruck, die fast ausschließlich von kommerziellen Vertreibern von Prüfgasen angewendet werden.¹²¹ Hierbei benutzt man Druckgasflaschen, die nach einer Vorbehandlung der Innenoberfläche mit den Beimengungen und Grundgas gefüllt werden. Die Bestimmung der Beimengungs-Konzentration kann dabei gravimetrisch¹³¹ oder manometrisch¹³² erfolgen.

Bei den dynamischen Verfahren werden das Grundgas und eine oder mehrere Beimengungen in stetigem Fluß dosiert und vermischt. Dadurch steht das Prüfgas kontinuierlich zur Verfügung. Diese Verfahren eignen sich gut für reaktive Beimengungen und zur Herstellung großer Prüfgasmengen.¹²¹

Das Mischen von Gasströmen ist eines der wichtigsten dynamischen Verfahren.¹²¹ Die gasförmige Beimengung wird als zeitlich konstanter Volumenstrom dem ebenfalls konstant strömenden Grundgas zugemischt. Die Dosierung kann über Massendurchflußregler,¹³³ Blenden,¹³⁴ Kolbendosierern^{126,135} oder Kapillaren^{126,136,137} erfolgen. Bei diskontinuierlicher Zugabe der Beimengungen zum Grundgas (durch Dosiervorrichtung mit Dosierküken,^{125,138} Dosierpumpen^{125,139} oder Dosierschleife¹³⁸ usw.) ist der Einsatz einer ausreichend großen Mischkammer erforderlich.

Flüssigkeiten können über Kolbendosierer^{121,135} oder Kapillaren¹³⁶ kontinuierlich zu einem Grundgasstrom dosiert werden. Nach der Zudosierung muß dann eine zügige Überführung der Beimengung in die Gasphase gewährleistet sein.

Zudem können Prüfgase durch die Permeationstechnik hergestellt werden, bei der die Beimengung kontinuierlich durch eine Membran in den Grundgasstrom permeiert.^{121,126,127,140,141}

Bei der Diffusionstechnik diffundiert die Gasphase über einer flüssigen oder festen Beimengung durch eine Kapillare in den Grundgasstrom.^{121,127} Für flüssige, leicht verdampfbare Beimengungen kann das Sättigungsdampfdruck-Verfahren verwendet werden.^{121,126,142,143} Hierbei wird Grundgas an der Oberfläche der Beimengung vorbei oder durch sie hindurch geleitet. Nachfolgend kann ein Verdünnungsschritt angeschlossen werden.

Außerdem kann die Beimengung durch Elektrolyse,^{144,145} durch thermische Zersetzung,¹²¹ durch chemische Umsetzung¹²⁷ oder photochemische Dissoziation¹²¹ eines Ausgangsstoffes freigesetzt werden. Ein wichtiges photochemisches Verfahren ist die Herstellung von ozonhaltigem Prüfgas durch Bestrahlung von Sauerstoff mit UV-Licht.^{127,146}

In der vorliegenden Arbeit nehmen Verfahren, die auf Kolben- und Kapillardosierung beruhen, eine zentrale Stellung ein. Aus diesem Grunde werden sie in den folgenden Abschnitten eingehender behandelt.

Kolbendosierung und Kapillardosierung sind als Verfahren 1. Art zur Herstellung von Prüfgasen zu bezeichnen. Die Konzentrationen der Beimengung in Prüfgasen wird bei diesen Verfahren aus Flußraten oder physikalischen Konstanten berechnet.¹⁴⁷ Bei den Verfahren 2. Art wird dagegen die Konzentration im Prüfgas durch ein Meßverfahren bestimmt.

3.4.3 Herstellung durch Kapillardosierung

Mit Kapillardosierern können sehr hohe Verdünnungsgrade erreicht werden. Kapillardosierer besitzen kurze Einstellzeiten und einen hohen dynamischen Arbeitsbereich und zeichnen sich durch einfache Handhabung aus.

Die Herstellung eines Prüfgases mittels Kapillardosierung beruht auf der Möglichkeit, geringe Massen- oder Volumenströme gasförmiger oder flüssiger Beimengungen über Kapillaren mit Grundgasströmen kontinuierlich zu vermischen.^{136,137} Gut ausgearbeitete Verfahren zur dynamischen Dosierung flüssiger oder gasförmiger Beimengungen finden sich in der VDI-Richtlinie 3490 Blatt 10.¹³⁶ Der relative Fehler, mit der sich die Konzentration der Beimengung im Prüfgas einstellen läßt, wird mit $\leq 2\%$ angegeben.

Kapillardosierer für gasförmige Beimengungen

Abbildung 3-7 zeigt den schematischen Aufbau eines Kapillardosierers für gasförmige Beimengungen. Ein definierter Überdruck wird am Kapillareingang eingestellt. Hierdurch wird die Beimengung durch eine Kapillare in den Grundgasstrom dosiert und vermischt sich mit dem Grundgas. Es ist wichtig, daß das Prüfgas ungehindert gegen Atmosphärendruck entweichen kann, damit sich im System kein störender Überdruck aufbaut.

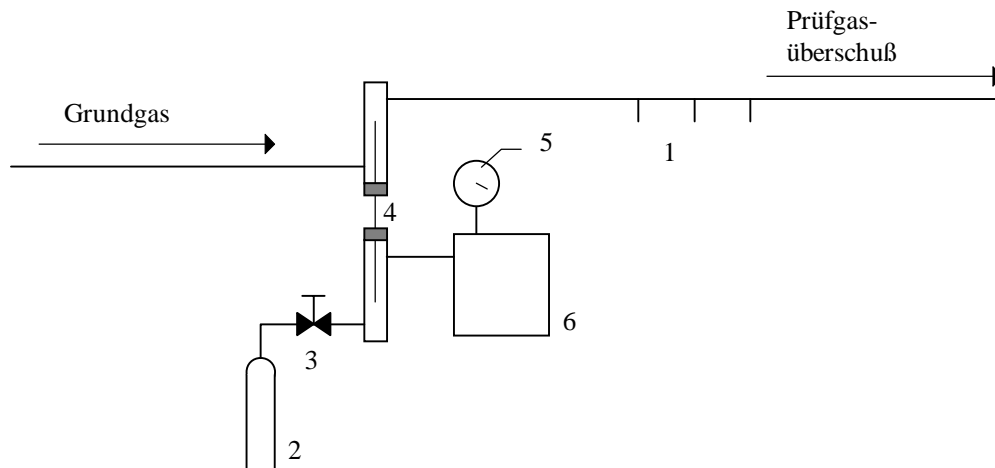


Abb. 3-7: Schematischer Aufbau eines Kapillardosierers für gasförmige Beimengungen. –
1) Anschlüsse zur Prüfgasentnahme 2) Gasflasche mit Beimengung 3) Nadelventil
4) Kapillare 5) Überdruckmanometer 6) Anordnung zur Erzeugung eines
definierten Überdrucks der Beimengung.

Der Volumenstrom der Beimengung wird aus den Abmessungen der Kapillare, der treibenden Druckdifferenz, der Viskosität und der Dichte der Beimengung berechnet:¹³⁶

$$\dot{V}_d = F \cdot \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \left((\Delta p) + \frac{(\Delta p)^2}{2p} \right) \cdot 10^3}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad (8)$$

- \dot{V}_d aus der Kapillare austretender Volumenstrom der Beimengung, ml/s
- F Faktor (berücksichtigt Kompressibilität der gasförmigen Beimengung und die Schlupfströmung)
- r Innenradius der Kapillare, cm
- Δp Überdruck am Kapillareingang, mbar
- p Druck am Kapillarenausgang (Luftdruck), mbar
- η dynamische Viskosität der Beimengung bei der Temperatur der Kapillare, dPa · s
- l Länge der Kapillare, cm

Der dimensionslose* Faktor F berücksichtigt die Kompressibilität der gasförmigen Beimengung und die Schlupfströmung:¹³⁶

$$F = 1 + \frac{\sqrt{\frac{T^{(K)}}{M}} \cdot 63 \cdot \eta}{r \cdot \left(p + \frac{\Delta p}{2}\right)} \quad (9)$$

M molare Masse der Beimengung, g/mol

$T^{(K)}$ Temperatur, K

Die Beimengungs-Konzentration im Prüfgas berechnet sich nach folgender Formel:¹³⁶

$$c_g = \frac{\dot{V}_d \cdot a_d \cdot \rho_g \cdot T_n^{(K)} \cdot p \cdot 60 \cdot 10^6}{T^{(K)} \cdot p_n \cdot \dot{V}_g \cdot 100} \quad (10)$$

c_g Konzentration der Beimengung, $\mu\text{g}/\text{m}^3$

a_d Reinheitsgrad der Beimengung, %

p_n Normdruck, mbar (1013 mbar)

$T_n^{(K)}$ Normtemperatur, K (273,15 K)

\dot{V}_g Volumenstrom des Grundgases (bezogen auf 20 °C und 1013 mbar), l/min**

ρ_g Dichte der Beimengung bei Normbedingungen[†]
(1013 mbar, 0 °C = 273,15 K), g/l

* Die Einheiten und Faktoren in den Formeln wurden direkt der VDI-Richtlinie entnommen.

** Laut VDI wird hier der Volumenstrom des Grundgases auf Normbedingungen bezogen. In dieser Arbeit wird eine Bezugstemperatur von 293,15 K verwendet.

† Werden Dichteangaben des Spurengases nicht auf Normbedingungen bezogen, so kann die betreffende Temperatur und der Druck in die obige Formel eingesetzt werden.

Kapillardosierer für flüssige Beimengungen

Abbildung 3-8 zeigt den schematischen Aufbau eines Kapillardosierers für Flüssigkeiten mit niedrigem Dampfdruck. Im Gegensatz zu dem Kapillardosierer für gasförmige Beimengungen strömt bei dieser Anordnung eine flüssige Beimengung durch die Kapillare.

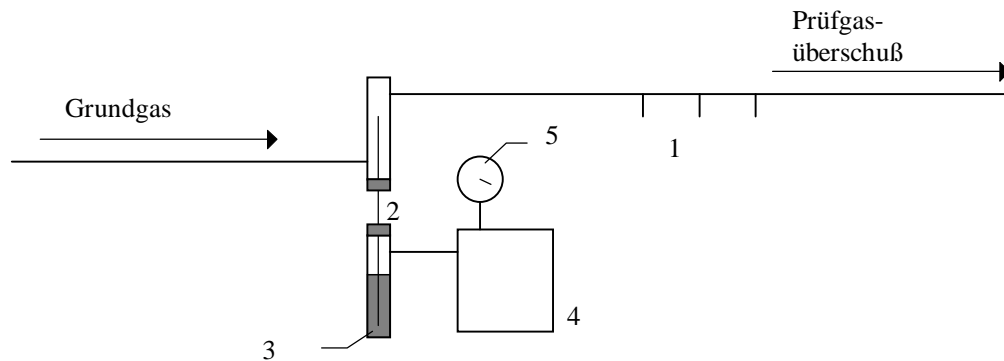


Abb. 3-8: Schematischer Aufbau eines Kapillardosierers für flüssige Beimengungen. –
 1) Anschlüsse zur Prüfgasentnahme 2) Kapillare 3) flüssige Beimengung 4) Anordnung zur Erzeugung eines definierten Überdrucks 5) Überdruckmanometer.

Durch Anlegen eines definierten Überdrucks auf die Flüssigkeit läßt sich ein Flüssigkeitsstrom einstellen, der nach folgender Formel berechnet werden kann:¹³⁶

$$\dot{V}_n = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot (\Delta p) \cdot 10^3}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad (11)$$

\dot{V}_n	aus der Kapillare austretender Volumenstrom der flüssigen Beimengung, ml/s
r	Innenradius der Kapillare, cm
Δp	treibende Druckdifferenz, mbar
η	dynamische Viskosität der flüssigen Beimengung bei der Temperatur der Kapillare, dPa · s
l	Länge der Kapillare, cm

Befinden sich Kapillareneingang und -ausgang nicht auf gleicher Höhe, so muß zur Ermittlung der treibenden Druckdifferenz Δp der Schweredruck der Flüssigkeitssäule berücksichtigt werden. Die Beimengungs-Konzentration im Prüfgas ergibt sich nach:¹³⁶

$$c_{fl} = \frac{\dot{V}_{fl} \cdot \rho_{fl} \cdot 60 \cdot 10^9}{\dot{V}_g} \quad (12)$$

c_{fl}	Konzentration der flüssigen Beimengung (Normzustand), $\mu\text{g}/\text{m}^3$
\dot{V}_g	Volumenstrom des Grundgases (bezogen auf 20 °C und 1013 mbar), l/min^*
ρ_{fl}	Dichte der flüssigen Beimengung, g/ml

Die Konzentration der Beimengung ist in weiten Bereichen durch Variation von Grundgasstrom, Überdruck am Kapillareneingang und dem Durchmesser der Kapillare einstellbar. Der Überdruck sollte jedoch > 50 mbar betragen, da sonst Probleme durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit am Kapillarenausgang auftreten können. Durch die Verdampfbarkeit der Flüssigkeiten ist der Anwendungsbereich der Dosierung begrenzt. Er beträgt laut Literatur maximal etwa $100 \text{ mg}/\text{m}^3$.¹³⁶

3.4.4 Herstellung durch Kolbendosierung

Bei diesem Verfahren wird einem konstanten Grundgasstrom eine gasförmige oder flüssige Substanz zudosiert. Als Dosiereinrichtung wird hierbei für Gase ein Kolbenprober, für Flüssigkeiten eine Injektionsspritze verwendet, die beide mechanisch angetrieben werden. Nach der Injektionsstelle wird das Prüfgas durch ein Mischrohr homogenisiert.¹³⁵

Die Konzentration der Beimengung im Prüfgas läßt sich direkt aus der Höhe des Grundgasstromes und der Höhe des Beimengungsflusses berechnen (Gl. 12).

Abbildung 3-9 zeigt den schematischen Aufbau eines Kolbendosierers. Er kann für Gase und für Flüssigkeiten verwendet werden. Die Beimengung wird bei dieser Anordnung durch eine Kapillare oder Injektionsnadel in den Grundgasstrom überführt.

* Laut VDI wird hier der Volumenstrom des Grundgases ebenfalls auf Normbedingungen bezogen. Da die Grenzwerte jedoch auf 20 °C und 1013 mbar bezogen werden, wird hier eine Bezugstemperatur von 293,15 K verwendet.

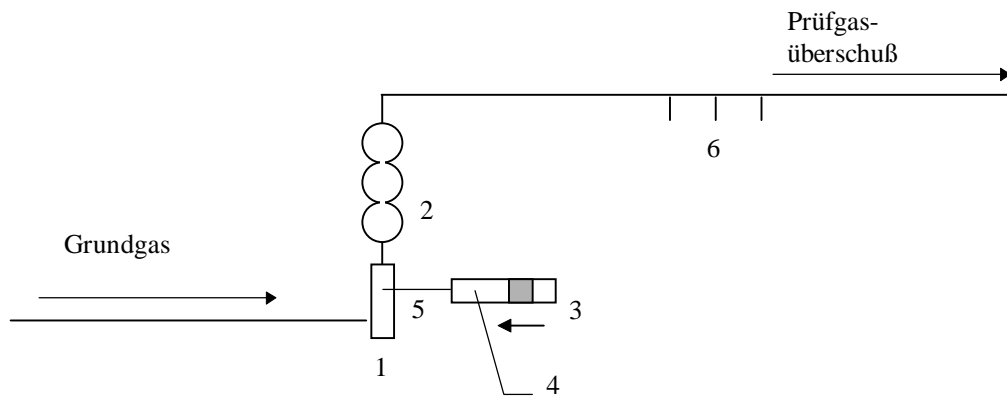


Abb. 3-9: Schematischer Aufbau eines Kolbendosierers. – 1) Verdampfungsgefäß 2) Mischrohr 3) Kolbendosierer oder Dosierspritze mit Antrieb (Antriebsmechanismus nicht eingezeichnet) 4) flüssige oder gasförmige Beimischung 5) Kapillare, durch die die Beimischung während der Dosierung strömt 6) Anschlüsse zur Prüfgasentnahme.

Mit diesen Verfahren läßt sich ein weiter Konzentrationsbereich abdecken. Um besonders geringe Beimengungs-Konzentrationen einer flüssigen Beimischung zu erreichen, kann die Substanz mit einem Lösemittel verdünnt und in gelöster Form zudosiert werden. Bei großen Volumenströmen flüssiger Beimischung muß am Kapillarenausgang ein Glaswollpfropfen angebracht werden, um eine vollständige Verdampfung zu gewährleisten.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel wird zuerst die Herstellung von definiert befeuchteten Prüfgasen für Schwefelwasserstoff, Chlor und Tetrachlorethen beschrieben. Dann folgen Ausführungen zur Entwicklung, Optimierung und Kalibrierung von Dünnschicht-Reaktionsröhrchen für diese Gefahrstoffe. Anschließend wird eine neue Probenahme-Technik und ein optisches Auswerteverfahren mittels Flachbettscanner erläutert. Zudem werden Untersuchungen bezüglich des Einflusses der Luftfeuchte auf die Analysen mittels Dünnschicht-Reaktionsröhrchen beschrieben.

4.1 Prüfgas-Herstellung

Zur Prüfgas-Herstellung wurde gereinigte und getrocknete Druckluft befeuchtet und anschließend wahlweise mit Schwefelwasserstoff, Chlor oder Tetrachlorethen versetzt (Abb. 4-1). Um den Aufbau von Überdruck im System und gleichzeitig das Eindringen von Umgebungsluft zu unterbinden, wurde ein Prüfgasüberschuß von mindestens 1 l/min gegen Atmosphärendruck abgeleitet.

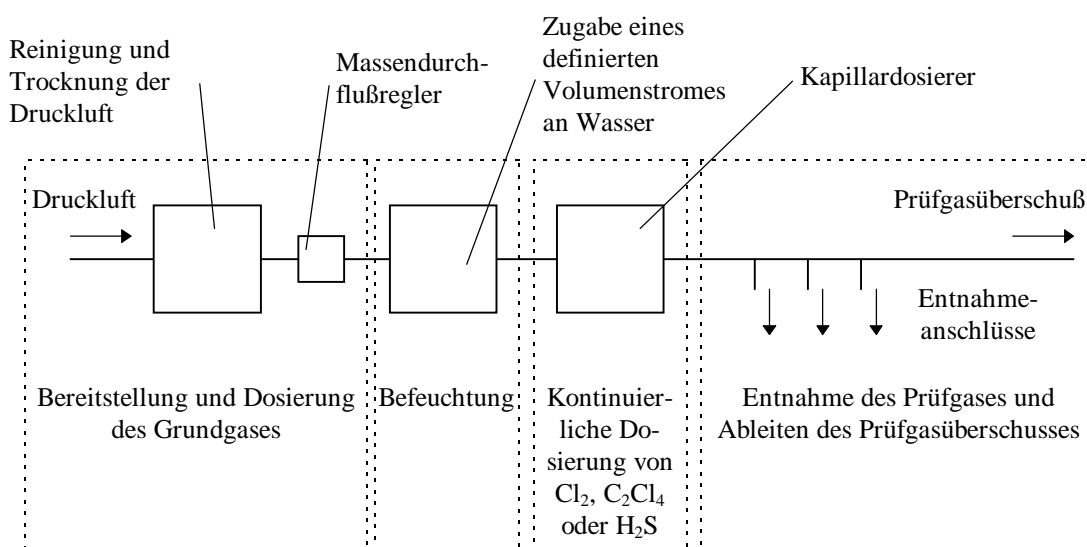


Abb. 4-1: Aufbau der verwendeten Prüfgasapparatur.

In den nachfolgenden Kapiteln sollen die einzelnen Schritte der Prüfgas-Herstellung genauer erläutert werden. Die Einheiten zur Bereitstellung und Dosierung des Grundgases sowie zur Befeuchtung wurden für alle Prüfgas verwendet. Die entsprechende Beimengung wurde durch Kapillardosierung zugegeben.

4.1.1 Bereitstellung des Grundgases

Als Grundgas wurde gereinigte Druckluft verwendet. Dazu wurde technische Druckluft über einen Ölabscheider, Aktivkohle und Trockenmittel (Kieselgel mit Feuchtigkeitsindikator) geleitet. Anschließend erfolgte die Dosierung eines definierten Grundgasstromes (von 0,82 l/min bis 8,0 l/min) über einen thermischen Massendurchflußregler. Erst 15 min nach Einschalten des Gerätes wurde mit Messungen am Prüfgas begonnen; dies entspricht der Einlaufzeit des Gerätes, bis ein konstanter Grundgasstrom erreicht ist. Die Kalibrierung und gelegentliche Kontrolle des Massendurchflußreglers erfolgte mittels Volumenmeter und Stoppuhr (Kap. 6.6).

4.1.2 Befeuchtung des Prüfgases

Versuchsaufbau

Zur Befeuchtung des trockenen Grundgases wurde Wasser kontinuierlich mittels Spritzenpumpe in den Grundgasstrom dosiert und verdampft. Abbildung 4-2 zeigt den schematischen Aufbau der Befeuchtungseinheit.

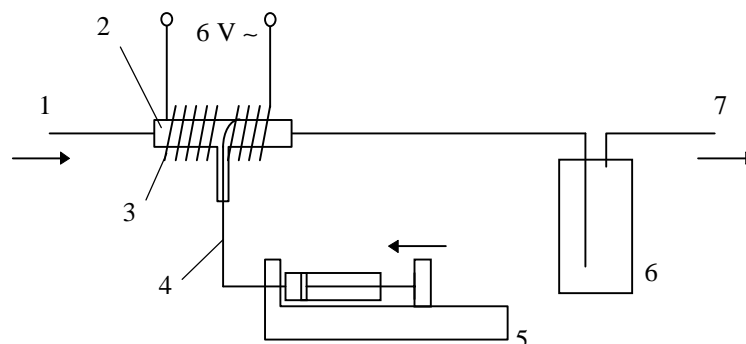


Abb. 4-2: Schematischer Aufbau der Befeuchtungseinheit. – 1) Grundgaseingang (vom Massendurchflußregler) 2) Verdampfungsmodul 3) Konstantandraht 4) PTFE-Schlauch 5) Spritzenpumpe (mit 5-, 10-, 25- oder 50-ml-Spritzen) 6) 2,5-l-Glasflasche mit Gaswaschflascheneinsatz 7) Ausgang des feuchten Grundgases.

Das Grundgas durchströmte ein mittels Konstantandraht (3) elektrisch erwärmtes (Leistung ca. 15 W) Verdampfungsmodul (2), in das über einen PTFE-Schlauch ($\varnothing_i = 1$ mm) (4) Wasser dosiert wurde. Die Temperatur im Inneren des Verdampfungsmoduls betrug in Wandnähe je nach Grundgasstrom 150 bis 250 °C. Bei ersten Versuchen wurde zunächst auf eine elektrische Erwärmung verzichtet, was jedoch zu unreproduzierbaren Ergebnissen führte, da nur ein Teil des Wassers verdampfte. Hierdurch kam es zu einer Ansammlung von Wasser in der Befeuchtungseinheit.

Zur gleichmäßigen definierten Dosierung des Wassers wurde eine Spritzenpumpe (B. Braun, Perfusor VII) (5) in Kombination mit 5-, 10-, 25- oder 50-ml-Spritzen verwendet.

Nach Verlassen des Verdampfungsmoduls wurde das befeuchtete, warme Gas durch eine 2,5-l-Glasflasche mit Gaswaschflascheneinsatz (6) geleitet, um die durch unregelmäßige Verdampfung von Wasser (Siedeverzüge) bedingten Schwankungen auszugleichen und eine Abkühlung des Gases auf Raumtemperatur zu gewährleisten.

Die gezeigte Versuchsanordnung kann zur Befeuchtung von Grundgasflüssen bis zu 5 l/min verwendet werden. Bei höheren Flüssen ist die Wärmezufuhr zu gering, um eine gleichmäßige und vollständige Verdampfung zu erreichen. Daher wurde die Leistung des Verdampfungsmoduls durch den Einbau einer elektrischen Heizung in Form eines modifizierten Lötgerätes (30 W) verbessert (Abb. 4-3). Hierbei wurde die Lötspitze des Gerätes durch einen Edelstahlauflaufsatz mit Bohrung ersetzt. In der Bohrung wurde Wasser über eine 250- μm -GC-Kapillare hinzudosiert und dann rasch an der heißen Metalloberfläche bei einer Temperatur von 250 bis 275 °C verdampft. Eine detaillierte Skizze des Edelstahlaufsatzes findet sich im Anhang (Kap. 6.7).

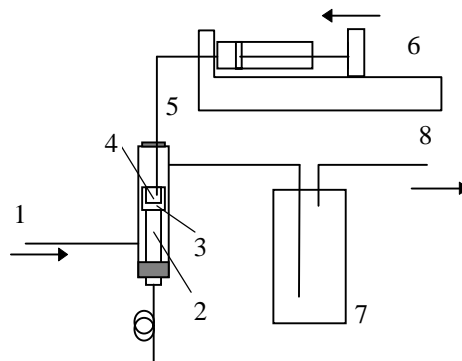


Abb. 4-3: Schematischer Aufbau der verbesserten Befeuchtungseinheit. – 1) Grundgaseingang 2) modifiziertes Lötgerät (30 W) 3) Edelstahlaufsatz 4) Bohrung im Edelstahlaufsatz 5) Kapillare 6) Spritzenpumpe (mit 5-, 10-, 25- oder 50-ml-Spritzen) 7) 2,5-l-Glasflasche mit Gaswaschflascheneinsatz 8) Ausgang des befeuchteten Grundgases.

Berechnung der relativen Feuchte im Prüfgas

Durch die Zugabe und Verdampfung des Wassers ist der Volumenstrom des befeuchteten Grundgases gegenüber dem des trockenen Gases größer. Für ideale Gase beträgt das Molvolumen bei 20 °C und 1013 mbar 24,1 l/mol. Daraus ergibt sich für den Volumenstrom des feuchten Prüf gases unter Berücksichtigung des zugegebenen Wassers nach dem Verdampfen:

$$\dot{V}_{\text{Grundgas,feucht}} = \dot{V}_{\text{Grundgas,trocken}} + \dot{m} \cdot 1,34 \frac{\text{l}}{\text{g}} \quad (13)$$

$\dot{V}_{\text{Grundgas,feucht}}$	Volumenstrom des feuchten Prüfgases, l/min
$\dot{V}_{\text{Grundgas,trocken}}$	Volumenstrom des trockenen Prüfgases vor Eintritt in die Befeuchtungseinheit, l/min
\dot{m}_{Wasser}	Massenstrom des Wassers, g/min

Für die Berechnung der Wasserkonzentration $c_{\text{Wasser,PG}}$ im Prüfgas wurde folgende Gleichung verwendet:

$$c_{\text{Wasser,PG}} = \frac{1000 \frac{1}{\text{m}^3} \cdot \dot{m}}{\dot{V}_{\text{Grundgas,feucht}}} \quad (14)$$

$c_{\text{Wasser,PG}}$	Wasserkonzentration im Prüfgas, g/m ³
------------------------	--

Aus der Wasserkonzentration läßt sich die relative Luftfeuchte des Prüfgases berechnen:

$$H_{\text{rel}} = \frac{c_{\text{Wasser,PG}}}{c'_{\text{Wasser,ges}}} \cdot \frac{p \cdot 293,15 \text{ K}}{1013 \text{ mbar} \cdot (273,15 \text{ K} + T^{(\text{°C})})} \quad (15)$$

H_{rel}	relative Luftfeuchte im Prüfgas
$c'_{\text{Wasser,ges}}$	Wasserkonzentration einer mit Wasser gesättigten Luft bei der Temperatur T und Luftdruck p , g/m ³
p	Luftdruck, mbar
$T^{(\text{°C})}$	Temperatur, °C

Der zweite Quotient in Gleichung 15 ergibt sich aus der Umrechnung von $c'_{\text{Wasser,ges}}$ in eine Angabe, die sich auf eine Temperatur von 20 °C und einen Druck von 1013 mbar bezieht. Die Abhängigkeit des Wasserdampfgehaltes $c'_{\text{Wasser,ges}}$ in Luft läßt sich im Bereich von 0 bis 100 ° C durch Gleichung 24 beschreiben (Kap. 6.7).³

Mit der vorgestellten Befeuchtungseinheit können relative Feuchten im Bereich von 0 bis 90 % eingestellt werden. In der Regel wurde mit einer relativen Luftfeuchte von 20, 50 und 80 % gearbeitet.

4.1.2.1 Zeitverhalten der Luftfeuchte im Prüfgas

Um reproduzierbare Meßergebnisse am Prüfgas zu gewährleisten, muß das Zeitverhalten der Beimengungs-Konzentration im Prüfgas bekannt sein. Nach Änderung der Einstellungen an der Apparatur sollte erst dann mit Kalibriermessungen begonnen werden, wenn die Beimengungen im Prüfgas stabile Konzentrationswerte aufweisen.

In der DIN ISO 9169¹⁴⁸ wird die Bestimmung des Zeitverhaltens von Meßverfahren beschrieben. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden diese Methoden auf die Prüfgas-Herstellung übertragen und anhand des Zeitverhaltens der Befeuchtungseinheit erläutert.

Ein wichtiger Parameter zur Beschreibung des Zeitverhaltens ist die Einstellzeit t_{90} . Sie gibt an, wieviel Zeit zwischen einer sprunghaften Einstellungsänderung an der Befeuchtungseinheit und dem Zeitpunkt vergeht, bis sich 90 % der berechneten Feuchteänderung eingestellt haben.

Zur Bestimmung der Einstellzeit t_{90} wurde der an der Befeuchtungseinheit eingestellte Wasserfluß sprunghaft verändert. Die Feuchte wurde zuerst von 0 auf 20 % erhöht, dann nach einiger Zeit wieder auf 0 % verringert. Analog wurde eine Feuchteänderung von 0 auf 80 % und umgekehrt vorgenommen.

Der Verlauf der Feuchte im Prüfgas wurde dabei mittels Feuchtesensor (Kap. 6.8) und AD-Wandler (Kap. 6.9) aufgezeichnet. Abbildung 4-4 zeigt exemplarisch eine Feuchte-Zeit-Kurve.

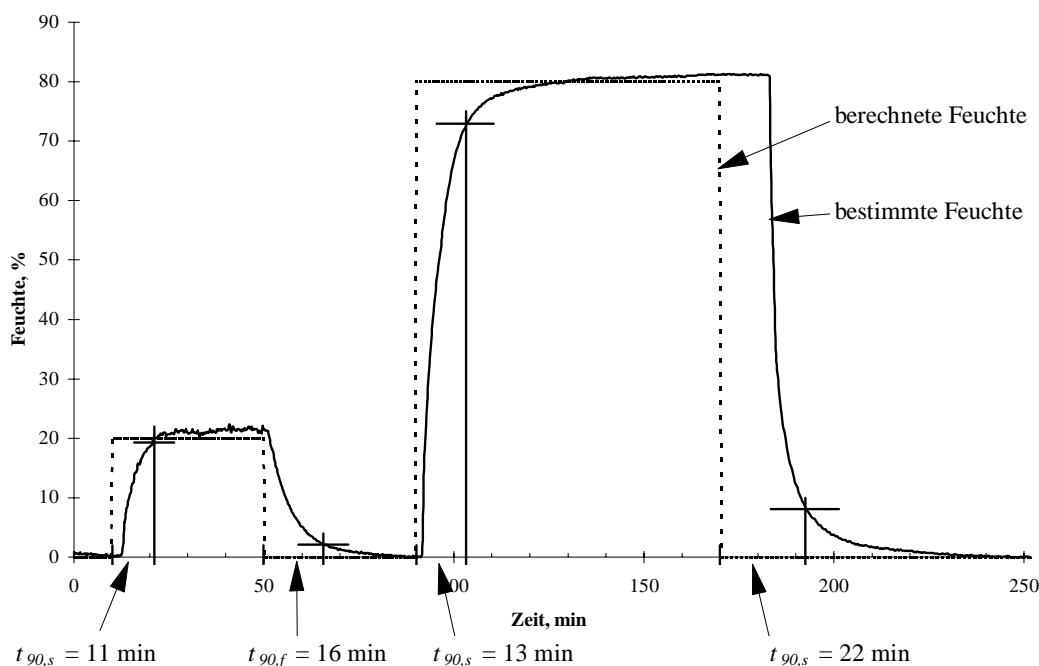


Abb. 4-4: Feuchte-Zeit-Profil bei sprunghafter Änderung der Einstellung an der Befeuchtungseinheit nach 20, 50, 90 und 170 min. – $t_{90,s}$ = Einstellzeit bei steigender Feuchte; $t_{90,f}$ = Einstellzeit bei abnehmender Feuchte.

Die gestrichelte Kurve verdeutlicht die sprunghaften Veränderungen der Wasserzugabe durch die Spritzenpumpe und die daraus berechneten Feuchten.

Hieraus könnten t_{90} -Einstellzeiten bei steigender Feuchte von 11 min (0 → 20 % rel. Feuchte) und 13 min (0 → 80 % rel. Feuchte) ermittelt werden. Bei fallenden Feuchten betrug die Einstellzeit 16 min (20 → 0 % rel. Feuchte) und 22 min (80 → 0 % rel. Feuchte). Die geringe Einstellzeit t_{90} des Sensors von 10 s^{149} wurde vernachlässigt.

Das Zeitverhalten wurde insgesamt fünfmal untersucht. Tabelle 4-1 faßt alle ermittelten Werte zusammen:

20 % rel. Feuchte		80 % rel. Feuchte	
$t_{90,s}$, min	$t_{90,f}$, min	$t_{90,s}$, min	$t_{90,f}$, min
11	16	13	22
12	15	12	21
11	16	13	17
14	16	12	18
10	13	16	21
Mittelwert, min	Mittelwert, min	Mittelwert, min	Mittelwert, min
11,6	15,2	13,2	19,8

Tab. 4-1: Zusammenfassung der t_{90} -Einstellzeiten der Befeuchtungseinheit.

Aus den Einstellzeiten ergibt sich ein Mittelwert von 11,6 min bzw. 13,2 min für ansteigende Feuchten und 15,2 min bzw. 19,8 min für fallende Feuchten. Für die weiteren Experimente wurde der maximale Mittelwert von 19,8 min berücksichtigt.

Das Zeitverhalten der Feuchte im Prüfgas wird durch den Grundgasstrom mitbestimmt. Ein hoher Grundgasstrom gewährleistet kurze Einstellzeiten, während ein geringer Strom zu höheren Einstellzeiten führt. Bei der Bestimmung der Einstellzeit wurde der kleinste in dieser Arbeit verwendete Grundgasstrom (0,82 l/min) gewählt. Da höhere Grundgasströme zu geringeren Einstellzeiten führen, können die unter diesen Bedingungen ermittelten Zeiten auch bei höheren Grundgasströmen verwendet werden.

Bei den folgenden Experimenten betrug die Wartezeit zwischen einer Einstellungsänderung an der Befeuchtungseinheit und der folgenden Messung das Vierfache der Einstellzeit, also mindestens 79 min.

4.1.2.2 Bestimmung der Luftfeuchte im Prüfgas

Zur Überprüfung der Luftfeuchte im Prüfgas wurden ein kapazitiver Feuchtesensor und ein gravimetrisches Verfahren verwendet. Hierbei gibt der Sensor eine Angabe über die relative Feuchte im Prüfgas. Mit dem gravimetrischen Verfahren wurde ergänzend die absolute Feuchte gemessen.

Überprüfung der eingestellten relativen Luftfeuchte mit einem kapazitiven Feuchtesensor

Um die eingestellte relative Feuchte im Prüfgas zu überprüfen, wurde ein kapazitiver Feuchtesensor (Kap. 6.8) benutzt. Im Prüfgas wurden Feuchten zwischen 0 und 90 % relativer Feuchte eingestellt. Abbildung 4-5 zeigt die mit dem Sensor gefundenen Feuchten in Abhängigkeit von den mit Gleichung 15 berechneten Werten.

Die mittels Befeuchtungseinheit eingestellten und im Prüfgas gefundenen Feuchten zeigen eine gute Übereinstimmung (Tab. 6-1, Kap. 6.5). Die Wiederfindungsgerade weist eine Steigung von 0,99 und einen Ordinatenabschnitt von 0,1 % relativer Feuchte auf. Die geringe Reststandardabweichung von 1,7 % relativer Feuchte zeigt die hohe Präzision der eingestellten Feuchte im Prüfgas.

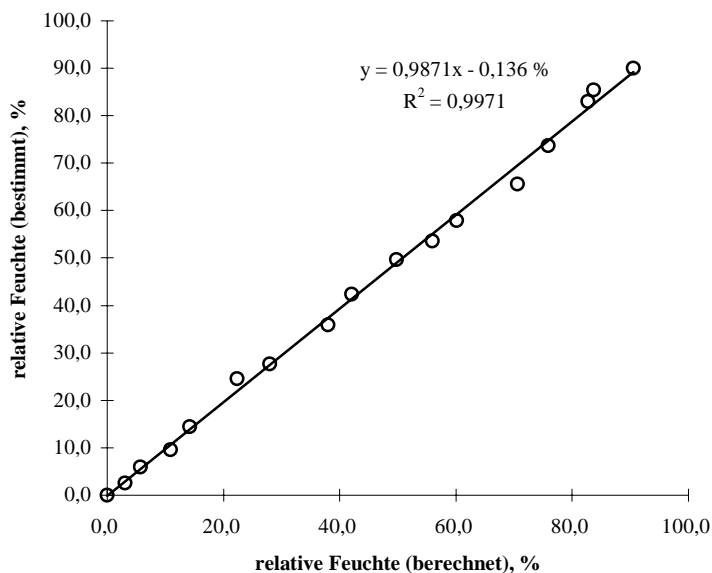


Abb. 4-5: Vergleich von berechneter relativer Feuchte und der mit einem Feuchtesensor bestimmten Feuchte.

Überprüfung der absoluten Feuchte im Prüfgas mit einem gravimetrischen Verfahren

Der Feuchtegehalt (absolute Feuchte) des Prüfgases wurde überprüft, indem ein definiertes Volumen durch zwei Kühlfallen (1a und 1b) (-78 °C , gekühlt durch Ethanol/Trockeneis) gesaugt wurde (Abb. 4-6). Die zweite Kühlfalle (1b) wurde lediglich zur Überprüfung einer vollständigen Abscheidung des Wassers benötigt. Bei Probenahmeraten von 10 bis 16 l/h wurde bei keinem der Experimente ein Durchbruch in die zweite Kühlfalle beobachtet.

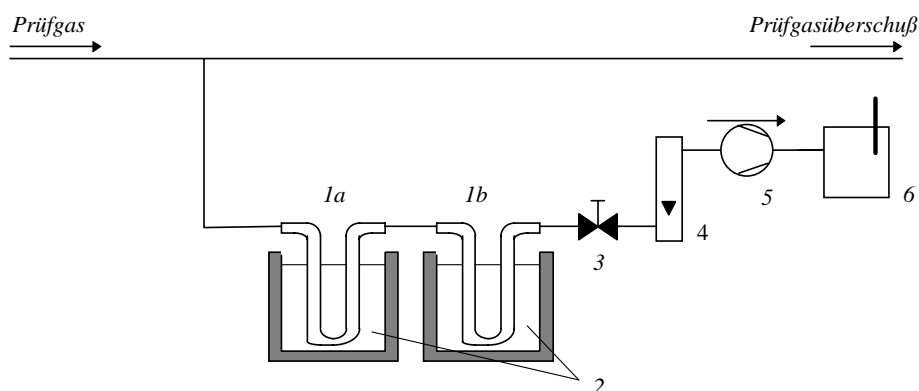


Abb. 4-6: Versuchsanordnung zur Bestimmung der absoluten Feuchte. – 1a), 1b) Kühlfallen 2) Trockeneis/Ethanol 3) Nadelventil 4) Schwebekörper-Durchflußmesser 5) Membranpumpe 6) Gasuhr nasser Bauart mit Thermometer.

Hinter den Kühlfallen wurden ein Nadelventil (3), ein Schwebekörper-Durchflußmesser (4) und eine Pumpe (5) angeordnet. Um das durchgesaugte Probenvolumen zu bestimmen, wurde eine Gasuhr (6) verwendet.* Die Wasserkonzentration im Prüfgas berechnet sich nach folgender Formel:

$$c_{\text{Wasser, ausgefroren}} = \frac{m_{\text{Wasser}}}{m_{\text{Wasser}} \cdot 1,34 \frac{\text{l}}{\text{g}} + V_{\text{Probe}}} \cdot \frac{1000 \text{ l}}{\text{m}^3} \quad (16)$$

$c_{\text{Wasser, ausgefroren}}$	Wasserkonzentration, g/m^3
m_{Wasser}	Masse des ausgefrorenen Wassers, g
V_{Probe}	Probenahmevolumen, bezogen auf 293,15 K und 1013 mbar, l

Abbildung 4-7 zeigt einen graphischen Vergleich der berechneten und der bestimmten absoluten Feuchten.

* Alle Gasuhren wurden gegen ein Volumenmeter kalibriert.

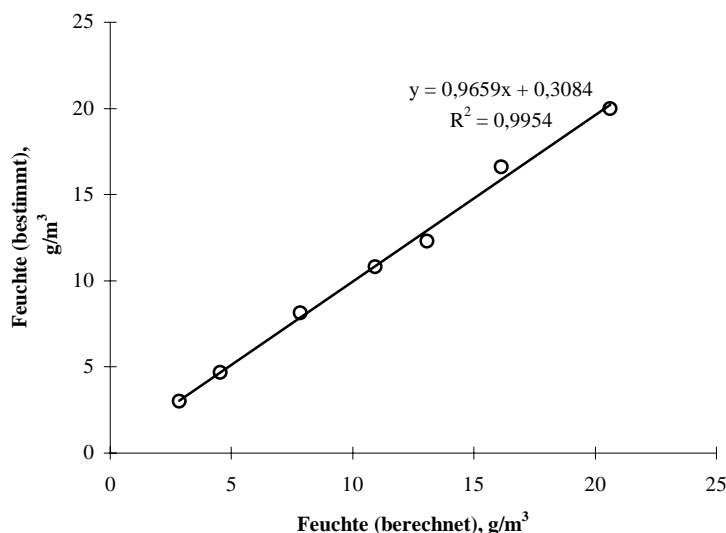


Abb. 4-7: Graphischer Vergleich der berechneten Feuchte und der im Prüfgas bestimmten Feuchte (mit gravimetrischem Verfahren).

Die mittels Befeuchtungseinheit eingestellten und im Prüfgas gefundenen Feuchten zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung (Tab. 6-2, Kap. 6.5). Die Wiederfindungsgerade hat eine Steigung von 0,97 und einen Ordinatenabschnitt von $0,31 \text{ g/m}^3$. Die Reststandardabweichung beträgt $0,45 \text{ mg/m}^3$.

4.1.3 Bereitstellung von Schwefelwasserstoffprüfgas

Versuchsaufbau

Das befeuchtete Grundgas wurde durch Kapillardosierung mit einer definierten Menge Schwefelwasserstoff versetzt. Hierzu wurde der in Abbildung 4-8 schematisch dargestellte Versuchsaufbau verwendet. Alle Teile, die mit dem Prüfgas in Berührung kamen, wurden aus Glas gefertigt und mit kurzen Silicon-Schlauchstücken verbunden.

Als Dosierkapillare (10) wurde eine Quarzglas Kapillare mit einer Länge von 50,0 cm und einem Innendurchmesser von $100 \text{ }\mu\text{m}$ eingesetzt. Der Druck am Ausgang der Kapillare entsprach dem Luftdruck. Der Überdruck (0 bis 50 mbar) am Kapillareneingang wurde über die Höhe einer Wassersäule (9) eingestellt und am Manometer (7) abgelesen.

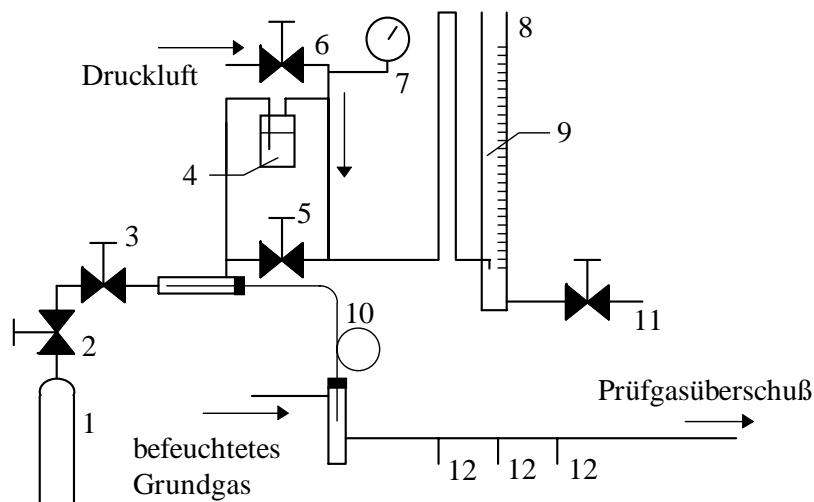


Abb. 4-8: Schematischer Aufbau eines Kapillardosierers zur Erzeugung von Schwefelwasserstoffprüfgas. – 1) Schwefelwasserstoffgasflasche 2) Flaschenventil 3) Nadelventil 4) Blaszähler mit Siliconöl 5) Ventil 6) Nadelventil 7) Manometer 0 bis 50 mbar 8) Glasrohr mit Skala (Ø 1,5 cm) 9) Wassersäule 10) Dosierkapillare 11) Ablassventil für Wasser 12) Anschlüsse zur Prüfgasentnahme.

Um einen raschen Aufbau des Überdruckes zu gewährleisten, wurde über ein Nadelventil (6) ein Druckluftstrom von 1 bis 2 Blasen pro Sekunde über die Wassersäule geleitet. Gleichzeitig schützte die Luft das Überdruckmanometer vor Korrosion durch Schwefelwasserstoff.

Mit Hilfe des Nadelventils (3) wurde dann der Schwefelwasserstoffstrom so eingestellt, daß bei geschlossenem Ventil (5) ca. 1 Blase pro Sekunde den Blaszähler (4) passierte. Hierdurch ist am Kapillareneingang stets ein Überschuß an Schwefelwasserstoff vorhanden. Danach wurde das Ventil (5) geöffnet, um einen Druckausgleich am Blaszähler (4) herzustellen.

Nach Austritt des Schwefelwasserstoffes aus der Kapillare führt das Grundgas die Beimengung mit. Das entstandene Prüfgas konnte an den Anschlüssen zur Prüfgasentnahme (12) entnommen werden. Nicht benötigtes Gas wurde als Prüfgasüberschuß abgegeben.

Berechnung der Schwefelwasserstoffkonzentration im Prüfgas

Für eine genaue Berechnung der Schwefelwasserstoffkonzentration im Prüfgas mit Hilfe der Gleichungen 8 - 10 ist ein genau bekannter Kapillareninnenradius erforderlich. Er wurde mit einem in dieser Arbeit entwickelten Verfahren zu $(50,20 \pm 0,14) \mu\text{m}$ bestimmt (Kap. 6.10) und durch ein unabhängiges optisches Verfahren mittels Meßmikroskop im Rahmen der Fehler verifiziert (Kap. 6.10). Weitere für die Berechnung benötigte Literaturwerte befinden sich ebenfalls im Anhang.

Bei der Herstellung eines Prüfgases mit geringen Schwefelwasserstoffkonzentrationen, also geringen Flüssen durch die Kapillare, ist es ratsam, den Grundgasstrom zu erhöhen, um systematische und zufällige Fehler zu minimieren.

Überprüfung des berechneten Volumenstroms von Schwefelwasserstoff

Um den berechneten Fluß von Schwefelwasserstoff durch die Kapillare zu überprüfen, wurde der Volumenstrom direkt mit der in Abbildung 4-9 skizzierten Anordnung bestimmt.

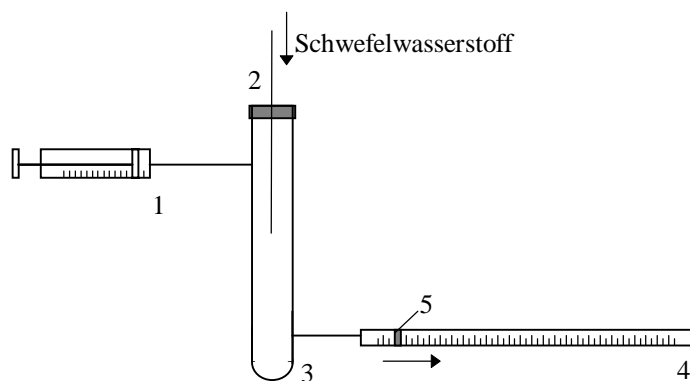


Abb. 4-9: Bestimmung des Schwefelwasserstoffstroms durch die Kapillare. – 1) Spritze (Kunststoff, 2 ml) 2) Kapillare 3) Glasgefäß mit Schraubdeckel 4) Glasröhrchen mit Skala 5) Wasserpfropfen.

Hierzu wurde der Kapillarenausgang aus dem Grundgasstrom entfernt und stattdessen gasdicht mit dem Glasgefäß (3) verbunden. Durch Verschieben des Stempels der Spritze (1) wurde der Wasserpfropfen (5) in dem Glasröhrchen mit Skala (4) am Anfang der Skala positioniert. Danach wurde ein Kapillarenvordruck von 1,5 bis 49,8 mbar eingestellt, Temperatur und Luftdruck wurden notiert. Aus der beobachteten Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserpfropfens und dem Querschnitt des Glasröhrchens wurde der Volumenfluß durch die Kapillare berechnet.

Nach jeder Messung wurde die in Abbildung 4-9 skizzierte Apparatur belüftet und nach Entfernen des Wasserpfropfens getrocknet. Erst danach wurde sie für die nächste Messung eingesetzt. Dadurch sollte verhindert werden, daß sich Schwefelwasserstoff in dem Glasgefäß (3) anreichert und durch Reaktion mit dem Wasserpfropfen (5) zu Minderbefunden führt.

Abbildung 4-10 zeigt einen graphischen Vergleich der ermittelten Ströme. An der Steigung der Ausgleichsgeraden von 1,022 und dem Achsenabschnitt von $1,4 \cdot 10^{-5}$ ml/s läßt sich die gute Übereinstimmung erkennen. Einige statistische Daten aus dem Vergleich sind in Tabelle 6-3 (Kap. 6.5) aufgeführt.

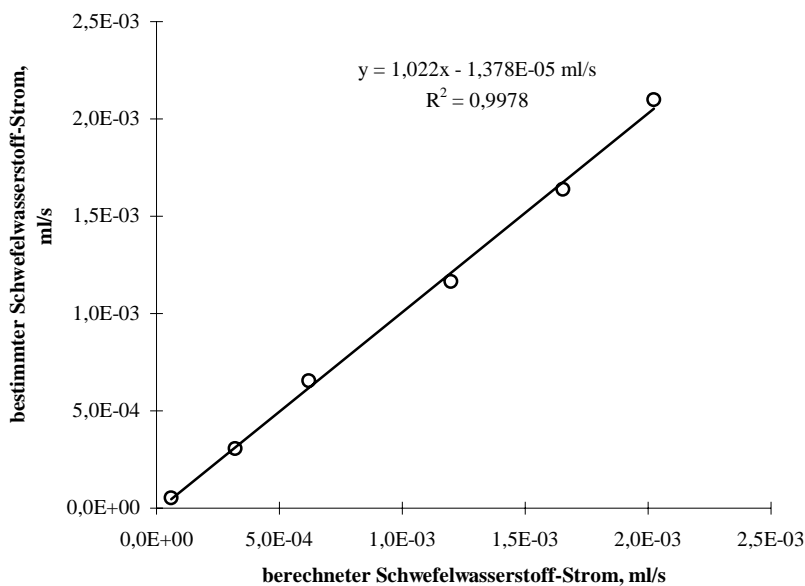


Abb. 4-10: Graphischer Vergleich von berechnetem und bestimmtem Schwefelwasserstoffstrom durch die Dosierkapillare bei unterschiedlichem Überdruck am Kapillareneingang.

4.1.3.1 Zeitverhalten der Schwefelwasserstoffkonzentration im Prüfgas

Die Aufzeichnung des Zeitverhaltens erfolgte mit Hilfe eines amperometrischen Schwefelwasserstoffsensors (Kap. 6.11).

Es wurde das Zeitverhalten für Änderungen des Kapillarenvordruck von 0 auf 10 mbar und von 0 auf 40 mbar Überdruck untersucht. Hier erfolgte die Messung der Einstellzeit bei einem Fluß von 1,74 l/min. Die Feuchte im Prüfgas betrug 48 bis 52 %.

Das resultierende Zeitverhalten ist in Abbildung 4-11 graphisch dargestellt. Eine Übersicht über die ermittelten Einstellzeiten t_{90} gibt Tabelle 4-2.

In den weiteren Experimenten wurde das Vierfache der höchsten durchschnittlichen Einstellzeit (9 min) zugrunde gelegt.

Wurde die Kapillardosierung nach längerer Zeit wieder in Betrieb genommen, war es wichtig, nach dem Einschalten mindestens 30 min zu warten, bis die Messungen begonnen werden konnten. Diese Zeit wurde benötigt, um eingedrungene Luft aus der Apparatur zu verdrängen.

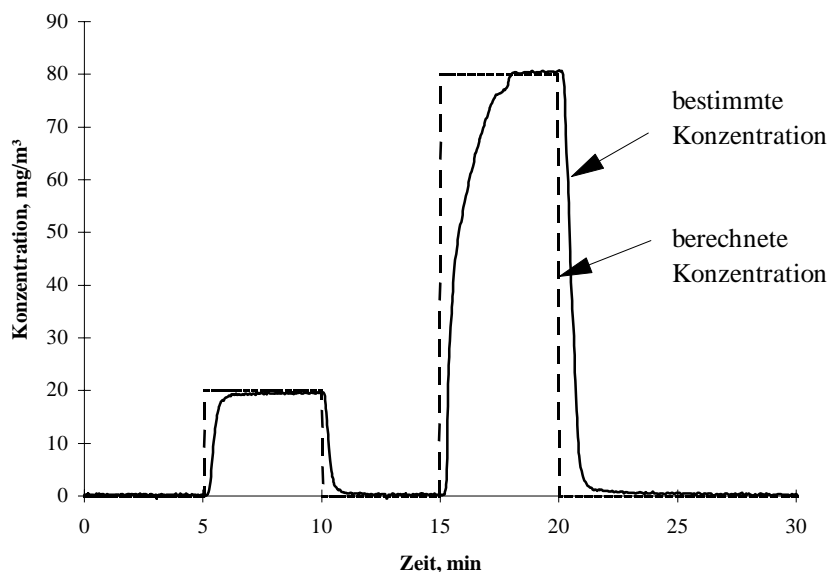


Abb. 4-11: Zeitverhalten der Schwefelwasserstoffkonzentration im Prüfgas.

<i>10 mbar Überdruck</i>		<i>40 mbar Überdruck</i>	
<i>t_{90,s}, min</i>	<i>t_{90,f}, min</i>	<i>t_{90,s}, min</i>	<i>t_{90,f}, min</i>
0,7	0,5	2,0	0,9
0,6	0,4	2,0	0,9
0,6	0,4	2,2	1,2
0,5	0,3	2,2	0,8
0,6	0,2	2,0	1,0
<i>Mittelwert, min</i>	<i>Mittelwert, min</i>	<i>Mittelwert, min</i>	<i>Mittelwert, min</i>
0,60	0,36	2,08	0,96

Tab. 4-2: Übersicht über die ermittelten Einstellzeiten für Schwefelwasserstoff im Prüfgas.

4.1.3.2 Bestimmung der Schwefelwasserstoffkonzentration im Prüfgas

Zur Bestimmung der Schwefelwasserstoffkonzentration im Prüfgas wurden zwei Methoden angewandt: ein iodometrisches Titrationsverfahren und eine Methode unter Nutzung eines elektrochemischen Gassensors.

Bestimmung des Schwefelwasserstoffs im Prüfgas mit einem iodometrischen Titrationsverfahren

Die DIN 51855-4⁸¹ liefert ein gut ausgearbeitetes Bestimmungsverfahren für Schwefelwasserstoff. Zur Probenahme wird Prüfgas durch eine essigsäure Zinkacetat-Lösung gesaugt, in der Schwefelwasserstoff als Zinksulfid gebunden wird. Anschließend wird der ausgefallene Zinksulfid-Niederschlag abfiltriert, mit Salzsäure versetzt und der gebildete Schwefelwasserstoff iodometrisch bestimmt. Abbildung 4-12 zeigt die für die Probenahme verwendete Versuchsanordnung.

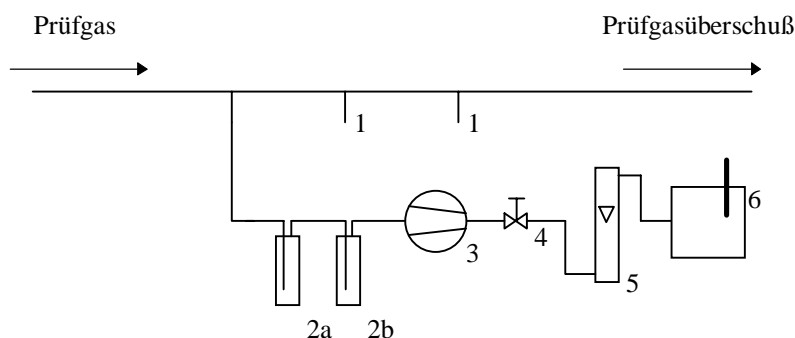


Abb. 4-12: Anordnung zur Probenahme beim Zinkacetat-Verfahren. – 1) Anschlüsse zur Prüfgasentnahme 2 a-b) Gaswaschflaschen 3) Membranpumpe 4) Nadelventil 5) Schwebekörper-Durchflußmesser 6) Gasuhr mit Thermometer.

Die Gaswaschflaschen (2a und 2b) enthielten je 50 ml essigsäure Zinkacetat-Lösung.⁸¹ Diese bestand aus 28,6 g Zinkacetat-Dihydrat und 5 ml Eisessig, die in Wasser gelöst und auf 1 l aufgefüllt wurden. Das Prüfgas gelangte zunächst in die erste Gaswaschflasche (2a). Eine zweite Gaswaschflasche (2b) wurde dahinter geschaltet, um in der ersten Gaswaschflasche nicht vollständig absorbierten Schwefelwasserstoff zu erfassen. In der zweiten Waschflasche wurde jedoch nie die Bildung des Zinksulfid-Niederschlags beobachtet. Mit Hilfe einer Membranpumpe (3) und eines Nadelventils (4) wurde eine Probenahmerate von 10 bis 50 l/h bei einer Probenahmedauer von 3 bis 8 Stunden eingestellt. Zur Kontrolle des Volumenstroms diente ein Schwebekörper-Durchflußmesser (5). Das Probenahmenvolumen wurde an einer Gasuhr (6) abgelesen. Zudem wurden Luftdruck und Temperatur gemessen.

Nach der Probenahme wurde die Absorptionslösung filtriert. Das an der Wand und an den Einleitungsrohren anhaftende Zinksulfid wurde im Ultraschallbad abgelöst und mit 50 ml 0,5 %iger Essigsäure auf den Filter gespült. Der Niederschlag wurde zweimal mit je 20 ml der verdünnten Essigsäure gewaschen. Danach wurden Filter und Niederschlag in einen Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem Stopfen überführt, der mit 100 ml Wasser, 10 ml konzentrierter Salzsäure und 10,0 ml 0,05 molarer Iod-Lösung gefüllt war. Unmittelbar nach der Zugabe des Filters wurde der verschlossene Kolben etwa eine Minute lang stark geschüttelt, um eine quantitative Umsetzung des Zinksulfids zu gewährleisten. Anschließend

wurde das nicht umgesetzte Iod durch iodometrische Titration mit 0,1 molarer Thiosulfat-Lösung bestimmt.

Aus dem Probenahmevolumen, der Temperatur, dem Luftdruck und dem Verbrauch an Iod- und Thiosulfat-Lösung wurde die Schwefelwasserstoffkonzentration im Prüfgas berechnet:⁸¹

$$c_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{1,7 \frac{\text{mg}}{\text{ml}} \cdot (V_{\text{Iod}} - V_{\text{Thiosulfat}})}{V_{\text{Probe}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ l}}} \quad (17)$$

$c_{\text{H}_2\text{S}}$	Schwefelwasserstoffkonzentration, mg/m^3
V_{Iod}	Volumen an 0,05 molarer Iod-Lösung, ml
$V_{\text{Thiosulfat}}$	Volumen an 0,1 molarer Thiosulfat-Lösung, ml
V_{Probe}	Probevolumen, l

Die Bestimmung der Schwefelwasserstoffkonzentration im Prüfgas erfolgte im Bereich von 3 bis $60 \text{ mg}/\text{m}^3$ bei einer Feuchte von 48 bis 50 %. Die Ergebnisse der Meßreihe sind in der Abbildung 4-13 dargestellt. Tabelle 6-4 (Kap. 6.5) zeigt die aus dem Vergleich ermittelten statistischen Daten. Danach stimmen berechnete und im Prüfgas gefundene Schwefelwasserstoffkonzentration gut überein (Steigung der Wiederfindungsfunktion: 0,99, Ordinatenabschnitt: $-0,81 \text{ mg}/\text{m}^3$). Die geringe Reststandardabweichung von $0,70 \text{ mg}/\text{m}^3$ ergibt sich aus den geringen zufälligen Fehlern bei der Prüfgas-Herstellung.

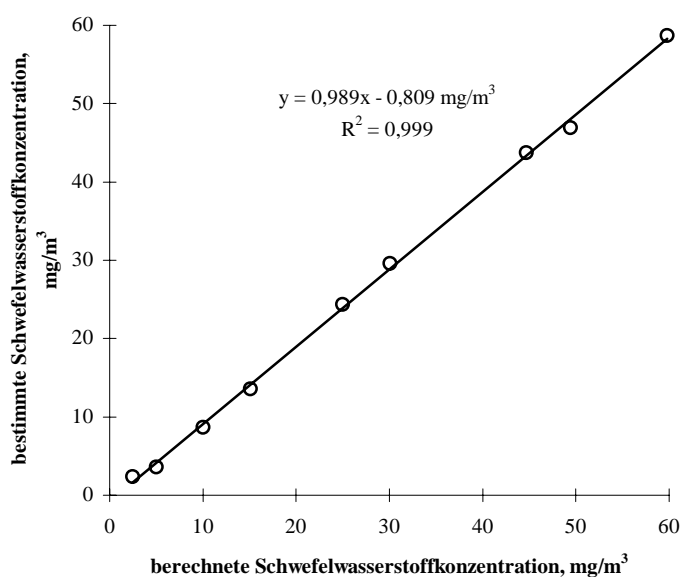


Abb. 4-13: Graphischer Vergleich von berechneter und bestimmter Schwefelwasserstoffkonzentration.

Überprüfung der Schwefelwasserstoffkonzentration im Prüfgas mittels Sensor

Mit einem amperometrischen Drei-Elektroden-Sensor stand ein herstellerseitig kalibrierter Sensor zur Verfügung. Für die Messung wurde der Sensor direkt im Prüfgasstrom angebracht, um Probleme durch zu langsame Diffusionsprozesse an der Membran des Sensors zu minimieren. Zum Vergleich wurden Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Bereich von 0 bis 99 mg/m³ bei einer relativen Feuchte von 48 bis 52 % eingestellt.

Abbildung 4-14 zeigt die gute Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Konzentrationen. In Tabelle 6-5 (Kap. 6.5) sind einige statistische Daten zu den Messungen aufgelistet. Die Wiederfindungsgerade weist eine Steigung von 0,98 und einen Ordinatenabschnitt von - 0,36 mg/m³ auf. Die Reststandardabweichung von 0,53 mg/m³ zeigt eine hohe Prüfgasgüte.

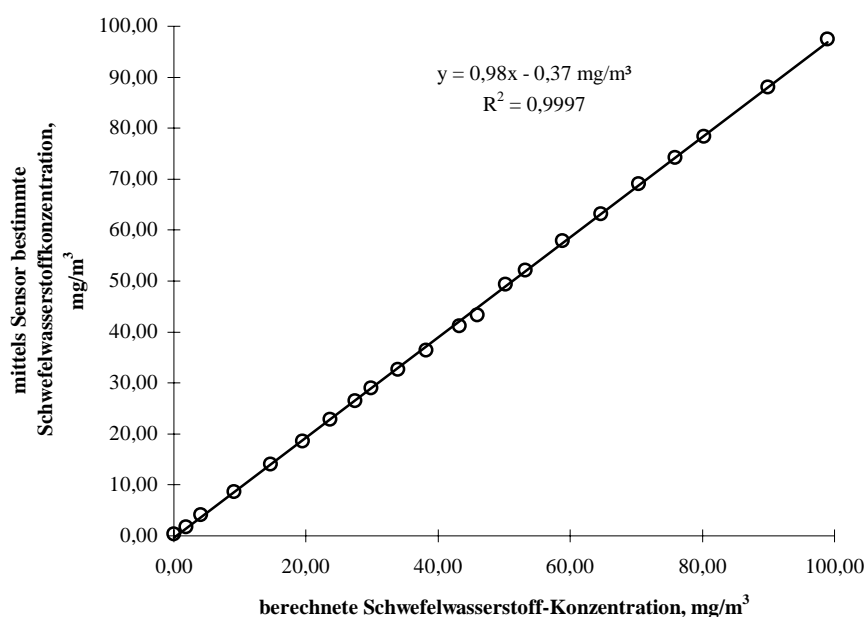


Abb. 4-14: Graphischer Vergleich von berechneter und mittels Sensor bestimmter Schwefelwasserstoffkonzentration.

4.1.4 Bereitstellung von Chlorprüfgas

Die praktische Umsetzung der Dosierung von Chlor erfolgte mit der bereits für Schwefelwasserstoff eingesetzten Versuchsanordnung (Abb. 4-8). Dazu wurde die Schwefelwasserstoffgasflasche gegen eine Chlorgasflasche ausgetauscht und als Dosierkapillare eine Kapillare mit einem Innenradius von 25 µm und einer Länge von 30 cm eingesetzt.

Berechnung der Chlorkonzentration im Prüfgas

Für die Berechnung der Konzentration wurden die in Kap. 3.4.3 aufgeführten Formeln benutzt. Der Radius der 30,0 cm langen Dosierkapillare wurde zu $(24,87 \pm 0,18) \mu\text{m}$ bestimmt (Kap. 6.12). Bei allen Experimenten wurde mit einem Grundgasstrom von 5,90 l/min gearbeitet. Die physikalischen Konstanten zur Berechnung wurden der Literatur entnommen und finden sich ebenfalls in Kapitel 6.12.

4.1.4.1 Zeitverhalten der Chlorkonzentration im Prüfgas

Die Aufzeichnung des Zeitverhaltens erfolgte mit Hilfe eines amperometrischen Chlorsensors (Kap. 6.13). Die Kalibrierung des Herstellers konnte hier jedoch nicht verwendet werden, da die mittels Sensor bestimmten Konzentrationswerte stark vom Gasfluß abhängig waren. Aus diesem Grund wurde der Sensor im Strom des Prüfgasüberschusses angebracht und lediglich sein Signal angegeben.

Wie bei Schwefelwasserstoff wurde das Zeitverhalten untersucht, indem der Kapillarendruck von 0 auf 10 mbar bzw. von 0 auf 40 mbar Überdruck erhöht wurde. Die Feuchte im Prüfgas betrug bei den Messungen 48 bis 52 %. Das resultierende Zeitverhalten ist in Abbildung 4-15 dargestellt. Eine Übersicht über die ermittelten Einstellzeiten t_{90} gibt Tabelle 4-3.

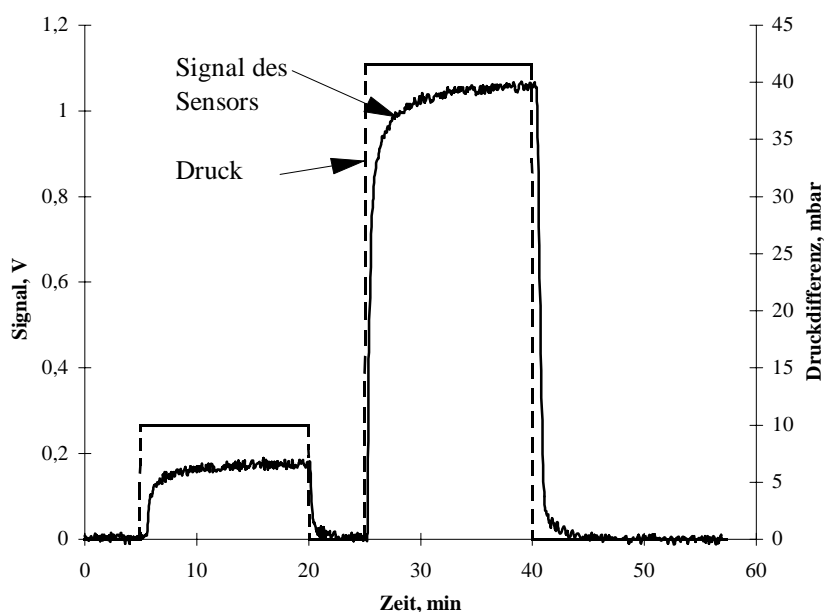


Abb. 4-15: Zeitverhalten der Chlorkonzentration im Prüfgas.

<i>10 mbar Überdruck</i>		<i>40 mbar Überdruck</i>	
<i>t_{90,s}, min</i>	<i>t_{90,f}, min</i>	<i>t_{90,s}, min</i>	<i>t_{90,f}, min</i>
3,5	1,5	2,0	1,1
1,5	0,5	1,2	0,5
2,0	1,0	2,2	0,7
5,0	1,0	2,6	0,8
4,5	1,0	2,1	0,9
<i>Mittelwert, min</i>	<i>Mittelwert, min</i>	<i>Mittelwert, min</i>	<i>Mittelwert, min</i>
3,3	1,0	2,0	0,8

Tab. 4-3: Übersicht über die ermittelten Einstellzeiten für Chlor im Prüfgas.

Für die weiteren Experimente war wieder die höchste durchschnittliche Einstellzeit (3,3 min) ausschlaggebend. Messungen am Prüfgas wurden ab der vierfachen Einstellzeit, also frühestens nach 13 min vorgenommen. Zudem mußte nach dem Einschalten eine Einlaufzeit von ca. 30 min berücksichtigt werden.

4.1.4.2 Bestimmung der Chlorkonzentration im Prüfgas

Zur Probenahme wurde das Prüfgas durch eine auf pH = 7 gepufferte Kaliumiodid-Lösung (20 g/l KI; 3,94 mmol/l KH₂PO₄; 6,06 mmol/l K₂HPO₄) gesaugt, in welcher Kaliumiodid mit Chlor zu elementarem Iod umgesetzt wurde. Die gebildeten Triiodid-Ionen wurden die photometrisch bestimmt (Dreifachbestimmung).

Die Probenahme erfolgte mit der in Abbildung 4-12 (Seite 48) gezeigten Versuchsanordnung, welche bereits zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff im Prüfgas verwendet wurde. Anstelle der Gaswaschflaschen wurden jedoch Gasprobeninjektoren (Kap. 6.14) eingesetzt.

Das Prüfgas wurde mit einem Fluß von 0,5 l/min durch zwei in Reihe geschaltete Gasprobeninjektoren gesaugt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit wurde dabei kein Durchbruch beobachtet.

Zur Kalibrierung des Verfahrens wurden 10 Iod-Kaliumiodid-Standardlösungen (0 bis 27,5 µmol/l Iod; 20 g/l KI; 3,94 mmol/l KH₂PO₄; 6,06 mmol/l K₂HPO₄) aus Iod-Titrisol-Lösung, Kaliumiodid und Puffer hergestellt. Diese wurden gegen eine Kaliumiodid-Puffer-Lösung (20 g/l KI; 0,00394 mol/l KH₂PO₄; 0,00606 mol/l K₂HPO₄) als Vergleichslösung in 1-cm-Küvetten bei 350 nm (gefundenes Extinktionsmaximum, Kap 6.14) jeweils dreimal gemessen. In Abbildung 4-16 ist die Kalibrierfunktion der Kaliumiodid-Methode dargestellt.

Tabelle 6-6 (Kap. 6.5) faßt einige ausgewählte statistische Verfahrenskenngrößen nach DIN 32645¹⁵⁰ zusammen.

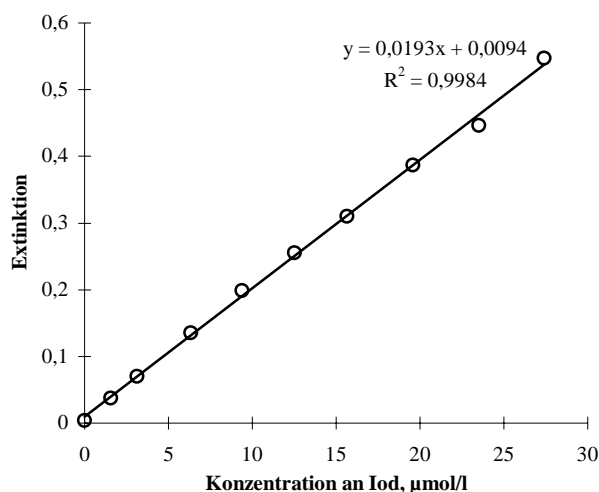


Abb. 4-16: Kalibrierfunktion der Kaliumiodid-Methode – Extinktion gegen Iod-Konzentration (I_2 bzw. I_3^-).

Die Chlorkonzentration im Prüfgas wurde nach Gleichung 18 berechnet:

$$c_{\text{Chlor}} = \frac{(E - 0,00852) \cdot V_{\text{KI}} \cdot 70,906}{19,3 \cdot V} \quad (18)$$

c_{Chlor} Chlorkonzentration, mg/m^3

V_{KI} Volumen der Absorptionslösung, ml

V Volumen des durchgesaugten Prüfgases, l

In Abbildung 4-17 sind die mittels Kaliumiodid-Verfahren bestimmten Konzentrationen gegen die berechnete Konzentration aufgetragen. Im Prüfgas wurden dazu bei einer Luftfeuchte von 48 bis 52 % Chlorkonzentrationen zwischen 0 und $6 \text{ mg}/\text{m}^3$ eingestellt. Die statistischen Daten zur Wiederfindungsfunktion sind in Tabelle 6-7 (Kap. 6.5) zusammengefaßt.

Die mittels Kapillardosierung eingestellten und im Prüfgas gefundenen Chlorkonzentrationen zeigen eine akzeptable Übereinstimmung. Die Wiederfindungsfunktion weist eine Steigung von 1,05 und einen Ordinatenabschnitt von $-0,059 \text{ mg}/\text{m}^3$ auf. Die Reststandardabweichung beträgt $0,069 \text{ mg}/\text{m}^3$.

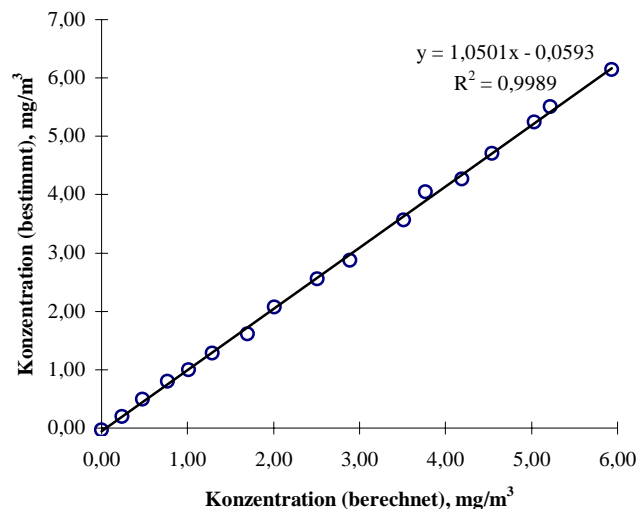


Abb. 4-17: Wiederfindung von Chlor im Prüfgas.

4.1.5 Bereitstellung von Tetrachlorethenprüfgas

Zur Herstellung des Prüfgases wurde flüssiges Tetrachlorethen mittels Kapillardosierung zum trockenen oder befeuchteten Grundgas hinzugefügt.

Versuchsaufbau

Bei der Kapillardosierung (Abb. 4-18) wurde die Flüssigkeit durch eine Quarz-Kapillare (10) mit einem Innendurchmesser von 25 μm dosiert. Die 100- μm -Kapillaren (9 und 13) dienen lediglich dazu, das Tetrachlorethen aus dem Gefäß (8) zu entnehmen und in das Glasrohr (1) zu überführen. Die 25- μm -Kapillare (10) wurde mittels Eiswasser auf 0 °C gekühlt. Nach Austritt aus der 25- μm -Kapillare (10) wurde die Flüssigkeit durch eine 100- μm -Kapillare (13) in den Grundgasstrom überführt. Die Kapillaren wurden mit PTFE-Verbindungsstücken (12) verbunden.* Wegen des im Verhältnis zur 25- μm -Kapillare deutlich größeren Innendurchmessers ist der Widerstand der 100- μm -Kapillaren vernachlässigbar.

Der Überdruck am Kapillareneingang wurde über einen Druckminderer (4) eingestellt und konnte am Überdruckmanometer (6) abgelesen werden.

Da als Arbeitsbereich der 0- bis 3-fache MAK-Wert zugrunde gelegt wurde, mußten Konzentrationen zwischen 0 und 1035 mg/m^3 Tetrachlorethen einstellbar sein. Hierzu ist jedoch die Verdampfbarkeit von Flüssigkeiten im allgemeinen zu gering.¹³⁶ Um eine rasche Verdampfung des Tetrachlorethen zu gewährleisten, wurde das aus dem Kapillarenausgang aus-

* Verbindungsstück für Quarz-Kapillaren,¹⁵¹ zur Verfügung gestellt von D. Melchior (BUGH Wuppertal).

tretende Tetrachlorethen durch ein elektrisch beheiztes Glasrohr (1) erwärmt und somit rasch in die Gasphase überführt.

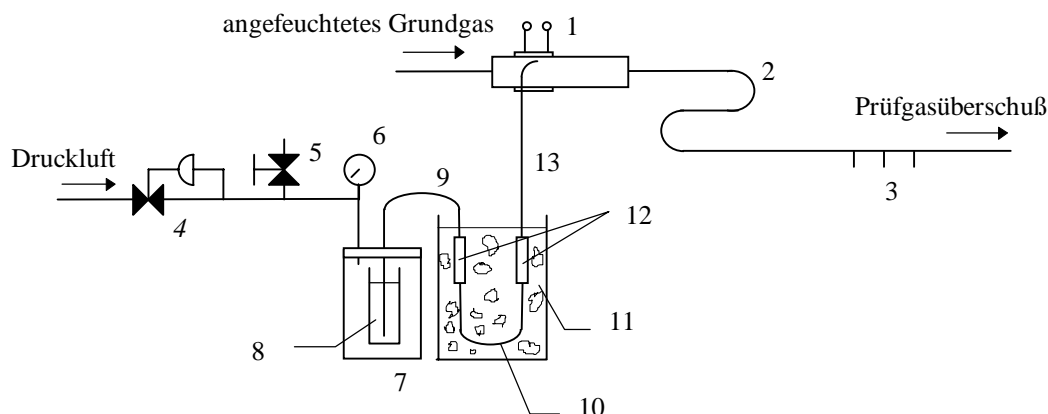


Abb. 4-18: Apparatur zur Herstellung von Tetrachlorethenprüfgas. – 1) Glasrohr mit elektrischer Heizung 2) Mischungsstrecke 3) Anschlüsse zur Prüfgasentnahme 4) Druckminderer 5) Nadelventil 6) Überdruckmanometer (0 bis 2 bar) 7) Stahlzylinder mit Deckel 8) Gefäß mit Tetrachlorethen 9) 100-µm-Kapillare 10) 25-µm-Kapillare 11) Eiswasser 12) Verbindungsstücke aus PTFE 13) 100-µm-Kapillare.

Dazu wurde die Wandung des Glasrohres (1) mit PTFE-ummanteltem Nickeldraht auf einer Länge von einem Zentimeter umwickelt. Die Heizleistung betrug 9 W (2,5 V; 3,5 A). Der Kapillarenausgang wurde in der Mitte des beheizten Abschnitts an die Wandung gedrückt, so daß das ausfließende Tetrachlorethen sofort auf der Oberfläche des Glasrohres verdampfen konnte.

Kalibrierung der Kapillardosierung

Die Tetrachlorethenkonzentration im Prüfgas errechnete sich aus dem Flüssigkeitsstrom durch die Kapillare und dem eingestellten Grundgasstrom. Bei konstanter Temperatur (0 °C) der 25-µm-Kapillare verhält sich der Massenfluß durch die Kapillare in guter Näherung proportional zur treibenden Druckdifferenz. Bei der Kalibrierung wurde flüssiges Tetrachlorethen durch die Kapillare in ein 2-ml-Glasgefäß mit Deckel dosiert, das vor- und nachher gewogen wurde. Die Dauer der Dosierung, die zudosierte Masse und der Überdruck am Kapillareneingang wurden notiert. Für jede eingestellte Druckdifferenz Δp wurde der Massenfluß gemessen. Die Druckdifferenz ergab sich aus dem am Manometer abgelesenen Überdruck und dem Schweredruck des Tetrachlorethens:

$$\Delta p = \Delta p_{\text{Manometer}} - \Delta p_{\text{Schweredruck}} \quad (19)$$

Δp	treibende Druckdifferenz, mbar
$\Delta p_{\text{Manometer}}$	Überdruck am Manometer, mbar
$\Delta p_{\text{Schweredruck}}$	Schweredruck, mbar

Der Schweredruck berechnet sich aus der Höhendifferenz und der Dichte der Flüssigkeit. Somit gilt für Δp :

$$\Delta p = \Delta p_{\text{Manometer}} - \rho \cdot \Delta h \cdot 0,981 \text{ mbar} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \quad (20)$$

ρ Dichte der flüssigen Beimengung, g/ml

Δh Höhendifferenz, cm

Der Schweredruck $p_{\text{Schweredruck}}$ wurde zu 32 mbar bestimmt ($\Delta h \approx 20$ cm, $\rho = 1,62$ g/ml). In Abbildung 4-19 wurde der gemessene Massenfluß gegen die treibende Druckdifferenz Δp aufgetragen.

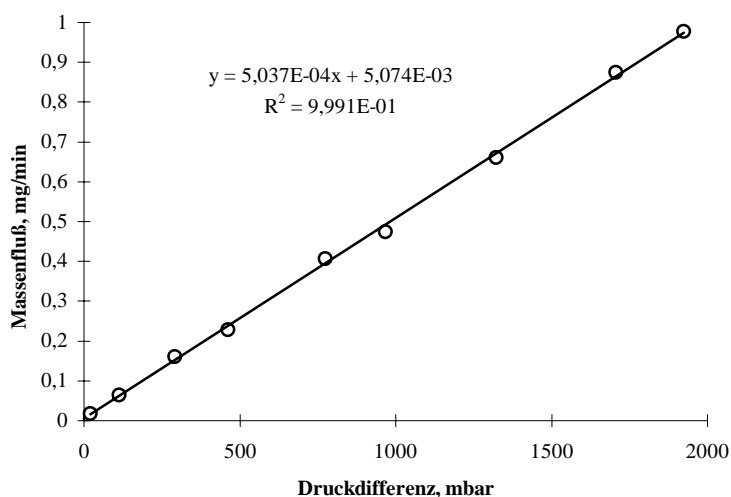


Abb. 4-19: Kalibrierung der Tetrachlorethendosierung – Massenfluß gegen die treibende Druckdifferenz.

Druck und Massenfluß korrelieren gut ($R^2 = 0,9991$). Für den Achsenabschnitt ergibt sich ein Wert von $5,07 \cdot 10^{-3}$ mg/min. Die Steigung beträgt $5,037 \cdot 10^{-4}$ mg \cdot min $^{-1}$ \cdot mbar $^{-1}$. Die Reststandardabweichung beträgt lediglich 0,011 mg/min.

4.1.5.1 Zeitverhalten der Tetrachlorethenkonzentration im Prüfgas

Zur Messung des Zeitverhaltens der Prüfgasapparatur wurde ein Grundgasstrom (trocken) von 0,82 l/min eingestellt. Bei den Messungen wurde im Zeitraum von 3 bis 8 min ca. 0,4 bar Überdruck und im Zeitraum von 8 bis 13 min ca. 1,6 bar angelegt. Die damit erzielten Tetra-

chlorthenkonzentrationen waren so hoch, daß sie mittels GC durch Direkteinspritzung des Prüfgases quantifiziert werden konnten (Parameter zur GC-Bestimmung s. Kap. 6.15). Weitere Messungen mit größeren Grundgasströmen ergaben, daß eine stabile Einstellung der Tetrachlorethenkonzentration im Prüfgas nach dieser Zeit bei allen Messungen sichergestellt ist.

Zur GC-Bestimmung wurden mit einer gasdichten Spritze alle 30 Sekunden 0,5 ml Prüfgas injiziert. Dabei ergab sich das in Abbildung 4-20 dargestellte Zeitverhalten. In dem Diagramm sind die Integrale unter den Peaks (Retentionszeit 1,1 min) gegen die Zeit aufgetragen.

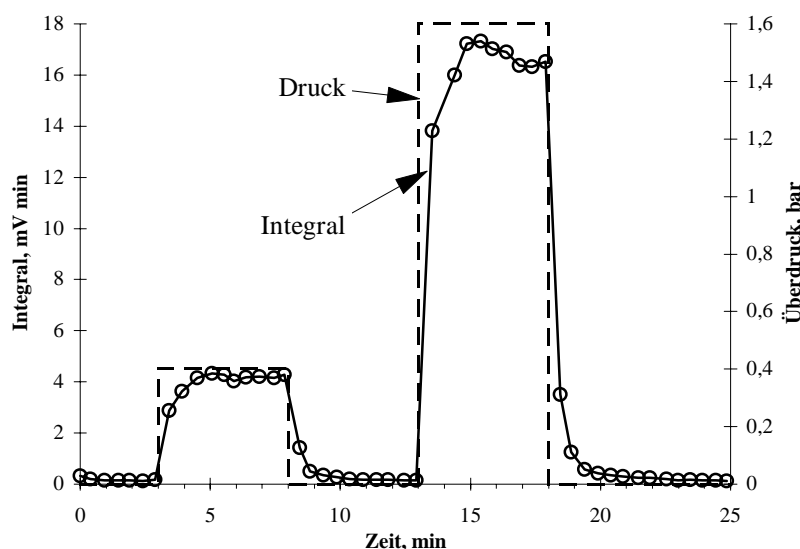


Abb. 4-20: Zeitverhalten der Tetrachlorethenkonzentration im Prüfgas. – Im Zeitraum von 3 bis 8 min lagen ca. 0,4 bar Überdruck (geringe Konzentration) und im Zeitraum von 13 bis 18 min 1,6 bar (hohe Konzentration) an.

Diese Messung des Zeitverhaltens wurde viermal wiederholt. Die Ergebnisse aller fünf Messungen sind in Tabelle 4-4 zusammengefaßt.

<i>0,4 bar Überdruck</i>		<i>1,6 bar Überdruck</i>	
<i>t_{90,s}, min</i>	<i>t_{90,f}, min</i>	<i>t_{90,s}, min</i>	<i>t_{90,f}, min</i>
1,1	1,1	1,0	1,0
1,1	1,0	1,0	0,8
1,0	1,0	1,0	0,7
0,8	1,0	0,5	0,6
1,0	1,0	1,5	0,8
<i>Mittelwert, min</i>	<i>Mittelwert, min</i>	<i>Mittelwert, min</i>	<i>Mittelwert, min</i>
1,0	1,0	1,0	0,8

Tab. 4-4: Übersicht über die ermittelten Einstellzeiten für Tetrachlorethen.

Aus den Einstellzeiten ergab sich ein Mittelwert von $\bar{t}_{90,s} = 1,0$ min für ansteigende Tetrachlorethenkonzentrationen und $\bar{t}_{90,f} = 0,9$ min für fallende Tetrachlorethenkonzentrationen. Bei den folgenden Experimenten wurden die Messungen erst nach der vierfachen Einstellzeit (4 min) begonnen. Vor der ersten Messung mußten zudem noch ca. 30 min gewartet werden, bis die Kapillare mit Flüssigkeit gefüllt war.

4.1.5.2 Bestimmung der Tetrachlorethenkonzentration im Prüfgas

Zur Probenahme diente die in Abbildung 4-6 (Seite 42) gezeigte Versuchsanordnung. Der Inhalt der Kühlfallen wurde jeweils in 5 ml Hexan aufgenommen, das als internen Standard 1,1,2,2-Tetrachlorethan enthielt. Die Quantifizierung des Tetrachlorethengehaltes erfolgte mittels GC-FID.

Bei Probenahmeraten von maximal 0,15 l/min konnte bei keinem dieser Experimente ein Durchbruch in die zweite Kühlfalle festgestellt werden. Jede ausgefrorene Probe wurde dreimal mittels GC bestimmt.

Kalibrierung des Verfahrens

Die Kalibrierung des Verfahrens erfolgte durch jeweils dreimalige Messung von 10 Kalibrierproben. Abbildung 4-21 zeigt die ermittelte Kalibrierfunktion. In dem Diagramm ist die Konzentration gegen den relativen Flächenwert aufgetragen, der in Bezug auf den internen Standard erhalten wurde.

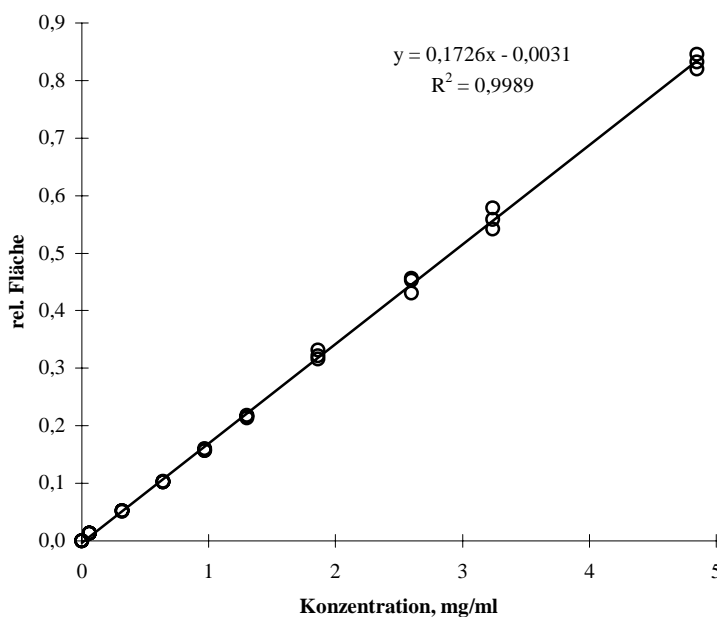


Abb. 4-21: Kalibrierfunktion zur GC-Bestimmung von Tetrachlorethen.

Die Verfahrenskenngrößen zur GC-Bestimmung von Tetrachlorethen sind in Tabelle 6-8 (Kap. 6.5) zusammengefaßt. Nähere Angaben zu den gewählten Einstellungen am GC finden sich im Anhang (Kap. 6.16).

Die Tetrachlorethenkonzentration im Prüfgas errechnet sich nach folgender Formel:

$$c_{\text{C}_2\text{Cl}_4} = \frac{\text{rel. Fläche} + 0,0038) \cdot V_{\text{Lösung}} \cdot 1000 \cdot \text{l} \cdot \text{m}^{-3}}{0,173 \text{ ml} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot V_{\text{Probe}}} \quad (21)$$

$c_{\text{C}_2\text{Cl}_4}$	Tetrachlorethenkonzentration, mg/m^3
$V_{\text{Lösung}}$	Volumen der Hexanlösung mit internem Standard, ml
V_{Probe}	Volumen des durchgesaugten Prüfgesetzes, l

In Abbildung 4-22 sind die im Prüfgas eingestellten Tetrachlorethenkonzentrationen und die gaschromatographisch bestimmten Konzentrationen gegenübergestellt. Da bei hohen Luftfeuchten große Mengen Wasser in den Kühlfallen ausfrieren, wurde mit trockenem Prüfgas gearbeitet. Bei den Messungen am Prüfgas wurde zudem darauf geachtet, daß mindestens eine relative Fläche von 0,10 erreicht wurde. Das Signal/Rausch-Verhältnis lag bei diesem Wert über 1000 : 1.

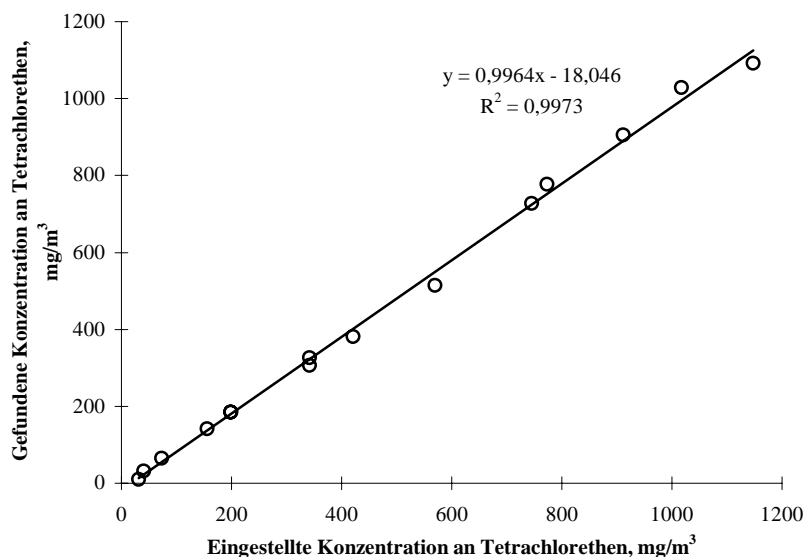


Abb. 4-22: Wiederfindung von Tetrachlorethen im Prüfgas.

In Tabelle 6-9 (Kap. 6.5) sind die dazugehörigen statistischen Daten der Wiederfindungsfunktion zusammengefaßt. Die Steigung der Wiederfindungsfunktion von 0,996 und die geringe Reststandardabweichung von $20 \text{ mg}/\text{m}^3$ zeigen eine hohe Prüfgasgüte an.

4.2 Entwicklung von Dünnschicht-Reaktionsröhrchen

In diesem Kapitel werden Vorversuche zur Entwicklung von schwefelwasserstoff-, chlor- und tetrachlorethenanzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen beschrieben. Anschließend wird die Optimierung der Röhrchen aufgezeigt.

4.2.1 Vorversuche

Für einen empfindlichen Nachweis des Analyten ist eine möglichst geringe Reaktivität zum Trägermaterial wünschenswert. In einer früheren Arbeit wurden bereits für Chlor Untersuchungen mit verschiedenen Trägermaterialien durchgeführt.¹⁷ Im Vergleich zu den Trägermaterialien Polyamid, Titandioxid, Aluminiumsilikat, Cellulose und Styrol stellten sich Kieselgel und der Haftvermittler Polyvinylpyrrolidon (PVP) als günstig heraus, da diese Materialien kaum mit Chlor reagieren.

Für Schwefelwasserstoff lagen solche Untersuchungen nicht vor, daher wurde zunächst das Verhalten gegenüber dem Trägermaterial Kieselgel untersucht. Dieses hatte sich als besonders geeigneter Träger in Dünnschicht-Reaktionsröhrchen herausgestellt, da es sich zu einer über mehrere Minuten stabilen Suspension verarbeiten läßt. Die daraus hergestellten Schichten besitzen – insbesondere durch den Zusatz von PVP – gute Haftungseigenschaften.

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden die Auswahl der Reagenzien für den Nachweis von Schwefelwasserstoff und Chlor sowie Vorversuche zur Entwicklung eines tetrachlorethenanzeigenden Röhrchens beschrieben.

4.2.1.1 Verhalten von Kieselgel/Polyvinylpyrrolidon gegenüber Schwefelwasserstoff

Um eine empfindliche und reproduzierbare Detektion zu gewährleisten, sollte der Analyt eine möglichst geringe Reaktivität mit dem Träger aufweisen.

Hierzu wurden ein mit Kieselgel/PVP beschichtetes und ein unbeschichtetes Glasröhrchen bezüglich des Adsorptionsverhaltens gegenüber Schwefelwasserstoff verglichen. Durch die Röhrchen wurde zuerst Luft, dann Schwefelwasserstoffprüfgas und dann wieder Luft gesaugt und das austretende Gas mittels Schwefelwasserstoffsensoren gemessen. Da bei beiden Röhrchen gleiche Meßbedingungen gewählt wurden, konnte die Wiederfindung von Schwefelwasserstoff am Röhrchen-Auslaß direkt miteinander verglichen werden.

Die Kieselgel/PVP-Schicht wurde aus einer Suspension von 0,99 g Kieselgel, 0,01 g PVP, 3,40 ml Ethanol und 0,10 ml Wasser hergestellt. Nach guter Durchmischung wurde mit der Beschichtung begonnen. Hierzu wurden 700 μl Suspension, ein 30-mm- und ein 15-mm-Schichtbegrenzungsstück verwendet. Die Schicht wurde besonders lange getrocknet (1 h), da der verwendete Sensor bei Vorversuchen eine starke Querempfindlichkeit gegenüber Ethanol zeigte. Anschließend wurden die Röhren im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz* über Kaliumcarbonat/Wasser (Luftfeuchte 44 %[†]) gelagert. Das Röhren wurde dann in die folgende Versuchsanordnung eingebaut (Abb. 4-23). Die Schwefelwasserstoffkonzentration im Prüfgas betrug 15,0 mg/m³ bei einer Luftfeuchte von 48 bis 52 %.

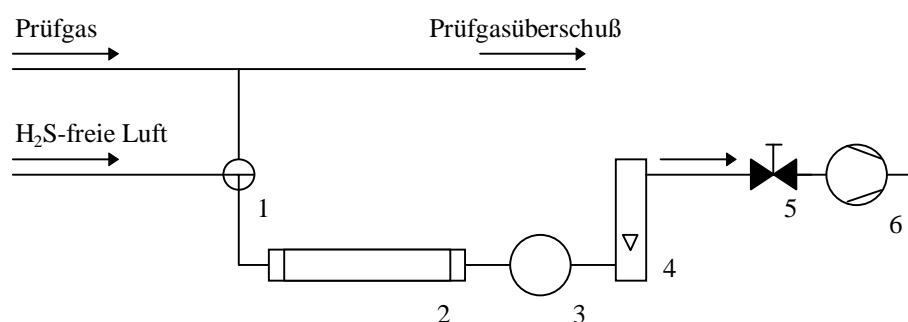


Abb. 4-23: Anordnung zur Untersuchung des Verhaltens von Kieselgel/PVP gegenüber Schwefelwasserstoff. – 1) Drei-Wege-Hahn 2) Dünnschicht-Reaktionsröhrchen/Glasröhrchen 3) Sensor 4) Schwebekörper-Durchflußmesser 5) Nadelventil 6) Membranpumpe.

Zur Untersuchung der Wiederfindung von Schwefelwasserstoff wurde für 5 min Schwefelwasserstoffprüfgas durch das Röhrchen geleitet. Dabei ergab sich das in Abb. 4-24 gezeigte Signal. Das Dünnschicht-Reaktionsröhrchen wurde dann gegen ein unbeschichtetes Glasröhrchen ausgetauscht, durch das ebenfalls für 5 min Schwefelwasserstoffprüfgas gesaugt wurde. Bei beiden Messungen wurde vor dem Prüfgas schwefelwasserstofffreie Luft durch die Röhrchen geleitet. Bei dem in Abbildung 4-23 gezeigten Versuchsaufbau wurde der Sensor in eine Halterung (Kap. 6.11) eingebaut.

* Die Gewichtskonstanz wird nach ca. 2 bis 3 Tagen erreicht, die Röhrchen wurden jedoch mindestens 1 Woche im Exsikkator konditioniert.

† Über einer gesättigten Natriumcarbonat-Lösung mit Bodensatz stellt sich eine relative Luftfeuchte von ca. 44 % ein.¹⁵² Je nach Temperatur kann diese Feuchte variieren (15 °C → 44 %; 20 °C → 44 %; 23 °C → 43 %; 25 °C → 43 %).

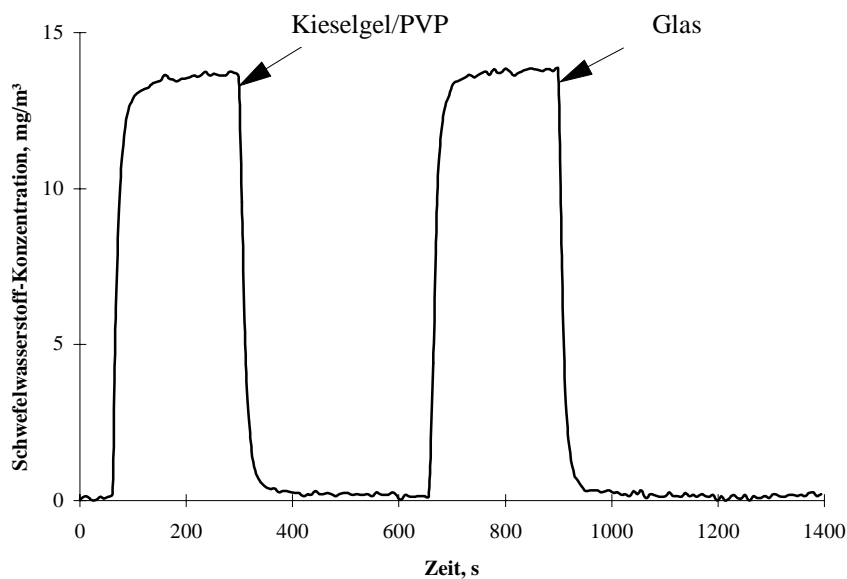


Abb. 4-24: Konzentrations-Zeit-Profil von Schwefelwasserstoff bei Verwendung eines Kieselgel-PVP-Dünnschicht-Reaktionsröhrchens (linkes Signal) bzw. eines Glasröhrchens (rechtes Signal).

In analoger Weise wurden 5 weitere Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-5 zusammengefaßt.

<i>Integral (Kieselgel/PVP), mg/m³ · s</i>	<i>Integral (Glas), mg/m³ · s</i>	<i>Wiederfindung</i>
3346	3261	102,6 %
3262	3367	96,9 %
3319	3255	102,0 %
3398	3289	103,3 %
3442	3415	100,8 %
3392	3486	97,3 %

Tab. 4-5: Wiederfindung von Schwefelwasserstoff.

Ein Abbau von Schwefelwasserstoff durch die Kieselgel/PVP-Schicht konnte nicht nachgewiesen werden. Die durchschnittliche Wiederfindung betrug $(100,5 \pm 2,7) \%$,* daher wurde der Einsatz anderer Trägermaterialien nicht weiter verfolgt.

* Der Vertrauensbereich des Mittelwertes wurde aus der Standardabweichung, dem *t*-Faktor ($P = 95 \%$, $f = 5$) und der Anzahl der Messungen ermittelt.

4.2.1.2 Auswahl der Reagenzien für die Analyten Schwefelwasserstoff und Chlor

Bei den Vorversuchen wurden verschiedene Reagenzien für den möglichen Einsatz in Dünnschicht-Reaktionsröhrchen getestet.

Schwefelwasserstoff

Die Vorversuche wurden eng an die Verhältnisse im Dünnschicht-Reaktionsröhrchen angelehnt. Zunächst wurden Mischungen aus 1 g Kieselgel mit 1 % PVP-Zusatz sowie 0,2 g Reagenz und 3 ml Wasser hergestellt. Diese Mischungen wurden durch Schütteln und Behandeln im Ultraschallbad in Suspensionen überführt, die dann auf Objektträger aufgebracht wurden. Die Objektträger wurden 12 Stunden bei 100 °C getrocknet. Nach dem Erkalten auf Raumtemperatur wurden die Schichten etwa 30 min lang einem Prüfgas mit einer Schwefelwasserstoffkonzentration von 15 mg/m³ ausgesetzt und anschließend die Verfärbungen visuell beurteilt. Die folgende Tabelle zeigt die Reagenzien und ihr Verhalten gegenüber Schwefelwasserstoff.

<i>Reagenz</i>	<i>Reaktivität</i>	<i>Farbumschlag</i>
Antimon(III)-oxid	gering	weiß nach beige
Blei(II)-acetat	sehr stark	weiß nach braun
Cadmium(II)-acetat	keine	kein
Eisen(III)-chlorid/N,N-Dimethyl-p-phenylendiammoniumdichlorid	keine	kein
Eisen(III)-chlorid/Schwefelsäure/N,N-Dimethyl-p-phenylendiammoniumdichlorid	keine	kein
Kaliumantimonat	keine	kein
Kaliumbromat/Fluoreszein	keine	kein
Kaliumiodat/Stärke	keine	kein
Kupfer(II)-sulfat	stark	hellblau nach braun
Mangan(II)-chlorid	keine	kein
Natriummolybdat/Schwefelsäure	stark	weiß nach blau
Natriumnitroprussid/Natriumcarbonat	mittel	hellgelb nach rot-violett
Silbercyanid	keine	kein
Sibernitrat	mittel	hellgrau nach braun
Wismut(III)-nitrat	gering	weiß nach braun

Tab. 4-6: Verhalten von Reagenzien gegenüber Schwefelwasserstoffprüfgas.

Gut sichtbare Farbänderungen zeigten hierbei die Reagenzien Bleiacetat, Kupfersulfat, Natriummolybdat/Schwefelsäure und Natriumnitroprussid/Natriumcarbonat. Silbernitrat zeigte zwar ebenfalls eine empfindliche Reaktion, jedoch verfärbte sich die Schicht bereits am Tageslicht. Da Bleiacetat die mit Abstand größte Empfindlichkeit aufwies, und die durch Bleisulfid gebildete Färbung auch über einen Beobachtungszeitraum von einem Tag stabil blieb, wurde ein Dünnschicht-Reaktionsröhrchen auf Basis dieses Reagenzes entwickelt.

Die Nachweisreaktion findet zwischen den Bleikationen und Schwefelwasserstoff unter Bildung von Bleisulfid statt.¹⁰⁹



Chlor

Als Reagenzien wurden bereits Benzidin, Cobalt(II)-sulfat, Kaliumbromid/Fluorescein, Methylorange, Natriumiodid/Stärke, Rhodamin B, o-Tolidinhydrochlorid und o-Tolidin untersucht.¹⁷ Zum Nachweis in Dünnschicht-Reaktionsröhrchen geeignete Reaktionen zeigten o-Tolidin, Methylorange und – bedingt – Rhodamin B.

o-Tolidin reagierte mit Chlor zu einem stark gefärbten, gelben Produkt und ist daher als Reagenz für Kurzzeitröhrchen gut geeignet.

Bei Methylorange-haltigen Röhrchen wurde die Bleichung der Schicht zur Quantifizierung ausgenutzt. Da Methylorange eine hohe Stabilität aufweist, und das gebildete Ausbleichungsprodukt nicht zu dem Azofarbstoff zurückreagiert, eignet sich dieses System besonders gut zur Entwicklung von Röhrchen, die nicht direkt nach der Probenahme ausgewertet werden sollen. Um eine Reaktion des Indikators auf Säurespuren in Luft zu unterbinden, wurde Kaliumhydroxid* zugesetzt.

Das Reagenz Rhodamin B zeigte zwar in einer sehr empfindlichen Reaktion einen Farbumschlag von rosa über violett nach farblos, jedoch störte die violette Zwischenstufe bei der Quantifizierung durch Fluoreszenzmessung.

In dieser Arbeit wurden weitere Vorversuche mit dem Reagenz 3,3'-Dimethylnaphthidin¹⁰⁵ durchgeführt. Das Reagenz wurde auf Kieselgel getestet. Hierbei wurde in Analogie zu den bereits beschriebenen Experimenten verfahren,[†] das Prüfgas hatte eine Chlorkonzentration von 1,5 mg/m³.

* Kaliumhydroxid reagiert vermutlich mit Kohlendioxid der Luft zu Kaliumcarbonat.

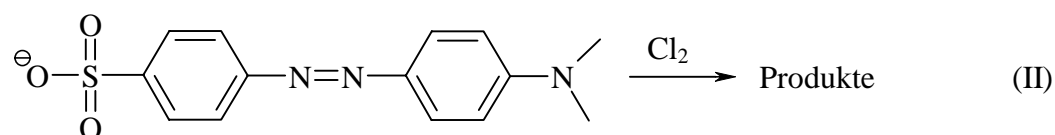
† siehe Seite 63

3,3'-Dimethylnaphthidin reagierte sehr empfindlich gegenüber Chlor. Hier ließ sich jedoch ein sofortiger Abbau der rot-violetten Farbe beobachten. Aufgrund der geringen Stabilität wurde der Einsatz des Reagenzes nicht weiter verfolgt.

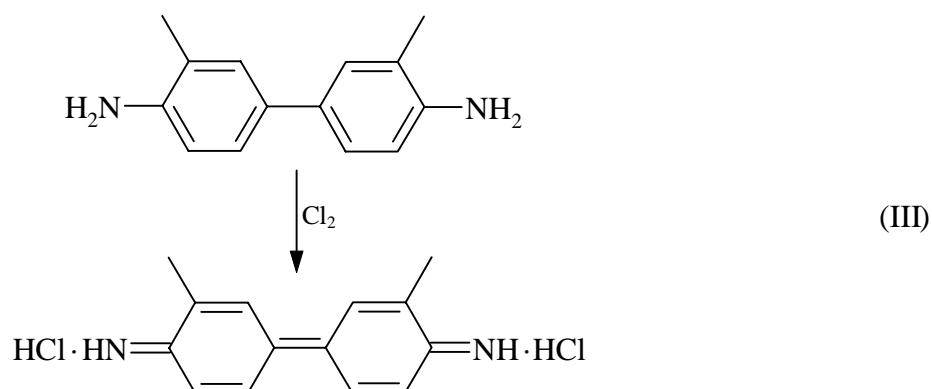
Die Entwicklung der chloranzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen wurde daher mit den Reagenzien Methylorange und o-Tolidin weitergeführt.

Zur Reaktion mit Chlor lassen sich für Methylorange nur wenige Angaben zur Reaktion in der Literatur finden. Meist wird dieser Azofarbstoff in saurer Lösung eingesetzt. Die Ausbleichreaktion ist nicht stöchiometrisch. Neben der eigentlichen Nachweisreaktion finden Sekundärreaktionen statt, deren Ausmaß von der Reaktionsführung abhängt.¹⁵³

In Dünnschicht-Reaktionsröhrchen wurde Methylorange jedoch in alkalischem Milieu auf dem Trägermaterial Kieselgel verwendet, da die Reaktivität in sauren Schichten zu gering war.¹⁷ Eine Übertragung der in saurer Lösung gewonnenen Ergebnisse auf alkalische Reaktionsbedingungen ist jedoch fraglich.



Für o-Tolidin ist die Reaktion aufgeklärt. Auf Kieselgel bildet sich mit Chlor ein gelb gefärbtes, chinoides Reaktionsprodukt (3,3'-Dimethyl-bicyclohexylen-2,5,2',5'-tetraen-4,4'-diylidendiamin-dihydrochlorid):¹⁰⁹



4.2.1.3 Oxidationsvorstufe für Tetrachlorethen

Zum Nachweis von Tetrachlorethen in Dünnschicht-Reaktionsröhrchen soll ein Oxidationsschritt vorgeschaltet werden, in dem aus Tetrachlorethen elementares Chlor erzeugt wird. Das gebildete Chlor wird dann in einem chloranzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen quantifiziert. Dieser Abschnitt enthält die Vorversuche zur Oxidation von Tetrachlorethen zu Chlor. Dabei werden zwei Möglichkeiten aufgezeigt: Die Reaktion mit Oxidationsmitteln und die thermische Zersetzung.

Reaktion von Tetrachlorethen mit Oxidationsmitteln

In der Literatur werden Oxidationsmischungen für die Verwendung in der Prüfröhrchen-Technik beschrieben. Zur Oxidation von Halogenkohlenwasserstoffen werden Cr(VI)-¹¹⁹ oder Mn(VII)-haltige^{3,120,154} Mischungen verwendet.

In dieser Arbeit wurden aufgrund der hohen Toxizität von Cr(VI) lediglich Vorversuche mit den Oxidationsmitteln Kaliumpermanganat und Peroxodisulfat vorgenommen. Eine kurze Zusammenfassung der durchgeführten Experimente und Ergebnisse findet sich in Tabelle 4-7.

In ersten Vorversuchen wurden die Trägermaterialien Kieselgel und Titandioxid mit Kaliumpermanganat imprägniert. Hierzu wurde eine wäßrige Kaliumpermanganat-Lösung mit Kieselgel bzw. Titandioxid am Rotationsverdampfer bei 40 °C bis zur Trockene eingengt. Die auf diese Weise hergestellten Mischungen wurden in Glasröhrchen gefüllt, an deren Enden Glaswollpropfen gesteckt wurden. Dann wurde Prüfgas mit einer Konzentration von 345 mg/m³ Tetrachlorethen mit verschiedenen Flußraten (1 l/h bis 5 l/h) durch das Röhrchen geleitet und das austretende Gas mit einem chloranzeigenden Sensor untersucht. Die Bildung von Chlor konnte nicht nachgewiesen werden.

Bessere Ergebnisse wurden bei Zusatz von verdünnter Phosphor- und Schwefelsäure zu den Mischungen erreicht. Die Mischungen zeigten allerdings nach wenigen Stunden keine Aktivität mehr, da sich Permanganat zu Braunstein zersetzt hatte. Der Zerfall von Permanganat ist für wäßrige Systeme gut untersucht. Ursachen für den beschleunigten Zerfall können z. B. Lichteinwirkung,¹⁵⁵ der Kontakt mit Glasoberflächen,¹⁵⁵ Spuren von Metallen¹⁵⁴ oder Säuren¹⁵⁵ sein.

Als Oxidationsmittel wurde außerdem Kaliumperoxodisulfat getestet. Ohne Säurezusatz ließ sich sowohl bei Kieselgel als auch bei Titandioxid keine Aktivität feststellen. In Gegenwart von Säure ließ sich allerdings die spontane Zersetzung des Oxidationsmittels unter Wärmeentwicklung beobachten.

<i>Oxidationsmittel</i>	<i>Hilfsreagenzien</i>	<i>Trägermaterial</i>	<i>Ergebnis</i>
Kaliumpermanganat	keine	Kieselgel	keine Reaktion, sehr hohe Lagerstabilität der hergestellten Oxidationsmischung (> ½ Jahr)
Kaliumpermanganat	keine	Titandioxid	keine Reaktion, sehr hohe Lagerstabilität der hergestellten Oxidationsmischung (> ½ Jahr)
Kaliumpermanganat	verdünnte und konzentrierte Schwefel- oder Phosphorsäure	Kieselgel	sehr gute Reaktion, geringe Lagerstabilität (je nach Säurekonzentration ca. 10 min bis zu 12 h)
Kaliumpermanganat	verdünnte und konzentrierte Schwefel- oder Phosphorsäure	Titandioxid	spontane Zersetzung des Permanganats in Braunstein
Kaliumperoxodisulfat	keine	Kieselgel oder Titandioxid	keine Reaktion
Kaliumperoxodisulfat	verdünnte und konzentrierte Schwefel- oder Phosphorsäure	Kieselgel oder Titandioxid	Spontane Zersetzung des Oxidationsmittels unter Erwärmung

Tab. 4-7: Vorversuche zu Tetrachlorethen-Oxidationsmischungen.

Stabile Oxidationsmischungen mit Kaliumpermanganat sind jedoch mit gereinigtem, von Schwermetallen und organischen Verunreinigungen befreitem Kieselgel möglich. Dazu wird das Kieselgel 2 h mit konzentrierter Salpetersäure unter Rückfluß erhitzt, mit Wasser gründlich gewaschen und jeweils 6 h bei 150 °C und 240 °C getrocknet.¹⁵⁴

Hierbei erwies sich Phosphorsäure gegenüber anderen Mineralsäuren (Schwefelsäure, Perchlorsäure) als besonders günstig, da keine Zersetzung des Permanganats beobachtet wurde.¹⁵⁴

Eine in der Literatur¹⁵⁴ beschriebene Oxidationsmischung aus Kieselgel, Kaliumpermanganat-Lösung und verdünnter Phosphorsäure (etwa 15 %) zeigte keine Chlorentwicklung. Gute Ergebnisse wurden jedoch mit einem Gemisch aus Kieselgel, Kaliumpermanganat und konzentrierter Phosphorsäure erhalten.

Oxidationsröhrchen in Form von Dünnschicht-Reaktionsröhrchen konnten nicht verwirklicht werden, da der Gehalt an Säure in der Schicht zu einer schlechten Haftung auf der Glasoberfläche führte. Zudem betrug die Trocknungszeit der Röhrchen 30 bis 45 min, da das verwendete Suspensionsmittel Wasser schlecht verdampfte. Aus diesem Grunde wurde das Oxidationsröhrchen als kompakt gefülltes Röhrchen entwickelt.

Als Trägermaterial wurde ein Kieselgel 40 (Merck) mit Partikeldurchmessern von 0,2 - 0,5 mm verwendet. Dieses besitzt im Vergleich zu größeren Kieselgelen eine große Oberfläche, läßt aber Luft ohne störenden Strömungswiderstand passieren.

Zur Optimierung der Oxidationsmischung (Kieselgel, Kaliumpermanganat, Phosphorsäure) wurden der Wasser- und Säuregehalt variiert und die Aktivität gegenüber Tetrachlorethen gemessen.*

Zunächst wurde der Zusatz von Wasser und Phosphorsäure variiert und das Oxidationsvermögen der Mischungen gegenüber Tetrachlorethen bestimmt (Kap. 6.18). Der Kaliumpermanganat-Gehalt betrug 10 % auf die Masse der fertigen Oxidationsmischung bezogen. Durch diesen hohen Anteil an Oxidationsmittel ist ein ausreichender Überschuß gewährleistet, so daß das Volumen an zugesetztem Wasser und Phosphorsäure das Kaliumpermanganat nicht vollständig zu lösen vermag. Als optimale Zusammensetzung ergab sich eine Mischung aus 71 % Kieselgel, 10 % Kaliumpermanganat, 3 % Wasser und 16 % Phosphorsäure.

Für das Oxidationsröhrchen stellte sich eine Probenahmerate von 0,9 l/h als günstig heraus (Kap. 6.19). Bei einer Schichtlänge von 8 cm betrug der Innendurchmesser des Glasröhrchens 5 mm. Für die Bestimmung des gebildeten Chlors wurden o-Tolidin-haltige Röhrchen mit einer Reagenzkonzentration von 0,160 % verwendet (Kap. 6.20).

Als Problem stellte sich jedoch die geringe und schlecht reproduzierbare Chlorausbeute heraus (Kap. 6.21). Die schwankenden Ausbeuten konnten zum Teil auf die Temperaturabhängigkeit des Prozesses zurückgeführt werden. Die Chlorausbeute stieg exponentiell von 2 % bei 5 °C auf 36 % bei 35 °C an. Ein in kommerziellen Prüfröhrchen verwendetes Oxidationsröhrchen (Oxidationsmischung aus Permanganat und Schwefelsäure) ergibt eine effektive Chlorausbeute von etwa 10 % im Temperaturbereich von + 15 bis + 30 °C.¹²⁰ Oberhalb dieses Bereiches werden ebenfalls höhere, unterhalb geringere Ausbeuten beobachtet.

Aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit der Chlorfreisetzung und der damit verbundenen geringen Präzision des Verfahrens (Kalibrierung, Kap. 6.22) wurde dieser Röhrchentyp nicht weiter entwickelt.

* Bei den Experimenten zeigte sich schnell eine Überlastung des Chlorsensors, da die auftretenden Chlorkonzentrationen außerhalb des vom Hersteller angegebenen Meßbereichs lagen. Schließlich zeigte der Sensor kein Chlor mehr an. Aus diesem Grunde wurde ein naßchemisches, kontinuierlich messendes Verfahren zur Chlorbestimmung entwickelt (Kap. 6.17). Eine Kalibrierung des Verfahrens wurde dabei nicht vorgenommen, da relative Angaben ausreichten.

Thermische Zersetzung von Tetrachlorethen

Bei der thermischen Zersetzung von Tetrachlorethen wurde ein Platin/Iridium-Draht elektrisch bis zur Rotglut erhitzt und die tetrachlorethenhaltige Luft über den glühenden Draht geleitet.

Abbildung 4-25 zeigt den Aufbau der Oxidationsstufe. Zwischen zwei Metallstäben (1) wurde als Glühdraht (5) ein 4 cm langer und 0,2 mm dicker Platin/Iridium-Draht eingespannt. Durch Anlegen einer Spannung (2,5 V) wurde elektrisch bis zur Rotglut erhitzt. Die Entstehung von Chlor war hierbei innerhalb weniger Sekunden zu beobachten.

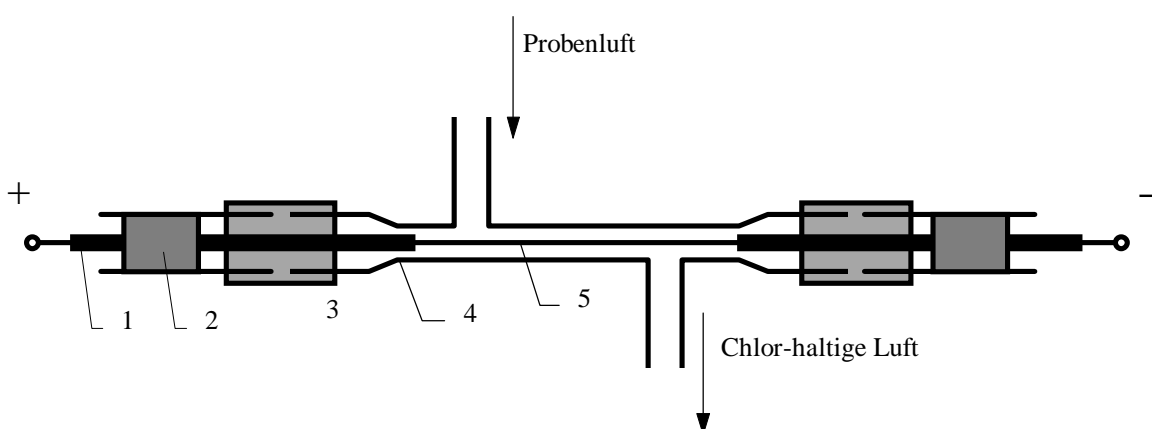


Abb. 4-25: Anordnung zur Zersetzung von Tetrachlorethen an einem Heizdraht. – 1) Metallstab mit Verschraubung zum Einspannen des Glühdrahtes 2) Glasröhrchen mit eingeklebtem Metallstab 3) Siliconschlauch 4) Glasanfertigung 5) Heizdraht aus Platin/Iridium (90:10).

Bei allen Experimenten, insbesondere bei hohen Heizleistungen, konnte ein massiver Niederschlag von Metall an der Glaswand beobachtet werden. Dieser Niederschlag hat zwar keinen unmittelbaren Einfluß auf die Chlorfreisetzung, kann jedoch bei längerem Gebrauch zu einer Zerstörung des Glühdrahtes führen. Außerdem kann sich die Dicke des Drahtes verringern, was zu einer Temperaturänderung und bei längerer Anwendung zu einer Langzeitdrift führen könnte. Aus diesem Grunde wurde die thermische Zersetzung in der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt.

4.2.2 Optimierung

In diesem Kapitel werden die Schichten bezüglich ihrer Zusammensetzung und Dicke optimiert. Hier werden auch die Anpassung der Auswerteeinheit und der Probenahmebedingungen an die entwickelten Systeme beschrieben.

4.2.2.1 Schichtherstellung

Bei der Herstellung einer Schicht sind die Zusammensetzung und die Menge der Suspension von Bedeutung. Diese Parameter sollten so aufeinander abgestimmt werden, daß sich nach dem Verdunsten des Suspensionsmittels eine dünne, gleichmäßige Schicht ausbildet. Aus diesem Grunde wurden einige Versuche zur Herstellung von Schichten aus Kieselgel/PVP durchgeführt. Zur Beschichtung der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen wurden die Zusammensetzung und die Menge der Suspensionen variiert. Die hergestellten Röhrchen wurden dann mittels optischer Auswerteeinheit auf die Schichtqualität untersucht.

Als günstige Zusammensetzung hat sich hierbei eine Suspension aus 4,95 g Kieselgel, 0,05 g PVP, 17,0 ml Ethanol und 0,5 ml Wasser herausgestellt. Nach dem gründlichen Durchmischen der Komponenten wurde die entstandene Suspension mindestens 12 h bei Raumtemperatur gelagert. Nach kurzem Aufschütteln der Mischung stand dann eine dünnflüssige, gut dosierbare und einige Minuten stabile Suspension zur Verfügung. Der Wasseranteil in der Suspension stellte sich als notwendig heraus, da es sonst zu PVP-Ausblühungen an der Innenseite der Röhrchen kam.

Auf eine früher beschriebene Behandlung der Suspensionen im Ultraschallbad¹⁷ wurde verzichtet. Vermutlich kommt es durch die Behandlung der Suspensionen mit Ultraschall zu einem Abrieb der Kieselgelpartikel, was zu Rissen und schlecht haftenden Schichten führte.

Vor der Beschichtung wurde jedes Röhrchen gereinigt. Die bereits von Verunreinigungen befreiten Glasröhrchen wurden dazu mit einer auf etwa 50 °C erwärmten Mucosol[®]-Lösung oder Edisonite[®]-Lösung ca. 20 min im Ultraschallbad behandelt. Anschließend folgte eine gründliche Spülung mit destilliertem Wasser und Trocknung bei 100 °C.

Zur Beschichtung wurden 650 µl Suspension, ein 30-mm- und ein 15-mm-Schichtbegrenzungsstück verwendet. Die Schichten besaßen eine Länge von $(10,68 \pm 0,07)$ cm und eine Masse von $(0,173 \pm 0,006)$ g.*

Für einige Experimente wurden Röhrchen verwendet, bei denen 700 µl Suspension, ein 20-mm- und ein 15-mm-Schichtbegrenzungsstück verwendet wurden. Die auf diese Weise hergestellten Schichten besaßen eine durchschnittliche Länge von $(11,67 \pm 0,05)$ cm und eine durchschnittliche Schichtmasse von $(0,188 \pm 0,006)$ g.

Da der Quotient aus Schichtmasse und Schichtlänge bei beiden Schichtlängen vergleichbar ist ($0,0162$ g/cm und $0,0161$ g/cm), lassen sich bei beiden Röhrchentypen ähnliche Schichtdicken

* $N = 10$, angegebener Fehler entspricht der Standardabweichung.

annehmen. Die hergestellten Dünnschicht-Reaktionsröhrchen besaßen bei visueller Überprüfung regelmäßige Schichten und eine ausreichende mechanische Stabilität gegen Stöße.

Schwefelwasserstoff

Bei den bisherigen Arbeiten¹⁴⁻¹⁹ wurde zur Beschichtung der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen eine ethanolische Suspension verwendet, die durch gründliches Mischen der Komponenten mit Ethanol hergestellt wurde. Bleiacetat ist in Ethanol jedoch schwer löslich, so daß die Suspension nicht einfach durch Mischen von Bleiacetat, Kieselgel, PVP und Ethanol hergestellt werden konnte.

Aus diesem Grund wurden 18,3 g $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und 10 ml Eisessig mit Wasser auf 1 l aufgefüllt und die Bleikonzentration (Pb^{2+}) der essigsauen Lösung komplexometrisch ermittelt.¹⁵⁶ Die Bleikonzentration der hergestellten Lösung betrug 10,00 g/l ($N = 5$, $\sigma_{N-1} = 0,02$ g/l). Je nach gewünschtem Bleigehalt in der Schicht wurden dann unterschiedliche Volumina dieser Lösung zu der Kieselgel/PVP-Mischung (Massenverhältnis: 99 : 1) gegeben und mit Wasser zu einer Suspension verrührt. Nach dem Trocknen bei 100 °C wurde das entstandene Pulver so lange verrieben, bis sein Aussehen einheitlich war. Dieses Pulver wurde in der oben beschriebenen Weise zur Beschichtungssuspension verarbeitet.

Chlor – Methylorange

Methylorange ist in Ethanol nur in geringem Maße löslich. Deswegen wurden der Farbstoff und das Hilfsreagenz Kaliumhydroxid in wäßriger Lösung auf Kieselgel aufgebracht und die Mischung 24 h bei 100 °C getrocknet. Nach dem Trocknen wurde das entstandene Pulver bis zu einem einheitlichen Aussehen verrieben. Aus diesen Mischungen wurden dann die Dünnschicht-Reaktionsröhrchen hergestellt.

Chlor – o-Tolidin

o-Tolidin ist in Ethanol gut löslich. Daher wurde die Suspension direkt durch Vermischen von Kieselgel, PVP, Wasser und ethanolischer o-Tolidin-Lösung hergestellt. Die Suspension ist nicht unbegrenzt haltbar und sollte vor Licht geschützt werden. Aus diesen Gründen wurde die Suspension jeden Tag neu hergestellt.

4.2.2.2 Anpassung der Auswerteeinheit – Wahl des Farbfilters

Die Auswerteeinheit muß durch Wahl eines passenden Farbfilters an die Röhrchen angepaßt werden. Als Farbfilter standen ein Blauviolett-Filter (BG 12 - 2 mm, Transmissionsmaximum: 400 nm¹⁵⁷), ein Blaugrün-Filter (BG 18 - 5 mm, Transmissionsmaximum: 500 nm¹⁵⁷) und ein Grün-Filter (VG 9 - 2 mm, Transmissionsmaximum: 520 nm¹⁵⁷) zur Verfügung.

Schwefelwasserstoff

Es wurden Feststoffspektren der eingesetzten Reagenzien auf Kieselgel/PVP vor und nach der Behandlung mit dem Analyten aufgezeichnet. Nähere Angaben zur Aufnahme der Spektren finden sich im Anhang, Kap. 6.23. Abbildung 4-26 zeigt das Feststoffspektrum eines Bleiacetat/PVP/Kieselgel-Pulvers mit einem Bleigehalt von 0,1 %. Hierbei wurden das unbehandelte und das mit einem Überschuß an Schwefelwasserstoff behandelte Pulver vermessen.

Bei dem durch Bleisulfid braun gefärbten Pulver läßt sich zwar kein Absorptionsmaximum finden, jedoch absorbiert es überwiegend im blauen Bereich. Als Farbfilter für die Auswerteeinheit wurde daher ein Blauviolett-Filter gewählt, der eine maximale Transmission im Bereich von 400 nm aufweist.

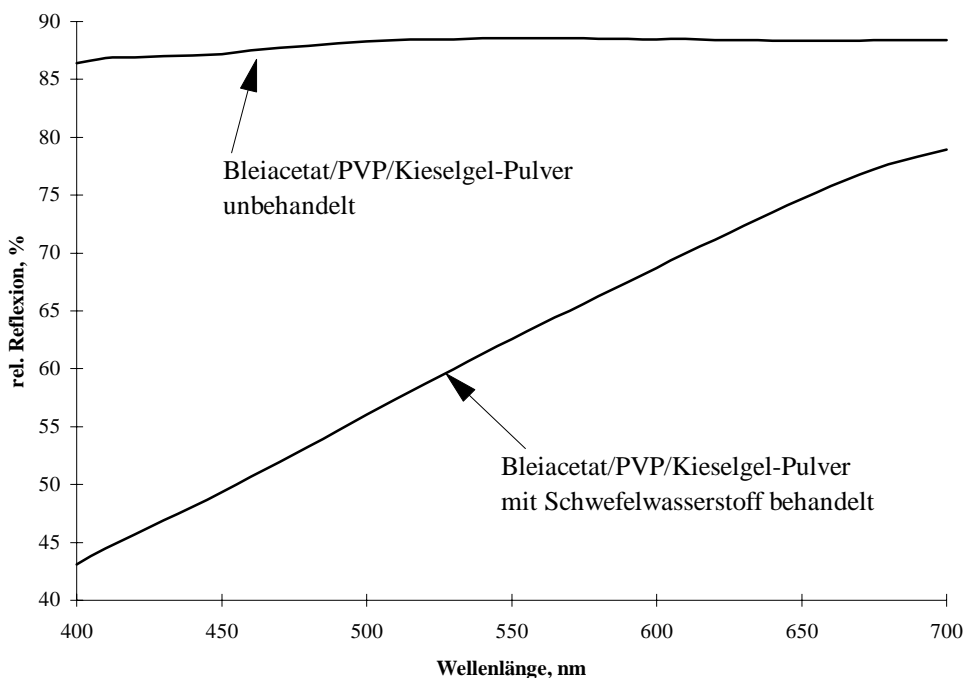


Abb. 4-26: Feststoffspektrum eines unbehandelten und eines mit Schwefelwasserstoff behandelten Bleiacetat/PVP/Kieselgel-Pulvers.

Chlor - Methylorange

Für chloranzeigende Röhrchen auf der Basis des Reagenzes Methylorange wurde das Feststoffspektrum einer Methylorange/KOH/PVP/Kieselgel-Mischung aufgenommen (Abb. 4-27). Der Methylorange-Gehalt* in der Schicht betrug 0,025 %, der Kaliumhydroxid-Gehalt 0,25 %. Als Vergleich ist die Reflexionskurve einer mit Chlor behandelten Mischung eingezeichnet.

Ein breites Absorptionsmaximum (Minimum der Reflexion) läßt sich bei etwa 440 – 450 nm finden. Als Farbfilter für die Auswerteeinheit wurde ebenfalls ein Blauviolett-Filter gewählt.

In wäßriger alkalischer Lösung (pH = 13) findet sich das Absorptionsmaximum bei 473 nm.¹⁵⁸ Die Verschiebung des Absorptionsmaximums beim Wechsel eines Stoffes von der flüssigen zur festen Phase ist bekannt.⁴¹

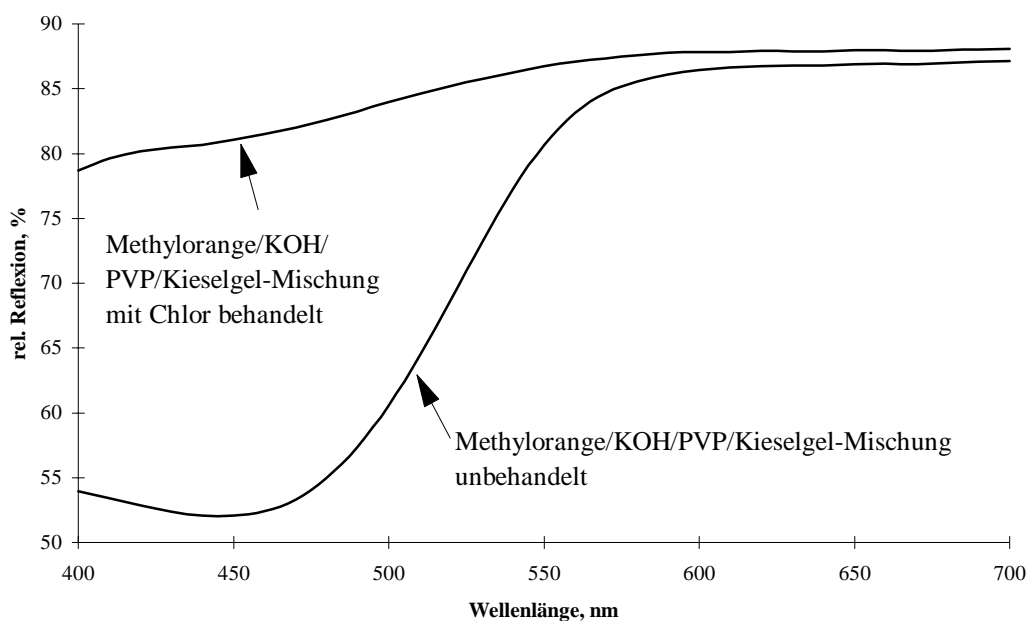


Abb. 4-27: Feststoffspektrum einer unbehandelten und einer mit Chlor behandelten Methylorange/KOH/PVP/Kieselgel-Mischung.

Chlor – o-Tolidin

Auch für das Reagenz o-Tolidin konnte der Blauviolett-Filter verwendet werden, wie es sich dem in Abbildung 4-28 gezeigten Feststoffspektrum entnehmen läßt. Der o-Tolidin-Gehalt des Pulvers betrug etwa 0,05 %. Das Absorptionsmaximum des durch Chlorbehandlung gelb gefärbten Pulvers befindet sich bei etwa 440 nm. Damit stimmt es mit dem in wäßriger, saurer Lösung gefundenen Absorptionsmaximum von 435 – 450 nm¹⁵⁹ bzw. 440 nm¹⁶⁰ überein.

* Methylorange-Gehaltsangaben beziehen sich in der vorliegenden Arbeit auf das Natriumsalz.

Das verwendete Reagenz o-Tolidin zeigte eine geringe, gelbe Eigenfärbung, die zu einer leichten, kaum sichtbaren Gelbfärbung des hergestellten Pulvers führte. Bei geringen Reagenzgehalten sind hierdurch jedoch keine Störungen zu erwarten.

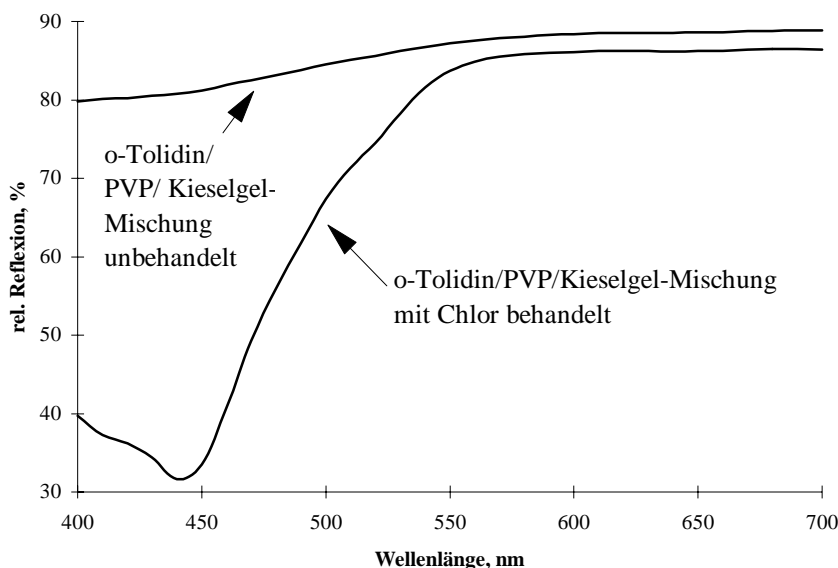


Abb. 4-28: Feststoffspektrum einer unbehandelten und einer mit Chlor behandelten o-Tolidin/PVP/Kieselgel-Mischung.

4.2.2.3 Reagenzgehalt in der Schicht

Zur Optimierung des Reagenzgehaltes in der Schicht wurden in bisherigen Arbeiten Röhren, die unterschiedliche Reagenzmengen enthielten, mit definierten Prüfgasen begast.^{16,17} Der optimale Reagenzgehalt lag bei maximaler Verfärbung (Integral) vor.

Problematisch bei dieser Methode war die willkürliche Wahl der Schadstoff-Konzentration, des Volumenflusses durch die Röhren und der Dauer der Begasung. Je nach Wahl dieser Parameter konnte daher die als optimal angesehene Reagenzkonzentration stark variieren.

Daher wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Optimierungsmethode entwickelt, bei der die Schicht bis zur Sättigung mit Analyt umgesetzt wird.* Die Reagenzkonzentrationen der so untersuchten Röhren können dabei in einem weiten Bereich variiert werden. Die Reflexion der Röhren wird bei dieser Methode vor und nach der Reaktion mit dem Gas Spurenstoff gemessen, woraus sich ein günstiger Reagenzgehalt ermitteln läßt. Dieses Vorgehen soll am Beispiel des schwefelwasserstoffanzeigenden Röhrens verdeutlicht werden.

* Diese Methode wurde in Zusammenarbeit mit C. Waller entwickelt.¹⁸

Schwefelwasserstoff

Bei der Optimierung wurden Röhrcen mit Reagenzgehalten zwischen 0 und 0,8 % Pb^{2+} in der Schicht hergestellt. Durch diese Röhrcen wurde Schwefelwasserstoff-Prüfgas mit einer Feuchte von 48 bis 52 % und einer Konzentration von ca. 100 mg/m^3 bei einem Fluß von $0,8 \text{ l/min}$ gesaugt.

Die Probenahme wurde jeweils bis zur vollständigen Umsetzung des Bleiacetats durchgeführt. Nach 2 h zeigte sich bei allen Reagenzgehalten keine Änderung der Reflexions-Orts-Kurven mehr.

In Abbildung 4-29 ist die Reflexion in Abhängigkeit vom Bleigehalt aufgetragen. Bei geringen Bleigehalten (bis ca. 0,25 %) läßt sich eine starke Änderung der Reflexion beobachten. Bei hohen Reagenzgehalten kommt es allerdings zu einer Farbsättigung, die Reflexion nimmt mit steigendem Gehalt nur noch wenig ab. Obwohl mit polychromatischem Licht gearbeitet wurde, kann der gekrümmte Verlauf der Kurve auf das Kubelka-Munk-Gesetz zurückgeführt werden.* Ein ähnliches Verhalten beobachteten Narayanaswamy und Sevilla, wenn Bleiacetat-Papier für eine definierte Zeit unterschiedlichen Schwefelwasserstoffkonzentrationen ausgesetzt war und die Reflexionen der gefärbten Papiere bestimmt wurde.⁸⁹

Die Reflexionsschwankungen der nicht mit Schwefelwasserstoff behandelten Röhrcen sind wahrscheinlich statistischer Natur und können auf Ungleichmäßigkeiten der Schicht zurückgeführt werden.

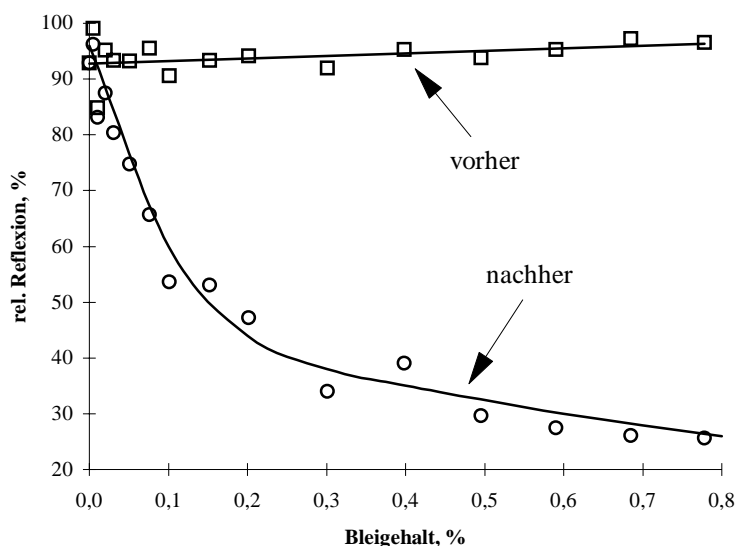


Abb. 4-29: Abhängigkeit der Reflexion vom Bleigehalt in der Schicht bei unbehandelten Röhrcen (vorher) und mit Schwefelwasserstoff begasten Röhrcen (nachher).

* Auf Seite 13 findet sich eine graphische Darstellung des Gesetzes.

Der Bleigehalt sollte für empfindliche Dünnschicht-Reaktionsröhrchen 0,10 % betragen. Dies ermöglicht die Herstellung eines Kurzzeit-Dünnschicht-Reaktionsröhrchens, für das eine Probenahmedauer von etwa 10 min vorgesehen ist.

Für Langzeitmessungen mit einer Probenahmedauer von etwa 1 h wurden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen mit einem Bleigehalt von 0,50 % entwickelt. Bei diesem Gehalt ist in Abbildung 4-29 bereits eine Farbsättigung zu erkennen, das heißt die Reflexion ändert sich unter diesen Bedingungen nur wenig.

Chlor - Methylorange

Bei der Optimierung wurden Röhrchen mit Methylorange-Gehalten zwischen 0 und 0,2 % in der Schicht hergestellt. Der KOH-Gehalt der Schicht wurde in dieser Arbeit nicht optimiert, da sich der Zusatz von 0,25 % KOH bereits in einer früheren Arbeit¹⁷ als günstig herausgestellt hatte.

Die Röhrchen wurden in die optische Auswerteeinheit eingelegt, und das Reflexionsverhalten wurde aufgezeichnet. Anschließend wurden die Röhrchen mit Chlorprüfgas (relative Feuchte: 48 bis 52 %, Chlorkonzentration: 4,5 mg/m³, Fluß: 10 l/h, mehrere Stunden) behandelt, bis keine Farbänderung mehr zu beobachten war. Die Abhängigkeit der Reflexion vom Reagenzgehalt ist in Abbildung 4-30 dargestellt.

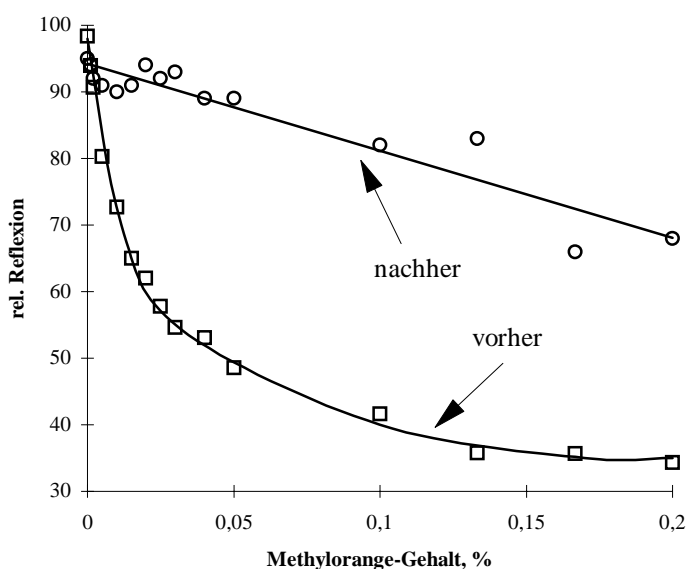


Abb. 4-30: Abhängigkeit der Reflexion vom Methylorange-Gehalt in der Schicht bei unbehandelten Röhrchen (vorher) und mit Chlor behandelten Röhrchen (nachher).

Die Reflexionswerte der unbehandelten Röhrchen (vorher) zeigten wieder den typischen Verlauf, wie er aufgrund des Kubelka-Munk-Gesetzes zu erwarten ist. Als Ursache, daß mit über-

schüssigem Chlor keine vollständige Entfärbung beobachtet wurde, ist die Bildung eines gefärbten Produktes oder eine nicht quantitative Umsetzung des Reagenzes denkbar.

Der Methylorange-Gehalt wurde gegenüber früheren Arbeiten^{17,52} auf 0,025 % gesenkt, was zu einer Erhöhung der Empfindlichkeit führte. Röhrchen mit diesem Reagenzgehalt ermöglichen die Entwicklung von Langzeit-Dünnschicht-Reaktionsröhrchen mit einer Probenahmezeitdauer von 1 h.

Chlor – o-Tolidin

Zur Umsetzung der mit o-Tolidin versetzten Kieselgel/PVP-Schichten wurden im Prüfgas Gehalte der relativen Feuchte von 48 - 52 % und eine Chlorkonzentration von etwa 10 mg/m³ eingestellt. In Abbildung 4-31 ist die Reflexion in Abhängigkeit vom o-Tolidin-Gehalt der unbehandelten (vorher) und mit Chlor behandelten Röhrchen (nachher) aufgetragen.

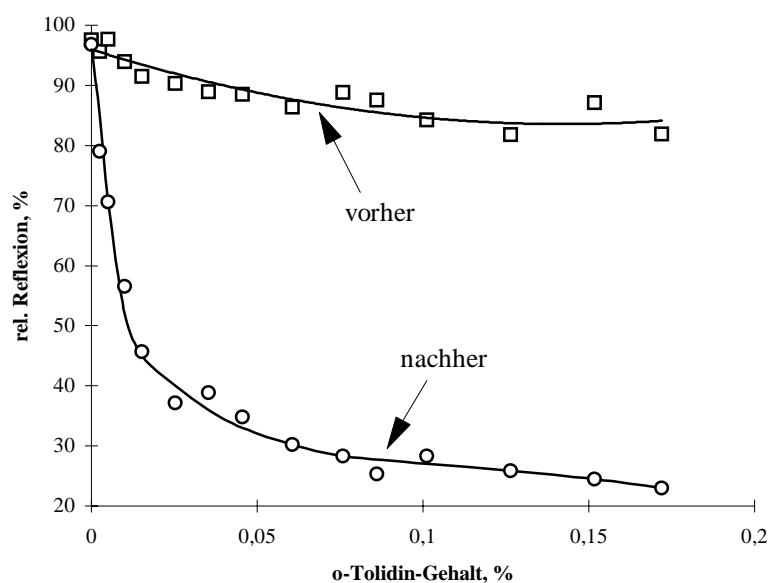
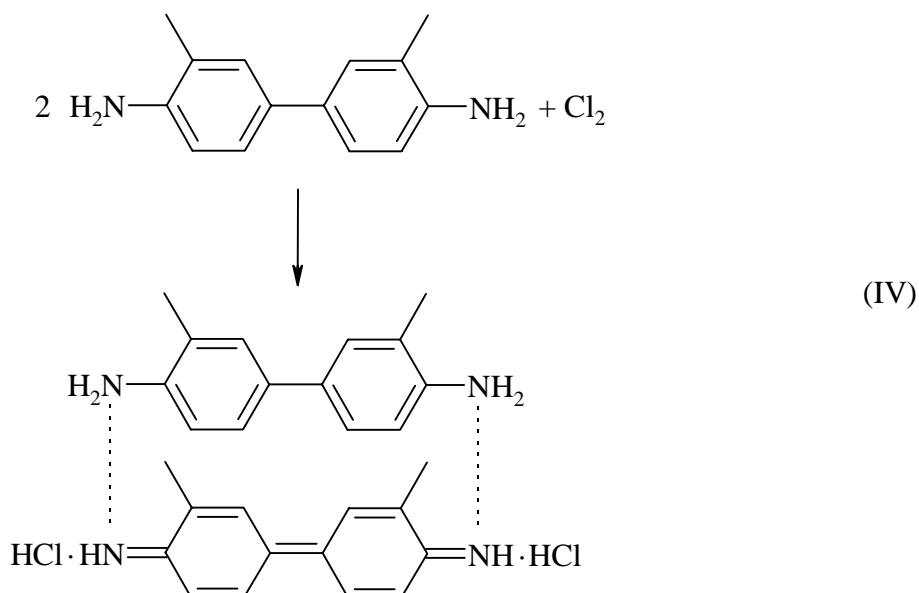


Abb. 4-31: Abhängigkeit der Reflexion vom o-Tolidingehalt in der Schicht bei unbehandelten Röhrchen (vorher) und mit Chlor behandelten Röhrchen (nachher).

Bei hohen o-Tolidin-Gehalten ab ca. 0,05 % traten bei der Umsetzung mit Chlor nicht nur gelbe Reaktionsprodukte auf. Zunächst bildete sich in der Schicht eine blau-grüne Farbe, die mit zunehmender Begasungsdauer wieder in gelb überging. Ein ähnliches Verhalten wird auch in der flüssigen Phase beobachtet, wenn o-Tolidin im Überschuß vorliegt.¹⁶¹



Das zunächst gebildete blaue Reaktionsprodukt (Gleichung IV) wird bei Zugabe von weiterem Chlor ebenfalls zu einem gelben Produkt* umgesetzt.

Für Dünnschicht-Reaktionsröhrchen wurde ein optimaler o-Tolidin-Gehalt von 0,0152 % ermittelt. Bis zu diesem Wert nahm die Reflexion nahezu linear mit dem Reagenzgehalt ab. Zudem war ausschließlich eine Gelbfärbung der Schicht zu beobachten. Demgegenüber werden in kommerziell erhältlichen, kompakt gefüllten Prüfröhrchen Reagenz-Konzentrationen von 0,0027 %¹⁰⁹ verwendet.

4.2.2.4 Anpassung der Probenahme für die Analyten Schwefelwasserstoff und Chlor

Die Probenahmebedingungen sollten so gewählt werden, daß über die vorher festzulegende Probenahmedauer die 3-fache Maximale Arbeitsplatzkonzentration noch innerhalb des Meßbereichs der Röhrchen liegt. Die Kapazität der Schicht darf also nicht erschöpft sein und der Analyt sollte quantitativ abgeschieden werden.

Schwefelwasserstoff

Für Schwefelwasserstoff sollten ein Kurzzeit-Röhrchen mit einer Probenahmedauer von 10 min und ein Langzeitröhrchen mit einer Meßdauer von 1 h entwickelt werden. Die Probe-

* 3,3'-Dimethyl-bicyclohexyliden-2,5,2',5'-tetraen-4,4'-diylidendiamin-dihydrochlorid, siehe Seite 65.

nahmeraten waren dabei so zu wählen, daß die Abscheidung quantitativ verlief und eine möglichst scharfe Farbzone erzeugt wurde, um den Fehler des Verfahrens zu minimieren.

Dazu wurden die Röhren mit unterschiedlichen Probenahmeraten bei dreifacher Maximaler Arbeitsplatzkonzentration (45 mg/m^3) und 48 bis 52 % relativer Luftfeuchte beprobt. Hinter dem Röhren wurde eine Gasprobeninjektor mit Bleiacetat-Lösung angebracht.

Gute Ergebnisse wurden bei einer Probenahmerate von 2,41 l/h für das 10-min-Kurzzeit-Röhren und 1,87 l/h für das 1-h-Langzeit-Röhren erzielt. Die Farbzonen wiesen scharfe Kanten auf, ein Durchbruch ließ sich weder an der Reflexions-Orts-Kurve noch an einer Trübung der Bleiacetat-Lösung erkennen.

Chlor – Methylorange

Analog wurden die Methylorange-haltigen Röhren mit einem Prüfgas behandelt, welches eine Chlorkonzentration von $4,5 \text{ mg/m}^3$ aufwies. Gute Ergebnisse konnten mit Probenahmeraten von 4,82 l/h bei einer Probenahmedauer von 1 h erhalten werden. Obwohl die Kapazität der Röhren höher war, wurde bei dieser Einstellung gearbeitet, um die Ausbildung eines diffusen Überganges zwischen verfärbter und nicht verfärbter Schicht zu vermeiden.

Chlor – o-Tolidin

Für das o-Tolidin-haltige Röhren war eine Probenahmerate von 4,28 l/h optimal. Bei einer Probenahmedauer von 1 h zeigte sich kein Durchbruch in eine nachgeschaltete Kaliumiodid-Lösung.

4.3 Kalibrierung der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen

In diesem Kapitel wird als erstes ein Programm vorgestellt, mit dem die Reflexions-Orts-Kurven der Röhrchen automatisch ausgewertet werden können. Anschließend werden die Kalibrierungen der entwickelten Dünnschicht-Reaktionsröhrchen beschrieben und diskutiert.

Verwendung eines neuen Algorithmus zur Auswertung von Reflexions-Orts-Kurven

Wie bereits in Kapitel 3.1.3 beschrieben, werden die von der Auswerteeinheit gemessenen Reflexions-Orts-Kurven in Form einer Datei, auf die auch andere Programme zugreifen können, abgespeichert.

Um Aussagen über den Färbungsgrad der Schicht zu erhalten, ist es notwendig, einen Flächenwert (Integral) zu erhalten. Das Integrationsprogramm der Auswerteeinheit liefert zwar ein Integral, dieses ist jedoch mit Fehlern behaftet, da die Erkennung des Schichtanfanges im Röhrchen noch nicht berücksichtigt wurde.

Bessere Ergebnisse sind mit einem externen Programm erhältlich, bei dem die Flächenermittlung durch manuelles Setzen von Integrationsmarkern und anschließender Integration erfolgt.¹⁸ Aufgrund der willkürlichen Wahl der Grenzen ist das Ergebnis dieses Verfahrens jedoch von der Subjektivität des Anwenders abhängig.

Daher wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine objektive Integrationsmethode entwickelt, die nur wenige, für jeden Röhrchentyp festzulegende Parameter benötigt und auch Röhrchen erfassen kann, die mit schadstofffreier oder gering belasteter Luft beprobt wurden.

Die von der Auswerteeinheit ermittelten Reflexions-Orts-Kurven und einige zusätzliche Daten werden in Form einer ASCII-Datei abgespeichert. In dieser Datei befinden sich die Reflexionswerte der 450 Pixel und stehen so für andere Programme zur Verfügung. Die Integrationsmethode ist in Visual Basic 5.0 verwirklicht. Dabei müssen lediglich einige, für das Röhrchen typische Parameter eingegeben werden. Danach werden alle Dünnschicht-Reaktionsröhrchen dieses Types automatisch und daher objektiv ausgewertet. Die gewählte Vorgehensweise und der Code des Programmes werden in Kapitel 6.24 erläutert.

Kalibrierung

Zur Kalibrierung der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen wurde der in Abbildung 4-12 skizzierte Versuchsaufbau* verwendet. Die Gaswaschflaschen wurden jedoch gegen die zu kalibrierenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen ausgetauscht. Bei geringen Probenahmeverolumina bis 1 l wurde zudem die Gasuhr gegen das Volumenmeter ausgetauscht. Unter Berücksichtigung von Temperatur und Luftdruck wurde das Probenahmeverolumen für jedes Röhrchen berechnet:

$$V = \frac{V_{Probe} \cdot 1013 \text{ mbar} \cdot (273,15 \text{ K} + T^{(\circ\text{C})})}{p \cdot 293,15 \text{ K}} \quad (22)$$

V Probenahmeverolumen bei der Temperatur t und dem Luftdruck p

V_{Probe} Probenahmeverolumen bei 20 °C und 1013 mbar

$T^{(\circ\text{C})}$ Temperatur bei der Probenahme, °C

p Luftdruck

Tabelle 4-8 faßt die Probenahmebedingungen für die entwickelten Dünnschicht-Reaktionsröhrchen zusammen.

Röhrchentyp	Konzentrationsbereich	Probenahmehandauer	Probenahmeverolumen
Schwefelwasserstoff (Kurzzeit)	0,0 – 46,2 mg/m ³	9 – 11 min	0,482 l
Schwefelwasserstoff (Langzeit)	0,0 – 46,0 mg/m ³	50 – 70 min	1,87 l
Chlor (Reagenz: Methylorange)	0,0 – 5,0 mg/m ³	55 – 65 min	4,82 l
Chlor (Reagenz: o-Tolidin)	0,0 – 4,5 mg/m ³	55 – 65 min	4,28 l

Tab. 4-8: Bedingungen bei der Kalibrierung von Dünnschicht-Reaktionsröhrchen.

Für die Messungen wurden Röhrchen mit einer Schichtlänge von $(10,68 \pm 0,07)$ cm verwendet. Die Integrationsparameter zur Auswertung der Röhrchen befinden sich in Kapitel 6.24.

* siehe Seite 48

Schwefelwasserstoffanzeigende Dünnschicht-Reaktionsröhrchen

Die Kalibrierfunktionen der Kurzzeit- und Langzeit-Dünnschicht-Reaktionsröhrchen sind in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.*

Aufgrund des Verlaufes der Kalibrierpunkte und der dazugehörigen Residuen wurde bei dem Kurzzeitröhrchen eine rechnerische Prüfung auf Linearität durch den Anpassungstest nach Mandel¹⁶² vorgenommen. Gegenüber einer Kalibrierfunktion 1. Grades stellte sich dabei eine Kalibrierfunktion 2. Grades als geeigneter heraus.

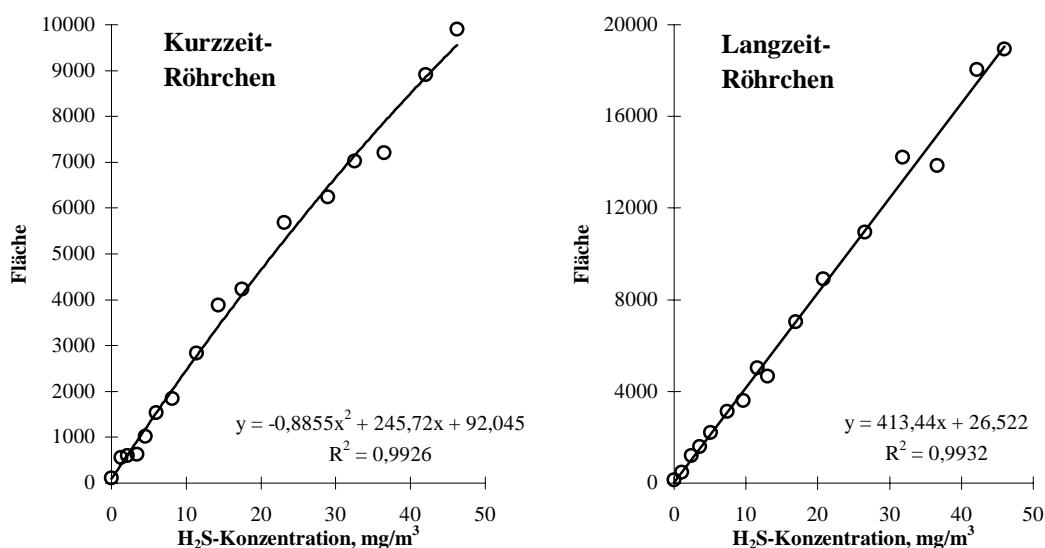


Abb. 4-32: Kalibrierfunktionen der schwefelwasserstoffanzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen.

Diese Nichtlinearität ist auf Schichtunregelmäßigkeiten zurückzuführen. Abbildung 4-33 zeigt die Reflexions-Orts-Kurven der bei verschiedenen Schwefelwasserstoffkonzentrationen beprobten Dünnschicht-Reaktionsröhrchen. Betrachtet man das mit reiner Luft beprobte Röhrchen, so ist auf der rechten Seite der Kurve ein Abfallen der Reflexions-Orts-Kurve zu erkennen. Dieses kann vermutlich auf die manuelle Beschichtung zurückgeführt werden, die offenbar in diesem Bereich zu dünneren Schichten führte. Das erhöht den Transmissionsanteil und vermindert in diesem Bereich die Reflexion. Bei höheren Konzentrationen, bei denen die Farbzone einen großen Teil der Schicht einnimmt, wird aber gerade hier der Integrationsmarker gesetzt und eine horizontale Basislinie gezogen. In Abbildung 4-33 ist die Verschiebung der Basislinien deutlich zu erkennen. Mit ansteigender Konzentration fällt die Basislinie zu immer kleineren Reflexionswerten ab. Bei hohen Konzentrationen führt das zu einer Verminderung des Flächenwertes und damit zur leichten Abnahme der Empfindlichkeit

* Die Flächenangaben, also die Integrale unter den Reflexions-Orts-Kurven sind dimensionslos, da die Größen Ort und Reflexion ebenfalls keine Einheit aufweisen.

mit steigender Konzentration. Zum Teil wird dieser Effekt durch die ebenfalls von links nach rechts abnehmende Reflexion der mit Schwefelwasserstoff umgesetzten Schicht kompensiert.

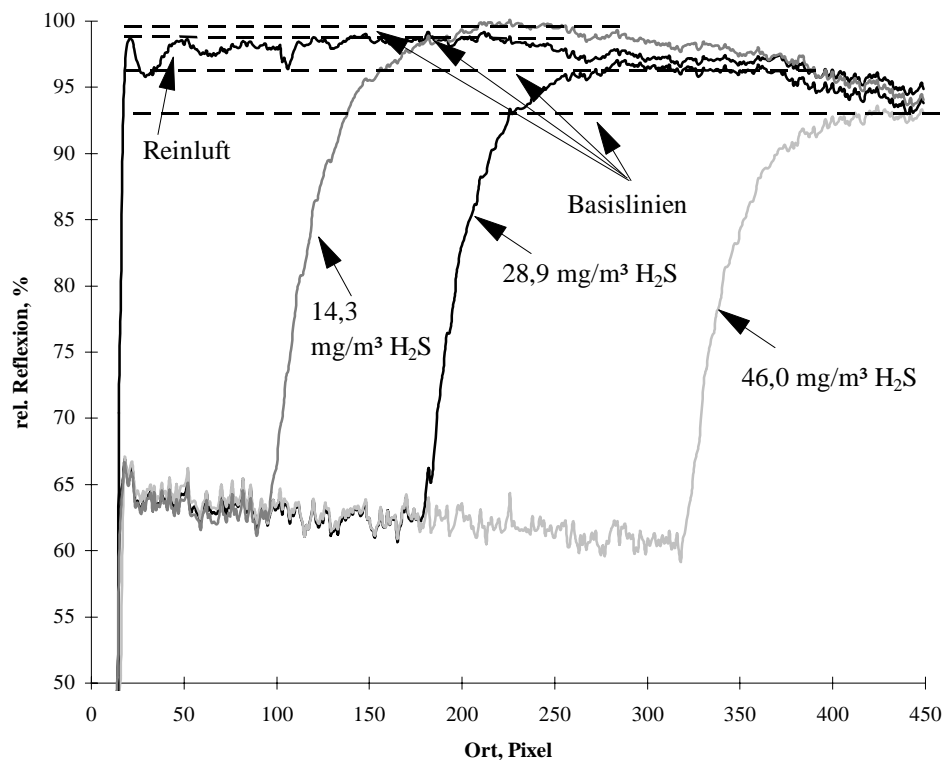


Abb. 4-33: Reflexions-Orts-Kurven von schwefelwasserstoffanzeigenden Kurzzeit-Dünnschicht-Reaktionsröhrchen.

Die bei den Kurzzeitröhrchen beobachtete Abweichung von der Linearität wurde bei den Langzeit-Röhrchen nicht beobachtet. Bei diesen Röhrchen ist die Reflexionsdifferenz zwischen „weißem“ und durch Schwefelwasserstoff gelb gefärbtem Schichtabschnitt größer (Änderung der relativen Reflexion von ca. 95 auf 30 %). Schichtunregelmäßigkeiten spielen aus diesem Grunde keine bedeutende Rolle. In Tabelle 6-10 sind die aus den Kalibriermessungen ermittelten statistischen Verfahrenskenngrößen angegeben.

Chloranzeigende Dünnschicht-Reaktionsröhrchen

Die Kalibrierfunktionen für Methylorange-haltige bzw. o-Tolidin-haltige Dünnschicht-Reaktionsröhrchen sind in Abbildung 4-34 gezeigt. Bei beiden Röhrchen-Typen betrug die Probenahmedauer 1 h.

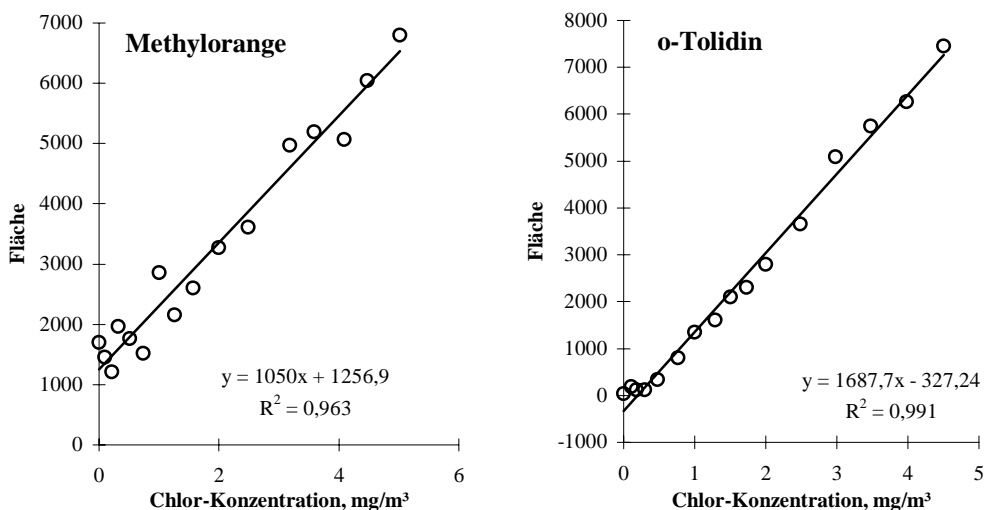


Abb. 4-34: Kalibrierfunktionen der chloranzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen.

Die dazugehörigen Verfahrenskenngrößen sind in Tabelle 6-11 angegeben. Beim Methylorange-Röhrchen ist eine deutliche größere Streuung der Meßwerte zu beobachten, was sich im hohen Verfahrensvariationskoeffizienten von 18 % ausdrückt. Demzufolge liegt der für die Bestimmungsgrenze rechnerisch ermittelte Wert oberhalb des Kalibrierbereiches.

Diese hohe Streuung bei den Methylorange-Röhrchen läßt sich durch Unregelmäßigkeiten in der Schichtbeschaffenheit erklären (Abb. 4-35). Offenbar unterliegt Methylorange bei der Herstellung der Röhrchen, insbesondere beim Trocknen einem Chromatographieeffekt und reichert sich am Ende der Schicht an, was zu einer Verminderung der Reflexion führt.

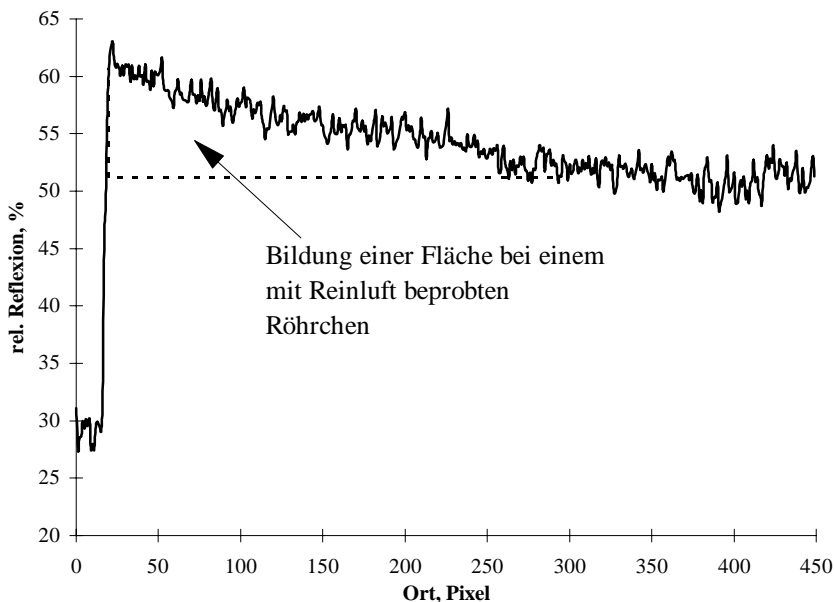


Abb. 4-35: Reflexions-Orts-Kurve eines Methylorange-Röhrchens, welches mit Reinluft beprobt wurde – zusätzlich ist die zu einem Offset führende Fläche eingezeichnet.

Beim o-Tolidin-Röhrchen lassen sich wesentlich bessere Ergebnisse erreichen. Der Verfahrensvariationskoeffizient beträgt lediglich 8,5 %. Im Bereich bis 0,3 mg/m³ Chlor wird bei diesem System offenbar keine Gelbfärbung durch die Auswerteeinheit registriert. Das läßt sich darauf zurückführen, daß sich die Gelbfärbung zuerst auf der Innenseite des Dünnschicht-Reaktionsröhrchens ausbildet. Mit zunehmender Abscheidung von Chlor findet dann auch eine Verfärbung der durch das Gas schlechter zugänglichen Stellen der Schicht statt, und die Färbung ist von außen erkennbar.

4.4 Stabilität der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen

In diesem Kapitel soll die Lagerstabilität der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen, aber auch die Stabilität der gebildeten Färbung angesprochen werden. Sämtliche Röhrchen wurden bei Raumtemperatur im Dunkeln gelagert. Um Störungen durch eindringende Raumluft zu vermeiden, wurden die Röhrchen an beiden Enden mit PTFE-Verschlüssen versehen.

Schwefelwasserstoff

Die schwefelwasserstoffanzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen wiesen über einen Beobachtungszeitraum von mehreren Monaten keine sichtbaren Veränderungen auf. Zudem konnte weder bei dem Langzeit- noch bei dem Kurzzeit-Röhrchen ein Empfindlichkeitsunterschied bei der Detektion von Schwefelwasserstoff festgestellt werden.

Um die Stabilität des gebildeten Bleisulfides in der Schicht zu untersuchen, wurden die Röhrchen mit Schwefelwasserstoffprüfgas ($c_{H_2S} = 15 \text{ mg/m}^3$) beprobt und die Abnahme der Fläche unter der Reflexions-Orts-Kurve als Funktion der Zeit verfolgt. Bei dem entwickelten Kurzzeit-Dünnschicht-Reaktionsröhrchen ist eine Stabilität über ca. 2 Stunden (Lagerung im Dunkeln) gewährleistet (Abb. 4-36). In dieser Zeit geht die Fläche auf ca. 97 % des sofort nach der Probenahme gemessenen Wertes zurück. Die Verringerung der Färbung ist vermutlich auf die Oxidation des Bleisulfides durch den Luftsauerstoff zurückzuführen, denn bei Untersuchungen mit sauerstofffreien Gasen in kommerziell erhältlichen Prüfröhrchen ist dieser Abbau weniger ausgeprägt.¹⁰⁹

Im Gegensatz zu den Kurzzeit-Röhrchen zeigt sich bei den Langzeit-Dünnschicht-Reaktionsröhrchen innerhalb des Beobachtungszeitraumes von 28 h nach der Probenahme eine Zunahme der Fläche um bis zu 4 %. Diese Zunahme könnte auf „Nachreaktionen“ von adsorbiertem Schwefelwasserstoff mit Bleiacetat zurückzuführen sein und zu einer Überkompensation des Zerfalls durch den Luftsauerstoff führen.

Um genaue Analysenergebnisse zu erhalten, sollte die Auswertung deshalb spätestens 15 min nach der Probenahme vorgenommen werden.

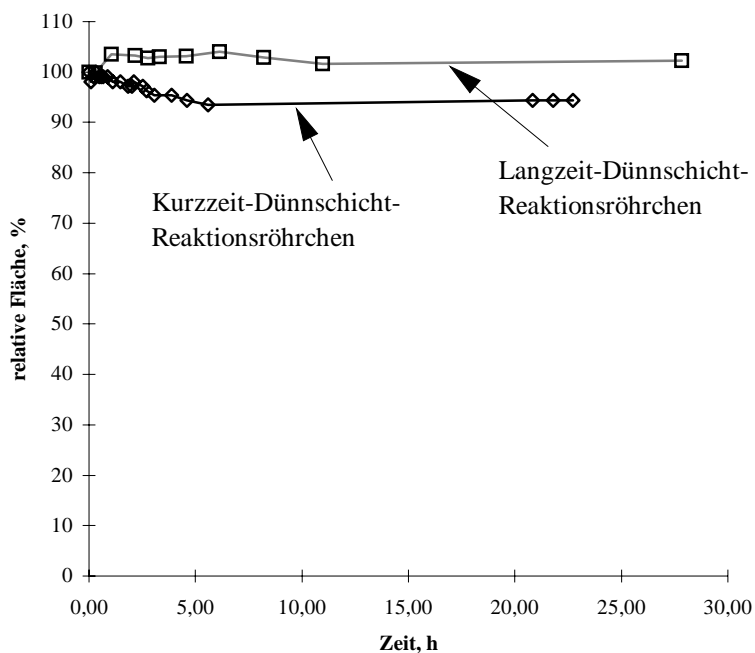


Abb. 4-36: Stabilität der gelben Färbung in schwefelwasserstoffanzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen.

Chlor

Auch die chloranzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen auf Basis der Reagenzien Methylorange und o-Tolidin waren sehr stabil (Beobachtungszeitraum etwa 30 Tage). Die in abgedunkelter ethanolischer o-Tolidin-Lösung mit der Zeit zunehmende Gelbfärbung wurde bei den im Dunkeln aufbewahrten o-Tolidin-haltigen Schichten nicht beobachtet. Bei Tageslicht tritt allerdings innerhalb weniger Tage eine deutlich sichtbare Gelbfärbung der o-Tolidin-Schichten auf.

Der bei den Methylorange-haltigen Röhrchen gebildete Farbumschlag kann auch längere Zeit nach der Probenahme vermessen werden. Über einen Beobachtungszeitraum von ca. 30 Tagen wurde bei diesen Röhrchen keine Veränderung der Färbung beobachtet.

Bei den durch Chlor gelb gefärbten o-Tolidin-haltigen Schichten war dagegen eine deutliche Abnahme der Färbung innerhalb weniger Stunden zu beobachten. Abbildung 4-37 zeigt den Abbau der Färbung eines Röhrchens, das mit Chlorprüfgas ($1,5 \text{ mg/m}^3$ Chlor, 48 bis 52 % rel. Feuchte) beprobt wurde, über mehrere Stunden. Bereits innerhalb der ersten Minuten nach Beendigung der Probenahme erfolgt ein rascher Abbau der Färbung. Die Auswertung sollte daher sofort im Anschluß an die Probenahme erfolgen.

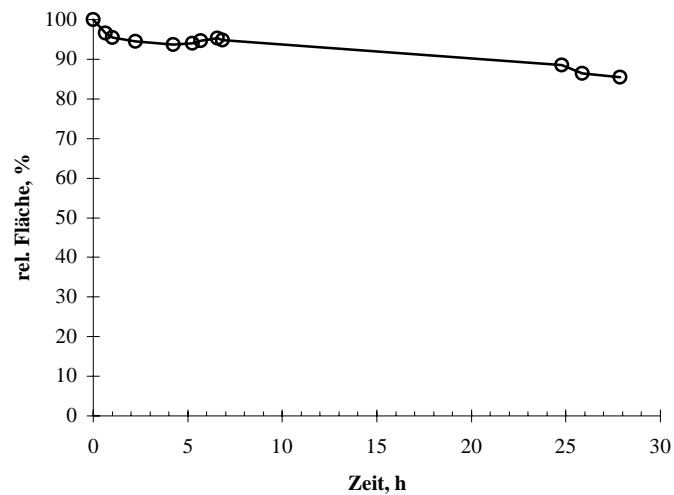


Abb. 4-37: Stabilität der gelben Färbung in chloranzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen.

Bei der Probenahme ist das System vor Licht zu schützen, da sonst ein beschleunigter Zerfall der gelben Farbe zu beobachten ist.¹⁷ Dieser erfolgt auch in der Auswerteeinheit, in der die Röhrchen einer hohen Lichtintensität ausgesetzt sind, so daß die Stabilitätskurve vermutlich weniger stark abfallen würde.

4.5 Modifizierte Probenahme-Technik für Dünnschicht-Reaktionsröhrchen

Bei der bisher angewandten Probenahme-Technik erfolgt die Abscheidung direkt am Anfang der Schicht und setzt sich dann in Strömungsrichtung fort. Herstellungsbedingt kommt es jedoch gerade am Schichtanfang zu Unregelmäßigkeiten. So kann z. B. beim Entfernen der Abstandhalter die Kante der Schicht beschädigt werden, was zu Fehlern bei der Auswertung führt.

Durch Modifizierung der Probenahme-Technik,* bei der das Röhrchen in eine Probenahmehalterung (Abb. 4-38) eingelegt wird, findet die Farbreaktion in einem Abstand von ca. 16 mm zum Schichtanfang statt. Hierdurch spielen Unregelmäßigkeiten an dieser Stelle nur noch eine untergeordnete Rolle.

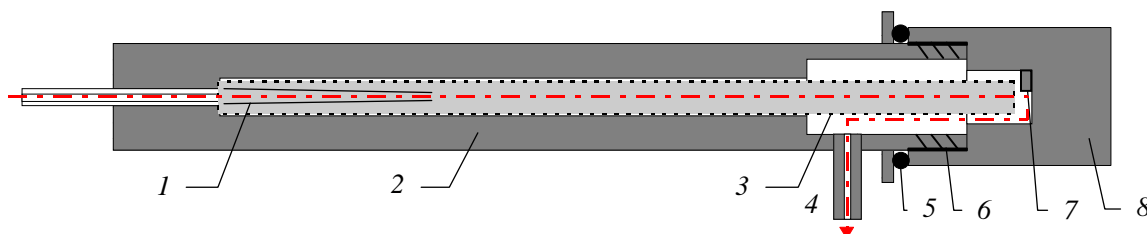


Abb. 4-38: Probenahmehalterung. – 1) eingeklebte Pasteur-Pipette (\varnothing am Ausgang ≈ 1 mm) 2) Kunststoffhalterung (PVC), \varnothing 20 mm 3) Dünnschicht-Reaktionsröhrchen 4) Anschluß für Probenahme-Pumpe 5) O-Ring aus Gummi 6) Gewinde 7) mit der Kappe verklebtes Kunststoffstück als Abstandhalter 8) Verschlußkappe
 --- Weg der angesaugten Luft bei der Probenahme.

Zum Einlegen des Dünnschicht-Reaktionsröhrchen (3) in die Probenahmehalterung wird die durch den O-Ring (5) luftdicht schließende Kappe (8) abgeschraubt. Die Probenluft tritt durch die eingeklebte Pasteur-Pipette (1) in das Innere des Röhrchens und strömt unter Abscheidung des Schadstoffes an der Schicht vorbei und gelangt schließlich in eine, an den Stutzen (4) angeschlossene Pumpe. Die Probenahmerate wird mittels Nadelventil, Schwebekörper-Durchflußmesser und Gasuhr geregelt und registriert. Der eingeklebte Abstandhalter (7) gewährleistet einen ungehinderten Durchgang der Luft im Bereich der Kappe.

Der Verlauf der Reflexions-Orts-Kurve unterscheidet sich – wie zu erwarten – von dem, der mit der bisherigen Probenahme-Technik, erhalten wurde (Abb. 4-39). Am Anfang der Schicht

* Für die modifizierte Probenahme-Technik wurde ein Antrag auf Erteilung eines Patentbesitzes beim Deutschen Patentamt gestellt (Aktenzeichen 199 54 837.4, Bezeichnung der Erfindung: „Begasungsverfahren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Gasbestandteilen mittels Dünnschicht-Reaktionsröhrchen-Technik. Erfinder: Dipl. Chem. Torge Schwierz, Langerfelder Str. 109, 42369 Wuppertal; Dipl. Chem. Marcus Geerkens, Südstraße 9, 42369 Mettmann; Dipl. Chem. Christoph Waller, Berliner Str. 7, 63263 Neu Isenburg; Univ.-Prof. Dr. Siegmund Gäb, Gustav-Cords-Str. 23b, 50733 Köln).

(Zone I) findet keine Abscheidung statt. Erst in Zone II gelangt die Probenluft an die Schicht und der nachzuweisende Schadstoff reagiert unter Farbumschlag.

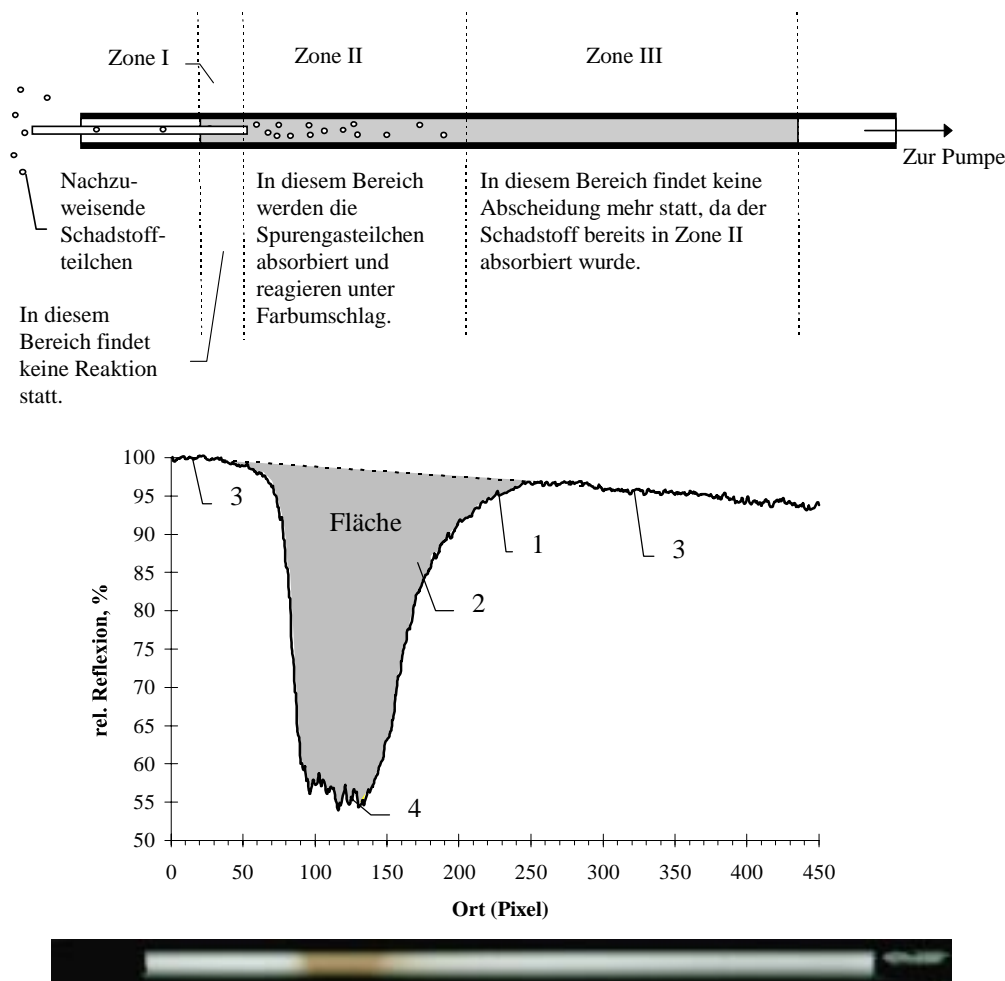


Abb. 4-39: Auswirkung der modifizierten Probenahme-Technik: Abscheidung von Schadstoffteilchen in einem Dünnschicht-Reaktionsröhrchen mit Probenahmehalterung (oben), Reflexions-Orts-Kurve bei farbbildender Nachweisreaktion (Mitte), verfärbtes Dünnschicht-Reaktionsröhrchen (unten). – 1) Reflexions-Orts-Kurve 2) Fläche 3) weißer Schichtabschnitt 4) verfärbter Schichtabschnitt.

Zwischen Zone I und Zone II kommt es zu einem diffusen Farbverlauf, da ein geringer Teil der Schadstoffteilchen, vermutlich durch Wirbelbildung und Diffusion, in den Randbereich von Zone I gelangt und dort sofort abgeschieden wird.

Für die herkömmliche Probenahme konnte von E. Moosbach¹⁴ mit Hilfe theoretischer Berechnungen gezeigt werden, daß bei Einhaltung bestimmter Randbedingungen eine quantitative Abscheidung des Schadstoffes im Röhrchen stattfindet. Eine wichtige Voraussetzung ist danach die Ausbildung laminarer Strömungsverhältnisse. Durch Strömungssimulation* sollte gezeigt werden, daß auch bei Verwendung der Probenahmehalterung quantitative Ab-

* Erstellt mit dem Programm FIDAP, Version 7.60, 1997.

scheidungsverhältnisse gewährleistet sind. Die Simulation wurde mit Probenahmeraten von 1, 2 und 5 l/h und mit einem Durchmesser der Austrittsöffnung von 1 mm durchgeführt. Die Ergebnisse aller drei Probenahmeraten waren ähnlich. Abbildung 4-40 zeigt die Strömungsverhältnisse bei einem Volumenfluß von 2 l/h. Bei Austritt der Luft aus der Probenahmehalterung kommt es zur Ausbildung von nicht turbulenten Wirbeln.* Diese Wirbel befinden sich jedoch nur auf dem ersten Zentimeter nach Eintritt der Luft in das Dünnschicht-Reaktionsröhrchen. Danach bildet sich das von laminaren Strömungen in zylindrischen Röhren bekannte Strömungsprofil aus. Damit sind die von E. Moosbach¹⁴ geforderten Bedingungen für eine quantitative Abscheidung des Schadstoffes bereits einige Zentimeter hinter der Austrittsstelle der Luft im Dünnschicht-Reaktionsröhrchen erfüllt.

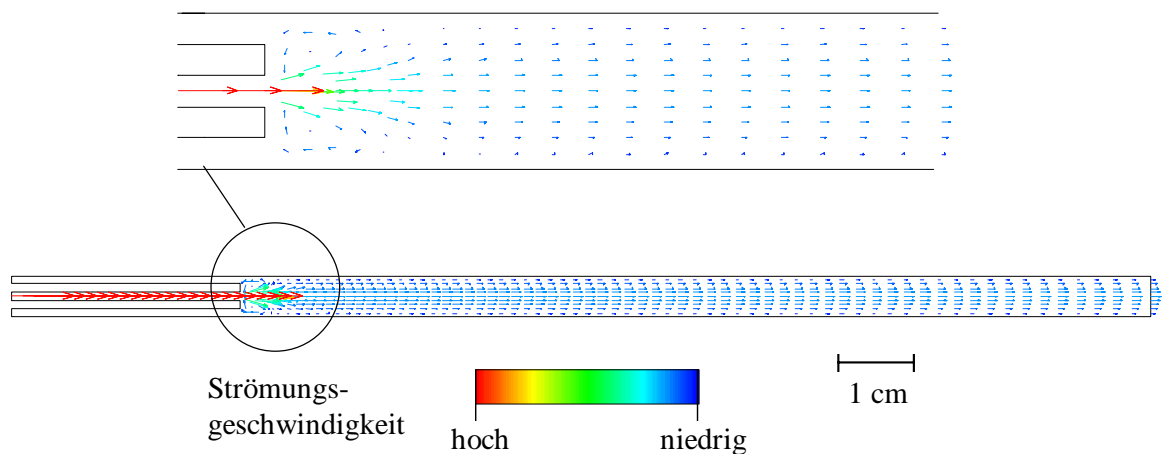


Abb. 4-40: Strömungsverhältnisse bei Verwendung einer Probenahmehalterung – die Länge und die Farbe der Pfeile geben Aufschluß über die Strömungsgeschwindigkeit.

Experimentell wurden die Ergebnisse der Simulation durch die im weiteren Verlauf der Arbeit durchgeführten Messungen belegt. Dazu wurden die Röhrchen unter den in Kapitel 4.3 beschriebenen Bedingungen bei Verwendung der Probenahmehalterung kalibriert. Die Länge der Schicht war im Vergleich zu den herkömmlichen Röhrchen etwa 1 cm größer und betrug $(11,67 \pm 0,05)$ cm, da eine Erfassung des Schichtanfangs nicht mehr erforderlich war.

Schwefelwasserstoff

Zunächst werden anhand des schwefelwasserstoffanzeigenden Kurzzeit-Dünnschicht-Reaktionsröhrchens die Vorteile der neuen Probenahme-Technik herausgestellt. Abbildung 4-41 zeigt den Vergleich der mittels herkömmlicher und neuer Technik erhaltenen Reflexions-Ortskurven.

* Es treten keine Turbulenzen auf, da die Reynoldszahl bei der gezeigten Simulation an keiner Stelle den Wert 54 übersteigt.

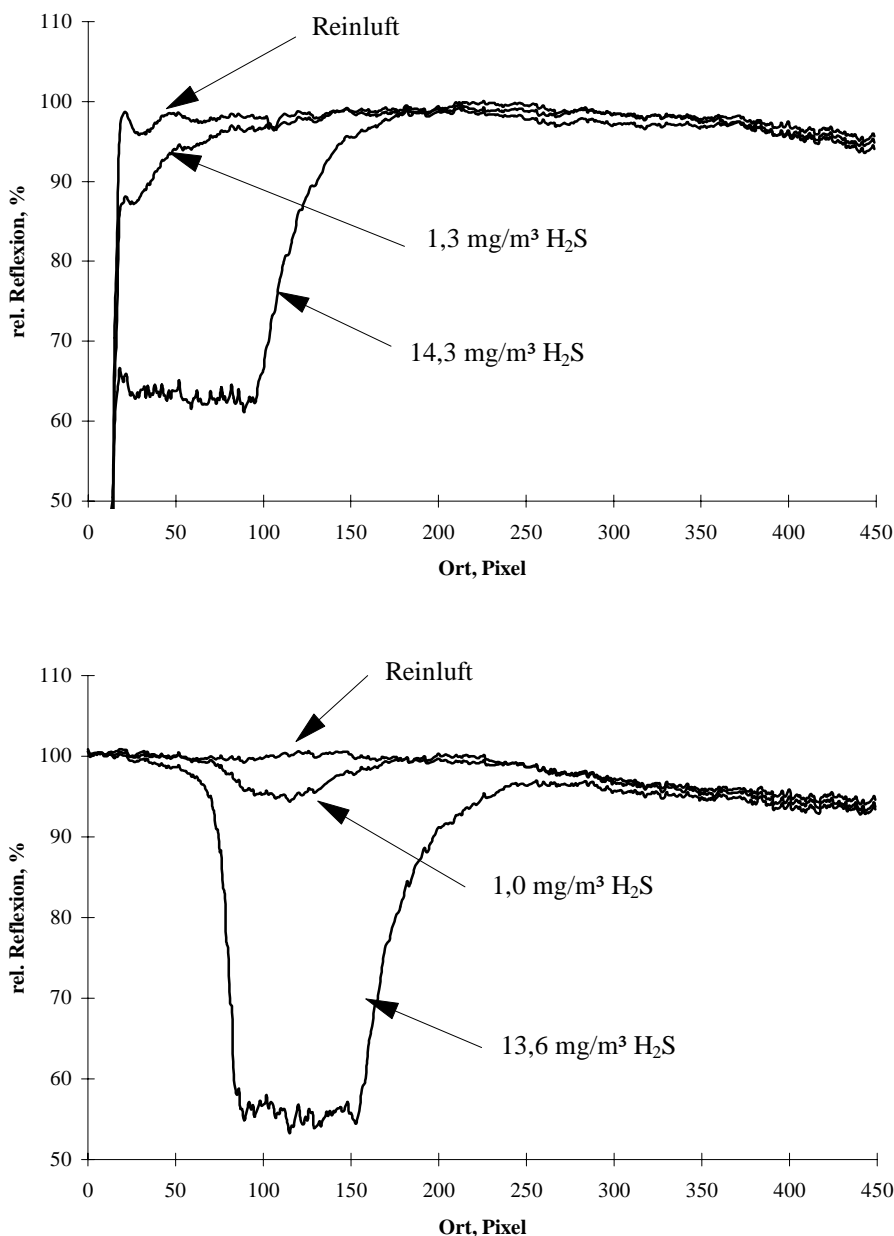


Abb. 4-41: Vergleich von „herkömmlicher“ (oben) und „neuer“ Probenahme (unten).

Mit der herkömmlichen Technik werden bei den Reflexionsmessungen Unregelmäßigkeiten am Anfang der Schicht deutlich erkennbar. Mit der neuen Technik dagegen stören solche Unregelmäßigkeiten nicht, da erst außerhalb dieses Bereiches relevante Änderungen der Reflexion auftreten. Die damit verbundene Verbesserung des Verfahrens wird durch die Kenngrößen bestätigt (Tab. 6-12, Kap. 6.5). Gegenüber der mit „herkömmlicher“ Technik beprobten Röhren sinkt der Verfahrensvariationskoeffizient von 8,0 auf 2,9 % für das Kurzzeit-Röhrchen und von 7,6 auf 4,0 % für das Langzeit-Röhrchen.

Beim Kurzzeit-Röhrchen lassen sich die Meßwerte mit einer quadratische Kalibrierfunktion besser beschreiben (Abb. 4-42). Die Ursache ist wiederum auf Schichtunregelmäßigkeiten zurückzuführen, die sich bei diesem System offenbar auch in der Farbzone stark auswirken.

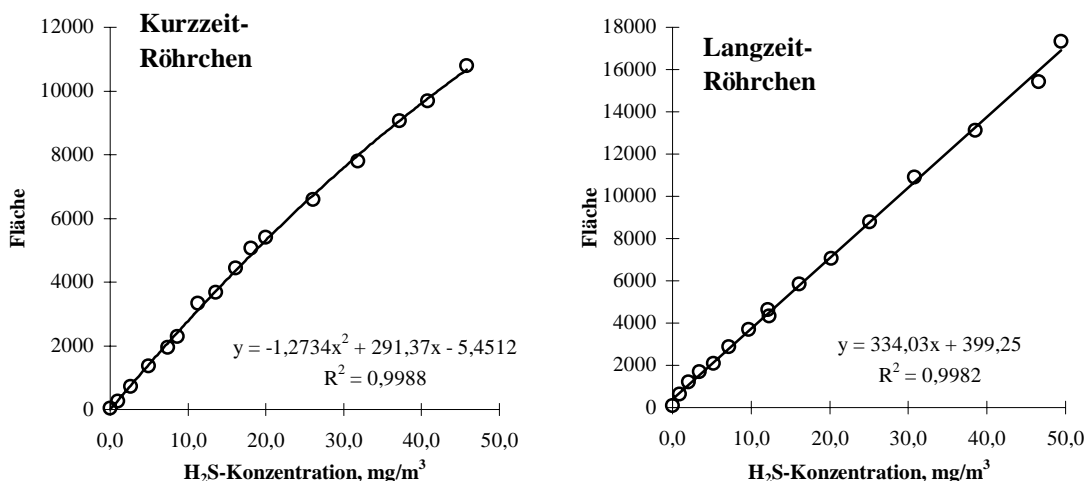


Abb. 4-42: Kalibrierfunktionen für schwefelwasserstoffanzeigende Dünnschicht-Reaktionsröhrchen bei Verwendung der Probenahmehalterung.

Chlor

Bessere Resultate zeigten sich auch bei den chloranzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen, was durch die bei der Kalibrierung (Abb. 4-43) ermittelten Verfahrenskenngrößen (Tab. 6-13, Kap. 6.5) belegt wird.

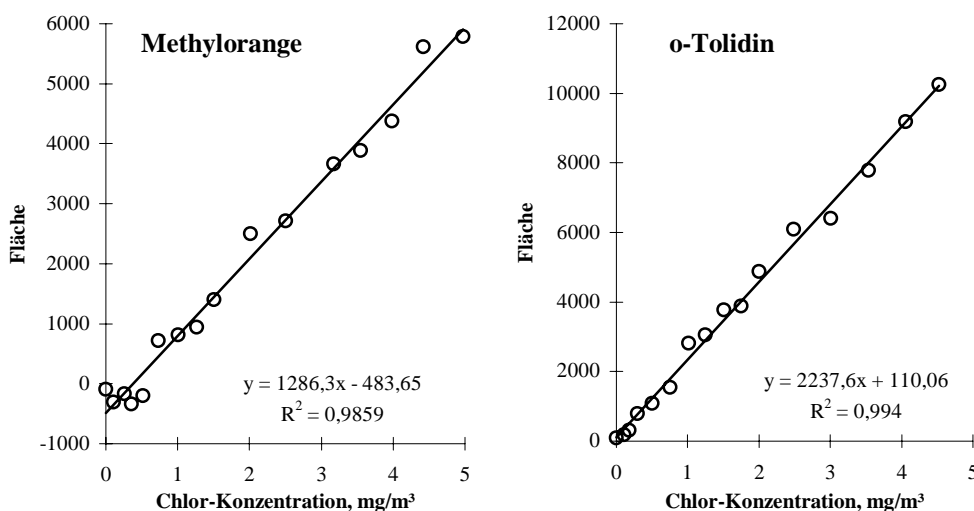


Abb. 4-43: Kalibrierfunktionen für chloranzeigende Langzeit-Dünnschicht-Reaktionsröhrchen bei Verwendung der Probenahmehalterung.

Gegenüber Röhrchen, die mit herkömmlicher Probenahme beprobt wurden, zeigt sich eine deutliche Verringerung des Verfahrensvariationskoeffizienten (Methylorange: von 18,0 auf 10,8 %, o-Tolidin: von 8,5 auf 7,0 %) und der Nachweisgrenze (Methylorange: von 1,8 auf 0,6 mg/m³, o-Tolidin: von 0,7 auf 0,2 mg/m³). Das verbesserte Nachweisvermögen im Bereich

geringer Konzentrationen kann auf eine effektivere Abscheidung des Chlors unmittelbar nach Austritt aus der Kapillare zurückgeführt werden. Hierzu trägt die in der Simulation gezeigte Wirbelbildung bei (Abb. 4-40), die zu einem aktiven Transport der Analyt-Teilchen zur Schicht und damit zu einer wirksameren Abscheidung führt.

4.6 Einfluß der Feuchte auf das Analyseergebnis

Um den Einfluß der Luftfeuchte auf die Meßergebnisse mit den Dünnschicht-Reaktionsröhrchen zu untersuchen, wurden Prüfgase mit hoher und geringer Luftfeuchte eingesetzt. Ansonsten wurden die Probenahmebedingungen der oben beschriebenen Kalibriermessungen übernommen. Um eine hohe Präzision zu erreichen, wurde die Probenahmehalterung verwendet.

Für die jeweiligen Meßreihen bei 20 bzw. 80 % relativer Feuchte wurden die Wiederfindungsfunktionen bestimmt. Mittels statistischer Verfahren wurde zudem auf systematische Abweichungen gegenüber der Kalibrierfunktion geprüft.

Schwefelwasserstoff

Abbildung 4-44 zeigt die ermittelten Wiederfindungsfunktionen bei 20 bzw. 80 % relativer Luftfeuchte für das Kurzzeitröhrchen.

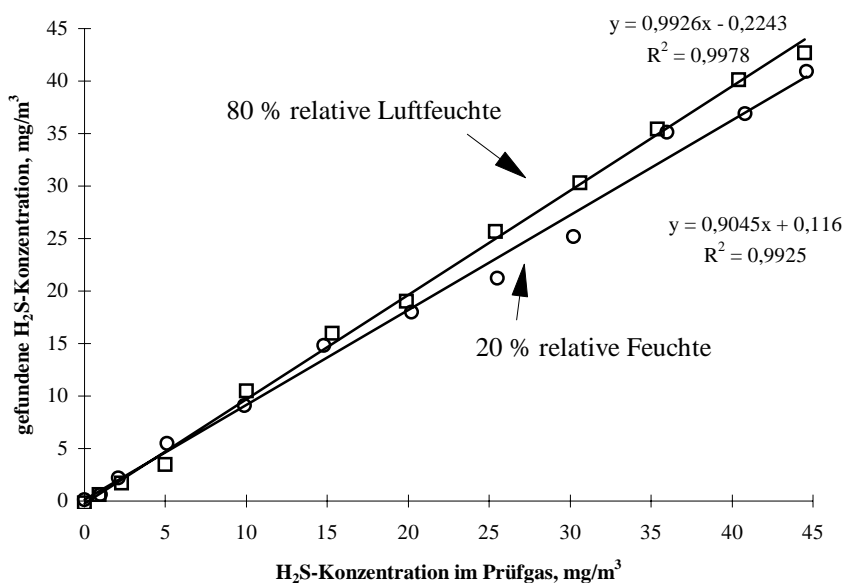


Abb. 4-44: Wiederfindungsfunktionen der Schwefelwasserstoff-Kurzzeit-Röhrchen bei 20 bzw. 80 % relativer Luftfeuchte.

Für die Wiederfindungsfunktionen wurden einige statistische Größen bestimmt (Tab. 6-14, Kap. 6.5). Hierbei ergab sich bei vernachlässigbarem Ordinatenabschnitt eine Steigung von 0,905 für 20 % bzw. 0,993 für 80 % relative Feuchte. Die Reststandardabweichung betrug 1,33 bzw. 0,78 mg/m³.

Um eine Aussage über das Vorliegen systematischer Abweichungen machen zu können, darf sich die Präzision von Kalibrier- und Wiederfindungsfunktion nicht signifikant unterschei-

den.¹⁶² Deswegen wurden die Verfahrensstandardabweichung der Kalibrierfunktion und die Reststandardabweichungen der beiden Wiederfindungsfunktionen auf signifikante Unterschiede mittels F-Test überprüft.¹⁶² Hierbei wurden lediglich zufällige Unterschiede gefunden, so daß im nächsten Schritt eine Prüfung auf systematische Abweichungen¹⁶² zwischen Kalibrierfunktion (50 % rel. Feuchte) und den bei 20 bzw. 80 % rel. Feuchte erhaltenen Wiederfindungsfunktionen durchgeführt wurde ($P = 95\%$). Hierbei konnte für die Wiederfindungsfunktion bei 80 % relativer Feuchte keine systematische Abweichung gefunden werden. Bei einer relativen Feuchte von 20 % ergibt sich allerdings eine proportional systematische Abweichung in Form eines Minderbefundes von ca. 10 %. Dieses Ergebnis läßt sich mit einer Verringerung der Reflexionsdifferenz zwischen weißer und verfärbter Schicht begründen. Vermutlich führt die geringe Luftfeuchte zu einem Austrocknen der Schichten, wodurch die Farbintensität nachläßt.

Für das schwefelwasserstoffanzeigende Langzeitröhrchen (Abb. 4-45 und Tab. 6-15, Kap. 6.5) konnte statistisch weder eine Veränderung der Analysenpräzision noch eine systematische Abweichung bei 20 bzw. 80 % relativer Feuchte nachgewiesen werden. Die Reststandardabweichungen der Wiederfindungsfunktionen wurden zu 0,90 mg/m³ für 20 % und 1,05 mg/m³ für 80 % relative Feuchte bestimmt. Die Steigungen der Funktionen betragen bei vernachlässigbaren Achsenabschnitten 0,996 bzw. 1,041. Eine Zu- oder Abnahme der Farbintensität durch unterschiedliche Luftfeuchten spielt hier erwartungsgemäß eine untergeordnete Rolle, da sich die ausbildende gelbbraune Farbe bereits im Sättigungsbereich des optischen Auswerteverfahrens befindet.

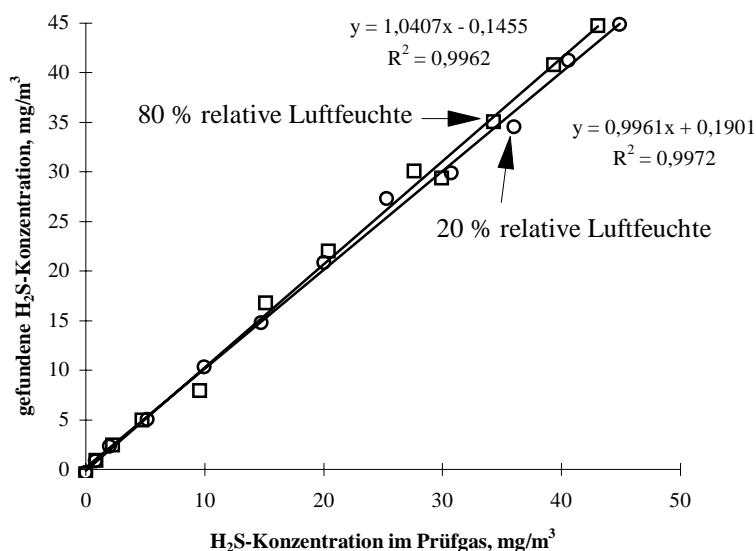


Abb. 4-45: Wiederfindungsfunktionen der Schwefelwasserstoff-Langzeit-Röhrchen bei 20 bzw. 80 % relativer Luftfeuchte.

Chlor – Methylorange

Auch hier wurde eine relative Feuchte von 20 bzw. 80 % im Prüfgas eingestellt, um die Auswirkung der Luftfeuchte auf die Analysenergebnisse zu bestimmen. In Abbildung 4-46 werden die Wiederfindungsfunktionen der Methylorange-Röhrchen im Konzentrationsbereich von 0 bis 4,5 mg/m³ Chlor gezeigt. Tabelle 6-16 (Kap. 6.5) faßt die ermittelten statistischen Daten der Wiederfindungsfunktionen zusammen.

Bei den geänderten Luftfeuchten ergab sich keine Änderung der Analysenpräzision, noch konnten systematische Abweichungen gefunden werden. Die Reststandardabweichungen lagen bei 0,21 mg/m³ für 20 % und 0,25 mg/m³ für 80 % rel. Feuchte. Die Steigungen der Wiederfindungsfunktionen betragen bei vernachlässigbaren Achsenabschnitten 0,987 bzw. 1,008. Dennoch zeigen die in Abbildung 4-47 dargestellten Reflexions-Orts-Kurven der Röhrchen bei 20 bzw. 80 % Luftfeuchte deutliche Unterschiede. So wird in den ausgebleichten Schichtabschnitten der Röhrchen bei 20 % Luftfeuchte eine geringere Reflexion als bei 80 % Feuchte gemessen. Die geringere Reflexion wird aber durch eine entsprechend größere Schichtlänge kompensiert, so daß kein Einfluß der Feuchte auf die Fläche festgestellt werden konnte.

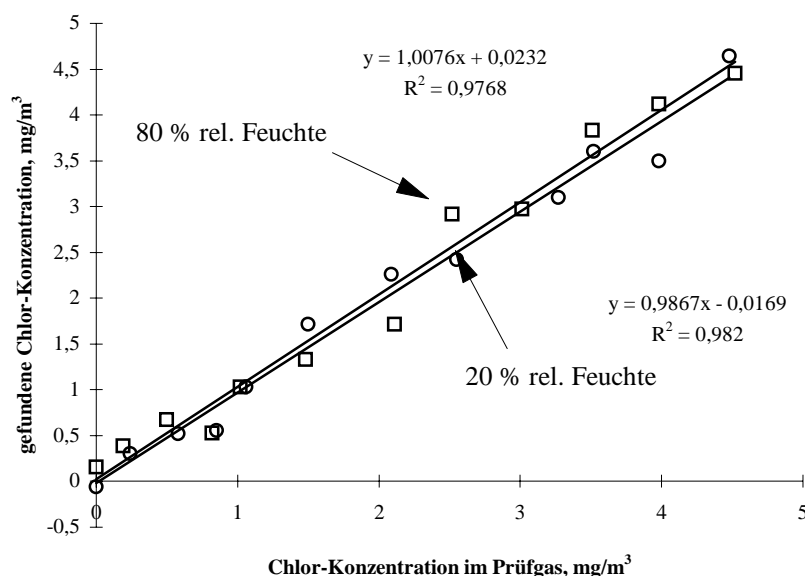
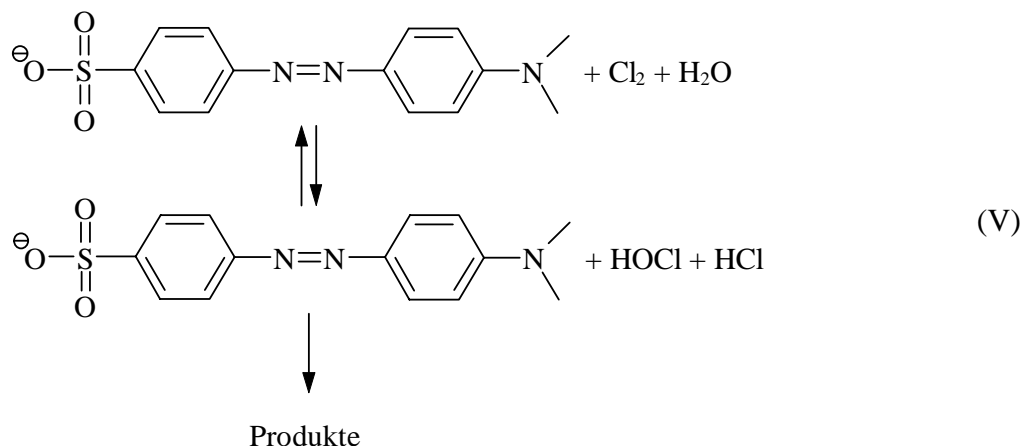


Abb. 4-46: Wiederfindungsfunktionen der Chlor-Methylorange-Röhrchen bei 20 bzw. 80 % relativer Luftfeuchte.

Offenbar reagieren Chlor und Methylorange bei hoher Feuchte rascher als bei geringer Feuchte. Durch die höhere Reaktionsgeschwindigkeit kommt es zu einem höheren Umsatz des Chlors in der Schicht und damit auch zu einer effektiveren Abscheidung. In diesem Zusam-

menhang sollte auch die Bildung von hypochloriger Säure in Betracht gezogen werden, die mit Methylorange zu farblosen Produkten reagiert:



Dieser Weg liefert eine mögliche Erklärung für den in einer früheren Arbeit¹⁷ gefundenen notwendigen Basenzusatz. Die Base verschiebt die Gleichgewichtsreaktion V in Richtung hypochloriger Säure, da die starke Säure HCl entzogen wird. Die hypochlorige Säure reagiert dann mit Methylorange.

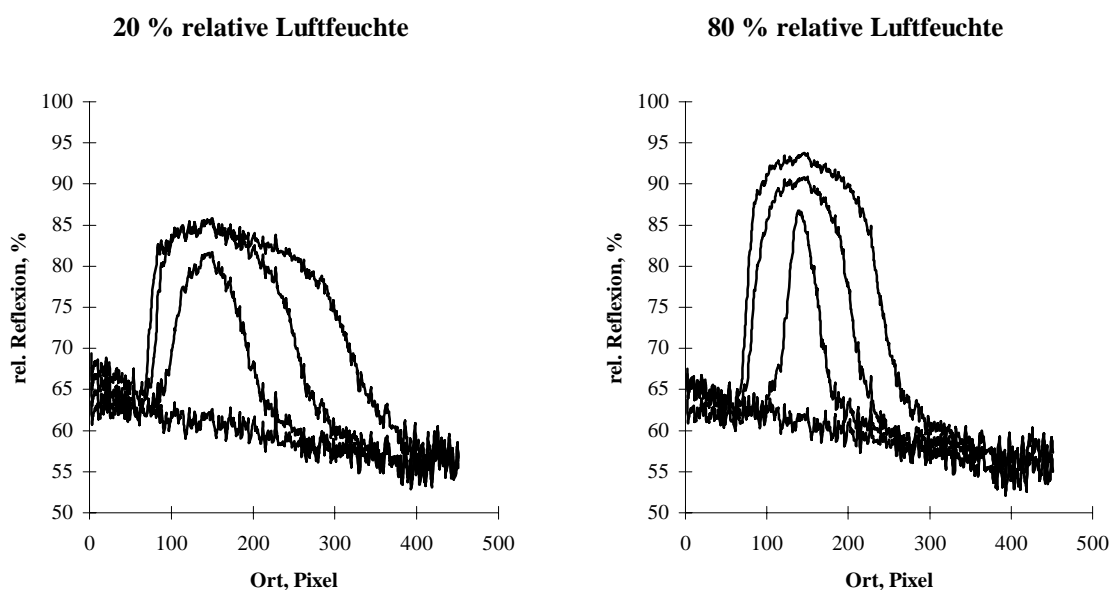


Abb. 4-47: Vergleich der Reflexions-Orts-Kurven für Methylorange-Röhrchen bei 20 bzw. 80 % relativer Luftfeuchte (Die Chlorkonzentrationen betragen 0; 1,5; 3 und 4,5 mg/m³).

Chlor – o-Tolidin

In analoger Weise wurden für o-Tolidin-haltige Röhrchen Wiederfindungsfunktionen bei 20 und 80 % relativer Luftfeuchte ermittelt (Abb. 4-48 und Tab. 6-17, Kap. 6.5).

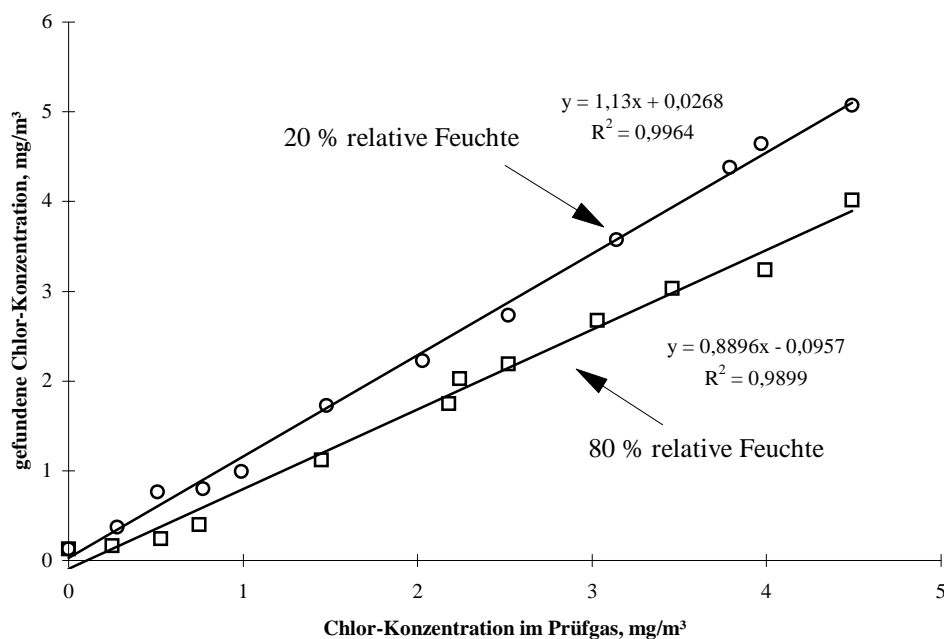


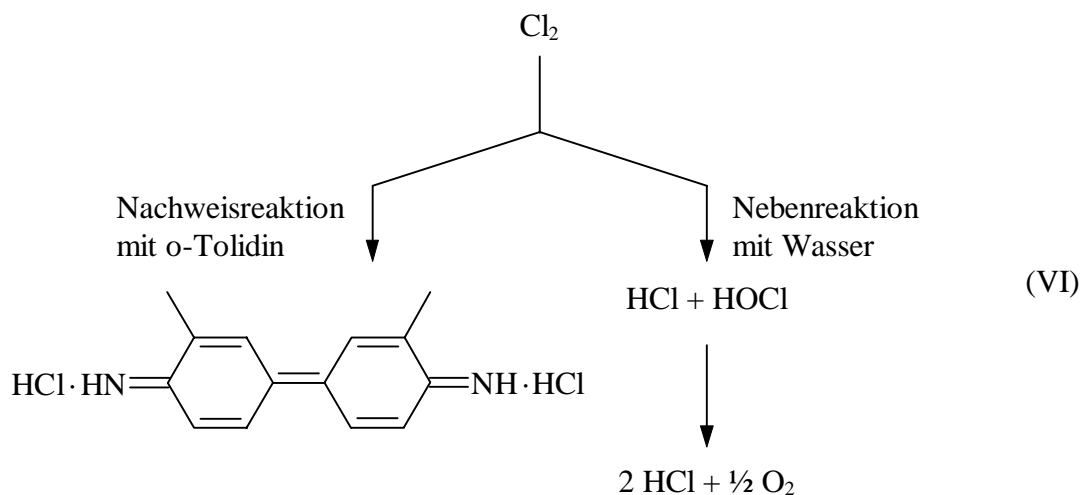
Abb. 4-48: Wiederfindungsfunktionen der chloranzeigenden o-Tolidin-Röhrchen bei 20 und 80 % relativer Luftfeuchte.

Die Reststandardabweichungen der beiden Wiederfindungsfunktionen zeigten keinen signifikanten Unterschied zur Verfahrensstandardabweichung der Kalibrierfunktion. Die Reststandardabweichungen lagen bei $0,11 \text{ mg/m}^3$ für 20 % und $0,14 \text{ mg/m}^3$ für 80 % rel. Feuchte.

Die relativen Feuchten von 20 und 80 % im Prüfgas führen jedoch zu proportional systematischen Fehlern. Die Steigungen der Wiederfindungsfunktionen betragen bei vernachlässigbaren Achsenabschnitten 1,130 bzw. 0,890. Geringe Luftfeuchten ergaben einen Mehrbefund, hohe Luftfeuchten einen Minderbefund.

Bei vergleichbaren Chlorkonzentrationen zeigten sich entsprechende Farbzonen, allerdings mit dem Unterschied, daß die Reflexionsdifferenz zwischen weißer und durch Chlor gelb gefärbter Schicht bei hohen Luftfeuchten geringer ausfiel als bei niedrigen Luftfeuchten.

Vermutlich treten bei diesem System zwei konkurrierende Reaktionen auf (Reaktionsgleichung VI): die Nachweisreaktion von Chlor mit o-Tolidin unter Bildung eines gelben Produktes und die Umsetzung von Chlor mit Wasser. Die in wäßriger Lösung bekannte Disproportionierungsreaktion führt zur Bildung von Salzsäure und hypochloriger Säure, die wiederum Sauerstoff freisetzen kann. Somit wird über diesen Reaktionskanal Chlor der Nachweisreaktion entzogen. Dieser Weg dürfte gerade bei hoher Wasserkonzentration von Bedeutung sein und eine mögliche Erklärung für den Einfluß der Luftfeuchte auf das Analyseergebnis darstellen.



4.7 Querempfindlichkeit

In diesem Kapitel wird die Querempfindlichkeit der entwickelten Röhren gegenüber ausgewählten Gaspurenstoffen untersucht. Bei diesen Untersuchungen wurde ebenfalls die Probenahmealterung eingesetzt, da mit ihr eine höhere Präzision zu erreichen ist.

Für die schwefelwasserstoffanzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhren wurde der Einfluß von Schwefeldioxid auf das Analyseergebnis durch Wiederfindungsmessungen bestimmt. Für Chlor-Röhren lagen bereits Untersuchungen mit dem Oxidationsmittel Ozon vor.¹⁷

Schwefelwasserstoff

Bei den schwefelwasserstoffanzeigenden Röhren wurde die Querempfindlichkeit gegenüber Schwefeldioxid vorrangig untersucht, da bekanntlich beim Schwefelwasserstoffnachweis mit Bleiacetat-Papier Schwefeldioxid durch Bildung von weißem Bleisulfid stört.⁶⁰

Zur Messung stand ein mit Schwefeldioxid versehenes Prüfgas zur Verfügung.¹⁸ Hierbei wurde eine Konzentration von 15 mg/m³ SO₂ eingestellt, was dem dreifachen MAK-Wert entsprach. Die relative Luftfeuchtigkeit im Prüfgas wurde mittels Feuchtesensor zu (75 ± 4) % bestimmt.* Dieses mit Wasser und Schwefeldioxid beladene Gas wurde dann durch Kapillardosierung mit Schwefelwasserstoff versetzt.

Zunächst wurden die entwickelten Kurzzeit- und Langzeit-Röhren mit reinem Schwefeldioxid-Prüfgas beprobt. Hierbei trat keine Verfärbung auf.

* Fehler entspricht der Standardabweichung, $N = 5$.

Deutliche Störungen gegenüber Schwefeldioxid konnten jedoch bei gleichzeitiger Beprobung der Röhren mit Schwefeldioxid und Schwefelwasserstoff beobachtet werden. Abbildung 4-49 gibt einen Überblick über die gewonnenen Meßdaten.

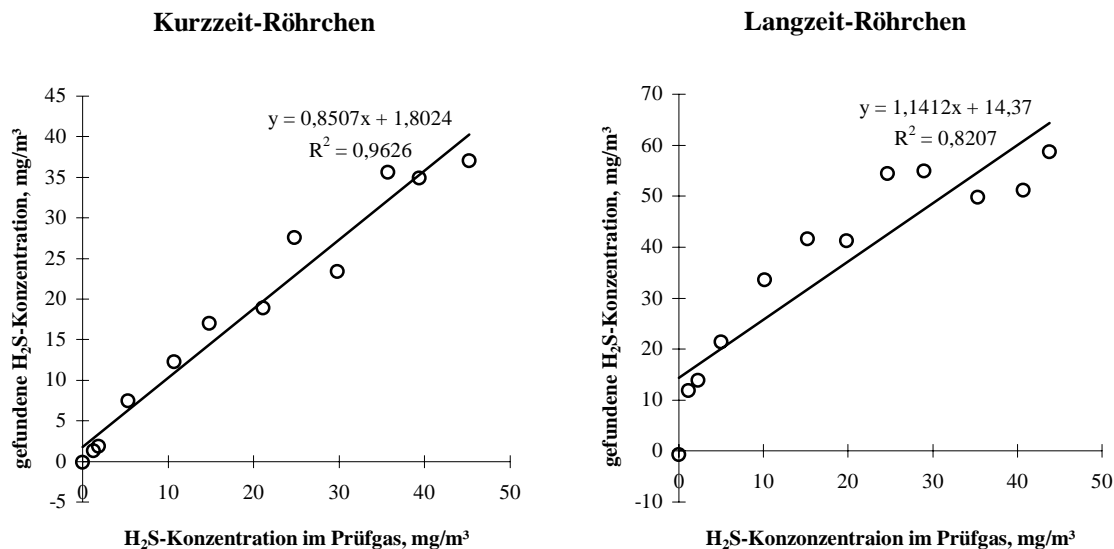


Abb. 4-49: Wiederfindung von Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Schwefeldioxid ($15 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$).

Für die Wiederfindungsfunktion wurden einige statistische Größen bestimmt (Tab. 6-18, Kap. 6.5). Der Vergleich der Verfahrensstandardabweichung der Kalibrierung und der Reststandardabweichungen der Wiederfindungsfunktionen ($2,79 \text{ mg/m}^3$ bzw. $8,81 \text{ mg/m}^3$) mittels F-Test¹⁶² ergab signifikante Unterschiede, so daß keine Aussage über das Vorliegen eines systematischen Fehlers möglich war.

Als Ursache für den hohen, zufälligen Fehler kann eine partielle Inaktivierung der Schicht durch Bildung von Bleisulfid angesehen werden. Die gebildeten Farbzonen sind dadurch zwar länger, haben aber eine geringere und unregelmäßige Farbintensität (Abb. 4-50). Dieses Phänomen wurde auch beobachtet, wenn die Röhren zuerst einem schwefeldioxidhaltigen Prüfgas ausgesetzt und anschließend mit Schwefelwasserstoffprüfgas beprobt wurden.

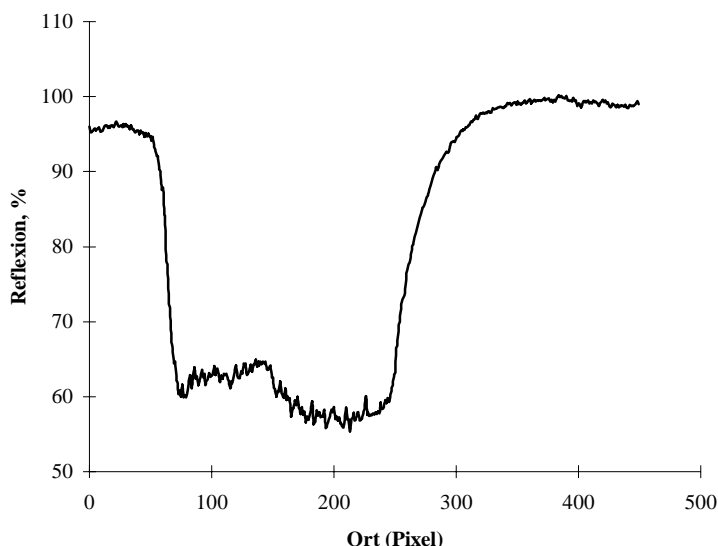


Abb. 4-50: Reflexions-Orts-Kurve eines schwefelwasserstoffanzeigenden Kurzzeit-Röhrchens nach 10minütiger Beprobung mit 24,8 mg/m³ Schwefelwasserstoff und 15 mg/m³ Schwefeldioxid.

Chlor

Bei den Messungen der Querempfindlichkeit der chloranzeigenden Röhrchen gegenüber anderen Spurenstoffen konnte auf die Ergebnisse einer früheren Arbeit¹⁷ zurückgegriffen werden, in der, stellvertretend für oxidierend wirkende Gasspurenstoffe, der Einfluß von Ozon untersucht wurde. Die hohe Querempfindlichkeit der Methylorange-haltigen Röhrchen wurde bestätigt.* Danach besitzt ein Ozon-Äquivalent etwa 56 % der ausbleichenden Wirkung eines Chlor-Äquivalentes.

Eine geringere Querempfindlichkeit war dagegen bei o-Tolidin-haltigen Röhrchen zu beobachten. Hier ergab ein Ozon-Äquivalent etwa 1 % der farbbildenden Wirkung eines Chlor-Äquivalentes.

* Die Untersuchungen erfolgten bei einer Ozonkonzentration von 583 µg/m³. Zur Prüfgasbereitstellung wurde Luft mit UV-Licht bestrahlt.¹⁶

4.8 Auswertung mittels Flachbettscanner

Die Verwendung eines Handscanners zur quantitativen Auswertung von DC-Platten wurde vor kurzem beschrieben.¹⁶³ Erste Überlegungen, Rot-Grün-Blau-Werte (RGB-Werte)* zur Auswertung von Dünnschicht-Reaktionsröhrchen zu verwenden, wurden bereits 1995 von C. Waller angestellt.¹⁵

In Zusammenarbeit mit E. Moosbach und C. Waller wurden erfolgversprechende Vorversuche durchgeführt, die Verfärbung von Dünnschicht-Reaktionsröhrchen mit einem handelsüblichen 24-Bit-Farb-Scanner† (HP ScanJet II c) zu quantifizieren.

E. Moosbach und J. Jenewein konnten durch Kombination eines Flachbettscanners (Single-Pass-Scanner‡) mit einer entsprechenden Software die Verfärbung von Röhrchen auswerten.§ Dazu wurde das Röhrchen in einer Schablone aus grauem PVC auf den Scanner gelegt. Als Hintergrund diente schwarze Pappe. Die Abtastung wurde in Richtung der Längsachse des Röhrchens vorgenommen.

Bei dieser Methode wird die Länge der verfärbten Schicht als Stufe in der Reflexions-Orts-Kurve** erkannt. Aufgrund des Auswertalgorithmus ist hier jedoch die unzureichende Erfassung von geringen Verfärbungen der Schichten problematisch. Bei geringen Schadstoff-Konzentrationen und schwacher Verfärbung der Schichten kommt es häufig nicht zur Ausbildung einer Stufe.

In dieser Arbeit wurde ein Flachbettscanner des Typs Mustek ScanExpress 12000 SP in Kombination mit dem Graphikprogramm (Iphotoplus) bei einer Auflösung†† von 150 dpi verwendet. Die Auswertung der durch das „Scannen“ erhaltenen Bilder erfolgte über ein in Visual Basic erstelltes Programm.

Zur Auswertung werden die Dünnschicht-Reaktionsröhrchen in eine Halterung (Abb. 4-51) gelegt, die auf dem Scanner positioniert wird. Diese besteht aus einer PVC-Platte, die mit ver-

* Farbwerte können als RGB-Farbwerte angegeben werden. Hierbei wird die Farbe in Intensitätswerte für Rot, Grün und Blau zerlegt. Die Werte dieser drei Komponenten können dabei zwischen den ganzen Zahlen 0 und 255 liegen. R = 255, B = 0 und G = 0 stehen z. B. für eine rote Farbe. Weiß ist R = 255, B = 255, G = 255 und Schwarz entspricht der Angabe R = 0, B = 0, G = 0.

† Ein Scanner tastet ein Bild (hier ein Dünnschicht-Reaktionsröhrchen) Punkt für Punkt ab und speichert den Farbwert jedes Bildpunktes (Pixel) ab. Die Angabe 24-Bit bedeutet hierbei $2^{24} = 1677216$ Farbwerte. Für jede Farbe (Rot, Grün und Blau) stehen hierbei 8 Bit, also $2^8 = 256$ Stufen zur Verfügung.

‡ Bei einem Single-Pass-Scanner wird das Bild nur einmal abgefahren und alle drei Farbwerte werden gleichzeitig aufgezeichnet.

§ Dieses Programm wurde im Rahmen des DBU-Projektes „Entwicklung von Schnelltests für die Luftanalytik auf der Grundlage der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen-Technik“ von J. Jenewein (BUGH Wuppertal, Fachbereich 13) entwickelt.⁵²

** Diese wird erhalten, indem die Rot-, Grün- oder Blaufarbwerte gegen den Ort aufgetragen werden.

†† Die Auflösung wird als Dichte der Bildpunkte in der Maßeinheit dpi (engl.: dots per inch) angegeben. Diese Maßeinheit entspricht der Anzahl der aneinander gereihten Bildpunkte pro Inch (1 Inch = 2,540 cm).

schiedenen Bohrungen und einer Aussparung für die Röhrcen versehen ist. Unter der Platte befindet sich eine Glasscheibe, die mit schwarzer Pappe an der Unterseite beklebt ist und an den zu scannenden Stellen Aussparungen aufweist. Durch die Pappe sollen störende Reflexionen minimiert und die Glasplatte des Scanners gegen Verkratzen geschützt werden.

In der PVC-Schablone befinden sich zudem vier Bohrungen, von denen eine mit Kieselgel als Weißstandard gefüllt ist. Die drei anderen Bohrungen enthalten Lacke* in verschiedenen Grautönen. Dem Weißstandard Kieselgel kommt eine besondere Bedeutung zu, da der Scanner diesen als hellste Stelle auf dem Bild erkennt und die Rot-, Grün- und Blaufarbwerte automatisch auf 255 setzt. Er kann also als Referenz angesehen werden, ohne die sich kaum reproduzierbare Ergebnisse erreichen lassen.† Im weiteren Verlauf blieben die anderen Referenzen auf der Schablone unberücksichtigt, da eine Korrektur der ermittelten Werte nicht nötig erschien.

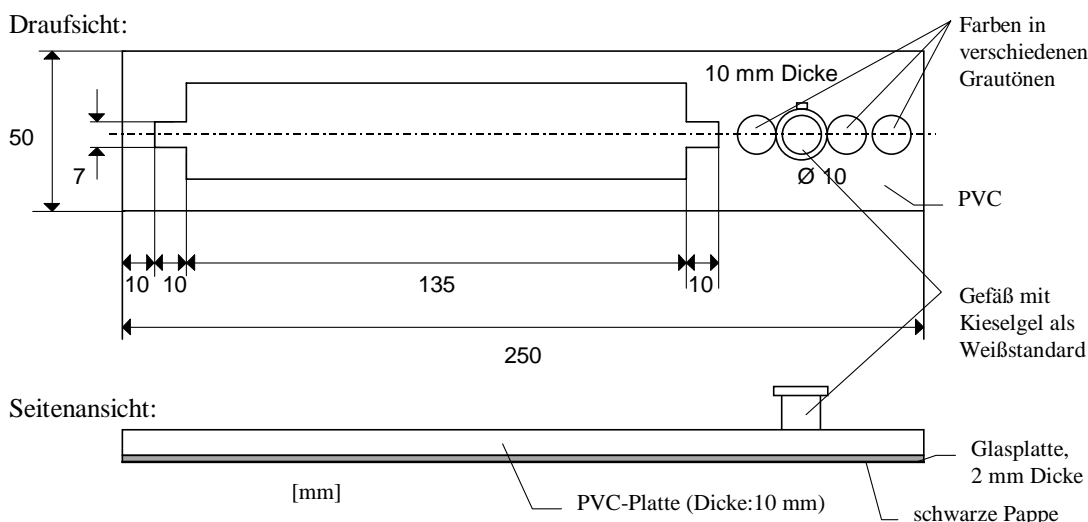


Abb. 4-51: Halterung für die Auswertung von Dünnschicht-Reaktionsröhrcen mittels Flachbettscanner (Maßangaben in mm).

Die Bilder der Röhrcen (Abb. 4-52) wurden als Bitmap-Datei abgespeichert. Das für die Auswertung der Bilder verwendete Visual-Basic-Programm ist in Kapitel 6.25 beschrieben.



Abb. 4-52: Durch den Flachbettscanner aufgenommenes Bild (Bitmap-Datei) eines Dünnschicht-Reaktionsröhrcens.

* Hierzu wurden Lackschichten in verschiedenen Grautönen in die Bohrungen eingebracht.

† Der Nachweis über die Notwendigkeit eines Weißstandards wurde in Zusammenarbeit mit C. Waller geführt.¹⁸

Am Beispiel eines schwefelwasserstoffanzeigenden Kurzzeit-Röhrchens wurde zunächst die Farbverteilung über die Röhrchenbreite untersucht. Hierdurch sollte festgestellt werden, an welcher Stelle bei späteren Messungen aus dem Bild eine Reflexions-Orts-Kurve erstellt werden sollte. Ist es zum Beispiel vorteilhaft, entlang einer Linie in der Mitte des Röhrchens auszuwerten, oder erfolgt die Auswertung besser an den Flanken des Röhrchens?

Bei der Messung wurde das Röhrchen in der Schablone auf dem Scanner wie oben beschrieben positioniert, jedoch wurde nicht in Längsrichtung, sondern senkrecht zum Röhrchen eine Reflexions-Orts-Kurve erstellt. Der in Abbildung 4-53 gezeigte Reflexionsverlauf ergab sich nach 10 min Beprobung mit Schwefelwasserstoffprüfgas (20 mg/m^3 Schwefelwasserstoff und 50 % rel. Luftfeuchte).

In Abbildung 4-53 sind die Blaufarbwert-Orts-Kurve eines weißen, unverfärbten Schichtabschnittes des Röhrchens und die Kurve der braun verfärbten Schicht abgebildet. Die dritte Kurve stellt die Differenz aus diesen Kurven dar, die ein deutliches Maximum bei Pixel 24 erkennen läßt. Bei der Ermittlung der Reflexionskurven zeigte sich, daß die Position der Schablone auf dem Scanner für den Verlauf der Kurven von großer Bedeutung ist. Wird das Röhrchen nicht in der Mitte des Scanners vermessen, sondern am Rand, kommt es zu einer seitlichen Verzerrung der Kurven. Daher sollte die Schablone mit Röhrchen möglichst immer in der Mitte des Scanners positioniert werden.

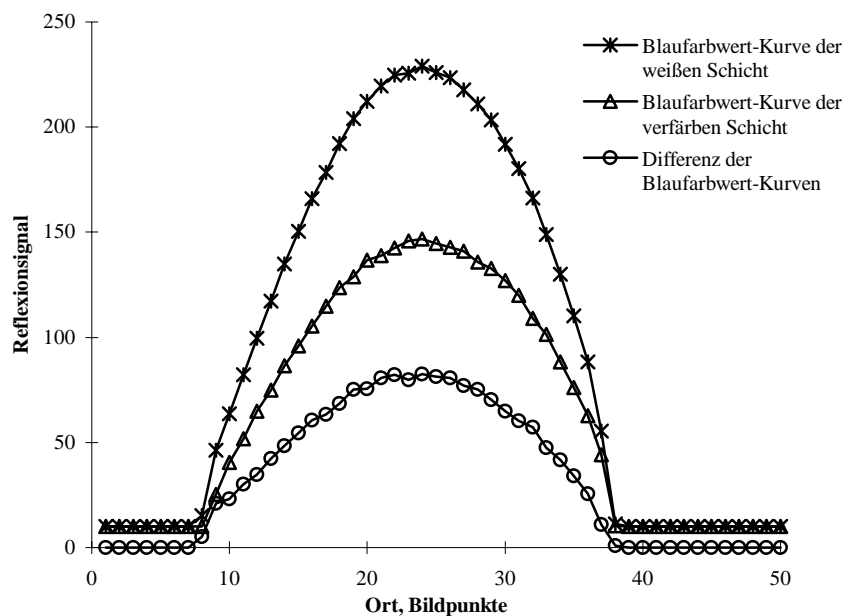


Abb. 4-53: Senkrecht zur Röhrchenlängsachse gemessener Reflexionsverlauf für den Blauanteil von schwefelwasserstoffanzeigenden Kurzzeit-Röhrchen.

Um einen großen Bereich des Dünnschicht-Reaktionsröhrchens zu erfassen und den Einfluß von Schichtunregelmäßigkeiten zu minimieren, wurde in den folgenden Messungen ein Band mit einer Breite von 10 Bildpunkten ausgewertet, was einer Breite von 1,7 mm entspricht.

Dabei wurde für jede Position und Farbe (Rot, Grün und Blau) auf der Röhrenlängsachse ein Mittelwert über zehn Farbwerte von den senkrecht zur Achse angeordneten Pixeln gebildet und die Werte in einer ASCII-Datei abgelegt (Abb. 4-54).

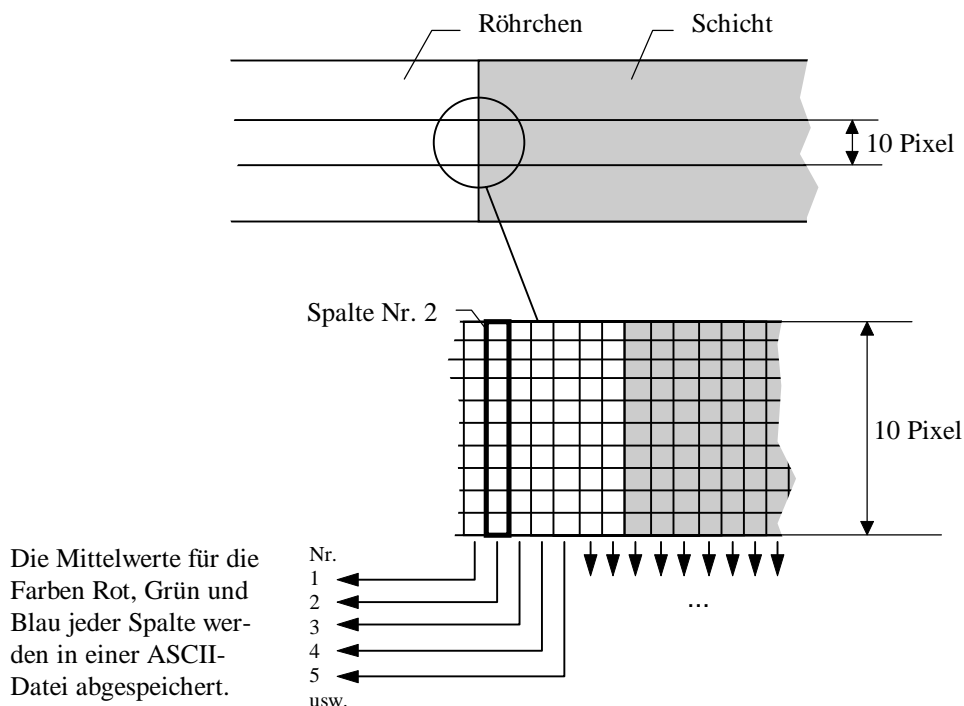


Abb. 4-54: Auslesen der Rot-, Grün- und Blaufarbwerte aus einer Bilddatei und Abspeichern der Werte in eine ASCII-Datei.

In Abbildung 4-55 sind beispielhaft die Reflexions-Orts-Kurven des in Abbildung 4-52 gezeigten Röhrens und ein Teil der umgebenden Halterung abgebildet. Deutlich erkennbar sind die Farbstandards zwischen Pixel 900 und 1400. Zwischen Pixel 100 und 900 sind die Reflexions-Orts-Kurven (Rot-, Grün- und Blauanteil) des Dünnschicht-Reaktionsröhrens zu sehen. Auf der linken Seite ist bei allen Kurven eine deutliche Reflexionsabnahme erkennbar, die für die Blaufarbwert-Kurve am stärksten ausgeprägt ist.

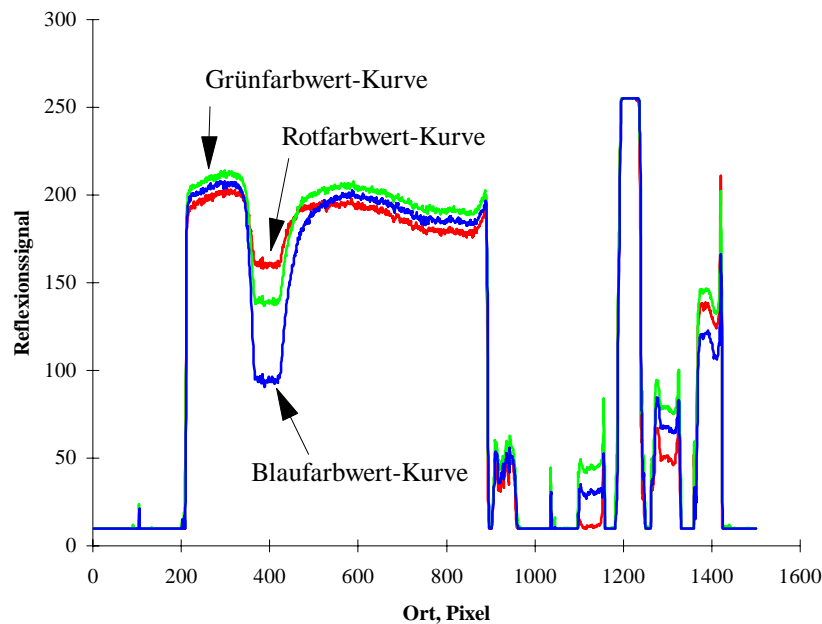


Abb. 4-55: Reflexions-Orts-Kurven eines schwefelwasserstoffanzeigenden Kurzzeit-Röhrchens.

Abhängigkeit der Reflexions-Orts-Kurven von der Röhrchenposition auf dem Scanner

Bei der in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Auswerteeinheit wird die gesamte Schicht reflexionsphotometrisch erfasst, indem das Röhrchen während der Messung gedreht wird. Hierdurch sollen Fehler durch Unregelmäßigkeiten in der Verfärbung der Schicht minimiert werden. Für die „Scanner-Lösung“ stellt ein mechanischer Antrieb zur Drehung des Röhrchens während des „Scannens“ jedoch einen erheblichen technischen Mehraufwand dar, der die Vorteile dieser einfachen und preiswerten Auswertung teilweise aufhebt.

Hier soll nun eine Abschätzung vorgenommen werden, ob die Drehung des Röhrchens während der Auswertung notwendig ist. Um die durch unregelmäßige Farbverläufe verursachten Schwankungen zu erfassen, wurden die Flächen der Reflexions-Orts-Kurven beprobter Röhrchen in Abhängigkeit von der Position auf dem Scanner (Drehwinkel) untersucht. Die Messungen wurden an drei schwefelwasserstoffanzeigenden Kurzzeit-Röhrchen, die mit Schwefelwasserstoffprüfgas (5 mg/m^3 , 15 mg/m^3 und 45 mg/m^3) bei Verwendung der Probenahmehalterung beprobt worden waren, vorgenommen.

Die Röhrchen wurden in die Schablone gelegt und es wurden je 19 Messungen pro Röhrchen durchgeführt. Nach jeder Messung wurden die Röhrchen 20° um die Längsachse gedreht. Auf diese Weise konnte die Abhängigkeit der Flächen von der Röhrchenposition (Drehwinkel) ermittelt werden (Abb. 4-56).

Die beobachteten Schwankungen lassen sich zum Teil auf zufällige Fehler zurückführen, die durch den Scanner verursacht werden. Daher wurde die Präzision der „Scanner-Messung“ durch Messungen an einer Röhrenposition ermittelt. Das Röhren hat so immer den gleichen Farbverlauf, Fehler werden hier nur durch die optische Auswertung verursacht. Um ein Vergleichskollektiv zu erhalten, wurden auch unter diesen Bedingungen je 19 Messungen pro Röhren durchgeführt.

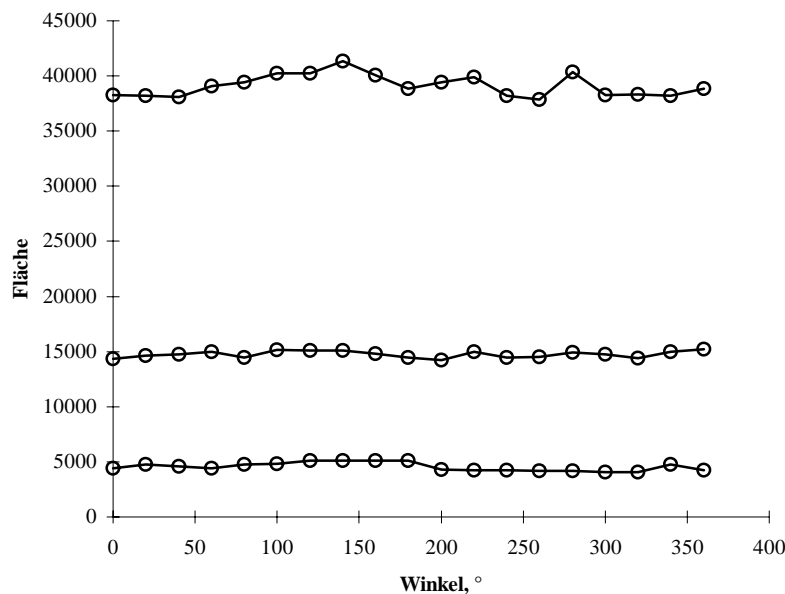


Abb. 4-56 Abhängigkeit der mit dem Scanner ermittelten Flächen von der Position (Drehwinkel) der Röhren für drei verschiedene Schwefelwasserstoffkonzentrationen.

Das Ergebnis dieser Meßreihen ist in Tabelle 4-9 zusammengefaßt.* Es überrascht nicht, daß bei fester Röhrenposition die Standardabweichung signifikant kleiner ist. Der durchschnittliche Flächenwert hängt aber bei dieser Arbeitsweise stärker von der zufällig gewählten Position des Röhrens ab. Bei schrittweiser Drehung des Röhrens um seine Längsachse (20 ° nach jeder Messung) lassen sich dagegen Unregelmäßigkeiten in der Verfärbung der Schicht ausmitteln, was die Zuverlässigkeit der Messung erhöht und nicht zuletzt den besseren linearen Zusammenhang zwischen den Konzentrations- und Flächenwerten erklärt (Tab. 4-9). Dennoch rechtfertigen die erhaltenen Ergebnisse die Drehung des Röhrens während der Messung angesichts des technischen Mehraufwandes nicht.

* Hierbei muß beachtet werden, daß eigentlich der Vergleich mit Messungen unter kontinuierlicher Drehung des Röhrens in der Scannerschablone durchgeführt werden sollte, um eine der Fragestellung „Auswertung mit oder ohne Drehung“ entsprechende Aussage zu erhalten. Dieses war mit der beschriebenen Versuchsanordnung jedoch nicht ohne weiteres möglich.

<i>Schwefelwasserstoff- konzentration</i>	<i>durchschnittliche Fläche bei fester Position</i>	<i>durchschnittliche Fläche bei Drehung um 20° nach jeder Messung</i>
5 mg/m ³	3940 ± 76 (± 1,9 %)	4554 ± 383 (± 8,4 %)
15 mg/m ³	12501 ± 100 (± 0,8 %)	14745 ± 305 (± 2,1 %)
45 mg/m ³	41412 ± 133 (± 0,3 %)	39107 ± 1003 (± 2,6 %)

Tab. 4-9: Vergleich der Meßreihen bei fester Position und bei Drehung des Röhrchens.

Bei den bisher beschriebenen Kalibriermessungen für Schwefelwasserstoff und Chlor wurden die Röhrchen bereits zusätzlich mit dem Scanner ausgewertet. Dadurch ist ein direkter Vergleich der beiden Auswertegeräte „Auswerteeinheit“ und „Scanner“ möglich.* Bei den nachfolgenden Messungen wurde stets mit der Probenahmealterung gearbeitet.

Schwefelwasserstoff

Bei den schwefelwasserstoffanzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen wurde routinemäßig die Blaufarbwert-Kurve ausgewertet, da sich bei ihr die größte Differenz zwischen weißer und verfärbter Schicht zeigte. Zur Integration der Reflexions-Orts-Kurven wurde wieder das in Kapitel 6.24 beschriebene Programm verwendet. Die ermittelten Kalibrierfunktionen der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen sind in Abbildung 4-58 dargestellt. Bei den Kurzzeit-Röhrchen stellte sich, wie bei der Auswertung mittels Auswerteeinheit, ebenfalls eine Kalibrierfunktion 2. Grades als geeignet heraus. Die Krümmung der Kalibrierfunktion ergibt sich wieder aus Schichtunregelmäßigkeiten, die bei hohen Konzentrationen zu einer Verringerung der Flächenwerte führen.

Die Schichtunregelmäßigkeiten führen bei den in Abbildung 4-55 gezeigten Kurven zu gekrümmten Verläufen in den Bereichen von Pixel 200 bis 300 und von Pixel 600 bis 900. Die Kurven für die drei Farben Rot, Grün und Blau zeigen in diesen unverfärbten, weißen Bereichen einen parallelen Verlauf. Erst im gelb gefärbten Bereich (um Pixel 400) läßt sich an den Kurven eine Differenzierung erkennen. Der Blauwert nimmt in diesem Bereich besonders stark ab, während der Rotwert nur wenig abnimmt. Durch Differenzbildung zwischen diesen beiden Kurven wird daher eine „rechnerische Korrektur“ der Schichtunregelmäßigkeiten erreicht (Abb. 4-57).

* Vergleichbare Ergebnisse zwischen „Auswerteeinheit“ und „Scanner“ wurden sowohl bei den Kalibriermessungen als auch bei der Untersuchung des Reflexionsverhaltens der Schichten in Abhängigkeit von der Reagenzkonzentration gefunden (Kap 6.26).

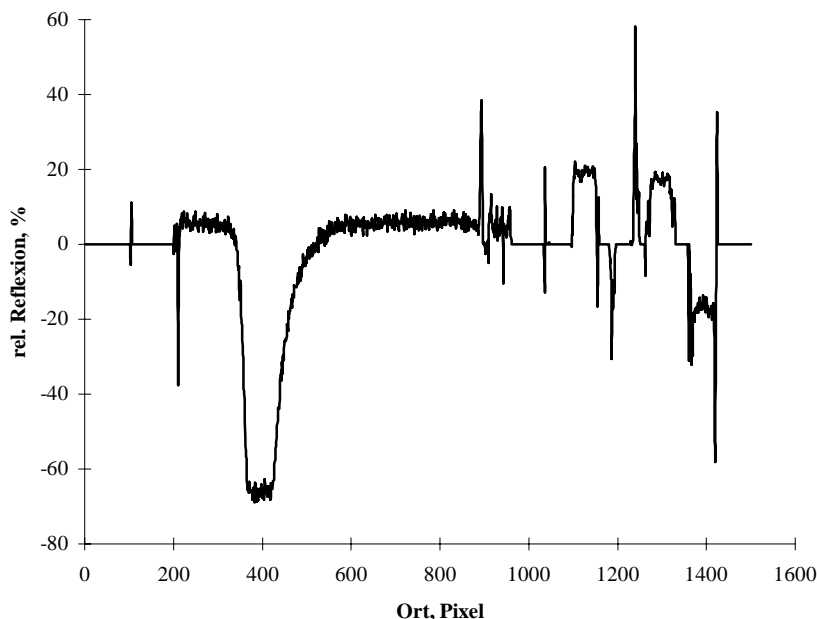


Abb. 4-57: Rechnerisch korrigierte Reflexions-Orts-Kurve eines schwefelwasserstoffanzeigenden Kurzzeit-Röhrchen (Auf der rechten Seite sind die Farbstandards der Schablone zu erkennen.).

Nach Korrektur ergibt sich für das Kurzzeit-Röhrchen die in Abbildung 4-59 gezeigte Kalibriergerade. Für das Langzeit-Röhrchen ist allerdings keine Verbesserung zu beobachten, da sich die Blauwert-Kurve im Sättigungsbereich befindet und der reflektierte Rotanteil durch Absorption an Bleiacetat deutlich geschwächt wird.*

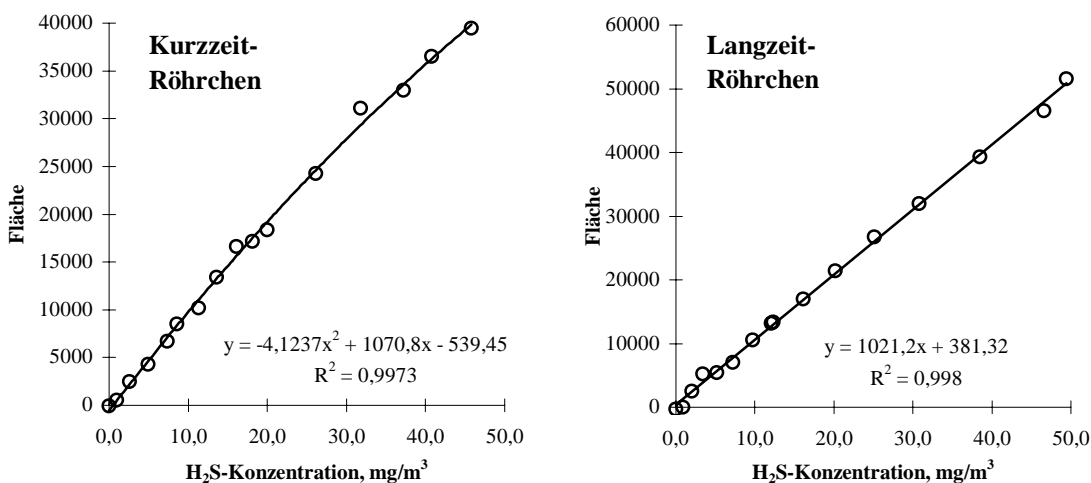


Abb. 4-58: Kalibrierfunktionen der schwefelwasserstoffanzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen bei Verwendung eines Flachbettscanners.

* Dadurch haben die verfärbten Schichten der Langzeit-Röhrchen im Verhältnis zu den Kurzzeit-Röhrchen einen brauneren Farbton.

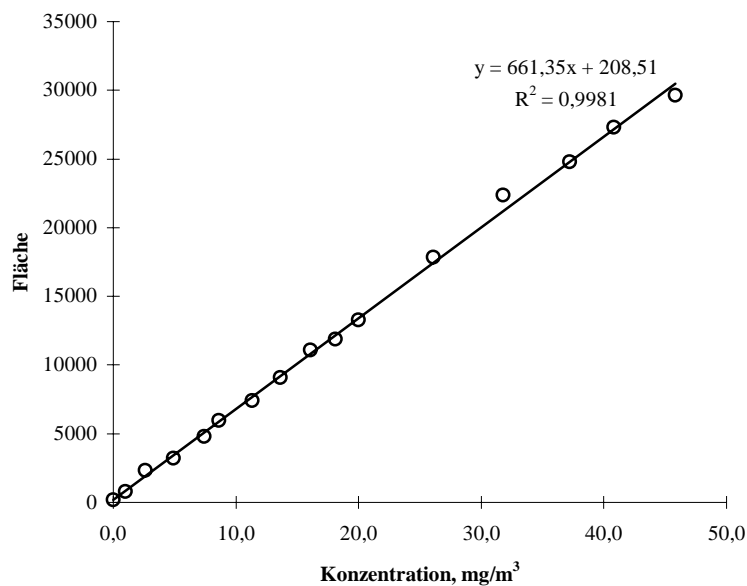


Abb. 4-59: Kalibrierfunktion der schwefelwasserstoffanzeigenden Kurzzeit-Dünnschicht-Reaktionsröhrchen bei Auswertung mittels Scanner und Korrektur der Blaufarbwert-Kurve durch die Rotfarbwert-Kurve.

In der Tabelle 6-19 (Kap. 6.5) sind die statistischen Verfahrenskenngrößen angegeben. Der Verfahrensvariationskoeffizient beträgt für die Kurzzeit- und Langzeit-Röhrchen etwa 4 %. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,70 mg/m³. Bei den Kurzzeit-Röhrchen, die mit Korrektur der Blaufarbwert-Kurve durch die Rotfarbwert-Kurve ausgewertet wurden, ergibt sich sogar eine Nachweisgrenze von 0,46 mg/m³.

Chlor

Gute Ergebnisse zeigten sich auch für die chloranzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen auf Basis der Reagenzien Methylorange und o-Tolidin. Ausgewertet wurde wieder die Blaufarbwert-Kurve. Auch hier ist für o-Tolidin-Röhrchen bei Berücksichtigung des Rotanteiles eine weitere Steigerung der Präzision festzustellen. Die Kalibrierfunktionen für diese Röhrchen und die daraus ermittelten statistischen Verfahrenskenngrößen finden sich in den Abbildungen 4-60 und 4-61 sowie Tabelle 6-20 (Kap. 6.5). Der Verfahrensvariationskoeffizient beträgt für die Methylorange-Röhrchen 11,9 %, für die o-Tolidin-Röhrchen 6,3 %. Die Nachweisgrenzen liegen bei 0,63 mg/m³ bzw. 0,22 mg/m³. Bei o-Tolidin-Röhrchen, die mit Korrektur der Blaufarbwert-Kurve durch die Rotfarbwert-Kurve ausgewertet wurden, ergab sich ein Verfahrensvariationskoeffizient von 5,3 % und eine Nachweisgrenze von 0,09 mg/m³.

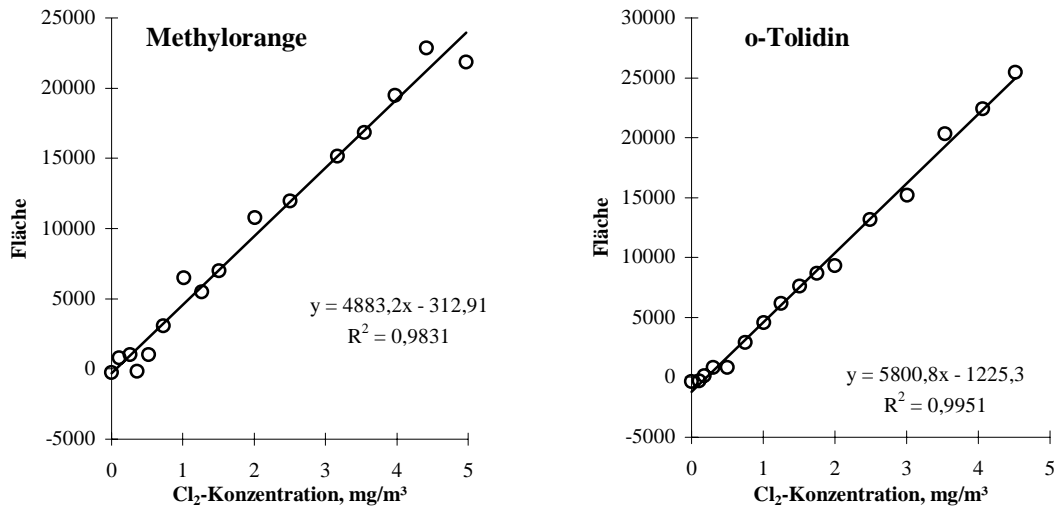


Abb. 4-60: Kalibrierfunktionen der chloranzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen bei Verwendung eines Flachbettscanners.

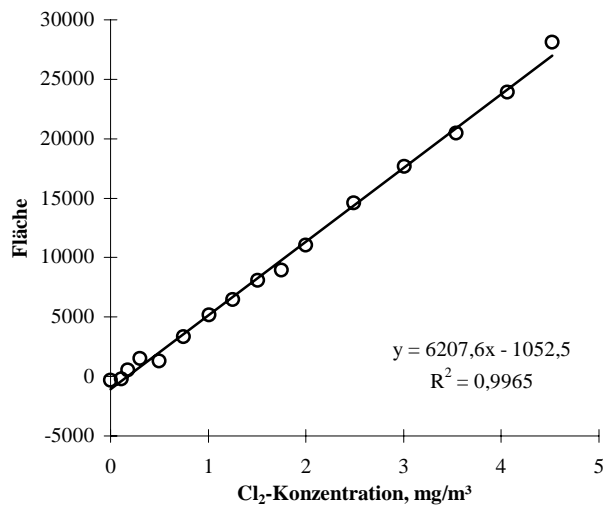


Abb. 4-61: Kalibrierfunktionen der o-Tolidin-haltigen Dünnschicht-Reaktionsröhrchen bei Korrektur des Blauanteiles durch den Rotanteil.

4.9 Schlußbetrachtung

In diesem Kapitel soll ein Überblick der gewonnenen Ergebnisse gegeben werden. Hierbei werden die Ergebnisse in übersichtlicher Form nebeneinander gestellt und diskutiert. Zudem wird der Einsatzbereich der entwickelten Röhren für Arbeitsplatzmessungen angesprochen.

Prüfgasherstellung

Für die Methodenentwicklung und die Kalibrierung der Dünnschicht-Reaktionsröhren wurden Verfahren zur reproduzierbaren Herstellung von Prüfgasen erarbeitet. Um ausreichende Prüfgasmengen zu erhalten, wurden dynamische Verfahren für Schwefelwasserstoff, Chlor und Tetrachlorethen verwendet.

Mit einer Befeuchtungseinheit konnten im Prüfgas relative Feuchten bis zu 90 % eingestellt werden. Bei dem gewählten Aufbau erfolgte die Befeuchtung eines definierten Stroms gereinigter und getrockneter Druckluft (Grundgas) mit einem Kolbendosierer. Hierbei wurde das literaturbekannte Verfahren modifiziert, indem die Verdampfung des zudosierten Wassers durch eine elektrische Heizung unterstützt wurde.

Mittels Kapillardosierer wurde das Grundgas nach der Befeuchtung wahlweise mit weiteren Beimengungen versetzt. Schwefelwasserstoff und Chlor wurden als gasförmige Beimengung zugemischt. Tetrachlorethen hingegen wurde als flüssige Beimengung in den Grundgasstrom dosiert und unter Wärmezufuhr verdampft.

Da der Kapillarenradius für die Richtigkeit der Verfahren von entscheidender Bedeutung ist, wurden für die Schwefelwasserstoff- und Chlorprüfgase bekannte, aber auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Verfahren zur Bestimmung des Radius eingesetzt. Bei Tetrachlorethen konnte auf eine Bestimmung des Radius verzichtet werden, da der Massenstrom der Beimengung direkt über das Gewicht bestimmt werden konnte.

Um reproduzierbare Meßergebnisse am Prüfgas zu gewährleisten, war die Kenntnis des Zeitverhaltens der gewählten Anordnung wichtig. Aus diesem Grunde wurde der zeitliche Verlauf zur Einstellung einer bestimmten Konzentration der Beimengung im Prüfgas untersucht und bei späteren Messungen berücksichtigt. Für die kontinuierliche Messung der Wasserdampf-, Schwefelwasserstoff- und Chlorkonzentration wurden Sensoren eingesetzt. Zur Erfassung der Tetrachlorethenkonzentration wurde das Prüfgas mit einer Gasspritze entnommen und mittels GC-FID quantifiziert.

Alle verwendeten Verfahren zur Prüfgasherstellung sind Verfahren 1. Art, was bedeutet, daß sich die Konzentration der Beimengung im Prüfgas berechnen läßt. Die Richtigkeit und Präzi-

sion dieser Verfahren wurde durch Messungen mit unabhängigen Verfahren überprüft. Die Steigung der Wiederfindungsgeraden lag dabei im Bereich von 0,97 bis 1,05. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Prüfung der Richtigkeit und Präzision der Prüfgase sind in Tabelle 4-10 zusammengefaßt:

<i>Beimengung im Prüfgas</i>	<i>Methode (Meßbereich)</i>	<i>Steigung</i>	<i>Wiederfindungsfunktion</i>	
			<i>Ordinatenab- schnitt</i>	<i>Reststandard- abweichung</i>
Wasserdampf	Feuchtesensor (0 - 90 % r. F.)	0,99	0,1 % r. F.	1,7 % r. F.
	gravimetrisches Verfahren (0 - 20 g/m ³)	0,97	0,31 g/m ³	0,45 g/m ³
Schwefel- wasserstoff	Messung des Beimengungs- gasstromes (0 - 2 · 10 ⁻³ ml/s)	1,02	1,4 · 10 ⁻⁵ ml/s	4,2 · 10 ⁻⁵ ml/s
	Iodometrische Titrationsver- fahren (0 - 60 mg/m ³)	0,989	- 0,81 mg/m ³	0,70 mg/m ³
	Schwefelwasserstoffsensoren (0 - 100 mg/m ³)	0,98	- 0,36 mg/m ³	0,53 mg/m ³
Chlor	Kaliumiodid-Methode (0 - 6 mg/m ³)	1,05	- 0,059 mg/m ³	0,069 mg/m ³
Tetrachlor- ethen	GC-FID (0 - 1200 mg/m ³)	0,996	- 18 mg/m ³	20 mg/m ³

Tab. 4-10: Prüfgasbestimmung und Wiederfindungsfunktion.

Bei den Abweichungen zwischen berechneter Konzentration der Beimengung im Prüfgas und gemessenem Wert muß berücksichtigt werden, daß sich diese stets aus der Summe der Fehler der Prüfgasherstellungs- und der Bestimmungsverfahren ergeben. Deswegen kann die angegebene Reststandardabweichung der Wiederfindungsfunktion nicht geringer sein als die Verfahrensstandardabweichung des analytischen Verfahrens. Die Genauigkeit der im Prüfgas eingestellten Konzentration der Beimengung ist demnach besser, als es die oben angegebenen Werte ausdrücken.

Dünnschicht-Reaktionsröhrchen für die untersuchten Gasspurenstoffe

Zur Entwicklung der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen wurden mit den beschriebenen Prüfgasen Vorversuche durchgeführt, bei denen das verwendete Trägermaterial Kieselgel und die Reagenzien sowie der Haftvermittler Polyvinylpyrrolidon (PVP) auf ihre Eignung für den Einsatz in Dünnschicht-Reaktionsröhrchen untersucht wurden. Für Schwefelwasserstoff stellte sich Kieselgel in Kombination mit PVP als geeignet heraus. Als Reagenz für diese

Röhrchen wurde Blei(II)-acetat gewählt. Für Chlor-Röhrchen lagen bereits umfangreiche Untersuchungen vor.¹⁷ Kieselgel und PVP konnten auch hier verwendet werden, da sich Chlor an diesen Stoffen im Vergleich zu anderen Materialien nur wenig zersetzt. Als Reagenzien zum Nachweis von Chlor eigneten sich insbesondere Methylorange und o-Tolidin. In Vorversuchen wurde auch mit dem Reagenz 3,3'-Dimethylnaphthidin gearbeitet. Dieses reagiert zwar sehr empfindlich unter Bildung einer rot-violetten Substanz, welche aber nach kurzer Zeit wieder verschwindet. Zum Nachweis von Tetrachlorethen wurden Vorversuche mit einem chloranzeigenden Röhrchen durchgeführt, das mit einem vorgeschalteten Kaliumpermanganat-Oxidationsröhrchen ausgerüstet war.

Zur Optimierung der Auswertung wurde die Auswerteeinheit an die schwefelwasserstoff- und chloranzeigenden Röhrchen angepaßt. Hierzu wurden Feststoffspektren der Schicht vor und nach der Umsetzung mit dem Analyten aufgenommen. Für das Arbeiten bei optimaler Wellenlänge wurden entsprechende Farbfilter gewählt.

Zur Optimierung der Reagenzkonzentration in den Dünnschicht-Reaktionsröhrchen wurde eine neue Methode entwickelt. Dazu wurden Röhrchen hergestellt, die unterschiedliche Reagenzgehalte in der Schicht aufwiesen und bis zur Sättigung mit dem Analyten umgesetzt wurden. Mit zunehmendem Reagenzgehalt ließ sich dabei eine Farbsättigung entsprechend dem Kubelka-Munk-Gesetz beobachten. Als optimal wurden Reagenzgehalte angesehen, die sich weit unterhalb des Sättigungsbereiches befanden und mit denen sich eine hohe Empfindlichkeit bei gutem Signal-Rausch-Verhältnis der Reflexions-Orts-Kurven erreichen ließ.

In einem nachfolgenden Schritt wurden die Probenahmebedingungen an das bezüglich des Reagenzgehaltes optimierten Röhrchen angepaßt. Tabelle 4-11 faßt die in den entwickelten Dünnschicht-Reaktionsröhrchen verwendeten Reagenzgehalte und die Probenahmebedingungen zusammen. Bei dem schwefelwasserstoffanzeigenden Langzeit-Röhrchen wurde der Reagenzgehalt in der Schicht erhöht, um eine ausreichend große Luftmenge durch das Röhrchen saugen zu können.

Eine Sonderstellung nimmt das tetrachlorethenanzeigende System ein. Zum Nachweis sollte aus der chlororganischen Verbindung Chlor freigesetzt und anschließend in einem chloranzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen nachgewiesen werden. In Vorversuchen wurden zwei Möglichkeiten für den Oxidationsschritt untersucht. Sowohl die thermische Zersetzung an einem glühenden Metalldraht als auch die Oxidation durch eine Kaliumpermanganathaltige Mischung waren für eine quantitative Analyse nicht geeignet und wurden daher nicht weiter verfolgt.

<i>Röhrchentyp</i>	<i>Reagenz- gehalt</i>	<i>Konzentrations- bereich des Gasspurenstoffes</i>	<i>Probenahme- dauer</i>	<i>Probe- nahme- volumen</i>
Schwefelwasserstoff (Kurzzeit)	0,10 % Pb ²⁺	0,0 – 46,2 mg/m ³	9 – 11 min	0,482 l
Schwefelwasserstoff (Langzeit)	0,50 % Pb ²⁺	0,0 – 46,0 mg/m ³	50 – 70 min	1,87 l
Chlor	0,025 % Methylorange- Natriumsalz	0,0 – 5,0 mg/m ³	55 – 65 min	4,82 l
Chlor	0,0152 % o-Tolidin	0,0 – 4,5 mg/m ³	55 – 65 min	4,28 l

Tab. 4-11: Reagenzgehalt der Schichten und Probenahmebedingungen.

Bei der Kalibrierung der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen wurde ein neuer Algorithmus zur Auswertung der erhaltenen Reflexions-Orts-Kurven in Visual Basic entwickelt. Durch diesen Algorithmus wurde die Wahl unter Berücksichtigung für den Röhrchentyp festgelegter Parameter automatisiert und damit im Vergleich zur manuellen Wahl der Integrationsgrenzen objektiviert. Einige statistische Kenngrößen der Kalibriermessungen sind in Tabelle 4-12 zusammengefaßt.

<i>Röhrchentyp</i>	<i>Verfahrensstandard- abweichung, mg/m³</i>	<i>Verfahrens- variations- koeffizient</i>	<i>Nachweis- grenze, mg/m³</i>
Schwefelwasserstoff (Kurzzeit)	1,4	8,0 %	1,2
Schwefelwasserstoff (Langzeit)	1,3	7,6 %	1,3
Chlor (Methylorange)	0,35	18,0 %	1,8
Chlor (o-Tolidin)	0,14	8,5 %	0,7

Tab. 4-12: Wichtige statistische Verfahrenskenngrößen der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen.

Der Verfahrensvariationskoeffizient der entwickelten Dünnschicht-Reaktionsröhrchen liegt bei etwa 8 %. Eine Ausnahme bildet hier lediglich das Methylorange-Röhrchen, bei dem die größere Streuung der Meßwerte offenbar auf die ungleichmäßige Farbverteilung in der Schicht zurückzuführen ist.

Alle entwickelten Dünnschicht-Reaktionsröhrchen wiesen, im Dunkeln aufbewahrt, eine ausreichende Lagerstabilität auf. Nach der Beprobung sollten sie aber innerhalb weniger Minuten ausgewertet werden, da sonst Mehr- oder Minderbefunde im Prozentbereich möglich sind.

Eine Ausnahme bildet hier das Methylorange-Röhrchen, das nach erfolgter Probenahme praktisch keine Änderungen mehr zeigte.

Probenahmealterung für Dünnschicht-Reaktionsröhrchen

Eine deutliche Erhöhung der Präzision wurde durch die Verwendung einer Probenahmealterung erzielt, bei der die Verfärbung in einem definierten Abstand zum Schichtanfang erfolgte. Hierdurch wurde die Auswertung der Reflexions-Orts-Kurven vereinfacht, da der Schichtanfang nicht mehr ermittelt werden mußte. Unregelmäßigkeiten am Rand der Schicht führten folglich nicht mehr zu Fehlern, und in Verbindung mit den neuen Probenahmebedingungen ließ sich das Nachweisvermögen erhöhen, da Abscheidung des Analyten bei geringen Konzentrationen durch Wirbelbildung intensiviert wird.

Die statistischen Verfahrenskenngrößen der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen, die bei Verwendung der Probenahmealterung beprobt und mit einem vereinfachten Auswertealgorithmus ausgewertet wurden, finden sich in Tabelle 4-13. Bei allen Röhrchentypen zeigt sich – bei entsprechender Probenahmerate und -dauer – eine Verbesserung der Präzision, was an geringeren Verfahrensvariationskoeffizienten und Nachweisgrenzen deutlich wird.

	<i>Verfahrensstandard- abweichung, mg/m³</i>	<i>Verfahrens- variations- koeffizient</i>	<i>Nachweisgrenze, mg/m³</i>
Schwefelwasserstoff (Kurzzeit)	0,52	2,9 %	0,8
Schwefelwasserstoff (Langzeit)	0,71	4,0 %	0,5
Chlor (Methylorange)	0,21	10,8 %	0,6
Chlor (o-Tolidin)	0,11	7,0 %	0,2

Tab. 4-13: Wichtige statistische Verfahrenskenngrößen der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen bei Verwendung der Probenahmealterung.

Einfluß der Luftfeuchte auf das Analysenergebnis

Da die Dünnschicht-Reaktionsröhrchen-Technik ein colorimetrisches Verfahren ist, bei dem Reaktionen mit Farbänderung auf einem Feststoff ablaufen, war ein Einfluß der Luftfeuchte auf das Analysenergebnis zu erwarten.

Während die Kalibriermessungen stets bei 50 % rel. Luftfeuchte erfolgten, wurden zusätzlich Wiederfindungsmessungen bei 20 und 80 % rel. Luftfeuchte durchgeführt. Unter Verwendung der Probenahmehalterung ergaben sich die in Tabelle 4-14 zusammengefaßten Ergebnisse.

	<i>Abweichungen durch</i>		<i>Kommentar</i>
	<i>zufällige Fehler</i>	<i>systematische Fehler</i>	
Schwefelwasserstoff (Kurzzeit)	gering	proportional	Bei 20 % r. F. ergibt sich ein Minderbefund von ca. 10 %.
Schwefelwasserstoff (Langzeit)	gering	keine	
Chlor (Methylorange)	gering	keine	Obwohl kein Einfluß auf das Analysenergebnis festzustellen war, unterscheiden sich die Reflexions-Orts-Kurven bei unterschiedlichen Feuchten.
Chlor (o-Tolidin)	gering	proportional	Bei 20 % r. F. ergibt sich ein Mehrbefund von ca. 13 %; bei 80 % r. F. ergibt sich ein Minderbefund von ca. 11 %.

Tab. 4-14: Wiederfindungsmessungen bei 20 und 80 % Luftfeuchte.

Querempfindlichkeit der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen

Für die schwefelwasserstoffanzeigenden Systeme wurde die Querempfindlichkeit gegenüber Schwefeldioxid (3-facher MAK-Wert entsprechend $15 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$) ebenfalls durch Wiederfindungsmessungen unter Verwendung der Probenahmehalterung untersucht. Für die Kurzzeit- und Langzeit-Röhrchen ergaben sich signifikante Unterschiede zwischen der Verfahrensstandardabweichung der Kalibriermessungen (ohne SO_2) und der Reststandardabweichung der Wiederfindungsgeraden (mit SO_2). Als mögliche Ursache dafür kann die Bildung von Bleisulfit und eine damit verbundene partielle Inaktivierung der Schicht angesehen werden, die zu unregelmäßigen Verfärbungen führt.

Die für die chloranzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen bereits vorliegenden Untersuchungsergebnisse zur Querempfindlichkeit gegenüber Ozon¹⁷ – stellvertretend für Gas Spurenstoffe mit Oxidationswirkung – wurden verifiziert. Ozon wirkt hierbei gegenüber Methylorange bleichend, zeigt jedoch gegenüber o-Tolidin eine lediglich geringe Reaktivität.

Auswertung mittels Flachbettscanner

Zur Auswertung mittels „Scanner“ wurden erste Vorversuche in Zusammenarbeit mit C. Waller, E. Moosbach und J. Jenewein durchgeführt. Diese Technik, bei der die Röhren in eine Schablone eingelegt und gescannt werden, wurde von Moosbach und Jenewein weiterentwickelt. Mit einem Auswerteprogramm wurden hierbei die Länge der verfärbten Farbzone und die Schichtlänge ins Verhältnis gesetzt. Problematisch ist diese Auswertungsmethode bei geringen Schadstoff-Konzentrationen, bei denen nur eine geringe Verfärbung auftritt.

Eine wichtige Frage war, ob die Röhren während der Messung gedreht werden müssen, um die gesamte Oberfläche zu erfassen. Vergleichende Messungen ergaben für das schwefelwasserstoffanzeigende Kurzzeit-Röhren einen geringen Unterschied in der Präzision, so daß ein mechanischer Antrieb zur Drehung des Röhren bei der „Scanner-Lösung“ nicht gerechtfertigt erschien.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die für eine reproduzierbare Auswertung erforderlichen Farbstandards auf der Schablone eingeführt. Ferner wurde ein Algorithmus zum Auslesen der gescannten Bilder in Visual Basic entwickelt. Die erhaltenen Reflexions-Orts-Kurven lassen sich auf diese Weise wie bereits oben beschrieben problemlos auswerten. Die hierbei ermittelten statistischen Verfahrenskenngrößen sind in Tabelle 4-15 zusammengestellt.

	<i>Verfahrensstandard- abweichung, mg/m³</i>	<i>Verfahrensvariations- koeffizient</i>	<i>Nachweisgrenze, mg/m³</i>
Schwefelwasserstoff (Kurzzeit)	0,79	4,4 %	0,70
Schwefelwasserstoff (Langzeit)	0,75	4,3 %	0,70
Chlor (Methylorange)	0,23	11,9 %	0,63
Chlor (o-Tolidin)	0,11	6,3 %	0,22

Tab. 4-15: Wichtige statistische Verfahrenskenngrößen der Dünnschicht-Reaktionsröhren bei Verwendung von Probenahmehalterung und Scanner.

Eine weitere Verbesserung der Präzision ließ sich durch die Korrektur der Blaufarbwert-Kurven mit den Rotfarbwert-Kurven und anschließender Auswertung erreichen. Durch diese Korrektur werden die durch Schichtunregelmäßigkeiten verursachten Schwankungen der Reflexions-Orts-Kurven rechnerisch eliminiert.

Ausblick

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß Dünnschicht-Reaktionsröhrchen zur Bestimmung von Gas-spurenstoffen im Rahmen der Arbeitsplatzüberwachung nach der TRGS 402⁵⁵ eingesetzt werden können. Die schwefelwasserstoff- und chloranzeigenden Röhrchen erscheinen dazu besonders bei Verwendung der neuen Probenahmealterung gut geeignet zu sein. Zur Auswertung kommen sowohl die „Auswerteeinheit“, als auch ein Flachbettscanner in Betracht.

Das schwefelwasserstoffanzeigende Kurzzeit-Röhrchen ist für eine Probenahmedauer von 10 min ausgelegt. Solche Röhrchen könnten für die Erkennung und Begrenzung von Expositionsspitzen im Sinne der TRGS 402 verwendet werden. Die Erhöhung der Probenahmedauer auf die geforderten 15 min stellt dabei – eine neue Kalibrierung vorausgesetzt – kein Problem dar, sondern läßt sogar eine Steigerung der Präzision erwarten, da bei geringeren Probenahmeraten schärfere Zonengrenzen entstehen, welche die Auswertung erleichtern.

Die Röhrchen mit einer Probenahmedauer von 60 min könnten dagegen zur Bestimmung von Schichtmittelwerten dienen. Hier ist gerade eine lange Probenahmedauer wünschenswert, da sich so die Anzahl der durchzuführenden Analysen während einer 8-Stunden-Schicht verringert. Bei einer Probenahmedauer von 1 h sind mindestens drei Messungen vorgeschrieben.⁵⁵

In Fortführung der Arbeiten sollten diese Röhrchen unter praktischen Einsatzbedingungen erprobt werden. Ein wichtiger Aspekt ist sicherlich auch die Entwicklung einer automatischen Beschichtungseinheit, mit der reproduzierbare Schichten hoher Qualität erzeugt werden können.

Das Ziel, ein tetrachlorethenanzeigendes Dünnschicht-Reaktionsröhrchen zu entwickeln, wurde nicht erreicht. Nach bisherigem Stand können diese Röhrchen wegen der zu großen Streuung der Meßwerte nur für halbquantitative Messungen herangezogen werden. Die große Streuung läßt sich hauptsächlich auf die stark schwankende Oxidationsfähigkeit des Kaliumpermanganat-Vorröhrchen zurückführen. Darüber hinaus können aber auch noch andere Faktoren von Bedeutung sein, z. B.:

- Probenahmerate und -dauer
- Packungsdichte der Partikel in der Oxidationsschicht
- Korngrößenverteilung in der Oxidationsschicht
- Gestalt der Partikel in der Oxidationsschicht

Eine deutliche Verbesserung könnte sich bei Verwendung sphärischer Partikel mit enger Korngrößenverteilung und exakter Einhaltung von Probenahmerate und -dauer ergeben.

Hierdurch sollte sich die Reproduzierbarkeit der Strömungsbedingungen in der Oxidationsschicht verbessern, was möglicherweise auch zu einer Verbesserung der Chlorfreisetzung führt.

Möglich wäre zudem die Kopplung des Chlor-Röhrchens mit einer anderen Oxidationsstufe. Die thermische Zersetzung, wie sie in dieser Arbeit versucht wurde, kann dafür als Basis gelten. Die notwendigen, katalytisch wirksamen Metalle könnten beispielsweise auf einem Träger aufgebracht werden, was eine Reduzierung der Temperatur ermöglichte.¹⁶⁴ Hierdurch ließe sich die beobachtete Abdampfung des Glühdrahtes verringern. Denkbar ist jedoch auch eine Zersetzung von Tetrachlorethen durch UV-Licht.¹⁶⁵ In weiterführenden Arbeiten muß geklärt werden, ob diese Oxidationsmethoden zu einer reproduzierbaren Umsetzung des Tetrachlorethens und daher zu einer Erhöhung der Präzision beitragen.

5 Zusammenfassung

Dünnschicht-Reaktionsröhrchen zeichnen sich gegenüber konventionellen Prüfröhrchen durch höhere analytische Leistungen (Nachweisvermögen, Reproduzierbarkeit, Empfindlichkeit, objektive Auswertung) aus, ohne die Vorteile der einfachen praktischen Handhabung bei gasspurenanalytischen Messungen aufzugeben. In der vorliegenden Arbeit wird die Entwicklung von Dünnschicht-Reaktionsröhrchen für die Analyten Schwefelwasserstoff, Chlor und Tetrachlorethen beschrieben.

Zum Nachweis von Schwefelwasserstoff wurde ein bleiacetathaltiges Reaktionssystem verwendet, für Chlor wurden die Reagenzien Methylorange und o-Tolidin eingesetzt. Die Optimierung der Reagenzmenge in den Kieselgelschichten erfolgte mit einer neuen, die Farbsättigung berücksichtigenden Methode, mit der sich Gehalte von 0,1 % Pb^{2+} und 0,5 % Pb^{2+} (schwefelwasserstoffanzeigende Schichten) bzw. 0,025 % Methylorange sowie 0,0152 % o-Tolidin (chloranzeigende Schichten) ergaben. Die Probenahmebedingungen wurden so gewählt, daß Messungen von der Nachweisgrenze bis zum 3-fachen MAK-Wert bei einer Probenahmedauer von 10 min bis zu 1 h möglich waren.

Die Bereitstellung von Prüfgasen zur Kalibrierung der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen erfolgte mit dynamischen Verfahren (Kapillardosierung, Kolbendosierung), die mit unabhängigen analytischen Methoden auf Zeitverhalten und Genauigkeit untersucht wurden. Anhand der Steigung der Wiederfindungsgeraden im Bereich von 0,97 bis 1,05 wird die gute Übereinstimmung der eingestellten und gefundenen Beimengungskonzentrationen deutlich. Die Reststandardabweichungen von 0,45 g/m³ H₂O, 0,70 mg/m³ H₂S (Sensor: 0,53 mg/m³ H₂S), 0,069 mg/m³ Cl₂ und 20 mg/m³ C₂Cl₄ zeigen die hohe Präzision der Prüfgasherstellung. Bei der Kalibrierung der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen wurde ein Algorithmus in Visual Basic für die automatisierte Auswertung der gemessenen Reflexions-Orts-Kurven verwendet. In Verbindung mit einer Probenahmealterung, mit der die Verfärbung der Schichten in einem definierten Abstand zum Schichtanfang ermöglicht wird und Unregelmäßigkeiten am Rand nicht mehr zu Fehlern führen, konnte die Genauigkeit deutlich erhöht werden. So betragen die Variationskoeffizienten der ausgearbeiteten Verfahren 2,9 % bis 10,8 %.

Bei Untersuchungen zum Einfluß der Feuchte auf das Analyseergebnis wurden im Bereich von 20 bis 80 % relativer Luftfeuchte proportional systematische Abweichungen von maximal ± 13 % gefunden.

Für die schwefelwasserstoffanzeigenden Systeme wurde die Querempfindlichkeit gegenüber Schwefeldioxid untersucht. Durch Bildung von Bleisulfit wird die bleiacetathaltige Schicht inaktiviert, was zu unregelmäßigen Farbzonen führt und die Meßgenauigkeit herabsetzt. Für

chloranzeigende Dünnschicht-Reaktionsröhrchen wurden die vorläufigen Ergebnisse zur Querempfindlichkeit gegenüber Ozon verifiziert. Danach wirkt Ozon auf die gelben Methylorange-haltigen Schichten bleichend und verfälscht somit das Analysenergebnis. Gegenüber o-Tolidin ist dagegen nur eine geringe Reaktivität zu beobachten.

Ein handelsüblicher Flachbettscanner, der zur Auswertung der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen eingesetzt wurde, erwies sich als preiswerte Alternative zu den bisher verwendeten optischen Meßsystemen. Zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Messung wurden auf der "Scanner-Schablone" die erforderlichen Farbstandards eingeführt und Algorithmen zur Auswertung der erhaltenen Reflexions-Orts-Kurven entwickelt und erprobt. Durch Korrektur der Blaufarbwert- mit den Rotfarbwert-Kurven konnten die auf Schichtunregelmäßigkeiten beruhenden Schwankungen rechnerisch eliminiert werden, was zu einer weiteren Steigerung des Nachweisvermögens und der Präzision führte.

Das Arbeitsziel, ein tetrachlorethenanzeigendes Dünnschicht-Reaktionsröhrchen mit der geforderten analytischen Leistung zu entwickeln, wurde nicht erreicht. Nach bisherigem Stand können diese Röhrchen wegen der zu großen Streuung der Meßwerte, die durch die stark schwankende Chlorfreisetzung des Kaliumpermanganat-Vorröhrchen verursacht wird, nur zu halbquantitativen Messungen herangezogen werden. In weiterführenden Arbeiten muß geklärt werden, ob sich mit anderen Oxidationsmethoden eine reproduzierbare Umsetzung des Tetrachlorethens und damit eine Erhöhung der Präzision erreichen läßt.

6 Anhang

6.1 Abbildungsverzeichnis

Abb. 3-1:	Schematische Darstellung und Bemaßung eines Dünnschicht-Reaktionsröhrchens.	5
Abb. 3-2:	Beschichtungsapparatur zur Herstellung von Dünnschicht-Reaktionsröhrchen.	7
Abb. 3-3:	15-mm-Schichtbegrenzungsstück.	8
Abb. 3-4:	Graphische Darstellung des Kubelka-Munk-Gesetzes: R gegen $\epsilon c/s$	13
Abb. 3-5:	Schematischer Aufbau der Auswerteeinheit.	15
Abb. 3-6:	Reflexions-Orts-Kurve eines Dünnschicht-Reaktionsröhrchens mit farbbildender Nachweisreaktion.	16
Abb. 3-7:	Schematischer Aufbau eines Kapillardosierers für gasförmige Beimengungen.	30
Abb. 3-8:	Schematischer Aufbau eines Kapillardosierers für flüssige Beimengungen.	32
Abb. 3-9:	Schematischer Aufbau eines Kolbendosierers.	34
Abb. 4-1:	Aufbau der verwendeten Prüfgasapparatur.	35
Abb. 4-2:	Schematischer Aufbau der Befeuchtungseinheit.	36
Abb. 4-3:	Schematischer Aufbau der verbesserten Befeuchtungseinheit.	37
Abb. 4-4:	Feuchte-Zeit-Profil bei sprunghafter Änderung der Einstellung an der Befeuchtungseinheit nach 20, 50, 90 und 170 min.	39
Abb. 4-5:	Vergleich von berechneter relativer Feuchte und der mit einem Feuchtesensor bestimmten Feuchte.	41
Abb. 4-6:	Versuchsanordnung zur Bestimmung der absoluten Feuchte.	42
Abb. 4-7:	Graphischer Vergleich der berechneten Feuchte und der im Prüfgas bestimmten Feuchte (mit gravimetrischem Verfahren).	43
Abb. 4-8:	Schematischer Aufbau eines Kapillardosierers zur Erzeugung von Schwefelwasserstoffprüfgas.	44
Abb. 4-9:	Bestimmung des Schwefelwasserstoffstroms durch die Kapillare.	45
Abb. 4-10:	Graphischer Vergleich von berechnetem und bestimmtem Schwefelwasserstoffstrom durch die Dosierkapillare bei unterschiedlichem Überdruck am Kapillareneingang.	46
Abb. 4-11:	Zeitverhalten der Schwefelwasserstoffkonzentration im Prüfgas.	47
Abb. 4-12:	Anordnung zur Probenahme beim Zinkacetat-Verfahren.	48
Abb. 4-13:	Graphischer Vergleich von berechneter und bestimmter Schwefelwasserstoffkonzentration.	49
Abb. 4-14:	Graphischer Vergleich von berechneter und mittels Sensor bestimmter Schwefelwasserstoffkonzentration.	50
Abb. 4-15:	Zeitverhalten der Chlorkonzentration im Prüfgas.	51
Abb. 4-16:	Kalibrierfunktion der Kaliumiodid-Methode – Extinktion gegen Iod-Konzentration.	53
Abb. 4-17:	Wiederfindung von Chlor im Prüfgas.	54
Abb. 4-18:	Apparatur zur Herstellung von Tetrachlorethenprüfgas.	55
Abb. 4-19:	Kalibrierung der Tetrachlorethendosierung – Massenfluß gegen die treibende Druckdifferenz.	56
Abb. 4-20:	Zeitverhalten der Tetrachlorethenkonzentration im Prüfgas.	57
Abb. 4-21:	Kalibrierfunktion zur GC-Bestimmung von Tetrachlorethen.	58
Abb. 4-22:	Wiederfindung von Tetrachlorethen im Prüfgas.	59
Abb. 4-23:	Anordnung zur Untersuchung des Verhaltens von Kieselgel/PVP gegenüber Schwefelwasserstoff.	61
Abb. 4-24:	Konzentrations-Zeit-Profil von Schwefelwasserstoff bei Verwendung eines Kieselgel-PVP- Dünnschicht-Reaktionsröhrchens bzw. eines Glasröhrchens.	62
Abb. 4-25:	Anordnung zur Zersetzung von Tetrachlorethen an einem Heizdraht.	69
Abb. 4-26:	Feststoffspektrum eines unbehandelten und eines mit Schwefelwasserstoff behandelten Bleiacetat/PVP/Kieselgel-Pulvers.	72

Abb. 4-27: Feststoffspektrum einer unbehandelten und einer mit Chlor behandelten Methylorange/KOH/PVP/Kieselgel-Mischung.	73
Abb. 4-28: Feststoffspektrum einer unbehandelten und einer mit Chlor behandelten o-Tolidin/PVP/Kieselgel-Mischung.	74
Abb. 4-29: Abhängigkeit der Reflexion vom Bleigehalt in der Schicht bei unbehandelten Röhren und mit Schwefelwasserstoff begasten Röhren.	75
Abb. 4-30: Abhängigkeit der Reflexion vom Methylorange-Gehalt in der Schicht bei unbehandelten Röhren und mit Chlor behandelten Röhren.	76
Abb. 4-31: Abhängigkeit der Reflexion vom o-Tolidingehalt in der Schicht bei unbehandelten Röhren und mit Chlor behandelten Röhren.	77
Abb. 4-32: Kalibrierfunktionen der schwefelwasserstoffanzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhren.	82
Abb. 4-33: Reflexions-Orts-Kurven von schwefelwasserstoffanzeigenden Kurzzeit-Dünnschicht-Reaktionsröhren.	83
Abb. 4-34: Kalibrierfunktionen der chloranzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhren.	84
Abb. 4-35: Reflexions-Orts-Kurve eines Methylorange-Röhrens, welches mit Reinluft beprobt wurde – zusätzlich ist die zu einem Offset führende Fläche eingezeichnet.	84
Abb. 4-36: Stabilität der gelben Färbung in schwefelwasserstoffanzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhren.	87
Abb. 4-37: Stabilität der gelben Färbung in chloranzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhren.	88
Abb. 4-38: Probenahmehalterung.	89
Abb. 4-39: Auswirkung der modifizierten Probenahme-Technik: Abscheidung von Schadstoffteilchen in einem Dünnschicht-Reaktionsröhren mit Probenahmehalterung, Reflexions-Orts-Kurve bei farbbildender Nachweisreaktion, verfärbtes Dünnschicht-Reaktionsröhren.	90
Abb. 4-40: Strömungsverhältnisse bei Verwendung einer Probenahmehalterung.	91
Abb. 4-41: Vergleich von „herkömmlicher“ und „neuer“ Probenahme.	92
Abb. 4-42: Kalibrierfunktionen für schwefelwasserstoffanzeigende Dünnschicht-Reaktionsröhren bei Verwendung der Probenahmehalterung.	93
Abb. 4-43: Kalibrierfunktionen für chloranzeigende Langzeit-Dünnschicht-Reaktionsröhren bei Verwendung der Probenahmehalterung.	93
Abb. 4-44: Wiederfindungsfunktionen der Schwefelwasserstoff-Kurzzeit-Röhren bei 20 bzw. 80 % relativer Luftfeuchte.	95
Abb. 4-45: Wiederfindungsfunktionen der Schwefelwasserstoff-Langzeit-Röhren bei 20 bzw. 80 % relativer Luftfeuchte.	96
Abb. 4-46: Wiederfindungsfunktionen der Chlor-Methylorange-Röhren bei 20 bzw. 80 % relativer Luftfeuchte.	97
Abb. 4-47: Vergleich der Reflexions-Orts-Kurven für Methylorange-Röhren bei 20 bzw. 80 % relativer Luftfeuchte (Die Chlorkonzentrationen betragen 0; 1,5; 3 und 4,5 mg/m ³).	98
Abb. 4-48: Wiederfindungsfunktionen der chloranzeigenden o-Tolidin-Röhren bei 20 und 80 % relativer Luftfeuchte.	99
Abb. 4-49: Wiederfindung von Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Schwefeldioxid (15 mg/m ³ SO ₃).	101
Abb. 4-50: Reflexions-Orts-Kurve eines schwefelwasserstoffanzeigenden Kurzzeit-Röhrens nach 10minütiger Beprobung mit 24,8 mg/m ³ Schwefelwasserstoff und 15 mg/m ³ Schwefeldioxid.	102
Abb. 4-51: Halterung für die Auswertung von Dünnschicht-Reaktionsröhren mittels Flachbettscanner.	104
Abb. 4-52: Durch den Flachbettscanner aufgenommenes Bild (Bitmap-Datei) eines Dünnschicht-Reaktionsröhrens.	104
Abb. 4-53: Senkrecht zur Röhrenlängsachse gemessener Reflexionsverlauf für den Blauanteil von schwefelwasserstoffanzeigenden Kurzzeit-Röhren.	105
Abb. 4-54: Auslesen der Rot-, Grün- und Blaufarbwerte aus einer Bilddatei und Abspeichern der Werte in eine ASCII-Datei.	106
Abb. 4-55: Reflexions-Orts-Kurven eines schwefelwasserstoffanzeigenden Kurzzeit-Röhrens.	107
Abb. 4-56: Abhängigkeit der mit dem Scanner ermittelten Flächen von der Position (Drehwinkel) der Röhren für drei verschiedene Schwefelwasserstoffkonzentrationen.	108
Abb. 4-57: Rechnerisch korrigierte Reflexions-Orts-Kurve eines schwefelwasserstoffanzeigenden Kurzzeit-Röhrens.	110
Abb. 4-58: Kalibrierfunktionen der schwefelwasserstoffanzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhren bei Verwendung eines Flachbettscanners.	110

Abb. 4-59: Kalibrierfunktion der schwefelwasserstoffanzeigenden Kurzzeit-Dünnschicht-Reaktionsröhrchen bei Auswertung mittels Scanner und Korrektur der Blaufarbwert-Kurve durch die Rotfarbwert-Kurve.	111
Abb. 4-60: Kalibrierfunktionen der chloranzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen bei Verwendung eines Flachbettscanners.	112
Abb. 4-61: Kalibrierfunktionen der o-Tolidin-haltigen Dünnschicht-Reaktionsröhrchen bei Korrektur des Blauanteiles durch den Rotanteil.	112
Abb. 6-1: Kalibrieranordnung für den Massendurchflußregler.	139
Abb. 6-2: Edelstahlauflauf für LötKolben.	140
Abb. 6-3: Versuchsaufbau mit Feuchtesensor.	141
Abb. 6-4: Versuchsaufbau zur Bestimmung des Innenradius.	143
Abb. 6-5: $\ln(V_{t=0}/V_t)$ gegen die Zeit t	146
Abb. 6-6: Fotografie der geschnittenen Kapillare.	147
Abb. 6-7: Halterung für den Sensor.	149
Abb. 6-8: Anordnung zur Messung des Kapillarenradius für die Chlorprüfgasherstellung.	150
Abb. 6-9: Halterung für den Chlorsensor.	152
Abb. 6-10: Gasprobeninjektor nach Hartkamp und Bachhausen.	153
Abb. 6-11: Absorptionsspektrum einer Kaliumiodid-Puffer-Lösung mit einer I_2 -Konzentration von 20 $\mu\text{mol/l}$	153
Abb. 6-12: Chromatogramm zum Zeitverhalten von Tetrachlorethen im Prüfgas.	154
Abb. 6-13: Versuchsaufbau zur kontinuierlichen Chlormessung.	156
Abb. 6-14: Zeitverhalten der kontinuierlichen Anordnung zur Bestimmung von Chlor in Luft.	157
Abb. 6-15: Abhängigkeit des Oxidationsverhaltens der Mischung von den Massenanteilen der Komponenten Kieselgel, Phosphorsäure (85 %) und Wasser. Zudem enthielten die Mischungen 10 % Kaliumpermanganat.	159
Abb. 6-16: Chlorentwicklung der Oxidationsmischungen bei einer Beobachtungsdauer von ca. 70 min. Die Tetrachlorethenkonzentration im Prüfgas betrug 345 mg/m^3 , die Probenahmerate 0,9 l/h.	160
Abb. 6-17: Entwicklung von Chlor in Abhängigkeit von der Tetrachlorethenkonzentration im Prüfgas.	161
Abb. 6-18: Abhängigkeit der Chlorausbeute von der Temperatur des Vorröhrchens.	162
Abb. 6-19: Kalibrierfunktion des tetrachlorethenanzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchens.	163
Abb. 6-20: Kalibrierfunktion des tetrachlorethenanzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchens unter Berücksichtigung der Temperatur.	164
Abb. 6-21: Hauptfenster der Anwendung mit eingezeichneten Integrationsmarken.	167
Abb. 6-22: Hauptfenster der Anwendung mit eingezeichneten Integrationsmarkern (Probenahmehalterung).	170
Abb. 6-23: Abhängigkeit der Reflexion vom Bleigehalt in der Schicht bei schwefelwasserstoffanzeigenden Röhrchen. – Vergleich Auswerteeinheit und Scanner sowie Röhrchen vor und nach der Begasung.	176
Abb. 6-24: Abhängigkeit der Reflexion vom Methylorange-Gehalt in der Schicht bei chloranzeigenden Röhrchen. – Vergleich Auswerteeinheit und Scanner sowie Röhrchen vor und nach der Begasung.	177
Abb. 6-25: Abhängigkeit der Reflexion vom o-Tolidin-Gehalt in der Schicht bei chloranzeigenden Röhrchen. – Vergleich Auswerteeinheit und Scanner sowie Röhrchen vor und nach der Begasung.	177

6.2 Tabellenverzeichnis

Tab. 3-1:	Mögliche Farbumschläge bei Dünnschicht-Reaktionsröhrchen.	6
Tab. 3-2:	Mindestprobenzahl in einer 8-Stunden-Schicht laut TRGS 402.	18
Tab. 3-3:	Wirkung der Schwefelwasserstoff-Expositionen auf den Menschen.	21
Tab. 3-4:	Wirkung kurzzeitiger Chlor-Expositionen auf den Menschen.	24
Tab. 3-5:	Wirkung von Tetrachlorethen-Expositionen auf den Menschen. Ausgewählte Wirkungen in Abhängigkeit der Konzentration.	25
Tab. 4-1:	Zusammenfassung der t_{90} -Einstellzeiten der Befeuchtungseinheit.	40
Tab. 4-2:	Übersicht über die ermittelten Einstellzeiten für Schwefelwasserstoff im Prüfgas.	47
Tab. 4-3:	Übersicht über die ermittelten Einstellzeiten für Chlor im Prüfgas.	52
Tab. 4-4:	Übersicht über die ermittelten Einstellzeiten für Tetrachlorethen.	57
Tab. 4-5:	Wiederfindung von Schwefelwasserstoff.	62
Tab. 4-6:	Verhalten von Reagenzien gegenüber Schwefelwasserstoffprüfgas.	63
Tab. 4-7:	Vorversuche zu Tetrachlorethen-Oxidationsmischungen.	67
Tab. 4-8:	Bedingungen bei der Kalibrierung von Dünnschicht-Reaktionsröhrchen.	81
Tab. 4-9:	Vergleich der Meßreihen bei fester Position und bei Drehung des Röhrchens.	109
Tab. 4-10:	Prüfgasbestimmung und Wiederfindungsfunktion.	114
Tab. 4-11:	Reagenzgehalt der Schichten und Probenahmebedingungen.	116
Tab. 4-12:	Wichtige statistische Verfahrenskenngrößen der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen.	116
Tab. 4-13:	Wichtige statistische Verfahrenskenngrößen der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen bei Verwendung der Probenahmealterung.	117
Tab. 4-14:	Wiederfindungsmessungen bei 20 und 80 % Luftfeuchte.	118
Tab. 4-15:	Wichtige statistische Verfahrenskenngrößen der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen bei Verwendung von Probenahmealterung und Scanner.	119
Tab. 6-1:	Vergleich von berechneten und bestimmten relativen Luftfeuchten.	132
Tab. 6-2:	Vergleich von berechneten und gravimetrisch bestimmten absoluten Luftfeuchten.	132
Tab. 6-3:	Überprüfung der Kapillardosierung eines Schwefelwasserstoff-Volumenstroms.	132
Tab. 6-4:	Vergleich von berechneten und bestimmten Schwefelwasserstoffkonzentrationen (Iodometrisches Verfahren).	132
Tab. 6-5:	Vergleich von berechneten und bestimmter Schwefelwasserstoffkonzentrationen (Sensor).	133
Tab. 6-6:	Verfahrenskenngrößen der Kaliumiodid-Methode für Chlor.	133
Tab. 6-7:	Vergleich von berechneten und bestimmten Chlorkonzentrationen.	133
Tab. 6-8:	Kalibrierfunktion zur Bestimmung von Tetrachlorethen mittels GC.	134
Tab. 6-9:	Vergleich von berechneten und bestimmten Tetrachlorethenkonzentrationen.	134
Tab. 6-10:	Statistische Verfahrenskenngrößen zu den schwefelwasserstoffanzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen.	134
Tab. 6-11:	Statistische Verfahrenskenngrößen zu den chloranzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen.	135
Tab. 6-12:	Statistische Verfahrenskenngrößen zu den schwefelwasserstoffanzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen bei Verwendung der Probenahmealterung.	135
Tab. 6-13:	Statistische Verfahrenskenngrößen von chloranzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen bei Verwendung der Probenahmealterung.	136
Tab. 6-14:	Statistische Daten zu den Wiederfindungsfunktionen der Schwefelwasserstoff-Kurzzeit-Röhrchen bei 20 bzw. 80 % Luftfeuchte.	136
Tab. 6-15:	Statistische Daten zu den Wiederfindungsfunktionen der Schwefelwasserstoff-Langzeit-Röhrchen bei 20 bzw. 80 % Luftfeuchte.	136
Tab. 6-16:	Statistische Daten zu den Wiederfindungsfunktionen der Chlor-Methylorange-Röhrchen bei 20 und 80 % Luftfeuchte.	137
Tab. 6-17:	Statistische Daten zu den Wiederfindungsfunktionen der o-Tolidin-Röhrchen bei 20 und 80 % Luftfeuchte.	137

Tab. 6-18:	Statistische Daten zu den Wiederfindungsfunktionen der schwefelwasserstoffanzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen in Gegenwart von Schwefeldioxid.	137
Tab. 6-19:	Statistische Verfahrenskenngrößen der schwefelwasserstoffanzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen bei Verwendung eines Flachbettscanners.	138
Tab. 6-20:	Statistische Verfahrenskenngrößen bei chloranzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen unter Verwendung eines Flachbettscanners.	138
Tab. 6-21:	Ermittelte Innenradien der Kapillare.	146
Tab. 6-22:	Mittels Mikroskop ermittelte Kapillareninnendurchmesser.	147
Tab. 6-23:	Vergleich der ermittelten Radien der Dosierkapillare für Schwefelwasserstoff.	147
Tab. 6-24:	Viskosität von Luft bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 0 bis 74 °C.	151
Tab. 6-25:	Bestimmte Radien der Kapillare für die Chlorprüfgasherstellung.	151
Tab. 6-26:	Einstellungen zur kontinuierlichen Messung von Chlor in Luft.	157
Tab. 6-27:	Übersicht über die ermittelten Einstellzeiten der kontinuierlichen Bestimmung von Chlor in Luft.	158
Tab. 6-28:	Exponentielle Ausgleichsfunktion für die Temperaturabhängigkeit der Chlorausbeute beim Oxidationsröhrchen.	163
Tab. 6-29:	Statistische Verfahrenskenngrößen von tetrachlorethenanzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen.	165
Tab. 6-30:	Bedeutung der Variablen für die Prozedur Integration_I.	166
Tab. 6-31:	Parameter zur Integration bei Verwendung der Auswerteeinheit.	172
Tab. 6-32:	Parameter zur Integration bei Verwendung des Flachbettscanners.	173
Tab. 6-33:	Parameter zur Integration bei Verwendung des Flachbettscanners (Korrektur der Blaufarbwert-Kurve durch die Rotfarbwert-Kurve).	173

6.3 Chemikalien und Verbrauchsmaterial

Aktivkohle (0,5 - 1,5 mm)	Degussa
Ammoniak-Lösung, 25 %, z. A.	Fluka
Antimon(III)-oxid, p. A.	Merck
Blei(II)-acetat, p. A.	Riedel-de Haën
Cadmiumacetat-2-hydrat, p. A.	Merck
Chlor, z. Synth.	Merck
Dichlormethan, p. A.	Merck
3,3'-Dimethylnaphthidin	Aldrich
N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin-dihydrochlorid, 99 %	Aldrich
Edisonite®	Merz
EDTA-Maßlösung, 0,1 mol/l	Merck
Eisen(III)-chlorid, p. A.	Merck
Essigsäure, 100 %, p. A.	Merck
Ethanol, absolut, p. A.	Merck
Faltenfilter, Ø 125 mm (597½)	Schleicher & Schuell
Fluorescein-Natrium, p. A.	Fluka
Glaswolle (LAB)	Merck
Indikator-Puffertabletten	Merck
Iodlösung, 0,05 mol/l	Merck
Kapillarelektrophorese-Kapillaren	Hewlett Packard
Kaliumantimonat, 99,99 %	Aldrich
Kaliumbromat, p. A.	Merck
Kaliumcarbonat, p. A.	Merck
Kaliumdihydrogenphosphat, p. A.	Merck
Kaliumhydrogenphosphat-3-hydrat, p. A.	Merck
Kaliumhydroxid, Plätzchen, rein	Merck
Kaliumiodid, p. A.	Merck
Kaliumiodat, > 99,8 %	Riedel-de Haën
Kaliumpermanganat, p. A.	Merck
Kaliumperoxodisulfat, p. A.	Merck
Kaliumnatriumtartrat-4-hydrat, p. A.	Merck
Kieselgel mit Feuchtigkeitsindikator (Blaugel)	Merck
Kieselgel 40 (0,2 - 0,5 mm)	Merck
Kieselgel 60 H, für die DC	Merck
Kupfer(II)-sulfat-5-hydrat, p. A.	Merck
Mangan(II)-chlorid-2-hydrat, p. A.	Merck
Methylorange Natriumsalz	Merck
Mucosol®	Merz
Natriumchlorid, > 99,5 %, p. A.	Merck
Natriumcarbonat, wasserfrei, p. A.	Merck
Natriummolybdat-2-hydrat, p. A.	Merck
Natriumsulfat, wasserfrei, > 99 %, p. A.	Merck
Nickeldraht, 1 Ohm/m	Conrad Electronic
Nitroprussidnatrium-2-hydrat, > 99 %	Aldrich
o-Tolidin, > 97 %	Sigma
ortho-Phosphorsäure, 85 %, p. A.	Merck

Platin/Iridium-Draht, Ø 0,2 mm	Fisher Scientific
Polyvinylpyrrolidon MG: 40.000	Henkel
Salzsäure, rauchend, 37 %, reinst	Merck
Silbercyanid (LAB)	Merck
Silbernitrat, p. A.	Merck
Stärke, löslich, p. A.	Merck
Schwefelsäure, 95 - 97 %, p. A.	Merck
Schwefelwasserstoff, zur Synthese	Merck
1,1,2,2-Tetrachlorethan, p. A.	Merck
Tetrachlorethen, reinst	Merck
Titandioxid	Sachtleben
Trichlormethan, reinst	Riedel-de Haën
Trichlorethen, p. A.	Merck
Thiosulfat-Maßlösung, 0,1 mol/l	Merck
Wismut(III)-nitrat, basisch, p. A.	Merck
Zinkacetat-Dihydrat, p. A.	Merck

6.4 Geräte

AD-Wandler-Karte, 14 Bit	Conrad Electronic
Blauviolett-Filter (Transmissionsmaximum: 400 nm)	Spindler & Hoyer
Blaugrün-Filter (Transmissionsmaximum: 500 nm)	Spindler & Hoyer
Chlorsensor (Cl ₂ 2E 5)	Sensoric
Digitalmultimeter	Voltcraft
Feuchtesensor, Hygro-Thermogeber-compact	Best.-Nr. 1.1005.54.161, Adolf Thies
Flaschenventil für Chlorgasflasche	Merck
Flaschenventil für Schwefelwasserstoffgasflasche	Merck
Gaschromatograph, 3800	Dani
Gaschromatograph, 6890	Hewlett Packard
Gasuhren, nasse Bauart	Ritter
Grün-Filter (Transmissionsmaximum: 520 nm)	Spindler & Hoyer
Labornetzgerät, Digi 35	Voltcraft
Lötgerät; 30 W, HandlötKolben	Conrad Electronic
Massendurchflußregler, ThermalFlow-Flowmeter	Brooks Instrument
Membranpumpen	Wisa
Ölabscheider, F20-C4-F00	Wilkerson
Scanner, ScanExpress 12000 SP	Mustek
Schlauchpumpen	Ismatec
Schwebekörper-Durchflußmesser	Krohne
Schwefelwasserstoffsensoren (H ₂ S 3E)	Sensoric
Spektrometer, PM 6	Zeiss
Spektrophotometer, 100-60	Hitachi
Spektrometer, Spectraflash 600	Datacolor
Spritzenpumpe, Perfusor VII	B. Braun
Spritze 1 ml, gasdicht, Glas	Hamilton
Spritze 5 ml, gasdicht, Glas	Hamilton
Spritze 10 ml, Kunststoff	Amefa
Spritze 25 ml, Kunststoff	B. Braun
Spritze 50 ml, Kunststoff	B. Braun
TLC-Scanner, CS 920	Shimadzu
Überdruckmanometer (0 bis 50 mbar), FA - 4 	Pennwalt
Überdruckmanometer (0 bis 2000 mbar), Ü - 62 B	Pennwalt
Ultraschallbad, RK31	Bandelin Electronic
UV-HPLC-Detektor, 655A	Merck-Hitachi
Volumenmeter, Vol-u-meter [®] , 1056 a5a (1200 ccm)	Brooks Instrument

6.5 Statistische Daten und Verfahrenskenngrößen

<i>Statistische Daten</i>	
Anzahl der Messungen	17
Steigung der Funktion	0,99
Ordinatenabschnitt	0,1 % relative Feuchte
Reststandardabweichung	1,7 % relative Feuchte

Tab. 6-1: Vergleich von berechneten und bestimmten relativen Luftfeuchten.

<i>Statistische Daten</i>	
Anzahl der Messungen	7
Steigung der Funktion	0,97
Ordinatenabschnitt	0,31 g/m ³
Reststandardabweichung	0,45 g/m ³

Tab. 6-2: Vergleich von berechneten und gravimetrisch bestimmten absoluten Luftfeuchten.

<i>Statistische Daten</i>	
Anzahl der Messungen	6
Steigung der Funktion	1,02
Ordinatenabschnitt	1,4 · 10 ⁻⁵ ml/s
Reststandardabweichung	4,2 · 10 ⁻⁵ ml/s

Tab. 6-3: Überprüfung der Kapillardosierung eines Schwefelwasserstoff-Volumenstroms.

<i>Statistische Daten</i>	
Anzahl der Messungen	9
Steigung der Funktion	0,989
Ordinatenabschnitt	- 0,81 mg/m ³
Reststandardabweichung	0,70 mg/m ³

Tab. 6-4: Vergleich von berechneten und bestimmten Schwefelwasserstoffkonzentrationen (Iodometrisches Verfahren).

<i>Verfahrenskenngrößen</i>	
Anzahl der Messungen	22
Steigung der Funktion	0,98
Ordinatenabschnitt	- 0,36 mg/m ³
Reststandardabweichung	0,53 mg/m ³

Tab. 6-5: Vergleich von berechneten und bestimmten Schwefelwasserstoffkonzentrationen (Sensor).

<i>Verfahrenskenngrößen</i>	
Anzahl der Kalibrierproben	10
Anzahl der Kalibriermessungen	30
Ordinatenabschnitt	0,0094
Steigung	0,0193 l/μmol
Reststandardabweichung	0,0073
Verfahrensstandardabweichung	0,38 μmol/l
Verfahrensvariationskoeffizient	3,2 %
Nachweisgrenze	0,27 μmol/l
Erfassungsgrenze	0,54 μmol/l
Bestimmungsgrenze	0,85 μmol/l

Tab. 6-6: Verfahrenskenngrößen der Kaliumiodid-Methode für Chlor.*

<i>Statistische Daten</i>	
Anzahl der Messungen	17
Steigung der Funktion	1,05
Ordinatenabschnitt	- 0,059 mg/m ³
Reststandardabweichung	0,069 mg/m ³

Tab. 6-7: Vergleich von berechneten und bestimmten Chlorkonzentrationen.

* Nachweis-, Erfassung- und Bestimmungsgrenze wurde nach DIN 32645¹⁵⁰ (Kalibrierkurven-Verfahren) aus 10 weiteren Kalibrierproben bestimmt, die jeweils einmal gemessen wurden ($\alpha_{BG} = 5\%$, $\beta_{EG} = 5\%$, $k = 3$, Signifikanzniveau 5%). Da jede Analysenprobe bei der Kaliumiodid-Methode dreimal gemessen wurde, beträgt $m = 3$.

<i>Verfahrenskenngrößen</i>	
Anzahl der Kalibrierproben	10
Anzahl der Kalibriermessungen	30
Steigung	0,173 ml/mg
Achsenabschnitt	0,003
Verfahrensstandardabweichung	0,050
Verfahrensvariationskoeffizient	3,2 %

Tab. 6-8: Kalibrierfunktion zur Bestimmung von Tetrachlorethen mittels GC.

<i>Statistische Kenngrößen</i>	
Anzahl der Proben	15
Steigung	0,996
Achsenabschnitt	- 18
Reststandardabweichung	20 mg/m ³

Tab. 6-9: Vergleich von berechneten und bestimmten Tetrachlorethenkonzentrationen.

<i>Verfahrenskenngrößen</i>	<i>Kurzzeitröhrchen</i>	<i>Langzeitröhrchen</i>
Anzahl der Kalibrierproben	16	16
Kalibrierfunktion	$y = a + bx + cx^2$	$y = a + bx$
Ordinatenabschnitt, a	92	27
Koeffizient, b	245,7 m ³ /mg	413 m ³ /mg
Koeffizient, c	-0,88 m ⁶ /mg ²	
Reststandardabweichung	300	536
Verfahrensstandardabweichung	1,4 mg/m ³	1,30 mg/m ³
Verfahrensvariationskoeffizient	8,0 %	7,6 %
Nachweisgrenze	1,2 mg/m ³	1,29 mg/m ³
Erfassungsgrenze	2,4 mg/m ³	2,58 mg/m ³
Bestimmungsgrenze	4,9 mg/m ³	5,84 mg/m ³

Tab. 6-10: Statistische Verfahrenskenngrößen zu den schwefelwasserstoffanzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen.*

* Für die Bestimmung von Nachweis-, Erfassung- und Bestimmungsgrenze wurde für Dünnschicht-Reaktionsröhrchen stets $\alpha_{BG} = 5 \%$, $\beta_{EG} = 5 \%$, $k = 3$ und $m = 1$ gewählt. Das Signifikanzniveau betrug 5 %.

<i>Verfahrenskenngrößen</i>	<i>Methylorange-haltiges Röhrchen</i>	<i>o-Tolidin-haltiges Röhrchen</i>
Anzahl der Kalibrierproben	16	16
Kalibrierfunktion	$y = a + bx$	$y = a + bx$
Ordinatenabschnitt, a	1257	-327
Koeffizient, b	1050 m ³ /mg	1688 m ³ /mg
Reststandardabweichung	360	240
Verfahrensstandardabweichung	0,35 mg/m ³	0,14 mg/m ³
Verfahrensvariationskoeffizient	18,0 %	8,5 %
Nachweisgrenze	1,8 mg/m ³	0,7 mg/m ³
Erfassungsgrenze	3,5 mg/m ³	1,4 mg/m ³
Bestimmungsgrenze	18,5 mg/m ³	3,2 mg/m ³

Tab. 6-11: Statistische Verfahrenskenngrößen zu den chloranzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen.

<i>Verfahrenskenngrößen</i>	<i>Kurzzeitröhrchen</i>	<i>Langzeitröhrchen</i>
Anzahl der Kalibrierproben	16	16
Kalibrierfunktion	$y = a + bx + cx^2$	$y = a + bx$
Ordinatenabschnitt, a	- 5	399
Koeffizient, b	249,4 m ³ /mg	334 m ³ /mg
Koeffizient, c	-1,27 m ⁶ /mg ²	
Reststandardabweichung	129	236
Verfahrensstandardabweichung	0,52 mg/m ³	0,71 mg/m ³
Verfahrensvariationskoeffizient	2,9 %	4,0 %
Nachweisgrenze	0,8 mg/m ³	0,5 mg/m ³
Erfassungsgrenze	1,6 mg/m ³	0,9 mg/m ³
Bestimmungsgrenze	2,8 mg/m ³	1,5 mg/m ³

Tab. 6-12: Statistische Verfahrenskenngrößen zu den schwefelwasserstoffanzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen bei Verwendung der Probenahmehalterung.

<i>Verfahrenskenngrößen</i>	<i>Methylorange-haltiges Röhrchen</i>	<i>o-Tolidin-haltiges Röhrchen</i>
Anzahl der Kalibrierproben	16	16
Kalibrierfunktion	$y = a + bx$	$y = a + bx$
Ordinatenabschnitt, a	- 484	110
Koeffizient, b	1286 m ³ /mg	2238 m ³ /mg
Reststandardabweichung	264	262
Verfahrensstandardabweichung	0,21 mg/m ³	0,11 mg/m ³
Verfahrensvariationskoeffizient	10,8 %	7,0 %
Nachweisgrenze	0,6 mg/m ³	0,2 mg/m ³
Erfassungsgrenze	1,3 mg/m ³	0,3 mg/m ³
Bestimmungsgrenze	2,7 mg/m ³	0,6 mg/m ³

Tab. 6-13: Statistische Verfahrenskenngrößen von chloranzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen bei Verwendung der Probenahmealterung.

	<i>20 % rel. Luftfeuchte</i>	<i>80 % rel. Luftfeuchte</i>
Anzahl der Proben	12	12
Wiederfindungsfunktion	$y = a + bx$	$y = a + bx$
Ordinatenabschnitt, a	0,116 mg/m ³	- 0,224 mg/m ³
Steigung, b	0,905	0,993
Reststandardabweichung	1,33 mg/m ³	0,78 mg/m ³

Tab. 6-14: Statistische Daten zu den Wiederfindungsfunktionen der Schwefelwasserstoff-Kurzzeit-Röhrchen bei 20 bzw. 80 % Luftfeuchte.

	<i>20 % rel. Luftfeuchte</i>	<i>80 % rel. Luftfeuchte</i>
Anzahl der Proben	12	12
Wiederfindungsfunktion	$y = a + bx$	$y = a + bx$
Ordinatenabschnitt, a	0,190 mg/m ³	- 0,146 mg/m ³
Steigung, b	0,996	1,041
Reststandardabweichung	0,90 mg/m ³	1,05 mg/m ³

Tab. 6-15: Statistische Daten zu den Wiederfindungsfunktionen der Schwefelwasserstoff-Langzeit-Röhrchen bei 20 bzw. 80 % Luftfeuchte.

	<i>20 % rel. Luftfeuchte</i>	<i>80 % rel. Luftfeuchte</i>
Anzahl der Proben	12	12
Wiederfindungsfunktion	$y = a + bx$	$y = a + bx$
Ordinatenabschnitt, a	- 0,017 mg/m ³	+ 0,023 mg/m ³
Steigung, b	0,987	1,008
Reststandardabweichung	0,21 mg/m ³	0,25 mg/m ³

Tab. 6-16: Statistische Daten zu den Wiederfindungsfunktionen der Chlor-Methylorange-Röhrchen bei 20 und 80 % Luftfeuchte.

	<i>20 % rel. Luftfeuchte</i>	<i>80 % rel. Luftfeuchte</i>
Anzahl der Proben	12	12
Wiederfindungsfunktion	$y = a + bx$	$y = a + bx$
Ordinatenabschnitt, a	0,027 mg/m ³	- 0,096 mg/m ³
Steigung, b	1,13	0,89
Reststandardabweichung	0,11 mg/m ³	0,14 mg/m ³

Tab. 6-17: Statistische Daten zu den Wiederfindungsfunktionen der o-Tolidin-Röhrchen bei 20 und 80 % Luftfeuchte.

	<i>Kurzzeit-Röhrchen</i>	<i>Langzeit-Röhrchen</i>
Anzahl der Proben	12	12
Wiederfindungsfunktion	$y = a + bx$	$y = a + bx$
Ordinatenabschnitt, a	1,80 mg/m ³	14,4 mg/m ³
Steigung, b	0,85	1,14
Reststandardabweichung	2,79 mg/m ³	8,81 mg/m ³

Tab. 6-18: Statistische Daten zu den Wiederfindungsfunktion der schwefelwasserstoff-anzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen in Gegenwart von Schwefeldioxid.

<i>Verfahrenskenngrößen</i>	<i>Kurzzeit-Röhrchen</i>	<i>Kurzzeit-Röhrchen (mit Korrektur)</i>	<i>Langzeit- Röhrchen</i>
Anzahl der Kalibrierproben	16	16	16
Kalibrierfunktion	$y = a + bx + cx^2$	$y = a + bx$	$y = a + bx$
Ordinatenabschnitt, a	- 539	209	381
Koeffizient, b	1071 m ³ /mg	661 m ³ /mg	1021 m ³ /mg
Koeffizient, c	- 4,12 m ⁶ /mg ²		
Reststandardabweichung	732	441	767
Verfahrensstandardabweichung	0,79 mg/m ³	0,67 mg/m ³	0,75 mg/m ³
Verfahrensvariationskoeffizient	4,4 %	3,7 %	4,3 %
Nachweisgrenze	0,70 mg/m ³	0,46 mg/m ³	0,70 mg/m ³
Erfassungsgrenze	1,41 mg/m ³	0,91 mg/m ³	1,41 mg/m ³
Bestimmungsgrenze	2,42 mg/m ³	1,53 mg/m ³	2,68 mg/m ³

Tab. 6-19: Statistische Verfahrenskenngrößen der schwefelwasserstoffanzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen bei Verwendung eines Flachbettscanners.

<i>Verfahrenskenngrößen</i>	<i>Methylorange- Röhrchen</i>	<i>o-Tolidin-Röhrchen</i>	<i>o-Tolidin- Röhrchen (mit Korrektur)</i>
Anzahl der Kalibrierproben	16	16	16
Kalibrierfunktion	$y = a + bx$	$y = a + bx$	$y = a + bx$
Ordinatenabschnitt, a	313	- 1225	- 1051
Koeffizient, b	4883 m ³ /mg	5801 m ³ /mg	6208 m ³ /mg
Reststandardabweichung	1100	618	558
Verfahrensstandardabweichung	0,23 mg/m ³	0,11 mg/m ³	0,09 mg/m ³
Verfahrensvariationskoeffizient	11,9 %	6,3 %	5,3 %
Nachweisgrenze	0,63 mg/m ³	0,22 mg/m ³	0,09 mg/m ³
Erfassungsgrenze	1,25 mg/m ³	0,44 mg/m ³	0,19 mg/m ³
Bestimmungsgrenze	2,65 mg/m ³	0,91 mg/m ³	0,33 mg/m ³

Tab. 6-20: Statistische Verfahrenskenngrößen bei chloranzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen unter Verwendung eines Flachbettscanners.

6.6 Kalibrierung des Massendurchflußreglers

Da der verwendete Massendurchflußregler nicht herstellerseitig kalibriert war, wurde er zur Kalibrierung mit einem Volumenmeter verbunden (Abb. 6-1).

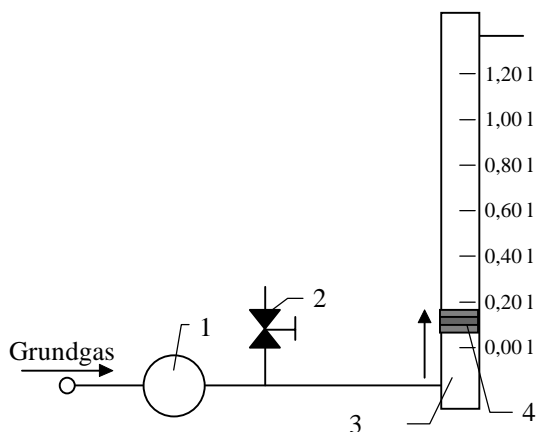


Abb. 6-1: Kalibrieranordnung für den Massendurchflußregler. – 1) Massendurchflußregler 2) Ventil zur Belüftung 3) Volumenmeter 4) frei beweglicher Stempel mit Quecksilberdichtung.

Zur Messung des Volumenstroms wurde das Ventil (2) geschlossen und die Zeit ermittelt, die der Stempel (4) benötigte, um von der 0,00-l-Marke bis zur 1,20-l-Marke zu gelangen. Unter Berücksichtigung des Stempeldrucks von 4 mbar, des Luftdruckes, der Temperatur und der Zeit, in der sich der Stempel über diese Strecke bewegte, wurde der Gasstrom berechnet:

$$\dot{V} = \frac{V' \cdot (p + p_{Stempel}) \cdot 293,15 \text{ K}}{1013 \text{ mbar} \cdot (273,15 \text{ K} + T^{(\text{°C})}) \cdot t_{Stempel}} \quad (23)$$

\dot{V}	Volumenstrom in l/min
V'	durchgesetztes Volumen Luft (1,2 l)
p	Luftdruck, mbar
$p_{Stempel}$	Stempeldruck (4 mbar)
$t_{Stempel}$	Zeit, in der das Volumen V' durchgesetzt wurde, min
$T^{(\text{°C})}$	Temperatur, °C

6.7 Ergänzende Angaben zur Befeuchtung des Prüfgases

Zur Befeuchtung des Grundgases wurde Wasser durch eine Spritzenpumpe in eine beheizte Edelstahlmulde dosiert. Diese Edelstahlanfertigung ist in der folgenden Abbildung gezeigt.

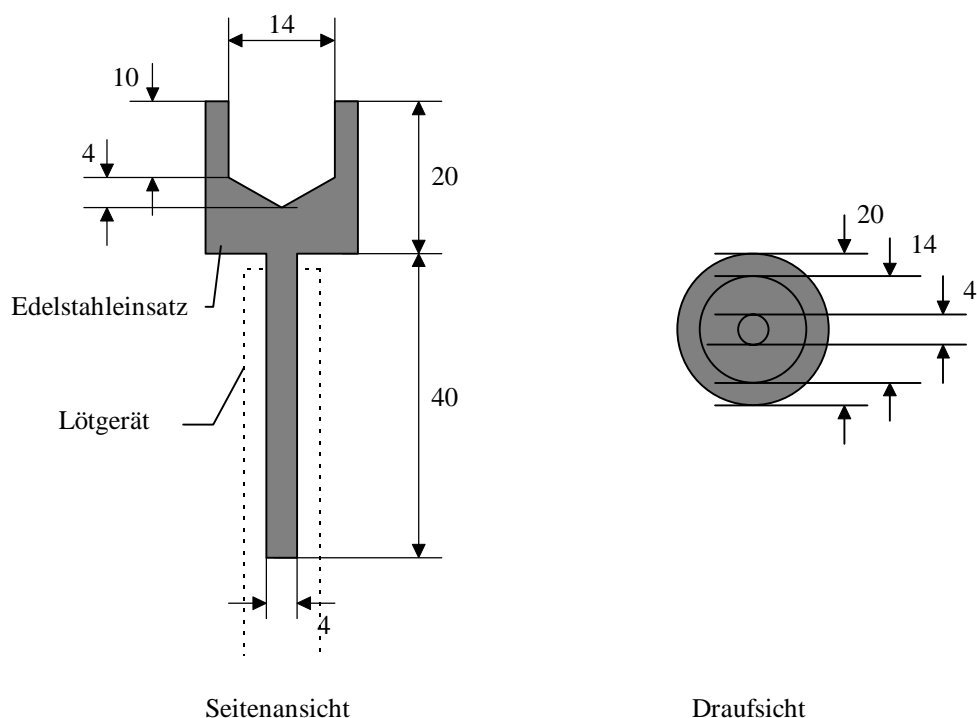


Abb. 6-2: Edelstahlauflsatz für LötKolben.

Für die Berechnung der relativen Feuchte im Prüfgas ist die Kenntnis der Wasserkonzentration $c'_{\text{Wasser, ges}}$ einer mit Feuchte gesättigten Luft erforderlich. Die Abhängigkeit von $c'_{\text{Wasser, ges}}$ in Luft läßt sich im Bereich von 0 bis 100 ° C durch Gleichung 24 beschreiben.³

$$c'_{\text{Wasser, ges}} = 3,84 \frac{10^{-6} \text{ g / m}^3}{(\text{°C})^4} (T^{(\text{°C})})^4 + 2,93 \frac{10^{-5} \text{ g / m}^3}{(\text{°C})^3} (T^{(\text{°C})})^3 + 0,014 \frac{\text{g / m}^3}{(\text{°C})^2} (T^{(\text{°C})})^2 + 0,29 \frac{\text{g / m}^3}{\text{°C}} T^{(\text{°C})} + 4,98 \text{ g / m}^3 \quad (24)$$

6.8 Ergänzende Angaben zum Feuchtesensor

Für kontinuierliche Messungen der Feuchte im Prüfgas wurde ein Hygro-Thermogeber eingesetzt. Dieser Feuchtesensor wurde in eine gasdichte Glasapparatur eingebaut, durch welche das Prüfgas geleitet wurde (Abb. 6-3).

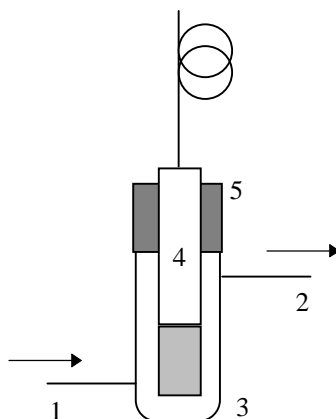


Abb. 6-3: Versuchsaufbau mit Feuchtesensor. – 1) Eingang 2) Ausgang (z. B. zur Pumpe) 3) Glasanfertigung 4) Feuchtesensor 5) Siliconstopfen.

Vom Hersteller wird der Meßbereich für relative Feuchte von 0 bis 100 % rel. Feuchte angegeben.¹⁴⁹ Die Abweichung beträgt ± 2 % r. F. (bei 5 bis 95 % r. F.; 23 °C; 1 m/s Strömungsgeschwindigkeit der Luft). Die Einstellzeit t_{90} beträgt 10 s. Für die Temperatur werden folgende Parameter angegeben: Meßelement Pt 100 1/3; Meßbereich: -30 bis + 70 °C; Einstellzeit t_{90} : 20 s

Die Spannungsversorgung für den Sensor wurde von R. Radon (BUGH Wuppertal, Analytische Chemie) zur Verfügung gestellt. An den Ausgang des Sensors wurde eine 14-Bit-AD-Wandler angeschlossen, mit dem der zeitliche Verlauf der Spannung aufgezeichnet wurde (Kap. 6.9).

6.9 Aufzeichnung von Spannungs-Zeit-Kurven mittels AD-Wandler

Zur Aufzeichnung der Sensorsignale wurde eine 14-Bit-AD-Wandler-Karte verwendet. Ein in Visual Basic 4.0 erstelltes Programm ermöglichte dann die Aufzeichnung der Werte auf einem mit Windows 3.11 ausgestatteten PC. Die zur Ansteuerung der Karte notwendige DLL wurde von Conrad Electronic bezogen.

Je nach Eingangsspannung konnte die Karte mittels Umstecken der Jumper auf einen optimalen Arbeitsbereich eingestellt werden (bis 2,5 V, 5 V, 8,5 V unipolar oder bipolar). Unter Verwendung des -5-V-Spannungsausganges der Karte läßt sich ein Meßbereich von -3,5 V bis 13,5 V erreichen.

Da es sich um eine 14-Bit-AD-Wandler handelt, berechnet sich eine durch die Karte bestimmte Spannung nach folgender Formel:

$$U = \frac{Z \cdot U_{\text{Meßbereich}}}{2^{14}} \quad (25)$$

U	Spannung, V
$U_{\text{Meßbereich}}$	eingestellter Meßbereich der Karte (Differenz aus unterer und oberer Meßbereichsgrenze), V
Z	Vom AD-Wandler ausgegebener Wert bei der Spannung U

6.10 Ergänzende Angaben zur Bereitstellung von Schwefelwasserstoffprüfgas

Bestimmung des Kapillarenradius der Dosierkapillare

Zur Bestimmung von Kapillarenradien werden in der Literatur verschiedene Methoden beschrieben:

1. Messung des Durchmessers durch optische Methoden (z. B. mittels Lochlehre oder Meßmikroskop).¹⁶⁶
2. Durch Auswiegen von mit Quecksilber gefüllten Kapillaren.¹⁶⁶
3. Bei engen Kapillaren kann der Radius aus der Steighöhe einer Flüssigkeit von bekannter Oberflächenspannung ermittelt werden.
4. Messung des Durchmessers mit Röntgenstrahlung.¹⁶⁷

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine neues Verfahren vorgestellt, das eine genaue Bestimmung der Radien mit im Labor gängigen Geräten ermöglicht. Hierzu wurde ein 5,00 cm langes Stück Kapillare abgeschnitten und an das untere Ende einer Bürette befestigt (Abb. 6-4).

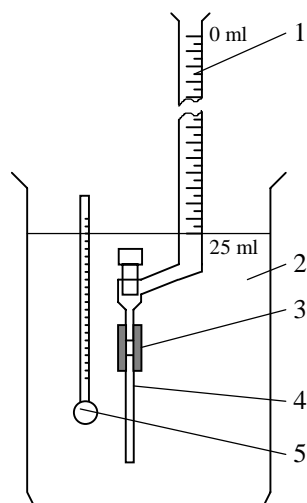


Abb. 6-4: Versuchsaufbau zur Bestimmung des Innenradius. – 1) Bürette (25 ml) 2) Becherglas mit Wasser ($t = 20,0 \text{ } ^\circ\text{C}$) 3) Schlauchverbindung 4) Kapillare (Länge 5 cm) 5) Thermometer.

Zu Beginn der Messung war die Bürette mit Wasser bis zur 0-ml-Marke aufgefüllt. Danach wurde über mehrere Stunden hinweg mehrmals die Bürette abgelesen und dabei die seit Beginn der Messung vergangene Zeit notiert.

Da das Volumen in der Bürette zur Höhe der Flüssigkeit proportional ist, läßt sich das Zeitverhalten der Flüssigkeitssäule in der Bürette mit Hilfe folgender Gleichung beschreiben:

$$\frac{dV}{dt} = -k \cdot V \quad (26)$$

V = 25 ml - (an der Bürette abgelesenes Volumen in ml)

t Zeit, s

k Konstante (beschreibt die relative Änderung von V in der Zeit dt)

Daraus läßt sich erhalten:

$$\int_{V_{t=0}}^{V_t} \frac{1}{V} dV = -k \int_0^t dt \quad (27)$$

$$\ln(V_t) - \ln(V_{t=0}) = -k \cdot t \quad (28)$$

$$\ln\left(\frac{V_{t=0}}{V_t}\right) = k \cdot t \quad (29)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung 11 und

$$\Delta p = \rho_{\text{Wasser}} \cdot g \cdot h \quad (30)$$

ρ_{Wasser} Dichte von Wasser, g/cm³

g Erdbeschleunigung, 0,980665 cm²/g mbar

h Höhe der Wassersäule, cm

sowie

$$h = V \cdot s \quad (31)$$

s Strecke pro Volumen, cm/ml

ergibt sich :

$$\frac{\dot{V}_{fl}}{V} = \frac{\pi \cdot r^4 \rho_{Wasser} \cdot g \cdot s \cdot 10^3}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad (32)$$

\dot{V}_{fl} aus der Kapillare austretender Volumenstrom an Wasser, ml/s
 η dynamische Viskosität von Wasser, dPa · s

Unter Berücksichtigung von:

$$k = \frac{\dot{V}_{fl}}{V} \quad (33)$$

läßt sich folgende Formel aufstellen:

$$k = \frac{g \cdot \rho_{Wasser} \cdot \pi \cdot r^4 \cdot 10^3 \cdot s}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad (34)$$

Daraus ergibt sich für r :

$$r = \sqrt[4]{\frac{8 \cdot k \cdot \eta \cdot l}{g \cdot \rho_{Wasser} \cdot \pi \cdot s \cdot 10^3}} \quad (35)$$

Bei der Durchführung wurde darauf geachtet, daß die Temperatur immer $(20,0 \pm 0,2)$ °C betrug. Durch Rühren wurde eine gleichmäßige Temperatur im Becherglas gewährleistet.

Wird $\ln(V_{t=0}/V_t)$ gegen t aufgetragen, entspricht die Steigung der Regressionsgerade der Konstanten k (vergl. auch Gl. 29). Die ermittelten Werte für $\ln(V_{t=0}/V_t)$ und t sind in Abbildung 6-5 graphisch dargestellt.

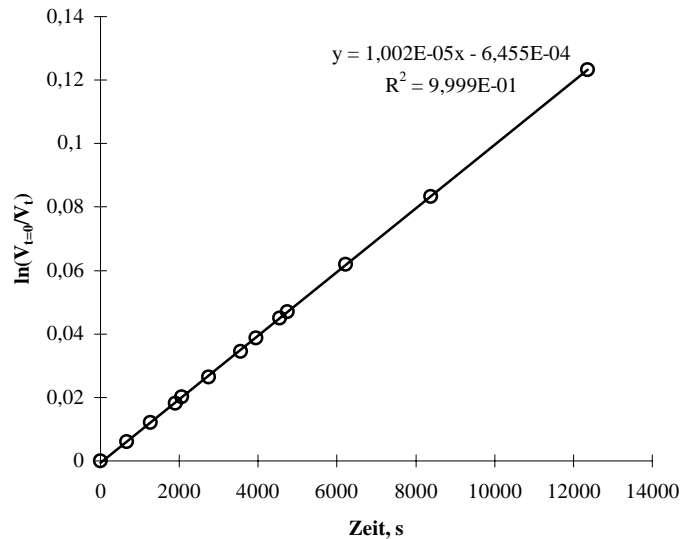


Abb. 6-5: $\ln(V_{t=0}/V_t)$ gegen die Zeit t .

Aus der Steigung ergibt sich für k ein Wert von $1,00242 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Die Dichte von Wasser beträgt bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ $0,99823 \text{ g/ml}$,¹⁶⁸ die Viskosität $0,01002 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ ¹⁶⁸ und der Faktor s $2,0333 \text{ cm/ml}$.

Für den Radius der Kapillare ergibt sich damit ein Wert von $5,035 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$. Die Messung wurde noch viermal wiederholt und die Ergebnisse der 5 Meßreihen in folgender Tabelle zusammengestellt.

<i>Meßreihe</i>	<i>Radius, 10^{-3} cm</i>
1	5,035
2	5,027
3	5,010
4	5,021
5	5,009

Tab. 6-21: Ermittelte Innenradien der Kapillare.

Aus den Werten ergibt sich ein Mittelwert von $5,020 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ und eine Standardabweichung von $0,011 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$. Der Fehler beträgt $0,014 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$. * Als Radius kann somit ein Wert von $(5,020 \pm 0,014) \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ angegeben werden.

Um die Ergebnisse nochmals zu überprüfen, wurde durch ein zweites, optisches Verfahren der Kapillarendurchmesser bestimmt. Mittels Meßmikroskop mit x-y-Tisch konnte der Durchmes-

* Der Vertrauensbereich des Mittelwertes wurde aus der Standardabweichung, dem t -Faktor ($P = 95 \%$, $f = 4$) und der Anzahl der Messungen ermittelt.

ser der Kapillare vermessen werden.* Abbildung 6-6 zeigt eine Photographie des Kapillarenquerschnitts.

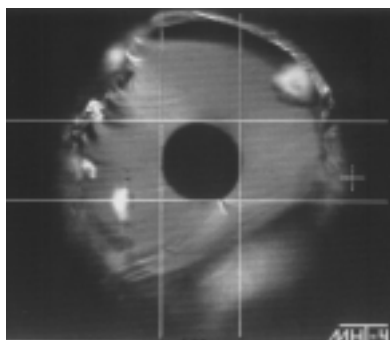


Abb. 6-6: Fotografie der geschnittenen Kapillare.

In folgender Tabelle sind die für vier Kapillarenstücke ermittelten Werte aufgeführt.

	$\varnothing_{\text{innen}}, \text{ mm}$	$\varnothing_{\text{innen}}, \text{ mm}$	$\varnothing_{\text{innen}}, \text{ mm}$	$\varnothing_{\text{innen}}, \text{ mm}$	$\varnothing_{\text{innen}}, \text{ mm}$
<i>Kapillarenstück 1</i>	0,1003	0,1013	0,1008	0,1002	0,0998
<i>Kapillarenstück 2</i>	0,0996	0,1002	0,0993	0,1007	0,0998
<i>Kapillarenstück 3</i>	0,0997	0,1006	0,1003	0,1007	0,1003
<i>Kapillarenstück 4</i>	0,0999	0,1011	0,1003	0,1002	0,1001

Tab. 6-22: Mittels Mikroskop ermittelte Kapillareninnendurchmesser.

Daraus ergibt sich ein Mittelwert von 0,10026 mm. Die Standardabweichung beträgt 0,00050 mm. Als Radius kann somit ein Wert von $(5,013 \pm 0,024) \cdot 10^{-3}$ cm angegeben werden.†

Beide Methoden zeigen im Rahmen der Fehler eine gute Übereinstimmung (Tab. 6-23). Für die Prüfgas-Herstellung wurde als Radius ein Wert von $(0,005020 \pm 0,000014)$ cm verwendet.

<i>Verfahren</i>	<i>Radius, 10^{-3} cm</i>
Unter Nutzung des hydrostatischen Drucks von Wasser	$5,020 \pm 0,014$
Optische Messung	$5,013 \pm 0,024$

Tab. 6-23: Vergleich der ermittelten Radien der Dosierkapillare für Schwefelwasserstoff.

Zusätzliche, für die Prüfgasherstellung verwendete Literaturwerte

Die Dichte von H_2S beträgt $1,539 \text{ g/l}^{169}$ (1013 mbar, 0 °C). Für die Viskosität des Schwefelwasserstoffs wurden Werte bei verschiedenen Temperaturen gefunden: $116,6 \mu\text{P}^{168}$

* Für die Durchführung der Messungen möchte ich mich bei C. Feiertag (Dortmund) herzlich bedanken.

† Der Vertrauensbereich des Mittelwertes wurde aus der Standardabweichung, dem *t*-Faktor ($P = 95 \%$, $f = 19$) und der Anzahl der Messungen ermittelt.

(273,15 K), 124,1 μP^{168} (290,15 K) und 158,7 μP^{168} (373,15 K). Mit Hilfe dieser Wertepaare wurde eine Regressionsgerade ermittelt, die es erlaubt, für jede Temperatur zwischen 0 °C (273,15 K) und 100 °C (373,15 K) Viskositäten zu berechnen:

$$\eta (T^{(K)}) = 0,4197 \mu\text{P/K} \cdot T^{(K)} + 2,129 \mu\text{P}.$$

6.11 Ergänzende Angaben zum Schwefelwasserstoffsensoren

Für Messungen der Schwefelwasserstoffkonzentration im Prüfgas wurde ein amperometrischer Drei-Elektroden-Sensor direkt im Prüfgasstrom angebracht. Vom Hersteller wird ein Meßbereich von 0 bis 100 ppmv angegeben.¹⁷⁰ Die Langzeit-Drift liegt unter 10 % in sechs Monaten. Die Einstellzeit t_{90} beträgt 20 s.

Die elektrische Verstärkung für den Drei-Elektroden-Sensor wurde von V. Fahrney zur Verfügung gestellt. Die Datenerfassung erfolgte über einen 14-Bit-AD-Wandler (Kapitel 6.9).

Der Schwefelwasserstoffsensoren wurde für einige Versuche in eine Halterung (Abb. 6-7) eingebaut, die eine aktive Probenahme mittels Pumpe ermöglichte. Der Einbau eines PTFE-Schlauches (8) entsprechend folgender Abbildung stellte sich als notwendig heraus, da hierdurch ein rascher Austausch der Luft vor dem Sensor erfolgt.

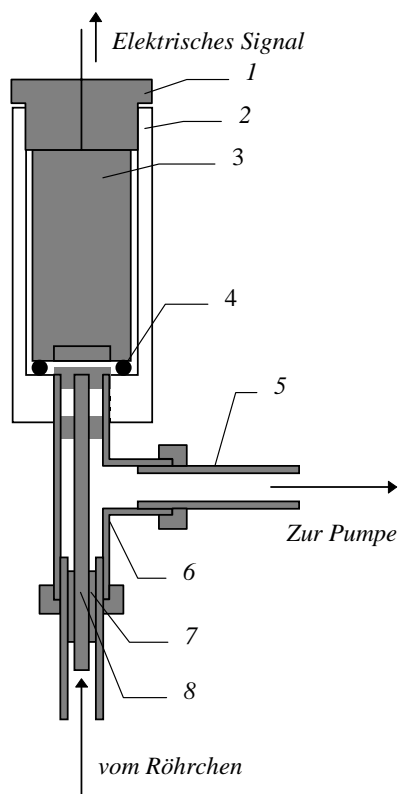


Abb. 6-7: Halterung für den Sensor. – 1) Schraubdeckel
2) PVC-Zylinder 3) Sensor 4) O-Ring aus Gummi
5) PTFE-Schlauch 6) T-Stück aus Kunststoff
7) Dichtung 8) dünner PTFE-Schlauch (Innendurchmesser 2 mm).

Dennoch zeigte sich eine Abhängigkeit von der Probenahmerate. Da in den beschriebenen Versuchen jedoch relative Angaben erforderlich waren und bei einer konstanten Probenahmerate gearbeitet wurde, spielen diese Störungen eine untergeordnete Rolle. Sie zeigen sich in einer gegenüber dem Prüfgas geringeren detektierten Schwefelwasserstoffkonzentration. Für die Überprüfung der Schwefelwasserstoffdosierung wurde daher ohne Halterung gearbeitet und der Sensor direkt im Prüfgasstrom belassen.

6.12 Ergänzende Angaben zur Bereitstellung von Chlorprüfgas

Bestimmung des Kapillarenradius der Dosierkapillare

Aufgrund des geringen Radius der Dosierkapillare eignen sich die im vorigen Abschnitt beschriebenen Methoden für die Chlorprüfgasherstellung nicht. Bei dem in diesem Kapitel verwendeten Verfahren wird der Volumenstrom an Luft gemessen, der bei einer definierten Druckdifferenz durch die zu bestimmende Kapillare strömt. Ein ähnliches Verfahren, unter Nutzung von Druck und Zeitmessung, ist bereits in der Literatur beschrieben.¹⁷¹

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der in Abbildung 6-8 gezeigte Versuchsaufbau verwendet. Hierbei wird über den Druckminderer (1) ein Überdruck von etwa 1,9 bar an getrockneter und gereinigter Druckluft am Kapillareneingang eingestellt. Der aus der Kapillare (4) austretende Volumenstrom wird mittels Volumenmeter (5) erfaßt. Unter Berücksichtigung der Temperatur und des am Überdruckmanometer (2) (Meßbereich: 0 - 2 bar) abgelesenen Druckes kann dann auf den Radius geschlossen werden. Als Grundlagen zur Berechnung des Radius wurden die in Kapitel 3.4.3 aufgeführten Formeln verwendet.

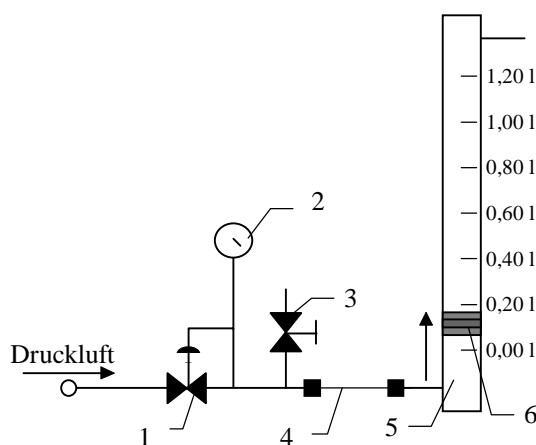


Abb. 6-8: Anordnung zur Messung des Kapillarenradius für die Chlorprüfgasherstellung. – 1) Druckminderer 2) Überdruckmanometer (Meßbereich: 0 - 2 bar) 3) Nadelventil zum Ablassen von Luft 4) zu bestimmende Kapillare 5) Volumenmeter 6) frei beweglicher Stempel mit Quecksilberdichtung.

Die Viskosität der Luft wurde der Literatur¹⁶⁸ für verschiedene Temperaturen entnommen (Tab. 6-24). Mit Hilfe der Wertepaare konnte eine Regressionsgerade ermittelt werden:

$$\eta (T^{(\circ\text{C})}) = 0,4990 \mu\text{P}/\circ\text{C} T^{(\circ\text{C})} + 171,40 \mu\text{P}$$

Die aus den Messungen ermittelten Radien sind in Tabelle 6-25 zusammengestellt. Als Mittelwert ergibt sich für den Innenradius der 30,0 cm langen Dosierkapillare ein Wert von $(2,487 \pm 0,023) \cdot 10^{-3} \text{ cm}$.*

<i>Temperatur, °C</i>	<i>Viskosität, μP</i>
0	170,8
18	182,7
40	190,4
54	195,8
74	210,2

Tab. 6-24: Viskosität von Luft bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 0 bis 74 °C.

<i>Messung</i>	<i>Radius, cm</i>
1	0,0024964
2	0,0025102
3	0,0024640
4	0,0024899
5	0,0024746

Tab. 6-25: Bestimmte Radien der Kapillare für die Chlorprüfgasherstellung.

Zusätzliche, für die Kapillardosierung verwendete Literaturwerte

Die physikalischen Konstanten zur Berechnung wurden der Literatur entnommen: Die Dichte von Cl₂ beträgt bei 1013 mbar und 0 °C 3,214 g/l¹⁶⁸. Für die Viskosität von Chlor wurden Werte bei verschiedenen Temperaturen gefunden: 129,7 μP¹⁶⁸ (12,7 °C), 132,7 μP¹⁶⁸ (20 °C), 146,9 μP¹⁶⁸ (50 °C) und 167,9 μP¹⁶⁸ (100 °C). Aus diesen Wertepaaren wurde eine Regressionsgerade ermittelt:

$$\eta (T^{(\circ\text{C})}) = 0,4394 \mu\text{P}/\circ\text{C} T^{(\circ\text{C})} + 124,23 \mu\text{P}$$

Die Regressionsgerade erlaubt es, für jede Temperatur zwischen 12,7 °C und 100 °C Viskositäten zu berechnen.

* Der Vertrauensbereich des Mittelwertes wurde aus der Standardabweichung, dem *t*-Faktor ($P = 95 \%$, $f = 19$) und der Anzahl der Messungen ermittelt.

6.13 Ergänzende Angaben zum Chlorsensor

Für Messungen von Chlor im Prüfgas wurde ein amperometrischer Zwei-Elektroden-Sensor verwendet. Für die Messungen am Prüfgas wurde er direkt im Prüfgasstrom angebracht.

Vom Hersteller wird der Meßbereich von 0 bis 5 ppmv angegeben.¹⁷² Die Langzeit-Drift liegt unter 10 % in 6 Monaten. Die Einstellzeit t_{90} beträgt 30 s.

Die elektrische Verstärkung für den Zwei-Elektroden-Sensor wurde von V. Fahrney zur Verfügung gestellt. Die Datenerfassung erfolgte über einen 14-Bit-AD-Wandler (Kap. 6.9).

Der Chlorsensor wurde für einige Versuche in eine Halterung aus Glas (Abb. 6-9) eingebaut, die eine aktive Probenahme mittels Pumpe ermöglichte.

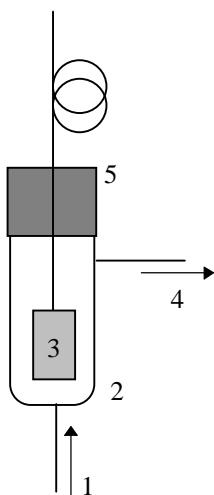


Abb. 6-9: Halterung für den Chlorsensor. – 1) Eingang 2) Glasanfertigung 3) Chlorsensor 4) Ausgang (z. B. zur Pumpe) 5) Siliconstopfen.

6.14 Ergänzende Angaben zur Kaliumiodid-Methode

Beim Kaliumiodid-Verfahren wurde das Prüfgas durch einen Gasprobeninjektor nach Hartkamp und Bachhausen¹⁷³ gesaugt (Abb. 6-10).

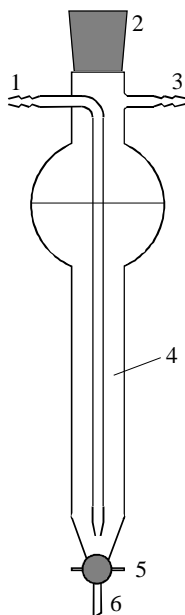


Abb. 6-10: Gasprobeninjektor nach Hartkamp und Bachhausen. –
 1) Gaseinlaß 2) Einfüllstutzen für Absorptionslösung
 3) Gasauslaß (zur Pumpe) 4) Absorptionslösung 5) Hahn zum
 Ablassen der Absorptionslösung 6) Auslaßrohr für
 Absorptionslösung.

In Abbildung 6-11 ist das Absorptionsspektrum einer Kaliumiodid-Puffer-Lösung mit einer I_2 -Konzentration von $20 \mu\text{mol/l}$ gezeigt. Bei der Aufnahme wurde eine 1-cm-Küvette verwendet (Photometer: Spektrophotometer Model 100-60, Hitachi). Das als Triiodid vorliegende Iod zeigt ein Absorptionsmaximum bei 350 nm.

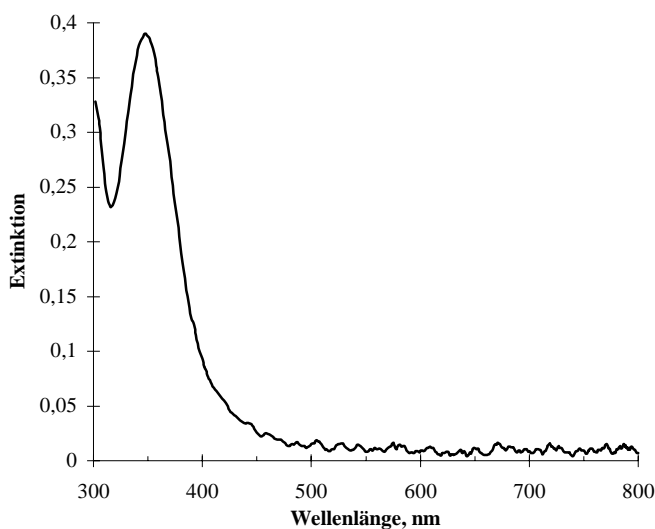


Abb. 6-11: Absorptionsspektrum einer Kaliumiodid-Puffer-Lösung mit einer I_2 -Konzentration von $20 \mu\text{mol/l}$.

6.15 Ergänzende Angaben zur Messung des Zeitverhaltens der Tetrachlorethenkonzentration im Prüfgas

Die folgende Liste faßt die am GC eingestellten Parameter für die Bestimmung des Zeitverhaltens des Tetrachlorethenprüfgases zusammen. Bei der Messung wurde der GC auf möglichst rasche Trennung, also geringe Retentionszeiten optimiert.

- Typ:** Dani 3800 Gas Chromatograph mit FID 681
- Injektor:** Septumspülung: 3 ml/min, Split: 8 ml/min, Temperatur: 150 °C
- Ofen:** Vordruck: 2,5 bar, Trägergas: Stickstoff, Temperatur: 125 °C
- Säule:** 30 m Kap. DB-1 (SE-30)-unpolar $\varnothing_a = 0,4$ mm, $\varnothing_i = 0,25$ mm, Filmdicke 0,25 μm
- Detektor:** FID 681, Temperatur: 250 °C
- Integration:** AD-Wandler (Knauer GmbH) und Chromatography Software Management System, ECW 2000 Integration Package, Version 1.2 Knauer GmbH

Abbildung 6-12 zeigt ein typisches Chromatogramm für die Untersuchung des Zeitverhaltens der Tetrachlorethenkonzentration im Prüfgas.

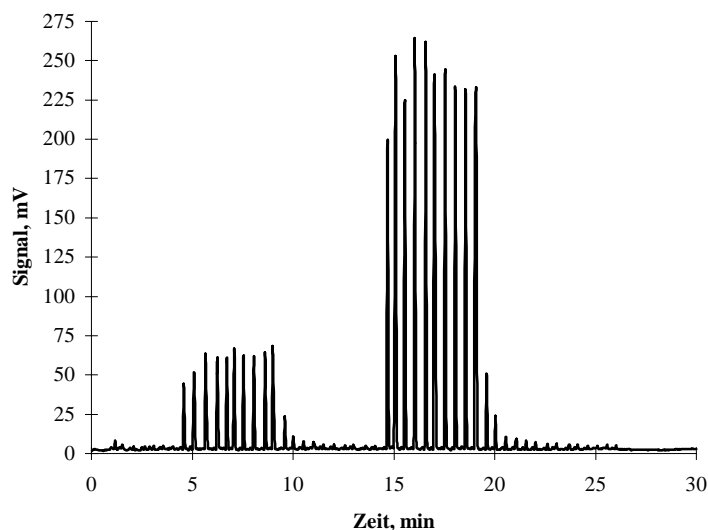


Abb. 6-12: Chromatogramm zum Zeitverhalten von Tetrachlorethen im Prüfgas. – Im Zeitraum von 3 bis 8 min lagen ca. 0,4 bar Überdruck (geringe Konzentration) und im Zeitraum von 13 bis 18 min 1,6 bar (hohe Konzentration) an.

6.16 Ergänzende Angaben zur Bestimmung der Tetrachlorethenkonzentration im Prüfgas

In der folgenden Auflistung sind die Parameter für die gaschromatographische Bestimmung zusammengefaßt.

Typ:	HP 6890 GC mit FID
Injektion:	3 µl
Injektor:	Gasfluß 17,6 ml/min (Helium), Druck: 0,99 bar, Splitverhältnis 20 : 1, Temperatur: 250 °C
Ofen:	Temperatur: 150 °C
Säule:	HP 19091L-133 HP-50+ 50 % Phenyl Methyl Siloxane, Länge 30 m
Detektor:	FID, Temperatur: 250 °C, Wasserstofffluß: 40,0 ml/min, Luftfluß: 450,0 ml/min, Makeup Gas (Stickstoff): 45,0 ml/min, Aufzeichnung des Signals mit 20 Hz.

Als interner Standard wurden 2 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan mit Hexan auf 500 ml aufgefüllt. Die Retentionszeit von Tetrachlorethen betrug bei den beschriebenen Einstellungen 2,67 min, die von 1,1,2,2-Tetrachlorethan 3,31 min.

6.17 Messanordnung zur kontinuierlichen Bestimmung von Chlor

Eine schematische Zeichnung der Messanordnung findet sich in Abbildung 6-13. Bei der kontinuierlichen Messung wurde als Sammelphase gepufferte Kaliumiodid-Lösung* verwendet. Bei dieser Anordnung wurde die Probenluft in einem T-Stück aus Glas (3) mit der Reagenzlösung vermischt. Durch den intensiven Kontakt von Luft und Reagenzlösung erfolgte in einer Sammelwendel aus Glas (4) die Aufnahme des Chlors in die wäßrige Phase und die Reaktion zu I_3^- . Nach der Absorption des Chlors wird die Lösung im Gas-Flüssig-Separator (5) von der gasförmigen Phase getrennt und mittels Schlauchpumpe (11) durch einen UV-Detektor (12) gefördert. Die Aufzeichnung der Meßwerte erfolgte mit einem AD-Wandler (Kap. 6.9).

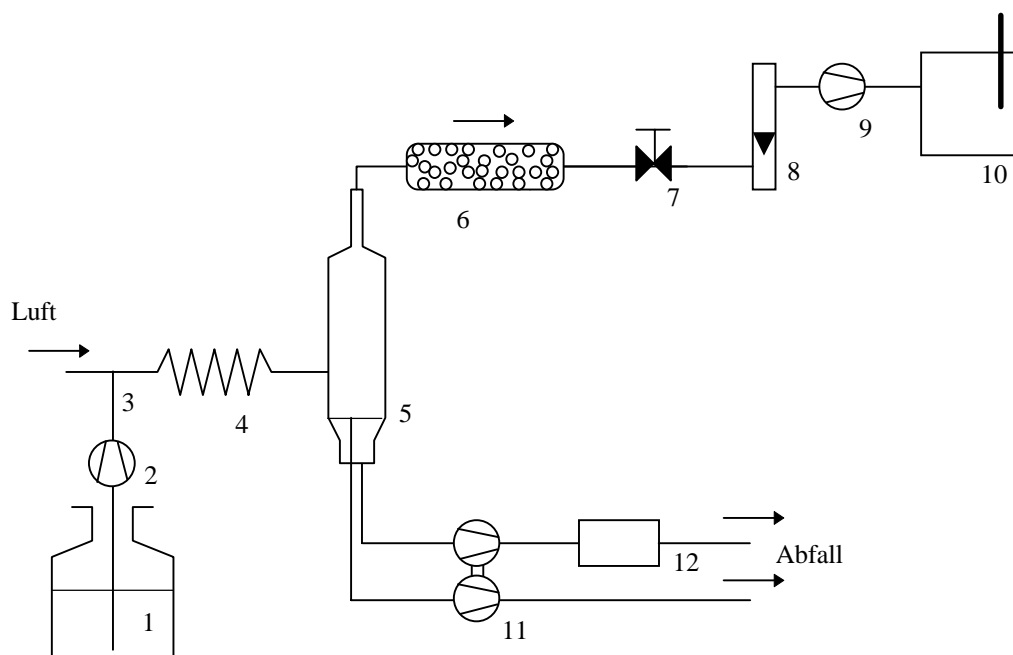


Abb. 6-13: Versuchsaufbau zur kontinuierlichen Chlormessung. – 1) Vorratsgefäß mit gepufferter Kaliumiodid-Lösung 2) Schlauchpumpe 3) T-Stück aus Glas 4) Sammelwendel aus Glas 5) Gas-Flüssig-Separator (stark vergrößert dargestellt) 6) Sorptionsrohr mit Blaugel 7) Nadelventil 8) Schwebekörper-Durchflußmesser 9) Membranpumpe 10) Gasuhr mit Thermometer 11) Schlauchpumpe 12) UV-Detektor.

Die durch die Membranpumpe (9) abgesaugte Luft wird zuerst über Blaugel geleitet, um das Auftreten von Kondensat im Nadelventil (7), im Schwebekörper-Durchflußmesser (8) und in der Pumpe (9) zu unterbinden. Über den Gas-Flüssig-Separator wurde überschüssige Lösung mittels Schlauchpumpe (11) entfernt.

* Herstellung siehe Seite 52.

Die Einstellungen und verwendeten Flüsse des Systems sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Bei der Probenahmerate müssen zudem die Flüsse der Schlauchpumpen berücksichtigt werden, da beim Abpumpen von überschüssiger Lösung über die Pumpe (11) zum Teil auch Luft aus dem Gas-Flüssig-Separator entfernt wird.

<i>Parameter</i>	<i>eingestellter Wert</i>
Probenahmerate	0,015 - 0,06 l/min
Fluß der Reagenzlösung	0,84 ml/min
Fluß durch den UV-Detektor	0,48 ml/min
Fluß zum Abpumpen überschüssiger Lösung	3,9 ml/min
Detektionswellenlänge	350 nm

Tab. 6-26: Einstellungen zur kontinuierlichen Messung von Chlor in Luft.

Da bei der Untersuchung der Oxidationsmischungen auch die Erfassung des Zeitverhaltens der Anordnung wichtig ist, wurde die Einstellzeit der Anordnung bestimmt. Hierfür wurde mittels einer zusätzlichen Spritzenpumpe über eine 250- μ m-Kapillare eine $2,50 \cdot 10^{-3}$ molare Iod-Lösung im T-Stück (3) freigesetzt* und das Zeitverhalten der Apparatur aufgezeichnet (Abb. 6-14). Als Probenahmerate wurde dabei am Schwebekörper-Durchflußmesser eine Flußrate von 0,015 l/min eingestellt. Als „Probenluft“ wurde trockene, gereinigte Druckluft verwendet.

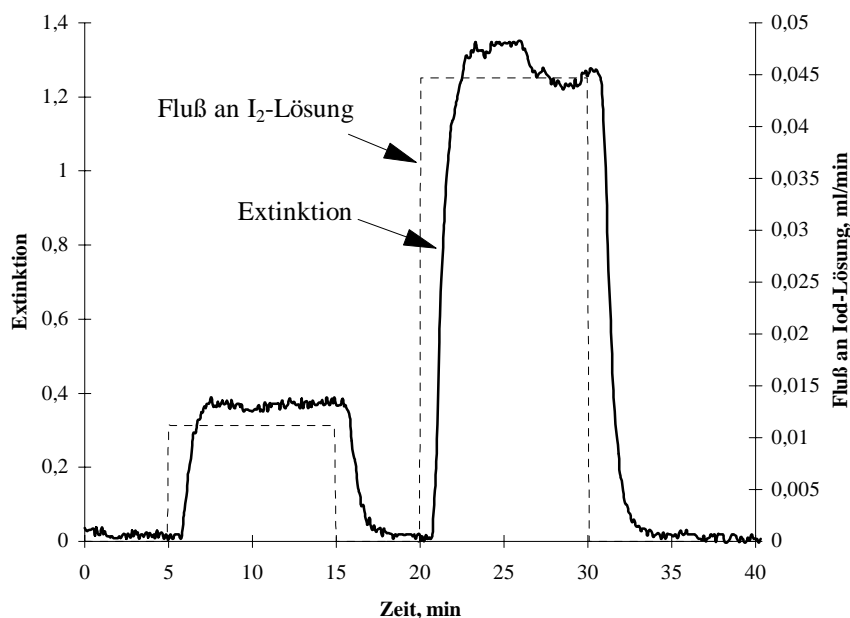


Abb. 6-14: Zeitverhalten der kontinuierlichen Anordnung zur Bestimmung von Chlor in Luft.

* Auf die Verwendung von Prüfgas zur Bestimmung der Einstellzeit konnte in diesem Fall verzichtet werden, da das Totvolumen in dem T-Stück (3) und in der Wendel (4) nur wenige ml betrug und daher keine Vergrößerung der Einstellzeit erwarten ließ.

Die bestimmten Einstellzeiten sind in Tabelle 6-27 zusammengefaßt. Hierbei wurde analog zu der in Kapitel 4.1.2.1 beschriebenen Weise vorgegangen.

<i>Geringe Extinktion (ca. 0,4)</i>		<i>hohe Extinktion (ca. 1,3)</i>	
<i>t_{90,s}, min</i>	<i>t_{90,f}, min</i>	<i>t_{90,s}, min</i>	<i>t_{90,f}, min</i>
1,9	2,0	2,0	2,1
2,6	1,8	1,8	2,2
2,0	1,5	2,0	2,2
2,0	2,2	2,0	2,0
1,8	2,0	2,2	2,2
<i>Mittelwert, min</i>	<i>Mittelwert, min</i>	<i>Mittelwert, min</i>	<i>Mittelwert, min</i>
2,1	1,9	2,0	2,1

Tab. 6-27: Übersicht über die ermittelten Einstellzeiten der kontinuierlichen Bestimmung von Chlor in Luft.

6.18 Optimierung des Säure- und Wassergehaltes in der Kaliumpermanganat-Oxidationsmischung

Zur Optimierung der Zusammensetzung des Kaliumpermanganat-Oxidationsgemisches wurde der Zusatz von Wasser und Phosphorsäure variiert und das Oxidationsvermögen der Mischungen gegenüber Tetrachlorethen bestimmt. Der Kaliumpermanganat-Gehalt betrug auf die Masse der fertigen Oxidationsmischung bezogen 10 %. Durch diesen hohen Anteil an Oxidationsmittel ist ein ausreichender Überschuß gewährleistet, so daß das Volumen an zugesetztem Wasser und Phosphorsäure das Kaliumpermanganat nicht vollständig zu lösen vermag.

Zur Untersuchung der Oxidationsfähigkeit wurden die Oxidationsmischungen in Glasröhrchen mit 5 mm Innendurchmesser zwischen zwei Glaswollproffen eingefüllt. Die Oxidationsschicht besaß bei diesen Versuchen eine Länge von $(1,0 \pm 0,2)$ cm. Im Prüfgas wurde eine Tetrachlorethenkonzentration von 345 mg/m^3 (MAK-Wert) und eine Luftfeuchte von 48 bis 52 % eingestellt. Der Fluß durch das Röhrchen betrug 4 l/h.

Bei zu hohem Wasser- oder Phosphorsäure-Zusatz kommt es zu Ausblutungen der Oxidationsmischung; das Kieselgel kann die zugegebene Flüssigkeitsmenge nicht aufnehmen. Bei einem hohen Anteil von Phosphorsäure läßt sich zudem die Bildung einer braunen Ablagerung an der Glaswandung oberhalb des Pulvers beobachten, was auf die Bildung von Mangan(VII)-oxid (Mn_2O_7) und der anschließenden katalytischen Zersetzung zu Mangan(IV)-

oxid an der Glaswand zurückzuführen ist. Da hierdurch ein schneller Zerfall der Oxidationsmischungen zu erwarten ist, wurden diese Proben nicht weiter berücksichtigt.

Das Ergebnis dieser Messungen zeigt Abbildung 6-15. In diesem Diagramm wurden die innerhalb der ersten ½ h erreichten, maximalen Extinktionen berücksichtigt. Zudem sind die Bereiche eingezeichnet, bei denen eine Bildung von Mangan(VII)-oxid oder ein Austreten von Flüssigkeit zu beobachten war.

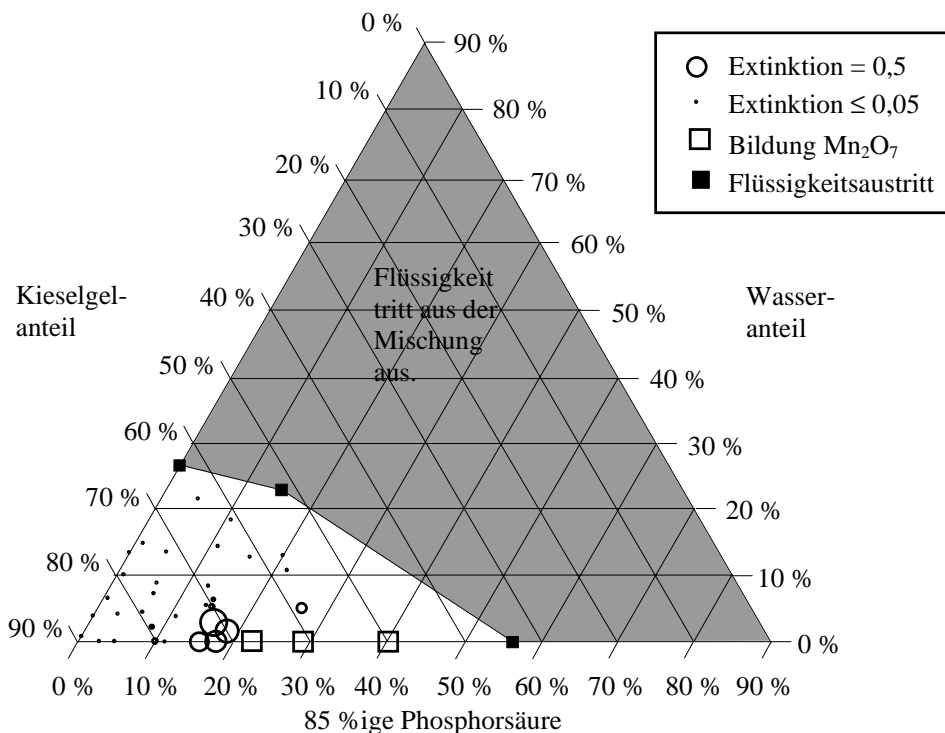


Abb. 6-15: Abhängigkeit des Oxidationsverhaltens der Mischung von den Massenanteilen der Komponenten Kieselgel, Phosphorsäure (85 %) und Wasser. Zudem enthielten die Mischungen 10 % Kaliumpermanganat.

Gute Ergebnisse konnten hingegen mit Oxidationsmischungen erreicht werden, die einen geringen Anteil an Phosphorsäure und Wasser aufweisen. Als optimale Zusammensetzung ergibt sich eine Mischung aus 71 % Kieselgel, 10 % Kaliumpermanganat, 3 % Wasser und 16 % Phosphorsäure. Bei dieser Zusammensetzung konnte eine Extinktion von 0,6 Extinktionseinheiten erreicht werden.

6.19 Optimierung des Vorröhrchens bezüglich der Dimensionierung der Oxidationsschicht

Die Probenahmedauer für das zu entwickelnde Dünnschicht-Reaktionsröhrchen soll 0,5 h betragen. Neben einer meßbaren Entwicklung von Chlor ist das Zeitverhalten des Oxidations-

röhrchens von entscheidender Bedeutung. Optimal wäre ein Röhrchen, welches Chlor spontan und über die Meßdauer konstant freisetzt.

Bei ersten Untersuchungen mit der optimierten Oxidationsmischung zeigte sich, daß das Zeitverhalten im Wesentlichen von der Dimensionierung des Vorröhrchens und der Probenahmerate bestimmt wird.

Aus diesem Grunde wurde die bereits hinsichtlich Reaktivität und Haltbarkeit für gut befundene Mischung in unterschiedlicher Menge in Glasröhrchen mit 3 und 5 mm Innendurchmesser zwischen zwei Glaswollpropfen eingefüllt. Die Länge der kompakten Oxidationsschicht betrug bei diesen Versuchen 2 bis 10 cm. Im Prüfgas wurde eine Tetrachlorethenkonzentration von 345 mg/m^3 (MAK-Wert) bei einer Luftfeuchte von 48 bis 52 % eingestellt.

Zuerst wurde bei Probenahmeraten von 2,3 l/h und 1,5 l/h gearbeitet. Hierbei konnte jedoch kein zufriedenstellendes Zeitverhalten beobachtet werden, da sich die Oxidationsmischung zu schnell verbrauchte.

Bessere Ergebnisse konnten durch Reduktion des Flusses auf 0,9 l/h erreicht werden. Zudem stellten sich die Glasröhrchen mit 5 mm Innendurchmesser als geeigneter heraus, als die mit 3 mm. Hier ergeben sich die in Abbildung 6-16 gezeigten Kurven. Weitestgehend unabhängig von der Länge der Oxidationsschicht ergibt sich ein Anstieg des gebildeten Chlors nach ca. 10 min. Bei den 8 cm langen Oxidationsschichten ist über die angestrebte Probenahmedauer eine ansteigende Bildung von Chlor zu beobachten. Eine weitere Erhöhung der Schichtlänge auf 10 cm zeigte nur einen geringen Effekt, so daß eine Länge von 8 cm – auch unter dem Aspekt, die Chemikalienmengen zu minimieren – als optimal befunden wurde.

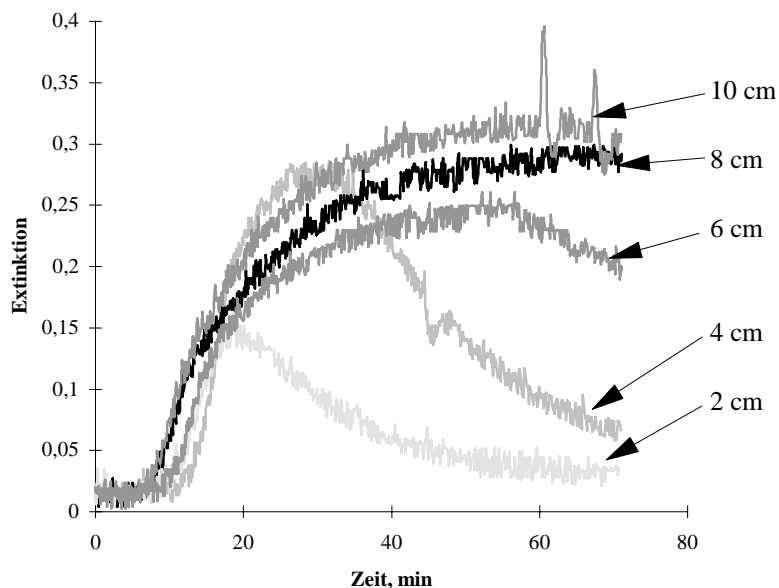


Abb. 6-16: Chlorentwicklung der Oxidationsmischungen bei einer Beobachtungsdauer von ca. 70 min. Die Tetrachlorethenkonzentration im Prüfgas betrug 345 mg/m^3 , die Probenahmerate 0,9 l/h.

Für eine Quantifizierung sind jedoch nicht nur Werte im Bereich der MAK von Interesse. Aus diesem Grund wurde die Chlorentwicklung der Röhren mit 8 cm langen Oxidationschichten bei 1/10 MAK und 3-facher MAK aufgezeichnet und in Form des folgenden Diagramms graphisch dargestellt. Zusätzlich ist die Kurve bei der MAK eingezeichnet. An den Kurven ist deutlich ein ausreichendes Oxidationsvermögen für den vorgesehenen Arbeitsbereich bis zum 3-fachen MAK und einer Probenahmedauer von 0,5 h zu erkennen. Aber auch geringe Mengen Tetrachlorethen werden mit einer guten Ausbeute zu Chlor umgesetzt.

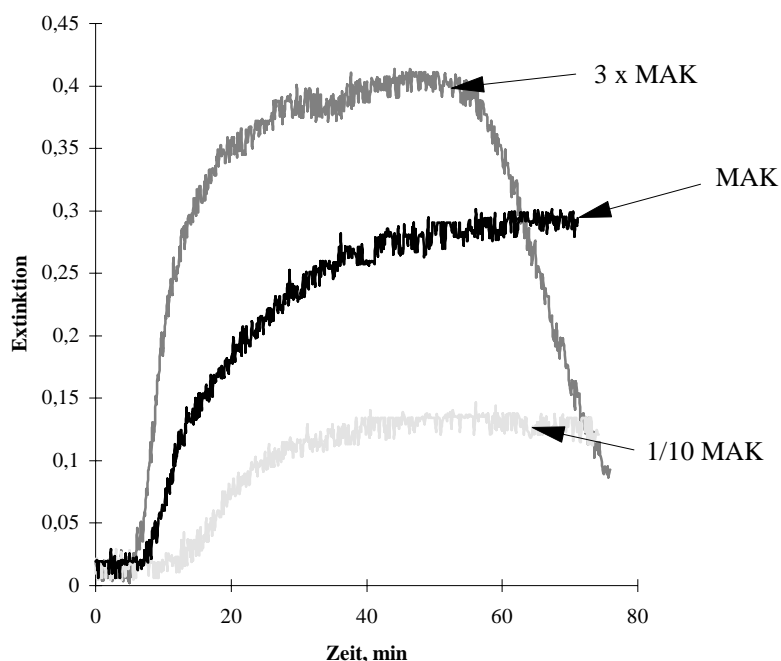


Abb. 6-17: Entwicklung von Chlor in Abhängigkeit von der Tetrachlorethenkonzentration im Prüfgas.

Bei der Kurve, bei der ein 3-facher MAK im Prüfgas eingestellt wurde, zeigt sich bei etwa 60 min eine deutliche Abnahme der Extinktion, was auf einen Verbrauch der Oxidationschicht zurückzuführen ist. Dieses ließ sich auch visuell am Oxidationsröhrchen erkennen; nach dem Versuch war nahezu die gesamte, ursprünglich rötliche Schicht braun verfärbt.

6.20 Anpassung der Reagenzkonzentration im Dünnschicht-Reaktionsröhrchen

Für die Bestimmung des gebildeten Chlors wurde als Reagenz o-Tolidin verwendet. Aufgrund der hohen Chlorkonzentrationen wurde eine im Vergleich zu den chloranzeigenden Röhrchen wesentlich höhere Reagenzkonzentration gewählt. Als günstig wurde ein Reagenzgehalt von

0,160 % ermittelt. Hier zeigte sich bei 3-facher Maximaler Arbeitsplatzkonzentration (MAK) von Tetrachlorethen, bei den auf den vorigen Seiten beschriebenen Probenahmebedingungen, eine ausreichende Färbung. Zudem konnte unter diesen Bedingungen kein Durchbruch von Chlor beobachtet werden.

6.21 Bestimmung der Chlorausbeute vom Oxidationsröhrchen

Um die Ausbeute an Chlor zu bestimmen, wurde im Prüfgas eine Tetrachlorethenkonzentration von 345 mg/m^3 und eine relative Feuchte von 48 bis 52 % eingestellt. 0,45 l dieses Prüfgases wurden in 25 bis 30 min durch das Vorröhrchen gesaugt und das gebildete Chlor wurde mittels der Kaliumiodid-Methode (Kap. 4.1.4.2) quantifiziert.

Bei ersten Messungen stellte sich eine Temperaturabhängigkeit der Oxidationsaktivität heraus. Aus diesem Grunde wurde die Ausbeute an Chlor in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Das Röhrchen wurde hierbei im Bereich von 5 bis 35 °C temperiert. Dazu wurde ein Gefäß verwendet, durch das ein Kunststoffröhrchen mit einem Innendurchmesser von 8 mm gezogen wurde. Durch Befüllen mit heißem oder kaltem Wasser konnte das Oxidationsröhrchen temperiert werden. Zusätzlich wurde bei Temperaturen über 25 °C die Raumluft erwärmt, um ein Kondensieren von Wasser in der Prüfgasapparatur zu verhindern.

Die Ergebnisse der Meßreihe sind in Form eines Diagramms dargestellt. (Abb. 6-18). Die Ausbeute stieg von 2 % bei 5 °C auf 36 % bei 35 °C an.

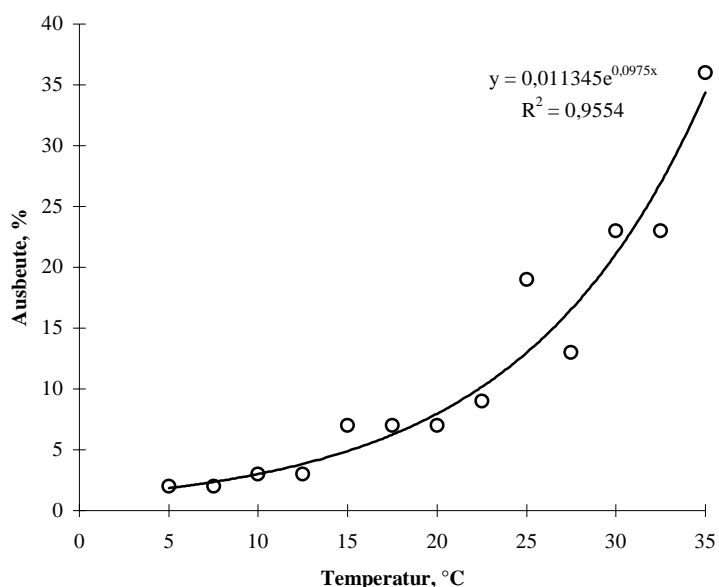


Abb. 6-18: Abhängigkeit der Chlorausbeute von der Temperatur des Vorröhrchens.

Durch die Meßpunkte wurde eine exponentielle Ausgleichsfunktion gelegt, deren wichtige statistische Kenngrößen in Tabelle 6-28 zusammengefaßt sind. Diese Funktion kann bei Kalibrier- und Wiederfindungsmessungen zur Korrektur des Temperatureinflusses dienen.

<i>Verfahrenskenngrößen</i>	
Anzahl der Messungen	13
Kalibrierfunktion	$y = a \cdot e^{bx}$
a	0,01130
b	$0,0975 \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$

Tab. 6-28: Exponentielle Ausgleichsfunktion für die Temperaturabhängigkeit der Chlorausbeute beim Oxidationsröhrchen.

6.22 Versuch zur Kalibrierung von tetrachlorethenanzeigenden Dünnschichtreaktionsröhrchen

Die Kalibrierfunktion für das tetrachlorethenanzeigende Dünnschicht-Reaktionsröhrchen mit Vorröhrchen ist in folgender Abbildung gezeigt.

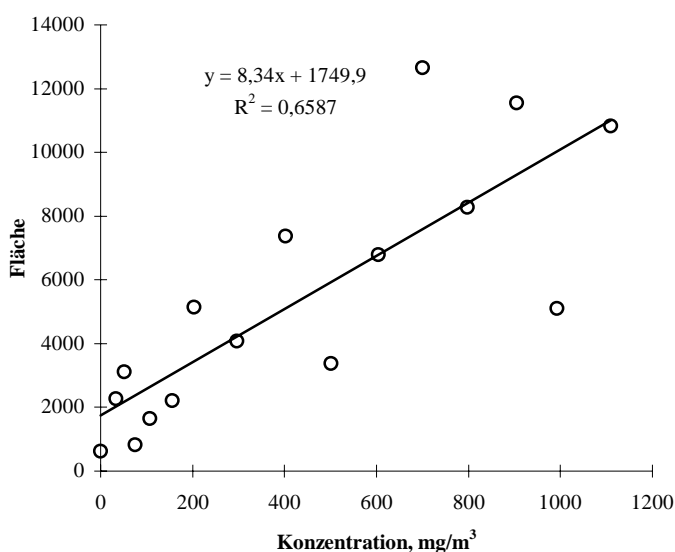


Abb. 6-19: Kalibrierfunktion des tetrachlorethenanzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchens.

Die Temperatur lag bei den Messungen zwischen 20 und 29,2 °C. Aufgrund des temperaturabhängigen Oxidationsvermögens der Oxidationsmischung kommt es zu einer Streuung der Meßwerte. Dieses kann jedoch durch folgende Gleichung berücksichtigt werden:

$$Fläche_{korr} = \frac{Fläche}{0,0113 \cdot e^{0,0975 \cdot T(^{\circ}C)}} \quad (36)$$

$Fläche_{korr}$	Um den Temperatureinfluß korrigierten Flächenwert
$Fläche$	Aus der Reflexions-Orts-Kurve ermittelter Flächenwert
$T(^{\circ}C)$	Temperatur, °C

Hierdurch kann die Präzision des Verfahrens erhöht werden, wie sich durch das in Abbildung 6-20 gezeigte Diagramm zeigt. In Tabelle 6-29 werden die statistischen Verfahrenskenngrößen der unkorrigierten und der um den Temperatureinfluß korrigierten Kalibrierfunktionen miteinander verglichen.

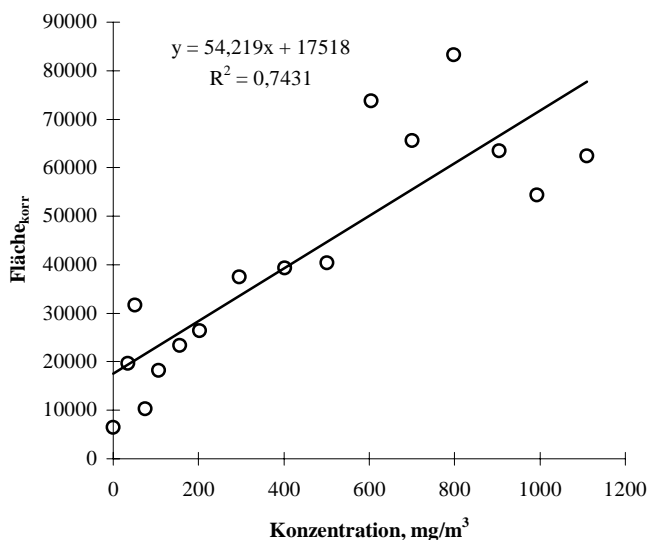


Abb. 6-20: Kalibrierfunktion des tetrachlorethenanzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchens unter Berücksichtigung der Temperatur.

Durch die Berücksichtigung der Temperatur läßt sich eine leichte Verringerung des Verfahrensvariationskoeffizienten von 64,5 % auf 52,7 % erreichen. Die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze des Verfahrens wird durch die Korrektur jedoch erhöht.

<i>Verfahrenskenngrößen</i>	<i>ohne Berücksichtigung der Temperatur</i>	<i>mit Berücksichtigung der Temperatur</i>
Anzahl der Kalibrierproben	16	16
Kalibrierfunktion	$y = a + bx$	$y = a + bx$
Ordinatenabschnitt, a	1750	17518
Koeffizient, b	8,34 m ³ /mg	54,22 m ³ /mg
Reststandardabweichung	2331	12376
Verfahrensstandardabweichung	279 mg/m ³	228 mg/m ³
Verfahrensvariationskoeffizient	64,5 %	52,7 %
Nachweisgrenze	87 mg/m ³	116 mg/m ³
Erfassungsgrenze	175 mg/m ³	231 mg/m ³
Bestimmungsgrenze	570 mg/m ³	982 mg/m ³

Tab. 6-29: Statistische Verfahrenskenngrößen von tetrachlorethenanzeigenden Dünnschicht-Reaktionsröhrchen.

6.23 Aufnahme von Reflexionsspektren

Zur Aufnahme der Reflexionsspektren wurden die als Pulver vorliegenden Feststoffe in eine Küvette gefüllt. Die Messung erfolgte dann mit einem Spektrometer (Spectraflash 600, Datacolor International).^{*} Bei diesem Gerät wird mittels Ulbricht-Kugel diffus eingestrahlt und dann die Reflexion der Probe gemessen. In der folgenden Liste sind die verwendeten Parameter aufgeführt.

Meßgerät:	Spectraflash 600, Datacolor International
Einstellungen:	UV = 100 %
Meßöffnung:	SAV
Blitze:	3
Glanz:	INCL
Kantenfilter:	Ohne
Weißstandard:	Datacolor 370

^{*} Für die Durchführung der Messungen möchte ich mich bei P. Medilek (BUGH Wuppertal, Textilchemie) herzlich bedanken.

6.24 Integration von Reflexions-Orts-Kurven

Die Reflexions-Orts-Kurven, die mit der Auswerteeinheit ermittelt wurden, liegen in Form einer ASCII-Datei vor. In dieser Datei befinden sich u. a. die Reflexionswerte der 450 Pixel.

Um objektive Aussagen über den Färbungsgrad der Schicht zu erhalten, ist es notwendig, ein vom Anwender unabhängigen Flächenwert (Integral) zu erhalten. Aus diesem Grunde wurde mit MS Visual Basic 5.0 ein Auswertungsprogramm erstellt, das mit wenigen, für das Reaktionssystem typischen, Parametern Flächenwerte zuverlässig berechnet. Dabei sollen auch „Leerwert-Röhrchen“, also Röhrchen, die mit Reinluft beprobt wurden, auswertbar sein. Auf den folgenden Seiten wird die Integration der Reflexions-Orts-Kurven anhand des schwefelwasserstoffanzeigenden Röhrchens erläutert. Dazu wird die VB-Prozedur `Integration_I` verwendet.

Im Vorfeld werden die Daten durch das Programm „Auswertung“ in ein global deklariertes Array (`Public Feld(0 To 5000) As Long`) geladen. Die 450 Werte sind dabei als um den Faktor 1000 multiplizierte und zur Ganzzahl gerundete Reflexionswerte abgelegt. Innerhalb des Programms konnten Long-Variablen verwendet werden, die im Gegensatz zu Single- oder Double-Variablen schneller gerechnet werden.¹⁷⁴

Zudem werden die in Tabelle 6-30 angegebenen Variablen an die Prozedur `Integration_I` übergeben. In Klammern ist der für schwefelwasserstoffanzeigende Kurzzeit-Röhrchen verwendete Wert angegeben.

<i>Variable</i>	<i>Bedeutung (In Klammern: Werte für das H₂S-Kurzzeit-Röhrchen)</i>
Integrationsmarker_1:	Vorschlag für Integrationsmarker (10)
Integrationsmarker_2:	Vorschlag für Integrationsmarker (440)
Markerbreite:	Um Fehler durch Rauschen zu minimieren, wird der Wert des Integrationsmarkers über einen größeren Bereich ermittelt. (20)
Schwellenwert:	Der Schnittpunkt mit der Reflexions-Orts-Kurve entspricht dem Beginn der Schicht (50 wird Intern durch das Programm mit 1000 multipliziert = 50000)
Abstand_von_Integrationsmarker_2:	Um Störungen durch einen unregelmäßigen Rand zu vermeiden, wird mit bestimmten Operationen nicht direkt am Schichtanfang begonnen. (10)
Abnahme:	Um wieviel % (als natürliche Zahl eingegeben) muß sich das Reflexionssignal dem Reflexionswerte des Integrationsmarker_1 nähern, um von einer Farbänderung zu sprechen. (5)
Zusaetzlicher_Abstand:	Zusätzliche Strecke, die mit integriert wird, um eine quantitative Erfassung der Färbung zu gewährleisten. (70)

Tab. 6-30: Bedeutung der Variablen für die Prozedur `Integration_I`.

In Abbildung 6-21 ist das Hauptfenster der Anwendung abgebildet. Es zeigt eine Reflexions-Orts-Kurve mit entsprechender Integration. Die Probenahme-Richtung verläuft von rechts nach links, die Reflexionsschwächung ist auf der rechten Seite zu erkennen.

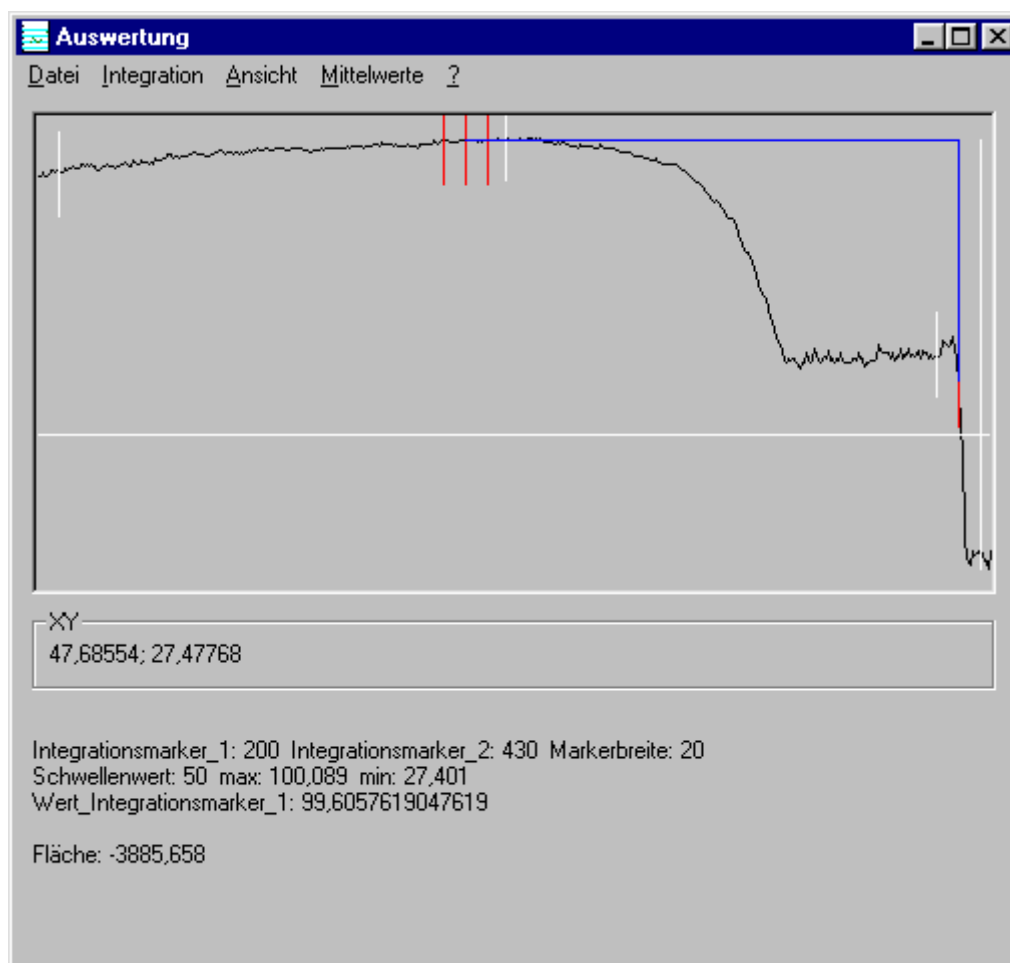


Abb. 6-21: Hauptfenster der Anwendung mit eingezeichneten Integrationsmarken.

Im folgendem wird der Code für die Prozedur `Integration_I` kurz erläutert. Kommentare zum Code sind hierbei durch kursiv geschriebene Schrift gekennzeichnet.

Übergeben der globalen Variablen und Deklaration von lokalen Variablen.

```
Sub Integration_I(Integrationsmarker_1 As Long, _
  Integrationsmarker_2 As Long, Markerbreite As Long, _
  Schwellenwert As Long, _
  Abstand_von_Integrationsmarker_2 As Long, _
  Abnahme As Long, Zusaetzlicher_Abstand As Long)
  Dim Wert_Integrationsmarker_1 As Single, Flaeche As Single
  Dim I As Long, N As Long, Min_wert As Long, Max_Wert_Stelle As Long, Max_Wert As Long
  Dim Suchen As Boolean
```

Integrationsmarker_1 und 2 und der Schwellenwert werden als weiße Linie eingezeichnet. (Code nicht angegeben.)

Hier wird der Schnittpunkt von Reflexions-Orts-Kurve und Schwellenwertgerade gesucht. Die Schnittstelle entspricht dem Schichtanfang. Der Integrationsmarker_2 bekommt danach den Wert der Schnittstelle zugewiesen.

```

Suchen = True
Do While Suchen
If Integrationsmarker_2 = Integrationsmarker_1 Then
  Suchen = False
End If
If (Schwellenwert = Feld(Integrationsmarker_2) Or Schwellenwert = Feld(Integrationsmarker_2 +
1)) Then
  Suchen = False
End If
If (Schwellenwert < Feld(Integrationsmarker_2) And Schwellenwert > Feld(Integrationsmarker_2 +
1)) Then
  Suchen = False
End If
If (Schwellenwert > Feld(Integrationsmarker_2) And Schwellenwert < Feld(Integrationsmarker_2 +
1)) Then
  Suchen = False
End If
Integrationsmarker_2 = Integrationsmarker_2 - 1
Loop

```

Einzeichnen vom Integrationsmarker_2 als rote Linie. (Code nicht angeben.)

Suche des Maximalwertes und Maximalstelle zwischen Integrationsmarker_1 und Integrationsmarker_2.

```

Max_Wert = Feld(Integrationsmarker_1)
Max_Wert_Stelle = Integrationsmarker_1
For I = Integrationsmarker_1 + 1 To Integrationsmarker_2 - Abstand_von_Integrationsmarker_2
  If Max_Wert < Feld(I) Then
    Max_Wert = Feld(I)
    Max_Wert_Stelle = I
  End If
Next I

```

Der Integrationsmarker_1 wird auf die Maximalstelle gesetzt. Hierdurch wird bei schlecht beschichteten Röhrrchen, die im hinteren Teil der Schicht Unregelmäßigkeiten besitzen, eine Integration möglich.

```
Integrationsmarker_1 = Max_Wert_Stelle
```

Einzeichnen des neu definierten Integrationsmarker_1 als weiße Linie. (Code nicht angeben.) Der Wert an dem Integrationsmarker_1 wird neu ermittelt.

```

Wert_Integrationsmarker_1 = 0: N = 0
For i = Integrationsmarker_1 - CLng(Markerbreite / 2) To Integrationsmarker_1 +
CLng(Markerbreite / 2)
  Wert_Integrationsmarker_1 = Wert_Integrationsmarker_1 + Feld(i)
  N = N + 1
Next i
Wert_Integrationsmarker_1 = Wert_Integrationsmarker_1 / N

```

Suche der Minimalstelle zwischen Integrationsmarker_1 und Integrationsmarker_2.

```

Min_wert = Feld(Integrationsmarker_1)
For I = Integrationsmarker_1 To Integrationsmarker_2 - Abstand_von_Integrationsmarker_2
  If Min_wert > Feld(I) Then
    Min_wert = Feld(I)
  End If
Next I

```

Der Wert vom Integrationsmarker_1 wird neu zugewiesen. Er stellt jetzt den Wert dar, auf den das Signal ansteigen muß, um als weißer Schichtabschnitt erkannt zu werden.

```
Wert_Integrationsmarker_1 = Wert_Integrationsmarker_1 - (Wert_Integrationsmarker_1 - Min_wert)
* Abnahme / 100
```

Jetzt wird gesucht, wo die Färbung, also die Schwächung des Remissionssignales endet. Um Störungen durch Unregelmäßigkeiten am Rand der Schicht zu vermeiden wurde zusätzlich Abstand_von_Integrationsmarker_2 eingeführt.

```

Suchen = True
I = Integrationsmarker_2 - Abstand_von_Integrationsmarker_2
Do While Suchen
If I = Integrationsmarker_1 Then
  Suchen = False
End If

```

```

If (Wert_Integrationsmarker_1 = Feld(I) Or Wert_Integrationsmarker_1 = Feld(I + 1)) Then
  Suchen = False
End If
If (Wert_Integrationsmarker_1 < Feld(I) And Wert_Integrationsmarker_1 > Feld(I + 1)) Then
  Suchen = False
End If
If (Wert_Integrationsmarker_1 > Feld(I) And Wert_Integrationsmarker_1 < Feld(I + 1)) Then
  Suchen = False
End If
I = I - 1
Loop

```

Um eine quantitative Erfassung der Färbung zu erreichen wird der Zusätzliche_Abstand berücksichtigt.

```
Integrationsmarker_1 = I - Zusätzlicher_Abstand
```

Der Wert an dem Integrationsmarker_1 wird endgültig zugewiesen.

```

Wert_Integrationsmarker_1 = 0: N = 0
For i = Integrationsmarker_1 - CLng(Markerbreite / 2) To _
  Integrationsmarker_1 + CLng(Markerbreite / 2)
  Wert_Integrationsmarker_1 = Wert_Integrationsmarker_1 + Feld(i)
  N = N + 1
Next i
Wert_Integrationsmarker_1 = Wert_Integrationsmarker_1 / N

```

Berechnung der Fläche (Integral).

```

Flaeche = 0
For I = Integrationsmarker_1 To Integrationsmarker_2
  Flaeche = Flaeche + Feld(I) - Wert_Integrationsmarker_1
Next I

```

Ausgabe der Werte. Dabei werden Schwellenwert, Flächenwert und Wert_Integrationsmarker_1 durch 1000 geteilt. (Code nicht angegeben.)

```
End Sub
```

Bei erneuter Integration werden die Variablen Integrationsmarker_1 und 2 wieder neu zugewiesen, da sie durch die Prozedur Integration_I verändert werden

Integration bei den Methylorange-Röhrchen (Entfärbung der Schicht)

Bei der Integration der Reflexions-Orts-Kurven der Methylorange-Röhrchen ist ein modifizierter Auswertalgorithmus erforderlich, da keine Färbung, sondern eine Entfärbung der Schicht bei der Probenahme stattfindet. Dieses wurde in einer weiteren Prozedur verwirklicht, die dieses berücksichtigt. Im Wesentlichen stimmt der Algorithmus mit der von Prozedur Integration_I überein. Änderungen ergeben sich nur dort, wo die Abnahme der Verfärbung in Richtung Röhrchenauslaß, also das Setzen von Integrationsmarker_I eine Rolle spielt.

Integration bei modifizierter Probenahme

Wie bereits beschrieben, werden auch hier 450 Reflexionswerte in das Array „Feld“ geladen. Abbildung 6-22 zeigt das Hauptfenster der Anwendung. Geladen ist die Reflexions-Orts-Kurve eines schwefelwasserstoffanzeigenden Kurzzeit-Röhrchen, das unter Verwendung des Probenahmehalters beprobt wurde.

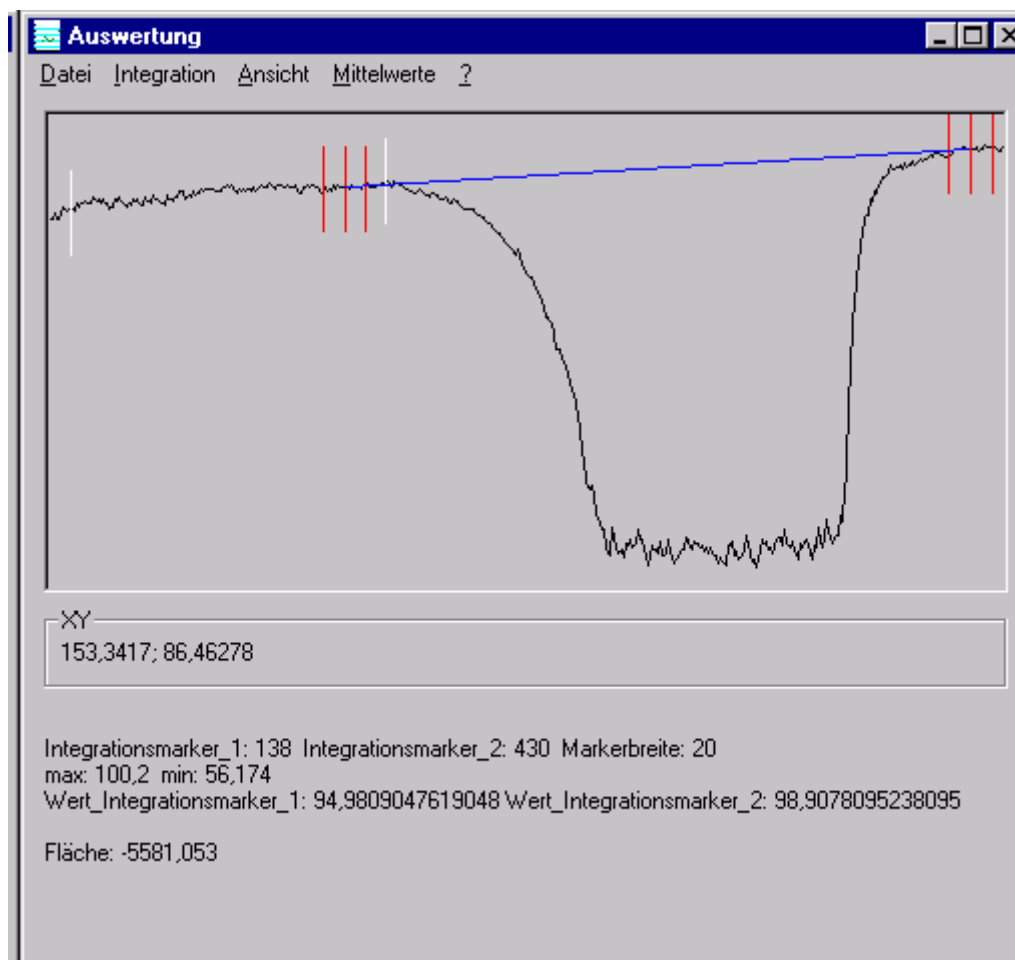


Abb. 6-22: Hauptfenster der Anwendung mit eingezeichneten Integrationsmarkern (Probenahmealterung).

Die Integration erfolgt mit der Prozedur Integration_II:

```

Sub Integration_II(Integrationsmarker_1 As Long, _
Integrationsmarker_2 As Long, Markerbreite As Long, _
Abnahme As Long, Zusaetzlicher_Abstand As Long, _
Abstand_von_Integrationsmarker_2 As Long)
Dim I As Long, N As Long, Max_Wert As Long, Max_Wert_Stelle As Long
Dim Wert_Integrationsmarker_1 As Single, Wert_Integrationsmarker_2 As Single, _
Flaeche As Single
Dim Suchen As Boolean

Max_Wert = Feld(Integrationsmarker_1)
Max_Wert_Stelle = Integrationsmarker_1
For I = Integrationsmarker_1 To _
Integrationsmarker_2 - Abstand_von_Integrationsmarker_2
If Max_Wert < Wert_Integrationsmarker_1 = 0: N = 0
For i = Integrationsmarker_1 - CLng(Markerbreite / 2) To Integrationsmarker_1 +
CLng(Markerbreite / 2)
Wert_Integrationsmarker_1 = Wert_Integrationsmarker_1 + Feld(i)
N = N + 1

```

```

Next i
Wert_Integrationsmarker_1 = Wert_Integrationsmarker_1 / N
< Feld(I) Then
  Max_Wert = Feld(I)
  Max_Wert_Stelle = I
End If
Next I
Integrationsmarker_1 = Max_Wert_Stelle

Wert_Integrationsmarker_1 = 0: N = 0
For i = Integrationsmarker_1 - CLng(Markerbreite / 2) To Integrationsmarker_1 +
CLng(Markerbreite / 2)
  Wert_Integrationsmarker_1 = Wert_Integrationsmarker_1 + Feld(i)
  N = N + 1
Next i
Wert_Integrationsmarker_1 = Wert_Integrationsmarker_1 / N

Wert_Integrationsmarker_2 = 0: N = 0
For i = Integrationsmarker_2 - CLng(Markerbreite / 2) To Integrationsmarker_2 +
CLng(Markerbreite / 2)
  Wert_Integrationsmarker_2 = Wert_Integrationsmarker_2 + Feld(i)
  N = N + 1
Next i
Wert_Integrationsmarker_2 = Wert_Integrationsmarker_2 / N

Min_wert = Feld(Integrationsmarker_1)
For I = Integrationsmarker_1 To Integrationsmarker_2
  If Min_wert > Feld(I) Then
    Min_wert = Feld(I)
  End If
Next I
Wert_Integrationsmarker_1 = Wert_Integrationsmarker_1 - (Wert_Integrationsmarker_1 - Min_wert)
* Abnahme / 100

Suchen = True: I = Integrationsmarker_1
Do While Suchen
  If I = Integrationsmarker_2 Then
    Suchen = False
  End If
  If (Wert_Integrationsmarker_1 = Feld(I) Or Wert_Integrationsmarker_1 = Feld(I + 1)) Then
    Suchen = False
  End If
  If (Wert_Integrationsmarker_1 < Feld(I) And Wert_Integrationsmarker_1 > Feld(I + 1)) Then
    Suchen = False
  End If
  If (Wert_Integrationsmarker_1 > Feld(I) And Wert_Integrationsmarker_1 < Feld(I + 1)) Then
    Suchen = False
  End If
  I = I + 1
Loop
Integrationsmarker_1 = I - Zusaetzlicher_Abstand

Wert_Integrationsmarker_1 = 0: N = 0
For i = Integrationsmarker_1 - CLng(Markerbreite / 2) To Integrationsmarker_1 +
CLng(Markerbreite / 2)
  Wert_Integrationsmarker_1 = Wert_Integrationsmarker_1 + Feld(i)
  N = N + 1
Next i
Wert_Integrationsmarker_1 = Wert_Integrationsmarker_1 / N

Flaeche = 0
For I = Integrationsmarker_1 To Integrationsmarker_2
  Flaeche = Flaeche + Feld(I) - ((Wert_Integrationsmarker_1 + Wert_Integrationsmarker_2) / 2)
Next I

End Sub

```

Integration bei den Methyloorange-Röhrchen bei Verwendung der Probe nahme- halterung

Für Methyloorange-Röhrchen ist wieder ein modifizierter Auswertalgorithmus erforderlich, da keine Färbung, sondern eine Entfärbung der Schicht bei der Probenahme stattfindet. Dieses wurde in einer weiteren Prozedur verwirklicht, die dieses berücksichtigt. Hierzu wurde die Prozedur Integration_II an wenigen Stellen modifiziert.

*Parameter für die Auswertung der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen
(Auswertungseinheit)*

Im folgenden werden die Parameter angegeben, die zur Integration der Reflexions-Orts-Kurven verwendet wurden. Hierbei muß zwischen Röhrchentyp I, mit einer geringen Verfärbung und Röhrchentyp II mit einer starken Verfärbung unterschieden werden.

Röhrchentyp I: Schwefelwasserstoffanzeigende Kurzzeit-Röhrchen
Chloranzeigende Röhrchen auf Basis des Reagenzes o-Tolidin
Chloranzeigende Röhrchen auf Basis des Reagenzes Methylorange

Röhrchentyp II: Schwefelwasserstoffanzeigende Langzeit-Röhrchen
tetrachlorethenanzeigende Röhrchen

In Tabelle 6-31 sind die Parameter für diese beiden Röhrchentypen zusammengefaßt. Unter Schichtanfang und Schichtende sind zum Teil keine Angaben; hier liegen die Grenzen außerhalb des Bereichs, der von der Auswerteeinheit erfaßt wird.

	<i>Röhrchentyp I</i>	<i>Röhrchentyp II</i>	<i>Probenahmealterung Röhrchentyp I und II</i>
<i>Schichtanfang (aus Probe- nahmerichtung betrachtet)</i>	430	430	-
<i>Schichtende (aus Probe- nahmerichtung betrachtet)</i>	-	-	-
<i>Integrationsmarker_1</i>	10	10	10
<i>Integrationsmarker_2</i>	440	440	430
<i>Markerbreite</i>	20	20	20
<i>Zusaetzlicher_Abstand</i>	70	70	50
<i>Zusaetzlicher_Abstand_zu_ Integrationsmarker_2</i>	10	10	70
<i>Abnahme (in %)</i>	5	5	5
<i>Schwellenwert (in %)</i>	50	33	-

Tab. 6-31: Parameter zur Integration bei Verwendung der Auswerteeinheit.

Bei dem Methylorange-Röhrchen muß außerdem, wie bereits beschrieben, eine modifizierte Auswerteprozedur verwendet werden, welche die Entfärbung berücksichtigt.

*Parameter für die Auswertung der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen
(Flachbettscanner)*

Für die Auswertung mittels Scanner sind die Parameter in Tabelle 6-32 zusammengefaßt. In Tabelle 6-33 sind die Einstellungen bei Korrektur der Blaufarbwert-Kurve durch die Rotfarbwert-Kurve aufgeführt.

	<i>Röhrchentyp I</i>	<i>Röhrchentyp II</i>	<i>Probenahmealterung Röhrchentyp I und II</i>
<i>Schichtanfang (aus Probe- nahmerichtung betrachtet)</i>	1230	1230	1285
<i>Schichtende (aus Probe- nahmerichtung betrachtet)</i>	590	590	590
<i>Integrationsmarker_1</i>	650	650	650
<i>Integrationsmarker_2</i>	1350	1350	1250
<i>Markerbreite</i>	50	50	50
<i>Zusaetzlicher_Abstand</i>	70	70	70
<i>Zusaetzlicher_Abstand_zu_ Integrationsmarker_2</i>	20	20	100
<i>Abnahme (in %)</i>	5	5	5
<i>Schwellenwert (in %)</i>	80	25	-

Tab. 6-32: Parameter zur Integration bei Verwendung des Flachbettscanners.

	<i>Röhrchentyp I</i>	<i>Röhrchentyp II</i>	<i>Probenahmealterung Röhrchentyp I und II</i>
<i>Schichtanfang (aus Probe- nahmerichtung betrachtet)</i>	1230	1230	1285
<i>Schichtende (aus Probe- nahmerichtung betrachtet)</i>	590	590	590
<i>Integrationsmarker_1</i>	650	650	650
<i>Integrationsmarker_2</i>	1350	1350	1250
<i>Markerbreite</i>	50	50	50
<i>Zusaetzlicher_Abstand</i>	70	70	50
<i>Zusaetzlicher_Abstand_zu_ Integrationsmarker_2</i>	20	20	100
<i>Abnahme (in %)</i>	5	5	5
<i>Schwellenwert (in %)</i>	-10	-10	-

Tab. 6-33: Parameter zur Integration bei Verwendung des Flachbettscanners (Korrektur der Blaufarbwert-Kurve durch die Rotfarbwert-Kurve).

6.25 Auslesen der Reflexions-Orts-Kurven aus den abgespeicherten Bitmap-Dateien

Die Bilder der Röhrrchen lagen in Form einer Bitmap-Datei vor. Für eine Quantifizierung der Verfärbung der Röhrrchen ist die Kenntnis der Reflexions-Orts-Kurve notwendig. Diese kann mit dem im folgenden beschriebenen Programm erfolgen. Die erhaltenen Daten werden in eine ASCII-Datei abgelegt, die mit dem in Kap. 6.24 beschriebenen Auswertprogramm ausgelesen werden können.

Bei diesem Programm wird das als „BMP“-Datei abgespeicherte Bild des Dünnschicht-Reaktionsröhrrchens in eine PictureBox (AutoSize = -1 \equiv True; ScaleMode = 3 \equiv Pixel, Visible = 0 \equiv true) geladen. Mittels der Point-Methode* kann jetzt die Farbe ausgelesen werden und anschließend die ausgelesenen RGB-Farbwerte in die Komponenten rot, grün und blau zerlegt werden. Im folgendem nun die wichtigsten Prozeduren und Funktionen des Programms „RGB“:

Folgende Variablen werden global deklariert:

```
Public Rotfeld(1 To 4000) As Currency
Public Gruenfeld(1 To 4000) As Currency
Public Blaufeld(1 To 4000) As Currency
Public Mischfeld(1 To 4000) As Currency
```

Zuerst wird das Bild geladen. Die Variable Dateiname enthält den eingegebene Dateinamen.

```
Form1.Picture5.Picture = LoadPicture(Dateiname)
```

In der folgenden Prozedur werden die RGB-Werte zwischen den Koordinaten X1/Y1 bis X2/Y2 ausgelesen und die Werte für Rot Grün und Blau in die Arrays Rotfeld, Gruenfeld und Blaufeld eingelesen:

```
Sub Feldauslesen(X1 As Long, X2 As Long, Y1 As Long, Y2 As Long)
Dim Y As Long
Dim X As Long
Dim N As Long
Dim Rotwert As Double
Dim Gruenwert As Double
Dim Blauwert As Double
Dim Wert As Long
For Y = Y1 To Y2
N = 0: Rotwert = 0: Gruenwert = 0: Blauwert = 0
For X = X1 To X2
N = N + 1
Wert = Form1.Picture5.Point(X, Y)
Rotwert = Rotwert + Rot(Wert)
Gruenwert = Gruenwert + Gruen(Wert)
Blauwert = Blauwert + Blau(Wert)
Next X
Rotfeld(Y) = Rotwert / N
Gruenfeld(Y) = Gruenwert / N
Blaufeld(Y) = Blauwert / N
Next Y
End Sub
```

* Es ist wichtig, daß die Farbpalette (von Graphikkarte und Bildschirm) bei Verwendung des Programms auf mindestens 24-Bit Farbtiefe eingestellt ist.

Im folgendem sind die benötigten Funktionen „Rot“, „Gruen“ und „Blau“ angegeben:

```
Function Rot(ByVal RGBWert As Long)
Dim Stellen(0 To 23) As Integer
Dim I As Long, Potenz As Long
For I = 23 To 0 Step -1
Potenz = 2 ^ I
If Potenz <= RGBWert Then
Stellen(I) = 1
RGBWert = RGBWert - Potenz
Else
Stellen(I) = 0
End If
Next
Rot = 0
For I = 0 To 7
If Stellen(I) > 0 Then
Rot = Rot + 2 ^ I
End If
Next
End Function
```

```
Function Gruen(ByVal RGBWert As Long)
Dim Stellen(0 To 23) As Integer
Dim I As Long, Potenz As Long
For I = 23 To 8 Step -1
Potenz = 2 ^ I
If Potenz <= RGBWert Then
Stellen(I) = 1
RGBWert = RGBWert - Potenz
Else
Stellen(I) = 0
End If
Next
Gruen = 0
For I = 8 To 15
If Stellen(I) > 0 Then
Gruen = Gruen + 2 ^ (I - 8)
End If
Next
End Function
```

```
Function Blau(ByVal RGBWert As Long)
Dim Stellen(0 To 23) As Integer
Dim I As Long, Potenz As Long
For I = 23 To 16 Step -1
Potenz = 2 ^ I
If Potenz <= RGBWert Then
Stellen(I) = 1
RGBWert = RGBWert - Potenz
Else
Stellen(I) = 0
End If
Next
Blau = 0
For I = 16 To 23
If Stellen(I) > 0 Then
Blau = Blau + 2 ^ (I - 16)
End If
Next
End Function
```

Im Anschluß an die Prozedur „Feldauslesen“ werden die Daten als ASCII-Datei abgespeichert. Zudem werden auch sogenannte Mischwerte abgespeichert, die sich aus der Addition der Farbwerte unter Berücksichtigung von Gewichtungsfaktoren ergeben. Diese Funktion wurde für die Korrektur der Blaufarbwert-Kurve mit der Rotfarbwert-Kurve verwendet.

6.26 Abhängigkeit der Farbwerte vom Reagenzgehalt der Schicht

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden für alle entwickelten Röhren die Blaufarbwertkurve ausgewertet, da sich hier die größte Empfindlichkeit zeigte. In folgenden Diagrammen ist für alle Reagenzsysteme die Abhängigkeit der Blaufarbwerte vom Reagenzgehalt in der Schicht gezeigt. Zum Vergleich sind auch die mittels Auswerteeinheit erhaltenen Kurven eingezeichnet.

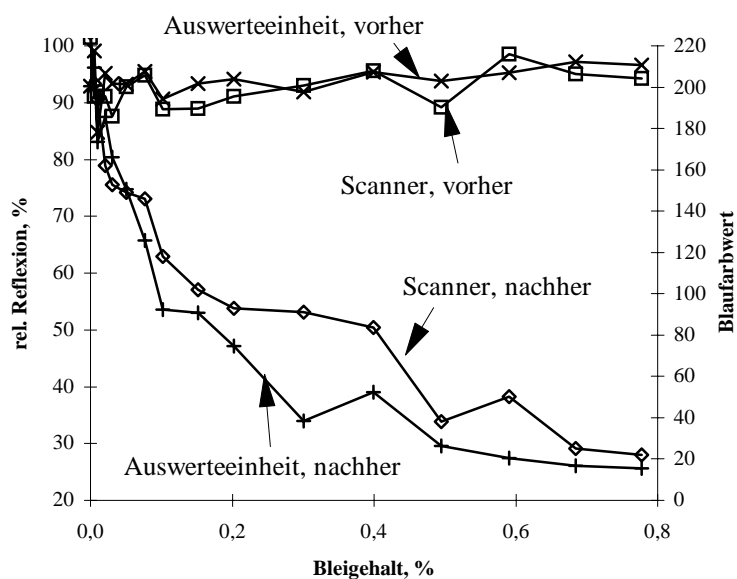


Abb. 6-23: Abhängigkeit der Reflexion vom Bleigehalt in der Schicht bei schwefelwasserstoff-anzeigenden Röhren. – Vergleich Auswerteeinheit und Scanner sowie Röhren vor und nach der Begasung.

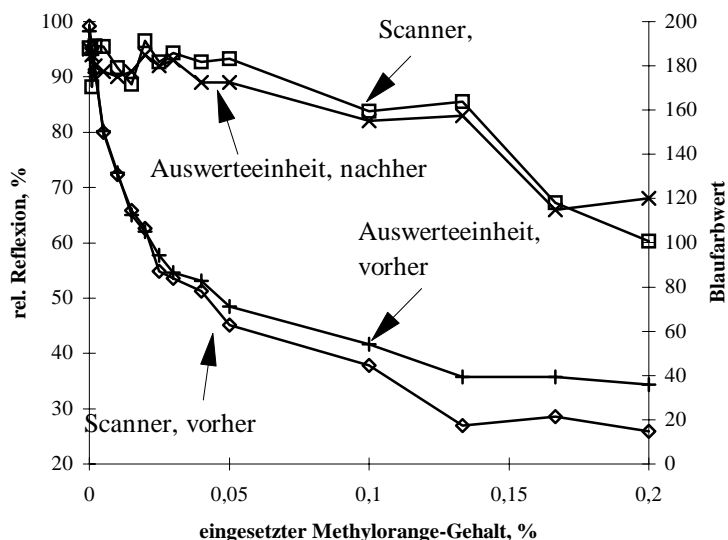


Abb. 6-24: Abhängigkeit der Reflexion vom Methylorange-Gehalt in der Schicht bei chloran-zeigenden Röhrchen. – Vergleich Auswerteeinheit und Scanner sowie Röhrchen vor und nach der Begasung.

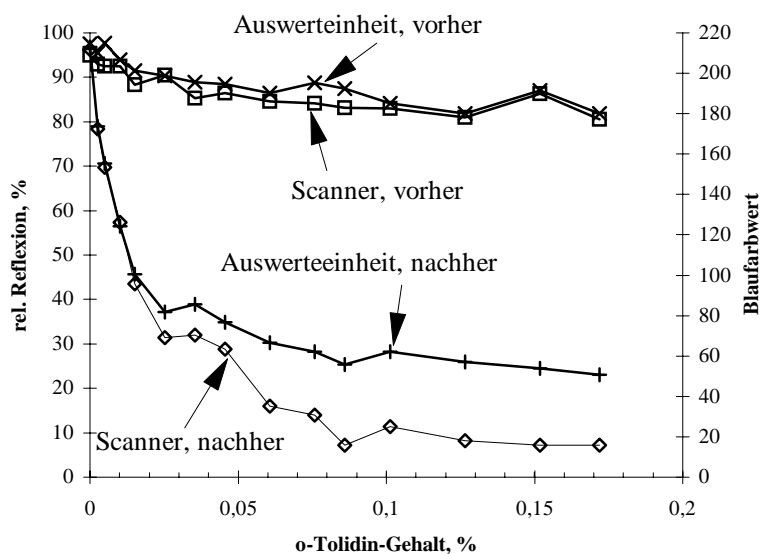


Abb. 6-25: Abhängigkeit der Reflexion vom o-Tolidin-Gehalt in der Schicht bei chloran-zeigenden Röhrchen. – Vergleich Auswerteeinheit und Scanner sowie Röhrchen vor und nach der Begasung.

7 Literatur

- 1 DIN 33 881 Teil 2, Messen mit Prüfröhrchen; Begriffe, Juli **1988**
- 2 Lamb, A. B., Hoover, C. R., US-Patent 1 321 062, **1919**
- 3 Dräger-Röhrchen-Handbuch, Boden-, Wasser- und Luftuntersuchungen, Drägerwerk AG, 11. Auflage, Lübeck **1997**
- 4 Produktinformation, Prüfröhrchen zur Messung von toxischen Gasen, Compur Monitors, München **1998**
- 5 Produktinformation, Prüfröhrchen, Sammelröhrchen und Pumpen, Auergesellschaft GmbH, Ausgabe 8.97 (08-610.2), Berlin **1997**
- 6 DIN 33 881 Teil 1, Messen mit Prüfröhrchen; Einteilung, Mai **1987**
- 7 Lechnitz, K., Prüfröhrchen-Meßtechnik, Ecomed-Verlagsgesellschaft mbH, Landsberg/Lech **1981**
- 8 Lechnitz, K., Prüfröhrchen, In: Analytikertaschenbuch, Band 1, Springer Verlag, Berlin **1980**
- 9 Moosbach, E., Rosenboom, J., Hartkamp, H., Dünnschicht-Reaktionsröhrchen: Bestimmung von Spurenstoffen in Luft durch Gas-Feststoff-Reaktionen mit anschließender remissionsphotometrischer Auswertung, *Staub - Reinhalt. Luft*, **1999**, 59, 71 - 78
- 10 Wierzejewski, R., Untersuchung zur remissionsphotometrischen Gasspurenanalyse, Dissertation, BUGH Wuppertal **1985**
- 11 Produktinformation, Dräger CMS. Einfach genau messen., Drägerwerk AG, Lübeck **1998**
- 12 Produktinformation, Noch mehr Chips in '98, Drägerwerk AG, Lübeck **1998**
- 13 Bäther, W., Persönliche Mitteilung, InCom 1997, Düsseldorf **1997**
- 14 Moosbach, E., Gas-Feststoff-Reaktionen für die Analyse von Spurenstoffen in belasteten Atmosphären, Dissertation, BUGH Wuppertal **1993**
- 15 Waller, C., Bestimmung von Chlorphenolen in Luft: Entwicklung eines Reaktionssystems für den Einsatz in Dünnschichtröhrchen, Diplomarbeit, BUGH Wuppertal **1995**
- 16 Seiffert, T., Entwicklung von Reaktionssystemen zur Bestimmung von Ozon in Luft mit der Dünnschichtröhrchen-Technik, Diplomarbeit, BUGH Wuppertal **1996**
- 17 Schwierz, T., Entwicklung von Reaktionssystemen zur Bestimmung von Chlor in Luft mit der Dünnschichtröhrchen-Technik, Diplomarbeit, BUGH Wuppertal **1996**
- 18 Waller, C., Persönliche Unterlagen zur geplanten Dissertation, BUGH Wuppertal **1999**
- 19 Rosenboom, J., Optimierung von Gas/Feststoff-Reaktionen für die Prüfröhrchentechnik in der Gasspurenanalyse, Dissertation, BUGH Wuppertal **1992**
- 20 Nickisch A., Seidler M., Konstruktion einer Anlage zur Beschichtung von Dünnschichtröhrchen, Diplomarbeit, BUGH Wuppertal **1993**
- 21 Blome, H., Hennig, M., Leistungsdaten ausgewählter Passivsammler 1. Teil: Das Prinzip der Passivprobenahme, *Staub - Reinhalt. Luft*, **1985**, 45, 505 - 508
- 22 Blome, H., Hennig, M., Leistungsdaten ausgewählter Passivsammler 2. Teil: Ermittlung von Leistungsdaten im Labor, *Staub - Reinhalt. Luft*, **1985**, 45, 541 - 546
- 23 Blome, H., Hennig, M., Leistungsdaten ausgewählter Passivsammler 3. Teil: Messung in Betrieben - Zusammenfassung und Schlußfolgerung, *Staub - Reinhalt. Luft*, **1986**, 46, 6 - 10
- 24 Possani, M., Febo, A., Liberti, A., New design of a high-performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants, *Atmos. Environ.*, **1983**, 17, 2605 - 2610
- 25 TRGS 900, Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz „Luftgrenzwerte“, September 1999
- 26 Hahn-Deinstrop, E., Dünnschicht-Chromatographie: praktische Durchführung und Fehlervermeidung, Wiley-VCH, Weinheim **1998**
- 27 Hezel, U., Direkte quantitative Photometrie an Dünnschicht-Chromatogrammen, *Angew. Chem.*, **1973**, 85, 334 - 342

- 28 Ebel, S., Hocke, J., In situ-Auswertung von Dünnschicht-Chromatogrammen über die Kubelka-Munk-Funktion, *Z. Anal. Chem.*, **1975**, 277, 105 - 110
- 29 Pataki, G., Fortschritte in der Dünnschicht-Chromatographie, II. spektrophotometrische und fluorimetrische Direkt-Messung in der Aminosäure-, Peptid- und Nucleinsäure-Chemie, *Chromatographia*, **1986**, 1, 492 - 503
- 30 Seiler, N., Möller, H., Quantitative Verfahren der Dünnschicht-Chromatographie 1. Folge, *Chromatographia*, **1969**, 2, 273 - 280
- 31 Seiler, N., Möller, H., Quantitative Verfahren der Dünnschicht-Chromatographie 2. Folge, *Chromatographia*, **1969**, 2, 319 - 324
- 32 Böhler, I., Erfahrungen mit einem automatisierten Auswertesystem in der quantitativen DC, *Kontakte (Darmstadt)*, **1981**, 1/81, 19 - 23
- 33 Ebel, S., Quantitative analysis in TLC and HPTLC, *J. Planar Chromatogr. Mod. TLC*, **1996**, 9, 4 - 15
- 34 Ebel, S., Geitz, E., Klarner, D., Einführung in die quantitative DC: Grundlagen, Möglichkeiten, Automatisierung (Teil 1), *Kontakte (Darmstadt)*, **1980**, 1/80, 11 - 16
- 35 Ebel, S., Geitz, E., Klarner, D., Einführung in die quantitative DC: Grundlagen, Möglichkeiten, Automatisierung (Teil 2), *Kontakte (Darmstadt)*, **1980**, 2/80, 12 - 16
- 36 Ebel, S., Geitz, E., Einführung in die quantitative DC: Grundlagen, Möglichkeiten, Automatisierung (Teil 3), *Kontakte (Darmstadt)*, **1981**, 1/81, 44 - 48
- 37 Ebel, S., Geitz, E., Einführung in die quantitative DC: Grundlagen, Möglichkeiten, Automatisierung (Teil 4), *Kontakte (Darmstadt)*, **1981**, 2/81, 34 - 38
- 38 Ebel, S., Geitz, E., Hocke, J., Kaal, M., Einführung in die quantitative DC: Grundlagen, Möglichkeiten, Automatisierung (Teil 7), *Kontakte (Darmstadt)*, **1983**, 1/83, 53 - 55
- 39 Ebel, S., Hocke, J., Einführung in die quantitative DC: Grundlagen, Möglichkeiten, Automatisierung (Teil 8), *Kontakte (Darmstadt)*, **1983**, 2/83, 40 - 45
- 40 Ebel, S., Kußmaul, H., Auswertung von Dünnschicht-Chromatogrammen über die Kubelka-Munk-Funktion, *Chromatographia*, **1974**, 7, 197 - 199
- 41 Jork, H., Funk, W., Fischer, W., Wimmer, H., Dünnschicht-Chromatographie: Reagenzien und Nachweismethoden, Band 1a, Wiley-VCH, Weinheim, **1988**
- 42 Bock, R., Methoden der analytischen Chemie, Eine Einführung, Nachweis- und Bestimmungsmethoden, Band 2, Teil 1, Verlag Chemie, Weinheim **1980**
- 43 Kortüm, G., Vogel, J., Über reguläre und diffuse Reflexion an Pulvern und ihre Abhängigkeit von der Korngröße, *Z. Phys. Chem.*, **1958**, 18, 230 - 241
- 44 Kortüm, G., Oelkrug, D., Über den Streukoeffizienten der Kubelka-Munk-Theorie, *Z. Naturforsch.*, **1964**, 19a, 28 - 37
- 45 Kortüm, G., Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, Band II, 4. Auflage, Springer Verlag, Berlin **1962**
- 46 Brockes, A., Strocka, D., Berger-Schumn, A., Farbmessung in der Textilindustrie, Bayer Farben Revue Sonderheft 3/2 D, **1986**
- 47 Pollak, V. A., Linearity considerations in quantitative thin-layer chromatography, *J. Chromatogr.*, **1987**, 393, 143 - 153
- 48 Völz, H. G., Optische Eigenschaften von Pigmenten und objektive Methoden zu ihrer Prüfung und Bewertung, *Angew. Chem.*, **1975**, 87, 721 - 731
- 49 Kubelka, P., Munk, F., Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, *Z. Tech. Phys.*, **1931**, 2a, 593 - 601
- 50 Kubelka, P., New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I, *J. Opt. Soc. Am.*, **1948**, 38, 448 - 457
- 51 Jahnke, M., Automatisiertes Meßverfahren zur Ermittlung gasförmiger Schadstoffkonzentrationen auf der Grundlage von Gas-Fest-Reaktionssystemen in Dünnschicht-Röhrchen, Diplomarbeit, BUGH Wuppertal **1996**
- 52 Gäb, S., Abschlußbericht zum DBU-Projekt (Aktenzeichen 12079), Entwicklung von Schnelltests für die Luftanalytik auf der Grundlage der Dünnschicht-Reaktionsröhrchen-Technik, BUGH Wuppertal **1999**

- 53 Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz - ChemG), In: Weinmann, W., Klein, H. A., Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Gefahrstoffverordnung - GefStoffV). Mit: Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz - ChemG) und zugehörigen Verordnungen und Verwaltungsvorschriften, Teil 1, Lieferung November **1999**
- 54 Verordnung über gefährliche Stoffe (Gefahrstoffverordnung - GefStoffV) In: Weinmann, W., Klein, H. A., Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Gefahrstoffverordnung - GefStoffV). Mit: Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz - ChemG) und zugehörigen Verordnungen und Verwaltungsvorschriften, Teil 1, Lieferung November **1999**
- 55 TRGS 402, Ermittlung und Beurteilung der Konzentrationen gefährlicher Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen, November **1997**
- 56 Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der deutschen Forschungsgemeinschaft, Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, Schwefelwasserstoff, VCH, München, Mai **1981**
- 57 Köhler, G., Schwefelwasserstoffmessungen in industriellen Überwachungsgebieten Bayerns, *Staub - Reinhalt. Luft*, **1979**, 39, 179 - 181
- 58 Frost, H. J., H₂S-Emissionen auf dem Gebiet der chemischen Industrie und Möglichkeiten der Emissionsminderung, *Staub - Reinhalt. Luft*, **1979**, 39, 186 - 189
- 59 Krause, G. H. M., Relative Phytotoxizität von Schwefelwasserstoff, *Staub - Reinhalt. Luft*, **1979**, 39, 165 - 167
- 60 Becker, W.-J., Zum Stand der H₂S-Emissions- und Immissions-Meßtechnik, *Staub - Reinhalt. Luft*, **1979**, 39, 169 - 174
- 61 Gasiorowski, K., H₂S bei Mineralölraffinerien und Erdgasaufbereitungsanlagen - Emissionen und Immissionen, *Staub - Reinhalt. Luft*, **1979**, 39, 189 - 191
- 62 Ixfeld, H., Ergebnisse von Schwefelwasserstoff-Immissionsmessungen im Land Nordrhein-Westfalen, *Staub - Reinhalt. Luft*, **1979**, 39, 177 - 179
- 63 Vetter, H., Kowalewsky, H.-H., H₂S-Emissionen aus Tierhaltungsbetrieben, *Staub - Reinhalt. Luft*, **1979**, 39, 181 - 182
- 64 Bortlitz, J., Über die Entstehung von H₂S-Emissionen bei biologischen Abbauprozessen im kommunalen Abwasser, *Staub - Reinhalt. Luft*, **1979**, 39, 182 - 185
- 65 Deimel, M., Schwefelwasserstoff-Messungen in kommunalen Kläranlagen, *Staub - Reinhalt. Luft*, **1979**, 39, 185 - 186
- 66 Kappus, H., Die Toxikologie des Schwefelwasserstoffs, *Staub - Reinhalt. Luft*, **1979**, 39, 153 - 155
- 67 Winneke, G., Kotalik, J., Keldenich, H.-O., Kastka, J., Zur Wahrnehmung von Schwefelwasserstoff unter Labor und Feldbedingungen, *Staub - Reinhalt. Luft*, **1979**, 39, 156 - 159
- 68 Szekeres, L., Analytical chemistry of the sulphur acids, *Talanta*, **1974**, 21, 1 - 44
- 69 Bethea, R. M., Comparison of hydrogen sulfide analysis techniques, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **1973**, 23, 710 - 713
- 70 Hulpke, H. Hartkamp, H., Tölg, G. (Herausg.), Analytische Chemie für die Praxis, Umweltanalytik, Eine allgemeine Einführung, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1988**
- 71 Leithe, W., Die Analyse der Luft und ihre Verunreinigungen in der freien Atmosphäre und am Arbeitsplatz, 2. Auflage, Wiss. Verl.-Ges., Stuttgart **1974**
- 72 Zutshi, P. K., Mahadevan, T. N., Optimum physical and chemical conditions for the methylene blue method of estimating gaseous sulphide in the environment, *Talanta*, **1970**, 17, 1014 - 1018
- 73 Vincent, R., Limasset, J. C., Cicolella, A., Hecht, G., Gerber, J. M., Détermination simultanée des sulfures de carbone et d'hydrogène dans les atmosphères de travail, *Analisis*, **1985**, 13, 415 - 419
- 74 Purdham, J. T., Yongyi, L., Sodium hydroxide containing triethanolamine and EDTA as a collection medium for hydrogen sulfide, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **1990**, 51, 269 - 272
- 75 Sonnenschein, W., Schäfer, K., Über eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung kleinster Mengen von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff in der Luft, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **1953**, 140, 15 - 25

- 76 Wood, C. F., Marr, I. L., Improvements to the ethylene blue method for the determination of hydrogen sulphide in air, *Analyst (London)*, **1988**, 113, 1635 - 1638
- 77 VDI 2454 Blatt 1, Messen gasförmiger Immissionen; Messen der Schwefelwasserstoff-Konzentration; Molybdänblau-Sorptionsverfahren, März **1982**
- 78 VDI 3486 Blatt 1, Messen gasförmiger Emissionen; Messen der Schwefelwasserstoff-Konzentration; Potentiometrisches Titrationsverfahren, April **1979**
- 79 VDI 3486 Blatt 2, Messen gasförmiger Emissionen; Messen der Schwefelwasserstoff-Konzentration; Jodometrisches Titrationsverfahren, April **1979**
- 80 Schaffernicht, H., Vergleich zweier Methoden zur Schwefelwasserstoffbestimmung in der Luft am Arbeitsplatz, *Staub - Reinhalt. Luft*, **1995**, 55, 243 - 246
- 81 DIN 51855 Teil 4, Prüfung von gasförmigen Brennstoffen und sonstigen Gasen; Bestimmung des Gehaltes an Schwefelverbindungen; Gehalt an Schwefelwasserstoff; Zinkacetat-Verfahren, Juni **1995**
- 82 Jaeschke, W., Claude, H.-J., Test und Einsatz eines Fluoreszenzverfahrens zum Nachweis von atmosphärischem Schwefelwasserstoff, *Staub - Reinhalt. Luft*, **1978**, 38, 355 - 358
- 83 Produktinformation, Sensoric GmbH, Bonn **1997**
- 84 Produktinformation, ENVIS Umweltschutz-Meßsysteme, Dortmund **1997**
- 85 Produktinformation, SensorTechnics, Puchheim, Dezember **1994**
- 86 Nauber, A., Wunsch, G., Neue Dräger Sensoren für tragbare Gasmeßgeräte, *Sicherheit + Management*, **1997**, 5/97, 376 - 377
- 87 Produktinformation, Gasmeßtechnik für Ihre Sicherheit, Compur Monitors Sensor Technology GmbH, München **1999**
- 88 VDI 3486, Blatt 3, Messen gasförmiger Emissionen; Messen der Schwefelwasserstoff-Konzentration; Colorimetrisches Verfahren (Monocolor-Analysator), November **1980**
- 89 Narayanaswamy, R., Sevilla, F., Paper tape analyser for gases based on optical fibres, *Analyst (London)*, **1988**, 113, 661 - 663
- 90 Natusch, D. F. S., Sewell, J. R., Tanner, R. L., Determination of hydrogen sulfide in air – An assessment of impregnated paper tape methods, *Anal. Chem.*, **1974**, 46, 410 - 415
- 91 LaRue, R., Ataman, O. Y., Hautman, D. P., Gerhardt, G., Zimmer, H., Mark, Jr. H. B., Sampler - Sensor for preconcentration and quantitation of atmospheric hydrogen sulfide, *Anal. Chem.*, **1987**, 59, 2313 - 2316
- 92 Behrens, F. B., Hydrogen sulfide detector, *Oil & Gas J.*, **1940**, 38, 86
- 93 Kraus, R., Über ein neues Gasspürgerät. I. Anzeige von Schwefelwasserstoff, *Z. Anal. Chem.*, **1938**, 112, 1 - 6
- 94 Lovibond Chemische Analysenverfahren (LCA), Bestimmung von Schwefelwasserstoff mit Bleiacetat, Tintometer, Dortmund **1977**
- 95 Hayes, E. T., Ataman, O. Y., Karagözler, A. E., Zhang, Yu-Luan, Hautman, D. P., Emerich, R. T., Ataman, A. G., Zimmer, H., Mark, jr. H. B., Dosimeter for hydrogen sulfide by paper luminescence, *Microchem. J.*, **1990**, 41, 98 - 105
- 96 Eroglu, A. E., Volkan, M., Bayranh, E., Ataman, O. Y., Mark, H. B., Hydrogen sulfide determination by solid surface luminescence, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **1996**, 355, 667 - 671
- 97 Hochheiser, S., Lawrence, Automatic sequential sampling of atmospheric H₂S by chemisorption on mercuric chloride-treated paper tape, *Environ. Sci Technol.*, **1970**, 4, 672 - 676
- 98 Hass, K., Schmittinger, P., Chlor, In: Bartholomé, E. (Herausg.), Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 9, 4. Auflage, Verl. Chemie, Weinheim, **1975**
- 99 Greenwood, N. N., Earnshaw, A., Chemie der Elemente, 1. Auflage, VCH, Weinheim **1988**
- 100 Zündorf, U., Chemie mit Chlor, Chancen - Risiken - Perspektiven, Bayer AG, Konzernzentrale Öffentlichkeitsarbeit, Leverkusen **1995**
- 101 Hopp, V., Grundlagen der chemischen Technologie für die betriebliche Ausbildung, 2. Auflage., Verl. Chemie, Weinheim **1984**

- 102 Welzbacher, U., Gefahrstoffe - Datenblätter, Vorschriften, Arbeitshilfen: neue Datenblätter für gefährliche Arbeitsstoffe nach der Gefahrstoffverordnung, Band 6, Chlor, Nr. 260, WEKA-Fachverl. für Technische Führungskräfte, Augsburg **1987**
- 103 Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der deutschen Forschungsgemeinschaft, Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, Chlor, VCH, München, Juni **1970**
- 104 VDI 3488 Blatt 1, Messen gasförmiger Emissionen; Messen der Chlorkonzentration; Methylorange-Verfahren, Dezember **1979**
- 105 Lovibond Chemische Analysenverfahren (LCA), Bestimmung von Chlor in der Luft mit 3,3'-Dimethylnaphthidin, Tintometer, Dortmund **1977**
- 106 Liu, H., Dasgupta, K., A renewable liquid droplet as a sampler and a windowless optical cell. Automated sensor for gaseous chlorine, *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 4221- 4228
- 107 Hardy, J. K., Dasgupta, P. K., Reiszner, K. D., West, P. W., A personal chlorine monitor utilizing permeation sampling, *Environ. Sci. Technol.*, **1979**, 13, 1090 - 1093
- 108 VDI 3488 Blatt 2, Messen gasförmiger Emissionen; Messen der Chlorkonzentration; Bromid-Jodid-Verfahren, November **1980**
- 109 Lechnitz, K., Das Prüfröhrchen und seine Entwicklungstendenzen, *Chem.-Ztg.*, **1973**, 97, 638 - 643
- 110 Welzbacher, U., Gefahrstoffe - Datenblätter, Vorschriften, Arbeitshilfen: neue Datenblätter für gefährliche Arbeitsstoffe nach der Gefahrstoffverordnung, Tetrachlorethylen, Nr. 1339, WEKA-Fachverl. für Technische Führungskräfte, Augsburg **1987**
- 111 Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der deutschen Forschungsgemeinschaft, Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, Tetrachlorethylen (Perchlorethylen), VCH, München, Mai **1981**
- 112 Engels, L.-H., Schütz, A., Wolf, D., Perchloräthylen in Chemischreinigungen, Schadstoffsituation - Technische Prophylaxe, *Staub - Reinhalt. Luft*, **1975**, 35, 412 - 415
- 113 Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der deutschen Forschungsgemeinschaft, Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, Tetrachlorethylen (Perchlorethylen), VCH, München, Februar **1974**
- 114 Grupinski, L., Bestimmung der Konzentrationen von Chlorkohlenwasserstoffen in Luft mittels Gaschromatographie, *Staub - Reinhalt. Luft*, **1971**, 31, 397 - 399
- 115 Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der deutschen Forschungsgemeinschaft, Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, Tetrachlorethylen (Perchlorethylen), VCH, München, April **1988**
- 116 Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der deutschen Forschungsgemeinschaft, Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, Tetrachlorethylen (Perchlorethylen), VCH, München, November **1981**
- 117 VDI 2457 Blatt 4, Messung gasförmiger Emissionen; Gaschromatographische Bestimmung von Tetrachloräthylen (Perchloräthylen), Dezember **1975**
- 118 VDI 3482 Blatt 4, Messung gasförmiger Emissionen; Gaschromatographische Bestimmung organischer Verbindungen mit Kapillarsäulen; Probenahme durch Anreicherung an Aktivkohle; Desorption mit Lösungsmittel, November **1984**
- 119 Offenlegungsschrift 2512687, Auergesellschaft GmbH, **1976**
- 120 Grosskopf, K., Neue Prüfröhrchen: Kohlendioxyd 0,01 %/a - Perchloräthylen 10/a - Wasserstoff 0,5 %/a, Draeger-Heft, 1963, 252, 16 - 22
- 121 Luftanalysen, Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Band 1, Herstellungsverfahren für Prüfgase, VCH, Weinheim **1994**
- 122 VDI 3490 Blatt 1, Messen von Gasen; Prüfgase; Begriffe und Erläuterungen, Dezember **1980**
- 123 VDI 3490 Blatt 3, Messen von Gasen; Prüfgase; Anforderungen und Maßnahmen für den Transfer, Dezember **1980**
- 124 Becker, W.-J., Prüfgase und ihre Herstellung (Teil 1), *Staub - Reinhalt. Luft*, **1977**, 37, 183 - 188
- 125 Becker, W.-J., Prüfgase und ihre Herstellung (Teil 2), *Staub - Reinhalt. Luft*, **1977**, 37, 278 - 283

- 126 Becker, W.-J., Prüfgase und ihre Herstellung (Teil 3), *Staub - Reinhalt. Luft*, **1977**, 37, 426 - 431
- 127 Barrat, R. S., The Preparation of Standard Gas Mixtures, *Analyst (London)*, **1981**, 106, 817 - 849
- 128 VDI 3490 Blatt 2, Prüfgase; Herstellungsverfahren; Übersicht, Dezember **1980**
- 129 VDI 3490 Blatt 14, Messen von Gasen; Prüfgase; Herstellung von Prüfgasen nach der volumetrisch-statischen Methode unter Verwendung von Glasbehältern, November **1994**
- 130 VDI 3490 Blatt 11, Messen von Gasen; Prüfgase; Herstellung nach der volumetrisch-statischen Methode unter Verwendung von Kunststoffbeuteln, Dezember **1980**
- 131 VDI 3490 Blatt 4, Messen von Gasen; Prüfgase; Herstellung mit gravimetrischen Methoden, Dezember **1980**
- 132 VDI 3490 Blatt 12, Messen von Gasen; Prüfgase; Herstellung von Prüfgasen durch manometrische Methoden, Dezember **1988**
- 133 VDI 3490 Blatt 17, Messen von Gasen; Prüfgase; Herstellen von Prüfgasen unter Verwendung von thermischen Massenstromreglern, August **1998**
- 134 VDI 3490 Blatt 16, Messen von Gasen; Prüfgase; Herstellen von Prüfgasen mit Blenden-Mischstrecken, Oktober **1994**
- 135 VDI 3490 Blatt 8, Messen von Gasen; Prüfgase; Herstellung durch kontinuierliche Injektion, Januar **1981**
- 136 VDI 3490, Blatt 10, Messen von Gasen; Prüfgas; Herstellen von Prüfgasen durch Mischen von Volumenströmen – Kapillardosierer, Januar **1981**
- 137 Daum, V., Pehl, B., Hartkamp, H., Buchholz, N., Neuere Entwicklungen in der Kapillardosiertechnik, *Staub - Reinhalt. Luft*, **1985**, 45, 54- 58
- 138 VDI 3490 Blatt 7, Messen von Gasen; Prüfgase; Dynamische Herstellung durch periodische Injektion, Dezember **1980**
- 139 VDI 3490 Blatt 6, Messen von Gasen; Prüfgase; Dynamische Herstellung mit Gasmischpumpen, Dezember **1988ti**
- 140 Balasubramanian, N., Krishnamoorthy S., Development of simple permeation device for the generation of hydrogen sulfide, *Analyst (London)*, **1995**, 120, 2287 - 2289
- 141 VDI 3490 Blatt 9, Messen von Gasen; Prüfgase; Herstellung durch Permeation der Beimengung in einen Grundgasstrom, Dezember **1980**
- 142 Weber, H., Stenner, H., Kettrup, A., Development of an instrument for the dynamic generation of test gases, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **1986**, 325, 64 - 67
- 143 VDI 3490 Blatt 13, Messen von Gasen; Prüfgase; Herstellung von Prüfgasen durch Sättigungsmethoden, Februar **1992**
- 144 Harman, J. N., Electrochemical generation of pollutant standards, In: ASTM Special Technical Publication 598, Calibration in Air Monitoring, **1975**
- 145 Kober, R., Kalibrier- und Prüfgas-Herstellung "on demand", *LaborPraxis*, **1996**, 20, 65 - 67
- 146 Hartkamp, H., Gies, H., Aufbau und Eigenschaften eines Generators zur Erzeugung von Ozon-Prüfgasen, *Staub - Reinhalt. Luft*, **1974**, 34, 95 - 98
- 147 Stern A. C. (Herausg.), Air Pollution, Band 3, 3. Ausgabe, Acad. Press, New York **1976**
- 148 DIN ISO 9169, Luftbeschaffenheit; Bestimmung von Verfahrenskenngrößen von Meßverfahren, August **1996**
- 149 Bedienungsanleitung zum Hygro-Thermogeber-compact (Best. Nr. 1.1005.54.161), Adolf Thies GmbH & Co. KG, Göttingen **1999**
- 150 DIN 32645, Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, Mai **1994**
- 151 Schmitz, O., Melchior, D., Schuhmann, W., Gäb, S., Postcolumn derivatisation for selective laser-induced fluorescence detection in micellar electrokinetic chromatography of fatty acid hydroperoxides, *J. Chromatogr. A*, **1998**, 814, 261 - 265
- 152 Din 50008 Teil 1, Klimate und ihre technische Anwendung; Konstantklimate über wäßrigen Lösungen; Gesättigte Satzlösungen - Glycerinlösungen, Februar **1981**

- 153 D'Amboise, M., Meyer-Grall, F., Trace determination for gaseous chlorine: A comparison between an electrometric method and the methylorange photometric method, *Anal. Chim. Acta*, **1979**, 104, 355 - 361
- 154 Gage, J. C., An indicator tube for the determination of trichloroethylene in air, *Analyst (London)*, **1959**, 84, 509 - 515
- 155 Gmelin-Handbuch der anorganischen Chemie, Mangan, Teil C2, 8. Auflage, Springer, Berlin **1975**
- 156 Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, Merck, Darmstadt
- 157 Gesamtkatalog Spindler und Hoyer, Göttingen **1997**
- 158 Wittke, G., Farbstoffchemie, 2. Auflage, Diesterweg, Frankfurt am Main **1984**
- 159 Lange, B., Vejdelek; Z., Photometrische Analyse, 1. Auflage, Verl. Chemie, Weinheim **1980**
- 160 Zimmermann, M., Pohl, H., Photometrische Metall- und Wasseranalysen, 3 Auflage, 4. Ergänzungslieferung, **1979**
- 161 Chamberlin, N. S., The determination of high chlorine residuals, *Water Works Sewerage*, **1942**, 89, 496 - 499
- 162 Funk, W., Dammann, V., Donnevert, G., Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, VCH, Weinheim **1992**
- 163 Valente, A. P., Augusto, F., Lemes, A. C., Lukjanenko, K., Use of a computer controlled hand-scanner for quantitative thin layer chromatographic analysis, *Analytical Communications*, **1997**, 34, 193 - 194
- 164 Unwin, J., Walsh, P. T., Monitoring organic vapours using pyrolysis-amperometry, *Sens. Actuators*, **1989**, 17, 575 - 581
- 165 Niessner, R., Bäcker, M., A fluorimetric method for the determination of chlorine and tetrachloroethene by bleaching of rhodamine B, *Talanta*, **1989**, 36, 1161 - 1164
- 166 Kohlrausch, F. (Begr.), Lautz, G. (Herausg.), Praktische Physik – zum Gebrauch für Unterricht, Forschung und Technik, Band 1, 22. Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart **1968**
- 167 Collet, C. T., Hughes, J. C., Morey, F. C., Measurement of the internal diameters of metallic capillary tubes, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **1950**, 45, 283 - 288
- 168 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 69 Auflage, CRC, Boca Raton (Florida) **1988**
- 169 Fischer, H., Mayer, D., Schwefelwasserstoff und Sulfide, Sulfane, In: Bartholomé, E. (Herausg.), Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 21, 4. Auflage, Verl. Chemie, Weinheim, **1972**
- 170 Datenblatt zum Schwefelwasserstoffsensoren H2S 3E, Sensoric GmbH, Bonn **1997**
- 171 Daum, V., Entwicklung und Erprobung einer Kapillardosierstrecke für die Gasspurenanalyse, Diplomarbeit, BUGH Wuppertal **1984**
- 172 Datenblatt zum Chlorsensoren Cl2 2E 5, Sensoric GmbH, Bonn **1997**
- 173 Hartkamp, H., Bachhausen, P., A method for the determination of hydrogen peroxide in air., *Atmos. Environ.*, **1987**, 21, 2207 - 2213
- 174 Programmierhandbuch, Microsoft Visual Basic, Programmiersystem für Windows 95 und Windows NT, Version 5.0, Microsoft Corporation