

„Altlasten, Rüstungsaltslasten, Havarie-Ereignisse und ihre Auswirkungen auf die Umwelt

Vor-Ort-Messtechniken

- Trends und Anwendungsprobleme -

J. Flachowsky (johannes.flachowsky@ufz.de)

Themen:

- ⇒ **Veranlassung**
- ⇒ **Möglichkeiten und Trends**
- ⇒ **Anwendungsprobleme**

**Vor-Ort-Messtechnik
=>Erzeugung und Auswertung
von stoff- oder stoffunspezifischen Messsignalen
am Untersuchungsort.**

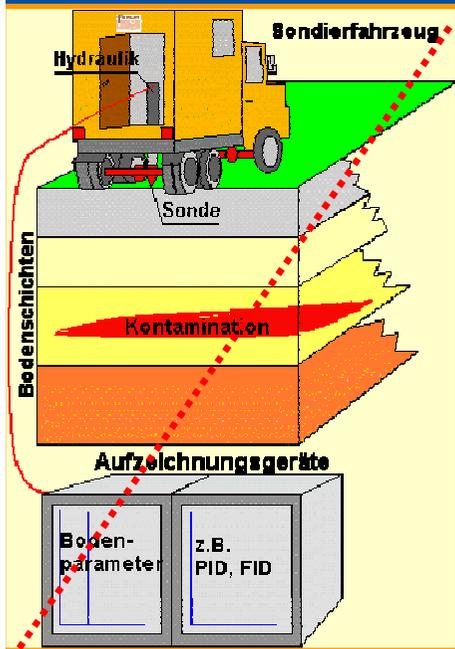
**Es gibt keine universelle Messtechnik
für alle Stoffklassen und Fragestellungen!**

**Je einfacher die Messtechnik, um so
unspezifischer das Messergebnis.**

Schwerpunkt der nachfolgenden Betrachtungen:

- **Messtechnik der on-site Analytik,**
- **Messtechnik der stofflichen Analytik,**
- **Einzugsbereich Altlasten.**

FUGRO-CPT



United States Environmental Protection Agency Office of Solid Waste and Emergency Response (51025) EPA-542-R-00-003 August 2000 www.epa.gov/tio/cluih.org

EPA Innovations in Site Characterization: Geophysical Investigation at

EPA-542-R-00-003

www.epa.gov/tio/cluih.org



PRO INNO II-Förderprojekt:

Mobile Hohlbohrschnecke zur Aufnahme von neuen Sensor- und Sondensystemen zur Untergrunderkundung

Baermann&Partner
TU HH – Prof. Matz
Neumann Baugrund



Veranlassungen für den Einsatz von Vor-Ort-Messtechniken

- ✓ **Standorterkundung:** Quellensuche, Ausbreitungsprofile, Entsorgungstrategien.
- ✓ **Arbeitsschutz:** Personenschutz, Arbeitssicherheit.
- ✓ **Bevölkerungsschutz:** Havarie, Brandereignis, Terrorismus.
- ✓ **Aufwandsminierung:** Zeit, Kosten.
- ✓ **Richtigkeit analytischer Informationen:** Heterogenitätsproblematik, repräsentative

Probennahme.



Typische Kontaminantenprofile:

Altlasten: MKW, PAK, VOC (BETX, LHKW), SM.

Rüstungsaltlasten: Explosivstoffe, chem. Kampfstoffe

Havarie: Industriechemikalien

Analytische Möglichkeiten

Messprinzipien:

- | | |
|---|-----------------------|
| 1. Optische Prozesse | - Photometrie |
| 2. EC-/HL-Effekte | - Sensorik |
| 3. Biochemische Prozesse | - Immunoassays |
| 4. Bindungswechselwirkungen | - IR-Spektroskopie |
| 5. Fragmentierungs- und Stoßprozesse | - Massenspektrometrie |
| 6. Wechselwirkungen mit der Elektronenhülle | - Röntgenfluoreszenz |

Verfügbare Gerätetechniken

Erkennbare Entwicklungen

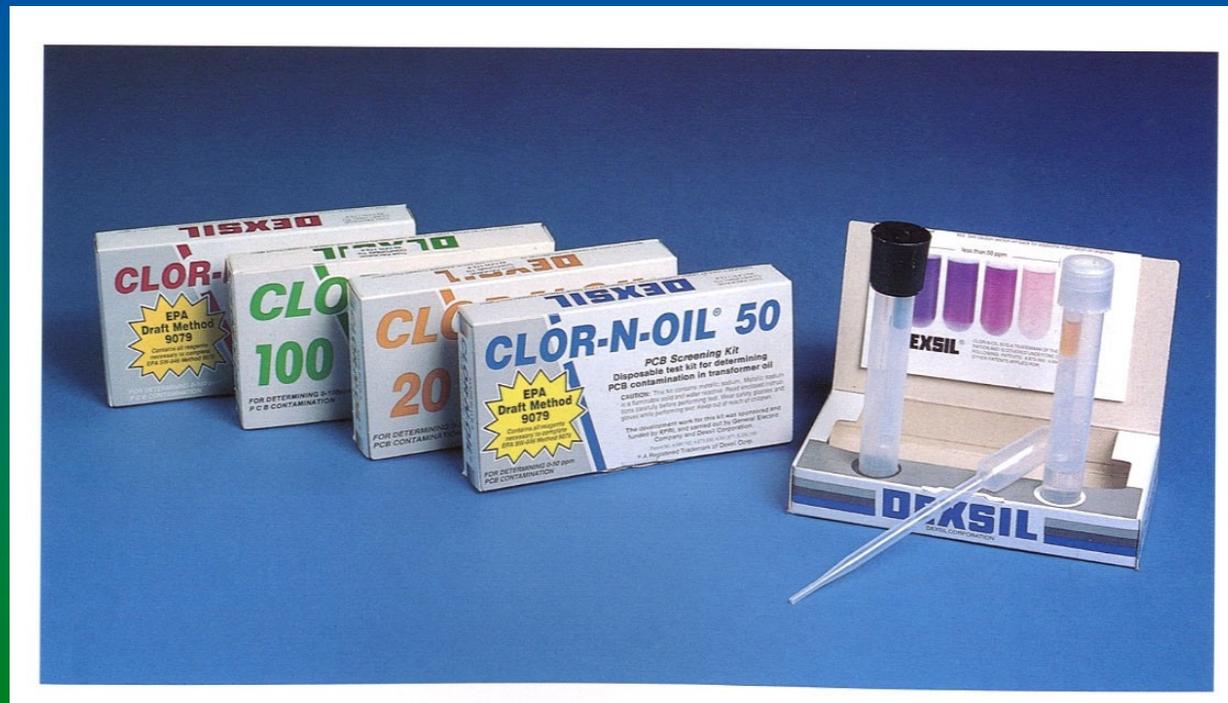
Bemerkung:

- **Keine Vollständigkeit der Aufzählung.**
- **Präsentierte Auswahl ist kein Qualitätskriterium.**

Einige „klassische“ Beispiele

Testkits - Flüssigkeiten, Bodenextrakte

- Farbvergleiche,
- einfache Handhabung, kostengünstig,
- Einzelstoffbestimmung,
- störempfindlich.



Sensorische Gasmesstechnik

- **Diverse Funktionsprinzipien (ECS, FOCS, PID, WLD, FID, PAS, IR und Kombinationen), Handhabung einfach,**
- **Messsignal oder Einzelkomponentenbestimmung,**
- **sehr stöempfindlich.**

PID MiniRae



Sensorarrays

Verknüpfung von Sensoren => Mustererkennung

Homogen-Arrays – gleiches physikalisches Prinzip
gleiche Funktionsdynamik

Heterogen-Arrays – unterschiedliche Funktionsprinzipien

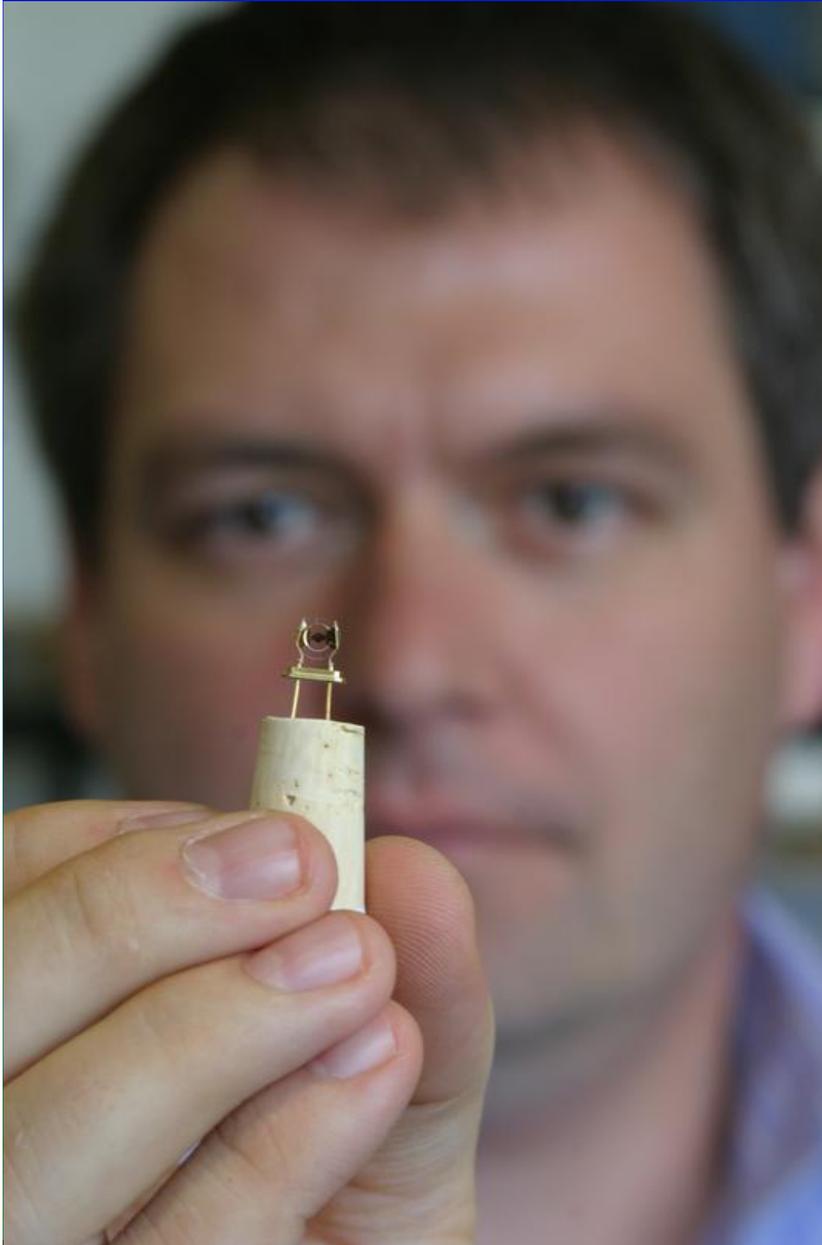
Mustererkennungs-Lernprozesse

Probleme:

Musterveränderung

Querempfindlichkeit

TATP-Sensor



Prinzip:
**3 QMB-Sensoren mit
Goldauflage und sensitiver
Polymerschicht,
Messung der
Resonanzfrequenzänderung.**

Entwickler:
**Universität Bonn
Max Planck Instituts für
Polymerforschung Mainz
Patentanmeldung und
Schutzrecht- Vermarktung durch
Firma PROvendis**

**Präsentation 2008 zur Militär-Leistungsshow
"Common Shield" in Eckernförde**



MICROSENSOR SYSTEMS Inc. - Sensorarray aus 3 SAW und 3 EC

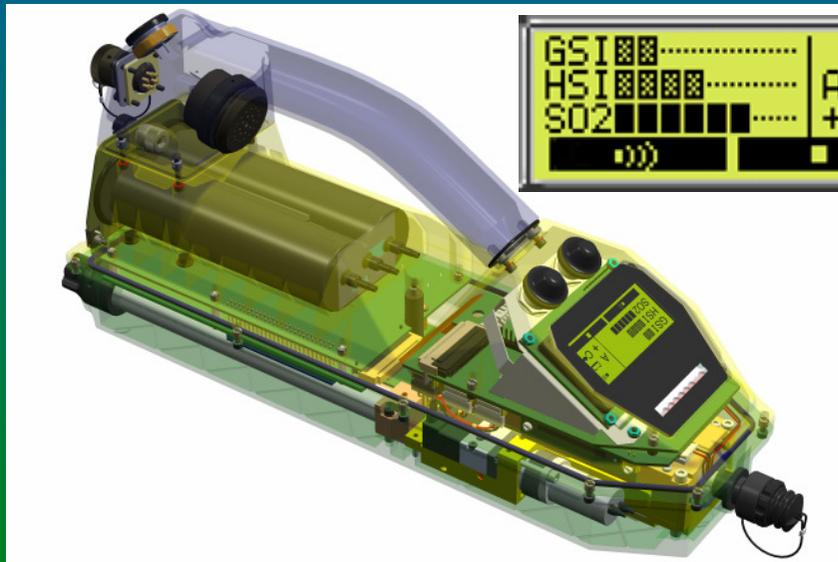


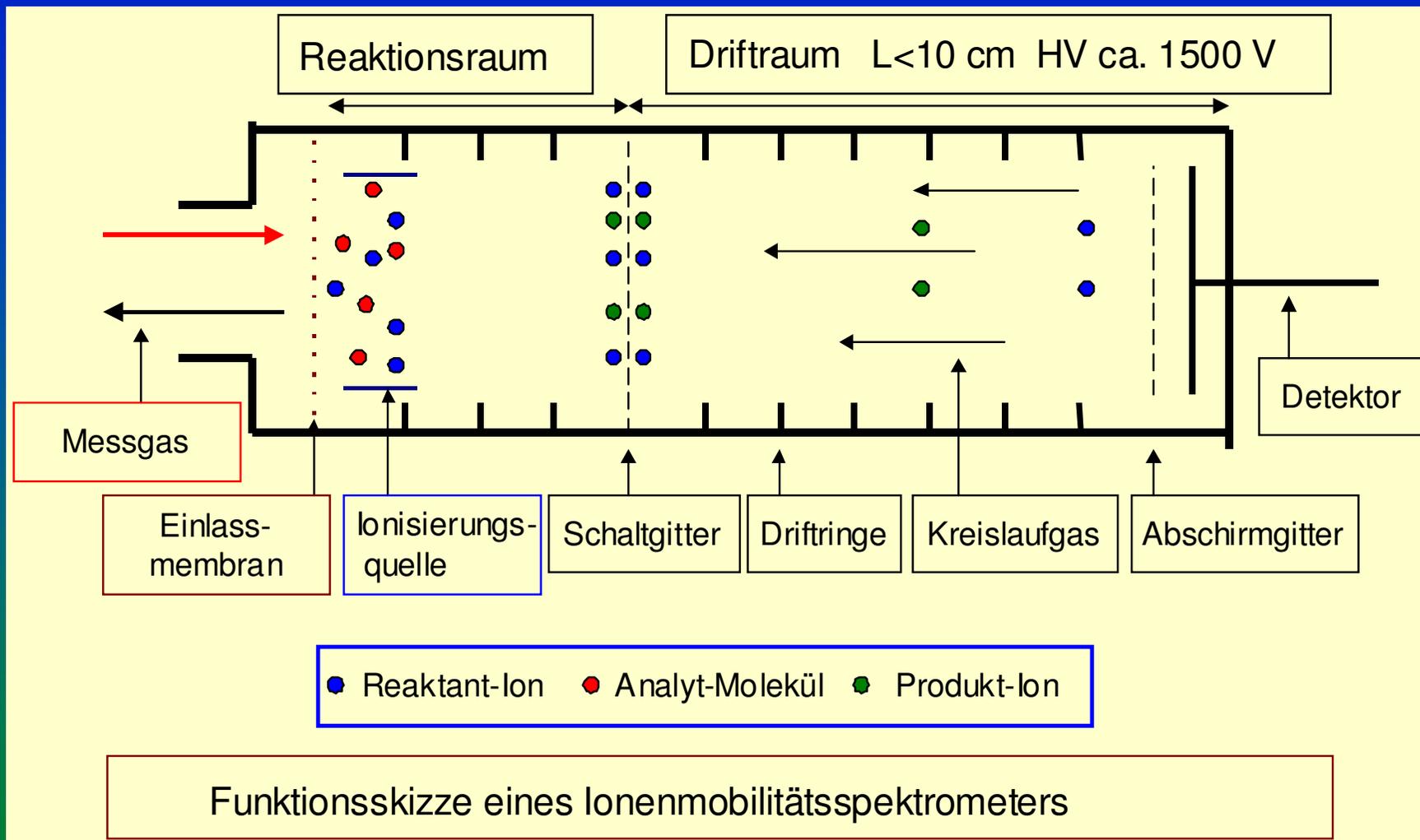
HAZMATCAD Plus Response Thresholds for TICs and CWAs Used in Testing	TIC/CWA	Response Threshold
	Hydrogen cyanide (AC)	0.6 - 1.25 ppm (0.6 – 1.25 mg/m ³)
	Phosgene (CG)	0.2 - 0.4 ppm (0.8 – 1.6 mg/m ³)
	Arsine (SA)	0.3 - 0.6 ppm (1.0 – 2.0 mg/m ³)
	Chlorine (Cl ₂)	0.5 - 1 ppm (1.4 – 2.9 mg/m ³)
	Sarin (GB)	0.1 - 0.2 ppm (0.6 – 1.1 mg/m ³)
	Sulfur mustard (HD)	0.1 - 0.6 ppm (0.7 – 4.0 mg/m ³)
ppm - parts per million		mg/m ³ - milligrams per cubic meter

Sensorische Gasmesstechnik - IMS

- CWA-Messtechnik,
- Messung von Ionenmobilitäten,
- Handhabung einfach,
- ausgewählte Einzelkomponentenbestimmung (ppb-Bereich),
- eingeschränkt störempfindlich.

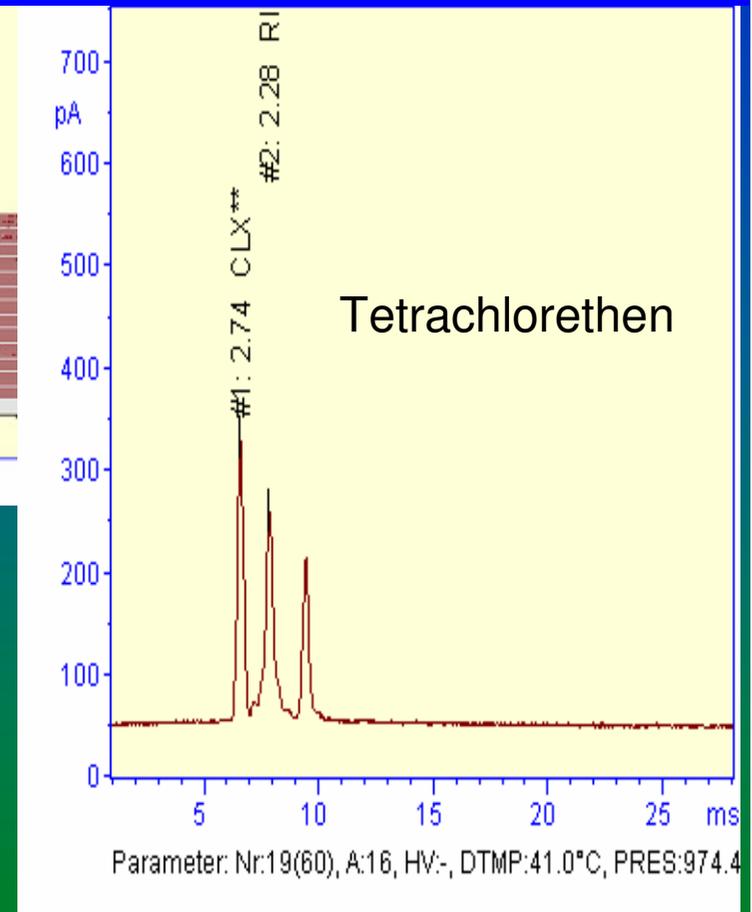
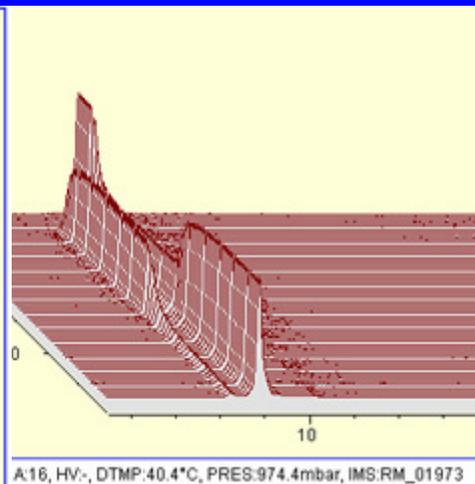
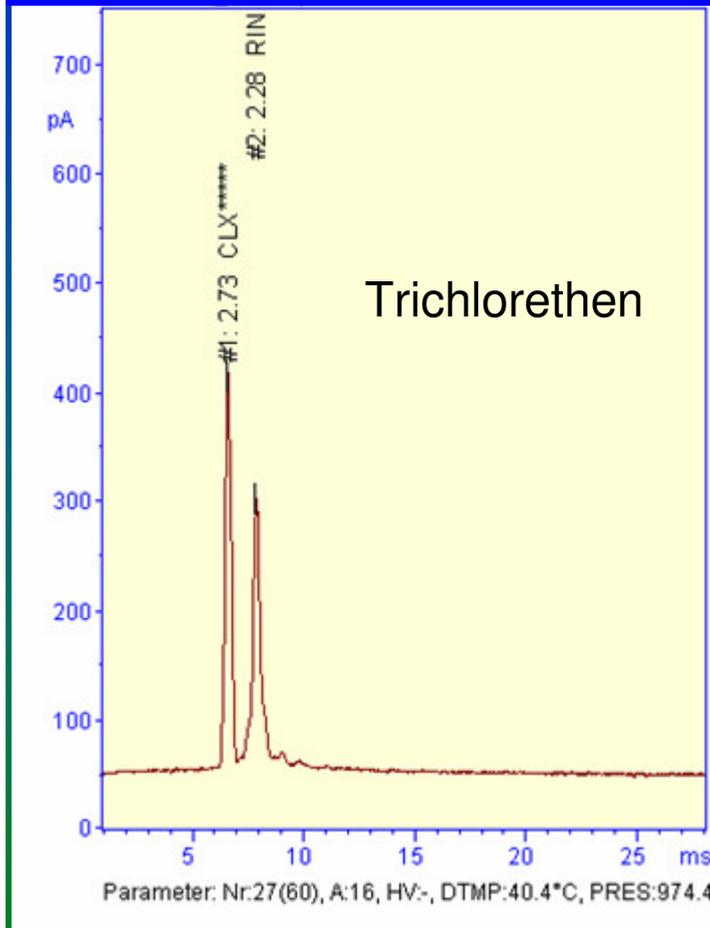
Ionenmobilitätsspektrometer (IMS RAIDM 100 – Bruker Daltonik)





LHKW-Monitoring mittels Ionenmobilitätspektrometrie (Bruker RAID M 100)

Spektren-Scan; Taktzeit 1 sec; Messung des CLX-Peaks





„Anspruchsvolle“ Messtechnik zur Bestimmung organischer Kontaminanten - Kosten und Personal -

- ✓ Gaschromatographen (GC),
- ✓ Kopplung Gaschromatograph – Massenspektrometer (GC/MS),
- ✓ Infrarotspektrometer.

GCM 5000 - SLS MICRO TECHNOLOGY GmbH Hamburg



EGIS II und EGIS III - Thermo Electron Cooperation Detektion –System für Sprengstoffspuren in Flughäfen

Zulassung durch die ECAC

Messprinzip:

2 Fast-GC parallel +
Chemolumineszenzdetektor,
Trägergas He, H₂,
Detektionszeit 15 – 18“,
Wischtests von Partikelproben,
Luftsammler verfügbar.



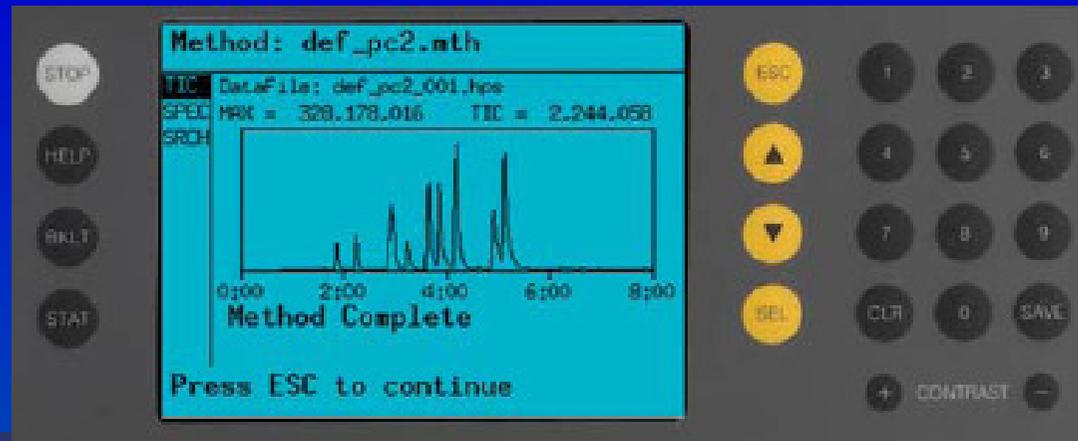
Detektion von NG, DNT, TNT, PETN, RDX
+ 4 ICAO-Taggents (DMNB, o-MNT, P-MNT, EGDN)

Warum Massenspektrometrie?

- **Eignung für die Non-Target-Analytik.**
- **Identifizierungspotential ist hoch.**
- **Aussagen zu Stoffmustern.**
- **Einfache Quantifizierungsmöglichkeiten.**
- **Verfügbare feldtaugliche Gerätesysteme.**

Mobile GC/MS - Systeme

HAPSITE INFICON	CT-1128 Constellation Technology	MM2 / E2M Bruker Daltonik
Quadrupol 1 – 300 u	Quadrupol 2 – 1050 u	Quadrupol 1 – 520 u
Membraneinlass Getterpumpe	Direkteinlass 2 Turbopumpen	Membraneinlass Getterpumpe
Trägergas N ₂ GC-T: 225 ^o C	Trägergas He GC-T: 325 ^o C	Trägergas Luft GC-T: 260 ^o C
Microtrap / Luftsonde	CTC - Autosampler	TD / DI / SPME Spürsonde
Masse: 16 kg (isothermer Betrieb)	Masse: 34 kg	Masse: 37 kg

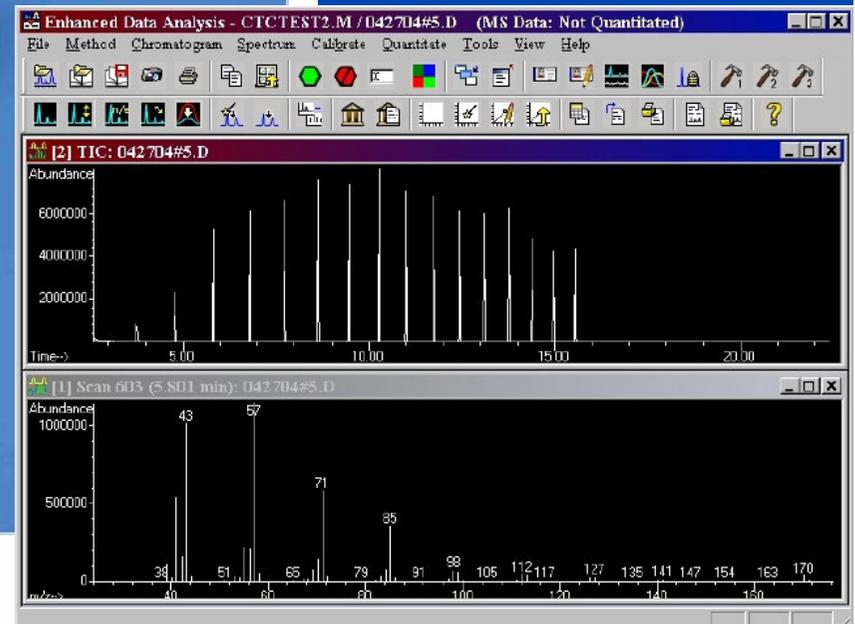


HAPSITE von INFICON mit Headspace-Autosampler





INSTRUMENTE
AUTOMATISIERUNG
INNOVATIVE SYSTEMLÖSUNGEN



GC/MS-Kopplung CT-1128
Constellation Technology Corporation

Kiev Bezpeka 2008 exhibition (21 – 24 Oct 08)



Trend:

„Black-Box“ – Analytik

2 Bedienererebenen

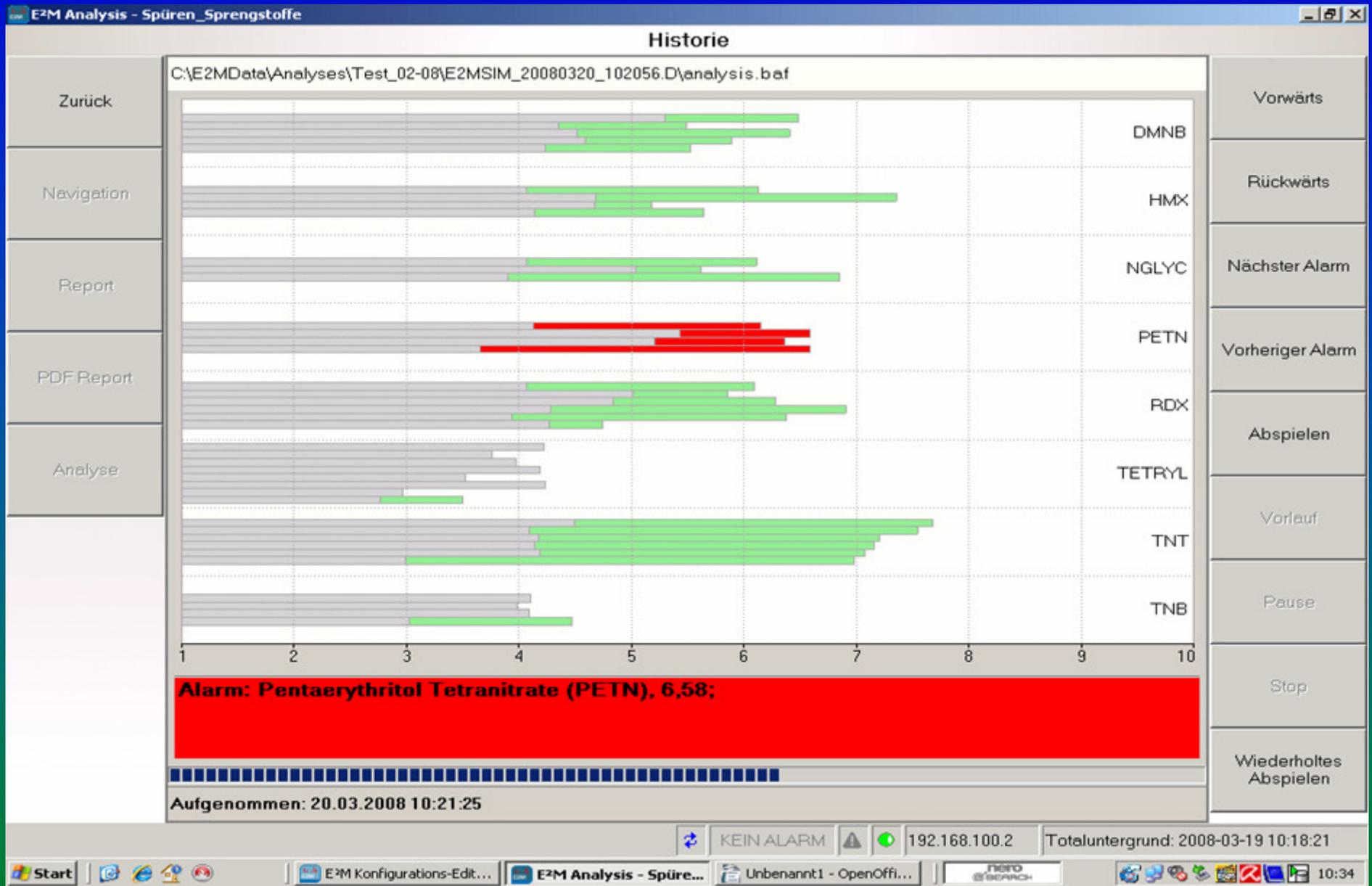
- Administratorebene für die Methodenentwicklung,
- Operatorebene für Anwendungen ohne Systemeingriff.
- Knopfdruckanalytik => Gefahr von Fehlinterpretationen.



E2M von Bruker Daltonik mit aufgesetztem GC messbereit im PKW



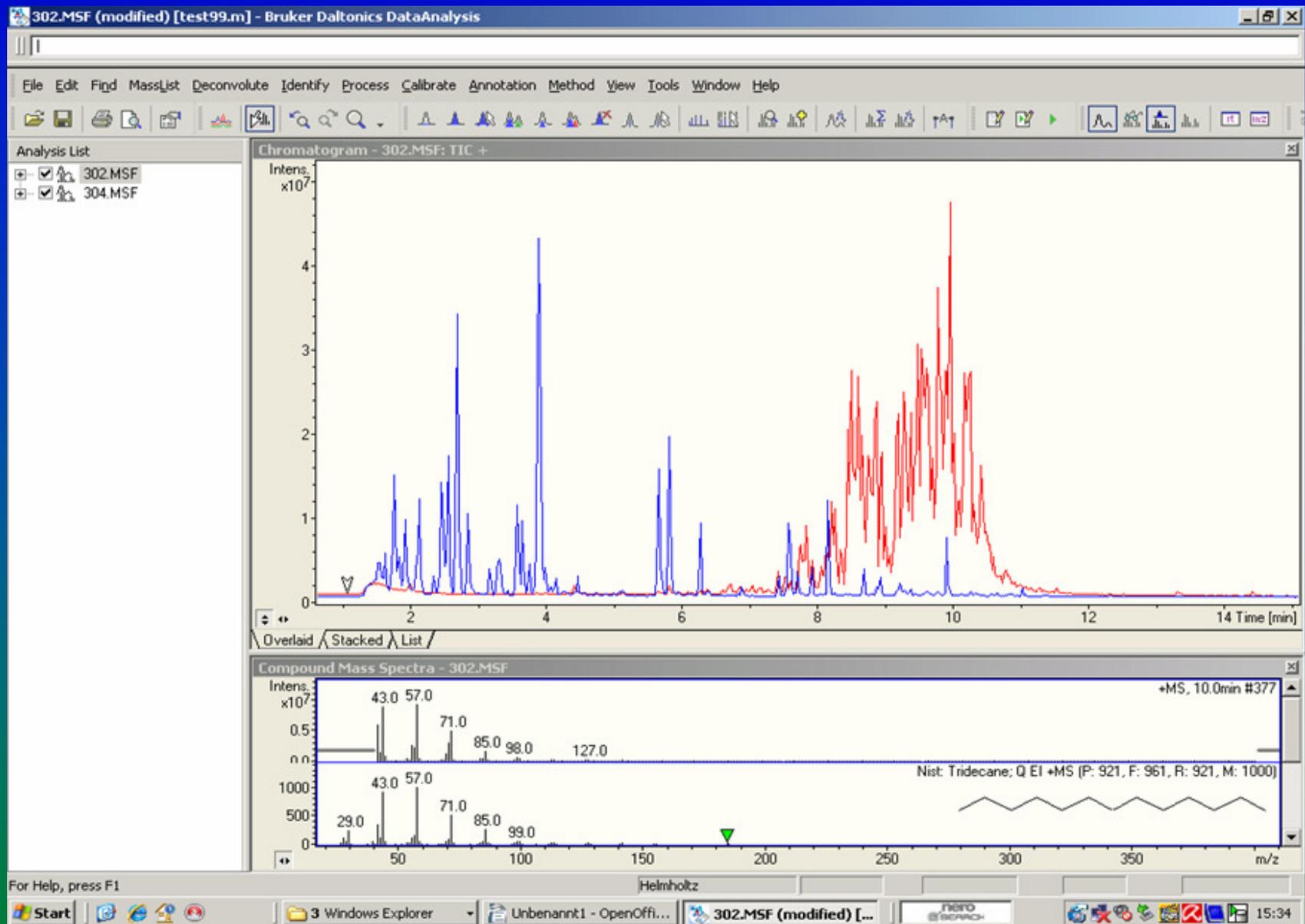
Havarie-Messtechnik



Spürverlauf „Sprengstoffspuren auf Bodenkörper“ - Testlauf



Brandursachensuche



Brandbeschleuniger-Nachweis (TIC blau = VK-Standard; TIC rot = Probe)

Möglichkeiten der schnellen Elementanalytik

Schwermetallanalytik in Feststoffproben

- Röntgenfluoreszenzanalyse
bzw. Laserinduzierte Breakdown-Spektroskopie,
parallele Bestimmung von Elementgehalten
ohne chemische Probenaufbereitung.
- Handhabung relativ einfach, Kosten erheblich.
- Einzelelementbestimmungen auch in komplexen
Systemen möglich.
- Eingeschränkt störempfindlich
(keine Volumenanalytik, punktuelle Werte).

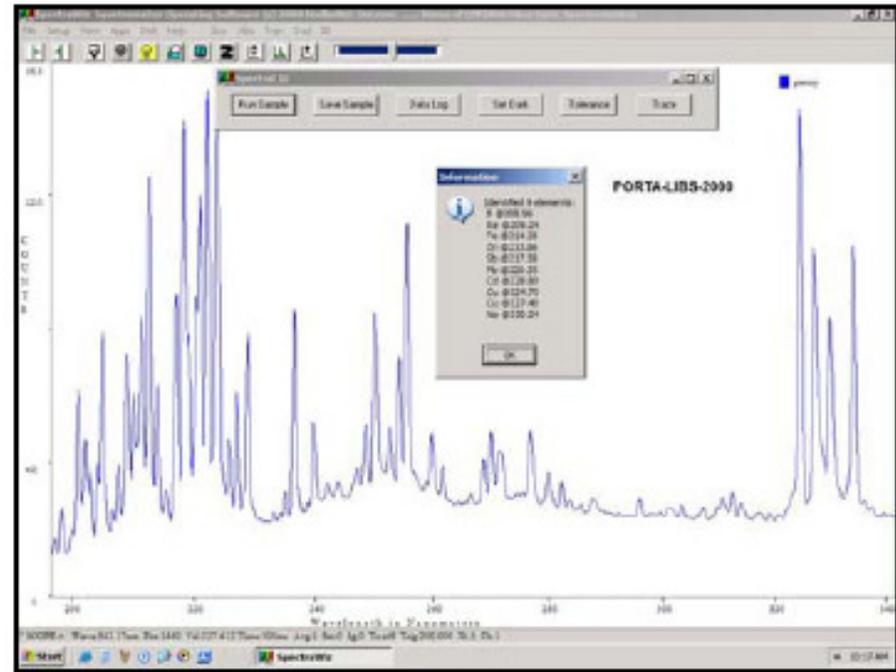
EDRFA-Gerät der Fa. NITON

Röntgenröhre



U.S. EPA METHOD 6200

Field portable x-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediments



PORTA-LIBS-2000 Spectral ID of Cu Penny

PORTA-LIBS-2000 (Datenblatt der Fa. SI Scientific Instruments)

**Elementanalytik an Feststoffproben mittels
Laser Induced Breakdown Spectrometry (LIBS)**

Transportable oder Handgehaltene FT-IR- und Raman-Messtechnik

FTIR- Gasmesstechnik
„ppm-Analytik“

FT-IR ATR-Technik für Feststoffe
„Prozent-Analytik“

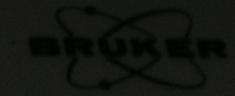
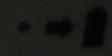
Problem „Mehrkomponentenanalytik“

Tragbares Feld-IR Gerät von Bruker Optics (ATR / FT-IR im MIR-Bereich)





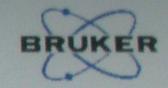
**Tragbares Feld-IR Gerät von Bruker Optics
(FT-IR / ATR im MIR-Bereich)**



OPUS - Operator: Default (Administrator) - [M-IR_Results.obs]

Mobile-IR

Mobile Infrared Spectrometer



First hit

1. 828 SEMTEX 1A, Pentrite 84%, non-explosive plasticizer. Common Plastic explosive from Czech

Next hits

- 2. 813 LX-13 (EQUIVALENT), Pentrite 80%, Sylgard 20%, Military, Eq. of LLNL product ■
- 3. 813 XTX 8003 (EQUIVALENT), Pentrite 82%, Sylgard 18%, PBX, extrudable, Eq. of LASL product ■

Next Sample	Save As	Expert View	Send Mail	End
-------------	---------	-------------	-----------	-----

For Help, press F1

VisualBasic Script

Start | OPUS - Operator:

CAP NUM SCROLL



FT-IR Gas-Analysator GASMET Dx-4030 (Datenblatt ansyco-Karlsruhe)

HazmatID (FT-IR / ATR)

Responder RCI (Raman Chemical Identifier)

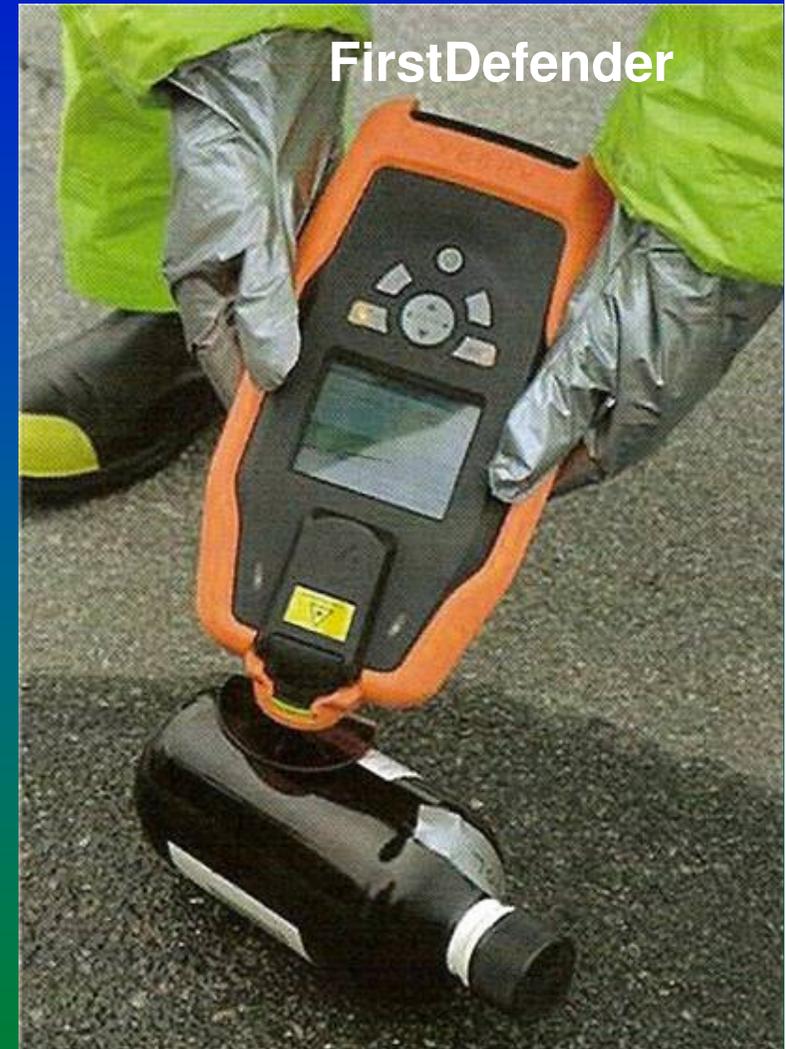


Fa. Smith Detection

FT-IR- / Raman-Spektrometer AhuraScientific.Inc.



FT-IR / ATR TruDefender



RAMAN-Sprengstoffdetektor

**Bruker RAPID – Passiver FT-IR – Detektor
(360°; Elevation: -10°/+50°; Reichweite bis 5 km)**



Neutroneninduzierten Gammaspektroskopie

Neutronenquelle: Neutronengenerator,
Neutronenerzeugung nur während der Messung.

**Zerstörungsfreie Analyse
von Kampfstoff- und CWA-Kampfstoffmunition
des ersten und zweiten Weltkrieges.**

Schnelle Identifizierung der Inhaltsstoffe von Kampfmitteln



Fundmunition, England 1. Weltkrieg

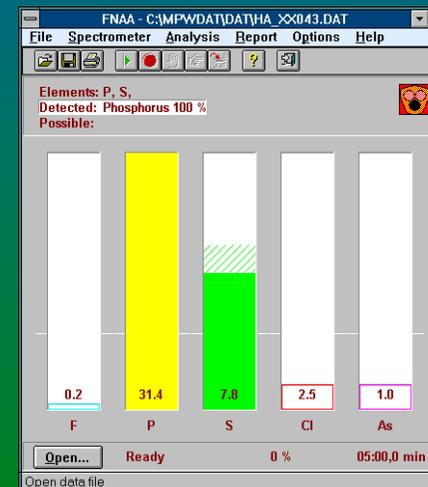
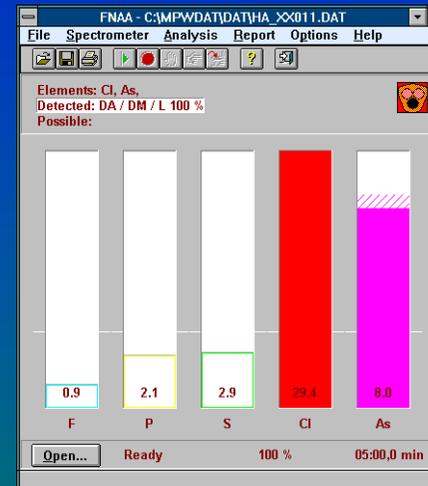
NIGAS result



X ray of a shell with an unknown fluid content



NIGAS display



Phosgene +
 AsCl_3

Phosphorus

Anwendungsprobleme der Vor-Ort-Analytik

- Verfügbarkeit, Robustheit und Zuverlässigkeit der Messtechnik.
- Bestimmbarkeit der gesuchten Stoffgehalte.
- Richtigkeit der analytischen Information.
- Zulässigkeit positiv falscher Ergebnisse.

- Bedienbarkeit und Umfang mitzuführender Gerätetechnik.
- Einschränkungen bei der Probenvorbehandlung.
- Zeitlicher und finanzieller Aufwand.

Mangelnde Gerichtsfestigkeit der Ergebnisse.

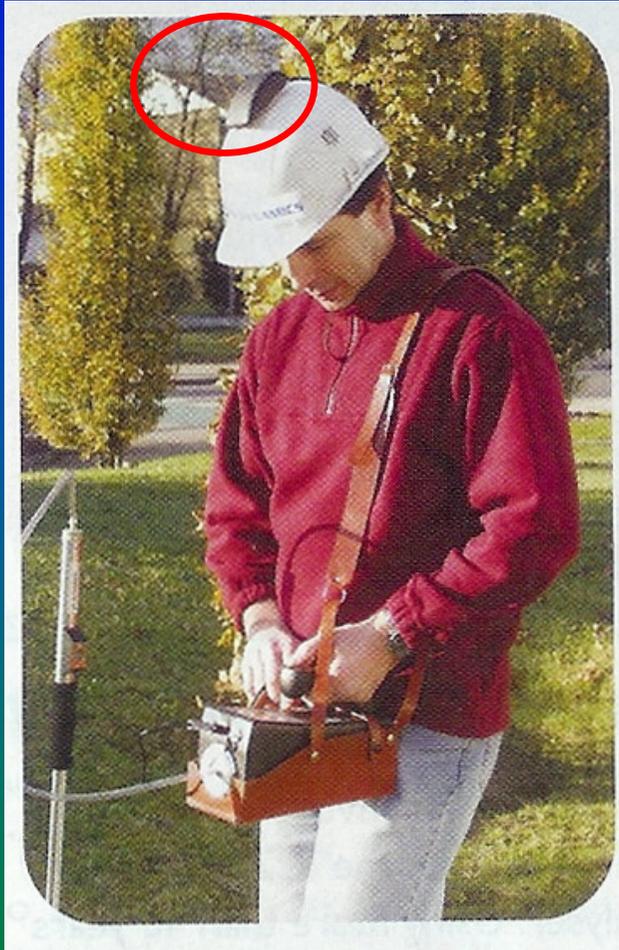
Akzeptanz durch Behörden und Anwender.

Welche Trends sind erkennbar

1. Miniaturisierung,
2. Integration in Sondiertechniken,
3. Datenfernübertragung,
4. GPS-gekoppelte Probedateien,



Tragbare Sensormesstechniken



GPS

PID +
4 IR-
Kanäle

ECOPROBE 5 von RS DYNAMICS

(VOC-Methan-TPH- CO₂)



SEM500 von Geotechnical Instruments

(Methan-Monitor – ppm-Bereich)

Welche Trends sind erkennbar

1. Miniaturisierung,
2. Integration in Sondiertechniken,
3. Datenfernübertragung,
4. GPS-gekoppelte Probandateien,
5. MIP-Sensorik,
6. Chip-integrierte Multisensor-Arrays,
7. Bedienermakros hoher Funktionalität,
8. Vereinfachte Protokollierung (akkustisches Protokoll).

Aktivitäten international:

U.S. EPA

u. a. Office of Research and Development

National Homeland Security Research Center

EPA/600/R-07/015 (Febr. 28, 2007)

Standardized Analytical Methods for Environmental
Restoration following Homeland Security Events

BMBF-Förderprogramm „Forschung für die zivile Sicherheit“

u. a. CBRNE-Gefahren – 19 Projekte 43,1 Mio €

Projektträger: VDI-TZ

EU – Sicherheitsforschung: 2007 – 2013 mit 1,4 Milliarde €

**„Was nicht umstritten ist,
ist auch nicht sonderlich interessant“**

(Johann Wolfgang von Goethe)

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

