

Untersuchungen zur potenziellen S-Lost-Permeation durch verschiedene Materialien von Taucheranzügen unter Einsatz von 2-Chlorethyl-phenylsulfid als Simulanz

am Beispiel von EPDM-Naturgummi, Neopren und Trilaminat

8. Dezember 2022

Florian Stukenkemper

1. Prüferin: Prof. Dr. Susanne Heise
2. Prüfer: Dipl. Ing. Matthias Freudenberg

HOCHSCHULE FÜR ANGEWANDTE
WISSENSCHAFTEN HAMBURG

Fakultät Life Sciences

Department Medizintechnik

Studiengang Hazard Control

Ulmenliet 20

21033 Hamburg

Danksagung

Mit den folgenden Zeilen möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich in der Erstellung dieser Arbeit unterstützt und motiviert haben.

Zuerst möchte ich mich herzlich bei Frau Prof. Susanne Heise für die hilfreichen Anregungen und die konstruktive Kritik sowie die Unterstützung in der Versuchsdurchführung bedanken. Für die Betreuung und Bewertung dieser Arbeit möchte ich besonders Frau Heise und Herrn Freudenberg erwähnen.

Für die Bereitstellung der Permeationsmesszelle gebührt mein besonderer Dank Herrn Florian Zillge von der Firma LABC-Labortechnik. Ohne diese Großzügigkeit wäre eine Versuchsdurchführung und somit diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Mein Dank gebührt ebenfalls der Arbeitsgruppe Angewandte Aquatische Toxikologie an der HAW Hamburg. Besonders erwähnen möchte ich an dieser Stelle Chantal van Drimmelen und Safia El Toum. Ein besonderer Dank gilt Robin Westphal, der mich stets bei Fragen unterstützt hat und an seinem Wissen teilhaben lassen.

Ebenfalls möchte ich mich bei Benjamin Rößler für die Unterstützung bedanken.

Ich möchte mich von Herzen bei meinen Eltern, meiner Schwester und meiner Freundin bedanken, die mir mit viel Geduld, Hilfsbereitschaft und Interesse ihre Zeit geschenkt haben. Sie haben auch durch die vielen Stunden Korrekturlesen maßgeblich dazu beigetragen, dass diese Arbeit in dieser Form vorliegt.

Auch möchte ich mich an dieser Stelle weitergehend bei meinen Eltern für die Unterstützung, in jeglicher Art, für das stets offene Ohr, nicht nur während der Erstellung dieser Arbeit, sondern auch während des gesamten Studiums besonders bedanken.

Danke

Kurzzusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Beständigkeit verschiedener Materialien von Taucheranzügen gegenüber S-Lost mithilfe von CEPS (2-Chlorethyl-phenylsulfid) als Simulanz zu bestimmen. Hierzu wurden die Materialien des Viking Pro (als Reparaturfolie, EPDM Naturgummi Gemisch), Neopren sowie Trilaminat verwendet. Es wurde festgestellt, dass sich die Total X-Ray Reflektion Fluoreszenz Spektrometrie (TXRF) nicht als Nachweismethodik für CEPS in geringen Konzentrationen eignet. Über den Leuchtbakterientest in Anlehnung an die DIN EN 11348-2 wurde der IC_{50} von CEPS auf den *Aliivibrio fischeri* mit einer Konzentration von $18,31 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Range von $13,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ und $24,47 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) bestimmt, wodurch dieser als Nachweismethodik verwendet wurde. Die Permeationsbestimmung wurde in Anlehnung an die DIN EN 16523-1 durchgeführt.

Eine Zunahme der Masse im Rahmen der Permeationsbestimmung über 60 Minuten wurde nachgewiesen. Diese gliedert sich in absteigender Reihenfolge wie folgt: Neopren > Trilaminat > EPDM-Naturgummi. Anhand eines optischen Vergleichs der Materialproben konnte eine Aufnahme der Testflüssigkeiten in die Gewebe des Neoprens und des Trilaminats erfasst werden, welche eine Begründung der Massenzunahme darstellt. Eine Glättung des Materials des Viking Pro wurde beobachtet.

Der Schutz der getesteten Materialien gegen in meerwassergelösten S-Lost könnte auf Basis der Konzentrationszunahmen der Proben der CEPS-Versuche (Neopren ca. $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; EPDM ca. $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Trilaminat ca. $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) als geschwächt bewertet werden, wenn davon ausgegangen wird, dass die hemmende Substanz CEPS darstellt. Jedoch unterscheiden sich die Hemmungen nur gering von denen der Kontrolle, wodurch dies als unwahrscheinlich angenommen werden muss.

Ein weiteres Ziel der Ausarbeitung bestand in der Erstellung eines Konzeptentwurfs zu Dekontamination von Tauchern im Rahmen der Offshore Bergung von chemischen Kampfstoffen. Hierzu wurden zunächst die wichtigsten Rahmenparameter und Unterschiede zwischen der landgebundenen Dekontamination und der Dekontamination an Schiff bestimmt. Als Parameter wurden:

- der Platzbedarf und das benötigte Material,
- die Anzahl der benötigten Personen,
- der Schutz des Dekontaminationspersonals,
- die Kontaminationsgefahr sowie
- der Wasserverbrauch

identifiziert. Auf dieser Basis erfolgte eine Kombination der Dekontamination nach der „*Guidance for Diving in Contaminated Waters*“ des Naval Sea Systems Command mit der Feuerwehr Dienstvorschrift 500 „*Einheiten im ABC-Einsatz*“.

Der Konzeptentwurf für die Offshore Dekontamination ist nur als grober Entwurf zu bezeichnen. Dieser kann als Diskussionsgrundlage für weitergehende Arbeiten verwendet werden.

Schlüsselwörter:

Permeation, Dekontamination, Offshore-Kampfmittelbergung

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Kurzzusammenfassung	ii
I. Abbildungsverzeichnis	vi
II. Abkürzungsverzeichnis	viii
III. Tabellenverzeichnis	ix
IV. Begriffsdefinitionen	x
1 Einleitung	1
2 Problemstellung durch subaquatische Kampfmittelaltlasten	3
2.1 Belastung durch chemische Munition im maritimen Bereich	3
2.1.1 Bezogen auf Nord- und Ostsee	3
2.1.2 Aktueller Zustand der Munition in der Nord- und Ostsee	4
2.1.3 Exkurs zu weiteren Verklappungsgebieten	5
2.2 Herausforderungen bei Bergung von chemischer Munition	6
3 Der Kampfstoff S-Lost – Eigenschaften, Toxizität, militärische Verwendung	8
3.1 Eigenschaften von S-Lost	8
3.1.1 Physikalische Eigenschaften	8
3.1.2 Chemische Eigenschaften	9
3.1.3 Toxische Wirkung	11
3.2 Militärisch verwendete Einsatzformen von S-Lost	14
4 Permeation durch verschiedene Materialien von Taucheranzügen	16
4.1 Verwendete Materialien	16
4.1.1 Geräte	16
4.1.2 Software	17
4.1.3 Proben und Materialien	17
4.1.4 In den Versuchen eingesetzte Chemikalien	18
4.2 Methodik	19
4.2.1 Auswahl der Simulanz auf der Basis der chemisch- physikalischen Eigenschaften von S-Lost	19
4.2.2 Versuchsaufbau für die Permeationsbestimmung	22
4.2.3 Versuchsvorbereitungen	24
4.2.4 Validierung des Nachweises über den Picofox S2	27
4.2.5 Validierung des Leuchtbakterientests	31
4.2.6 Methodik der Permeationsbestimmung	37
5 Landgebundene Dekontamination und Gegebenheiten auf See	40
5.1 Gegebenheiten einer Offshore-Dekontamination und Technischer Stand der Schutzbekleidung im Umgang mit chemischen Kampfstoffen	40
5.2 Beschreibung der bestehenden bodengebundenen Dekontaminationskonzepte	41
5.2.1 Mindestanforderungen an die Dekontamination von Tauchern	41
5.2.2 Einteilung der Gefährdung	42
5.2.3 Schutz des Personals	43

5.2.4	Aufbau des Dekontaminationsplatzes	44
5.2.5	Ablauf der Dekontamination	45
5.2.6	Qualifikationen und Dokumentation	46
6	Ergebnisse der Permeationsbestimmung und des Dekontaminations-Konzeptentwurfs	47
6.1	Permeationsbestimmung	47
6.1.1	Vorversuche mit dem Picofox S2	47
6.1.2	Dosis-Wirkungs-Kurve	49
6.1.3	Beobachtungen während der Permeationsbestimmung	50
6.1.4	Vergleich der Materialproben	52
6.1.5	Permeationsbestimmung	57
6.1.6	Zusammenfassung der Ergebnisse	61
6.2	Konzeptentwurf für eine Offshore Dekontamination	62
6.2.1	Aus den Gegebenheiten auf See resultierende Anforderungen an die Dekontamination	62
6.2.2	Auswahl der Gefährdung	63
6.2.3	Schutz des Dekontaminationspersonals	63
6.2.4	Aufbau des Dekontaminationsplatzes	63
6.2.5	Ablauf der Dekontamination	63
6.2.6	Qualifikation und Dokumentation	64
7	Diskussion	65
7.1	Permeationsversuches	65
7.1.1	Vorversuch mit dem Picofox S2	65
7.1.2	Dosis-Wirkungs-Kurve	65
7.1.3	Beobachtungen	66
7.1.4	Vergleichs der Materialproben	67
7.1.5	Permeationsbestimmung	68
7.1.6	Mögliche Rückschlüsse auf die Permeation durch eine Kombination der Ergebnisse	68
7.2	Dekontaminationskonzept	72
7.2.1	Anforderungen an eine Offshore-Dekontaminationskonzept	72
7.2.2	Auswahl der Gefährdungsklasse	72
7.2.3	Schutzausrüstung des Dekontaminationspersonals	72
7.2.4	Aufbaus des Dekontaminationsplatzes	72
7.2.5	Ablaufs der Dekontamination	73
7.2.6	Qualifikation und Dokumentation	73
8	Fazit und Ausblick	74
8.1	Fazit	74
8.2	Ausblick	75
9	Literaturverzeichnis	76
10	Eidesstattliche Erklärung	85
11	Anlagen	1
A-1.	Persönliche Korrespondenz mit Herr Westphal	1
A-2.	Handschriftliche Aufzeichnungen während der Versuchsdurchführung	4

A-3.	Darstellung der Spektren und Auswertungen des PicoFox S2	5
a.	Validierung	5
b.	Vorversuche	16
A-4.	Ergebnisse der Leuchtbakterientests	20

Gender-Hinweis

In der vorliegenden Arbeit wird aus Gründen der besseren Lesbarkeit der generische Maskulin verwendet. Dies stellt keine Wertung dar und bezeichnet gleichermaßen weibliche wie männliche Personen.

I. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Darstellung der Versenkungsgebiete in der Ostsee, ihrer offiziell und inoffiziell Zufahrtswege nach HELCOM 2013 [23 S.31]	4
Abbildung 2: Strukturformel von S-Lost [45] (Angepasst durch Stukenkemper).....	9
Abbildung 3: Drei-Dimensionales Modell von S-Lost [46] (Angepasst durch Stukenkemper)	9
Abbildung 4: Hydrolysereaktion von S-Lost zu Thiodiglycol (eigene Darstellung nach Ashmore und Nathanail 2008 [47 S.1195])	10
Abbildung 5: Hydrolysereaktion von S-Lost zu 1,4-Oxathian und 1,4-Dithian (eigene Darstellung nach Bełdowski et al. [48 S.75]).....	10
Abbildung 6: Darstellung der Reaktion von S-Lost mit der Guaninbase der DNA (eigene Darstellung nach Balali-Mood und Abdollahi [24 S.55]).....	12
Abbildung 7: Vergleich der Drei-Dimensionalen Struktur von S-Lost (A) [46], DCH (B) [76] und CEPS (C) [77]; Grün= Chloratom, Gelb= Schwefelatom, Grau= Kohlenstoffatom, Weiß= Wasserstoffatom (Angepasst durch Stukenkemper)	20
Abbildung 8: Drei-Dimensionale Darstellung der Episulfoniumions [78].....	21
Abbildung 9: Strukturformel von 2 Chlorethylphenylsulfid [35] (Angepasst durch Stukenkemper)	21
Abbildung 10: Strukturformel 1,6 Dichlorhexan [33] (Angepasst durch Stukenkemper).....	21
Abbildung 11: Rechts: Oberteil der PTFE-Spannvorrichtung; links: Unterteil der PTFE-Spannvorrichtung..	23
Abbildung 12: Darstellung und Bezeichnungen der Bestandteile der Permeationsmesszelle (Eigene Darstellung).....	23
Abbildung 13: Versuchsaufbau der Permeationsmesszelle NW50liqui (Eigene Darstellung)	24
Abbildung 14: Exemplarische Darstellung eines Spektrums des Picofox S2 (10 nl·L ⁻¹ CEPS in Ethanol)	28
Abbildung 15: Darstellung des Belegungsschemas der 96-Well Mikrotiterplatte (eigene Darstellung).....	33
Abbildung 16: Dosis-Wirkungs-Kurve von CEPS auf den Organismus <i>Aliivibrio fischeri</i>	49
Abbildung 17: Wölbung des Materials nach den Permeationsversuch mit Ethanol am Beispiel von Trilaminat (eigene Darstellung).....	51
Abbildung 18: Darstellung der entstandenen Blasenbildung während der Versuchsdurchführung im Permeationsversuch bei Neopren mit Ethanol ASW nach ca.35 min (eigene Darstellung).....	51
Abbildung 19: Aufnahme des Materials der Reparaturfolie für den Viking Pro aus EPDM-Naturgummi in einer einfachen Vergrößerung; links: unbenutzte Materialprobe; rechts: nach der Durchführung des Permeationsversuches mit Ethanol-ASW.....	54
Abbildung 20: Aufnahme des Materials der Reparaturfolie für den Viking Pro aus EPDM-Naturgummi in einer 4,5-fachen Vergrößerung; links: unbenutzte Materialprobe; rechts: nach der Durchführung des Permeationsversuches mit Ethanol-ASW.....	55
Abbildung 21: Aufnahme des Trilaminats in einer einfachen Vergrößerung; links: unbenutzte Materialprobe; rechts: nach der Durchführung des Permeationsversuches mit Ethanol-ASW	55
Abbildung 22: Aufnahme des Trilaminats in einer 4,5-fachen Vergrößerung; links: unbenutzte Materialprobe; rechts: nach der Durchführung des Permeationsversuches mit Ethanol-ASW	56
Abbildung 23: Aufnahme Neoprens in einer einfachen Vergrößerung; links: unbenutzte Materialprobe; rechts: nach der Durchführung des Permeationsversuches mit Ethanol-ASW	56
Abbildung 24: Aufnahme des Neoprens in einer 4,5-fachen Vergrößerung; links: unbenutzte Materialprobe; rechts: nach der Durchführung des Permeationsversuches mit Ethanol-ASW	57

Abbildung 25: Ergebnisse der CEPS und Ethanol Permeationsbestimmung durch das Material der Viking Pro Reparaturfolie anhand der Hemmung der Leuchtbakterien <i>Aliivibrio fischeri</i> ; Fehlerbalken bezeichnen die arithmetischen Abweichungen der Hemmungen	58
Abbildung 26: Ergebnisse der CEPS und Ethanol Permeationsbestimmung durch das Trilaminat anhand der Hemmung der Leuchtbakterien <i>Aliivibrio fischeri</i> ; Fehlerbalken bezeichnen die arithmetischen Abweichungen der Hemmungen.....	59
Abbildung 27: Ergebnisse der CEPS und Ethanol Permeationsbestimmung durch Neopren anhand der Hemmung der Leuchtbakterien <i>Aliivibrio fischeri</i> ; Fehlerbalken bezeichnen die arithmetischen Abweichungen der Hemmungen.....	60

II. Abkürzungsverzeichnis

ADR	Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße
AEGL	Acute Exposure Guideline Levels
AGW	Arbeitsplatz Grenzwerte
ASW	Artificial Seawater
CEPS	2-Chlorethyl-phenylsulfid
CWA	Chemical Warfare Agents
DCH	1,6-Dichlorhexan
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
FwDV	Feuerwehr-Dienstvorschrift
GGVSEB	Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt
IARC	International Agency for Research on Cancer
k.A.	Keine Angaben
NAVSEA	Naval Sea Systems Command
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
PSA	Persönliche Schutzausrüstung
RID	Ordnung über die internationale Eisenbahnbeförderung gefährlicher Güter
SUPSALV	Supervisor of Salvage and Diving
TXRF	Total X-Ray Reflektion Fluoreszenz Spektrometrie
vfdb	Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes

III. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenstellung humantoxischer Werte aus verschiedenen Quellen.....	12
Tabelle 2: Übersicht der AEGL Werte nach Ellison in $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ [41 S.156], angepasst durch Stukenkemper...	14
Tabelle 3: Auflistung der verwendeten Geräte	16
Tabelle 4: Auflistung der verwendeten Softwares	17
Tabelle 5: Auflistung der verwendeten Verbrauchsmaterialien und Proben	17
Tabelle 6: Auflistung der verwendeten Chemikalien	18
Tabelle 7: Physikalische, chemische, toxikologischen Eigenschaften von S-Lost, 1,6 Dichlorhexan und 2 Chlorethyl-phenylsulfid.....	19
Tabelle 8: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Massenkonzentration (C_m) von Chlor mithilfe des Picofox S2	30
Tabelle 9: Darstellung der gemessenen Schwefelkonzentration in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ der Verdünnungsreihe mithilfe des Picofox S2, nicht Nachweisbare Konzentrationen sind mit N. d. angegeben.....	30
Tabelle 10: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Massenkonzentration (C_m) von Schwefel mithilfe des Picofox S2	31
Tabelle 11: Auflistung der pH-Werte des verwendeten ASW gegenüber den durchgeführten Versuchen .	32
Tabelle 12: Übersicht der Gültigkeitskriterien des Leuchtbakterientests.....	36
Tabelle 13: Gegenüberstellung der Hemmung (H_{30}) durch CEPS in Ethanol ($CV\ CEPS$) zu reinem Ethanol ($CV\ Ethanol$)	36
Tabelle 14: Übersicht der durchgeführten Permeationsversuche, der Leuchtbakterientest und des verwendeten Artificial Seawater (ASW) Ansatzes in chronologischer Reihenfolge.....	38
Tabelle 15: Übersicht der verwendeten Konzentrationen für die Erstellung der Dosis-Wirkungs-Kurve.....	39
Tabelle 16: Tabellarische Darstellung der Chlor- und Schwefelkonzentrationen der verwendeten Materialien sowie der beiden Teile der Permeationsmesszelle (PMZ) nach Auswertung des Vorversuches durch den Picofox S2 ($C_m = \text{Massenkonzentration}$)	47
Tabelle 17: Vergleich der Masse der Materialproben vor und nach den Vorversuchen mit destilliertem Wasser.....	48
Tabelle 18: Vergleich der Dicke der Materialproben vor und nach der Versuchsdurchführung der Vorversuche mit destilliertem Wasser	48
Tabelle 19: Ergebnisse der Mittelwerte der gemessenen Masse der Materialproben vor (m_1) und nach (m_2) der Versuchsdurchführung mit den ermittelten Unsicherheiten	52
Tabelle 20: Differenz der Massen ($mdif$) der Materialproben vor und nach der Durchführung der Permeationsversuche sowie die ermittelten Unsicherheiten	53
Tabelle 21: Ergebnisse der Mittelwerte der gemessenen Dicke der Materialproben vor (d_1) und nach (d_2) der Versuchsdurchführung mit den ermittelten Unsicherheiten	53
Tabelle 22: Differenz der Dicke ($ddif$) der Materialproben vor und nach der Durchführung der Permeationsversuche sowie die ermittelten Unsicherheiten	54
Tabelle 23: Zusammenstellung der Ergebnisse der Massen- ($mdif$) und Dickenveränderung ($ddif$) sowie der Zunahme der Hemmung zwischen der ersten und der letzten Probe ($Hdif$) mit den ermittelten Unsicherheiten; grauhinterleg: Unsicherheit ist größer als das Ergebnis	61

IV. Begriffsdefinitionen

Letale Konzentration (LC_i):

Der LC_i-Wert beschreibt die Konzentration eines Stoffes, der innerhalb des Testzeitraums zum Tod von i % der Lebewesen einer Testgruppe führt. Er wird als das Verhältnis der Stoffmenge zum Volumen angegeben, in mg·L⁻¹ [1]. Meist wird dieser Wert als LC₅₀ angegeben.

Letale Dosis (LC_t) für Dämpfe und Aerosole:

LC_t beschreibt die Letale Dosis (Dampfkonzentration multipliziert mit der Expositionszeit) eines chemischen Wirkstoffes (Dampf oder Aerosol) für i % der exponierten und ungeschützten Lebewesen in mg·min·m⁻³. Neben LC_{t50} kommt auch der LC_{t100} zur Anwendung [2 S.193].

Letale Dosis (LD_i):

LD_i beschreibt die letale Menge eines nicht gasförmigen chemischen Wirkstoffes für i % der exponierten und ungeschützten Lebewesen. Neben dem LD₅₀ wird auch der LD₁₀₀ verwendet. Die Menge wird meist in mg bis g angegeben oder als Verhältnis der Menge zum Körpergewicht (mg·kg⁻¹) [2 S.193].

Handlungsunfähige Dosis (IC_t):

IC_t beschreibt die Dosis eines chemischen Wirkstoffes (Dampf oder Aerosol) bei der i % der exponierten und ungeschützten Personen handlungsunfähig werden, angegeben in mg·min·m⁻³. [2 S.193]

Permeation:

Die Permeation beschreibt den Prozess der Bewegung von chemischen Stoffen durch verschiedene Materialien auf molekularer Ebene. Sie unterteilt sich in die Sorption (die Aufnahme der Moleküle an der Außenoberfläche des Materials), die Diffusion (Bewegung der Moleküle durch das Material) und die Desorption (die Abgabe der Moleküle aus dem Material an der Innenoberfläche) [3 S.12].

Chemischer Kampfstoff:

Bei einem chemischen Kampfstoff handelt es sich um eine industriell herstellbare chemische Verbindung. Sie wird für militärische Zwecke verwendet, da die physiologischen Funktionen des menschlichen Organismus durch die Toxizität gestört werden. Die Auswirkungen können von einer Handlungsunfähigkeit bis hin zum Tod reichen [4, 5].

Chemische Munition:

Der Begriff der chemischen Munition umfasst in der vorliegenden Ausarbeitung die Munition, welche mit einem chemischen Kampfstoff sowie mit einem Sprengstoff gefüllt ist. Die Gewichtsangaben beziehen sich auf das Bruttogewicht der gesamten Munition, inklusive der metallischen Hülle.

Staffel

Die Staffel stellt eine Einheit in der Feuerwehr dar. Diese besteht aus dem Staffelführer (Einheitsführer), dem Angriffstrupp und dem Wassertrupp (bestehend aus je zwei Einsatzkräften, Truppführer und Truppmann) sowie dem Maschinisten (verantwortlich für das Fahrzeug und die Aggregate). Somit insgesamt aus fünf Einsatzkräften und einem Einheitsführer (1/5/6) [6].

1 Einleitung

Nach dem zweiten Weltkrieg sind weltweit mehr als 300.000 Tonnen (t) chemische Kampfstoffe in dem Weltmeeren und Ozeanen versenkt worden [7 S.8], wobei Senfgas einen Großteil ausmacht [8 S.18]. S-Lost behält unter bestimmten Bedingungen jahrelang nach der Versenkung seine toxischen Eigenschaften [9 S.90, 10 S.187] und stellt somit immer noch eine Gefährdung für die Umwelt [11 S.272] und Personen dar [9 S.111]. Weltweit kam es zu über 500 Unfällen welche auf verklappter chemischer Munition, meist S-Lost beruhen [12 S.1395]. Fischer ziehen S-Lost in Form von Klumpen oder Munition über die Netze mit auf das Schiff und erleiden hierdurch die typischen Vergiftungserscheinungen [7 S.11]. Die Menge an gefischtem S-Lost ist unter 1000 kg Jährlich [8 S.25], durch die voranschreitende Korrosion wird sich die Freisetzung und somit auch die Gefährdung jedoch weiter erhöhen [13 S.856].

Bereits heutzutage stellen chemische Kampfstoffe aus dem Meer wie Phosphor eine große Gefährdung dar, dieser wird in kleinen Klumpen an den Strand gespült. Durch sein bernsteinähnliches Aussehen wird dieser eingesteckt und entzündet sich in den Taschen. In den letzten Jahrzehnten wurden ca. 20 Fälle dieser Verbrennungen gemeldet.[14 S.33]. Es wird befürchtet, dass auch S-Lost-Klumpen in den kommenden Jahren an die Strände gespült werden [14 S.34].

Auch die vermehrten Bauvorhaben im Bereichen der Verklappungsgebiete erhöhen die Notwendigkeit, diese Gebiete von subaquatischen Munitionsaltlasten zu befreien [15 S.90].

Doch die Eigenschaften der Kampfstoffe, insbesondere von S-Lost stellen für die Taucher und die Besatzung an Schiff bei einer Offshore Kampfmittelbergung eine Gefährdung dar [16].

Auch aus diesem Grund hat das Thema der subaquatischen Munitionsaltlasten in den letzten Jahren immer mehr Aufmerksamkeit erhalten. Verschiedene Forschungsprojekte wie DAIMON (1 und 2), CHEMSEA sowie HUMMER haben sich bereits mit dem aktuellen Zustand der Munition und der Belastung auf das Sediment auseinandergesetzt. Verschiedene Quellen konnten vermehrt Rückstände und intaktes S-Lost [17 S.58] sowie S-Lost in Form von Zählstklumpen nachweisen [7 S.10, 9 S.90, 14 S.34]. Daten über die Beständigkeit von Taucheranzügen gegenüber diesem, sind jedoch nicht verfügbar, oder wenn nicht öffentlich zugänglich.

Daraus lässt sich die folgende Fragestellung ableiten:

Welchen Schutz gegen die Permeation von im Meerwasser gelöstem S-Lost bieten die Materialien von Trockentauchanzügen am Beispiel von EPDM-Naturgummi, Neopren sowie Trilaminat für die Kampfmittelbergung für den maritimen Bereich?

Neben dem aktuellen Stand der Munition, stellt auch die Verbesserung des Arbeitsschutzes ein Ziel der Forschung dar. Das TOxAR-Projekt (Toxic Alarm with AR-Assistance under water) befasst sich mit dem Ansatz eines Echtzeitnachweises von arsenorganischen Kampfstoffen, sowie von TNT mit kontinuierlicher Analyse. Die Ergebnisse dieser Messungen sollen es unter anderem der Besatzung auf dem Schiff ermöglichen geeignete Schutzmaßnahmen gegen die Kontamination von chemischen Kampfstoffen zu treffen [18]. Eine Schutzmaßnahme stellt die Dekontamination des Tauchers auf dem Schiff dar. Daher ergibt sich folgende Fragestellung:

Wie muss ein bestehendes landgebundenes Dekontaminationskonzept angepasst werden, um eine Dekontamination von Tauchern im maritimen Bereich nach einer Kontamination mit chemischen Kampfstoffen zu gewährleisten?

Das Vorgehen gliedert sich zu Beginn in die Erläuterung der Probleme durch subaquatische Munitionsaltlasten, angegeben in Kapitel 2. Zunächst wird ein Überblick über verschiedene Versenkungsgebiete weltweit gegeben, gefolgt von dem aktuellen Zustand der verklappten Munition in der Ostsee. Zudem werden mögliche Herausforderungen bei einer Bergung dieser beschrieben. Kapitel 3 gibt einen Überblick über die chemischen, physikalischen und toxischen Eigenschaften von S-Lost, diese werden in Kapitel 4 verwendet, um eine geeignete Simulanz auszuwählen. Ebenfalls wird in diesem Kapitel die Methodik der Bestimmung des Widerstands von Materialien der Taucheranzüge gegenüber der chemischen Substanz konkretisiert. Zuerst werden hierzu die verwendeten Materialien beschrieben. Zur Validierung verschiedener Nachweisverfahren wird die zu erwartende Konzentration der Simulanz auf Basis bekannter Daten berechnet. Auf dieser Grundlage werden Verdünnungsreihen angesetzt um die Total X-Ray Reflexion Fluoreszenz Spektrometrie (TXRF) als Nachweismethodik zu überprüfen. Als Alternativverfahren wird ein Leuchtbakterientest in Anlehnung an die DIN EN 11348-2 durchgeführt. Die Validierung der Testverfahren ist in Kapitel 4.2 weitergehend beschrieben. Die Ergebnisse der Permeationsversuche, der Veränderung der Materialdicke und -masse werden in Kapitel 6 zusammengefasst und im Anschluss in Kapitel 7 diskutiert.

Die grundlegenden Anforderungen an die Dekontamination auf See werden in Kapitel 5 veranschaulicht. Zudem werden zwei, dem Stand der Technik entsprechende landgebundene Dekontaminationskonzepte in diesem Kapitel beschrieben. Auf Basis der Anforderungen werden die Dekontaminationskonzepte verglichen und ein Konzeptentwurf erstellt. Dieser ist in Kapitel 6 dargestellt und wird in Kapitel 7 diskutiert. Eine Validierung des erstellten Konzeptentwurfs zur Dekontamination von Kampfmitteltauchern nach den Einsätzen in durch chemische Kampfstoffe kontaminierten Bereichen ist kein Bestandteil der Ausarbeitung. Ein Fazit der Abschlussarbeit wird in Kapitel 8 neben einem Ausblick auf weitere sich aus dieser Arbeit ergebende Forschungsfragen gegeben.

Diese Arbeit soll dazu beitragen möglichen Problemen, bezogen auf Arbeitsschutzbelange in der Beseitigung von Munitionsaltlasten, vorzubeugen. Die Erfahrungen des Autors aus seinem Praxissemester bei der Hanseatischen Kampfmittelbergung Hamburg, sowie der Mitarbeit beim TOxAR-Projekt stellen eine weitere Motivation für das Thema dar.

2 Problemstellung durch subaquatische Kampfmittelaltlasten

Die Problemstellung unterteilt sich in die Problematik, welche durch die Verklappung von chemischer Munition nach dem zweiten Weltkrieg entsteht und die Herausforderungen, welche bei einer potenziellen Bergung auftreten.

2.1 Belastung durch chemische Munition im maritimen Bereich

Zunächst wird die Belastung im Bereich der Nord- und Ostsee beschrieben, gefolgt von dem aktuellen Zustand der Munition und der daraus resultierenden Belastung auf die Gewässer. Zudem wird ein kurzer Exkurs zu weiteren Gebieten gegeben, welche durch chemische Munition belastet sind.

2.1.1 Bezogen auf Nord- und Ostsee

1946 wurde durch die Alliierten des zweiten Weltkrieges entschieden, dass die deutsche Munition über eine autorisierte Verklappung in Gebieten der Nord- und Ostsee zu vernichten ist [9 S.28]. Es ist davon auszugehen, dass in der Nordsee über 170 000 t und in der Ostsee bis zu 65 000 t chemische Munition versenkt wurden. Dies entspricht ungefähr 85 % der deutschen chemischen Munition, welche im zweiten Weltkrieg verwendet wurden [9 S.28].

Nordsee

In der Belgischen Nordsee wurden vor Zeebrugge ca. 35.000 t Munition (sowohl konventionell als auch chemisch) verklappt. Genaue Angaben über den Anteil an chemischer Munition liegen nicht vor. Da es sich zum Kriegsende bei ca. 30 % der Munition um chemische Munition handelte, ist nach Francken und Hafez davon auszugehen, dass 500 t chemischen Kampfstoff über diesen Weg entsorgt wurden [19 S.53]. Zudem stellt der Skagerrak (obere Verbindung zwischen Nord- und Ostsee) ein weiteres großes Verklappungsgebiet dar. Hier wurden ca. 170.000 t chemische Munition verklappt. Das Hauptversenkungsgebiet befindet sich hierbei im östlichen Skagerrak und in der Norwegischen Rinne [20 S.85]. Neben dem Abwurf von Munition wurden ebenso vollständige Schiffe versenkt, welche teils mit der Sprühhüchse 37 beladen waren [9 S.71]. Bei der Sprühhüchse 37 handelt es sich um eine dünnwandige Antipersonen-Mine, welche mit 10 L Kampfstoff (meist S-Lost, Zähllost oder Winterlost) gefüllt war [21]. Nach Koch wurden mit hoher Wahrscheinlichkeit mindestens 74 Schiffe im Skagerrak versenkt [14 S.31]. Dies widerspricht den bis 2010 bekannten Annahmen, welche von 40 bis 60 versenkten Schiffen ausgehen [14 S.31]. Auch in der deutschen Nordsee kam es zu Versenkung von chemischen Kampfstoffen. So beschreibt Böttcher et al. das 90 t Tabun südlich vor Helgoland versenkt worden sind [9 S.39].

Ostsee

In der Ostsee wurden durch die Alliierten, nach Vaninnine et al., 50.000 t chemische Munition versenkt [22 S.1]. Dem gegenüber stehen Aussagen von Böttcher et al. nach denen bis zu 65.000 t in der Ostsee versenkt wurden [9 S.11]. Als offizielle Versenkungsgebiete wurden das Bornholm-Becken, das Gotland-Becken sowie der Kleine Belt ausgeschrieben [17 S.5]. Diese werden in Abbildung 1 neben weiteren inoffiziellen Versenkungsgebieten sowie der Routen zu ihnen dargestellt.

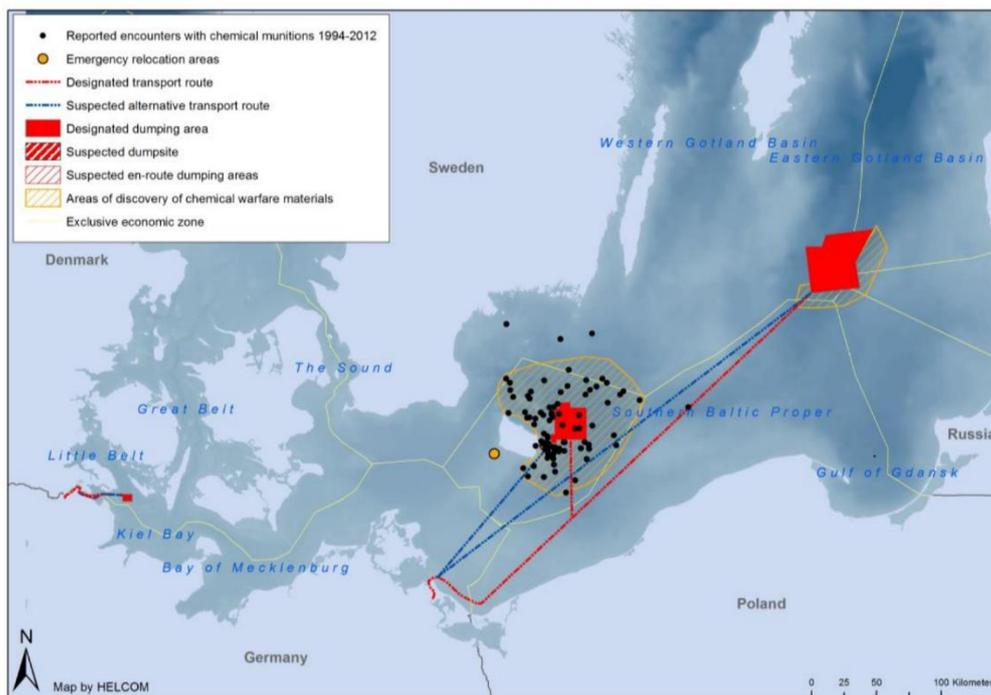


Abbildung 1: Darstellung der Versenkungsgebiete in der Ostsee, ihrer offiziell und inoffiziell Zufahrtswege nach HELCOM 2013 [23 S.31]

Der Großteil der versenkten Munition wurde nach Hellstöm im Bornholm-Becken verkappt [7 S.7]. Angaben über eine genauere Menge widersprechen sich und reichen von 11.000 t [24 S.365] bis 15.000 t [20 S.86]. Meist handelt es sich bei der verkappten Munition um Abwurfmunition sowie Artilleriemunition, wobei ein Großteil der chemischen Munition S-Lost beinhaltet [7 S.8]. Nach Balali-Mood und Abdollahi wurde vielfach die Sprühbüchse 37 versenkt [24 S.39]. Neben dem Abwurf der Munition von Schiffen [9 S.44] wurden auch einfache Holzboote beladen mit Munitionskisten versenkt [8 S.26].

Auch wenn für die Verklappung feste Gebiete vorgeschrieben wurden, muss berücksichtigt werden, dass zum Zeitpunkt der Verklappung eine genaue Bestimmung der Position aufgrund der damaligen technischen Gegebenheiten nur bedingt möglich war [14 S.33]. Durch die Lagerung in Holzkisten ist anzunehmen, dass die Munition abgedriftet ist [11 S.267]. Dies hat zur Folge, dass auch außerhalb der offiziellen Versenkungsgebiete Munition angetroffen werden kann [9 S.23]. Des Weiteren weist Koch auf eine Verteilung der Munition durch Schleppnetze der Fischerei hin [14 S.32].

2.1.2 Aktueller Zustand der Munition in der Nord- und Ostsee

Aussagen über den aktuellen Zustand der Munition unterscheiden sich teilweise stark [9 S.49]. Sanderson et al. (2010) berichten von noch intakter Munition, aber auch von Funden leerer Munitionshüllen [25 S.4393]. Durch die unterschiedlichen Raten der Korrosion ist eine langandauernde Freisetzung der Inhaltsstoffe als wahrscheinlich anzunehmen [26 S.22]. Der Korrosionsprozess kann sich je nach in situ Gegebenheiten stark unterscheiden. Sanderson et al. (2007) geben unter Bezug auf HELCOM 1993 eine Korrosionsrate von 0,05 mm bis 0,575 mm pro Jahr an [13 S.848]. Die Wanddicke der Kampfmitteln kann von wenigen Millimetern bis zu mehreren Dezimetern reichen [9 S.63]. Abwurfmunition weist geringere Wanddicke auf als Artilleriegeschosse, dies stellt eine mögliche Begründung für die unterschiedlichen Zustände der Munition dar [26 S.23]. Des Weiteren müssen die geologischen Gegebenheiten der Verklappungsgebiete berücksichtigt werden. Der Golf von Gdansk weist beispielsweise

einen weicheren Untergrund auf, dies begünstigt ein Einsinken in das Sediment. Dem gegenüber steht das Gotland-Becken, welches durch die Untergrundbeschaffenheit ein Einsinken der Munition erschwert [20 S.94]. Auch im Bornholm-Becken konnten mehrere Objekte in einer Tiefe von 70 cm durch Missiaen et al. nachgewiesen werden [27 S.3549]. Durch die zunehmende Korrosion der Munition kommt es zu einer vermehrten Freisetzung von toxischen Substanzen, welche sich im Wasser und Sediment anreichern [28 S.1].

Dies bestätigte sich durch den Nachweis von chemischen Kampfstoffen sowie deren Abbauprodukten im Sediment des Bornholm-Beckens. Neben einem Nachweis innerhalb der Versenkungsgebiete wurden Kontaminationen auch außerhalb nachgewiesen [27 S.3536]. Im Rahmen des CHEMSEA Projekts wurden in den Versenkungsgebiete im Bornholm-Becken, Gotland-Becken, Gdańsk-Becken und im Golf von Gdańsk sowie in der Słupsk Furche Kontaminationen im Sediment festgestellt [17 S.48]. Es wurde eine unerwartet geringe Konzentration von S-Lost-Abbauprodukten im Porenwasser aufgefunden. Dies könnte auf die Bildung von schwer löslichen S-Lost-Klumpen zurückgehen [17 S.58]. Diese können nach Angaben von Koch, ähnlich wie es in den letzten zwei Jahrzehnten mit weißem Phosphor geschah, an die Küsten gespült werden [14 S.34]. Dies ist bereits in den 1960er und 1970er Jahren an der schwedischen und polnischen Küste geschehen [14 S.34]. Mehrere Quellen weisen zudem auf Kontaminationen und Unfällen mit Fischern hin, welche S-Lost-Klumpen als Beifang hatten [7 S.19, 9 S.127, 24 S.365, 28 S.1]. Nicht nur für den Menschen stellen die verklappten chemischen Kampfstoffe eine latente Gefahr dar. 1990 wurden an der Nordküste Russlands große Mengen an verendeten Krebsen, Muscheln und Quallen angespült, nachdem in diesem Bereich 50 bis 60 Eisenbahnwagen gefüllt mit, Lewisit Abwurfmunition, verklappt wurden [11 S.272].

Durch die unterschiedlich starke Korrosion und die damit verbundene Freisetzung wird es nach Sanderson et al. (2008) zu einem Peak in der dieser kommen [13 S.856]. Koch beschreibt den Höhepunkt der Emission ca. 250 Jahre nach der Versenkung mit einer signifikanten Freisetzung im Vorfeld [9 S.47]. Durch das fortschreitende Entweichen der Kampfstoffe ist von einer Zunahme der Gefahr für Mensch und Umwelt auszugehen [9 S.16, 14 S.34–35].

Um dieser Entwicklung entgegen zu wirken, wurde im Rahmen des Berichts der „*Berichterstatte über Munitionsaltlasten der Baltic Sea Parliamentary Conference*“ das Beseitigen und Vernichten der Munitionsaltlasten als Handlungsempfehlung ausgesprochen [29 S.15]. Die hieraus resultierenden Herausforderungen werden im Kapitel 2.2 weitergehend beschrieben.

2.1.3 Exkurs zu weiteren Verklappungsgebieten

Eine Belastung des maritimen Bereiches durch die Verklappung von Munition ergibt sich neben der Ost- und Nordsee für weitere Gebiete wie die nordamerikanischen Ost- und Westküste, Hawaii, Kanada, Australien, der Ostküste von Japan und Küstenteile Italiens [30 S.39]. Diese und weitere werden im Folgenden kurz beschrieben.

In Frankreich wurden 1700 t S-Lost und 1700 t Lewisit im Mittelmeer bei St. Raphaël verklappt [24 S.39]. Des Weiteren ist auch im adriatischen Meer in Bari, Italien, S-Lost zu finden. Hier wurde am 02.12.1943 bei einem deutschen Luftangriff ein Militärschiff der USA versenkt, welches S-Lost-Granaten geladen hatte [24 S.365]. Eine Folge dieser Versenkung war, dass zwischen 1946 und 1966 mehr

als 200 Fischer mit Verletzungsmustern einer S-Lost Vergiftung in Krankenhäuser eingeliefert werden mussten [12 S.1396]. Die Symptome eine S-Lost Vergiftung werden in Kapitel 3.1.3 weitergehend beschrieben.

Vor Australien kam es ebenfalls zur Verklappung von chemischen Kampfstoffen und chemischer Munition. Diese wurde nach Angaben der australischen Navy teils einzeln versenkt, aber auch zusammen mit Schiffen. Es werden vier Versenkungsgebiete ausgewiesen, in denen insgesamt 14.634 t chemische Munition verklappt wurde (Brisbane, Sydney, Townsville, Victoria) [31].

In den USA sind zwischen San Francisco und Mexiko sieben verschiedene Gebiete, mit einer Gesamtfläche von 11.952 km² beschrieben, in den es zur Verklappung von chemischer Munition gekommen ist [12 S.1397]. Balali-Mood und Abdollahi geben an, dass auf 26 Gebieten über 29.000 t S-Lost im Pazifischen- und Atlantischen Ozean, durch die USA verklappt wurden [24 S.40]. Auch in weiterer Entfernung vom Festland der USA wurden chemische Kampfstoffe, wie beispielsweise in Hawaii verklappt [32 S.63].

Auf dem asiatischen Kontinent kam es in Japan zur Verklappung mehrerer tausend Tonnen von chemischer Munition [12 S.1397]. Diese wurden zum Teil für den Flughafenbau in Kanda geborgen und vernichtet [14 S.256].

2.2 Herausforderungen bei Bergung von chemischer Munition

Durch die fortschreitende Korrosion der Munition ergeben sich weitreichende Probleme in der Bergung. Eine Bergung der zum Teil stark korrodierten Munition erhöht die Gefahr einer Freisetzung des chemischen Kampfstoffes [26 S.46]. Dies ist jedoch nach dem „*Qualitätsleitfaden Offshore-Kampfmittelbeseitigung*“ zu verhindern [33 S.155]. Eine Freisetzung der chemischen Kampfstoffe würde eine Kontamination der Taucher nach sich ziehen [16], bei welcher die TRGS 524 „*Schutzmaßnahmen bei Tätigkeiten im kontaminierten Bereichen*“ zu beachten ist [33 S.15]. Für den Umgang mit chemischen Kampfstoffen an Land wird in dieser ein Chemikalienschutzanzug nach Typ 3 vorgeschrieben [34 S.23]. Jedoch werden Taucher nicht gesondert berücksichtigt [34]. Aus diesem Grund ist es primär notwendig, die Beständigkeit der Taucheranzüge und der Ausrüstung gegenüber den chemischen Kampfstoffen zu überprüfen. S-Lost stellt hierbei die Leitsubstanz für die Permeation durch nicht poröse Materialien der chemischen Hautkampfstoffe dar [35 S.2]. Die beschriebene Klumpenbildung von S-Lost ermöglicht eine weitreichendere Kontaminationsverschleppung. Um dieser entgegen zu wirken, ist es notwendig die Taucher nach dem Tauchgang zu dekontaminieren [36 S.32], wie die Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAUA) vorschreibt [37 S.16].

Weitere Recherchen enthielten nur bedingt Informationen über bestehende Konzepte für die Dekontamination von Offshore-Tauchern. Diese bezogen sich meist auf eine Kontamination mit biologischen Organismen, welche über eine Dekontamination mit Desinfektionsmittel entfernt wurden [38 S.224]. Eine direkte Übertragung bodengebundener Dekontaminationskonzepte ist hierbei nur bedingt möglich. Dies ist durch folgende limitierende Faktoren begründet:

- Räumliche Gegebenheiten auf dem Schiff
- Personalbedarf
- Wasserverbrauch und anfallendes Schmutzwasser

Die Faktoren werden weitergehend in Kapitel 5.2.6 beschrieben.

Die aktuelle Rechtslage stellt ein weiteres Problem in der Bergung und Vernichtung der subaquatischen Altlasten dar, da diese Rechtlich als vernichte gelten [39]. Dies sei allerdings nur erwähnt und wird nicht weitergehend diskutiert.

3 Der Kampfstoff S-Lost – Eigenschaften, Toxizität, militärische Verwendung

3.1 Eigenschaften von S-Lost

Die chemischen Kampfstoffe unterteilen sich in Haut-, Lungen-, Nerven- und Blutkampfstoffe [24 S.3]. S-Lost gehört neben N-Lost und Lewisit zu den Hautkampfstoffen und weiset eine blasenbildende Wirkung auf [24 S.3, 40 S.327]. Hergestellt wurde S-Lost erstmals 1822 durch die Reaktion zwischen Ethylen und Schwefeldichlorid [24 S.10]. Die toxische Wirkung wurde jedoch erst 1866 nachgewiesen [40 S.328]. Der erste militärische Einsatz fand im Ersten Weltkrieg nahe der belgischen Stadt Ypres am 12.07.1917 statt [24 S.31, 40 S.329]. Hierin ist auch die französische Bezeichnung von S-Lost als Yprite, abgeleitet von der Stadt Ypres, begründet [40 S.328].

Im Ersten Weltkrieg wurde vorrangig die nicht destillierte Form des S-Losts mit der taktischen Bezeichnung **H** verwendet [2 S.10]. Diese besteht aus ca. 70% bis(2-chlorethyl)Sulfid und bis zu 30 % aus schwefelhaltigen Verunreinigungen, die durch den Levinstein Prozess hervorgerufen wurden [2 S.11]. Die destillierte Form mit der taktischen Bezeichnung **HD**, bezeichnet S-Lost mit einer Reinheit von bis zu 96% [7 S.12, 24 S.98]. Eine Auswahl weiterer Synonyme für S-Lost sind HS, Senfgas, Schwefel-Lost, Gelbkreuz-Kampfstoff, Doppel-Gelbring und aus dem Englischen Mustard, Mustard Gas oder Sulfur Mustard [10 S.181, 24 S.8, 40 S.328]. Der Name Lost ergibt sich aus den Namen von Wilhelm Lommel und Wilhelm Steinkopf, welche 1919 die Massenherstellung von Lost ermöglicht haben [24 S.8]. Neben dem taktischen Namen wurde S-Lost auch als „King of Battle Gases“ bezeichnet [10 S.181, 24 S.3]. Dies liegt unter anderem daran, dass S-Lost für 80 % der 1,3 Millionen Verwundeten des Ersten Weltkrieges verantwortlich ist [24 S.373, 40 S.331]. Der Einsatz von S-Lost beschränkt sich hierbei nicht nur auf Deutschland. Auch Frankreich, Großbritannien, die USA sowie Japan und die Sowjetunion setzten S-Lost im Ersten Weltkrieg ein [40 S.329]. Auch im Zweiten Weltkrieg wurde S-Lost in großen Mengen produziert, so wurden allein in Deutschland über 25.000 t S-Lost hergestellt [24 S.33].

Die im Folgenden beschriebenen Eigenschaften beziehen sich, wenn nicht anderweitig erwähnt, auf die Reinsubstanz von S-Lost.

3.1.1 Physikalische Eigenschaften

S-Lost ist in Reinform eine ölige, klare Flüssigkeit. Als taktisches Gemisch ist es gelb bis braun [2 S.11, 10 S.182, 41 S.156]. Die Reinform wird als geruchslos beschrieben [41 S.156], wohingegen das taktische Gemisch knoblauch-, senf- oder meerrettichartig riecht und ab 0,1 ppm wahrzunehmen ist [41 S.156]. Der Schmelzpunkt beträgt 14,45 °C. Daher erstarrt S-Lost unter 14 °C zu einem gelblichen Feststoff [41 S.156]. Der Siedepunkt ist mit 227,80 °C angegeben [41 S.156], eine Zersetzung findet jedoch bereits bei 180 °C statt [2 S.11]. Mit einer Dichte von 1,27 g/cm³ bei 20 °C sinkt flüssiges S-Lost im Wasser ab und sammelt sich am Boden als ölige Flüssigkeit [24 S.15]. Als Feststoff bei 0 °C beträgt die Dichte 1,37 g/cm³. Die Dichte des Dampfes wird mit 5,4 (Luft = 1,0) beschrieben [2 S.11]. Hierdurch ist es schwerer als Luft und sammelt sich in Senken. Der Dampfdruck von 0,072 mmHg bei

20 °C und 0,11 mmHg bei 25 °C [2 S.11] weist auf eine geringe Flüchtigkeit hin [42], welche von Hoenig mit 610 mg/m³ bei 20 °C angegeben wird [2 S.11]. S-Lost ist in der Umwelt als Kampfstoff persistent [24 S.8]. Mit einer dynamischen Viskosität von 45,9 mPas [24 S.15] und einer kinetischen Viskosität von 3,95 mm²/s [43] ist es im flüssigen Zustand vergleichbar mit Rapsöl.

3.1.2 Chemische Eigenschaften

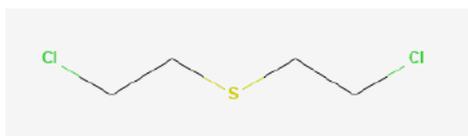


Abbildung 2: Strukturformel von S-Lost [45] (Angepasst durch Stukenkemper)

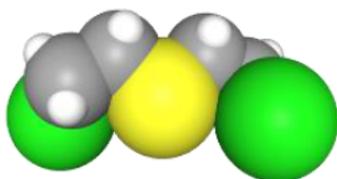


Abbildung 3: Drei-Dimensionales Modell von S-Lost [46] (Angepasst durch Stukenkemper)

Chemisch gesehen ist S-Lost ein halogener Thioether [44 S.632]. Der chemische Name lautet bis (2-chlorethyl)sulfid, nach IUPAC ist S-Lost als 1-Chlor-2-[(2-chlorethyl)sulfanyl]ethan benannt [24 S.2]. S-Lost hat die CAS Nummer 505-60-2 [41 S.156], eine molare Masse von 159,08 mol und die Summenformel C₄H₈Cl₂S (siehe Abbildung 2). Eine Drei-Dimensionale Darstellung wird in Abbildung 3 wiedergegeben.

Das Umweltbundesamt beschreibt den LogK_{ow} Wert von 2,73 [10 S.187]. Balali-Mood und Abdollahi geben diesen mit 1,37 an [24 S.366]. Dieser beschreibt die bessere Löslichkeit von S-Lost in Octanol als in Wasser. Balali-Mood und Abdollahi beschreiben hydrophobe Eigenschaften und die daraus resultierende hohe Lipid-Permeabilität [24 S.15]. S-Lost löst sich in allen organischen Lösungsmitteln und ist mit weiteren Hautkampfstoffen sowie mit Nervenkampfstoffen auf Organophosphorverbindungen mischbar [2 S.12].

Angaben über die Wasserlöslichkeit unterscheiden sich teils stark. So wird von Balali-Mood und Abdollahi eine maximale Wasserlöslichkeit von 0,5 mg·l⁻¹ bei 20-25 °C angegeben [24 S.16]. Dem gegenüber ist diese laut dem Umweltbundesamt bei 20 °C 0,6 g·l⁻¹ bis 0,8 g·l⁻¹ bzw. bei 10 °C 0,7 g·l⁻¹ bis 1 g·l⁻¹ [10 S.186]. Zudem ist S-Lost, das nach dem Levinstein Prozess (**H**) hergestellt wurde, durch die geringere Reinheit weniger löslich im Vergleich zu destilliertem S-Lost (**HD**) [7 S.13].

Eine chemische Besonderheit bei S-Lost ist das zentrale Schwefelatom. Dies ermöglicht durch die freien Elektronenpaare eine intermolekulare nukleophile Substitution unter Abspaltung eines Chloratoms [24 S.17] (siehe Abbildung 4). Hier drin liegt auch die toxikologische und kanzerogene Wirkung begründet, welche im folgenden Kapitel (Kapitel 3.1.3) weitergehend beschrieben wird.

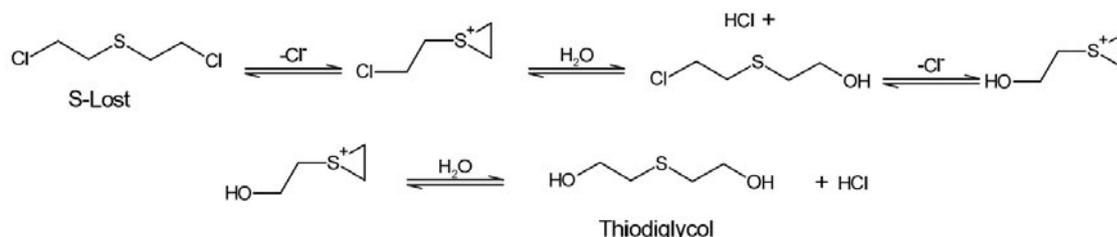


Abbildung 4: Hydrolysereaktion von S-Lost zu Thiodiglycol (eigene Darstellung nach Ashmore und Nathanail 2008 [47 S.1195])

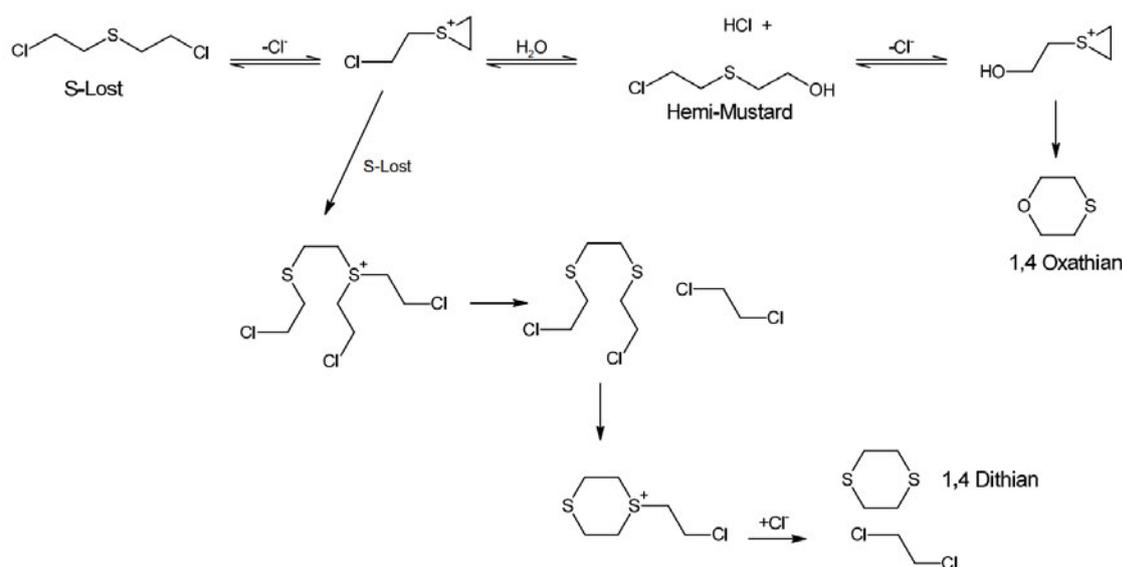


Abbildung 5: Hydrolysereaktion von S-Lost zu 1,4-Oxathian und 1,4-Dithian (eigene Darstellung nach Beldowski et al. [48 S.75])

Durch die nukleophile Substitution des Chloratoms am zentralen Schwefelatom entsteht unter Abspaltung eines negativgeladenen Chloratom ein Sulfoniumion [49 S.94]. Die Reaktion zwischen Wasser und dem Kohlenstoffring bildet Mustard-Chlorohydrin, auch als Hemi-Mustard bezeichnet, und Salzsäure. Mustard-Chlorohydrin reagiert erneut durch eine nukleophile Addition am zentralen Schwefelatom unter Abspaltung von einem negativgeladenen Chloratom. Der nun entstandene Kohlenstoffring kann erneut von Wasser aufgespalten werden und zur Bildung von Thiodiglykol führen. Diese Reaktion ist in Abbildung 4 dargestellt. Zudem ist es auch möglich, dass die Hydroxylgruppe den Kohlenstoffring auflöst und es zur Bildung von 1,4-Oxathian sowie Salzsäure kommt. Das Verhältnis zwischen Thiodiglykol und 1,4-Oxathian wird mit 4:1 beschrieben [49 S.95]. Zudem kann laut Balali-Mood und Abdollahi auch 1,4-Dithian bei der Hydrolyse entstehen [24 S.367]. Dieses ist das Produkt der Reaktion des Sulfoniumion mit S-Lost, unter der Abspaltung von zwei 1,2-Dichloroethan (siehe Abbildung 5). Für Thiodiglykol ist aufgrund eines hohen LD_{50} -Wertes von $> 5000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ bei Ratten und einer geringen Persistenz in der Umwelt [50 S.435] davon auszugehen, dass für Taucher keine Gefährdung durch dieses besteht.

Die Persistenz von gelöstem S-Lost ist gering [7 S.16]. In destilliertem Wasser bei 25 °C beträgt sie 8,5 min [2 S.12]. Die Hydrolyse im Meerwasser wird durch das vorliegende Chlor beeinflusst und verlangsamt [24 S.367]. Dies lässt sich auch durch die Halbwertszeit von 1 h bei 25 °C in Salzwasser erkennen, die von Hoenig beschrieben wird [2 S.12]. Die Hydrolyse wird durch höhere Temperaturen und ein alkalisches Milieu beschleunigt [2 S.12]. Genaue Angaben über die Hydrolysegeschwindigkeit unter Real-Bedingungen im Meer sind sehr schwer möglich, da die vorhandenen Daten meist auf Laborversuchen beruhen und diese nur schwer die Vielzahl an Parametern der In-Situ-Gegebenheiten abbilden können [7 S.14].

Für die Hydrolyse der im Meer versenkten Kampfstoffe ist jedoch anzunehmen, dass die Löslichkeit den begrenzenden Parameter für den Abbau darstellt [51 S.116]. Zudem wird die Löslichkeit durch die Bildung einer festen Phase S-Lost erschwert, welche sich unterhalb des Gefrierpunkts von 14 °C bildet. Diese entsteht durch die Reaktion der Hydrolyseprodukte mit noch nicht hydrolysiertem S-Lost [7]. Aus diesem Grund bildet S-Lost, sowie die militärisch verwendeten Formen Klumpen, welche nur schlecht bis gar nicht in Wasser löslich sind [27 S.3550]. Wie bereits im Problemhintergrund beschrieben, stellen diese eine weitreichende Gefährdung dar. Dies ist darin begründet, dass die Toxizität und Aktivität jahrelang nach der Versenkung im Meer sowie durch Witterungseinflüssen erhalten bleibt [10 S.187].

Eine Zusammenfassung der chemischen und physikalischen Eigenschaften ist in Tabelle 7 in Kapitel 4.2.1 abgebildet.

3.1.3 Toxische Wirkung

Die Mortalitätsrate bei S-Lost ist vergleichsweise gering [40 S.333]. Daher wurde S-Lost in beiden Weltkriegen genutzt um die medizinischen und personellen Ressourcen des Gegners zu belasten [52 S.307–308].

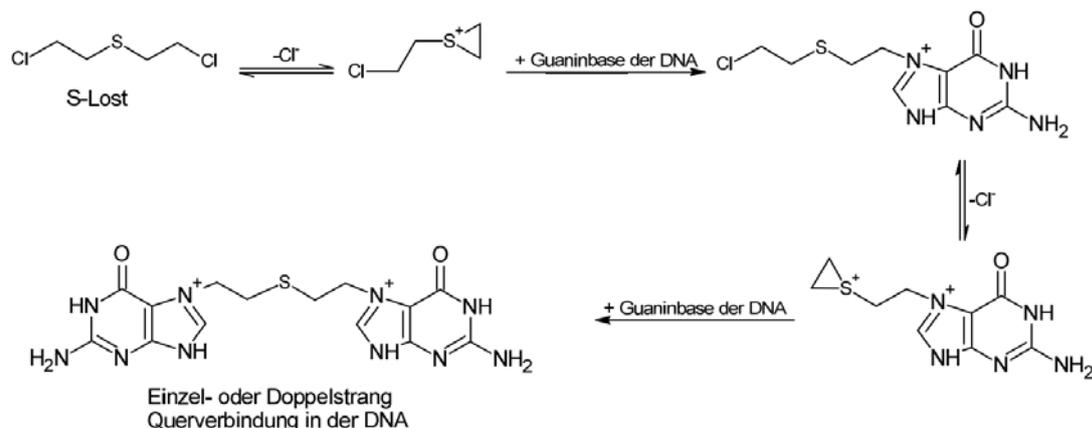
Mögliche Expositionspfade bei einer Vergiftung mit S-Lost ist die inhalative Aufnahme der S-Lost-Dämpfe, die dermale Aufnahme vom flüssigen S-Lost sowie die Aufnahme von Dämpfen über die Schleimhäute oder Augen [2 S.11]. S-Lost ist in allen Aggregatzuständen toxisch wirksam [10 S.188].

Die humantoxikologischen Werte wurden in Tabelle 1 durch den Autor zusammengestellt. Anhand dieser ist erkenntlich, dass die Datenlage teilweise widersprüchliche Werte aufweist. So wird durch das Umweltbundesamt eine letale perkutane zeitabhängige Konzentration ($LC_{t_{100}}$) von 60 bis 150 $mg \cdot min \cdot m^{-3}$ angegeben [10 S.188]. Dieser Wert liegt weit unterhalb des $LC_{t_{50}}$ Wertes, der von Ellison [2 S.12] sowie Hoenig mit 10.000 $mg \cdot min \cdot m^{-3}$ über 30 Minuten bei einer Temperatur von unter 30 °C angegeben [41 S.156]. Auch die $LC_{t_{50}}$ -Werte für die dermale Aufnahme unterscheiden sich zwischen dem Umweltbundesamt und den Werten, die von Ellison und Hoenig angegeben werden.

Eine Begründung könnte darin liegen, dass unterschiedliche Reinheitsgrade von S-Lost verwendet wurden und nicht in jedem Fall die Reinstsubstanz für die Bestimmung der humantoxischen Werte. Eine weitere Begründung könnte in dem betrachteten Zeitraum der letalen Wirkung liegen, da diese erst mit Verzögerung, also nach einer Latenzzeit eintreten kann.

Tabelle 1: Zusammenstellung humantoxischer Werte aus verschiedenen Quellen

Endpunkt	Wirkungspfad	Wert	Expositionsdauer	Quelle
LD	Inhalativ	70 mg·m ⁻³	20 min	[10 S.188]
LC ₅₀	Inhalativ	1.500 mg·m ⁻³	keine Angabe (k.A.)	[10 S.188]
LCt ₅₀	Inhalativ	1.000 mg·min·m ⁻³	2 min	[41 S.156]
LD ₅₀	Oral	0,7 mg·kg ⁻¹	k.A.	[10 S.188]
LD ₅₀	Oral	1,4 g	k.A.	[41 S.156]
LD ₅₀	Dermal	100 mg·kg ⁻¹	k.A.	[2 S.12]
LCt ₅₀	Dermal	>10.000 mg·min·m ⁻³	k.A.	[10 S.188]
LCt ₅₀	Dermal < 30 °C	500 mg·min·m ⁻³	30 min	[41 S.156]
	Dermal > 30 °C	200 mg·min·m ⁻³	30 min	
LCt ₅₀	Perkutan	10.000 mg·min·m ⁻³	k.A.	[2 S.12]
LCt ₅₀	Perkutan < 30 °C	10.000 mg·min·m ⁻³	30 min	[41 S.156]
	Perkutan > 30 °C	5.000 mg·min·m ⁻³	30 min	
LCt ₁₀₀	Perkutan	60-150 mg·min·m ⁻³	k.A.	[10 S.188]
ICt ₅₀	Augen	200 mg·min·m ⁻³	k.A.	[10 S.188]
ICt ₅₀	Augen	75 mg·min·m ⁻³	2 min	[41 S.156]

**Abbildung 6:** Darstellung der Reaktion von S-Lost mit der Guaninbase der DNA (eigene Darstellung nach Balali-Mood und Abdollahi [24 S.55])

Ähnlich wie bei der in Kapitel 3.1.2 beschriebene Hydrolysereaktion reagiert S-Lost im Körper zunächst mit Wasser zu einem Episulfoniumion [40 S.332]. Wie in Abbildung 6 zu erkennen, kann das Episulfoniumion mit der Guaninbase der DNA reagieren, wodurch die kanzerogenen Eigenschaften von S-Lost begründet sind [24 S.20]. Aus diesem Grund wurde S-Lost 2012 von der International Agency for Research on Cancer (IARC) der Klasse 1 der mutagenen Stoffe zugeordnet [53 S.446]. Die kumulative Wirkung von geringen Dosen wurde anhand von Arbeitern im Zweiten Weltkrieg in Munitionsbefüllungsanlagen festgestellt [2 S.12]. Neben den kanzerogenen Folgen durch die Alkylierung der DNA kann es zu einer Alkylierung der RNA sowie von Proteinen kommen [54 S.165] und dadurch zu einer Störung der Proteinbiosynthese, sowie nach Wormser zu einer Blockade der G2/M Phase des Zellzykluses [54 S.165].

Neben der kanzerogenen Wirkung weist S-Lost auch zytotoxische Wirkungen auf. Eine Intoxikation mit S-Lost führt zu einer Alkylierung von Glutathion, welches die Zelle gegen freie Radikale schützt. Dies begründet ein Ansteigen der reaktiven Sauerstoffspezies in den Zellen, was unter anderem einen Zusammenbruch der Zellmembran hervorrufen kann [24 S.56]. Zudem führt das oxidative Ungleichgewicht zu einem Anstieg der entzündungsfördernden Zytokinen sowie zu einer Aktivierung der mitogenaktivierten Proteinkinasen (MAPK)-Kaskade sowie der p38 MAPK, der extrazellulären signal-regulierten Kinase (ERK), der Jun-N terminal Kinase und des NF- κ B-Signalwegs [24 S.57]. Neben der Induktion der Apoptose wird vermutet, dass S-Lost zu einer Veränderung der Strukturproteine führt. Dies führt zu einem Zufluss des Kalzium aus dem extra- und interzellulären Raum in das Cytoplasma, was wiederum zu einem Abbau der Zellmembran führen kann [24 S.57].

Die irreversiblen zellulären und biochemischen Schäden entstehen bereits wenige Minuten nach der Exposition. Mit einem LogK_{ow} Wert von 2,73 [10 S.187] bzw. 1,37 [24 S.366] ist S-Lost leicht lipophil und kann somit rasch über die Haut und an den Schleimhäuten absorbiert werden [40 S.332]. Die Latenzzeit beträgt vier bis sechs Stunden, in seltenen Fällen kann die Latenzzeit auch bis zu 24 Stunden oder bis zu 12 Tagen betragen [2 S.13]. Die ersten Symptome sind meist Augenbeschwerden sowie ein andauernder Juckreiz [40 S.334].

Nach Balali-Mood und Abdollahi sind die Augen das anfälligste Organ für eine S-Lost Vergiftung [24 S.74]. Diese manifestiert sich zunächst durch vermehrte Tränenbildung und erhöhtes Gefäßwachstum der Hornhaut. Dies führt zu Sehstörungen, wie bsp. verschwommene Sicht, sowie Entzündungsreaktionen des Auges [24 S.82]. Bey und Walter geben eine Konzentrationszeitprodukt der S-Lost Gase von $200 \text{ mg} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-3}$ an, welches zum Erblinden der betroffenen Personen führt. Diese Effekte können mehrere Wochen anhalten [40 S.334].

Neben den Augen ist auch die Haut sehr anfällig für S-Lost. Die erhöhte Lipidlöslichkeit ermöglicht ein Durchdringen der Haut mit einer Geschwindigkeit von $0,001 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ pro Minute [10 S.190, 55 S.163]. Chemische Verbrennungen aufgrund einer S-Lost Exposition werden ähnlich wie thermische Verbrennungen in die Grade I-IV eingeteilt. Die Blasenbildung setzt im Gegensatz zu thermischen Verbrennungen erst verspätet ein und der Flüssigkeits- und Proteinverlust ist geringer, da die Blasenflüssigkeit proteinärmer ist [40 S.334]. Eine Blasenbildung ist nach Balali-Mood und Abdollahi ab einer Konzentration von $6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ zu beobachten [24 S.39]. Die ersten Verbrennungserscheinungen treten hingegen nach Borak und Sidell bereits bei einer Konzentration von $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ bis zu $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ auf [52 S.306]. Eine Blasenbildung wird neben der Bildung von Serum durch die Ablösung der Epidermis von der Dermis begründet [54 S.166]. Besonders betroffen sind warme und feuchte Körperregionen wie Achseln und die Schleimhäute [2 S.12, 55 S.163] aufgrund der temperaturabhängigen Reaktion von S-Lost zu Episulfonuimionen und Salzsäure in Gegenwart von Wasser [55 S.163]. Die Heilung der oberflächlichen Blasen dauert je nach Größe zwischen einem und vier Monaten. Dies ist etwa die doppelte Länge die thermische Verbrennungen zur Heilung benötigen würden [40 S.334]. Die Heilung der Wunden verläuft nur sehr langsam, da das umliegende Hautgewebe durch die zytotoxische Wirkung beschädigt ist und stellt eine Begründung für die verzögerte Wundheilung [40 S.334]. Neben den akuten und verzögerten Reaktionen zählt Trockenheit der Haut, sowie eine Veränderung der Pigmentierung zu den chronischen Reaktionen [24 S.82].

Zusätzlich zu den Augen und der Haut beeinflusst S-Lost auch das respiratorische System. Hier wird beispielsweise durch Wormser eine Hemmung von Enzymen beschrieben [54 S.166]. Primär sind die oberen Atemwege betroffen. Begründet wird dies mit der erwähnten frühzeitigen Reaktion von S-Lost mit dem Wasser der Schleimhäute. Mögliche Symptome erstrecken sich von Husten, Halsschmerzen, über Giemen bis hin zu Atemnot [40 S.335]. Diese werden durch das Anschwellen der Atemwege hervorgerufen. Eine chronische Exposition von S-Lost-Dämpfen kann permanente Reizungen der Lunge, chronischen Husten, Schmerzen in der Brust, sowie Asthma zur Folge haben [2 S.12–13, 24 S.82].

Durch die kumulative Wirkung und die nur langsame Entgiftung im Körper geht von S-Lost bereits in geringen Konzentrationen ein hohes Potential der Gefährdung aus [2 S.10–11].

Angaben zur Behandlung von S-Lost Vergiftungen unterscheiden sich stark. So wird von Bey und Walter beschrieben, dass kein Antidot bekannt ist [40 S.327]. Balali-Mood und Abdollahi hingegen geben als Antidot Povidon-Jod an. Dieses ist in den ersten 20 min nach der Kontamination am wirksamsten [24 S.22]. Die Dekontamination soll innerhalb der ersten Minuten nach der Kontamination erfolgen. So wird sichergestellt, dass nur geringe Mengen S-Lost durch das Gewebe aufgenommen werden [40 S.332]. Die Dekontamination kann hierbei mit 7,8-diphenyl-1,3,4,6-tetrachlor-2,5-diaminoglycouril (S-330 oder M-5) erfolgen. Des Weiteren ist es wichtig, die Haut vor weiteren Infektionen zu schützen [24 S.22].

Zur Verhinderung von toxischen Dosen beschreiben Sanderson et.al die sichere orale Tagesdosis für S-Lost mit $0,007 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Körpergewicht pro Tag [25 S.4389]. Der Grenzwerte liegt für die S-Lost Dämpfe in den USA bei $0,05 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ [10 S.190]. Dies wird durch die von Ellison beschriebenen AEGL-Werte bestätigt (siehe Tabelle 2). Die AEGL-1 Werte beschreiben hierbei den Schwellenwert, bei dem ein spürbares Unwohlsein auftritt. Der Schwellenwert ab dem schwerwiegende, sowie lang andauernde oder fluchtbehindernde Vergiftungserscheinungen zu erwarten sind, wird durch den AEGL-2 Wert beschrieben. Der AEGL-3 Wert beschreibt die tödliche Schwelle. Diese Grenzwerte werden für die Planung von störfallrelevanten Anlagen in Bezug auf die sicherheitstechnische Auslegung verwendet [56] und finden beispielsweise in der FwDV 500 Anwendung, um eine Abschätzung der Gefährdung durchzuführen [57 S.21].

Tabelle 2: Übersicht der AEGL Werte nach Ellison in $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ [41 S.156], angepasst durch Stukenkemper

Expositionszeitraum	1 Stunde	4 Stunden	8 Stunden
AEGL-1	0,06510	0,01953	0,00651
AEGL-2	0,13020	0,02604	0,13020
AEGL-3	2,08320	0,52080	0,26040

3.2 Militärisch verwendete Einsatzformen von S-Lost

Für die militärische Anwendung wurde S-Lost in Form von Artilleriegranaten, Bomben, Raketen sowie Minen hergestellt. Eine weitere Einsatzmöglichkeit war das Vernebeln durch Flugzeuge mithilfe von Sprühtanks [58]. Um den Schmelzpunkt von $14,5 \text{ }^\circ\text{C}$ für die militärische Verwendung zu senken, wurden S-Lost mit Gefrierpunktminderern wie Chlorbenzol oder Benzol gemischt [24 S.16]. Die toxischen

Eigenschaften wurden durch die Mischung mit Sesqui-Lost, O-Lost, Lewisit, N-Lost und Phenyldichlorarsin verbessert [41 S.156]. Ca. 20 % der deutschen Produktion an S-Lost wird als Winterlost beschrieben. Dies ist eine Mischung von S-Lost mit 37 % Arsen, wodurch eine viskose Lösung entsteht. Hergestellt wurde Winterlost speziell für den Einsatz bei niedrigeren Temperaturen, um einen flüssigen Aggregatzustand sicherzustellen [7 S.14]. Um die Persistenz in der Umwelt zu erhöhen wurden im Zweiten Weltkrieg den Kampfstoffen zudem Polymere und Wachse zugesetzt (Zählost) [24 S.16].

Durch die Verwendung von Zusätzen verändert sich zudem die Wasserlöslichkeit. So wird von Hellström berichtet, dass durch die Verwendung von Polymeren und Montanwachs durch die hydrophoben Eigenschaften die Reaktion mit dem Meerwasser beeinträchtigt wird und sich feste Klumpen bilden [7]. In diesen wird der Kampfstoff über Jahre konserviert [9 S.90].

4 Permeation durch verschiedene Materialien von Taucheranzügen

Die Gefährdung des Tauchers hängt im direkten Maße von dem Widerstand der Permeation des Taucheranzuges ab. Dies beinhaltet die Durchdringung der Persönlichen Schutzausrüstung (PSA) auf molekularer Ebene in der Abfolge Sorption, Diffusion und Desorption der gefährdenden Chemikalien [3 S.12]. Die Grundlage für die Feststellung des Permeationswiderstands stellt die DIN EN 16523-1 „Bestimmung des Widerstands von Materialien gegen die Permeation von Chemikalien - Teil 1: Permeation durch potenziell gefährliche flüssige Chemikalien unter Dauerkontakt“ dar. Hierbei wird die zu untersuchende Chemikalie durch das Material des Taucheranzuges von einem Sammelmedium getrennt. Die Konzentration der Prüfchemikalie wird im Sammelmedium als Funktion der Zeit bestimmt, um die Permeation nachzuweisen [3 S.13]. Die DIN EN 16523-1 wird in der DIN EN 14225-2 „Tauchanzüge – Teil 2: Trockentauchanzüge – Anforderungen und Prüfverfahren“ als Nachweisverfahren für die Bestimmung der Beständigkeit von Trockentauchanzügen gegenüber Chemikalien angeführt [59 S.28]. Aus diesem Grund wird die DIN EN 16523-1 als Grundlage für die Permeationsbestimmung verwendet.

4.1 Verwendete Materialien

Im Folgenden werden zur Vereinfachung die verwendeten Geräte, Softwares, Chemikalien sowie Proben in tabellarischer Form dargestellt.

4.1.1 Geräte

Die in dieser Arbeit verwendeten Geräte werden in Tabelle 3 dargestellt. Dies beinhaltet die Geräte der Versuchsvorbereitung, der -durchführung sowie der -nachbereitung.

Tabelle 3: Auflistung der verwendeten Geräte

Bezeichnung	Hersteller
Infrarot Thermometer ET312	EVENTEK
Inkubationsblock LUMIStherm LGT 053	Dr. Bruno Lange GmbH
Magnetrührer mit Heizung NeoMag D-6010	neoLab
Messschieber (Digital Caliper 150 mm; BV002)	ORHLAND
Wiloskop- Steromikroskop Hund Wetzlar	Helmut Hund GmbH
Moticam 5	MoticEurope, S.L.U
Permeationsmesszelle NW50liqui	LABC Labortechnik
Picofox S2	Bruker AXS Microanalysis
RAUCLAIR-E PVC Schlauch 7/1,5	REHAU
Safelock-Cap microcentrifuge tube PP 1,5 ml	nerbe plus GmbH & Co. KG
TECAN Infinite 200 PRO	Tecan Trading AG
Waage; APX-200	Denver Instruments
Waage; BJ 1000C	Precisa

4.1.2 Software

Die verwendeten Softwares sowie ihre jeweilige Version sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Auflistung der verwendeten Softwares

Software	Version	Hersteller / Entwickler
i-control	3.9.1.0	TECAN Trading AG
Microsoft Offices 365	2210	Microsoft Corporation, Redmond USA
Montic Images Plus 3.0	3.0	MonticEurope, S.L.U
Spectra Picofox	6.2.0.0	Bruker AXS Microanalysis
GraphPad Prism	9.4.1	GraphPad Software

4.1.3 Proben und Materialien

Ein Überblick der verwendeten Materialproben sowie des Septummaterials sind in Tabelle 5 dargestellt. Die verwendeten Materialien der Tauchanzüge werden im Folgenden weitergehend beschrieben.

Tabelle 5: Auflistung der verwendeten Verbrauchsmaterialien und Proben

Bezeichnung	Hersteller
Butyl-IIR-Platten Dicke 3 mm als Septum	Reichelt Chemietechnik
EPDM-Naturgummi (Viking Pro Reparaturfolie)	Ansell
Neopren (Tauchanzug der Dicke 2,2)	Rip Curl
Trilaminat (Trockentauchanzug Voyager)	Polar Bears

Reparaturfolie des Viking Pro

Der Trockentauchanzug Viking Pro, hergestellt von Ansell, besteht aus einem EPDM-Naturgummi-Gemisch. Das Verhältnis von Gewicht zu Fläche wird mit $1150 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ angegeben [60]. Als Materialprobe diente eine Reparaturfolie, welche neu erworben wurde.

EPDM-Naturgummi wird in der Herstellung von Trockentauchanzügen bereits viele Jahre verwendet und findet vermehrt Anwendung im Bereich des Tauchens in kontaminierten Gewässern. EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk) [61] ist eine vulkanisierte Gummiverbindung aus synthetisch hergestelltem Kautschuk und Naturgummi [62]. Das gesättigte Polymergerüst weist eine hohe Beständigkeit gegen Sauerstoff, Ozon und UV-Strahlung auf [63 S.4241]. Zudem verfügt es über eine geringe Wasserpermeabilität [64 S.235].

Trilaminat

In Trockentauchanzügen verwendetes Trilaminat besteht aus einer dünnen Schicht Isobuten-Isopropen-Kautschuk (auch Butyl genannt), welche von zwei eng gewobenen Nylonschichten eingefasst wird

[62 S.37, 65]. Die Materialprobe des Trilaminats entstammt aus dem Trockentauchanzug vom Typ Voyager, der Marke Polar Bears. Dieser wurde gebraucht erworben.

Trilaminat bietet als Taucheranzugmaterial viele Vorteile und findet vermehrt Anwendung im Bereich der Sport- und Forschungstauchen [62].

Neopren

Neopren bezeichnet den synthetisch hergestellten Kautschuk aus Poly-Chlorpren, welcher seit 1938 von der Firma DuPont hergestellt wird [66]. Hierbei handelt es sich genauer um Poly(2-chlor-1,3-butadien), welches in der vernetzten Struktur in verschiedenen Zweigen der Industrie Verwendung findet [67 S.2272]. Neben der Nutzung in der Automobil- und Fahrzeugindustrie kommt Poly-Chlorpren auch in der Labortechnik zum Einsatz [66]. Bei Taucheranzügen wird es meist als weicher flexibler Kautschukschaum genutzt, welcher an den Außenseiten mit Jersey oder anderen Stoffen versetzt ist [68].

Die verwendete Materialprobe des Neoprens stammt von einem gebrauchten Anzug der Marke Rip Curl in einer Dicke von 2,2 mm. Da es sich um ein älteres Modell handelt, konnten keine genauen Daten zur Dichte ermittelt werden.

4.1.4 In den Versuchen eingesetzte Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 6 aufgelistet worden.

Tabelle 6: Auflistung der verwendeten Chemikalien

Bezeichnung	Chemikalie	CAS No.	Reinheit	Hersteller
2-Chloroethylphenylsulfide	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_5$	5535-49-9	98%	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
3,5 Dichlorphenol	$\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$	591-35-5	$1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Calciumchlorid Dihydrat	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10035-04-8	$\geq 99 \%$	Carl Roth
Dimethyl-dichlor-Salinal	$\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Si}$	75-78-5	$\sim 5 \%$ in Toluol	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Gallium-Standard	Ga		$1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Kaliumchlorid	KCl	7447-40-7	$\geq 99,5 \%$	Carl Roth
Magnesiumchlorid Hexahydrat	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7791-18-6	$\geq 98 \%$	Carl Roth
Natriumchlorid	NaCl	7647-14-5	$\geq 99,5\%$	Carl Roth
RBS-Laborreinigungsmittel				Carl Roth
Salpetersäure	HNO_3	7697-37-2	$\geq 65\%$	Carl Roth

4.2 Methodik

4.2.1 Auswahl der Simulanz auf der Basis der chemisch- physikalischen Eigenschaften von S-Lost

Da S-Lost nach dem Chemiewaffenübereinkommen der Organization for the Prohibition of Chemical Weapons (OPCW) auf der Liste 1 der verbotenen Chemikalien steht, werden für die Versuchsdurchführung Simulanzien verwendet [69]. Ein weiterer Grund für die Verwendung von Simulanzien stellen die in Kapitel 3.1.3 beschriebenen toxischen Eigenschaften dar.

Für die Auswahl einer Simulanz sind die verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften des Ausgangsstoffes, sowie der Simulanz relevant. Eine ideale Simulanz für S-Lost wäre hierbei ein Stoff, der die gleichen chemischen, sowie physikalischen Eigenschaften verbindet, jedoch keine toxischen Eigenschaften mit sich bringt [51 S.113]. Nach Bartelt-Hunt et al. ist eine Simulanz nach dem zu untersuchenden Verhalten der Zielsubstanz zu wählen [51 S.113]. Dies stellt in Rahmen dieser Arbeit die Permeation dar.

Zur Lösung dieses Problems befasste sich das NIOSH (National Personal Protective Technology Laboratory des National Institute for Occupational Safety and Health) 2008 mit Bestimmung des Permeationswiderstandes für nicht poröse Polymere gegenüber S-Lost mit flüssigen Simulanzien [35]. Hier wurden als mögliche Kandidaten 1,6-Dichlorhexan (DCH) und 2-Chlorethylphenylsulfid (CEPS) angegeben [70 S.40]. Da für die Versuchsdurchführung nur eine Simulanz verwendet wird, werden im Folgenden permeationsrelevante Eigenschaften verglichen, um eine Auswahl der Simulanz zu treffen. Eine Gegenüberstellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der in Betracht gezogenen Simulanzien gegenüber S-Lost ist in Tabelle 7 dargestellt.

Zur vereinfachten Übersicht wurden die chemischen und physikalischen Eigenschaften von S-Lost, sowie DCH und CEPS in Tabelle 7 gegenübergestellt.

Tabelle 7: Physikalische, chemische, toxikologischen Eigenschaften von S-Lost, 1,6 Dichlorhexan und 2 Chlorethyl-phenylsulfid

Eigenschaften	S-Lost	1,6 Dichlorhexan	2 Chlorethyl-phenylsulfid
CAS-Nummer	505-60-2 [41 S.156]	2163-00-0[71]	5535-49-9 [72]
Summenformel	C ₄ H ₈ Cl ₂ S	C ₆ H ₁₂ Cl ₂	C ₈ H ₉ ClS
Gebräuchliche Abkürzungen	Senfgas, Sulfur Mustard, HD	DCH	CEPS
Molgewicht in g·mol⁻¹	159,08 [43]	155,06 [71]	172,68 [72]
Aussehen	flüssig, klar [41 S.156]	flüssig, klar [71] bis hellgelb[73]	flüssig, klar bis hellgelb [74]
Siedepunkt in °C	215-217 [2 S.11]	204,0 [71] 87 – 90 [73] (bei 0,02 bar)	154,73 [75 S.302] 90 – 91 [74] (bei 0,001 bar)

Eigenschaften	S-Lost	1,6 Dichlorhexan	2 Chlorethyl-phenylsulfid
Flammpunkt in °C	105 [2 S.11]	73,9 – 77 [71, 73]	104 [74]
Dampfdruck bei 20 °C in hPa	0,096 [2 S.11]	0,113 [73]	0,025 [51 S.119]
Schmelzpunkt in °C	13-14 [2 S.11]	-14,8 [73]	-48,66 [75 S.302]
pH bei 20 °C	Keine Angaben (k.A.)	6-7 [73]	k.A.
Geruch	geruchslos, Senf- oder Knoblauch ähnlich [41 S.156]	Aromatisch [73]	k.A.
Dichte bei 25 °C in g·cm ⁻³	1,27 [24 S.15]	1,068 [73]	1,174 [74]
LogK _{ow}	1,37[24 S.366]; 2,73[10 S.187]	3,5 [73]	3,179 [74]
Löslichkeit in Wasser (bei 20°C) in g·l ⁻¹	0,92 [24 S.366] 0,6 bis 0,8 [10 S.186] 0,005 [24 S.16]	0,057 [73]	0,084 bei 25 °C [51 S.119]
LC50 Einatmung	1,5 mg·l ⁻¹ [10 S.188]	k.A.	3mg·l ⁻¹ über 4h [74]
LD50 Haut	100 mg·kg ⁻¹ [2 S.12]	>2000 mg·kg ⁻¹ [73]	300 mg·kg ⁻¹ [74]
LD50 Oral	0,7 mg·kg ⁻¹ [10 S.188]	2675 mg·kg ⁻¹ [73]	k.A.
Viskosität bei 20 °C in mm ² ·s ⁻¹	3,95 [43]	2,02 [73]	k.A.
Kanzerogenität	Carc. 1A [43]	Nicht bekannt [73]	Carc. 1A [74]

Die ausgewählten Anforderungen für die Korrelation der Permeation zwischen der Simulanz und der Zielsubstanz lauten:

- Molekularquerschnitt [35 S.11, 51 S.125]
- Bindungseigenschaften innerhalb des Moleküls [35 S.11]
- Löslichkeit [70 S.42]
- LogK_{ow} [51 S.125]
- Dampfdruck [35 S.11]

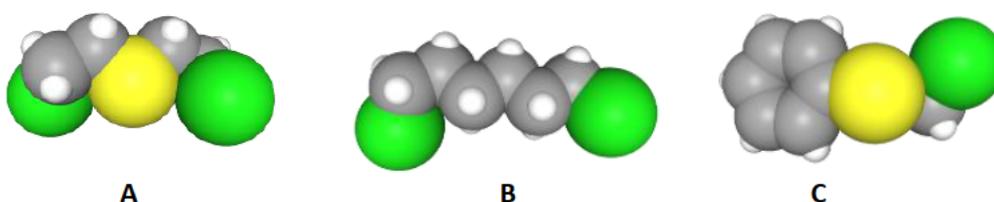


Abbildung 7: Vergleich der Drei-Dimensionalen Struktur von S-Lost (A) [46], DCH (B) [76] und CEPS (C) [77]; Grün= Chloratom, Gelb= Schwefelatom, Grau= Kohlenstoffatom, Weiß= Wasserstoffatom (Angepasst durch Stukenkemper)

Zur Veranschaulichung des Molekularquerschnitts und des Molekylvolumens sind die Drei-Dimensionale Darstellungen von S-Lost, DCH und CEPS in Abbildung 7 dargestellt. Hier ist erkenntlich, dass sich S-Lost und DCH im Molekularquerschnitt ähneln. Das Molekylvolumen von CEPS ist durch die vorhandene Phenylgruppe erhöht. Bartelt-Hunt et al. beschreiben, dass eine aromatische Verbindung durch die Vergrößerung des Moleküls die Sorption verlangsamt [51 S.125]. Eine Drei-Dimensionale Darstellung der gelösten Form als Episulfoniumion ist in Abbildung 8 dargestellt.

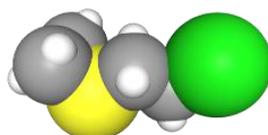


Abbildung 8: Drei-Dimensionale Darstellung der Episulfoniumions [78]

Wie in Kapitel 3.1.2, chemische Eigenschaften von S-Lost beschrieben, ist eine Besonderheit von S-Lost das zentrale Schwefelatom, welches durch seine zwei freien Elektronenpaare die Bildung eines Episulfoniumions ermöglicht. Wie anhand der Strukturformeln von S-Lost (Abbildung 2), CEPS (Abbildung 9 [79]) und DCH (Abbildung 10 [80]) sowie der Tabelle 7 zu entnehmen ist, verfügt CEPS analog zu S-Lost über eine Chlorethyl-Gruppe, welche mit dem zentralen Schwefelatom verbunden ist. Dies ermöglicht die Bildung eines Episulfoniumions analog zu S-Lost [81 S.170] und stellt somit eine ähnliche charakteristische sowie chemische Eigenschaften wie S-Lost dar. DCH hingegen verfügt über kein Schwefelatom.

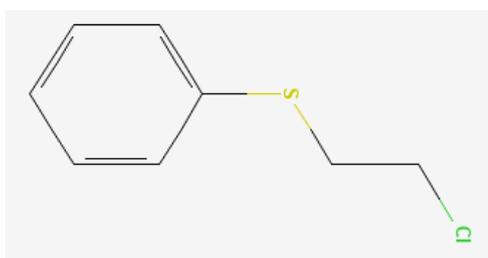


Abbildung 9: Strukturformel von 2-Chlorethylphenylsulfid [35] (Angepasst durch Stukenkemper)

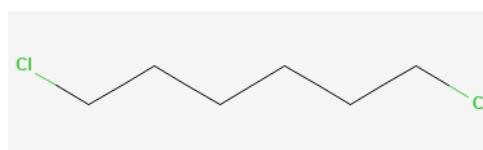


Abbildung 10: Strukturformel 1,6-Dichlorhexan [33] (Angepasst durch Stukenkemper)

Ein Vergleich der LogK_{ow} Werte, der Löslichkeit sowie des Dampfdrucks ist in Tabelle 7 dargestellt. Der LogK_{ow} Werte von S-Lost beträgt 1,37 [24 S.366]. Eine genaue Aussage über die Löslichkeit ist auf Basis der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen chemischen Eigenschaften nur schwer möglich. Aus diesem Grund wird für den Vergleich der Eigenschaften die Löslichkeit von 0,6 bis 0,8 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [10 S.186] angenommen, welche den Median widerspiegelt. Der Dampfdruck von S-Lost beträgt bei 20 °C 0,096 hPa [2 S.11]. DCH hat einen LogK_{ow} Wert von 3,5 [73] und eine Löslichkeit von 0,057 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [73]. Aus dem Sicherheitsdatenblatt ergibt sich für DCH ein Dampfdruck von 0,113 hPa bei einer Temperatur von 20 °C [73]. Der LogK_{ow} Wert von CEPS beträgt 3,179 [74] und die Löslichkeit 0,084 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ bei 25 °C [51 S.119]. Bartelt-Hunt et al. beschreiben den Dampfdruck von CEPS mit 0,025 hPa [51 S.119]. Dieser und die Löslichkeit

beruhen auf Annahmen durch die Software EPISuite v.3.12 der EPA (U.S. Environmental Protection Agency). Somit stellt CEPS in Bezug auf den LogK_{OW} Wert, wie auch in Bezug auf die Wasserlöslichkeit, eine bessere Näherung dar. Die Differenz des Dampfdrucks zwischen DCH und S-Lost ist geringer als zwischen CEPS und S-Lost, wodurch DCH als bessere Simulanz des Dampfdrucks gewertet werden kann.

Die verglichenen Eigenschaften stellen nur einen Teil der komplexen Kriterien für die grundlegende Auswahl einer Simulanz dar. Weitere Eigenschaften sind die Sorptionsdaten der zu untersuchenden Materialien sowie der Simulanzen [35 S.12]. Diese sind, wenn vorhanden, jedoch nicht öffentlich zugänglich und lagen dem Autor zum Zeitpunkt der Ausarbeitung nicht vor.

Durch die Möglichkeit der Bildung eines Episulfoniumions, der ähnlichen LogK_{OW} - sowie Löslichkeitswerte, wird für die Versuchsdurchführung CEPS als Simulanz verwendet. Die unterschiedlichen Werte im Dampfdruck stellen durch die komplett bedeckte Oberfläche der Materialprobe sowie dem verschlossenen oberen Aufbau nur eine untergeordnete Rolle dar [35 S.11]. In dieser Entscheidung wurde berücksichtigt, dass der Molekularquerschnitt von S-Lost sich durch die Bildung von Episulfoniumionen vergrößert und somit nicht dem von DCH entspricht. Eine genaue Beschreibung des Versuchsaufbaus findet im Kapitel 4.2.2 statt.

4.2.2 Versuchsaufbau für die Permeationsbestimmung

Für die Permeationsbestimmung wurde eine Permeationszelle mit flüssigem Sammelmedium verwendet. Im Folgenden werden die Bestandteile der Permeationszelle sowie der Versuchsaufbau und die Vorbereitung der Permeationszelle beschrieben.

Die Permeationsmesszelle teilt sich in vier Hauptbestandteile auf. Erstens, die obere Permeationsmesszelle, diese dient zur Abschirmung des Probematerials und der zu überprüfenden Chemikalie nach außen. Zum Befüllen befindet sich an der Oberseite eine Schliffhülse, welche über den dazugehörigen Schliffstopfen verschlossen wird. Die PTFE-Spannvorrichtung besteht aus einem Oberteil und einem Unterteil, dargestellt in Abbildung 11. Zwischen diesen wurde die Materialprobe eingespannt. Sie stellt den zweiten Bestandteil der Permeationszelle dar. Zum Abdichten dienen O-Ringe aus Silikon, welche mit FEP-ummantelt sind [82 S.20]. Der dritte Bestandteil ist der Schnellverschluss, welcher mithilfe von fünf Gewindeschrauben die Verbindung zwischen dem Oberteil, der Spannvorrichtung und dem Unterteil sicherstellt. Der vierte Hauptbestandteil ist das Unterteil der Permeationsmesszelle. Diese ist wie auch das Oberteil aus Glas gefertigt und besitzt neben den zwei seitlichen Glashähnen zur Entlüftung ein Glasgewinde (GL 25) an der Vorderseite. Dieses wurde mit einer Schraubverbindungskappe aus PBT mit einer zentrischen Bohrung und einem Septum verschlossen. Ein Überblick aller Bestandteile der Permeationsmesszelle ist in Abbildung 12 dargestellt. Die Septen wurden mithilfe eines Lochsiegels aus Butyl-IIR-Platten in der Dicke von 3 mm ausgestanzt. An dem unteren der seitlichen Glashähne wurde ein PVC-Schlauch befestigt, welcher zu dem Reservoir führt. Sowohl der PVC-Schlauch als auch das Unterteil der Permeationsmesszelle wurden nach Einspannen des Materials ohne den Einschluss von Luftblasen mit Artificial Seawater (ASW) befüllt. Hierzu wurde zunächst die untere Permeationsmesszelle mithilfe eines Trichters über das vordere Glasgewinde befüllt. Im

Anschluss wurde der seitliche Glashahn zum Schlauch geöffnet und der Schlauch sowie ein Teil des Reservoirs mit ASW gefüllt und der Hahn wieder geschlossen. Darauffolgend wurde das Unterteil so weit wie möglich befüllt und mit dem Septum verschlossen. Im Anschluss wurde das Reservoir teilweise gefüllt. Zur Entfernung der letzten Luftblasen aus dem Unterteil der Permeationsmesszelle wurden diese zum oberen seitlichen Glashahn durch Schräghalten geleitet. Das Reservoir wurde über die Höhe des oberen Glashahns gehalten und beide Glashähne geöffnet. Durch den hydrostatischen Druck wurde eine Entlüftung vorgenommen und beide Glashähne wieder verschlossen. Im Anschluss wurde das Reservoir so aufgestellt und befüllt, dass die Füllhöhe der unteren Höhe der Materialprobe entsprach. Um einen besseren Halt der Permeationsmesszelle zu gewährleisten, wurde diese mithilfe eines Laborstativs gesichert. Zur Temperierung und Mischung des ASW innerhalb der unteren Permeationsmesszelle wurde ein beheizbarer Magnetrührer verwendet. Dieser wurde auf 30 °C und 200 rpm eingestellt. Eine Darstellung des gesamten Versuchsaufbaus befindet sich in Abbildung 13.



Abbildung 11: Rechts: Oberteil der PTFE-Spannvorrichtung; links: Unterteil der PTFE-Spannvorrichtung

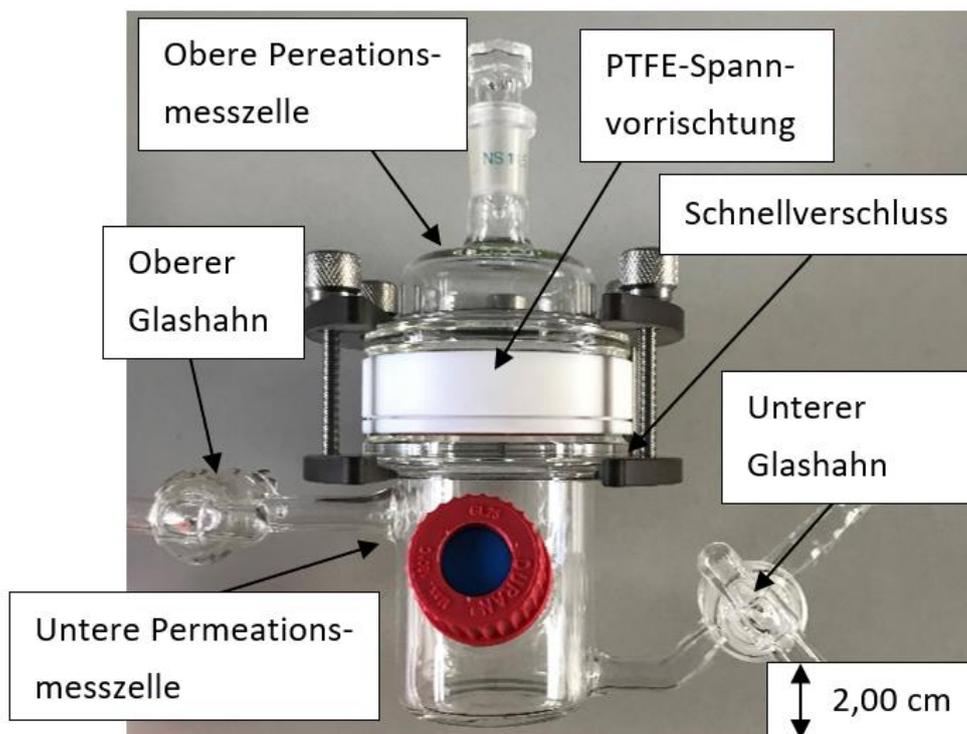


Abbildung 12: Darstellung und Bezeichnungen der Bestandteile der Permeationsmesszelle (Eigene Darstellung)

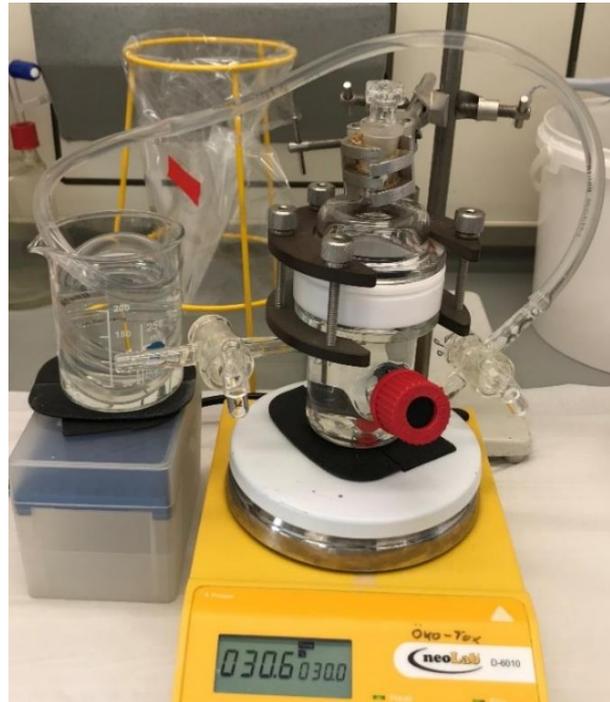


Abbildung 13: Versuchsaufbau der Permeationsmesszelle NW50liqui (Eigene Darstellung)

4.2.3 Versuchsvorbereitungen

Die Vorbereitungen für die Versuchsdurchführung unterteilt sich in die Probevorbereitung sowie die Bestimmung der zu erwartenden Konzentrationen, welche im späteren Verlauf für die Validierung der Messsysteme benötigt wurde.

Probenvorbereitung

Zunächst wurden die Materialien für die Versuchsdurchführung vorbereitet. Die Trilaminatmaterialproben wurden aus den Trockentauchanzug Typ Voyager der Marke Polar Bears entnommen. Verwendet wurde die innere der beiden Schichten über den Stiefeln. Es wurde darauf geachtet, dass keine Beschädigungen des Materials zu erkennen waren. Die Materialproben des Neoprens wurden aus den seitlichen Beinteilen genommen, da hier der Faltenwurf am geringsten war. Da das Material des Viking Pro als Reparaturfolie vorlag, wurden die Proben ohne weitergehende Vorüberlegungen entnommen.

Zunächst wurden alle Materialproben auf mögliche Fehlstellen oder Abnutzungserscheinungen überprüft. Im Anschluss wurde das Material mithilfe einer Schablone auf den Durchmesser von 66 mm zugeschnitten. Nach diesem Schritt erfolgte neben einer erneuten Sichtkontrolle ein erstes Einsetzen in die PTFE-Spannvorrichtung, um einen sicheren Sitz zu kontrollieren.

Wie es sowohl von Bartram et al. [35 S.28], als auch in der DIN EN 16523-1 [3 S.25] beschrieben wird, wurde die Dicke der Proben bestimmt. Hierzu wurden die Proben zunächst mit Reinstwasser gereinigt, um zu verhindern, dass mögliche Verunreinigungen einen Einfluss auf die Dicke haben. Im Anschluss wurde die Dicke mithilfe eines Messschiebers an vier Punkten bestimmt und der Durchschnitt berechnet. Um die Dicke über die gesamte Materialprobe wiederzugeben, wurde darauf geachtet, dass die

Punkte möglichst weit voneinander entfernt lagen. Neben der Bestimmung der Dicke schreibt die DIN EN 16523-1 vor, eine Veränderung der Masse zu beurteilen [3 S.25]. Um dies sicherzustellen, wurden die Materialproben nach dem Reinigen mit Reinstwasser luftgetrocknet und im Anschluss viermal gewogen und der Mittelwert berechnet. Die Bestimmung der Masse und der Dicke wurde nach der Versuchsdurchführung wiederholt. Die Ergebnisse der Massen- und Dickenbestimmung ist in Kapitel 6.1.4 zu finden.

Da die Permeation von der Temperatur abhängt, wurden die Materialproben am Tag vor der Versuchsdurchführung in einem Inkubator bei 23 °C konditioniert und erst direkt vor der Versuchsdurchführung entnommen. Dieses Vorgehen wird in der DIN EN 16523-1 [3 S.19] sowie durch Bartram et al [35 S.28] beschrieben. Um Temperatureinflüsse auf das Sammelmedium zu vermeiden, wurde dies ebenfalls für die verwendeten Septen durchgeführt.

Zudem wurde das Volumen der unteren Permeationsmesszelle bestimmt. Hierzu wurde eine EPDM-Probe in der Spannvorrichtung befestigt und die Zelle verschlossen und gewogen. Im Anschluss wurde diese blasenfrei mit destilliertem Wasser befüllt und die Gewichtsänderung bestimmt. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt und der Mittelwert bestimmt. Es ergab sich eine Änderung des Gewichts von $166,8 \pm 1$ g. Dies entspricht aufgrund der Dichte von $1 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ einem Volumen von $166,8 \pm 1$ ml. Da die relative Abweichung 0,6% beträgt, kann das Ergebnis als präzise angenommen werden.

Bestimmung der zu erwartenden CEPS-Konzentration in der unteren Permeationsmesszelle

Um eine Abschätzung über die zu erwartende Konzentration zu erhalten, wurden die aus der Literatur bekannten Werte umgerechnet. Als Ausgangswert diente hier der Permeabilitätskoeffizient P_K , welcher durch die NIOSH von CEPS durch EPDM mit $16,9 \text{ ng}\cdot\text{cm}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{min})^{-1}$ angegeben wird [35 S.38]. Dies ist nicht mit der Permeationsrate P gleichzusetzen, welche nach der DIN EN 16523-1 zu bestimmen ist. Dies ist darin begründet, dass nach der NIOSH die Permeationsrate P mit der Dicke d der Probe multipliziert wurde, um den Permeabilitätskoeffizienten P_K zu erhalten [35 S.69]. Nach einer Umstellung ergibt sich somit folgender Zusammenhang:

$$P = \frac{P_K}{d} \quad (1)$$

P = Permeationsrate

P_k = Permeationskoeffizient

d = Dicke

Die Dicke d der Materialprobe des EPDM wurde durch das NIOSH einmal mit 0,048 cm und 0,074 cm angegeben [35 S.22–23]. Da die Berechnung für die Abschätzung der minimalen Konzentration verwendet wurde, wurde mit einer Dicke von 0,074 cm gerechnet. Die Änderung der Permeationsrate zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen P_i ist durch die DIN EN 16523-1 für Systeme mit geschlossenem Kreislauf, bei denen das Sammelmedium nach der Probenahme wieder aufgefüllt wird, wie folgt bestimmt:

$$P_i = \frac{(C_i - C_{i-1}) \cdot \left(\frac{V_t - V_s}{V_t}\right) \cdot V_t}{(t_i - t_{i-1}) \cdot A} \quad (2)$$

t_i = Zeit der Probe i in min

C_i = Konzentration der Testsubstanz in der Sammelmedium zum Zeitpunkt t_i

A = Fläche der Materialprobe

V_t = Gesamtvolumen des Sammelmediums

V_s = Volumen der einzelnen Probe

P_i = Permeationsrate zum Zeitpunkt i

Das Gesamtvolumen des Systems wird durch V_t beschrieben. Dies entspricht $166,8 \pm 0,9$ ml. V_s gibt das entnommene Probevolumen an. Die Oberfläche der Materialprobe, welche der Testchemikalie ausgesetzt ist, wird durch A beschrieben, welche $19,63$ cm² entspricht. Die Änderung der Konzentration und der Zeit wird durch die Terme $C_i - C_{i-1}$ (im Folgenden ΔC_t) und $t_i - t_{i-1}$ (im Folgenden Δt) beschrieben. Für die Abschätzung der zu erwartenden Konzentration wurde die Konzentration nach 30 min (ΔC_{30}) und nach 60 min (ΔC_{60}) berechnet. Durch Gleichsetzen der Gleichung (1) und (2) ergibt sich nach einer Umstellung folgender Zusammenhang:

$$\Delta C_t = \frac{P_k \cdot \Delta t \cdot A}{d \cdot (V_t - V_s)} \quad (3)$$

Für die Bestimmung für V_s wird von einer Probenahme von 650 μ l alle fünf Minuten ausgegangen. Somit ergibt sich für die Berechnung:

$$\Delta C_{30} = \frac{16,9 \frac{ng \cdot cm}{cm^2 \cdot min} \cdot 30 \text{ min} \cdot 19,63 \text{ cm}^2}{0,074 \text{ cm} \cdot (166,8 \text{ ml} - (7 \cdot 0,65 \text{ ml}))}$$

$$\Delta C_{30} = 828,9 \frac{ng}{ml} = 828,9 \frac{\mu g}{L}$$

$$\Delta C_{60} = \frac{16,9 \frac{ng \cdot cm}{cm^2 \cdot min} \cdot 60 \text{ min} \cdot 19,63 \text{ cm}^2}{0,074 \text{ cm} \cdot (166,8 \text{ ml} - (13 \cdot 0,65 \text{ ml}))}$$

$$\Delta C_{60} = 1698,6 \frac{ng}{ml} = 1698,6 \frac{\mu g}{L}$$

Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde die Massenkonzentration C_m in die Volumenkonzentration C_V , mithilfe der Dichte von CEPS (ρ) von $1,174 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$, anhand der Gleichung (4) umgerechnet.

$$C_V = \frac{C_m}{\rho} \quad (4)$$

$C_V = \text{Volumenkonzentration}$

$C_m = \text{Massenkonzentration}$

$\rho = \text{Dichte}$

Hieraus folgt eine geschätzte Volumenkonzentration für die Versuchsdurchführung von EPDM nach 30 min von $0,7 \text{ }\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ und nach 60 min von $1,4 \text{ }\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$. Diese Werte dienen zur Abschätzung der Konzentrationen für die anzufertigenden Verdünnungsreihen.

4.2.4 Validierung des Nachweises über den Picofox S2

Reinigung und Silanisierung der Quarzdiscs

Um eine Kontamination der Quarzdiscs auszuschließen, wurden diese vor der Durchführung gereinigt. Hierzu wurden die Quarzdiscs in ein Teflongestell gegeben und zunächst mit Wattestäbchen und Aceton vorgereinigt. Im Anschluss wurden mögliche Reste zunächst mit Aceton und Reinstwasser abgespült. Zum Abschluss der Vorreinigung wurde das Gestell in ein Ein-Liter-Becherglas gegeben, welches mit Reinstwasser gefüllt wurde. Dieses wurde für zehn Minuten in ein Ultraschallbad gegeben. Die alkalische Reinigung erfolgte, indem zunächst in einem Ein-Liter-Becherglas 400 ml Reinstwasser vorgelegt wurde und diese mit 50 ml RBS-Reiniger versetzt wurde. Das alkalische Bad wurde auf ca. $70 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und die Discs für zehn Minuten eingelegt. Im Anschluss wurde das alkalische Bad für zehn Minuten in das Ultraschallbad gestellt. Vor der Säure-Reinigung erfolgte eine Neutralisation, indem die Discs zunächst mit Reinstwasser abgespült und in einem mit Reinstwasser gefüllten Becherglas geschwenkt wurden. Für das Säurebad wurde 400 ml Reinstwasser vorgelegt, mit 50 ml konzentrierter Salpetersäure versetzt und auf $75 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Das mit den Discs gefüllte Gestell wurde für 15 min hineingegeben. Zur Neutralisation wurden die Discs erneut für zehn Minuten in ein auf $75 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitztes, mit Reinstwasser gefülltes Becherglas gegeben und in diesem geschwenkt. Nach einer Abkühlzeit von zehn Minuten wurden die Discs ein letztes Mal mit Aceton abgespült. Im Anschluss erfolgte die Silanisierung. Hierzu wurden die Discs auf einer ca. $60 \text{ }^\circ\text{C}$ heißen Heizplatte verteilt und mittig $10 \text{ }\mu\text{l}$ Dimethyldichlorsilan aufpipettiert. Nach dem Eintrocknen wurden die Discs mithilfe des Picofox S2 durchgemessen. Lag eine Netcount rate von mehr als 200 von einzelnen Elementen oder mehrerer Elemente mit einer niedrigeren Netcount rate vor, wurden die Disc erneut gereinigt. Ausgenommen waren hierbei die Elemente Argon, Bismut, Molybdän, Silizium und Zirconium geschrieben [83].

Aufbereitung der Proben für den Picofox S2

Zunächst wurde mithilfe einer Einkanalpipette $483 \text{ }\mu\text{l}$ der Probe in ein $1,5 \text{ ml}$ Mikroreaktionsgefäß gefüllt. Dieser wurden $12 \text{ }\mu\text{l}$ konzentrierte Salpetersäure hinzugefügt. Im Anschluss wurden $5 \text{ }\mu\text{l}$ des

Gallium Standards ($1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) hinzugegeben. Um eine homogene Vermengung sicherzustellen, wurden die Proben mit dem Vortexer vermischt.

10 μl der Probe wurde mittig auf eine gereinigte Quarzdisc pipettiert. Die Proben trockneten auf der Disc bei ca. 70°C auf einer Heizplatte ein. Die Discnummern wurden notiert und die Jobsequenz für die Auswertung geschrieben [83].

Methodik der Auswertung der Messwerte des Picofox S2

Der Picofox S2 verwendet für den Nachweis die Methodik der Total X-Ray Reflektion Fluoreszenz Spektrometrie (TXRF) [84]. Hierzu wird ein Röntgenstrahl in sehr geringem Winkel auf die Probe gerichtet, wodurch es zu einer kompletten Reflektion des Röntgenstrahls kommt [85 S.375]. Durch die Bestrahlung der Probe kommt es zu einer Ionisierung der inneren Atomschale [86 S.253]. Dies führt zu einer inneren Instabilität des Atoms, welche durch das „Herabfallen“ eines Elektrons aus einer höheren Atomschale gelöst wird. Bei diesem Prozess wird eine für jedes Atom spezifische Energie freigesetzt [86 S.254]. Diese wird detektiert und auf der X-Achse gegen die detektierten Pulse innerhalb der Messdauer von 1000 s aufgetragen. Für die Kontrolle der Reinigung wurde die Messdauer auf 120 ms begrenzt. Beispielhaft stellt Abbildung 14 ein so entstandenes Spektrum dar. Diese wurden mithilfe der von Buker entwickelten Software Spectra Picofox der Version 6.2.0.0 ausgewertet. Zur Bestimmung der Konzentration lässt sich durch die geringen Matrixeffekte der TXRF ein interner Standard verwenden [87 S.362]. Hierfür wird in der Probenvorbereitung der Gallium-Standard verwendet, welcher in der Konzentration von $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ vorliegt und als Referenz für die interne Bestimmung der Konzentrationen verwendet wird. Die Ergebnisse der Auswertung sind der Ausarbeitung in Anlage A-1.a angehängen.

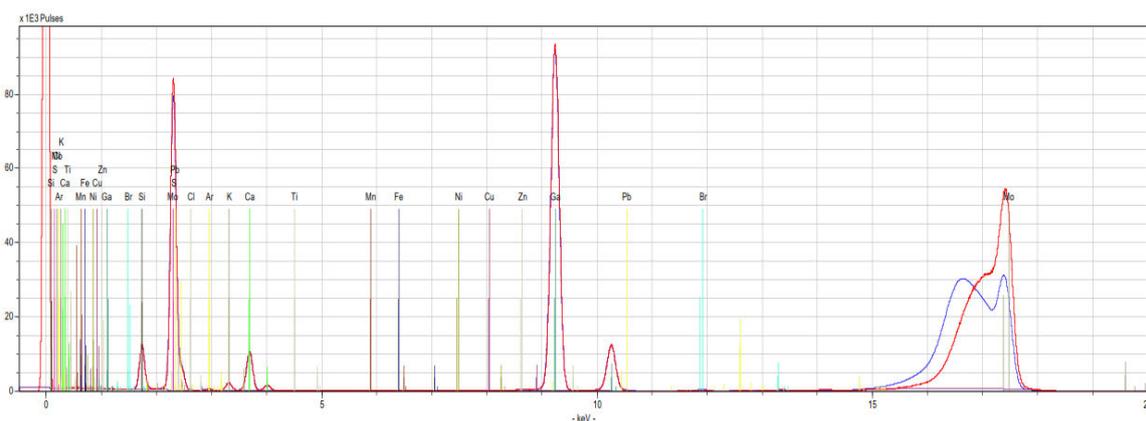


Abbildung 14: Exemplarische Darstellung eines Spektrums des Picofox S2 ($10 \text{ nl}\cdot\text{L}^{-1}$ CEPS in Ethanol) Rot= gemessenes Spektrum; Blau= berechnete Spektrum

Vorversuche mit dem Picofox S2

Um sicherzustellen, dass keine der im Versuchsaufbau verwendeten Materialien einen überlagernden Effekt mit dem zum Nachweis der Simulanz genutzten Elemente Chlor und Schwefel aufweist, wurden die Probenmaterialien sowie das Septum und der Verbindungsschlauch zum Reservoir zunächst in deionisiertem Wasser über 20 Stunden gegeben. Die Materialproben wurden wie unter dem Punkt Probenvorbereitung gewogen und eingemessen. Zudem wurde in die Permeationszelle eine Probe EPDM-

Naturgummi gespannt und im Anschluss beide Zellen mit deionisiertem Wasser befüllt. Die Proben wurden in dem Punkt Aufbereitung der Proben beschrieben, für die Analyse vorbereitet und mit den Picofox S2 auf die Elemente Chlor und Schwefel untersucht. Die Analyseergebnisse des Picofox S2 sind in Kapitel 6.1.1 wiedergegeben.

Verdünnungsreihen Picofox

Zur Bestimmung der Nachweisgrenzen des Picofox S2 wurde zunächst eine Konzentrationsreihe angefertigt. Die Verdünnungsstufen der Konzentration wurden aufgrund der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Löslichkeit von CEPS in Wasser von $84 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ [51 S.119] mit Ethanol als Lösungsmedium durchgeführt. Hierzu wurde zunächst ein Standard in der Volumenkonzentration von $1 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ hergestellt. Hierfür wurden $10 \text{ } \mu\text{l}$ CEPS in einen 10 ml Messkolben gegeben. Dieser wurde mit Ethanol auf 10 ml aufgefüllt. Im Anschluss erfolgte die Verdünnung auf die in Tabelle 8 dargestellten Volumenkonzentrationen $C_{V \text{ CEPS}}$.

Die Verdünnungsreihe wurde im Anschluss, wie unter dem Punkt *Aufbereitung der Proben* beschrieben, für die Auswertung im PicoFox 2S vorbereitet. Es wurden von jeder Verdünnungsstufe drei Proben ausgewertet und der Mittelwert berechnet. Zur Bestimmung der Unsicherheit wurde der Mittelwert der Unsicherheiten, welche bei der Auswertung durch die Software Spectra Picofox erzeugt wurde, zur Standardabweichung des Mittelwerts addiert.

Um eine Auswertung der Ergebnisse vornehmen zu können, ist es nötig, die Volumenkonzentration von CEPS in die Massenkonzentration von Schwefel $C_{m \text{ S}}$ und Chlor $C_{m \text{ Cl}}$ umzurechnen. Die Berechnung erfolgte anhand der im Folgenden beschriebenen Formeln:

$$m_{\text{CEPS}} = \rho_{\text{CEPS}} \cdot V_{\text{CEPS}} \quad (5)$$

$$n_{\text{CEPS}} = \frac{m_{\text{CEPS}}}{M_{\text{CEPS}}} \quad (6)$$

$$n_{\text{CEPS}} = n_{\text{S}} = n_{\text{Cl}} \quad (7)$$

$$C_{m \text{ S}} = \frac{n_{\text{CEPS}} \cdot M_{\text{S}}}{V_{\text{gesamt}}} \quad (8)$$

$$C_{m \text{ Cl}} = \frac{n_{\text{CEPS}} \cdot M_{\text{Cl}}}{V_{\text{gesamt}}} \quad (9)$$

m = Masse in g

ρ = Dichte in $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

V = Volumen in L

n = Stoffmenge in mol

M = Molare Masse in $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Die Ergebnisse der berechneten Massenkonzentration von Chlor sind in Tabelle 8 und von Schwefel in Tabelle 10 aufgeführt und den Ergebnissen der Konzentrationsmessungen gegenübergestellt.

Tabelle 8: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Massenkonzentration (C_m) von Chlor mithilfe des Picofox S2

C_{VCEPS} in μL^{-1}	$C_{m_b Cl}$ berechnet in mg L^{-1}	$C_{m_{gm} Cl}$ gemessen in mg L^{-1}	$\Delta C_{m_{gm} Cl}$ in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\Delta C_{m_{gm} Cl,rel}$ in %	Relative Abweichung zwischen $C_{m_{gm} Cl}$ & $C_{m_b Cl}$
10	2,41	0,35	0,04	12	85
1	0,24	0,42	0,10	24	76
0,1	0,024	0,27	0,06	21	1024
0,05	0,012	0,19	0,04	20	1468
0,001	0,0024	0,13	0,02	15	5169
0	0	0,18	0,08	46	

Die Messung 3 der Probe der Konzentration von $10 \mu\text{L}^{-1}$ wurde mit einer Konzentration von $30,82 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ als Ausreißer markiert und aus der Berechnung des Mittelwerts ausgeschlossen.

Wie anhand der Ergebnisse der Verdünnungsreihe für Chlor zu erkennen ist, ist kein eindeutiger Trend zu verzeichnen. Zudem stimmten die gemessenen Konzentrationen nicht mit den berechneten Konzentrationen überein. Dies lässt sich zudem anhand der mit sinkender Konzentration zunehmenden prozentualen Abweichung zwischen der gemessenen und der berechneten Konzentration erkennen. Des Weiteren ist es auffällig, dass auch in der Negativkontrolle ein Nachweis von Chlor stattgefunden hat. Neben den bereits genannten Kriterien kann der Nachweis für die geringen Konzentrationen zudem nicht als präzise bezeichnet werden, da die relativen Abweichungen größer als 2,5% sind. Des Weiteren kann die Messung nicht als genau bezeichnet werden, da die Abweichung der gemessenen von der berechneten Konzentration für alle Verdünnungsstufen höher ist als die Messunsicherheit.

Aufgrund dieser Ergebnisse ist davon auszugehen, dass ein Nachweis in den zu erwartenden Konzentrationen des Chloratoms über den Picofox S2 nicht durchzuführen ist.

Die Ergebnisse der gemessenen Schwefelkonzentrationen sind in Tabelle 9 dargestellt. Wie anhand dieser zu erkennen ist, war es bei keiner Konzentration der Verdünnungsreihe möglich, alle Konzentrationen nachzuweisen. Dies ist in der Tabelle als not determined (N. d.) angegeben.

Tabelle 9: Darstellung der gemessenen Schwefelkonzentration in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ der Verdünnungsreihe mithilfe des Picofox S2, nicht Nachweisbare Konzentrationen sind mit N. d. angegeben

Probe	$10 \mu\text{L}^{-1}$	$1 \mu\text{L}^{-1}$	$100 \text{nl}\cdot\text{L}^{-1}$	$50 \text{nl}\cdot\text{L}^{-1}$	$10 \text{nl}\cdot\text{L}^{-1}$	$0 \text{nl}\cdot\text{L}^{-1}$
1	$0,104 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$0,06 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	N. d.	N. d.	N. d.	$0,093 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
2	$0,116 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$0,112 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	N. d.	N. d.	$0,734 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	N. d.
3	N. d.	N. d.	$0,181 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	N. d.	$0,556 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$0,08 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Tabelle 10 stellt die Ergebnisse der berechneten und der gemessenen Massenkonzentration dar. Wie anhand der relativen Abweichungen der Schwefelkonzentrationen zu erkennen ist, kann die Messung nicht als präzise bezeichnet werden. Zudem muss die Messung als ungenau bezeichnet werden, da die Abweichung zwischen der gemessenen und berechneten Konzentration die relative Abweichung der gemessenen Konzentration überschreitet. Durch die hohen Unsicherheiten sowie die nicht vorhandenen Trends, muss davonausgegangen werden, dass ein Nachweis in den zu erwartenden

Massenkonzentrationen über Schwefel nicht möglich ist. Diese wird zudem durch die geringe Wiederfindungsrate bestätigt.

Tabelle 10: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Massenkonzentration (C_m) von Schwefel mithilfe des Picofox S2

C_{VCEPS} in μL^{-1}	$C_{m_b S}$ berechnet in mg L^{-1}	$C_{m_{gm} S}$ gemessen in mg L^{-1}	$\Delta C_{m_{gm} S}$ in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\Delta C_{m_{gm} S_{re}}$ in %	Relative Abweichung zwischen $C_{m_{gm} S}$ & $C_{m_b S}$
10	2,18	0,11	0,03	29	95
1	0,22	0,09	0,05	55	61
0,1	0,022	0,18	0,02	12	730
0,05	0,011	nicht in den drei Messungen nachgewiesen			
0,001	0,0022	0,65	0,10	16	29485
0	0	0,09	0,02	29	

Da weder ein Nachweis über Chlor noch über Schwefel mithilfe des Picofox S2 erfolgte, wurde als alternatives Nachweisverfahren der Leuchtbakterien-Test mithilfe einer Konzentrationsreihe überprüft. Dies wird im folgenden Kapitel weitergehend beschrieben.

4.2.5 Validierung des Leuchtbakterientests

Funktionsweise und Beschreibung des Leuchtbakterientests

Als alternatives Nachweisverfahren der Permeation wurde der Leuchtbakterientest in Anlehnung an die DIN EN 11348-2 verwendet [88]. Dieser wurde aufgrund der hohen Sensitivität, schnellen Durchführbarkeit und der guten Kosteneffizienz gewählt [89 S.268]. Bei dem verwendeten Modellorganismus handelt es sich um den *Aliivibrio fischeri*, welcher auf Basis von metabolischen Effekten zwischen den Ausprägungen des lumineszenten und nicht-lumineszenten Phänotyps wechselt. Dieser Effekt wird durch das Signalmolekül N-3-Oxohexanoyl-L-Homoserinlacton hervorgerufen [90 S.1127]. Die Lumineszenz des *Aliivibrio fischeri* hat seinen Peak im Bereich von 540 nm [91 S.227] und ist somit im blaugrünlischen Bereich des Spektrums. Durch toxische Einwirkungen auf den Organismus kommt es zu einer Abnahme der Leuchtintensität, welche nach 30 min bestimmt wird [92]. Im Gegensatz zu der Versuchsdurchführung nach DIN EN 11348-2 wird für die Probenaufbereitung und -messung eine 96-Well Mikrotiterplatte verwendet.

Herstellung Artificial Seawater

Zunächst wurden in einem Liter Reinstwasser 0,7455 g Kaliumchlorid; 1,4702 g Calciumchloride Dihydrat; 10,165 g Magnesiumchlorid Hexahydrat und 14,61 g Natriumchlorid gelöst. Zur Abpufferung des pH-Werts wurde zudem 1 ml MOPS (3-(N-Morpholino)-propansulfonsäure) als Puffer hinzugefügt. Der pH-Wert wurde mit Natronlauge auf den gewünschten pH-Wert von $7,0 \pm 0,2$ eingestellt. Eine Übersicht der pH-Werte zu den verwendeten Versuchen ist in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Auflistung der pH-Werte des verwendeten ASW gegenüber den durchgeführten Versuchen

Nr.	Datum des Ansatzes	pH	Durchgeführte Versuche
1	13.10.2022	6,86	Erste Verdünnungsreihe CEPS
2	14.10.2022	6,91	Verdünnungsreihe Ethanol
3	15.10.2022	6,94	Neopren 4, Ethanol Vorversuch Konzentrationsreihe vom 15.10 Ansetzen Simulanzlösung
4	15.10.2022	7,02	Neopren 1, CEPS Permeationsversuch Trilaminat 1, CEPS Permeationsversuch
5	15.10.2022	6,97	EPDM 1, CEPS Permeationsversuch Lagerung der Permeationsmesszelle
6	16.10.2022	6,96	Konzentrationsreihe CEPS in ASW Ethanol ASW Lösung Neopren 2 Ethanol Permeationsversuch Trilaminat 2 Ethanol Permeationsversuch EPDM 2 Ethanol Permeationsversuch

Vorbereitung der Proben

Für die Vorbereitung wurden zunächst zwei 96-Well Mikrotiterplatten (eine weiße Costar® 3912, eine transparente Costar® 3590) sowie ein Pipettier-Reservoir bei 15 °C vorgekühlt.

Zur Herstellung der Positivkontrolle wurde 3,5 Dichlorphenol (DCP) verwendet. Hierzu wurde zunächst aus der 0,1 g·L⁻¹ Stammlösung 0,2 ml in 1,8 ml ASW verdünnt, um eine 1:10 Verdünnung herzustellen. Im Anschluss wurden eine transparente 96-Well Mikrotiterplatte nach dem in Abbildung 15 dargestellten Belegungsschema vorbereitet. Hierzu wurden zunächst die in grün dargestellten Kontrollen mit 300µl ASW befüllt. Darauffolgend wurden die grau markierten Wells mit 300 µl der Proben befüllt. Es wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt mit den beiden Replikaten nebeneinanderliegenden Spalten.

Zuletzt erfolgte die Bestückung der Positivkontrollen. Hierzu wurden in die Wells D11 und D12 300 µl der DCP-Lösung gegeben. In die Wells E11 und E12 wurden zunächst 131 µl ASW gegeben, welche mit 169 µl DCP auf 300 µl aufgefüllt wurden. Die vorbereitete Probenplatten wurden im Anschluss bei 15 °C temperiert.

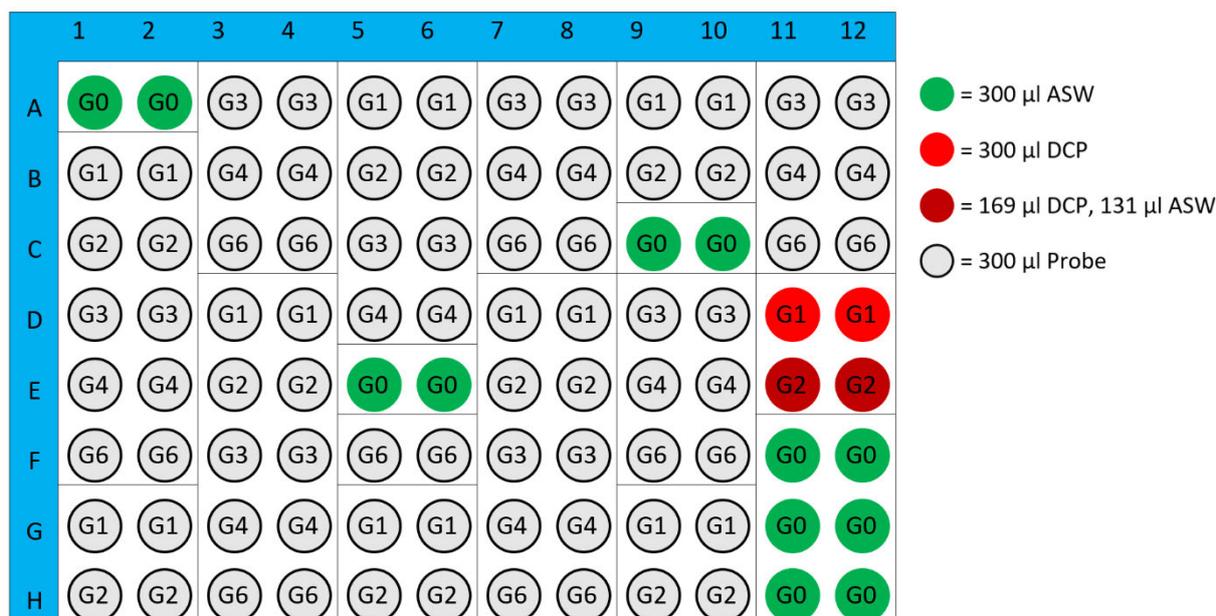


Abbildung 15: Darstellung des Belegungsschemas der 96-Well Mikrotiterplatte (eigene Darstellung)

Vorbereitung der Bakteriensuspension

Die verwendeten Bakterien entstammen der Charge HDE897A der flüssiggetrockneten Leuchtbakterien der Firma Hach Lange (LCK 482) [93]. Anschließend wurden in Reaktionsgefäßen eingefroren gelagerte, aliquotierte Volumina der Rekonstitutionslösung von Hach Lange aufgetaut und in einem Schwung auf die Bakterien pipettiert und durch leichtes Anstupsen gemischt. Im Anschluss wurden sie bei 15 °C für fünf Minuten inkubiert. Im Anschluss wurden 4,5 ml ASW hinzugegeben und die Mischung für weitere zehn Minuten bei 15 °C inkubiert.

Durchführung des Tests

Die Bakteriensuspension wurde in das vorgekühlte Reservoir gegeben. Mit Hilfe einer Mehrkanalpipette, wurden die Wells der weißen Mikrotiterplatte mit jeweils 50 µl Bakteriensuspension bestückt. Im Anschluss erfolgte eine 15 minutige Inkubation bei 15 °C, nach welcher die Bestimmung der Initialleuchtkraft I_0 durchgeführt wurde. Im direkten Anschluss an die Ausgangsmessung wurden je 200 µl der vorgekühlten Proben aus der transparenten Mikrotiterplatte in die jeweiligen, mit Bakteriensuspension bestückten Wells, der weißen Mikrotiterplatte überführt. Alle zwei Spalten wurden die Pipettenspitzen gewechselt. Darauffolgend wurde die befüllte Mikrotiterplatte für 30 min bei 15 °C inkubiert. 30 min nach der Zugabe der Proben zu der Bakteriensuspension wurde die Leuchtkraft I_{30} erneut bestimmt.

Die Bestimmung der Leuchtkraft erfolgte über den Tecan Infinite 200 Pro. Wenn nicht anders beschrieben, wurden die folgenden Einstellungen verwendet:

- Schütteln: 15 sec.
- Amplitude: 1 mm
- Modus: orbital
- Messung: Lumineszenz
- Integrationszeit: 1000 ms
- Ruhezeit: 1 ms

Berechnung der Hemmung

Die Berechnung der Hemmung erfolgte nach den Vorgaben der DIN EN 11348-2. Zunächst wurde der Korrekturfaktor f_{k30} bestimmt, welcher die Veränderung der Leuchtkraft über die Zeit korrigiert. Dieser wurde berechnet, indem die Leuchtkraft der Kontrolle nach 30 min (I_{k30}) durch die Leuchtkraft der Kontrolle unmittelbar vor der Zugabe der Proben I_{k0} dividiert wurde, siehe Gleichung (10).

$$f_{k30} = \frac{I_{k30}}{I_{k0}} \quad (10)$$

f_{k30} = Korrekturfaktor für die Kontaktzeit nach 30 min

I_{k30} = *Leuchtintensität der Kontrolle nach 30 min*

I_{k0} = *Leuchtintensität der Kontrolle vor Zugabe der Probe*

Als eines der Gültigkeitskriterien muss der f_{k30} -Wert zwischen 0,6 und 1,3 liegen. D. h. die Leuchtkraft der Bakterien in den Kontrollen nach 30 Minuten darf nicht unter 60 % gesunken bzw. nicht auf über 130 % angestiegen sein.

Als weiteres Gültigkeitskriterium für einen Test darf die Schwankungsbreite in den jeweiligen Replikaten der Kontrollen nicht zu hoch sein. Hierzu wird die prozentuale Abweichung der Einzelmessungen vom Mittelwert des Korrekturfaktor Δf_{k30} bestimmt. Diese wurde nach Gleichung (11) berechnet, wobei \bar{f}_{k30} der Mittelwert der parallelbestimmten Korrekturfaktoren wiedergibt und f_{k30i} einen der Einzelwerte darstellt. Zur Erfüllung des Gültigkeitskriteriums darf die prozentuale Abweichung drei Prozent nicht überschreiten [88].

$$\Delta f_{k30} = \frac{\bar{f}_{k30} \pm f_{k30i}}{\bar{f}_{k30}} \cdot 100 \quad (11)$$

\bar{f}_{k30} = Mittelwert der Korrekturfaktoren

f_{k30i} = *Einer der Einzelwerte des Korrekturfaktors*

Δf_{k30} = Abweichung der Kontrolle vom Mittelwert

Für die Leuchtbakterien in den Wells ist die gleiche Tendenz der Zu- bzw. Abnahme der Leuchtkraft über 30 Minuten anzunehmen, wenn sie nicht in Kontakt mit der Probe gewesen wäre. Daher muss eine Korrektur mit dem f_{k30} Wert erfolgen. Dies geschieht durch eine Multiplikation der

Leuchtintensität der Bakteriensuspension unmittelbar vor Zugabe der Proben I_0 mit dem Mittelwert der Korrekturfaktoren \bar{f}_{k30} .

$$I_{c30} = I_0 \cdot \bar{f}_{k30} \quad (12)$$

I_{c30} = Korrigierter Wert für I_0 vor zugabe der Probe

I_0 = Leuchtintensität der Testansätze unmittelbar vor der Zugabe der Probe

Die Bestimmung der prozentualen Hemmung nach 30 min (H_{30}) erfolgte nach Gleichung 13. Hier stellt I_{c30} die nach Gleichung (12) korrigierte Einzelmessung dar, d.h. welche Leuchtintensität ohne Zugabe der Testsubstanz zu erwarten gewesen wäre. Die Leuchtintensität im Testansatz nach 30 min wird durch I_{30} beschrieben.

$$H_{30} = \frac{I_{c30} - I_{30}}{I_{c30}} \cdot 100 \quad (13)$$

H_{30} = Hemmung des Testansatzes nach 30 min in %

I_{30} = Leuchtintensität der Testansätze nach 30 min Kontaktzeit

H_{30} ist der Zielwert des Tests: die Hemmungswirkung in Testansatz nach 30 min Kontaktzeit.

Die Bestimmung der arithmetischen Abweichung der Hemmung der Einzelwerte, (ΔH_{30}) erfolgte nach Gleichung (14), wobei ein Einzelwert der prozentualen Hemmwirkung (H_{30i}) von dem Mittelwert der parallelbestimmten Hemmwirkung (\bar{H}_{30}) subtrahiert wird. Die arithmetische Abweichung darf zum Erfüllen der Gültigkeitskriterien drei Prozent nicht überschreiten [88].

$$\Delta H_{30} = \bar{H}_{30} - H_{30i} \quad (14)$$

ΔH_{30} = Arithmetische Abweichung der Hemmungen

\bar{H}_{30} = Mittelwert der parallelbestimmten Hemmwirkung

H_{30i} = Einzelwert der prozentualen Hemmwirkung

Gültigkeitskriterien

Die erforderlichen Gültigkeitskriterien sind in Tabelle 12 dargestellt und beruhen auf der DIN EN 1348-2. Sollten die Gültigkeitskriterien 1. und 2. nicht erfüllt sein, ist der gesamte Versuch als ungültig zu werten. Die Gültigkeitskriterien 3. und 4. beziehen sich hingegen auf die Einzelproben. Werden die Kriterien nicht erfüllt, ist dieser Messwert als ungültig anzusehen.

Tabelle 12: Übersicht der Gültigkeitskriterien des Leuchtbakterientests

Nr.	Beschreibung	Mathematische Darstellung
1	Mittelwert der parallelbestimmten Korrekturfaktoren	$0,6 < \bar{f}_{k30} < 1,3$
2	Hemmung DCP	$20 \% < H_{30 DCP} < 80 \%$
3	Arithmetische Abweichung der Hemmungen	$\Delta H_{30} < 3 \%$
4	Abweichung der Kontrolle vom Mittelwert	$\Delta f_{k30} < 3 \%$

Verdünnungsreihe Leuchtbakterien-Test

Zur Validierung der Nachweismethodik wurde zunächst eine Verdünnungsreihe angefertigt. Diese wurde aus dem am 06.09.2022 hergestellten Standard von $1 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ angesetzt. Die Verdünnung erfolgte in ASW. Die verwendete Volumenkonzentrationen $C_{V \text{ CEPS}}$ sowie die daraus resultierenden Volumenkonzentrationen des Ethanols $C_{V \text{ Ethanol}}$ sind in Tabelle 13 gegenübergestellt. Die Integrationszeit betrug im Gegensatz zu den späteren Lumineszenzbestimmungen 1900 ms.

Tabelle 13: Gegenüberstellung der Hemmung (H_{30}) durch CEPS in Ethanol ($C_{V \text{ CEPS}}$) zu reinem Ethanol ($C_{V \text{ Ethanol}}$)

$C_{V \text{ CEPS}}$ in $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$	$H_{30 \text{ CEPS}}$ in %	$\Delta H_{30 \text{ CEPS}}$ in %	$C_{V \text{ Ethanol}}$ in $\text{ml} \cdot \text{L}^{-1}$	$H_{30 \text{ Ethanol}}$ in %	$\Delta H_{30 \text{ Ethanol}}$ in %
1	29,47	1,47	1	7,07	0,33
10	53,89	0,76	10	-1,69	2,88
20	67,93	0,14	20	nicht gemessen	
30	77,91	0,57	30	42,19	1,25
50	88,46	0,21	50	72,67	155
80	98,01	0,06	80	93,22	0,07
100	98,80	0,00	100	96,45	0,14

Wie anhand der Hemmungen aus Tabelle 13 zu erkennen ist, ist ein Nachweis der Hemmung durch das CEPS-Ethanol-Gemisch ab einer Konzentration von $1 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ CEPS möglich. Eine Hemmung des Ethanols stellt ab Konzentrationen zwischen $10 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ und $30 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ einen Effekt auf die Lumineszenz von *Aliivibrio fischeri* dar.

Da die Nachweisgrenze unter $1 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ CEPS liegt, wurde für den Nachweis der Permeation der Leuchtbakterientest gewählt.

4.2.6 Methodik der Permeationsbestimmung

Zuerst wurde eine Lösung der Simulanz mit der Konzentration $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ erstellt. Diese Konzentration wurde gewählt, da dies der maximalen Wasserlöslichkeit von S-Lost, nach Angaben des Umweltbundesamts, entspricht [10 S.186]. Aufgrund der geringeren Löslichkeit von CEPS in Wasser von $84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [51 S.119] wurden zunächst $34 \text{ }\mu\text{l}$ CEPS in 20 ml Ethanol gelöst. Diese wurden im Anschluss mit 20 ml ASW versetzt, um die Zielkonzentration von $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ zu erhalten.

Die Durchführung der Permeationsversuche gliedert sich in drei Hauptbestandteile: die Vorbereitung, die Probenahme und die Nachbereitung. Die folgenden Arbeiten fanden unter einem Abzug mit durchgehender aktiver Absaugung statt.

Vorbereitung

Zunächst wurden die auf $23 \text{ }^\circ\text{C}$ temperierten Materialproben aus dem Inkubator entnommen und mit Reinstwasser abgespült. Im Anschluss wurden diese in die Permeationsmesszelle eingespannt. Wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben fand eine Befüllung mit ASW und Entlüftung dieser statt. Die obere Permeationsmesszelle wurde mit 10 ml der Simulanz-Lösung befüllt und mit den Schliffstopfen verschlossen. Die Uhrzeit wurde notiert und im direkten Anschluss die erste Probe entnommen.

Probenahme

Die Probeentnahme erfolgte alle fünf Minuten. Für die Probenentnahme wurde zunächst der Magnetrührer ausgeschaltet. Nun wurde eine 1 ml Spritze mit einer 20G Kanüle der Marke Braun durch das Septum geführt. Im Anschluss wurde der untere Glashahn geöffnet und $650 \text{ }\mu\text{l}$ Probe entnommen. Dies erfolgte, um einen Unterdruck in der unteren Permeationsmesszelle zu verhindern. Der untere Glashahn wurde nach der Entnahme wieder verschlossen und die Spritze entfernt. Der Magnetrührer wurde wieder angestellt und die Probe in ein vorbereitetes Reaktionsgefäß ($1,5 \text{ ml}$) gefüllt. Im Anschluss wurde mithilfe eines Infrarot-Thermometers die Temperatur gemessen. Es wurde darauf geachtet, den Abstand zwischen Infrarot-Thermometer und dem Reaktionsgefäß gleich zu behalten (ca. 15 cm). Die Verwendung eines Infrarot-Thermometers wurde gewählt, da eine durchgehende Temperaturmessung im Inneren der Permeationsmesszelle nicht umsetzbar war. Die Bestimmung über ein Kontaktthermometer wurde aufgrund des Einflusses der eigenen Temperatur auf das kleine Volumen sowie aufgrund der Gefahr einer Verunreinigung der Probe ausgeschlossen. Die Temperatur, sowie die Uhrzeit wurden in einer vorbereiteten Tabelle notiert, welche der Arbeit in Anlage A-2 anhängt. Dieser Vorgang wurde insgesamt 13-Mal wiederholt, wodurch sich eine Gesamtzeit von einer Stunde ergibt. Die Proben wurde umgehend nach jeder Entnahme mithilfe eines Inkubationsblocks auf $15 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt.

Die Versuchsdurchführung wurde auf eine Stunde begrenzt, da dies als Annäherung an die Zeit gewertet wurde, welche ein Taucher im Bereich der Kontamination mit chemischen Kampfstoffen potenziell verbringen würde.

Nachbereitung

Zur Reinigung wurde die obere Permeationsmesszelle geleert und mit Ethanol gespült. Dieser Prozess wurde für den unteren Teil der Permeationsmesszelle wiederholt. Hierfür wurde der Glashahn zum

Reservoir verschlossen gehalten und darauf geachtet, einen Rückstrom aus der unteren Permeation-messzelle in das Reservoir zu verhindern. Im Anschluss wurde die Permeationsmesszelle durch Lösen des Schnellverschlusses getrennt und alle Einzelteile erneut mit Ethanol ab gespült. Um mögliche Ethanolreste abzuwaschen, wurde Reinstwasser und im Anschluss ASW zum Spülen verwendet. Dieser Vorgang wurde für die Reinigung der Materialprobe mit Reinstwasser wiederholt. Die Bestimmung der Dicke des Testmaterials wurde mithilfe eines Messschiebers analog zur Messung nach Kapitel 4.2.3 durchgeführt. Um eine Kontamination der Messinstrumente durch CEPS zu verhindern, wurde für die Bestimmung der Dicke zwischen der Materialprobe und dem Messschieber Wachspapier verwendet. Eine Gefährdung durch Ausdampfen des CEPS wurde durch die Verwendung von Petrischalen minimiert. In diese wurden die Materialproben, welche mit CEPS in Kontakt gekommen sind, gegeben und im Anschluss gewogen. Die Dicke des Wachspapiers, sowie das Gewicht der Petrischalen wurde im Vorhinein bestimmt und von den Messwerten subtrahiert.

Die Auswertung der Proben erfolgte anhand des Leuchtbakterientests, welcher in Kapitel 4.2.5 beschrieben wurde.

In einem Vorversuch wurde die Permeation von Ethanol an Neopren (Probe Neopren 4) überprüft. Dieser Vorgang galt zudem der Kontrolle der Versuchsdurchführung. Dieser Vorversuch galt als Testdurchlauf der Versuchsdurchführung. Nach der Durchführung und Auswertung wurde die Versuchsdurchführung mit der Simulanz-Lösung fortgeführt. Die Reihenfolge der Materialien wurde willkürlich gewählt und gliedert sich wie folgt: Neopren (Probe 1), Trilaminat (Probe 1), EPDM (Probe 1). Nach Abschluss der Durchführung und Reinigung der Permeationsversuche wurde die Permeationsmesszelle über Nacht mit ASW befüllt um ein Eintrocknen sowie die Bildung von Salzurückständen zu verhindern. Am darauffolgenden Tag wurden die Permeationsversuche mit einem Ethanol-ASW Gemisch wiederholt, welches im Verhältnis 1:1 vorlag. Die Reihenfolge der Materialproben wurde nicht verändert. Eine Übersicht der durchgeführten Permeationsversuche, sowie der verwendeten ASW-Ansätze und der Leuchtbakterientests ist in Tabelle 14 wiedergegeben.

Tabelle 14: Übersicht der durchgeführten Permeationsversuche, der Leuchtbakterientest und des verwendeten Artificial Seawater (ASW) Ansatzes in chronologischer Reihenfolge

Materialprobe	Permeationsflüssigkeit	Leuchtbakterientest	ASW	Datum
Neopren 4	Ethanol in ASW	Test 1	2	15.10.2022
Neopren 1	CEPS, Ethanol in ASW	Test 2	3	15.10.2022
Trilaminat 1	CEPS, Ethanol in ASW	Test 3	4	15.10.2022
EPDM 1	CEPS, Ethanol in ASW	Test 3	5	15.10.2022
Neopren 2	Ethanol in ASW	Test 4	6	16.10.2022
Trilaminat 2	Ethanol in ASW	Test 4	6	16.10.2022
EPDM 2	Ethanol in ASW	Test 4	6	16.10.2022

Am Tag nach der Versuchsdurchführung wurden Aufnahmen der Materialproben erstellt, welche der Ethanol-ASW-Lösung ausgesetzt waren. Als Referenz wurden Aufnahmen von unbenutzten Proben verwendet.

Dosis-Wirkungskurve

Zur Abschätzung der Konzentration auf Basis der gemessenen Hemmung wurden Verdünnungsreihen erstellt, welche zu einer Dosis-Wirkungskurve zusammengeführt wurden. Hierzu wurde zunächst eine Verdünnungsreihe aus der Simulanz-Lösung erstellt. Zudem wurde eine weitere Verdünnungsreihe angesetzt in welche CEPS direkt in ASW gelöst wurde. Zuletzt wurde aus der erstellten CPES-Ethanol-Lösung ($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) eine Verdünnungsreihe erstellt. Die Konzentrationen der Verdünnungsreihe sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Übersicht der verwendeten Konzentrationen für die Erstellung der Dosis-Wirkungs-Kurve

Ansatz 1 $C_{m \text{ CEPS}}$ in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ aus Simulanz-Lösung in ASW1	Ansatz 2 $C_{V \text{ CEPS}}$ in $\mu\text{l} \cdot \text{L}^{-1}$ in ASW	Ansatz 3 $C_{V \text{ CEPS}}$ in $\mu\text{l} \cdot \text{L}^{-1}$ aus $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ CEPS-Ethanol-Standard in ASW
1	1	0,1
2	10	0,2
4	20	0,5
6	30	0,8
8	40	1
10	50	2
-	80	5
-	100	6
-	-	8
-	-	10

Die Verdünnungsreihe des CEPS-Ethanol-Standards wurde zunächst am 15.10.2022 gemessen und am darauffolgenden Tag erneut gemessen.

5 Landgebundene Dekontamination und Gegebenheiten auf See

Im Folgenden werden zunächst die Gegebenheiten eines Schiffes, welches in der Kampfmittelbergung eingesetzt wird, sowie der aktuelle Stand der Technik in Bezug auf die Schutzbekleidung für Arbeiten mit chemischen Kampfstoffen nach dem Bundesamt für Bevölkerungsschutz und Katastrophenhilfe (BBK) beschrieben. Die Mindestanforderungen an die Dekontamination auf Basis der BAUA wird neben zwei bodengebundenen Konzepten zur Dekontamination nach dem aktuellen Stand der Technik erläutert.

5.1 Gegebenheiten einer Offshore-Dekontamination und Technischer Stand der Schutzbekleidung im Umgang mit chemischen Kampfstoffen

Gegebenheiten auf Schiff

Um die Gegebenheiten auf einem Schiff, welches in der Offshore Kampfmittelbergung eingesetzt wird, zu beschreiben wurde die MS-Baltic Taucher II ausgewählt. Bei diesem Mehrzweckschiff handelt es sich um ein 1978 in Dienst gestelltes Schiff. Es verfügt über ein Hauptdeck mit 80 m², verschiedene Hebesysteme sowie 10 m³ Frischwasser und eine Dusche. Die maximale Besatzung beträgt 14 Personen, wobei 4 Personen der Crew angehörig sind [94].

Aktueller Stand der Technik in der Schutzbekleidung für den Einsatz mit chemischen Kampfstoffen

Nach der „*Rahmenkonzeption für den CBRN-Schutz (ABC-Schutz) im Bevölkerungsschutz*“, sind die Akteure im Zivilschutz so auszustatten, dass diese auch gegen Kampfstoffe geschützt sind [95 S.20]. Die benötigte Schutzbekleidung gliedert sich nach dem BBK wie folgt:

- Flüssigkeitsdichte Schutzkleidung
- Overgarment
- Atemschutzmaske
- Filtereinsatz
- Schutzhandschuhe
- Unterziehhandschuhe
- Schutzschuhe

Als flüssigkeitsdichte Schutzbekleidung wird der S3 PE der Firma Tesimax verwendet. Dieser weist eine Beständigkeit von zwei Stunden gegen S-Lost sowie weiterer Kampfstoffe auf, ist jedoch nicht gasdicht [96]. Nach Angaben des Herstellers verfügt er über eine Zulassung für die Anwendung im maritimen Bereich [97]. Das Overgarment stellt ausschließlich den Schutz gegen die Dämpfe chemischer Kampfstoffe dar und ist ein zentraler Bestandteil der CBRN-Schutzausrüstung [98]. Die Zweifenstermaske des Typen M 2000 der Firma Dräger verfügt über eine Rückhalteleistung gegen über chemischen Kampfstoffe. Auch die Bundeswehr verwendet dieses Modell. Sie verhindert den Kontakt mit den Augen und der Gesichtshaut und ermöglicht eine sichere Verbindung mit Filtereinsatz [99]. Als Filtereinsatz ist ein Kombinationsfilter vom Typ A2B2E2K2 P3 R D / NBC nach DIN EN 14387 zu verwenden. Dieser ist durch den Zusatz NBC (nuklear, biologisch, chemisch) auch gegen chemische Kampfstoffe geprüft

[100]. Als Schutzhandschuhe sind Handschuhe des Typ Jugitec® B05 nach DIN EN ISO 374-1 aus Butylkautschuk vorgeschrieben. Die Rückhalteleistung dieser gegen S-Lost ist mit mindestens zwei Stunden angegeben [101]. Ein besserer Griff erfolgt durch die Verwendung von Unterziehhandschuhen aus Baumwolle [102]. Als Schutzschuhe der Klasse S5 nach DIN EN 20 345 werden die Hazmax der Firma Respirix verwendet. Auch diese verfügen über eine Rückhalteleistung von mindestens zwei Stunden gegenüber S-Lost sowie VX und Sarin [103].

5.2 Beschreibung der bestehenden bodengebundenen Dekontaminationskonzepte

Zunächst werden die Mindestanforderungen an eine Dekontamination der Taucher nach einem Taucheinsatz in kontaminiertem Gewässer beschrieben. Eine tiefergehende Beschreibung bestehender bodengebundener Dekontaminationskonzepte findet auf Basis der Feuerwehr-Dienstvorschrift (FwDV) 500 „Einheiten im ABC-Einsatz“ und der Dekontamination nach dem NAVSEA statt.

Die FwDV 500 gilt als grundlegende Dienstvorschrift der Feuerwehren für den Einsatz mit erhöhter Belastung durch atomare (A), biologische (B) und chemische (C) Gefahren. Die Neufassung der FwDV 500 wurde von dem Ausschuss Feuerwehrangelegenheiten, Katastrophenschutz und zivile Verteidigung (AFKzV) der Innenminister und -senatoren der Länder genehmigt und die Einführung am 16.03.2022 empfohlen [104].

Die Dekontamination nach dem NAVSEA wurde ausgewählt, da diese explizit die Dekontamination von Tauchern nach dem Einsatz in kontaminierten Gewässern beschreibt [36 S.31]. (Das NAVSEA ist eine US-interne Behörde, welche neben dem Bau und der Instandsetzung von Schiffen und U-Booten, für die United States Navy verantwortlich ist.) Eine Untergruppe ‚Supervisor of Salvage and Diving (SUPSALV)‘ veröffentlicht im Oktober 2019 unter dem Titel ‚Guidance for diving in contaminated waters‘ (im folgenden G-CWD) einen Leitfaden unter anderem für die Dekontamination von Tauchern nach Einsätzen in kontaminierten Bereichen [105].

Zur besseren Übersicht werden die Konzepte in einzelne Abschnitte unterteilt und diese beschrieben. Die Unterteilung lautet wie folgt:

- Einteilung der Gefährdung
- Schutz des Dekontaminationspersonals
- Aufbau des Dekontaminationsplatzes
- Ablauf der Dekontamination
- Qualifikation und Dokumentation

5.2.1 Mindestanforderungen an die Dekontamination von Tauchern

Die Mindestanforderungen ergeben sich aus der Information der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung e.V. (DGUV). Diese beschreibt in der Handlungsanweisung ‚*Taucheinsätze in kontaminiertem Wasser* (DGUV Information 201-034)“ die Dekontamination des Tauchpersonals. Zunächst ist nach dieser eine Grobdekontamination mit Schwallwasser, unmittelbar nach Verlassen des Wassers durchzuführen. Die Dekontamination findet im Anschluss unter Zugabe von Reinigungs- oder Dekontaminationsmitteln statt. Im letzten Schritt, vor dem Ablegen des Taucheranzugs, erfolgt eine Reinigung mit

Klarwasser. Die Tauchausrüstung ist je nach vorhandener Kontamination weitergehend zu desinfizieren. Die Mitglieder der Tauchergruppe haben eine der Gefährdung entsprechende Schutzausrüstung zu tragen [37 S.16].

5.2.2 Einteilung der Gefährdung

FwDV 500

Gefährdungen entstehen nach der FwDV 500 durch die Inkorporation, die Aufnahme über Körperöffnungen oder über die Haut, die Kontamination mit gefährlichen Substanzen sowie gefährliche Einwirkungen von außen. In der Vorbereitung für den Einsatz mit Gefahrstoffen sind diese in Gefahrengruppen zu unterteilen. Die Gefahrengruppen unterteilen sich nach den jeweiligen Gefahrstoffen und der Gefährdungsklasse. Diese gliedern sich von I bis III mit steigender Gefährdung. Ab der Gefahrengruppe II ist eine Dekontamination vorzusehen. [57 S.10]. Da im Rahmen dieser Ausarbeitung die Gefährdung durch die wassergelösten chemischen Kampfstoffe im Vordergrund steht, werden im Folgenden die Gefahrengruppen IC bis IIIC weitergehend beschrieben.

Die Gefahrengruppe IC beschreibt alle chemischen Gefahren, welche von der Feuerwehr mit Standardmitteln bewältigbar sind. Dies umfasst einfache Haushaltschemikalien in einer Menge unter 1000 kg, welche sich isoliert von weiteren Chemikalien befinden. Zudem beinhaltet diese gefährliche Güter der Beförderungskategorie 3 und 4, sowie der Verpackungsgruppe III nach Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (ADR)/ Ordnung über die internationale Eisenbahnbeförderung gefährlicher Güter (RID)/ Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt (GGVSEB) [57 S.55].

Einsatzsituationen, die nur unter Zuhilfenahme von Sonderausrüstungen mit hinnehmbarem Risiko bewältigt werden können, werden der Gefahrengruppe IIC zugeordnet. Einsätze, die chemischen Gefahrstoffe (C-Gefahrstoffe) in Mengen über 1000 kg beinhalten, gefährliche Güter der Beförderung- sowie der Verpackungskategorie 2, fallen ebenfalls in die Gefahrengruppe IIC. Des Weiteren sind ihr Einsätze in Mischlagern, Schwimmbädern mit Chloranlagen sowie Kühlanlagen mit ammoniakhaltigen Kühlmitteln zugeordnet [57 S.55].

Unter der Gefahrenkategorie IIIC fallen Einsätze, welche mit Sonderausrüstungen und fachkundigen Personen bewältigt werden können. Dies beinhaltet Einsatzlagen mit sehr großen Mengen an gefährlichen Chemikalien sowie mit Chemikalien, welche unter die Beförderungskategorie 0 und 1 oder die Verpackungsgruppe I nach ADR/RID/GGVSEB fallen. Des Weiteren sind Einsätze in militärischen Anlagen oder Situationen, in denen ein Munitions- oder Kampfmittelverdacht besteht der Kategorie IIIC zugeordnet [57 S.55–56]. Des Weiteren wird in der FwDV 500 beschrieben, dass ein sachkundiger Militäranghöriger bei Einsatzsituationen mit chemischen Kampfstoffen anwesend sein muss [57 S.61].

Um eine Einschätzung des Gefahrenpotenzials vornehmen zu können, sind neben den beschriebenen Eigenschaften und Zuordnungen der Chemikalien auch weitergehende Wechselwirkungen, bauliche Gegebenheiten und wenn es sich um eine Freisetzung in Anlagen handelt, die Betriebsart zu berücksichtigen. Zudem ist die Gefährdung abhängig von der Einsatzzeit und der Konzentration des Gefahrstoffes. Als Beurteilungswerte dienen hierbei, wenn vorhanden, die Einsatztoleranzwerte nach der

Richtlinie der Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes (vfdb-Richtlinie 10/01), die Acute Exposure Guideline Levels der Stufe 2 (AEG-2) für 4 Stunden und die Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) [57 S.21]. Grundsätzlich ist jedoch das ALARA-Prinzip („As Low As Reasonably Achievable“) zu beachten [57 S.22].

G-CWD

Zur Bestimmung der notwendigen Dekontaminationsmaßnahmen und Schutzbekleidung des Tauchpersonals ist zunächst die Kategorie der Wasserkontamination zu bestimmen (CAT). Diese wird in vier Kategorien unterteilt. CAT 1 stellt hierbei die stärkste Kontamination dar, welche ein extremes Verletzungsrisiko, bis hin zum Tod mit sich bringt. CAT 2 beschreibt starke Kontaminationen, die ein hohes Verletzungsrisiko hervorrufen oder bei leichten Verletzungen zu langanhaltenden Krankheiten führen können. Moderate Kontaminationen mit geringen Verletzungsrisiken werden in CAT 3 beschrieben. CAT 4 stellt die Standardkontamination dar [36 S.16].

5.2.3 Schutz des Personals

FwDV 500

Um eine mögliche Gefährdung und Inkorporation zu verhindern, werden verschiedene Schutzkleidungsformen definiert. Die Schutzkleidung Form 1 stellt lediglich gegenüber festen Gefahrstoffen einen Schutz dar. Die Schutzkleidung Form 2 hingegen schützt gegen flüssige und feste Gefahrstoffe, im Gegensatz zur Schutzkleidung Form 3, welche gegen Gefahrstoffe aller Aggregatzustände wirksam ist. Diese kann über eine Atemluftversorgung inner- oder außerhalb des Anzuges verfügen und ist als Einmalschutzanzug zulässig [57 S.17]. Als Grundlage für die Auswahl der PSA dient die Vorschrift der DGUV I 205-014 „Auswahl von persönlicher Schutzausrüstung für Einsätze bei der Feuerwehr“ [57 S.14]. Die Sicherstellung des Atemschutzes kann über Filtergeräte erfolgen. Diese sind nach den zu erwartenden Schadstoffen, sowie die Art und die Konzentration auszuwählen [57 S.13].

Für die Dekontaminationstrupps ist mindestens die Schutzkleidung Form 2 mit Vollmaske vorgeschrieben. Diese kann je nach Gefahrstoff durch den Staffelführer auf Schutzkleidung Form 3 erhöht werden. Eine Dekontamination des Dekontaminationspersonals ist durch verschleppungsfreies Entkleiden sicherzustellen [57 S.36].

G-CWD

Vorbereitend zum Taucheinsatz wird die Schutzausrüstung für das Taucherpersonal im Bereich von CAT 1 durch den Kommandanten in Absprache mit der SUPSALV bestimmt. Diese können von Schutzanzügen und Masken gegen Chemiewaffen bis hin zu einem einfachen Spritzschutz reichen und werden für jedes Szenario einzeln bestimmt. Die Schutzausrüstung des Tauchpersonals für CAT 2 besteht nach NAVSEA aus einem Tyvek Schutzanzug oder vergleichbarem, zudem aus Gummihandschuhen nach dem OSHA-Standard. Ein Spritzschutz für das Gesicht kann nötig sein. Die Anforderungen an die Schutzausrüstung für CAT 3 werden nach dem U.S. Navy Diving Manual bestimmt [36 S.25] und werden in dieser Ausarbeitung nicht weiter beschrieben.

5.2.4 Aufbau des Dekontaminationsplatzes

FwDV 500

Zunächst ist ein geeigneter Dekontaminationsplatz zu bestimmen. Dieser sollte sich auf der windzugewandten Seite des Gefahrenbereiches befinden und einen Mindestabstand von 50 m zum Gefahrenbereich aufweisen. Eine Reduzierung auf fünf Meter ist möglich, wenn keine Gefährdung außerhalb des Gefahrenbereiches besteht [57 S.25]. Neben dem Gefahrenbereich und dem Dekontaminationsplatz (Übergabebereich) wird durch die FwDV 500 zudem ein Absperrbereich von ca. 100 m definiert. Dieser dient den Einsatzkräften und den Unterstützungskräften um Zuarbeiten zu treffen [57 S.24].

Die FwDV 500 unterscheidet in Dekontamination von Personal (Dekon-P), Verletzten (Dekon-V) und Geräten (Dekon-G) [57 S.29]. In dieser Ausarbeitung wird das Hauptaugenmerk auf die Dekon-P gelegt und im Weiteren beschrieben.

Es wird zwischen drei Stufen der Dekontamination unterschieden. Die Dekon-Stufe I hat das Ziel eine kontaminierte Person schnellstmöglich zu dekontaminieren. Dies kann beispielsweise zur Durchführung von lebensrettenden Sofortmaßnahmen notwendig sein. Unter der Dekon-Stufe II versteht man die Standard-Dekontamination [57 S.31]. Die Dekon-Stufe III stellt einen erweiterten Dekon-Platz dar. Dieser wird benötigt, wenn mit einer hohen Anzahl von zu dekontaminierenden Personen zu rechnen ist, sowie Schutz vor Witterungseinflüssen oder Warmwasserduschen benötigt werden [57 S.27]. Die Einsatzstelle teilt sich wie folgt:

- Rotbereich: unreine Seite; Schwarzbereich
- Gelbbereich: unreine Seite; Schwarzbereich; Übergang zum Grünbereich am Dekontaminationsplatz
- Grünbereich: reine Seite; Weißbereich

Die Dekon-P kommt zum Einsatz, wenn eine unbeschädigte, aber kontaminierte PSA vorliegt. Eine Inkorporation muss ausgeschlossen sein. Kann diese nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden, ist eine Dekontamination für Verletzte durchzuführen [57 S.29].

G-CWD

Für die Dekontamination ist ein Dekontaminationsplatz einzurichten. Dies ist vor Beginn des Tauchganges durchzuführen. Die Lage ist so zu wählen, dass eine Kontaminationsverschleppung durch den Wind vermieden wird. Der Dekontaminationsplatz wird in drei Bereiche eingeteilt [36 S.25]:

- Heiße Zone: Hohe Kontamination
- Warme Zone: Mittlere Kontamination
- Saubere Zone: Keine Kontamination

Der genaue Aufbau des Dekontaminationsplatzes wird durch die NAVSEA nicht weitergehend beschrieben.

5.2.5 Ablauf der Dekontamination

FwDV 500

Nach dem ABC-Schutzkonzept NRW-Teil 2, Personal-Dekontaminationsplatz NRW (P-Dekon NRW), welches auf der FwDV 500 beruht, findet primär eine Grobdekontamination der PSA statt, um eine Kontaminationsverschleppung beim Entkleiden zu verhindern [106 S.10]. Eine Dekontamination von Einsatzmitteln findet nur bedingt statt. Diese sind zu sammeln, sicher zu verpacken, sowie zu beschriften. Wenn es sich um Einmalprodukte handelt, sind diese durch geeignete Fachfirmen zu entsorgen. Wiederverwendbare PSA ist fachgerecht zu reinigen oder wenn dies nicht möglich sein sollte zu entsorgen [57 S.31]. Nach dem Ablegen der dekontaminierten PSA kann es nötig sein, weitere Kleidung abzulegen und Hände, Gesicht, Haare zu reinigen. Das zu verwendende Reinigungsmittel muss für den Gefahrstoff geeignet sein [57 S.60].

Die Dekontamination wird nach der FwDV 500 durch eine Staffel durchgeführt. Der Staffelführer ordnet die notwendige Dekontaminationsmaßnahmen an und ist für die Kommunikation und Zusammenarbeit mit den zuständigen Behörden verantwortlich. Der Angriffstrupp richtet den Dekontaminationsplatz nach Vorgaben des Staffelführers ein und übernimmt die Dekontamination im Schwarzbereich. Abgesperrt und markiert wird der Dekontaminationsplatz durch den Wassertrupp, welcher im Anschluss auf der reinen Seite eingesetzt wird. Unterstützt werden die Trupps durch den Maschinisten, der die notwendigen Aggregate außerhalb des Dekon-Platzes bedient [57 S.36]. Nach dem ABC-Schutzkonzept NRW- Teil 2 gliedert sich der Dekontaminationsstaffel eine Löschgruppe für die technische Unterstützung an und ist für die Wasserver- und -entsorgung, sowie für die Beleuchtung und weitere unterstützende Tätigkeiten verantwortlich [106 S.11].

G-CWD

In der heißen Zone findet die initiale Dekontamination statt. Diese besteht zunächst aus einer Grobreinigung des Tauchers mit Frischwasser über einen Wasserstrahl. Der Druck sollte zwischen 40 und 70 psi liegen und nicht auf Ventile oder Dichtungen gerichtet werden. Zudem ist durch das Tauchpersonal darauf zu achten, das verwendete Wasser aufzufangen [36 S.33].

Nach der initialen Dekontamination erfolgt in der warmen Zone das Ablegen des mitgeführten Equipments sowie die Dekontamination des Trockentauchanzuges über ein geeignetes Dekontaminationsmittel. Hierzu wird der Trockentauchanzug leicht gebläht, um eine Bildung von Falten zu vermeiden. Im Anschluss wird die Reinigung mit einer zehnpromzentigen Bleiche durchgeführt. Nach einer Einwirkzeit von zehn Minuten ist diese mit Wasser abzuspülen. Je nach Gefahrstoff ist dieser Schritt mit weiteren Reinigungsmitteln zu wiederholen [36 S.33].

Vor dem Übergang in die saubere Zone ist der Taucher zu entkleiden. Zunächst ist der Taucherhelm sowie der Verschlussmechanismus zu entfernen. Darauffolgend sind die Trockentauchhandschuhe abzulegen. Im Anschluss endkleidet sich der Taucher durch Entfernen des Trockentauchanzugs und der Taucherunterwäsche [36 S.35]. Sind keine Anzeichen eines Eindringens von kontaminiertem Wasser zu finden, wird eine Dusche mit lauwarmem Wasser und antibakterieller Seife vorgeschrieben. Bei

Anzeichen einer Kontamination ist die Hautstelle im Vorfeld mit einer 0,5%-igen Bleiche zu reinigen [36 S.35].

Die Reinigung des Equipments sowie des Trockentauchanzugs erfolgt zunächst über eine Vorreinigung mit Wasser. Im Anschluss ist das Material für 30 min in zehnpromtente Bleiche einzulegen und mit einer weichen Kunststoffbürste abzuschleuern. Die Reinigung wird durch Abspülen mit Wasser beendet, dieser Schritt wird so lange wiederholt, bis keine erneute Schaumbildung stattfindet [36 S.35].

5.2.6 Qualifikationen und Dokumentation

FwDV 500

Die Qualifikationen der Einsatzkräfte werden im Dekon-P NRW definiert. Die gesamte Dekontaminationsstaffel sowie die Löschgruppe sollten die Ausbildung „P/G-Dekontamination“ gemäß FwDV 2 absolviert haben. Der Staffelführer der Dekontaminationsstaffel muss zudem den Lehrgang „Führen im ABC-Einsatz“ (ABC-II) nach FwDV 2 abgelegt haben, ebenso sollte über diese Qualifikation auch der Gruppenführer der Unterstützungsgruppe verfügen [106 S.17].

Im Anschluss an die Aufräumarbeiten sind alle Personen, die im Schwarzbereich tätig waren, zu erfassen und eine Dokumentation anzufertigen. Die Einsatzstelle ist den zuständigen Behörden zu übergeben [57 S.31].

G-CWD

Nach Beendigung des Einsatzes ist es nötig, alle beteiligten Kräfte, die Tauchzeiten, die vermutete Kontamination, die Art der Dekontamination und die verwendeten Mittel sowie weitere Vorkommnisse zu dokumentieren [36 S.35].

Notwendige Qualifikationen werden nach der NAVSEA nicht weitergehend beschrieben.

6 Ergebnisse der Permeationsbestimmung und des Dekontaminations-Konzeptentwurfs

6.1 Permeationsbestimmung

6.1.1 Vorversuche mit dem Picofox S2

Das Ziel der Vorversuche mit dem Picofox S2 war es, zu überprüfen, ob desorbierten Stoffen aus den Materialien des Versuchsaufbaues sowie der Proben die für den Nachweis angestrebten Atome, Chlor und Schwefel überlagern. Hierzu wurden die Konzentrationen der Chlor- und Schwefelatome bestimmt, nach dem die Permeationsmesszelle über 20 Stunden mit deionisiertem Wasser gefüllt war. Die Materialproben wurden über 20 Stunden in deionisiertem Wasser eingelegt. Ausgewertet wurden die Proben des deionisierten Wassers. Zudem wurden die Massen und Dicken der Materialproben vor und nach der Versuchsdurchführung bestimmt und miteinander verglichen. Die Versuchsdurchführung wurde in Kapitel 4.2.4 in dem Unterpunkt Vorversuch mit dem Picofox S2 beschrieben.

Ergebnisse der Chlor- und Schwefelkonzentrationen

Die Messung der Konzentrationen der Chlor- und Schwefelatome erfolgte mithilfe des Picofox S2. Die Ergebnisse der Konzentrationsmessung sind in Tabelle 16 dargestellt. ΔC_m stellt die von dem Picofox angegebene Unsicherheit der Konzentration dar. Mithilfe dieser wurde die relative Unsicherheit $\Delta C_{m,rel}$ über den Zusammenhang: $\Delta C_{m,rel} = \frac{\Delta C_m}{C_m}$ berechnet.

Tabelle 16: Tabellarische Darstellung der Chlor- und Schwefelkonzentrationen der verwendeten Materialien sowie der beiden Teile der Permeationsmesszelle (PMZ) nach Auswertung des Vorversuches durch den Picofox S2 ($C_m = \text{Massenkonzentration}$)

Probe	$C_{m Cl}$ in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\Delta C_{m Cl}$ in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\Delta C_{m Cl,rel}$ in %	$C_{m S}$ in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\Delta C_{m S}$ in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\Delta C_{m Cl,rel}$ in %
Septum	0,091	0,019	21	0,072	0,03	42
Trilaminat	0,031	0,015	48	0,358	0,026	7
EPDM	0,064	0,019	30	0,07	0,03	45
Neopren	0,192	0,012	6	0,447	0,019	4
PVC-Schlauch	0,045	0,015	33	Nicht in der Messung nachweisbar		
Untere PMZ	0,14	0,03	23	Nicht in der Messung nachweisbar		
Obere PMZ	0,116	0,027	23	Nicht in der Messung nachweisbar		
Destilliertes Wasser	0,054	0,012	22	0,09	0,02	22

Die Konzentration des Chlors innerhalb des destillierten Wassers konnte mit $0,054 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \pm 0,012 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ und die des Schwefels mit $0,09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \pm 0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ bestimmt werden.

0,192 mg·L⁻¹ ± 0,012 mg·L⁻¹ Chlor und 0,447 mg·L⁻¹ ± 0,019 mg·L⁻¹ Schwefel stellen die höchsten gemessenen Konzentrationen bei der Neopren-Probe dar. Die niedrigste Konzentration von Chlor konnte bei der Materialprobe des Trilaminats mit 0,031 mg·L⁻¹ ± 0,015 mg·L⁻¹ nachgewiesen werden. In den Proben der unteren sowie der oberen Permeationsmesszelle und des eingelegten PVC-Schlauches konnte kein Schwefelnachweis erfolgen. Die hohen relativen Unsicherheiten zeigen jedoch, dass die gemessenen Konzentrationen in Tabelle 16 nicht präzise werden. Alle Messungen wurden ab einer relativen Unsicherheit < 2,5 % als präzise bezeichnet.

Ergebnisse der Massen- und Dickenänderung

Neben der Messung der Konzentrationen wurde die Bestimmung der Massen- und Dickenänderung vorgenommen. Diese wurde in Kapitel 4.2.4 beschrieben.

Die Massenänderung der Materialproben im Rahmen des Vorversuches ist in Tabelle 17 dargestellt. Die größte Zunahme der Masse weist die Materialprobe des Neoprens mit 0,3846 g ± 0,0001 g auf, gefolgt von Trilaminat mit einer Zunahme von 0,2810 g ± 0,0001 g. Das Material der Septen stellt die geringste Veränderung der Masse dar. Die Differenz wird mit Ausnahme der Messungen der Septen als präzise angesehen, da die relative Unsicherheit kleiner als 2,5 % ist.

Tabelle 17: Vergleich der Masse der Materialproben vor und nach den Vorversuchen mit destilliertem Wasser

Material		Masse m in g		m_{dif} in g	$\Delta m_{dif_{rel}}$ in %
		Davor	Danach		
Einzelproben	Septum	1,2900	1,293	0,003	4
	Trilaminat	1,7827	2,0637	0,281	0,04
	EPDM	3,7208	3,7461	0,0253	0,4
	Neopren	2,2697	2,6543	0,3846	0,03
In Permeationszelle	Septum	1,2776	1,2783	0,0007	15
	EPDM	3,5402	3,5527	0,0125	0,8

Tabelle 18 beschreibt die Änderung der Materialdicke im Rahmen der Vorversuche. Es wurde eine Zunahme der Materialdicke von Neopren sowie des eingespannten Septums um 0,05 ± 0,02 mm nachgewiesen. Dem gegenüber konnte keine Änderung der Dicke des Septums als Einzelprobe sowie des EPDM innerhalb der Permeationszelle festgestellt werden.

Tabelle 18: Vergleich der Dicke der Materialproben vor und nach der Versuchsdurchführung der Vorversuche mit destilliertem Wasser

Material		Dicke d in mm		d_{dif} in mm	$\Delta d_{dif_{rel}}$ in %
		Davor	Danach		
Einzelproben	Septum	3,17	3,17	0	-
	Trilaminat	0,70	0,71	0,01	200
	EPDM	1,05	1,06	0,01	200
	Neopren	2,50	2,55	0,05	40

Material		Dicke d in mm		d_{dif} in mm	$\Delta d_{dif,rel}$ in %
		Davor	Danach		
In Permeationszelle	Septum	3,16	3,21	0,05	40
	EPDM	1,06	1,06	0	-

Die Messungen der Dicke ist aufgrund der systematischen Messunsicherheit des Messschiebers von 0,02 mm und der daraus resultierenden relativen Unsicherheit als nicht präzise zu werten.

6.1.2 Dosis-Wirkungs-Kurve

Als Grundlage für den Nachweis von CEPS mithilfe des Leuchtbakterientest wurde eine Dosis-Wirkungs-Kurve bestimmt, welche in Abbildung 16 dargestellt ist. Diese setzt sich aus den Ergebnissen der Hemmung zusammen, welche im Anhang A-4 als Abbildung A.35 dargestellt sind. Verwendet wurden hierbei die Hemmungen der Konzentrationsreihe von CEPS in ASW, sowie die der Simulanzlösung in ASW. Nur wenn eine Abhängigkeit der Konzentration von CEPS auf die Leuchtkraft der Testorganismen besteht, ist der Leuchtbakterientest als Nachweismethode geeignet.

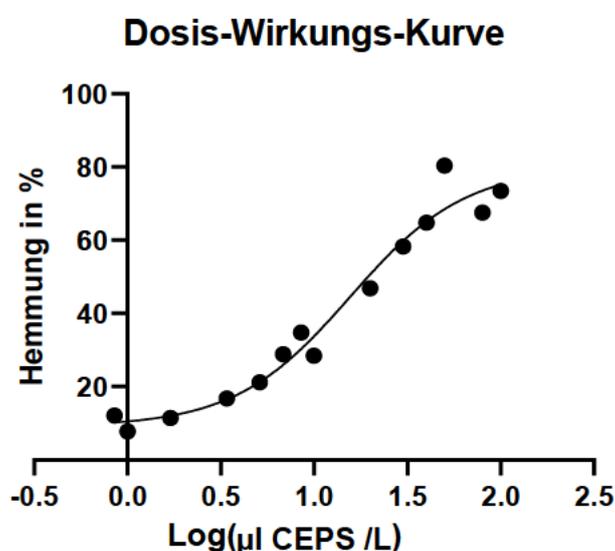


Abbildung 16: Dosis-Wirkungs-Kurve von CEPS auf den Organismus *Aliivibrio fischeri*

Die Dosis-Wirkungs-Kurve zeigt eine Nichtlineare Regression, welche mit einem Bestimmtheitsmaß (R^2) von 0,97 eine Abhängigkeit der Konzentration von CEPS auf die Hemmung der Leuchtbakterien *Aliivibrio fischeri* aufweist. Damit ist eine Sensitivität der Testorganismen gegenüber CEPS nachgewiesen. Auch konnte anhand der Dosis-Wirkungs-Kurve die Bestimmung des IC_{50} erfolgen. Dieser liegt bei einer Konzentration von $18,32 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (mit einer Range von $13,10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ bis $24,47 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), wenn eine maximale Hemmung von 80 % angenommen wird. Diese wurde mithilfe der Software GraphPad Prism erstellt, für die Auswertung wurde eine Variable Slope sowie 4 Parameter ausgewählt.

Es ist lediglich eine größere Hemmung zu beobachten, welche bei einer Volumenkonzentration von $50 \mu\text{l}\cdot\text{L}^{-1}$ auftritt.

Die Hemmung der Konzentrationen von $0,85 \mu\text{l}\cdot\text{L}^{-1}$ bis $8,52 \mu\text{l}\cdot\text{L}^{-1}$ wurden auf Grundlage der CEPS-Ethanol-Simulanzlösung erhoben. In dieser ist neben CEPS auch Ethanol, in einer Volumenkonzentration von $0,5 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ bis $5 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ vorhanden.

Die Hemmungen durch die Volumenkonzentrationen $1 \mu\text{l}\cdot\text{L}^{-1}$ sowie $10 \mu\text{l}\cdot\text{L}^{-1}$ bis $100 \mu\text{l}\cdot\text{L}^{-1}$ beruhen auf in ASW gelösten CEPS. Es konnte ab einer Volumenkonzentration von $80 \mu\text{l}\cdot\text{L}^{-1}$ keine vollständige Lösung des CEPS in ASW erreicht werden. Bereits ab einer Volumenkonzentration von $50 \mu\text{l}\cdot\text{L}^{-1}$ wurde eine zunächst unvollständige Lösung beobachtet. Nachdem dieser Ansatz auf einen Magnetrührer gesetzt wurde, wurde eine vollständige Lösung erzielt.

6.1.3 Beobachtungen während der Permeationsbestimmung

Während der Durchführung der Permeationsversuche konnte ein Beschlagen der oberen Permeationsmesszelle beobachtet werden. Hierbei konnte ein Unterschied in der Intensität sowohl zwischen den Materialien als auch zwischen Ethanol und der Simulanzlösung aufgezeichnet werden. Die geringste Kondensation wurde bei EPDM und der Simulanzlösung erfasst. Die beschriebene Kondensation gliedert sich in absteigender Intensität wie folgt:

- Neopren & Ethanol \approx Trilaminat & Ethanol > Neopren & Simulanzlösung \approx Trilaminat & Simulanzlösung \approx EPDM & Ethanol > EPDM & Simulanzlösung

Bei der Entnahme der Materialproben aus der PTFE-Spannvorrichtung war eine Wölbung des Materials in der oberen Permeationsmesszelle zu beobachten. Diese ist exemplarisch in Abbildung 17 dargestellt. Auf dem Bild ist eine Materialprobe des Trilaminats zu erkennen, bei welcher der Permeationsversuch mit Ethanol durchgeführt wurde. Dieser Effekt wurde erst bei der Versuchsdurchführung der Ethanolpermeation festgestellt. Dies schließt jedoch nicht aus, dass die Wölbung ebenfalls bei der Durchführung der Permeationsversuche der Simulanzlösung vorhanden war. Die Wölbung wurde am stärksten bei der Materialprobe des Neoprens beobachtet, gefolgt von der Materialprobe des Trilaminats. Das EPDM-Naturgummi-Gemisch wies die geringste Wölbung auf.

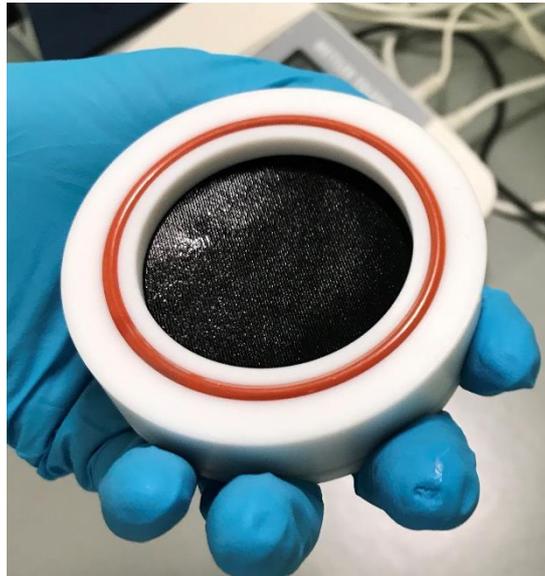


Abbildung 17: Wölbung des Materials nach den Permeationsversuch mit Ethanol am Beispiel von Trilaminat (eigene Darstellung)

Des Weiteren wurde eine Blasenbildung in der unteren Permeationsmesszelle beobachtet.

Abbildung 18 zeigt exemplarisch die entstandenen Luftblasen nach 35 min in der Permeationsversuchsdurchführung mit Ethanol-ASW an der Materialprobe des Neoprens. Die Luftblasen nahmen mit fortschreitender Zeit an Größe zu. Die Blasenbildung wurde vermehrt bei dem Neopren und Trilaminat Materialproben beobachtet. Auch bei den Materialproben des EPDM wurde eine geringe Blasenbildung erfasst. Die Blasenbildung beschränkt sich auf die untere Permeationsmesszelle. Weder in dem Reservoir noch in dem PVC-Schlauch wurde ein ähnlicher Effekt beobachtet.

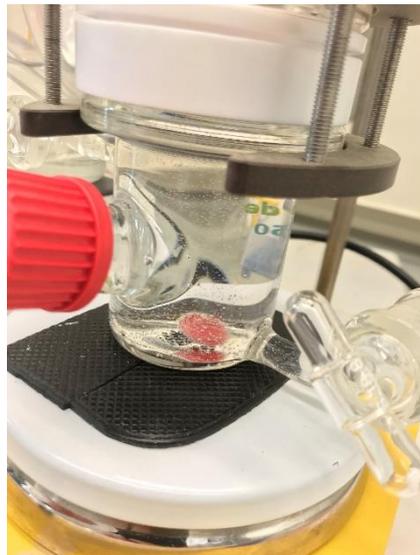


Abbildung 18: Darstellung der entstandenen Blasenbildung während der Versuchsdurchführung im Permeationsversuch bei Neopren mit Ethanol ASW nach ca.35 min (eigene Darstellung)

Einzig auf der Oberseite der Trilaminatprobe, welche dem Ethanol-ASW-Gemisch ausgesetzt war, konnte eine leicht rötliche Färbung des Ethanol-ASW-Gemisches beobachtet werden.

Bei der letzten Versuchsdurchführung (EPDM-Ethanol) wurden im unteren seitlichen Glashahn Ablösungen des Schliffettes festgestellt, welche sich auch im Inneren der Permeationsmesszelle befanden. Nach vorrangegangener Reinigung sind keine Ablösungen des Schliffettes beobachtet worden. Durch die Reinigung könnte sich dieses jedoch angelöst haben und bei der Befüllung in die Permeationsmesszelle sowie in den unteren Zufluss gelangt sein.

6.1.4 Vergleich der Materialproben

Um einen Vergleich der Materialproben vor und nach der Versuchsdurchführung zu ermöglichen, wurde zum einen die Massen- und Dickenänderung bestimmt. Des Weiteren wurden Aufnahmen der Materialien in einfacher und 4,5-facher Vergrößerung angefertigt, um mögliche Veränderungen der Materialien zu detektieren.

Veränderung der Masse und Dicke

Wie der Tabelle 19 zu entnehmen ist, hatte das EPDM die höchste Masse, gefolgt vom Neopren. Die Materialproben des Trilaminats war am leichtesten. Alle Messungen sind als präzise zu bezeichnen, da die relative Unsicherheit für alle Messwerte geringer als 2,5% ist.

Tabelle 19: Ergebnisse der Mittelwerte der gemessenen Masse der Materialproben vor (m_1) und nach (m_2) der Versuchsdurchführung mit den ermittelten Unsicherheiten

Probe	m_1 in g	Δm_1 in g	$\Delta m_{1\ rel}$ in %	m_2 in g	Δm_2 in g	$\Delta m_{2\ rel}$ in %
EPDM CEPS	3,60785	0,00019	0,005	3,668	0,023	0,63
EPDM Ethanol	3,6679	0,0025	0,07	3,683	0,025	0,68
Trilaminat CEPS	1,76980	0,00019	0,01	2,568	0,023	0,90
Trilaminat Ethanol	1,7727	0,0003	0,02	2,50	0,04	1,60
Neopren CPES	2,0597	0,0004	0,02	3,518	0,023	0,65
Neopren(2) Ethanol	1,9692	0,0004	0,02	4,158	0,03	0,72
Neopren(4) Ethanol	2,110	0,001	0,05	3,79	0,03	1,06

Die errechnete Differenz der Masse vor und nach der Versuchsdurchführung ist in Tabelle 20 wiedergegeben. Die geringste Massenzunahme wurde bei der Versuchsdurchführung der Ethanol Permeation durch EPDM mit $0,015\text{ g} \pm 0,028\text{ g}$ beobachtet. Die Massezunahme des EPDM bei der Versuchsdurchführung mit der CEPS-Ethanol Lösung ist hingegen um den Faktor 4 höher. Die Massenzunahme des Trilaminats liegt bei $0,798\text{ g} \pm 0,024\text{ g}$ für die CEPS-Ethanol Lösung und bei $0,73\text{ g} \pm 0,04\text{ g}$ für Ethanol. Hierbei ist auffällig, dass der Unterschied der beiden Ansätze nur $0,068\text{ g}$ beträgt. Die Materialproben des Neoprens weisen die höchste Zunahme der Masse auf. Die Zunahme der Ethanol-Permeationsproben übersteigt die der Ethanol-CEPS Probe. Jedoch ist auffällig, dass sich die doppelt durchgeführten Neopren-Ethanol-Proben um $0,51\text{ g}$ voneinander unterscheiden.

Tabelle 20: Differenz der Massen (m_{dif}) der Materialproben vor und nach der Durchführung der Permeationsversuche sowie die ermittelten Unsicherheiten

Probe	m_{dif} in g	Δm_{dif} in g	$\Delta m_{dif_{rel}}$ in %
EPDM CEPS	0,060	0,024	40,00
EPDM Ethanol	0,015	0,028	186,67
Trilaminat CEPS	0,798	0,024	3,00
Trilaminat Ethanol	0,73	0,04	5,48
Neopren CPES	1,458	0,024	1,65
Neopren(2) Ethanol	2,19	0,03	1,37
Neopren(4) Ethanol	1,68	0,03	1,79

Die Veränderung der Masse ist für die Materialproben des Neoprens als präzise zu bezeichnen da gilt: $\Delta m_{rel} < 2,5 \%$. Die relative Unsicherheit der Massenveränderung der EPDM- und Trilaminatproben ist größer als 2,5 %. Aus diesem Grund sind die Messungen nicht präzise.

Wie anhand von Tabelle 21 ersichtlich ist, stellt Neopren die stärkste Materialprobe dar, gefolgt von EPDM. Das Trilaminat stellt mit einer Dicke von $0,69 \text{ mm} \pm 0,03 \text{ mm}$ die geringste Dicke vor der Versuchsdurchführung dar. Die Dicke der Materialien unterscheidet sich, mit Ausnahme von Neopren, nur gering. Die Ergebnisse der Messung der Dicke vor und nach der Permeationsversuchsdurchführung können für die Materialien EPDM und Neopren als präzise bezeichnet werden. Durch die hohe systematische Messunsicherheit von 0,02 mm und der geringen Materialdicke des Trilaminats können diese Messungen nicht als präzise bezeichnet werden.

Tabelle 21: Ergebnisse der Mittelwerte der gemessenen Dicke der Materialproben vor (d_1) und nach (d_2) der Versuchsdurchführung mit den ermittelten Unsicherheiten

Probe	d_1 in mm	Δd_1 in mm	$\Delta d_{1_{rel}}$ in %	d_2 in g	Δd in mm	$\Delta d_{2_{rel}}$ in %
EPDM CEPS	1,028	0,025	2,43	1,065	0,023	2,16
EPDM Ethanol	1,035	0,023	2,22	1,045	0,023	2,21
Trilaminat CEPS	0,675	0,027	4,00	0,760	0,029	3,81
Trilaminat Ethanol	0,69	0,03	4,34	0,718	0,023	3,21
Neopren CPES	2,35	0,04	1,70	2,34	0,04	1,71
Neopren(2) Ethanol	2,23	0,06	2,69	2,21	0,04	1,81
Neopren(4) Ethanol	2,31	0,05	2,17	2,33	0,04	1,72

Die Veränderung in der Dicke der Materialproben ist in Tabelle 22 wiedergegeben. Die größte Zunahme in der Materialdicke wurde bei der Probe des Trilaminats bei der Durchführung des CEPS-Permeationsversuches mit $0,09 \text{ mm} \pm 0,04 \text{ mm}$ erfasst. Daran anschließend konnte eine Zunahme der Dicke von $0,037 \text{ mm} \pm 0,028 \text{ mm}$ bei der Materialprobe des EPDM im Rahmen der Versuchsdurchführung der CEPS-Permeation beobachtet werden. Weitere Aussagen auf Basis der gemessenen Daten sind auf Grundlage der hohen Messunsicherheit nicht möglich. Dies ist darin begründet, dass die Zunahme der Dicke geringer als die Messunsicherheit ist.

Tabelle 22: Differenz der Dicke (d_{dif}) der Materialproben vor und nach der Durchführung der Permeationsversuche sowie die ermittelten Unsicherheiten

Probe	d_{dif} in mm	Δd_{dif} in mm	$\Delta d_{dif_{rel}}$ in %
EPDM CEPS	0,037	0,028	76
EPDM Ethanol	0,01	0,026	260
Trilaminat CEPS	0,09	0,04	45
Trilaminat Ethanol	0,03	0,04	134
Neopren CPES	-0,01	0,06	600
Neopren(2) Ethanol	-0,02	0,08	400
Neopren(4) Ethanol	0,02	0,07	350

Auf Grund der nur geringen Veränderung der Materialproben und der hohen Messunsicherheit kann die Messung nicht als präzise bezeichnet werden. Den größten Beitrag zur Unsicherheit stellt bei den Materialproben von EPDM und Trilaminat die systematische Messunsicherheit dar. Der stärkste Beitrag zur Unsicherheit der Neoprenproben wird durch die zufällige Messunsicherheit beschrieben.

Optischer Vergleich der Materialproben

Anhand Abbildung 19 lässt sich erkennen, dass sich die Struktur der Reparaturfolie oberflächlich verändert hat. Das Material scheint die raue Oberflächenstruktur verloren zu haben, mit Ausnahme eines kleinen Gebiets in der unteren rechten Ecke. Dieser Bereich ist in Abbildung 20 mit einer 4,5-fachen Vergrößerung dargestellt.

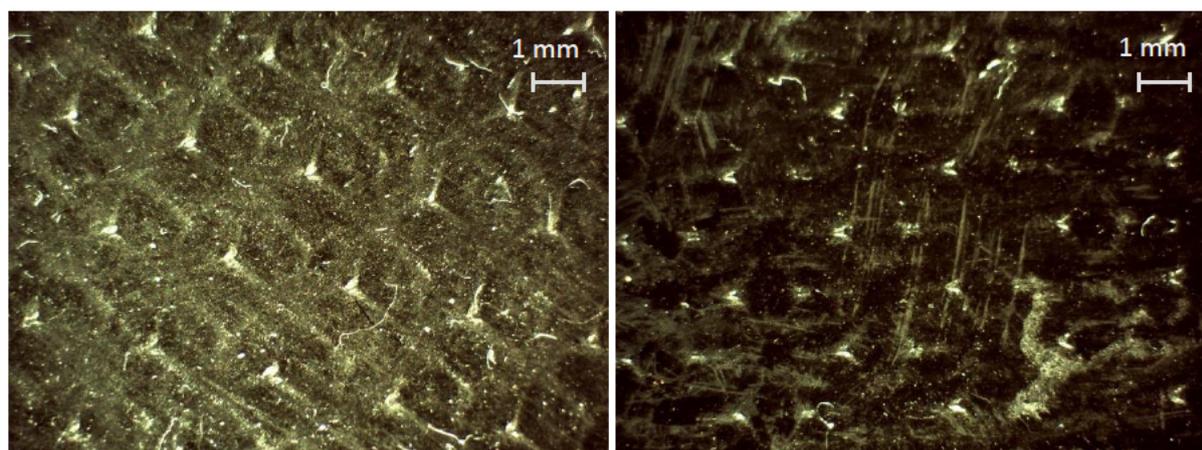


Abbildung 19: Aufnahme des Materials der Reparaturfolie für den Viking Pro aus EPDM-Naturgummi in einer einfachen Vergrößerung; links: unbenutzte Materialprobe; rechts: nach der Durchführung des Permeationsversuches mit Ethanol-ASW

Auf der rechten Seite der Abbildung 20 ist die Materialprobe der Reparaturfolie dargestellt, welche dem Ethanol-ASW ausgesetzt war. Hier scheint das Material im mittigen Bereich der Abbildung die Struktur beibehalten zu haben. Der ursprüngliche Zustand ist auf dem linken Bild zu erkennen. Eine Glättung um den rauen Bereich ist erkennbar.

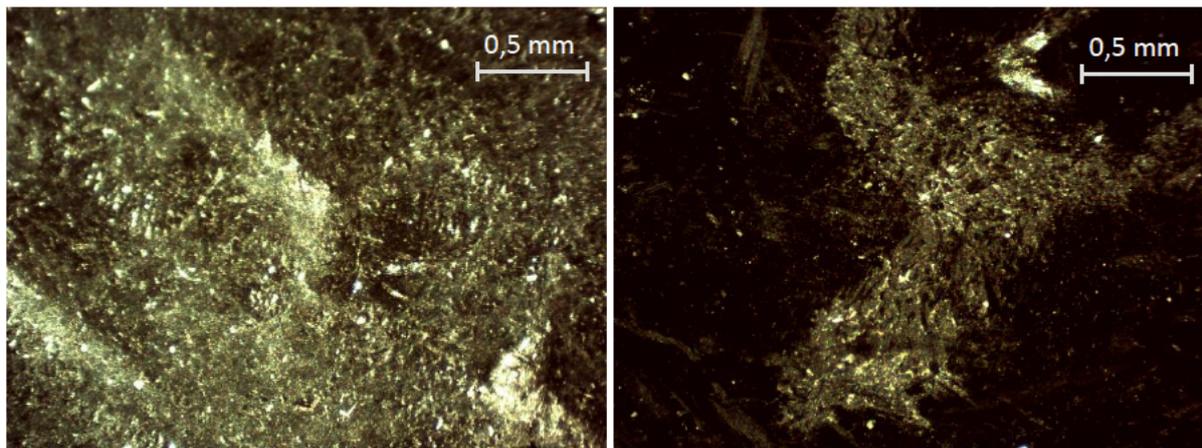


Abbildung 20: Aufnahme des Materials der Reparaturfolie für den Viking Pro aus EPDM-Naturgummi in einer 4,5-fachen Vergrößerung; links: unbenutzte Materialprobe; rechts: nach der Durchführung des Permeationsversuches mit Ethanol-ASW

Abbildung 21 stellt den optischen Vergleich des Trilaminats in einfacher Vergrößerung dar. Aufgrund des Nylongewebes kann keine Aussage über eine mögliche Veränderung der inneren Butyl-Kautschuk-schicht getätigt werden. Optisch wurde eine höhere Reflektion des Lichtes der verwendeten Materialprobe in der einfachen Vergrößerung festgestellt.

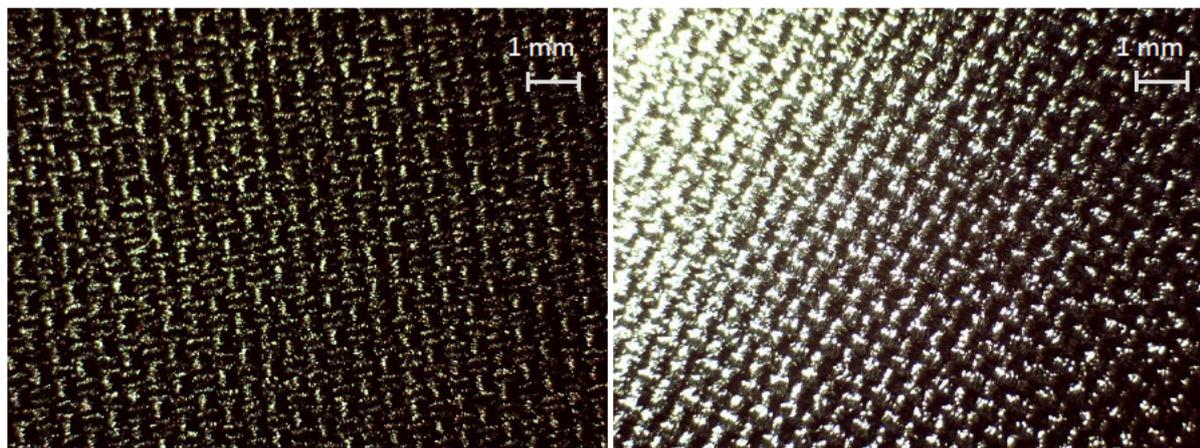


Abbildung 21: Aufnahme des Trilaminats in einer einfachen Vergrößerung; links: unbenutzte Materialprobe; rechts: nach der Durchführung des Permeationsversuches mit Ethanol-ASW

In Abbildung 22 wurde Flüssigkeit in dem Nylongewebe festgestellt. Auffällig ist hierbei, dass sich keine Tropfen auf dem Gewebe gebildet haben. Weitere Veränderungen zwischen den Aufnahmen wurden nicht festgestellt.

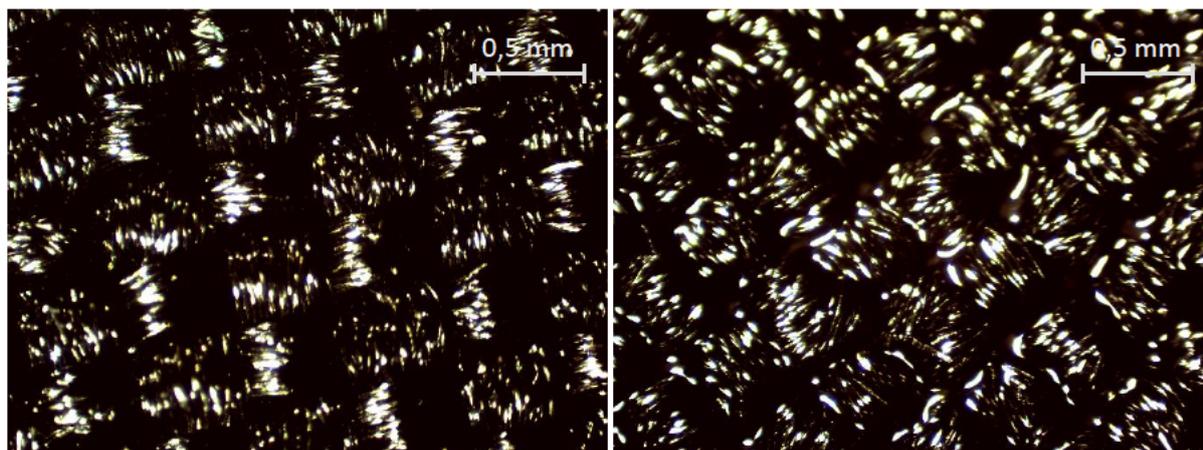


Abbildung 22: Aufnahme des Trilaminats in einer 4,5-fachen Vergrößerung; links: unbenutzte Materialprobe; rechts: nach der Durchführung des Permeationsversuches mit Ethanol-ASW

Abbildung 23 zeigt die Aufnahme des Neoprens vor und nach der Durchführung der Permeationsversuche. Eine Veränderung des Neoprens wurde nicht beobachtet, da die äußere Schicht des Jersey-Gewebe verdeckt ist. Optisch wurden in der einfachen Vergrößerung keine Unterschiede zwischen den Aufnahmen festgestellt.

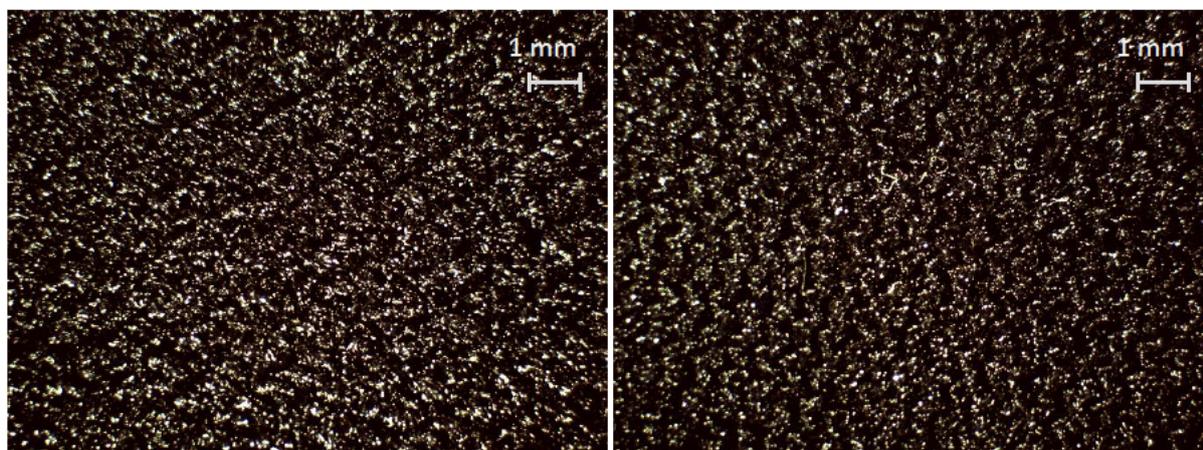


Abbildung 23: Aufnahme Neoprens in einer einfachen Vergrößerung; links: unbenutzte Materialprobe; rechts: nach der Durchführung des Permeationsversuches mit Ethanol-ASW

Abbildung 24 stellt die 4,5-fache Vergrößerung der Neoprenproben dar. Auf dieser wurden Rückstände des Ethanol-ASW Gemischs aufgefunden. Diese wurden sowohl als Tropfen auf dem Jersey-Gewebe, wie auch zwischen den Fasern optisch nachgewiesen. Weitere Veränderungen wurden nicht festgestellt.

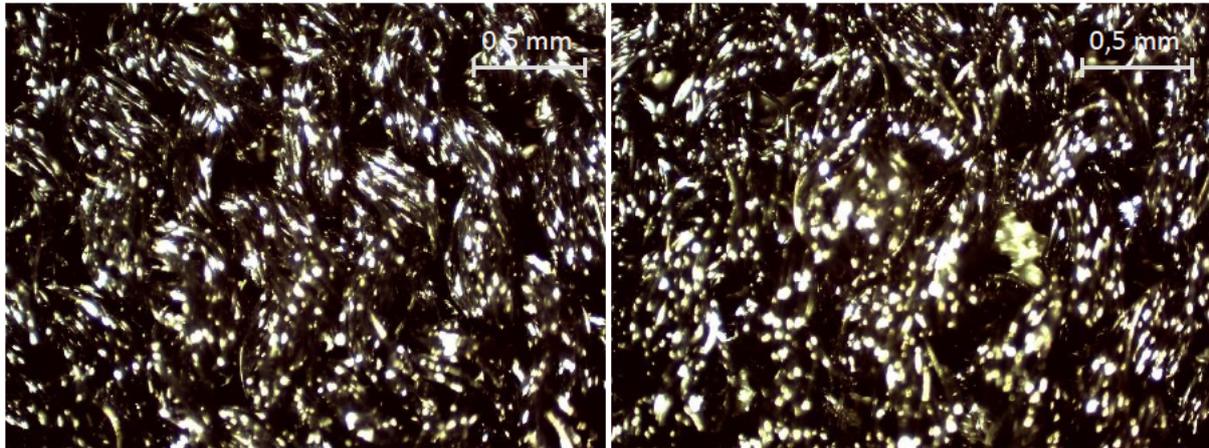


Abbildung 24: Aufnahme des Neoprens in einer 4,5-fachen Vergrößerung; links: unbenutzte Materialprobe; rechts: nach der Durchführung des Permeationsversuches mit Ethanol-ASW

6.1.5 Permeationsbestimmung

Die Ergebnisse des Leuchtbakterientest werden im Folgenden beschrieben und ausgewertet.

Da die initiale Hemmung zwischen den Versuchen nicht vergleichbar ist, wurde die Differenz zwischen der Hemmung letzten Probe ($H_{P.13}$) und der Hemmung der ersten Probe ($H_{P.1}$) bestimmt. Dieser Zusammenhang ist in Formel (15) dargestellt.

$$H_{Dif} = H_{P.13} - H_{P.1} \quad (15)$$

Die Unsicherheit wurde durch die Addition der arithmetischen Abweichungen der Hemmung berechnet, welche in Formel (16) wiedergegeben ist.

$$\Delta H_{ges} = \Delta H_{P.1} + \Delta H_{P.13} \quad (16)$$

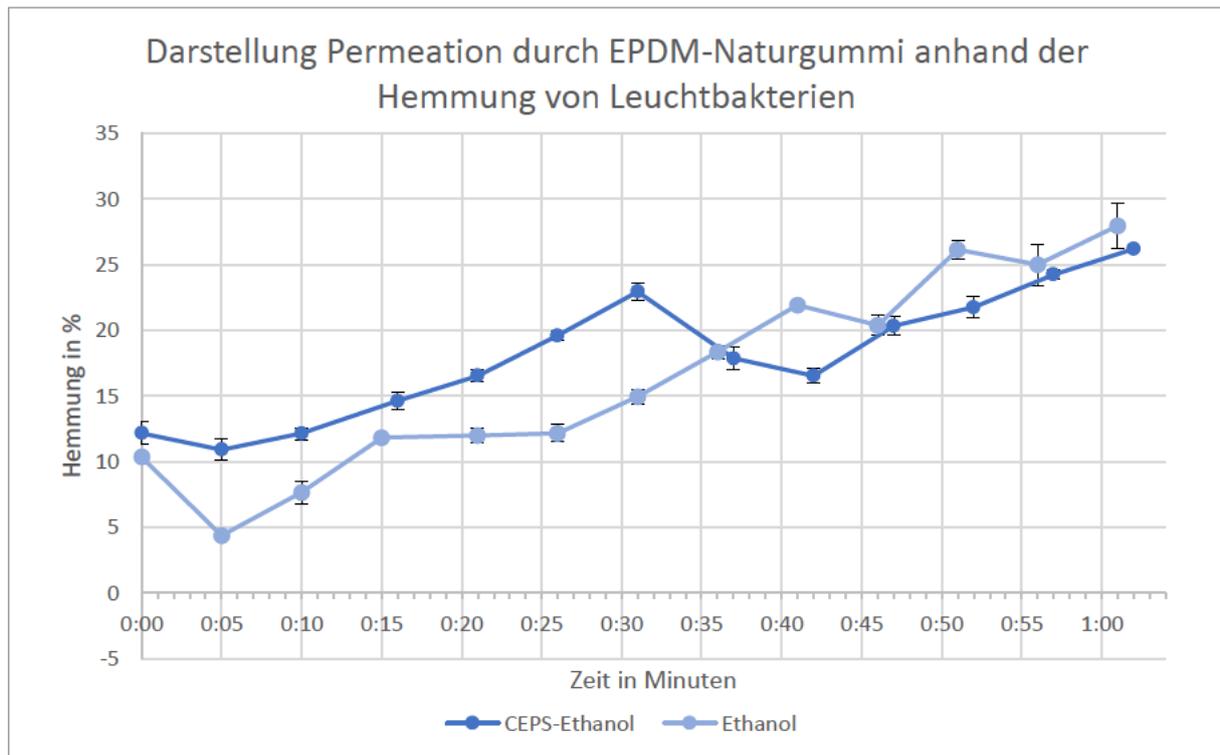


Abbildung 25: Ergebnisse der CEPS und Ethanol Permeationsbestimmung durch das Material der Viking Pro Reparaturfolie anhand der Hemmung der Leuchtbakterien *Aliivibrio fischeri*; Fehlerbalken bezeichnen die arithmetischen Abweichungen der Hemmungen

Die Hemmung zum Zeitpunkt t_0 der Versuchsdurchführung mit der Simulanzlösung beträgt $12,17\% \pm 0,88\%$. Die letzte Messung ergab eine Hemmung von $26,19\% \pm 0,04\%$, wodurch sich eine Differenz von $14,03\% \pm 0,92\%$ ergibt. Der Mittelwert der gemessenen Temperatur der Proben während der Versuchsdurchführung beträgt $22,8\text{ °C} \pm 1,5\text{ °C}$. Die niedrigste gemessene Temperatur lag bei $22,3\text{ °C} \pm 1,5\text{ °C}$, die höchste Temperatur bei $23,1\text{ °C} \pm 1,5\text{ °C}$, wodurch sich eine Spannweite der Temperatur von $0,9\text{ °C} \pm 1,5\text{ °C}$ ergibt.

Dem gegenüber steht die berechnete Differenz der Hemmung der Versuchsdurchführung des Ethanol. Diese beträgt $17,62\% \pm 1,86\%$ und ist somit höher als die erhaltene Hemmung der Versuchsdurchführung der Simulanzlösung. Der Mittelwert der Proben temperatur beträgt $22,9\text{ °C} \pm 1,5\text{ °C}$ mit einer Spannweite von $0,9\text{ °C} \pm 1,5\text{ °C}$.

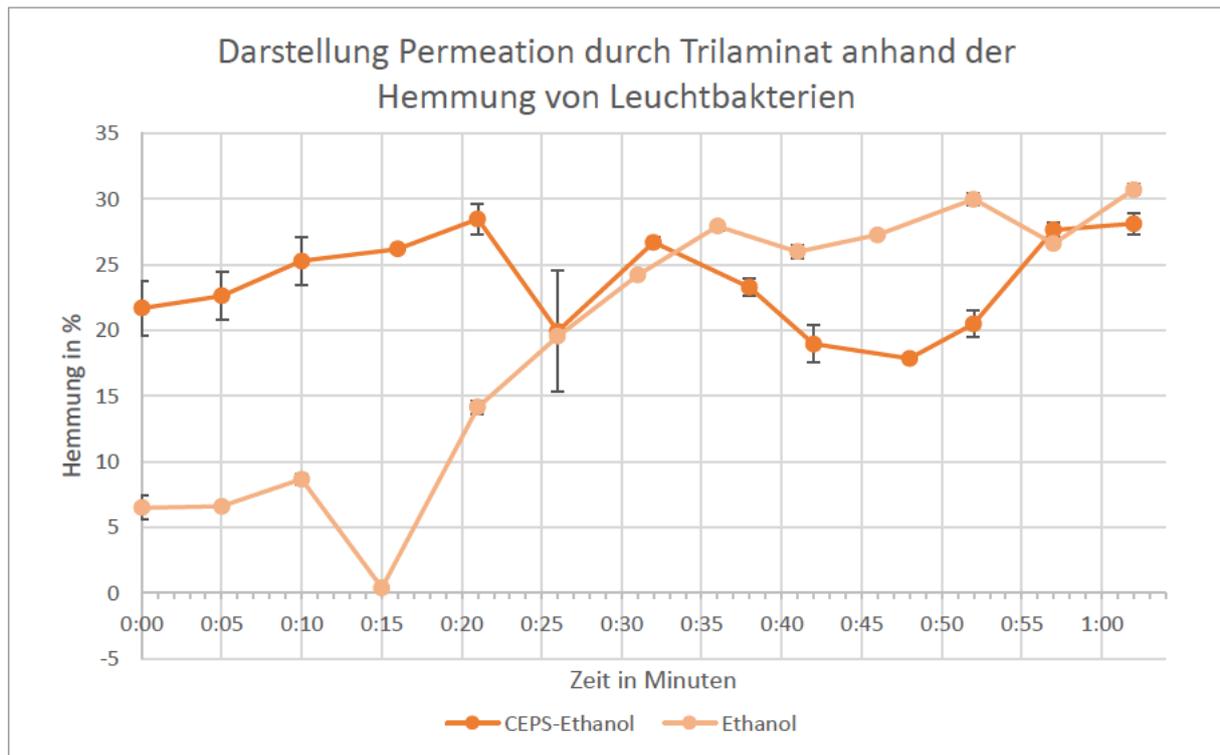


Abbildung 26: Ergebnisse der CEPS und Ethanol Permeationsbestimmung durch das Trilaminat anhand der Hemmung der Leuchtbakterien *Aliivibrio fischeri*; Fehlerbalken bezeichnen die arithmetischen Abweichungen der Hemmungen

Der Verlauf der Hemmungen der Permeationsversuche des Trilaminats ist in Abbildung 26 abgebildet. Die dunkelorange Linie stellt die Hemmung der Versuchsdurchführung der CEPS-Ethanol Probe dar. In Hellorange ist die Hemmung der Kontrolle aus Ethanol wiedergegeben. Die Differenz zwischen der ersten und der letzten Hemmung der Simulanzlösung beträgt $6,43\% \pm 2,87\%$. Der Mittelwert der Temperatur wurde mit $23,06\text{ °C} \pm 1,5\text{ °C}$ und einer Spannweite von $1,5\text{ °C}$ bestimmt. Dem gegenüber steht ein Anstieg der Hemmung um $24,23\% \pm 1,30\%$, welcher bei der Versuchsdurchführung der Ethanol-Kontrolle festgestellt werden konnte. Die Probetemperatur weist eine Spannweite von $0,8\text{ °C}$ sowie den Mittelwert von $23,15\text{ °C} \pm 1,5\text{ °C}$ auf.

Die vierte Messung der Ethanol-Kontrolle weist einen Abfall der Hemmung auf, welche sich im weiteren Verlauf der Hemmungen nicht widerspiegelt. Die sechste Messung der Simulanzlösung erfüllt durch die arithmetische Abweichung von $4,61\%$ nicht die Gültigkeitskriterien der DIN EN 11348-2.

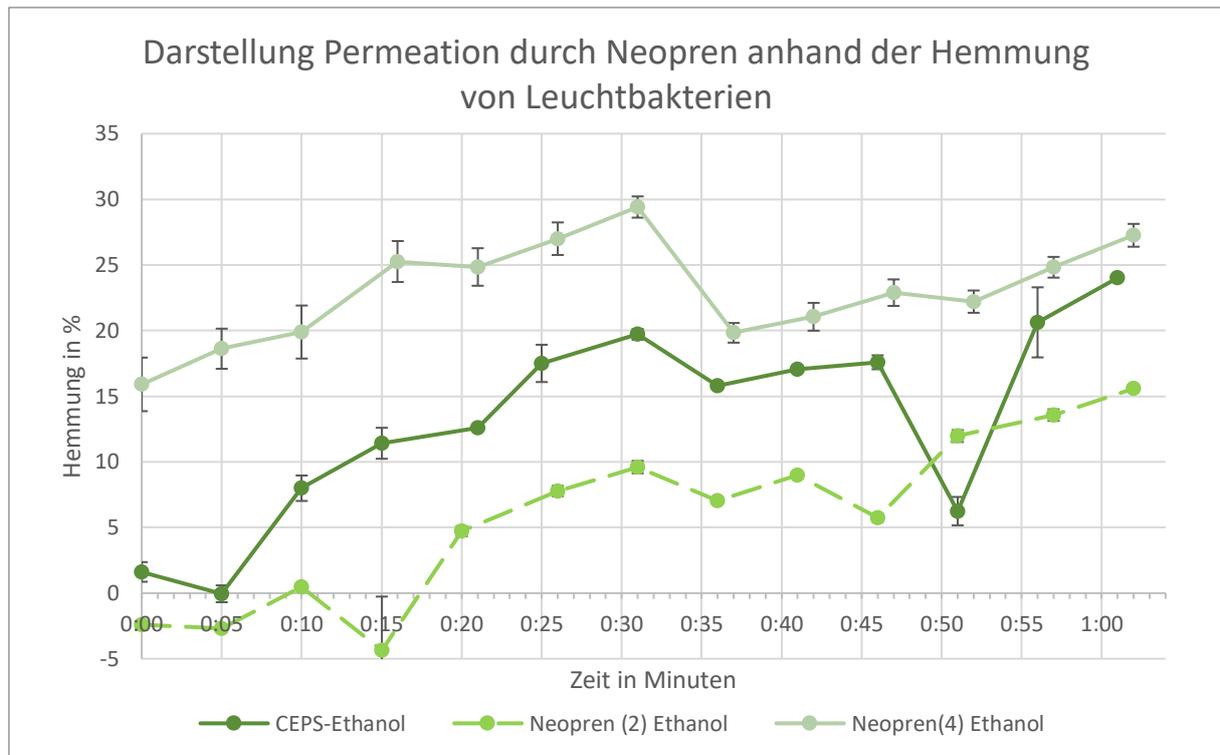


Abbildung 27: Ergebnisse der CEPS und Ethanol Permeationsbestimmung durch Neopren anhand der Hemmung der Leuchtbakterien *Aliivibrio fischeri*; Fehlerbalken bezeichnen die arithmetischen Abweichungen der Hemmungen

In Dunkelgrün wird in Abbildung 27 die Hemmung der Simulanzlösung dargestellt, welche im Rahmen der Permeationsversuche mit Neopren gemessen wurde. Die Hemmungen durch die Ethanol-Kontrolle sind in Hellgrün dargestellt. Die Differenz zwischen der ersten und letzten Messung teilen sich wie folgt auf:

CEPS-Ethanol: $H_{ges} = 22,40 \% \pm 0,82 \%$

Ethanol Kontrolle (Probe 2): $H_{ges} = 18,00 \% \pm 0,28 \%$

Ethanol Kontrolle (Probe 4): $H_{ges} = 11,36 \% \pm 2,91 \%$

Die Mittelwerte der Proben temperatur und die Spannweite stellen sich wie folgt dar:

CEPS-Ethanol: Mittelwert: $23,2 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1,5 \text{ }^\circ\text{C}$
Spannweite: $1,3 \text{ }^\circ\text{C}$

Ethanol Kontrolle (Probe 2): Mittelwert: $23,2 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1,5 \text{ }^\circ\text{C}$
Spannweite: $1,3 \text{ }^\circ\text{C}$

Ethanol Kontrolle (Probe 4): Mittelwert: $23,1 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1,5 \text{ }^\circ\text{C}$
Spannweite: $2,4 \text{ }^\circ\text{C}$

Auffällig ist Messung 11 der Simulanzlösung, welche einen spontanen Abfall mit anschließendem Anstieg der Hemmung aufweist.

Weiterhin ist auffällig, dass die Hemmung der Kontrollen sowie der Simulanzlösung nach ca. 30 min abnimmt. Die Ausprägung des Abfalls unterscheidet sich zwischen den Proben. Die Kontrolle der Neoprenprobe 4 weist mit $9,58 \% \pm 1,56 \%$ die größte Abnahme auf.

6.1.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Um einen Überblick über die Ergebnisse zu schaffen, wurden diese in Tabelle 23 zusammengestellt. Dies beinhaltet die Veränderung der Probenmasse und -dicke sowie die Änderung der Hemmung über die Versuchsdurchführung mit den bestimmten Unsicherheiten sowie die beobachteten optischen Veränderungen. In Hellgrau wurden die Ergebnisse hinterlegt, bei denen die Messunsicherheit das Ergebnis überschreitet.

Tabelle 23: Zusammenstellung der Ergebnisse der Massen- (m_{dif}) und Dickenveränderung (d_{dif}) sowie der Zunahme der Hemmung zwischen der ersten und der letzten Probe (H_{dif}) mit den ermittelten Unsicherheiten; grauhinterleg: Unsicherheit ist größer als das Ergebnis

Probe	m_{dif} in g	Δm_{dif} in mm	d_{dif} in mm	Δd_{dif} in mm	H_{dif} in %	ΔH_{dif} in %	Optische Veränderungen
EPDM CEPS	0,060	0,024	0,037	0,028	14,03	0,92	keine Angabe (k.A.)
EPDM Ethanol	0,015	0,028	0,01	0,026	17,62	1,86	Teilweise Glättung mit kleinen rauen Gebieten
Trilaminat CEPS	0,798	0,024	0,09	0,04	6,43	2,87	k.A.
Trilaminat Ethanol	0,73	0,04	0,03	0,04	24,23	1,3	Flüssigkeit in Nylongewebe
Neopren CPES	1,458	0,024	-0,01	0,06	22,40	0,82	k.A.
Neopren (2) Ethanol	2,19	0,03	-0,02	0,08	18,00	0,28	Flüssigkeit in dem Jersey- Gewebe und Tropfen auf diesem
Neopren (4) Ethanol	1,68	0,03	0,02	0,07	11,36	2,91	

Die Spannweite der Proben Temperaturen betrug maximal $2,4 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Mittelwerte der Proben Temperatur lagen zwischen $22,8 \text{ }^\circ\text{C}$ und $23,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.2 Konzeptentwurf für eine Offshore Dekontamination

6.2.1 Aus den Gegebenheiten auf See resultierende Anforderungen an die Dekontamination

Die folgenden Anforderungen beruhen auf den in Kapitle 5.1 beschriebenen Gegebenheiten auf einem Schiff der Kampfmittelbergung am Beispiel der MS Baltic Taucher II, sowie den Mindestanforderungen der Dekontamination, welche nach der DGUV Information 201-034 (Kapitel 5.2.1) bestimmt wurden.

Platzbedarf und benötigtes Material

Eine grundlegende Anforderung des Dekontaminationskonzeptes sollte darin bestehen, die für die Dekontamination benötigte Flächen so gering wie möglich zu halten. Dies liegt darin begründet, dass die Größe des Hauptdeckes eines Schiffes am Beispiel der MS-Baltic Taucher II 80 m² beträgt [94]. Zudem benötigt das mittgeführte Material ebenfalls Platz.

Benötigte Personen

Hier ist es wichtig, dass die Anzahl der benötigten Personen so gering wie möglich gehalten wird. Dies ist zum einen in den begrenzten räumlichen Gegebenheiten, wie auch in der begrenzten Anzahl an Passagieren begründet. So kann die MS-Baltic-Taucher II insgesamt eine Besatzung von 14 Personen inklusive Kapitän aufnehmen [94].

Schutz des Dekontaminationspersonals

Der Schutz des Dekontaminationspersonals stellt eine wichtige Rolle nicht nur aus der Perspektive der Arbeitssicherheit dar. Daher muss dieser immer gegeben sein und definiert werden. Zudem muss er dem Stand der Technik entsprechen.

Kontaminationsgefahr

Damit die Kontaminationsgefahr geringgehalten wird, kann es hilfreich sein, Bereiche zu definieren welche nur mit entsprechender Schutzausrüstung zu betreten sind.

Wasserverbrauch

Da das kontaminierte Wasser aufzufangen ist, um eine Kontaminationsverschleppung zu verhindern, ist dieses sicher zwischenzulagern und an Land einer geeigneten Firma zur Entsorgung zu übergeben. Zudem ist darauf zu achten, dass die Frischwassermenge begrenzt ist. Am Beispiel der MS-Baltic-Taucher II beträgt diese 10 m³ [94]. Aus diesem Grund ist es notwendig den Wasserverbrauch so gering wie möglich zu halten, aber dennoch eine komplette Dekontamination sicherzustellen.

Anforderungen an die Dekontamination

Das zu erstellende Dekontaminationskonzept hat mindestens die in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Schritte zu enthalten und diese weitergehend zu definieren.

6.2.2 Auswahl der Gefährdung

Nach der FwDV 500 ist für die Gefährdung durch wassergelöste chemische Kampfstoffe eine Einstufung der Kategorie IIIC zu wählen. Wie in Kapitel 5.2.2 beschrieben ist der AEGL-2 Grenzwert für eine Exposition von vier Stunden einzuhalten. Diese ist in Kapitel 3.1.3 beschrieben und beträgt $0,02604 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ [41 S.156].

Nach der Guidance für Diving in Contaminated Waters der NAVSEA, ist die Kategorie der Wasserkontamination CAT 1.

6.2.3 Schutz des Dekontaminationspersonals

Als Schutzausrüstung für das Dekontaminationspersonal wurde die in Kapitel 5.2.1 beschriebene PSA auf Grundlage des BBKs ausgewählt. Zusätzlich ist es als sinnvoll anzusehen, dass der Dekontaminationsstrupp einen weiteren Spritzschutz trägt.

6.2.4 Aufbau des Dekontaminationsplatzes

Der Dekontaminationsplatz ist nach dem NAVSEA, wie in Kapitel 5.2.4 beschrieben, vor dem Taucheinsatz aufzubauen. Den Gefahrenbereich stellt das Meer dar, somit ist es möglich, den Dekontaminationsplatz unmittelbar nach dem Aufgang auf Schiff zu errichten. Der Aufbau erfolgt nach einer leichten Modifizierung der Dekontaminationsstufe II nach der FwDV 500. Dieser ist den ergänzenden Hinweisen zur Richtlinie 10/04 der Vfdb zu entnehmen [107]. Der Dekontaminationsplatz ist so zu unterbauen, dass jegliches Wasser aufgefangen werden kann, um eine Kontaminationsverschleppung zu vermeiden. Zudem ist der Aufbau gegen möglichen Wellengang zu sichern. Das Schiff ist während der Dekontamination so auszurichten, dass der Grünbereich dem Wind zugerichtet ist. Eine Übersicht der zu verwendenden Materialien für den Aufbau des Dekontaminationsplatzes ist kein Teil dieser Ausarbeitung. Die „*Ausstattungsübersicht für den Dekontaminationslastkraftwagen „Personen“ Dekon-P*“ kann jedoch als Grundlage für die zu verwendenden Materialien herangezogen werden.

6.2.5 Ablauf der Dekontamination

Die grundlegende Dekontamination ist wie in der FwDV 500 beschrieben durch eine Staffel durchzuführen. Der Angriffstrupp-Mann führt die Grobreinigung nach der NAVSEA durch und unterstützt bei der Ablage des mitgeführten Equipments. Der Angriffstrupp-Führer unterstützt den Taucher im Anschluss bei der Reinigung. Als Reinigungsmittel ist nach der NAVSEA Bleiche zu verwenden. Der Taucheranzug ist leicht zu blähen, um die Reinigung zu erleichtern. Nach der beschriebenen Einwirkzeit von zehn Minuten, ist der Taucheranzug abzuwaschen. Bei dem Ablegen des Taucheranzugs unterstützt der Wassertrupp den Taucher. Das Entkleiden findet nach der in Kapitel 5.2.5 beschriebenen Abfolge statt. Sollten Anzeichen auf ein Eindringen von Flüssigkeit zu erkennen sein, sind weitergehende Maßnahmen zu treffen, die kein Bestandteil dieser Arbeit sind. Die Schutzausrüstung des Angriffstrupps und des Wasserstrupps ist in Kapitel 6.2.3 beschrieben. Der Maschinist ist, wie in der FwDV 500 beschrieben, für die Wasserversorgung und das Anreichen von benötigtem Material

verantwortlich. Der Staffelführer ist für die ordnungsgemäße Durchführung und die Dokumentation verantwortlich.

6.2.6 Qualifikation und Dokumentation

Die Qualifikationen des Dekontaminationspersonals sind nach der FwDV 500 oder vergleichbar sicherzustellen. Die Dokumentation ist nach dem NAVSEA durchzuführen.

7 Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit diskutiert und mögliche Deutungen aufgeführt. Zunächst werden die Daten des Vorversuches sowie der Beständigkeit der Taucheranzüge gegen die Simulanz kritisch hinterfragt. Eine Erläuterung der Auswahl der Anforderungen sowie der verwendeten Bausteine des Dekontaminationskonzeptentwurfs wird gegeben.

7.1 Permeationsversuches

7.1.1 Vorversuch mit dem Picofox S2

Chlor- und Schwefelkonzentrationen

Die in Kapitel 6.1.1 beschriebenen Konzentrationen weisen zum Teil auf Sorption von Chlor und Schwefel hin. Durch die hohen relativen Unsicherheiten ist die Aussagekraft der erhaltenden Konzentrationen jedoch fraglich. Die Spektren sowie die Auswertung sind den Anlagen A-3.b zu entnehmen.

Veränderung der Masse und Dicke

Die Zunahme der Dicke des Septums, welches in der Permeationszelle eingespannt war, widerspricht dem Wert des Septums, welches in destilliertem Wasser eingelegt wurde. Eine Begründung könnte in einer plastischen Verformung, beruhend auf dem Einspannprozess, bestehen.

Die Zunahme der Masse und der Dicke von Neopren weisen auf eine Aufnahme des destillierten Wassers in das Material hin. Zudem weist die Massenänderung des Trilaminats auf eine Sorption hin, welche nicht durch eine Zunahme der Dicke bestätigt werden kann. Die Veränderung der Masse lässt sich durch die Aufnahme des destillierten Wassers in das Gewebe des Trilaminats und des Neoprens erklären, welche anhand der Aufnahmen in Kapitel 6.1.4 erkennbar ist.

Zudem wäre durch die hohe systematische Messunsicherheit des Messschiebers eine mehrfache Bestimmung der Dicke als sinnvoll zu betrachten.

Zusammenfassend kann auf Basis der gemessenen Konzentrationen des Picofox S2 keine Aussagen über eine Desorption von Chlor oder Schwefel aus den Materialien des Versuchsaufbaus getätigt werden. Zudem lässt sich auf Basis der bestimmten Daten der Massen- und Dickenänderung keine eindeutige Aussage über die Veränderung der Probematerialien treffen.

7.1.2 Dosis-Wirkungs-Kurve

Die in der Konzentrationsreihe der Dosis-Wirkungs-Kurve vorhandene Ethanol Konzentrationen von $0,5 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ bis $5 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ haben nach den Ergebnissen des Vorversuchs (Kapitel. 4.2.5) keinen signifikanten Einfluss auf die Hemmung der Bakterien.

Die erhöhte Hemmung der Volumenkonzentration von $50 \mu\text{l}\cdot\text{L}^{-1}$ liegt in der Verwendung des Magnetrührers. Die Verwendung des Magnetrührers wird dazu beigetragen haben, dass eine größere Menge des CEPS in dem ASW gelöst war als in den höheren Konzentrationen. Es konnte durch die

Beobachtungen eine maximale Löslichkeit von CEPS in ASW zwischen $50 \mu\text{L}^{-1}$ und $80 \mu\text{L}^{-1}$ nachgewiesen werden, welche der maximalen Löslichkeit von CEPS in Wasser ($72,25 \mu\text{L}^{-1}$ [51 S.119]) nahekommt.

Die Dosis-Wirkungs-Kurve wurde auf Basis von unterschiedlichen Verdünnungsreihen zusammengesetzt. Dies stellt eine potenzielle Fehlerquelle dar. Dies ist in diesem Fall durch möglich Wechselwirkungen zwischen Ethanol und CEPS möglich, welche die Reaktion der Testorganismen beeinflussen könnten. Durch das R^2 von 0,97 kann dies jedoch als unwahrscheinlich angenommen werden.

7.1.3 Beobachtungen

Kondensation

Eine Begründung der beobachteten Kondensation könnte in dem Ausdampfen des Ethanols bestehen, welches an der kälteren Glasfläche der oberen Permeationsmesszelle kondensierte.

Da die Verdunstungsgeschwindigkeit mit höherem Dampfdruck zunimmt [108 S.153], stellt dies auch eine Begründung der unterschiedlichen Beobachtungen zwischen der Simulanzlösung und des Ethanol-ASW-Gemisches dar. Durch den Dampfdruck von 58 hPa bei 20°C von Ethanol [109] verdampft dieses schneller als das CPES, welches bei 20°C einen Dampfdruck von 0,025 hPa aufweist [51 S.119].

Wölbung des Materials

Die Wölbung des Materials lässt sich durch eine Vergrößerung des Materialdurchmessers erklären, welche auf einer Sorption beruhen könnte. Da sich das Material seitlich nicht weiter ausdehnen kann, kommt es zu einer Wölbung des Materials in die Richtung des geringsten Widerstandes. Durch die relative Gasdichte von Ethanol zu trockener Luft von 1,59 [109] würde es bei der Kondensation zu einem leichten Unterdruck in der oberen Permeationsmesszelle kommen. Dies, in Kombination mit der Ausdehnung der Materialproben, kann eine Erklärung für die Wölbung in die obere Permeationsmesszelle liefern.

Blasenbildung

Die beobachtete Blasenbildung könnte auf einen Siedevorgang hinweisen. Durch die gemessenen Temperaturen der Proben ist dies unter Normaldruck jedoch ausgeschlossen. Die gemessenen Temperaturen wurden im Kapitel 6.1.5 weitergehend beschrieben.

Die Herabsetzung des Siedepunkts kann durch einen Unterdruck erfolgen. Dieser könnte durch die Entnahme der Proben, sowie der Wölbung des Materials entstanden sein. Durch die Öffnung des unteren Glashahns alle fünf Minuten, wurde jedoch ein Druckausgleich erzielt. Des Weiteren führt die vorhandene Salzkonzentration zu einer Erhöhung des Siedepunktes. Dies würde gegen die Entstehung der Blasen durch das Annähern an den Siedepunkt sprechen.

Eine weitere Begründung der Blasenbildung könnte darin liegen, dass in dem ASW gelöste Gase bei leichtem Unterdruck ausgasen. Allerdings wird zum Einbinden von Gasen in Flüssigkeit ein Überdruck benötigt, welcher zu keinem Zeitpunkt vorlag.

Somit kann lässt sich dieser Effekt nicht abschließend erklären.

Rötliche Färbung

Die beobachtete rötliche Verfärbung des Ethanol-ASW-Gemisch weist auf eine Veränderung der Trilaminatprobe durch das Ethanol hin. Alternativ wäre es möglich, dass tieferliegende Verunreinigungen aus dem Material gewaschen wurden.

7.1.4 Vergleichs der Materialproben

Diskussion der Veränderung der Masse und Dicke

Die geringe Differenz zwischen den Materialproben vor der Versuchsdurchführung wird vermutlich auf geringen Differenzen des Umfangs beruhen.

Eine mögliche Erklärung in der höheren Massenzunahme des Neoprens könnte darin bestehen, dass Neopren, wie im Kapitel 4.1.3 beschrieben, ein aufgeschäumter Kautschukkunststoff ist. Durch die raue Oberfläche können Flüssigkeiten besser gehalten werden. Dieser ist zudem mit einem enggewebten Jersey überzogen. Der zusätzliche Stoffüberzug könnte hier neben der Sorption einen Grund für die Zunahme der Masse darstellen. Analog verfügt auch Trilaminat, wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben über ein eng gewobenes Nylongewebe. Dieser Effekt lässt sich an den in Kapitel 6.1.4 erfassten Aufnahmen belegen. Das Material des Viking Pro verfügt hingegen über eine glatte Oberfläche. An diese haften Flüssigkeiten nicht so gut wie an den Stoffgeweben. Dies lässt sich auch anhand der Aufnahmen erkennen, welche im Kapitel 6.1.4 dargestellt sind.

Auf Basis beschriebenen Änderungen der Materialdicke lassen sich durch die hohen Messunsicherheiten keine Rückschlüsse auf eine Sorption der Materialien ziehen. Da die systematische Messunsicherheit, mit Ausnahme der Neoprenproben, den größten Beitrag zur Unsicherheit darstellt, ist für eine erneute Versuchsdurchführung eine genauere Messmethodik mit geringerer systematischer Unsicherheit zu wählen.

Zudem ist zu erwähnen, dass durch die Verformbarkeit des Neoprens eine gleichmäßige Messung der Dicke erschwert wird [68]. Da der Messschieber manuell zugeschoben wurde, muss davon ausgegangen werden, dass die Kraft mit der dies geschehen ist, nicht in allen Fällen identisch war. Da es sich bei den Probematerialien jedoch um leicht verformbare Stoffe handelt, kann dies eine weitere Begründung der zufälligen Messunsicherheit darstellen. Diese stellte den größten Beitrag zur Messunsicherheit der Neoprenproben dar.

Diskussion des optischen Vergleichs der Materialproben

Ein Grund für die nur teilweise entstandene Glättung der Reparaturfolie des Viking Pro könnte in Verunreinigungen der Materialprobe liegen. Dies würde voraussetzen, dass diese vor der Versuchsdurchführung trotz der Reinigung nicht entfernt werden konnten. Deshalb könnte eine Benetzung der Materialprobe an vereinzelt Stellen mit dem Ethanol-ASW-Gemisch verhindert worden sein, wodurch an diesen Stellen keine Glättung der Oberfläche zu beobachten war. Diese Verunreinigungen könnten sich durch die lange „Einwirkzeit“ gelöst haben und bei der abschließenden Reinigung der Proben nach der Versuchsdurchführung abgespült worden sein.

Eine Begründung für die höhere Lichtreflexion, welche in der einfachen Vergrößerung der Trilaminatprobe in Abbildung 21 zu erkennen war, kann durch die Aufnahme von Flüssigkeit in das Gewebe gegeben werden. Diese konnte in der 4,5-fachen Vergrößerung des Trilaminats nachgewiesen werden.

Um auch eine Aussage über die Veränderung der mittleren Butyl-Kautschukschicht des Trilaminats und des Neoprens zu treffen, wäre es möglich gewesen eine Probe durchzuschneiden und eine Aufnahme des Querschnittes des Materials zu generieren. Dies ist für eine erneute Versuchsdurchführung in Betracht zu ziehen.

7.1.5 Permeationsbestimmung

Im Folgenden werden die auffälligen Einzelmessungen der Hemmung diskutiert. Diese wurden in Kapitel 6.1.5 beschrieben.

Trilaminat

Die vierte Hemmung der Ethanol-Kontrolle (nach 15 min) stellte einen Abfall der Hemmung um $8,3 \% \pm 0,5 \%$ dar. Da die Lumineszenz beider Ansätze diesen Abfall der Hemmung widerspiegeln, wird die Begründung innerhalb der Probe liegen. Eine Möglichkeit stellt eine Verunreinigung der Probe oder des Mikroreaktionsgefäßes dar, welche zu einer Stimulation der Leuchtbakterien führte.

Auch die sechste Hemmung der Simulanzlösung (nach 26 min) weist einen Abfall dieser auf. Die Hemmungen der Einzelmessungen betragen $15,32 \%$ und $24,54 \%$. Durch den Verlauf der Hemmungen über die Zeit ist eine Hemmung von $24,54 \%$ als wahrscheinlicher anzusehen.

Neopren

Die gemessene Abnahme der Hemmung der Messung 11 der Simulanzlösung (nach 51 min) um $9,58 \% \pm 1,56 \%$ lässt auf eine Stimulation der Leuchtbakterien schließen, welche den hemmenden Prozessen entgegenwirkt. Da dies in der Gesamtübersicht der Daten nur schwer auf Prozesse innerhalb der Permeationsmesszelle zurückzuführen ist, kann eine Verunreinigung des Mikroreaktionsgefäßes als mögliche Begründung angenommen werden. Da die arithmetische Abweichung $1,08 \%$ beträgt müsste eine Verdünnung in beiden Wells vorgelegen haben. Dies ist jedoch als unwahrscheinlich anzunehmen, da dies auf eine Verdünnung der Probe bei der Befüllung des Mikroreaktionsgefäßes hindeuten würde.

7.1.6 Mögliche Rückschlüsse auf die Permeation durch eine Kombination der Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse in ihrer Gesamtheit betrachtet und miteinander kombiniert, um mögliche Rückschlüsse auf eine Permeation des CEPS durch die Materialproben zu ziehen. Hierzu wird auf Grundlage der Dosis-Wirkung-Kurve die Veränderung der Hemmung in die Konzentrationsveränderung abgeleitet. Hierbei ist besonders zu betrachten, dass eine Abweichung zwischen den Testansätzen nach Ahlf und Heise $\pm 10 \%$ betragen kann [110 S.19]. Dies stellt für den Vergleich der Hemmungen zwischen der Simulanzlösung, der Ethanol-Kontrolle sowie mit der Dosis-Wirkung-Kurve ein Hindernis dar, da diese nicht im gleichen Testansatz gemessen wurden.

EPDM

Der Anstieg der Hemmungen bei der CEPS-Permeation betrug $14,03 \pm 0,92 \%$, hieraus lässt sich eine Zunahme der Volumenkonzentration von ca. $4 \mu\text{L}^{-1}$ ablesen, welche aufgrund der Dichte von CEPS einer Konzentration von $4,69 \text{ mg/L}$ entspricht. Die Differenz zwischen der Veränderung der Hemmung der Versuchsdurchführung mit der Simulanzlösung und der Kontrolle mit gleicher Ethanol-Konzentration beträgt jedoch nur $3,59 \pm 2,78 \%$. Da die Hemmungen der Proben auf den Testorganismus des *Aliivibrio fischeri* jedoch mit unterschiedlichen Testdurchläufen erhoben wurden, muss von einer Abweichung zwischen diesen von $\pm 10 \%$ ausgegangen werden [110 S.19]. Somit lässt sich durch die Veränderung der Hemmung keine eindeutige Aussage über eine mögliche Permeation treffen. Dies wird zudem durch die geringe Veränderung der Masse und Dicke der Materialproben bestätigt. Einzig eine leichte Glättung des Materials wurde anhand der Aufnahmen (Kapitel 6.1.4) festgestellt. Auch Dubey et al. stellten nur geringe Veränderungen der EPDM Proben nach einer Belastung von 2 Monaten mit S-Lost fest [111 S.7].

Trilaminat

Die Zunahme der Hemmung durch die Simulanzlösung von $6,43 \pm 2,87 \%$ weist auf eine maximale Zunahme der Konzentration von ca. $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ hin. Die Zunahme der Kontrolle übersteigt jedoch die Zunahme der Simulanzlösung um $17,80 \pm 4,17 \%$, wodurch diese auf eine Änderung der Konzentration von ca. 6 mg/L hindeutet. Da jedoch in der Kontrolle die gleiche Ethanol-Konzentration vorlag, ist die Aussagekraft dieser Werte fraglich. Eine mögliche Begründung könnte in einer Beschädigung der Materialprobe liegen, welche in der Kontrolle verwendet wurde. Durch die Nylonschichten kann es sein, dass diese optisch nicht zu erkennen war. Des Weiteren muss es als möglich angesehen werden, dass eine Verunreinigung der Materialprobe vorlag, welche nicht durch die Reinigung entfernt werden konnte. Dies könnte zudem eine weitere Begründung der rötlichen Verfärbung liefern, welche in Kapitel 6.1.3 beschrieben wurde.

Die Zunahme der Masse, welche sowohl bei der Simulanzlösung, als auch bei der Kontrolle beobachtet werden konnte, könnte auf eine Sorption des Materials hinweisen. Jedoch wurde anhand der Aufnahmen festgestellt, dass diese Veränderung auch in dem Nylongewebe begründet sein kann, welches die Flüssigkeit aufnimmt. Durch die hohe Messunsicherheit der Veränderung der Dicke kann keine Aussage getätigt werden.

Neopren

Die Differenz der ersten Hemmung mit der letzten Hemmung in der Versuchsdurchführung mit der Simulanz, beträgt $22,40 \pm 0,82 \%$ und lässt auf eine maximale Zunahme der Konzentration von ca. $9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ schließen. Die Differenz der Änderung der Hemmung zwischen den Simulanzlösungen beträgt $11,04 \pm 3,73 \%$ zur Kontrolle der Probe 2 bzw. $4,40 \pm 1,10 \%$ zur Kontrolle der Probe 4. Die Abweichung zwischen den Proben lässt sich durch die Abweichung der Kontrollen erklären. Eine mögliche Begründung dieser stellt die Abweichung zwischen verschiedenen Testdurchläufen der Leuchtbakterientests von bis zu $\pm 10 \%$ dar [110 S.19]. Da die Hemmungen nicht in den gleichen Testdurchläufen des Leuchtbakterientest bestimmt wurden, muss hier diese Abweichung als möglich angesehen werden.

Da die Veränderung der Hemmung im Rahmen der Permeationsbestimmung der Simulanzlösung die der Kontrollen übersteigt, könnte von einer möglichen Permeation von CEPS durch Neopren

ausgegangen werden. Dies setzt jedoch voraus, dass die Veränderung der Hemmung auf CEPS beruht, was nicht abschließend nachweisbar ist.

Somit ist auf Basis der bestimmten Hemmung keine sichere Aussage über eine Permeation von CEPS durch die getesteten Neoprenproben möglich. Eine Massenzunahme der Materialproben des Neoprens wurde nachgewiesen. Diese lässt sich analog zum Trilaminat durch die Aufnahme der Flüssigkeiten in die Gewebeschicht erklären. Eine Aussage über die Veränderung der Dicke ist aufgrund der hohen Messunsicherheit nicht möglich.

Gesamtheitliche Betrachtung

Die maximale Hemmung in der CEPS-Versuchsdurchführung lag bei $28,47 \% \pm 1,14 \%$, dies bedeutet im Umkehrschluss, dass die maximale Konzentration von CEPS in der unteren Permeationsmesszelle bei ca. $9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ lag, wenn die Hemmung einzig durch CEPS verursacht wurde. Dies ist jedoch als unwahrscheinlich anzusehen, da die maximale Hemmung in der gesamte Versuchsdurchführung bei $30,70 \% \pm 0,4 \%$ lag, wodurch sich eine maximale CEPS-Konzentration von ca. $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ergibt. Dieser Wert wurde allerdings bei der Versuchsdurchführung der Ethanol-Kontrolle der Trilaminat-Probe festgestellt, in welcher kein CEPS vorhanden sein sollte.

Da die maximal nachgewiesene Konzentrationszunahme in den CEPS-Permeationsversuchen ca. $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ beträgt, ist bei der Neoprenprobe davon auszugehen, dass diese keinen ausreichenden Schutz für den Einsatz in kontaminierten Bereichen darstellt, wenn die hemmende Substanz CEPS darstellt. Dies kann als möglich angenommen werden, da die Hemmung der Ethanol-Kontrollen niedriger ausfällt. Auch für die Proben des EPDMs und Trilaminats weisen eine Zunahme der Konzentration auf, wird auch hier davon ausgegangen, dass diese auf CEPS beruhen, muss der Schutz als gering angenommen werden. Da die Ethanol-Kontrollen dieser Proben jedoch höhere Zunahmen der Hemmungen aufweisen, ist es unwahrscheinlich, dass es sich bei der hemmenden Substanz um CEPS handelt.

Abnahme der Hemmung nach 30 Minuten

Eine mögliche Erklärung könnten Absorptionsprozesse des CEPS sowie des Ethanols an Teilen der Permeationszelle darstellen. Die Abnahme ist jedoch gering, wodurch diese auch durch die Unsicherheit der Bakterien entstehen kann. Zudem ist in diesem Zusammenhang auffällig, dass die leichte Abnahme zeitlich mit der beobachteten Blasenbildung korreliert. Dies würde bedeuten, dass die Stoffe, welche für die Hemmung des Testorganismus mitverantwortlich sind aus dem ASW-Gemisch ausgasen. Dieser Ansatz lässt sich jedoch nicht abschließend belegen oder widerlegen.

Umrechnung auf die Permeationsrate

Für die Bestimmung der Permeationsrate ist es notwendig, zu jeder Hemmung die entsprechende Konzentration auf Basis der Dosis-Wirkungs-Kurve auszulesen. Da die Bestimmung der Permeationsrate auf Basis der Konzentrationsveränderung zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen beruht, würden die mögliche Ablesefehler und Unsicherheiten die Veränderung massiv überschreiten. Zudem ist die systematische Abweichung zwischen den verschiedenen Testdurchläufen von $\pm 10 \%$ zu berücksichtigen [110 S.19]. Auch ist davon auszugehen, dass nach der Versuchsdurchführung von 60 min der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht ist. Aus diesem Grund wurde auf die Angabe der Permeationsrate verzichtet.

Problematiken der Versuchsdurchführung

Da Ethanol zu einer Veränderung der Materialeigenschaften beitragen kann, wäre die Durchführung des Versuches mit der Reinsubstanz eine bessere Methode gewesen. Aufgrund der Wasserlöslichkeit von CEPS wäre es jedoch sinnvoller gewesen, 34 µl der Simulanz zunächst in 5 ml Ethanol zu lösen und im Anschluss mit 35 ml ASW aufzufüllen, um die Konzentration des Ethanols in der Simulanzlösung zu verringern.

Zudem kann nicht ausgeschlossen werden, dass die verwendeten Materialien einen Effekt auf den Testorganismus ausgeübt haben. Um dies zu überprüfen hätte der Vorversuch erneut durchgeführt werden sollen, um die Proben im Anschluss mithilfe des Leuchtbakterientests auszuwerten.

Da es sich bei den verwendeten Tauchanzügen, teils um bereits genutzte Materialien handelte, können diese bereits, auch wenn optisch nicht erkennbar, beschädigt gewesen sein.

Nach Florus und Otřísal muss jedoch in Betracht gezogen werden, dass es nur bedingt möglich ist, eine Übertragung der Beständigkeit einer Simulanz auf die Beständigkeit der Zielsubstanz zu übertragen [112 S.838]. Aus diesem Grund kann auf Basis der erhaltenen Daten keine Aussage über die Beständigkeit der Materialien gegen über S-Lost getätigt werden.

7.2 Dekontaminationskonzept

7.2.1 Anforderungen an eine Offshore-Dekontaminationskonzept

Die Anforderungen an die Dekontamination beruhen auf den öffentlich zugänglichen Informationen über die MS-Baltic Taucher II. Aus diesem Grund können die Anforderungen nicht alle Bedingungen, die auf der MS-Baltic Taucher vorherrschen, berücksichtigen. Daher wäre eine Besichtigung der MS-Baltic Taucher II und ein Austausch mit verschiedenen Teilnehmern der Offshore-Kampfmittelbergung als sinnvoll anzusehen, um einen besseren Überblick über die Gegebenheiten auf See und die Offshore-Kampfmittelbergung zu erlangen.

Die Mindestanforderungen der Dekontamination wurde aus der Handlungsanweisung „*Taucheinsätze in kontaminiertem Wasser*“ (DGUV Information 201-034) entnommen, da dies als Grundlage für den Arbeitsschutz bei Taucheinsätzen in kontaminiertem Wasser zu verwenden ist.

7.2.2 Auswahl der Gefährdungsklasse

Die Gefährdungsklasse IIIC ist durch die FwDV 500 eindeutig vorgegeben, da ein Umgang mit Munition und chemischen Kampfstoffen aufgezeigt ist. Der einzig verfügbare Richtwert ist der AEGL-2 über vier Stunden, da für S-Lost, welches als Leitsubstanz gewählt wurde, weder AGW noch Einsatztoleranzwerte nach der vfdb-Richtlinie 10/01 vorlagen.

Die Kategorie der Wasserkontamination nach der Guidance für Diving in Contaminated Waters wurde mit CAT 1 bestimmt, da aufgrund der toxischen Wirkung von S-Lost bereits kleinste Mengen ausreichen können, um zu schweren langanhaltenden Schäden bis hin zum Tod zu führen.

7.2.3 Schutzausrüstung des Dekontaminationspersonals

Bei der Auswahl der zu tragenden Schutzausrüstung des Dekontaminationspersonals wurde die Schutzausrüstung für den CBRN-Einsatz nach dem BBK empfohlen, welche in Kapitel 0 weitergehend beschrieben wurde. Dies ist darin begründet, dass die Einzelbestandteile bei korrekter Verwendung mit einer Rückhalteleistung von mindestens zwei Stunden einen umfangreichen Schutz gegen mögliches kontaminiertes Spritzwasser sowie die Gase der chemischen Kampfstoffe bieten [96, 98–101, 103].

7.2.4 Aufbau des Dekontaminationsplatzes

Da sich die Struktur des Aufbaus der beiden Dekontaminationskonzepte nur gering unterscheidet, wurde als Grundlage die FwDV 500 verwendet. Dies ist zum einen in dem geringeren Platzbedarf begründet, welcher, wie in Kapitel 6.2.1 beschrieben, eine wichtige Rahmenbedingung darstellt. Es wurde als Grundlage die Dekontaminationsstufe II gewählt, da es nicht zu einer Dekontamination von mehreren Personen kommt. Zudem verfügt das Schiff, welches als Beispiel verwendet wurde, über eine Dusche, die von dem Taucher verwendet werden kann. Dies gilt nur so lange, wie eine Kontamination der Haut ausgeschlossen werden kann. Ein Witterungsschutz würde für die Verwendung der

Dekontaminationsstufe III der FwDV 500 sprechen. Dies wäre allerdings mit einem wesentlich größeren Material- sowie Platzbedarf verbunden.

Ein Auffangen des Wassers ist notwendig, da diese Rückstände von Kampfstoffen beinhalten kann und somit ein Rückführen in das Gewässer zu einer möglichen Verschleppung der Kontamination führen würde. Zudem sind die im weiteren beschriebenen Dekontaminationsmittel nicht in die Umwelt einzuleiten.

7.2.5 Ablaufs der Dekontamination

Eine Kombination der Dekontamination nach der FwDV 500 und des NAVSEA wurde gewählt, da die FwDV 500 die Aufgaben des Dekontaminationspersonals weitgehend beschreibt, jedoch nicht explizit auf die Dekontamination von Tauchern eingeht. Das NAVSEA schildert diese, wie in Kapitel 5.2.5 zu erkennen, jedoch sehr ausführlich.

Für die Dekontamination wurde eine Staffel als ausreichend erachtet. Dies liegt darin begründet, dass die Besatzung an Schiff einen begrenzenden Faktor darstellt. Des Weiteren ist es möglich, im Gegensatz zu einem ABC-Einsatz der Feuerwehr, den Dekontaminationsplatz bereits vorzubereiten. Zudem verfügt das Schiff eventuell bereits über einen Wasseranschluss an Deck, wodurch auch die Aufgaben des Maschinisten weitergehend vereinfacht werden. Eine Überprüfung dieser Annahme ist jedoch notwendig.

Die nach dem NAVSEA beschriebene Bleiche eignet sich nach Lillie et al. auch für eine Dekontamination von S-Lost [113]. Nach Pedersen et al. ist jedoch zu beachten, dass Chlorbleiche zu einer Veränderung der Materialien des Taucheranzugs führen kann [38 S.226]. Zudem ist zu betrachten, dass neben S-Lost auch weitere chemische Kampfstoffe im Wasser gelöst sein könnten. Aus diesem Grund kann es notwendig sein ein anderes Dekontaminationsmittel zu wählen.

7.2.6 Qualifikation und Dokumentation

Da das NAVSEA keine Angaben zu einer benötigten Qualifikation des Dekontaminationspersonals vorgibt, wurde die geforderten Qualifikationen nach der FwDV 500 als Mindestanforderungen gewählt. Es ist jedoch zu überprüfen, ob eine Teilnahme an den Lehrgängen für Nicht-Feuerwehrangehörige möglich ist.

Für die Dokumentation wurden die Anforderungen der NAVSEA ausgewählt, da diese die Anforderungen der FwDV 500 beinhalten sowie diese im Umfang überschreiten.

8 Fazit und Ausblick

8.1 Fazit

Dieser Arbeit lagen zwei Forschungsfragen zugrunde. Durch die Versuche in Anlehnung an die DIN EN 16532-1 wurde die Forschungsfrage nach dem Schutz gegen die Permeation von im Meerwasser gelöstem S-Lost der Materialien von Trockentauchanzügen am Beispiel von EPDM-Naturgummi, Neopren sowie Trilaminat versucht zu beantworten.

Es wurde festgestellt, dass sich die Total X-Ray Reflektion Fluoreszenz Spektrometrie (TXRF) nicht als Nachweismethodik für CEPS in geringen Konzentrationen eignet. Eine Dosis-Wirkungs-Kurve von CEPS auf den Organismus *Aliivibrio fischeri* konnte durch den Leuchtbakterientest in Anlehnung an die DIN EN 11348-2 erstellt werden. Der IC50 von CEPS auf den *Aliivibrio fischeri* wurde mit einer Konzentration von $27,16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (mit einer Range von $19,42 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ bis $36,26 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) bestimmt. Somit wurde der Leuchtbakterientest als Nachweismethodik verwendet. Es konnte eine Zunahme der Hemmung über die Zeit der Versuchsdurchführung von 60 min mit der CEPS-Ethanol-Lösung, von $14,03 \% \pm 0,92 \%$ für die Probe des EPDM festgestellt werden, dies entspricht einer Veränderung der Konzentration von ca. $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Eine Zunahme von $6,43 \% \pm 2,87 \%$ wurde bei der Trilaminat-Probe erfasst. Die Zunahme der Konzentration beträgt somit ca. $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Die Neopren-Probe weist mit $22,40 \% \pm 0,82 \%$ und ca. $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ die größte Zunahme in den CEPS-Versuchen auf. Die Hemmungen, welche im Rahmen der Ethanol-Kontrollversuche bei den Materialien EPDM und Neopren bestimmt wurden, unterscheiden sich jedoch nur gering von denen der Simulanzlösung. Bei dem Permeationsversuch mit Trilaminat nahm die Hemmung der Ethanol-Kontrolle um $17,80 \% \pm 4,17 \%$ stärker zu als die der Simulanzlösung. Daher ist es nicht möglich auszusagen, ob es sich bei der hemmenden Substanz wirklich um CEPS handelt. Da die maximale Einzelhemmung in der Permeationsversuchsdurchführung bei der CEPS-Lösung mit $28,47 \% \pm 1,14 \%$ festgestellt wurde, beträgt die maximale CEPS-Konzentration ca. $9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Die höchste Hemmung wurde jedoch bei der letzten Probe des Kontrollversuches mit Ethanol-ASW der Trilaminatprobe nachgewiesen. Diese beträgt $30,70 \% \pm 0,40 \%$ und somit ca. $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Eine Zunahme der Materialmasse wurde bestimmt. Diese gliedert sich in absteigender Reihenfolge wie folgt: Neopren > Trilaminat > EPDM-Naturgummi. Sie lässt sich anhand der Aufnahme der Testflüssigkeiten in die Gewebe des Neoprens und des Trilaminats erklären, welche durch einen optischen Vergleich beobachtet wurden. Zudem wurde bei dem Material des Viking Pros eine Glättung wahrgenommen.

Auf Basis der Ergebnisse der Hemmungen im Rahmen des Permeationsversuches könnte der Schutz der untersuchten Materialien gegen die Permeation von im Meerwasser gelösten S-Lost als gering bewertet werden, wenn davon ausgegangen wird, dass die hemmende Substanz CEPS darstellt. Dies lässt sich auf Basis der Ergebnisse jedoch nicht abschließend nachweisen und muss, da die Kontrollen eine ähnliche Hemmung aufweisen, als unwahrscheinlich angenommen werden.

Die zweite Forschungsfrage bezieht sich auf die Fragestellung, wie ein bestehendes landgebundenes Dekontaminationskonzept angepasst werden muss, um eine Dekontamination von Tauchern im maritimen Bereich zu gewährleisten. Dazu wurden Anforderungen an die Offshore-Dekontamination

bestimmt. Diese wurden mit der Dekontamination nach der FwDV 500 und der „*Guidance for Diving in Contaminated Waters*“ des Naval Sea Systems Commands verglichen.

Die Erstellung des Dekontaminationskonzeptentwurfes zeigte, dass es nicht möglich ist ein landgebundenes Dekontaminationskonzept ohne Anpassungen für die Dekontamination auf See zu verwenden. Auf Basis der Anforderungen wurden notwendige Anpassungen getätigt und die verglichenen Konzepte miteinander kombiniert.

Insgesamt kann der Konzeptentwurf für die Offshore-Dekontamination nur als grober Entwurf bezeichnet werden, welcher als Diskussionsgrundlage für weitergehende Arbeiten dienen kann.

8.2 Ausblick

Da kein Nachweis über die Beständigkeit der untersuchten Materialien gegenüber S-Lost unter der Verwendung von CEPS erfolgen konnte, bleibt die Frage bestehen, ob eine Permeation von CEPS als S-Lost Simulanz durch die Materialien der Tauchanzüge stattfindet. Zudem ergibt sich in Kombination mit dem Dekontaminationskonzeptentwurf die Frage, inwiefern es zu einer Reduzierung der Beständigkeit durch die Verwendung von verschiedenen Dekontaminationsmitteln sowie durch eine Abnutzung kommt. Eine Überprüfung der Beständigkeit gegen chemische Kampfstoffe von weiteren Bestandteilen eines Trockentauchanzuges ist notwendig. Dies beinhaltet neben den Reißverschlüssen auch Ventile und die Verbindungen zwischen den Tauchhandschuhen, den Trockentauchanzug sowie zum Tauchhelm.

Es ergibt sich aus dem Konzeptentwurf die Frage der Durchführbarkeit dieser, welche nicht abschließend überprüft ist. Auch wenn die verwendeten Konzepte dem aktuellen Stand der Technik entsprechen, ist eine Überprüfung des Konzeptentwurfs zwingend notwendig, um mögliche Schnittstellen Probleme der Dekontamination zu finden. Zudem ist es nötig den Wasserverbrauch der Dekontamination zu überprüfen, da dieser einen weiteren begrenzenden Faktor darstellt, über welchen jedoch keine Informationen zum Zeitpunkt der Erstellung der Arbeit vorlagen.

Um die Gefährdung des Tauchers weitergehend zu minimieren, ist es notwendig neben der Beständigkeit gegen in Wasser gelösten Kampfstoffen, eine Beständigkeit gegen die gasförmigen Kampfstoffe zu überprüfen.

Für die Beantwortung dieser Fragen sind weitere detaillierte Untersuchungen notwendig. In diesen könnten beispielsweise verschiedenen Nachweismethoden, welche bereits für die Bestimmung der Permeation bei Chemikalienschutzanzügen verwendet werden, zum Einsatz kommen.

Es zeigt sich, dass verschiedene Sicherheitsaspekte, wie die Dekontamination von Tauchern auf See und die Beständigkeit der Taucheranzüge noch nicht abschließend erforscht sind. Weitere Forschungsarbeiten könnten hilfreich sein, um eine Bergung von chemischen Munitionsaltlasten aus der Nord- und Ostsee zu ermöglichen. Durch die voranschreitende Korrosion der subaquatischen Munitionsaltlasten wird diese in den nächsten Jahrzehnten weitreichende Probleme hervorrufen.

9 Literaturverzeichnis

1. Dosisbegriffe - Ökotoxizität | BG BAU - Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft; 2020. Verfügbar unter: <https://www.bgbau.de/themen/sicherheit-und-gesundheit/gefährstoffe/sicherheitsdatenblatt/dosisbegriffe-oekotoxizitaet/> [Zugriff 30.08.2020].
2. Hoenig SL. Compendium of chemical warfare agents. New York NY: Springer; 2007.
3. DIN EN 16523-1:2018-12, Bestimmung des Widerstands von Materialien gegen die Permeation von Chemikalien_ Teil_1: Permeation durch potentiell gefährliche flüssige Chemikalien unter Dauerkontakt; Deutsche Fassung EN_16523-1:2015+A1:2018. Berlin: Beuth Verlag GmbH.
4. Lexikon der Chemie: chemische Kampfstoffe; 2014. Verfügbar unter: <https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/chemische-kampfstoffe/1703> [Zugriff 04.12.2022].
5. Umweltbundesamt. Munition im Meer; 2022. Verfügbar unter: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/wasser/meere/nutzung-belastungen/munition-im-meer#schadstoffbelastung-durch-konventionelle-munition> [Zugriff 04.12.2022].
6. Ausschuss für Feuerwehrangelegenheiten, Katastrophenschutz und zivile Verteidigung der Innenministerkonferenz. Einheiten im Lösch- und Hilfeleistungseinsatz: FwDV 3; 2008. Verfügbar unter: https://www.idf.nrw.de/service/downloads/pdf/fwdv3_stand_feb_2008.pdf [Zugriff 04.12.2022].
7. Hellström T, Ödalen M. Long-time behaviour of mustard gas dumped in the Bornholm Basin; 2013.
8. Sanderson H, Fauser P. Environmental assessments of sea dumped chemical warfare agents [Scientific Report from DCE – Danish Centre for Environment and Energy No. 174]; 2015. Verfügbar unter: <http://dce2.au.dk/pub/SR174.pdf> [Zugriff 08.08.2022].
9. Böttcher, Knobloch, Rühl, Sternheim, Wichert, Wöhler. Munitionsbelastung der deutschen Meeresgewässer - Bestandsaufnahme und Empfehlungen; 2011. Verfügbar unter: https://www.schleswig-holstein.de/uxo/DE/Berichte/PDF/Berichte/aa_blmp_langbericht.html?nn=2ab9a364-8dc1-47cb-9e8e-a38d35ca0fef [Zugriff 24.11.2022].
10. Umweltbundesamt, Hrsg. Bestandsaufnahme von Rüstungsaltslastverdachtsstandorten in der Bundesrepublik Deutschland: Band 3: Kampfmittellexikon. 2. Aufl. Nr. 3: Umweltbundesamt; 1996.
11. Glasby GP. Disposal of chemical weapons in the Baltic Sea. *Science of The Total Environment*. 1997; (206):267–273. doi: 10.1016/S0048-9697(97)80015-0.
12. Brewer GP, Nakayama N. What lies beneath: A Plea for Complete Information. *Environmental Science & Technology*. 2008; 42(5):1394–1399. doi: 10.1021/es087088h.
13. Sanderson H, Fauser P, Thomsen M, Sørensen PB. Screening level fish community risk assessment of chemical warfare agents in the Baltic Sea. *Journal of Hazardous Materials*. 2008; 154(1-3):846–857. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.117.

14. Koch M. Subaquatische Kampfmittelaltlasten in der Ostsee : Neubewertung des Status Quo, Risikopotenziale und resultierende Handlungsszenarien [Doctoralthesis]. Lüneburg; Leuphana Universität Lüneburg, Universitätsbibliothek der Leuphana Universität Lüneburg; 2010.
15. Egloffstein T, Burkhardt G, Schumacher K, Hrsg. Altlasten 2021: Aus Altlasten und Schadensfällen lernen - von der Altlastensanierung zum vorsorgenden Boden- und Grundwasserschutz : Beiträge zum Seminar : 18. und 19. Mai 2021, Online-Seminar. Karlsruhe: ICP Eigenverlag Bauen und Umwelt; 2021.
16. Quemerais B. Diving in Contaminated Water: Health Risk Matrix. DEFENCE RESEARCH AND DEVELOPMENT TORONTO (CANADA). 2006. Verfügbar unter: <https://apps.dtic.mil/sti/citations/ADA472962>.
17. Söderström M. CHEMSEA CHEMICAL MUNITIONS SEARCH & ASSESSMENT: WP3. Summary of chemical analysis of sediment samples. 1. Aufl. Helsinki; 2014.
18. Lawrenz K. Innovativer Arbeitsschutz von Tauchern bei UXO-Einsätzen; 2021. Verfügbar unter: <https://www.macartney.de/firmenprofil/nachrichten/innovativer-arbeitsschutz-von-tauchern-bei-uxo-einsaetzen/57e248b85dfed8d821c88d14b2c2b770/> [Zugriff 01.12.2022].
19. Francken F, Hafez AM. A Case Study in Modeling Dispersion of Yperite and CLARK I and II from Munitions at Paardenmarkt, Belgium. *mar technol soc j.* 2009; 43(4):52–61. doi: 10.4031/MTSJ.43.4.3.
20. Bełdowski J, Klusek Z, Szubska M, Turja R, Bulczak AI, Rak D, Brenner M, Lang T, Kotwicki L, Grzelak K, Jakacki J, Fricke N, Östin A, Olsson U, Fabisiak J, Garnaga G, Nyholm JR, Majewski P, Broeg K, Söderström M, Vanninen P, Popiel S, Nawąła J, Lehtonen K, Berglind R, Schmidt B. Chemical Munitions Search & Assessment—An evaluation of the dumped munitions problem in the Baltic Sea. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography.* 2016; 128:85–95. doi: 10.1016/j.dsr2.2015.01.017.
21. Chemical ammunition catalog of the POLISH NAVAL ACADEMY: Sp. Bu. 37 Gelbring; 2022. Verfügbar unter: <http://dss.amw.gdynia.pl/catalog/weapon?id=128> [Zugriff 25.11.2022].
22. Vanninen P, Östin A, Bełdowski J, Pedersen EA, Söderström M, Szubska M, Grabowski M, Siedlewicz G, Czub M, Popiel S, Nawąła J, Dziedzic D, Jakacki J, Pączek B. Exposure status of sea-dumped chemical warfare agents in the Baltic Sea. *Mar Environ Res.* 2020; 161:105112. doi: 10.1016/j.marenvres.2020.105112.
23. Knobloch T, Bełdowski J, Böttcher C, Söderström M, Rühl N-P. Chemical Munitions Dumped in the Baltic Sea: Report of the ad hoc Expert Group to Update and Review the Existing Information on Dumped Chemical Munitions in the Baltic Sea (HELCOM MUNI); HELCOM 2013. *Balt. Sea Environ. Proc.* No.XXX.
24. Balali-Mood M, Abdollahi M, Hrsg. *Basic and Clinical Toxicology of Mustard Compounds.* 1st ed. 2015. SpringerLink Bücher. Cham: Springer International Publishing; 2015.
25. Sanderson H, Fauser P, Thomsen M, Vanninen P, Soderstrom M, Savin Y, Khalikov I, Hirvonen A, Niiranen S, Missiaen T, Gress A, Borodin P, Medvedeva N, Polyak Y, Paka V, Zhurbas V, Feller P.

- Environmental hazards of sea-dumped chemical weapons. *Environmental Science & Technology*. 2010; 44(12):4389–4394. doi: 10.1021/es903472a.
26. Tørnes JA, Albert Voie Øyvind, Ljønes M, Opstad AM, Bjerkeseth LH, Hussain F. Investigation and risk assessment of ships loaded with chemical ammunition scuttled in Skagerrak. FFI-REPORT. 2002 [Zugriff 24.08.2022]. Verfügbar unter: <https://publications.ffi.no/nb/item/asset/dspace:2899/02-04951.pdf>.
 27. Missiaen T, Söderström M, Popescu I, Vanninen P. Evaluation of a chemical munition dumpsite in the Baltic Sea based on geophysical and chemical investigations. *Sci Total Environ*. 2010; 408(17):3536–3553. doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.04.056.
 28. Bełdowski J, Brenner M, Lehtonen KK. Contaminated by war: A brief history of sea-dumping of munitions. *Mar Environ Res*. 2020; 162:105189. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014111362030862X>.
 29. BSPC. Report on Sea-Dumped Munitions for the 30th BSPC DE • BSPC; 2021. Verfügbar unter: https://www.bspc.net/bspc_reportonsea-dumpedmunitionsforthe30thbspc_de/ [Zugriff 02.02.2022].
 30. Mohammed Abdullah Christensen I, Swayne Storgaard M, Fauser P, Foss Hansen S, Baatrup E, Sanderson H. Acute toxicity of sea-dumped chemical munitions: luminating the environmental toxicity of legacy compounds. *Global Security: Health, Science and Policy*. 2016; 1(1):39–50. doi: 10.1080/23779497.2016.1219962.
 31. Plunkett G. Chemical Warfare Agent Sea Dumping Off Australia. DEFENCE SCIENCE AND TECHNOLOGY ORGANISATION MELBOURNE (AUSTRALIA). 2002. Verfügbar unter: <https://apps.dtic.mil/sti/citations/ADA402258>.
 32. Briggs C, Shjegstad SM, Silva JA, Edwards MH. Distribution of chemical warfare agent, energetics, and metals in sediments at a deep-water discarded military munitions site. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*. 2016; 128:63–69. doi: 10.1016/j.dsr2.2015.02.014.
 33. Frey T, Fischer J-U, Holländer R. Qualitätsleitfaden Offshore-Kampfmittelbeseitigung. Berlin: Logos Verlag GmbH; 2019. Studien zu Infrastruktur und Ressourcenmanagement.
 34. BAUA. Schutzmaßnahmen bei Tätigkeiten in Kontaminierten Beriechen: TRGS 524: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA); 2010 Feb. 2010.
 35. Bartram PW, Lindsay RS, Palya FM, Rivin D, Rodriguez A, Shuely WJ. Estimating the permeation resistance of nonporous barrier polymers to sulfur mustard (HD) and sarin (GB) chemical warfare agents using liquid simulants. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health; 2008. DHHS publicationno. (NIOSH) 2008-141.
 36. Naval Sea Systems Command. Guidance for Diving in Contaminated Waters: SS521-AJ-PRO-010. In der Fassung vom: 2. 2019 Okt 4; 2019.
 37. Taucheinsätze in kontaminiertem Wasser: Handlungsanleitung : DGUV Information 201-034. Berlin: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV); 2020.

38. Pedersen ER, Harris S, Sheldrake, Sean : Bailey, Stephanie, Duncan PB. Viking Drysuit Decontamination Study:221–229 [Zugriff 21.04.2022]. Verfügbar unter: <https://www.dcbd.nl/sites/default/files/documents/Lang%202013%20Proc%20Diving%20Symp.pdf#page=223>.
39. Schiller L. Munitionsaltlasten in Nord- und Ostsee. Hydrographische Nachrichten. 2008; 2008(82):26–27. Verfügbar unter: <https://www.dhyg.de/images/hnausgaben/HN082.pdf>.
40. Bey TA, Walter FG. Senfgas, Stickstofflost, Lewisit und Phosgenoxim. Notfall & Rettungsmedizin. 2003; 6(5):327–336. Verfügbar unter: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10049-003-0580-3>.
41. Ellison DH. Handbook of chemical and biological warfare agents. 2nd ed. Boca Raton, Fla., London: CRC; Taylor & Francis [distributor]; 2007.
42. BAUA. Dampfdruck; 2022. Verfügbar unter: <https://www.bgbau.de/themen/sicherheit-und-gesundheit/gefahrstoffe/sicherheitsdatenblatt/dampfdruck> [Zugriff 21.09.2022].
43. PubChem. PubChem Compound Summary for CID 10461: Mustard gas; 2022. Verfügbar unter: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/10461> [Zugriff 21.09.2022].
44. Schmiermund T. Chemische Kampfstoffe. In: Schmiermund, Hrsg. Das Chemiewissen für die Feuerwehr. S. 619–645. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2019.
45. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 10461: Mustard gas [2D structure image of CID 10461]. Verfügbar unter: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/10461#section=2D-Structure> [Zugriff 22.09.2022].
46. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 10461: Mustard gas [3D structure image of CID 10461]. Verfügbar unter: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/10461#section=3D-Conformer> [Zugriff 22.09.2022].
47. Ashmore MH, Nathanail CP. A critical evaluation of the implications for risk based land management of the environmental chemistry of Sulphur Mustard. Environment International. 2008; 34(8):1192–1203. Verfügbar unter: https://www.researchgate.net/publication/222540874_A_critical_evaluation_of_the_implications_for_risk_based_land_management_of_the_environmental_chemistry_of_Sulphur_Mustard.
48. Bełdowski J, Been R, Turmus EK, Hrsg. Towards the Monitoring of Dumped Munitions Threat (MODUM): A Study of Chemical Munitions Dumpsites in the Baltic Sea. Springer eBook Collection Earth and Environmental Science. Dordrecht: Springer; 2018.
49. Richardt A, Blum M-M. Decontamination of warfare agents: Enzymatic methods for the removal of B/C weapons. 1. Aufl. Weinheim: WILEY-VCH; 2008.
50. Reddy G, Major MA, Leach GJ. Toxicity assessment of thiodiglycol. Int J Toxicol. 2005; 24(6):435–442. doi: 10.1080/10915810500368878.
51. Bartelt-Hunt SL, Knappe DRU, Barlaz MA. A Review of Chemical Warfare Agent Simulants for the Study of Environmental Behavior. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2008; 38(2):112–136. doi: 10.1080/10643380701643650.

52. Borak J, Sidell FR. Agents of chemical warfare: Sulfur mustard. *Annals of Emergency Medicine*. 1992; 21(3):303–308. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196064405808923>.
53. International Agency for Research on Cancer; Weltgesundheitsorganisation. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, volume 100 F, chemical agents and related occupations: This publication represents the views and expert opinions of an IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, which met in Lyon, 20 - 27 October 2009. Lyon: IARC; 2012.
54. Wormser U. Toxicology of mustard gas. *Trends in Pharmacological Sciences*. 1991; 12:164–167. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016561479190534Y>.
55. Ruhl CM, Park SJ, Danisa O, Morgan RF, Papirmsister B, Sidell FR, Edlich RF, Anthony LS, Himel HN. A serious skin sulfur mustard burn from an artillery shell. *The Journal of Emergency Medicine*. 1994; 12(2):159–166. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0736467994906939>.
56. Umweltbundesamt. AEGL - Störfallbeurteilungswerte: Definition und Methodik; 2022. Verfügbar unter: <https://www.umweltbundesamt.de/aegl-stoerfallbeurteilungswerte-definition-methodik> [Zugriff 24.09.2022].
57. Ausschuss für Feuerwehrangelegenheiten, Katastrophenschutz und zivile Verteidigung der Innenministerkonferenz. Einheiten im ABC - Einsatz: FwDV 500; 2022. Verfügbar unter: https://www.idf.nrw.de/service/downloads/pdf/fwdv500_01_2022.pdf [Zugriff 06.10.2022].
58. Calder A, Bland S. CBRN considerations in a major incident. *Surgery (Oxford)*. 2018; 36(8):417–423. doi: 10.1016/j.mpsur.2018.05.002.
59. DIN EN 14225-2:2018-03, Tauchanzüge - Teil 2: Trockentauchanzüge - Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN_14225-2:2017. Berlin: Beuth Verlag GmbH.
60. Ansell Ltd. VIKING™ PRO; 2022. Verfügbar unter: <https://www.ansell.com/us/en/products/viking-pro> [Zugriff 13.06.2022].
61. Chemietechnik R. Reichelt Chemietechnik; 2022. Verfügbar unter: <https://www.rct-online.de/de/RctGlossar/detail/id/38> [Zugriff 11.07.2022].
62. Barsky SM, Long D, Stinton B. Dry suit diving: A guide to diving dry. 4th ed. Ventura, Calif.: Hammerhead Press; 2006.
63. Gögelein C, Beelen HJH, van Duin M. Morphological explanation of high tear resistance of EPDM/NR rubber blends. *Soft Matter*. 2017; 13(23):4241–4251. doi: 10.1039/c7sm00264e.
64. Meuleman E, Willemsen J, Mulder M, Strathmann H. EPDM as a selective membrane material in pervaporation. *Journal of Membrane Science*. 2001; 188(2):235–249. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738801003829>.
65. Lang MA, Mitchell CT. Proceedings of Special Session on Coldwater Diving. 1987.

66. Chemietechnik R. Reichelt Chemietechnik; 2022. Verfügbar unter: <https://www.rct-online.de/de/RctGlossar/detail/id/4> [Zugriff 01.11.2022].
67. Pullan N, Liu M, Topham PD. Reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization of 2-chloro-1,3-butadiene. *Polym. Chem.* 2013; 4(7):2272. doi: 10.1039/c3py21151g.
68. Naebe M, Robins N, Wang X, Collins P. Assessment of performance properties of wetsuits. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part P: Journal of Sports Engineering and Technology.* 2013; 227(4):255–264. doi: 10.1177/1754337113481967.
69. OPCW. Schedule 1; 2022. Verfügbar unter: <https://www.opcw.org/chemical-weapons-convention/annexes/annex-chemicals/schedule-1> [Zugriff 01.11.2022].
70. Rivin D, Lindsay RS, Shuely WJ, Rodriguez A. Liquid permeation through nonporous barrier materials. *Journal of Membrane Science.* 2005; 246(1):39–47. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738804005162>.
71. PubChem. PubChem Compound Summary for CID 16551: 1,6-Dichlorohexane; 2022. Verfügbar unter: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/16551> [Zugriff 21.09.2022].
72. PubChem. PubChem Compound Summary for CID 21702: 2-Chloroethyl phenyl sulfide; 2022. Verfügbar unter: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/21702> [Zugriff 21.09.2022].
73. Sigma-Aldrich, Hrsg. Sicherheitsdatenblatt 1,6-Dichlorhexan; 2020 26.03.2020. Verfügbar unter: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/aldrich/d63809> [Zugriff 13.09.2022].
74. Sigma-Aldrich, Hrsg. Sicherheitsdatenblatt 2-Chlorethyl-phenylsulfid; 2021 09.09.2021 [Zugriff 13.09.2022].
75. Otrisal P, Florus S, Barsan G, Mosteanu D. Employment of Simulants for Testing Constructive Materials Designed for Body Surface Isolative Protection in Relation to Chemical Warfare Agents. *Rev. Chim.* 2018; 69(2):300–304. doi: 10.37358/rc.18.2.6094.
76. PubChem. PubChem Compound Summary for CID 16551: 1,6-Dichlorohexane 3D-Conformer; 2022. Verfügbar unter: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/16551#section=3D-Conformer> [Zugriff 21.09.2022].
77. PubChem. PubChem Compound Summary for CID 21702: 2-Chloroethyl phenyl sulfide 3D Struktur; 2022. Verfügbar unter: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/21702#section=3D-Conformer> [Zugriff 21.09.2022].
78. PubChem. PubChem Compound Summary for CID 11217400: 2-Chloroethyl phenyl sulfide 3D Struktur; 2022. Verfügbar unter: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11217400#section=3D-Conformer> [Zugriff 21.09.2022].
79. PubChem. PubChem Compound Summary for CID 21702: 2-Chloroethyl phenyl sulfide 2D Struktur; 2022. Verfügbar unter: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/21702#section=2D-Structure> [Zugriff 21.09.2022].

80. PubChem. PubChem Compound Summary for CID 16551: 1,6-Dichlorohexane 2D-Struktur; 2022. Verfügbar unter: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/16551#section=2D-Structure> [Zugriff 21.09.2022].
81. Sadeghi M, Yekta S, Ghaedi H. Decontamination of chemical warfare sulfur mustard agent simulant by ZnO nanoparticles. 2008-9295. 2016; 6(3):161–171. Verfügbar unter: https://www.researchgate.net/publication/304821374_Decontamination_of_chemical_warfare_sulfur_mustard_agent_simulant_by_ZnO_nanoparticles.
82. LABC Labortechnik. Permeation Migration Sensorik: Katalog Nr.: 101_V04 [Zugriff 03.06.2022]. Verfügbar unter: https://www.labc.de/images/content/files/2022/Katalog_Nr101_V05_de_web.pdf.
83. Westphal RL. Durchführung der Reinigung und der Probeaufbereitung für den Picofox S2 [E-Mail vgl. Anlage A-1]. Hamburg; 2022 23.09.2022.
84. Riaño S, Regadío M, Binnemans K, Vander Hoogerstraete T. Practical guidelines for best practice on Total Reflection X-ray Fluorescence spectroscopy: Analysis of aqueous solutions. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2016; 124:109–115. doi: 10.1016/j.sab.2016.09.001.
85. Towett EK, Shepherd KD, Cadisch G. Quantification of total element concentrations in soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF). *Sci Total Environ*. 2013; 463-464:374–388. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.068.
86. Potts PJ, Webb PC. X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Geochemical Exploration*. 1992; 44(1-3):251–296. doi: 10.1016/0375-6742(92)90052-A.
87. DHARA S, MISRA NL. Application of total reflection X-ray fluorescence spectrometry for trace elemental analysis of rainwater. *Pramana - J Phys*. 2011; 76(2):361–366. Verfügbar unter: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12043-011-0035-1>.
88. DIN EN ISO 11348-2:2009-05, Wasserbeschaffenheit_ - Bestimmung der Hemmwirkung von Wasserproben auf die Lichtemission von *Vibrio fischeri* (Leuchtbakterientest)_ - Teil_2: Verfahren mit flüssig getrockneten Bakterien (ISO_11348-2:2007); Deutsche Fassung EN_ISO_11348-2:2008. Berlin: Beuth Verlag GmbH.
89. Parvez S, Venkataraman C, Mukherji S. A review on advantages of implementing luminescence inhibition test (*Vibrio fischeri*) for acute toxicity prediction of chemicals. *Environment International*. 2006; 32(2):265–268. doi: 10.1016/j.envint.2005.08.022.
90. James S, Nilsson P, James G, Kjelleberg S, Fagerström T. Luminescence control in the marine bacterium *Vibrio fischeri*: An analysis of the dynamics of lux regulation. *Journal of Molecular Biology*. 2000; 296(4):1127–1137. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022283699934848>.
91. Karatani H, Hastings J. Two active forms of the accessory yellow fluorescence protein of the luminous bacterium *Vibrio fischeri* strain Y1. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 1993; 18(2-3):227–232. doi: 10.1016/1011-1344(93)80068-K.

92. Gartiser S, Heisterkamp I, Schoknecht U, Burkhardt M, Ratte M. Empfehlungen für eine Testbatterie zur ökotoxikologischen Bewertung der Umweltverträglichkeit von Bauprodukten. 74. Aufl.: Umweltbundesamt; 2016.
93. Deutschland H. LUMISTOX Leuchtbakterien-Test | Hach Deutschland – Übersicht | Hach; 2022. Verfügbar unter: <https://de.hach.com/lumistox-leuchtbakterien-test/product?id=26370284985> [Zugriff 30.10.2022].
94. Baltic Diver Germany. MS-Baltic Taucher II; 2022. Verfügbar unter: <https://baltic-taucher.com/equipment/ms-baltic-taucher-2/> [Zugriff 18.11.2022].
95. Bundesamt für Bevölkerungsschutz und Katastrophenhilfe. Rahmenkonzeption für den CBRN-Schutz (ABC-Schutz): im Bevölkerungsschutz. Bonn; 2016.
96. BBK. Schutzausstattung - Flüssigkeitsdichte Schutzkleidung; 2022. Verfügbar unter: https://www.bbk.bund.de/DE/Themen/CBRN-Schutz/CBRN-Faehigkeiten/Schutzausstattung/_documents/fluessigkeitsdichte-schutzkleidung.html?nn=23316 [Zugriff 17.11.2022].
97. TESIMAX. ESK Serie - TESIMAX; 2022. Verfügbar unter: <https://tesimax.de/de/produktserie/esk-serie/> [Zugriff 17.11.2022].
98. BBK. Schutzausstattung - Overgarment; 2022. Verfügbar unter: https://www.bbk.bund.de/DE/Themen/CBRN-Schutz/CBRN-Faehigkeiten/Schutzausstattung/_documents/overgarment.html?nn=23316 [Zugriff 17.11.2022].
99. BBK. Schutzausstattung - Atemschutzmaske; 2022. Verfügbar unter: https://www.bbk.bund.de/DE/Themen/CBRN-Schutz/CBRN-Faehigkeiten/Schutzausstattung/_documents/atemschutzmaske.html?nn=23316 [Zugriff 17.11.2022].
100. BBK. Schutzausstattung - Filtereinsatz; 2022. Verfügbar unter: https://www.bbk.bund.de/DE/Themen/CBRN-Schutz/CBRN-Faehigkeiten/Schutzausstattung/_documents/filtereinsatz.html?nn=23316 [Zugriff 17.11.2022].
101. BBK. Schutzausstattung - Schutzhandschuhe; 2022. Verfügbar unter: https://www.bbk.bund.de/DE/Themen/CBRN-Schutz/CBRN-Faehigkeiten/Schutzausstattung/_documents/schutzhandschuhe.html?nn=23316 [Zugriff 17.11.2022].
102. BBK. Schutzausstattung - Unterziehhandschuhe; 2022. Verfügbar unter: https://www.bbk.bund.de/DE/Themen/CBRN-Schutz/CBRN-Faehigkeiten/Schutzausstattung/_documents/unterziehhandschuhe.html?nn=23316 [Zugriff 17.11.2022].
103. BBK. Schutzausstattung - Schutzschuhe; 2022. Verfügbar unter: https://www.bbk.bund.de/DE/Themen/CBRN-Schutz/CBRN-Faehigkeiten/Schutzausstattung/_documents/schutzschuhe.html?nn=23316 [Zugriff 17.11.2022].
104. Oestreicher S. Neue Fassung der FwDV 500 „Einheiten im ABC-Einsatz“ zur Einführung empfohlen. Deutscher Feuerwehrverband e. V. (DFV) 07.04.2022 [Zugriff 13.11.2022]. Verfügbar unter: <https://www.feuerwehrverband.de/neue-fassung-der-fw-dv-500-einheiten-im-abc-einsatz-zur-einfuehrung-empfohlen/>.

105. Naval Sea Systems Command > Home > SUPSALV > 00C3 Diving; 2022. Verfügbar unter: <https://www.navsea.navy.mil/Home/SUPSALV/00C3-Diving/> [Zugriff 10.10.2022].
106. Ministerium für Inneres und Kommunales NRW. ABC-Schutz-Konzept NRW – Teil 2 »Personal-Dekontaminationsplatz NRW«: P-Dekon NRW. Dezember 2011:1–23.
107. Ergänzende Hinweise zur Richtlinie 10/04: MB 10-14 Planungshilfe Dekontamination; 2006. Verfügbar unter: https://www.vfdb.de/media/doc/merkblaetter/MB_10_14_Dekon_Ref10_2018_02.pdf [Zugriff 29.11.2022].
108. Benedix R. *Bauchemie: Einführung in die Chemie für Bauingenieure und Architekten*. 6., vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage. Wiesbaden: Springer Vieweg; 2015.
109. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. GESTIS-Stoffdatenbank: Ethanol; 2022. Verfügbar unter: <https://gestis.dguv.de/data?name=010420> [Zugriff 12.11.2022].
110. Ahlf W, Heise S. Sediment Toxicity Assessment: Rationale for effect classes (5 pp). *J Soils Sediments*. 2005; 5(1):16–20. Verfügbar unter: <https://link.springer.com/article/10.1065/jss2005.01.127>.
111. Dubey V, Maiti S, Gupta A, Rao N. Sulphur mustard induced changes in surface relief features, mechanical and barrier properties of elastomer membranes. *Polymer Degradation and Stability*. 1999; 64(1):1–8. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139109800127X>.
112. S. Florus, P. Otřisal. Selected methods of study of chemical resistance of insulation protective films for chemical warfare agents; 2014. Nr. 108.
113. Lillie SH, Hanlon EJ, Kelly JM, Rayburn BB. Potential military chemical/biological agents and compounds. *Army Knowledge Online* (www. us. army. mil). 2005.

10 Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne fremde Hilfe selbständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht.



Florian Stukenkemper, Hamburg den 08.12.2022

11 Anlagen

A-1. Persönliche Korrespondenz mit Herr Westphal

Betreff	AW: Durchführung der Reinigung und der Probeaufbereitung für den Picofox S2
Von	Westphal, Robin Lion
An	Stukenkemper, Florian
Gesendet	23 September 2022 12:05

Sehr geehrter Herr Stukenkemper,

anbei die Antworten zu den gestellten fragen. Siehe unten.

Beste Grüße

Robin Westphal

HOCHSCHULE FÜR ANGEWANDTE
WISSENSCHAFTEN HAMBURG



Datenschutzhinweis:

Informationen, wie wir personenbezogene Daten verarbeiten und welche Rechte Sie haben, erhalten Sie unter: www.haw-hamburg.de/datenverarbeitung.

Von: Stukenkemper, Florian <Florian.Stukenkemper@haw-hamburg.de>

Gesendet: Mittwoch, 23. September 2022 12:01

An: Westphal, Robin Lion <RobinLion.Westphal@haw-hamburg.de>

Betreff: Durchführung der Reinigung und der Probeaufbereitung für den Picofox S2

Gute Tag Herr Westphal,

im Rahmen meiner Bachelorarbeit würde ich gerne den Picofox S2 für den Nachweis von 2-Chlorethylphenylsulfid verwenden. Hierzu habe ich einige Fragen:

1. Wie erfolgt die Reinigung der Quarzdiscs?

Vorbereitung:

Zur Vorreinigung ist es notwendig folgende Lösungen folgt anzusetzen:

Säurebad: 50 mL Konz. Salpetersäure wird zu 400 mL mit Reinstwasser verdünnt. (Es wird Wasser vorgelegt)

Alkalisches Bad: 50 mL RBS-Reiniger wird zu 400 mL mit Reinstwasser verdünnt.

Neutralisationsbad: 400 mL Reinstwasser.

Jede Lösung wird in einem 1 L Becherglas unter dem Abzug bereitgestellt.

Abfolge der Reinigungsschritte:

Vorreinigung:

Bestücke die Waschkassette mit den Probenträgern. Entferne die Probenflecke mit einem in Aceton befeuchteten Q-Tipp. Mit Hilfe der Aceton-Spritzflasche werden die Discs in einem Becherglas komplett abgespritzt. Spüle die Discs mit Reinstwasser ab. Nun wird die beladene Waschkassette in einem 1L Becherglas soweit mit Reinstwasser befüllt, dass die Scheiben komplett bedeckt sind. Schütze die Discs vor Verunreinigungen – Verschließe das Becherglas mit einer Uhrglasscheibe. Anschließend erfolgt eine weitere Vorreinigung im Ultraschallbad (10 Minuten).

Alkalische Reinigung:

Die RBS-Lösung wird erhitzt (70-80°C). Der bestückte Probenständer wird in dem heißen Bad 10 Minuten lang gewaschen. Danach wird das Becherglas ins Ultraschallbad gestellt und für 10 Minuten behandelt.

Neutralisation:

Der Probenständer mit den Scheiben wird gründlich mit Reinstwasser gespült. Der Ständer wird in ein mit Reinstwasser befüllten Becherglas gestellt. Bewege/drehe den Probenständer im Wasser (ca. 20x). Erneuer das Reinstwasser und wiederhole den Vorgang.

Saure Reinigung:

Im Anschluss wird der Probenständer für 15 min. in der verd. Salpetersäure erhitzt (70-80°C).

Nach dem Abkühlen folgt eine erneute Neutralisation.

Nun wird der gefüllte Probenständer 10 min. in Reinstwasser erhitzt (70-80°C) und an der Luft gekühlt. Schlussendlich werden die Discs mit Aceton gespült und das Aceton wird abgedampft.

2. Wie erfolgt die Vorbereitung der Quarzdiscs für die Probeaufnahme?
Zunächst ist es notwendig die Quarzdiscs zu silanisieren um im Anschluss die Reinigung zu überprüfen.

Silanisierung:

Die gereinigten Discs werden auf der Heizplatte auf ca. 60 Grad erhitzt.

10 µl Dimethyldichlorsilan – Lösung wird punktuell in der Mitte der Disc innerhalb der markierten Fläche aufgetragen.

Wichtig bei diesem Schritt ist die Ausrichtung der Disc. Die Discs müssen waagrecht sein, um eine gleichmäßige Verteilung zu gewährleisten. Hierfür wird die Wasserwaage benutzt.

Überprüfung der Reinigung:

Bevor die Probenträger für die Analyse genutzt werden können, müssen diese Leer vermessen werden.

Alle net-counts die größer als 30 sind, werden notiert. Ab einer Überschreitung dieses Wertes von 4 Elementen wird die Reinigung wiederholt.

Ausnahme: Wenn ein Element extrem hohe Net-Counts hat (>400) oder wichtige Energiebereiche (keV) Verunreinigung sind, wird die Reinigung wiederholt.

Ausgeschlossene Elemente: Mo, Ar, Si, Bi, Zr

3. Wie erfolgt die Probeaufbereitung?
Es werden 483 µl Probe mit 12 µl konz. HNO₃ versetzt. Danach stockt man das Probengemisch mit 5 µl Gallium-Std (1g/L) als interner Standard auf. Benutze den Vortexer um die Homogenität zu gewährleisten. Im Anschluss werden 10ul Probe auf die gereinigte und silanierte Quarzdisk aufgetragen (Die Schrift auf der Scheibe muss lesbar sein). Nachdem die Proben auf den Discs eingetrocknet wurden (~70 Grad, z.B Heizplatte/Trockenschrank), wird die Kassette bestückt.

Gerne können Sie die Antworten direkt in dieser Mail verfassen.

Bleiben Sie gesund und
mit freundlichen Grüßen

Florian Stukenkemper

Studiengang Gefahrenabwehr

Hochschule für angewandte Wissenschaften Hamburg

Fakultät Life Sciences

E-Mail: florian.stukenkemper@haw-hamburg.de

A-2. Handschriftliche Aufzeichnungen während der Versuchsdurchführung

Time in min	→ 16.10				16.10				16.10.22									
	EPDM 1		EPDM 2 → ETOH		EPDM 3		TRI 1		TRI 2 → ETOH		TRI 3		NEO 1		NEO 2 → ETOH		NEO 3 → ETOH	
	Uhrzeit	Temp	Uhrzeit	Temp	Uhrzeit	Temp	Uhrzeit	Temp	Uhrzeit	Temp	Uhrzeit	Temp	Uhrzeit	Temp	Uhrzeit	Temp	Uhrzeit	Temp
0	21:33	22,7	16:35	22,9			15:49	22,0	14:23	22,5			17:42	23,1	12:42	22,9	12:35	
5	21:38	22,8	16:44	22,9			15:46	23,5	14:28	23,3			17:47	23,5	12:47	23,0	12:40	23,3°C
10	21:43	23,1	16:49	23,1			15:57	23,1	14:33	23,1			17:52	23,2	12:52	23,0	12:45	23,8°C
15	21:49	23,1	16:54	22,5			15:57	22,9	14:38	23,3			17:57	23,0	12:57	23,0	12:51	23,6°C
20	21:54	23,2	17:00	23,0			20:02	23,2	14:44	22,9			18:03	23,1	13:02	23,0	12:56	23,4°C
25	21:59	22,4	17:05	22,4			20:07	23,5	14:49	23,1			18:07	23,5	13:08	23,1	13:01	23,5°C
30	22:04	23,0	17:10	22,7			20:13	22,9	14:54	22,9			18:13	23,8	13:13	22,9	13:07	22,5°C
35	22:10	22,9	17:15	23,1			20:18	23,5	14:59	22,7			18:18	23,8	13:18	23,0	13:12	22,6°C
40	22:15	22,9	17:20	23,3			20:23	23,2	15:04	23,5*			18:23	22,7	13:23	23,0	13:17	22,6°C
45	22:20	22,8	17:25	23,1			20:29	23,0	15:09	23,4			18:28	22,5	13:28	23,3	13:22	22,9°C
50	22:25	22,9	17:30	22,6			20:33	23,1	15:15	23,5			18:33	23,2	13:33	23,0	13:27	23,3
55	22:30	22,9	17:35	23,3			20:38	22,8	15:20	23,4			18:39	23,3	13:39	22,8	13:32	23,3°C
60	22:35	22,3	17:40	23,3			20:43	23,1	15:25	23,1			18:43	23,5	13:43	23,2	13:37	23,5°C

* über vor aus!

9,5 ml Probe in Epi-Cap füllen und beschriften => EPDM 1-0; EPDM 1-5 ... EPDM 1-60

Bei der Probenahme: Rührfisch Ausstellen, Hahn aufdrehen, Probe ziehen, Hahn schließen, Rührfisch anstellen.

↳ Blasenbildung im wahren Teil (kleinste Abmessung) evtl. Temperatur → abgelesen: 18 (35 min)

Abbildung A.1: Handschriftliche Aufzeichnungen der Temperatur der Proben und der Uhrzeit der Probenahme sowie von Auffälligkeiten

A-3. Darstellung der Spektren und Auswertungen des PicoFox S2

a. Validierung



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/10/2022 21:29:28

User: Administrator
 Sample: 4847_0_2
 Disc: quarz
 Spectrum: 4847_0_2
 Method: Ethanol
 Count rate: 2445 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation
 Project: 220929_CEPS_Konzentrationsreihe_Ausgewertet.rtx
 Comment:

Serial number: 420881109
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 29/09/2022 20:35:11
 Live time: 1000 s
 Dead time: 0.7 %
 Current: 600 µA

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	0.292	0.045	15.4	0.091	435	2028	1.27
S	K12	0.135	0.022	16.2	0.044	405	1954	1.36
Cl	K12	0.315	0.016	5.1	0.029	1448	1973	1.12
K	K12	0.373	0.008	2.2	0.012	4081	1845	1.21
Ca	K12	0.138	0.005	3.5	0.008	2111	1713	1.70
Fe	K12	0.012	0.001	8.4	0.002	820	1950	1.40
Cu	K12	0.008	0.001	10.6	0.002	857	3666	1.12
Ga (IS)	K12	10.000	0.009	0.1	0.001	1509063	3392	62.60
Br	K12	0.006	0.000	4.3	0.000	1186	676	1.27

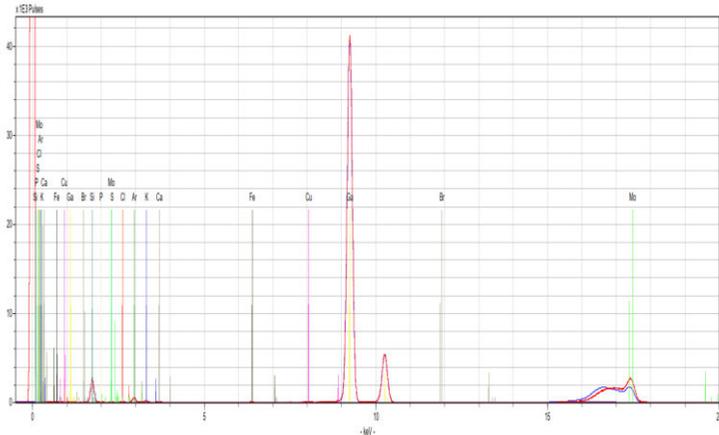


Abbildung A. 2: Analyse und Spektrum der Konzentrationsreihe aufgenommen mit dem Picofox S2 Probe: Reinstwasser 1



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/10/2022 21:18:06

User: Administrator
 Sample: 8774_Reinstwasser_2
 Disc: quarz
 Spectrum: 8774_Reinstwasser_2
 Method: Reinstwasser
 Count rate: 1226 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation
 Project: 220929_CEPS_Konzentrationsreihe_Ausgewertet.rtx
 Comment:

Serial number: 420881109
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 29/09/2022 19:43:22
 Live time: 1000 s
 Dead time: 0.3 %
 Current: 600 µA

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
Ca	K12	0.110	0.010	9.0	0.018	540	900	1.60
Fe	K12	0.035	0.002	6.6	0.004	787	941	0.90
Cu	K12	0.005	0.002	30.1	0.003	189	1523	1.00
Zn	K12	0.010	0.001	15.0	0.003	422	1774	1.15
Ga (IS)	K12	10.000	0.016	0.2	0.002	486131	1477	21.21
Br	K12	0.003	0.001	19.1	0.001	208	680	0.85

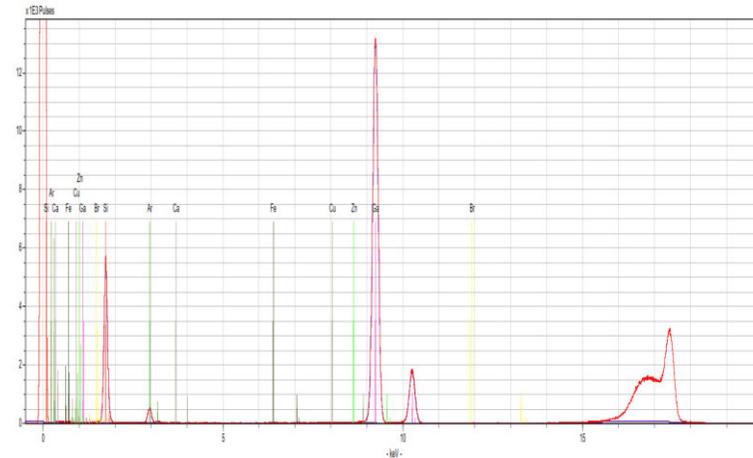


Abbildung A. 3: Analyse und Spektrum der Konzentrationsreihe aufgenommen mit dem Picofox S2 Probe: Reinstwasser 2



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/10/2022 21:19:42

User: Administrator
 Sample: 4842_Reinstwasser_3
 Disc: quarz
 Spectrum: 4842_Reinstwasser_3
 Method: Reinstwasser
 Count rate: 1375 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation
 Project: 220929_CEPS_Konzentrationsreihe_Ausgewertet.rtx
 Comment:

Serial number: 420881109
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 29/09/2022 20:00:37
 Live time: 1000 s
 Dead time: 0.4 %
 Current: 600 µA

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
Cl	K12	0.169	0.040	23.7	0.081	222	1274	2.82
K	K12	0.215	0.017	8.0	0.032	674	1128	0.95
Ca	K12	0.410	0.014	3.5	0.022	1789	1025	1.38
Fe	K12	0.062	0.003	4.7	0.005	1220	1016	0.97
Ni	K12	0.011	0.002	17.7	0.004	303	1290	1.45
Cu	K12	0.008	0.002	22.5	0.004	265	1645	1.29
Zn	K12	0.031	0.002	5.9	0.003	1160	1779	0.93
Ga (IS)	K12	10.000	0.017	0.2	0.003	431039	1551	11.58
Br	K12	0.023	0.001	4.0	0.001	1364	796	1.08

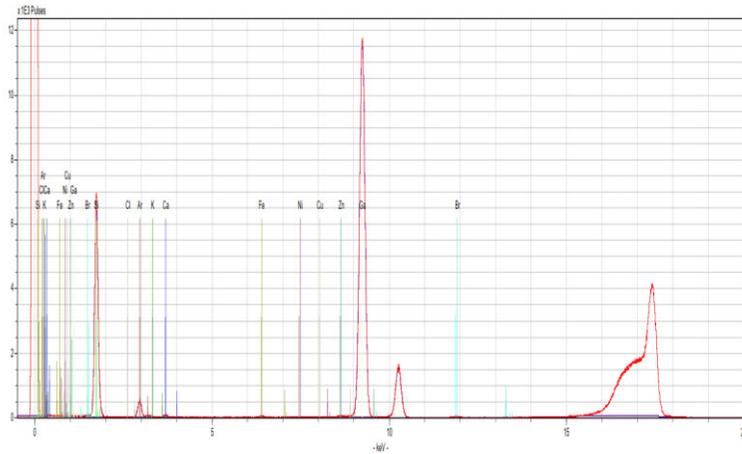


Abbildung A. 4: Analyse und Spektrum der Konzentrationsreihe aufgenommen mit dem Picofox S2 Probe: Reinstwasser 3



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/10/2022 21:54:41

User: Administrator
 Sample: 8771_10mul_1
 Disc: quarz
 Spectrum: 8771_10mul_1
 Method: CEPS
 Count rate: 2661 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation
 Project: 220929_CEPS_Konzentrationsreihe_Ausgewertet.rtx
 Comment:

Serial number: 420881109
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 30/09/2022 00:38:27
 Live time: 1000 s
 Dead time: 0.7 %
 Current: 600 µA

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	Not det.				118	3263	0.68
S	K12	0.104	0.032	30.5	0.066	238	2510	1.73
Cl	K12	0.383	0.022	5.8	0.042	1344	2360	1.04
K	K12	0.131	0.009	6.9	0.017	1091	2258	0.89
Ca	K12	0.120	0.007	5.5	0.012	1393	2202	0.98
Fe	K12	0.019	0.001	7.5	0.003	996	2307	0.86
Ni	K12	0.005	0.001	23.2	0.002	365	3385	1.63
Cu	K12	0.010	0.001	10.8	0.002	872	3971	0.72
Ga (IS)	K12	10.000	0.010	0.1	0.002	1150379	3564	30.25
Br	K12	0.006	0.000	6.3	0.001	920	1225	0.94

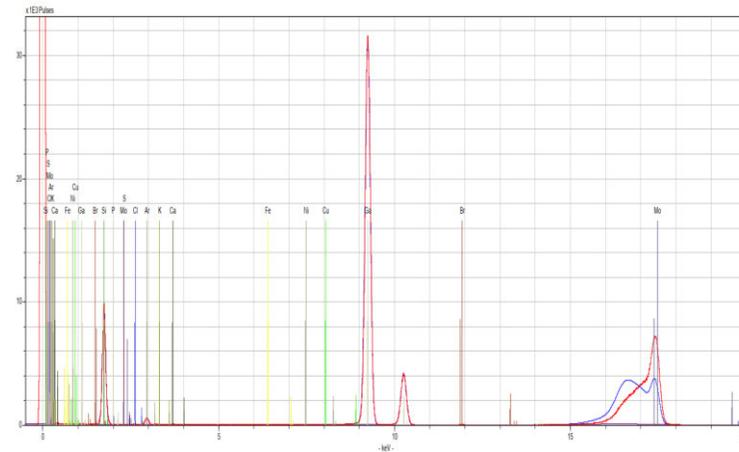


Abbildung A. 5: Analyse und Spektrum der Konzentrationsreihe aufgenommen mit dem Picofox S2; Konzentration CEPS in Ethanol: 10 µl·L⁻¹ Probe 1



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/10/2022 21:55:51

User: Administrator
 Sample: 1858_10mul_2
 Disc: quarz
 Spectrum: 1858_10mul_2
 Method: CEPS
 Count rate: 3392 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation
 Project: 220929_CEPS_Konzentrationsreihe_Ausgewertet.rtx
 Comment:

Serial number: 420881109
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 30/09/2022 00:55:47
 Live time: 1000 s
 Dead time: 0.9 %
 Current: 600 µA

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	0.139	0.047	33.8	0.098	273	4126	4.07
S	K12	0.116	0.021	18.5	0.044	456	3314	1.41
Cl	K12	0.323	0.015	4.7	0.028	1956	3271	1.67
K	K12	0.165	0.006	3.8	0.011	2377	2976	1.44
Ca	K12	0.137	0.005	3.3	0.008	2750	2758	0.88
Fe	K12	0.016	0.001	6.1	0.002	1432	3111	0.81
Ni	K12	0.005	0.001	13.8	0.002	712	4467	2.22
Cu	K12	0.010	0.001	7.3	0.001	1507	5362	1.14
Zn	K12	0.011	0.001	6.8	0.001	1826	6781	1.14
Ga (IS)	K12	10.000	0.008	0.1	0.001	1988806	5040	54.78
Br	K12	0.003	0.000	6.5	0.000	856	1114	0.84

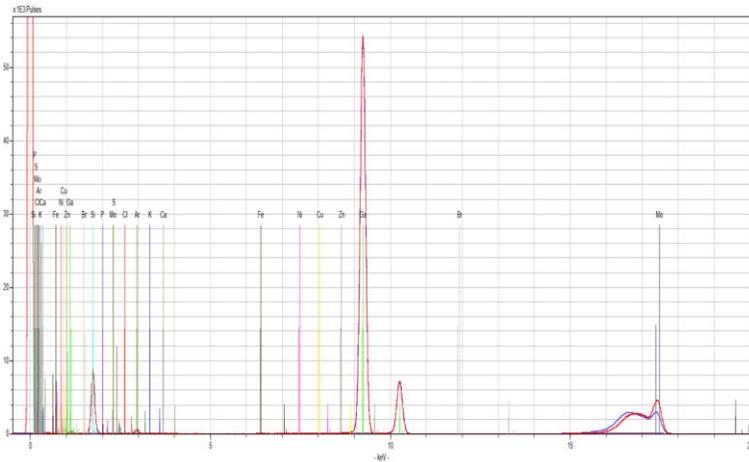


Abbildung A. 6: Analyse und Spektrum der Konzentrationsreihe aufgenommen mit dem Picofox S2; Konzentration CEPS in Ethanol: 10 µl·L⁻¹ Probe 2



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/10/2022 21:57:01

User: Administrator
 Sample: 4831_10mul_3
 Disc: quarz
 Spectrum: 4831_10mul_3
 Method: CEPS
 Count rate: 512 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation
 Project: 220929_CEPS_Konzentrationsreihe_Ausgewertet.rtx
 Comment:

Serial number: 420881109
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 30/09/2022 01:13:09
 Live time: 1000 s
 Dead time: 0.1 %
 Current: 600 µA

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
S	K12	Not det.				55	608	0.79
Cl	K12	30.824	2.345	7.6	3.689	611	594	0.83
K	K12	22.601	1.125	5.0	1.453	1067	523	0.67
Ca	K12	13.419	0.735	5.5	0.978	883	460	1.03
Fe	K12	1.739	0.129	7.4	0.189	520	354	0.59
Cu	K12	0.173	0.061	35.4	0.121	84	386	1.28
Zn	K12	0.613	0.063	10.2	0.103	348	379	1.03
Ga (IS)	K12	10.000	0.199	2.0	0.096	6505	430	1.19
Br	K12	0.149	0.037	25.2	0.072	135	478	1.37

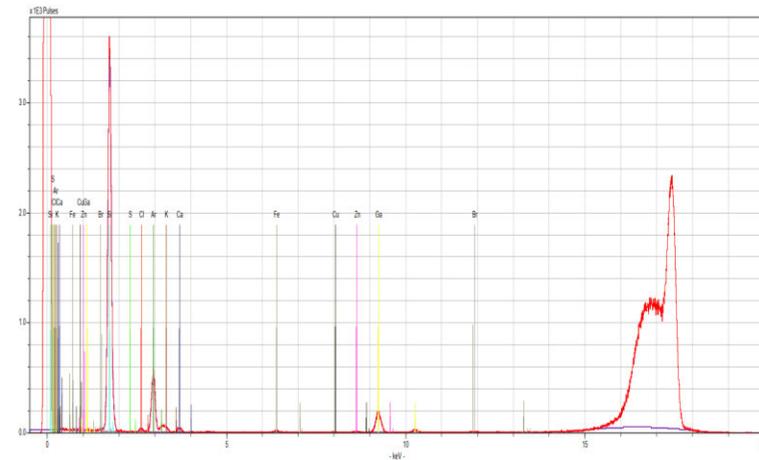


Abbildung A. 7: Analyse und Spektrum der Konzentrationsreihe aufgenommen mit dem Picofox S2; Konzentration CEPS in Ethanol: 10 µl·L⁻¹ Probe 3



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/10/2022 21:50:56

User: Administrator
 Sample: 8772_1mul_1
 Disc: quarz
 Spectrum: 8772_1mul_1
 Method: CEPS
 Count rate: 3229 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation
 Project: 220929_CEPS_Konzentrationsreihe_Ausgewertet.rtx
 Comment:

Serial number: 420881109
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 29/09/2022 23:46:24
 Live time: 1000 s
 Dead time: 0.9 %
 Current: 600 µA

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	0.148	0.057	38.3	0.119	225	3621	1.58
S	K12	0.060	0.026	44.3	0.055	182	3160	1.37
Cl	K12	0.262	0.018	6.9	0.035	1229	2998	2.01
K	K12	0.059	0.007	12.0	0.014	659	2793	1.17
Ca	K12	0.101	0.005	5.3	0.010	1582	2668	1.48
Fe	K12	0.006	0.001	19.1	0.002	421	3023	1.80
Cu	K12	0.007	0.001	12.9	0.002	803	4970	1.36
Ga (IS)	K12	10.000	0.009	0.1	0.001	1541865	4298	39.46
Br	K12	0.005	0.000	5.4	0.001	1132	1290	1.28

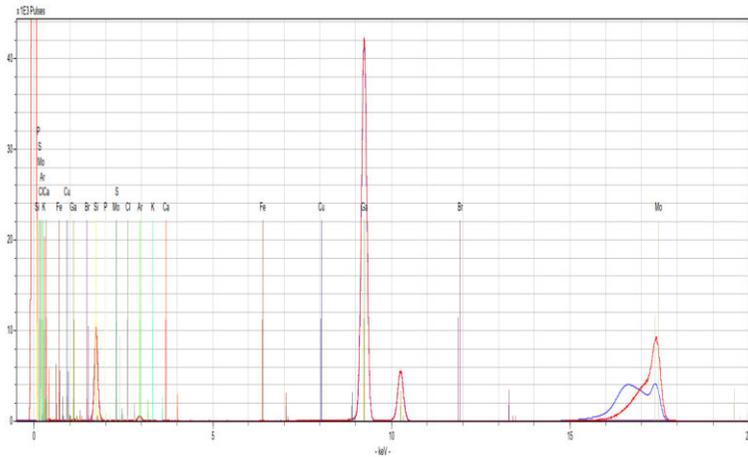


Abbildung A. 8: Analyse und Spektrum der Konzentrationsreihe aufgenommen mit dem Picofox S2; Konzentration CEPS in Ethanol: 1 µL·L⁻¹ Probe 1



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/10/2022 21:52:00

User: Administrator
 Sample: 1602_1mul_2
 Disc: quarz
 Spectrum: 1602_1mul_2
 Method: CEPS
 Count rate: 2282 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation
 Project: 220929_CEPS_Konzentrationsreihe_Ausgewertet.rtx
 Comment:

Serial number: 420881109
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 30/09/2022 00:03:47
 Live time: 1000 s
 Dead time: 0.6 %
 Current: 600 µA

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	0.200	0.054	27.2	0.112	260	2369	2.37
S	K12	0.112	0.026	22.8	0.052	294	2100	1.44
Cl	K12	0.470	0.019	4.1	0.034	1893	2050	1.67
K	K12	0.168	0.008	4.6	0.014	1613	1933	1.83
Ca	K12	0.196	0.006	3.0	0.010	2621	1826	1.23
Cr	K12	0.008	0.002	20.0	0.003	313	1811	1.05
Fe	K12	0.016	0.001	7.5	0.002	952	2096	2.01
Ni	K12	[0.002]	0.001	49.5	0.002	161	3083	3.42
Cu	K12	0.011	0.001	8.5	0.002	1084	3690	0.80
Zn	K12	0.009	0.001	9.4	0.002	1064	4457	0.45
Ga (IS)	K12	10.000	0.009	0.1	0.001	1320253	3438	39.35
Br	K12	0.004	0.000	6.7	0.000	693	738	0.97

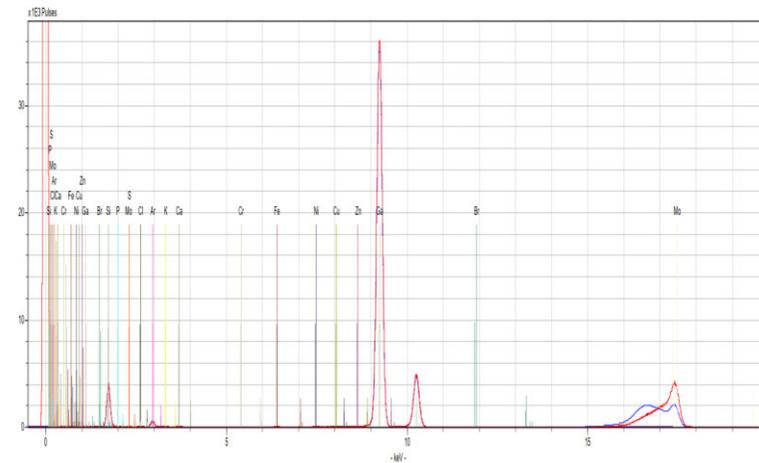


Abbildung A. 9: Analyse und Spektrum der Konzentrationsreihe aufgenommen mit dem Picofox S2; Konzentration CEPS in Ethanol: 1 µL·L⁻¹ Probe 2



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/10/2022 21:53:19

User: Administrator
 Sample: 8768_1mul_3
 Disc: quarz
 Spectrum: 8768_1mul_3
 Method: CEPS
 Count rate: 3348 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation
 Project: 220929_CEPS_Konzentrationsreihe_Ausgewertet.rtx
 Comment:

Serial number: 420881109
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 30/09/2022 00:21:06
 Live time: 1000 s
 Dead time: 0.9 %
 Current: 600 µA

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	0.112	0.053	47.1	0.111	185	3723	1.86
S	K12	Not det.				87	3202	0.70
Cl	K12	0.541	0.018	3.4	0.033	2767	3074	1.26
K	K12	0.068	0.007	9.7	0.013	829	2789	1.02
Ca	K12	0.090	0.005	5.4	0.009	1523	2608	1.75
Fe	K12	0.003	0.001	36.5	0.002	219	3069	1.59
Ni	K12	0.002	0.001	44.8	0.002	210	4327	3.07
Cu	K12	0.008	0.001	11.3	0.002	953	5310	0.76
Ga (IS)	K12	10.000	0.008	0.1	0.001	1678147	4560	47.38
Br	K12	0.004	0.000	6.8	0.000	822	1172	0.79

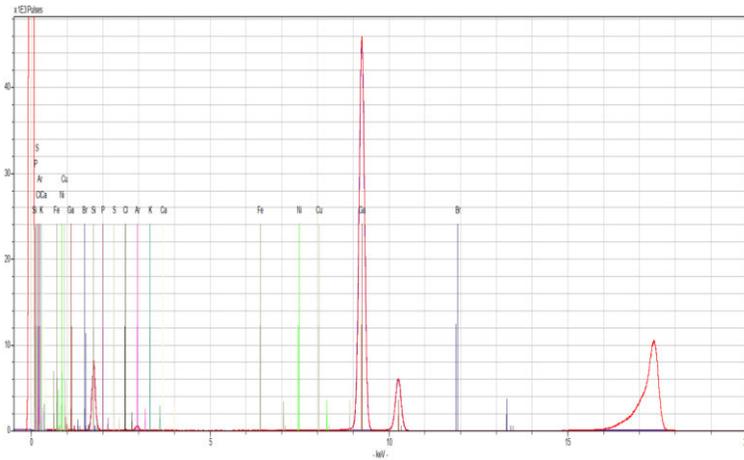


Abbildung A.10: Analyse und Spektrum der Konzentrationsreihe aufgenommen mit dem Picofox S2; Konzentration CEPS in Ethanol: 1 µL·L⁻¹ Probe 3



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/10/2022 21:46:58

User: Administrator
 Sample: 1619_100nl_1
 Disc: quarz
 Spectrum: 1619_100nl_1
 Method: CEPS
 Count rate: 2728 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation
 Project: 220929_CEPS_Konzentrationsreihe_Ausgewertet.rtx
 Comment:

Serial number: 420881109
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 29/09/2022 22:54:28
 Live time: 1000 s
 Dead time: 0.8 %
 Current: 600 µA

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
S	K12	Not det.				1	2677	0.97
Cl	K12	0.190	0.018	9.3	0.035	830	2544	0.94
K	K12	0.102	0.007	7.3	0.014	1062	2450	0.77
Ca	K12	0.121	0.006	4.6	0.010	1751	2327	2.16
Ti	K12	[0.005]	0.003	47.9	0.005	141	2214	0.93
Fe	K12	0.043	0.001	3.1	0.002	2853	2575	1.21
Cu	K12	0.011	0.001	8.9	0.002	1151	4641	0.79
Zn	K12	0.013	0.001	7.0	0.002	1600	5496	0.73
Ga (IS)	K12	10.000	0.009	0.1	0.001	1435422	4116	35.36
Br	K12	0.003	0.000	9.2	0.001	581	1133	1.46

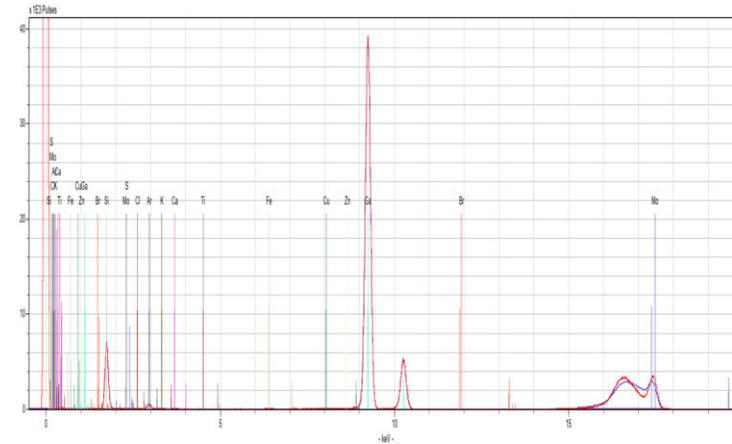


Abbildung A.11: Analyse und Spektrum der Konzentrationsreihe aufgenommen mit dem Picofox S2; Konzentration CEPS in Ethanol: 0,1 µL·L⁻¹ Probe 1



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/10/2022 21:48:02

User: Administrator
 Sample: 4690_100nl_2
 Disc: quarz
 Spectrum: 4690_100nl_2
 Method: CEPS
 Count rate: 3712 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation
 Project: 220929_CEPS_Konzentrationsreihe_Ausgewertet.rtx
 Comment:

Serial number: 420881109
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 29/09/2022 23:11:45
 Live time: 1000 s
 Dead time: 1.0 %
 Current: 600 µA

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
S	K12	Not det.				1	3169	0.83
Cl	K12	0.330	0.014	4.3	0.026	2082	3046	1.17
K	K12	0.144	0.006	4.1	0.011	2161	2896	1.32
Ca	K12	0.124	0.004	3.5	0.008	2596	2821	1.77
Fe	K12	0.006	0.001	14.4	0.002	585	3274	2.31
Cu	K12	0.009	0.001	8.0	0.001	1419	5736	0.46
Zn	K12	0.011	0.001	6.3	0.001	2001	6899	1.52
Ga (IS)	K12	10.000	0.007	0.1	0.001	2068141	5108	61.76
Br	K12	0.005	0.000	4.3	0.000	1463	1222	1.35

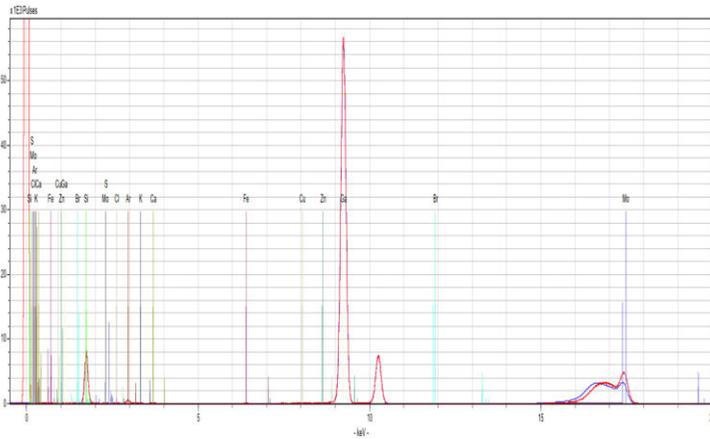


Abbildung A.12 Analyse und Spektrum der Konzentrationsreihe aufgenommen mit dem Picofox S2; Konzentration CEPS in Ethanol: 0,1 µl·L⁻¹ Probe 2



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/10/2022 21:49:35

User: Administrator
 Sample: 4688_100nl_2
 Disc: quarz
 Spectrum: 4688_100nl_2
 Method: CEPS
 Count rate: 2959 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation
 Project: 220929_CEPS_Konzentrationsreihe_Ausgewertet.rtx
 Comment:

Serial number: 420881109
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 29/09/2022 23:29:05
 Live time: 1000 s
 Dead time: 0.8 %
 Current: 600 µA

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	0.151	0.045	30.1	0.094	272	3225	1.12
S	K12	0.181	0.022	12.2	0.044	655	2862	1.16
Cl	K12	0.293	0.015	5.2	0.028	1634	2775	0.78
K	K12	0.196	0.007	3.4	0.011	2604	2552	1.08
Ca	K12	0.365	0.006	1.6	0.008	6750	2443	2.18
Mn	K12	0.004	0.001	25.3	0.002	290	2561	1.20
Fe	K12	0.012	0.001	8.2	0.002	1007	2898	2.08
Cu	K12	0.009	0.001	8.5	0.002	1283	5275	1.04
Zn	K12	0.013	0.001	5.8	0.002	2151	6800	1.01
Ga (IS)	K12	10.000	0.008	0.1	0.001	1830499	4658	50.14
Br	K12	0.008	0.000	3.0	0.000	2091	866	1.48

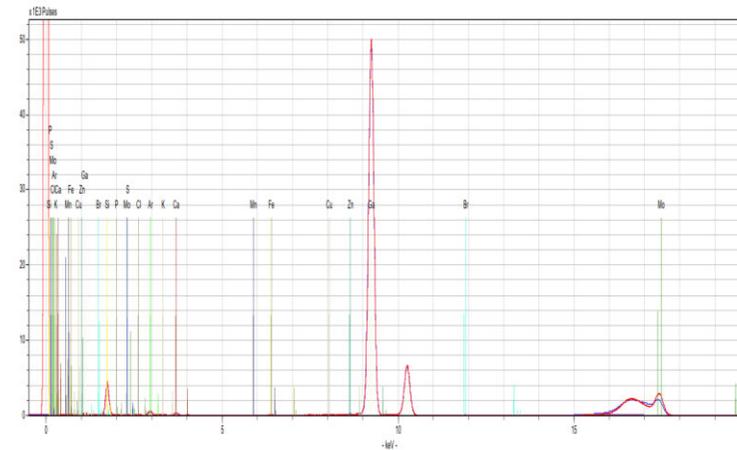


Abbildung A.13: Analyse und Spektrum der Konzentrationsreihe aufgenommen mit dem Picofox S2; Konzentration CEPS in Ethanol: 0,1 µl·L⁻¹ Probe 3



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/10/2022 21:42:50

User: Administrator
 Sample: 8326_50nl_1
 Disc: quarz
 Spectrum: 8326_50nl_1
 Method: CEPS
 Count rate: 4381 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation
 Project: 220929_CEPS_Konzentrationsreihe_Ausgewertet.rtx
 Comment:

Serial number: 420881109
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 29/09/2022 22:02:24
 Live time: 1000 s
 Dead time: 1.2 %
 Current: 600 µA

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
S	K12	Not det.				1	3901	1.70
Cl	K12	0.233	0.014	6.0	0.027	1581	3672	1.02
K	K12	0.090	0.006	6.3	0.011	1447	3478	0.90
Ca	K12	0.248	0.005	2.0	0.008	5567	3408	1.44
Cr	K12	0.003	0.001	40.8	0.003	207	3474	0.89
Fe	K12	0.012	0.001	7.6	0.002	1260	3916	1.77
Cu	K12	0.011	0.001	6.8	0.001	1818	6763	0.80
Zn	K12	0.011	0.001	6.1	0.001	2208	8057	1.00
Ga (IS)	K12	10.000	0.007	0.1	0.001	2224180	6070	69.99
Br	K12	0.005	0.000	4.5	0.000	1597	1756	0.72

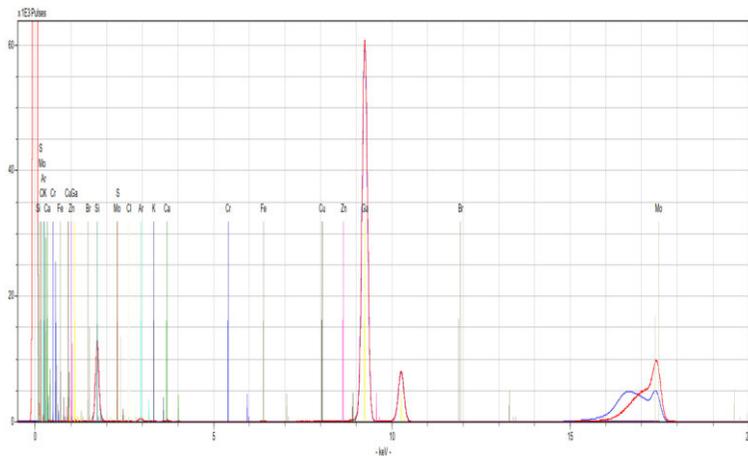


Abbildung A.14: Analyse und Spektrum der Konzentrationsreihe aufgenommen mit dem Picofox S2; Konzentration CEPS in Ethanol: 50 nl·L⁻¹ Probe 1



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/10/2022 21:44:08

User: Administrator
 Sample: 1622_50nl_2
 Disc: quarz
 Spectrum: 1622_50nl_2
 Method: CEPS
 Count rate: 4105 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation
 Project: 220929_CEPS_Konzentrationsreihe_Ausgewertet.rtx
 Comment:

Serial number: 420881109
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 29/09/2022 22:19:46
 Live time: 1000 s
 Dead time: 1.1 %
 Current: 600 µA

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
S	K12	Not det.				1	3280	1.47
Cl	K12	0.148	0.012	8.2	0.024	1035	3106	1.06
K	K12	0.046	0.005	10.7	0.010	771	3014	1.05
Ca	K12	0.103	0.004	3.8	0.007	2384	2879	1.20
Fe	K12	0.008	0.001	10.1	0.002	855	3335	1.47
Cu	K12	0.007	0.001	10.2	0.001	1137	6178	0.83
Ga (IS)	K12	10.000	0.007	0.1	0.001	2296998	5494	75.71
Br	K12	0.005	0.000	4.4	0.000	1462	1329	1.25

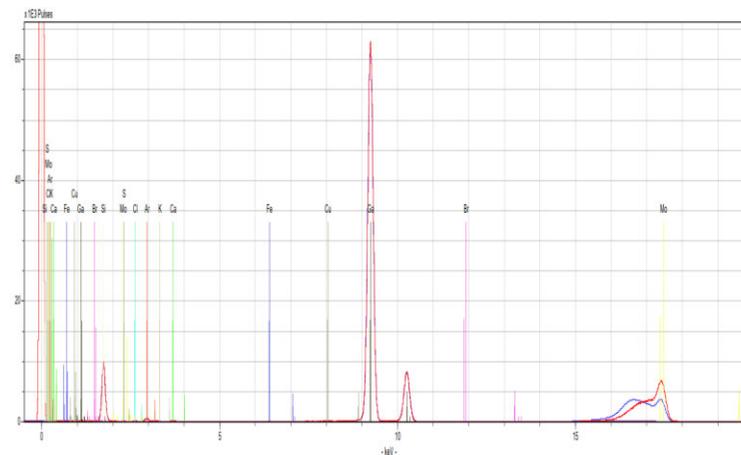


Abbildung A.15: Analyse und Spektrum der Konzentrationsreihe aufgenommen mit dem Picofox S2; Konzentration CEPS in Ethanol: 50 nl·L⁻¹ Probe 2



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/10/2022 21:45:35

User: Administrator
 Sample: 1620_50nl_3
 Disc: quarz
 Spectrum: 1620_50nl_3
 Method: CEPS
 Count rate: 3313 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation
 Project: 220929_CEPS_Konzentrationsreihe_Ausgewertet.rtx
 Comment:

Serial number: 420881109
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 29/09/2022 22:37:09
 Live time: 1000 s
 Dead time: 0.9 %
 Current: 600 µA

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
S	K12	Not det.				1	2652	0.97
Cl	K12	0.186	0.015	8.2	0.030	934	2459	0.76
K	K12	0.097	0.006	6.6	0.012	1161	2314	1.13
Ca	K12	0.206	0.005	2.6	0.009	3431	2247	2.05
Ce	K12	0.010	0.001	10.3	0.002	738	2534	1.66
Cu	K12	0.007	0.001	11.0	0.002	895	4399	1.10
Zn	K12	0.012	0.001	6.7	0.002	1677	5459	0.87
Ga (IS)	K12	10.000	0.008	0.1	0.001	1644186	4210	61.92
Br	K12	0.006	0.000	4.5	0.000	1405	1304	1.46

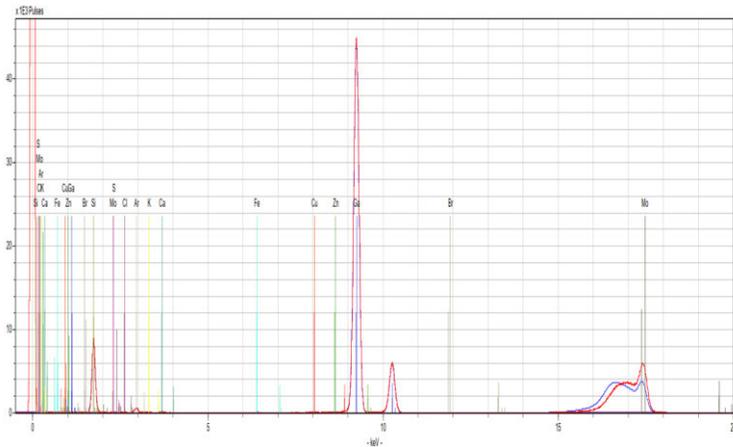


Abbildung A.16: Analyse und Spektrum der Konzentrationsreihe aufgenommen mit dem Picofox S2; Konzentration CEPS in Ethanol: 50 nl·L⁻¹ Probe 3



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/10/2022 21:35:58

User: Administrator
 Sample: 0846_10nl_1
 Disc: quarz
 Spectrum: 0846_10nl_1
 Method: CEPS
 Count rate: 15514 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation
 Project: 220929_CEPS_Konzentrationsreihe_Ausgewertet.rtx
 Comment:

Serial number: 420881109
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 29/09/2022 21:09:51
 Live time: 1000 s
 Dead time: 4.3 %
 Current: 600 µA

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
S	K12	287.475	0.227	0.1	0.098	1943368	49104	91.23
Cl	K12	Not det.				1	14419	23.83
K	K12	2.203	0.011	0.5	0.013	54536	12152	1.81
Ca	K12	8.099	0.016	0.2	0.009	279313	11539	14.01
Ti	K12	0.013	0.002	18.0	0.005	812	10262	2.34
Mn	K12	0.047	0.001	2.8	0.002	5856	10549	1.01
Fe	K12	0.018	0.001	5.6	0.002	2805	10732	2.22
Ni	K12	0.003	0.001	23.8	0.001	679	12758	1.33
Cu	K12	0.012	0.001	6.0	0.001	2970	14589	1.07
Zn	K12	0.042	0.001	1.7	0.001	12510	16428	0.93
Ga (IS)	K12	10.000	0.006	0.1	0.001	3410764	14475	108.31
Br	K12	0.039	0.000	1.1	0.001	18547	10022	171.98
Pb	L1	0.047	0.001	1.3	0.001	14030	8789	278.31

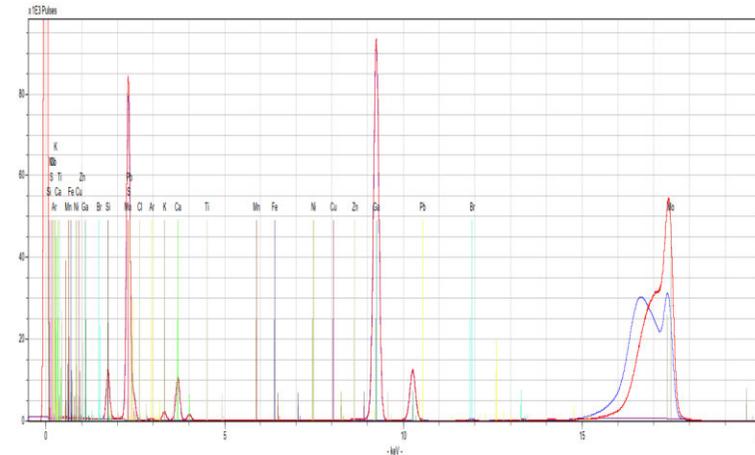


Abbildung A.17: Analyse und Spektrum der Konzentrationsreihe aufgenommen mit dem Picofox S2; Konzentration CEPS in Ethanol: 10 nl·L⁻¹ Probe 1



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/10/2022 21:38:01

User: Administrator
 Sample: 4835_10nl_2
 Disc: quarz
 Spectrum: 4835_10nl_2
 Method: CEPS
 Count rate: 2819 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation
 Project: 220929_CEPS_Konzentrationsreihe_Ausgewertet.rtx
 Comment:

Serial number: 420881109
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas. date: 29/09/2022 21:27:45
 Live time: 1000 s
 Dead time: 0.8 %
 Current: 600 µA

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
S	K12	0.734	0.028	3.8	0.050	2190	2435	1.99
Cl	K12	0.123	0.016	13.0	0.032	564	2406	0.78
K	K12	0.119	0.007	5.9	0.013	1301	2265	1.00
Ca	K12	0.295	0.006	2.1	0.009	4491	2138	2.46
Ti	K12	Not det.				44	2010	1.83
Fe	K12	0.072	0.001	2.0	0.002	4995	2260	1.53
Ni	K12	Not det.				99	3254	3.87
Cu	K12	0.015	0.001	6.0	0.002	1639	3928	1.05
Zn	K12	0.022	0.001	3.9	0.002	2878	4796	0.91
Ga (IS)	K12	10.000	0.009	0.1	0.001	1506317	3817	55.86
Br	K12	0.012	0.000	2.7	0.000	2483	1037	1.37

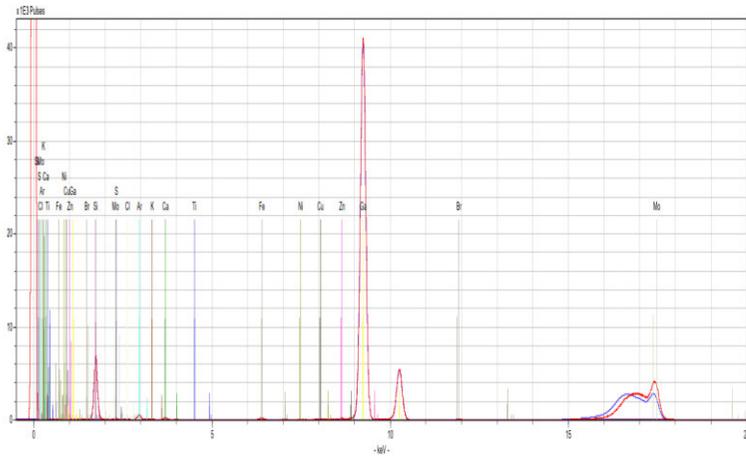


Abbildung A.18: Analyse und Spektrum der Konzentrationsreihe aufgenommen mit dem Picofox S2; Konzentration CEPS in Ethanol: 10 nl·L⁻¹ Probe 2



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/10/2022 21:40:47

User: Administrator
 Sample: 4685_10nl_3
 Disc: quarz
 Spectrum: 4685_10nl_3
 Method: CEPS
 Count rate: 2641 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation
 Project: 220929_CEPS_Konzentrationsreihe_Ausgewertet.rtx
 Comment:

Serial number: 420881109
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas. date: 29/09/2022 21:45:05
 Live time: 1000 s
 Dead time: 0.7 %
 Current: 600 µA

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
S	K12	0.556	0.027	4.9	0.051	1768	2875	2.06
Cl	K12	0.131	0.016	12.3	0.032	640	2801	1.75
K	K12	0.065	0.007	10.1	0.013	763	2592	0.87
Ca	K12	0.283	0.006	2.1	0.009	4599	2449	2.08
Fe	K12	0.022	0.001	5.1	0.002	1609	2595	1.17
Ni	K12	Not det.				146	3918	3.57
Cu	K12	0.008	0.001	11.2	0.002	919	4849	0.80
Ga (IS)	K12	10.000	0.008	0.1	0.001	1604900	4190	44.26
Br	K12	0.003	0.000	7.7	0.000	614	798	0.69

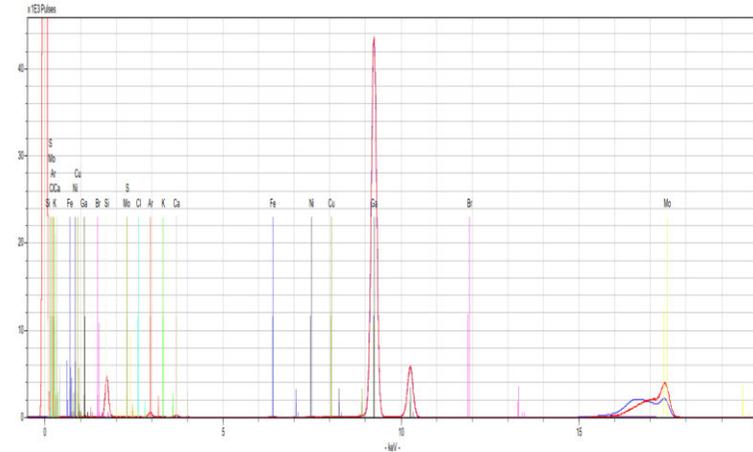


Abbildung A.19: Analyse und Spektrum der Konzentrationsreihe aufgenommen mit dem Picofox S2; Konzentration CEPS in Ethanol: 10 nl·L⁻¹ Probe 3



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/10/2022 21:30:30

User: Administrator
 Sample: 4691_0_1
 Disc: quarz
 Spectrum: 4691_0_1
 Method: Ethanol
 Count rate: 3077 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation
 Project: 220929_CEPS_Konzentrationsreihe_Ausgewertet.rtx
 Comment:

Serial number: 420881109
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 29/09/2022 20:17:51
 Live time: 1000 s
 Dead time: 0.8 %
 Current: 600 µA

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	0.239	0.051	21.4	0.105	391	3307	1.92
S	K12	0.093	0.023	25.4	0.048	305	2833	1.12
Cl	K12	0.108	0.016	14.4	0.032	546	2842	1.39
K	K12	0.421	0.008	2.0	0.013	5077	2684	1.43
Ca	K12	0.224	0.006	2.5	0.009	3761	2557	0.73
Fe	K12	0.009	0.001	12.0	0.002	682	2984	2.51
Cu	K12	0.009	0.001	9.6	0.002	1131	5295	0.98
Zn	K12	0.009	0.001	8.8	0.002	1336	6302	1.15
Ga (IS)	K12	10.000	0.008	0.1	0.001	1661584	4624	47.95
Br	K12	0.011	0.000	2.7	0.000	2546	1158	1.40

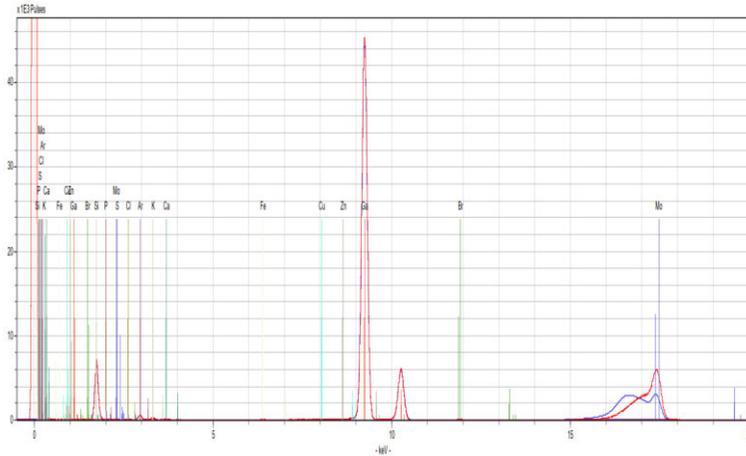


Abbildung A.20: Analyse und Spektrum der Konzentrationsreihe aufgenommen mit dem Picofox S2; Ethanol Kontrolle Probe 1



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/10/2022 21:22:35

User: Administrator
 Sample: 4847_0_2
 Disc: quarz
 Spectrum: 4847_0_2
 Method: Ethanol
 Count rate: 2445 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation
 Project: 220929_CEPS_Konzentrationsreihe_Ausgewertet.rtx
 Comment:

Serial number: 420881109
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 29/09/2022 20:35:11
 Live time: 1000 s
 Dead time: 0.7 %
 Current: 600 µA

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	0.280	0.045	16.1	0.091	417	2028	1.26
Cl	K12	0.310	0.016	5.2	0.029	1422	1973	1.17
K	K12	0.373	0.008	2.2	0.012	4081	1845	1.21
Ca	K12	0.139	0.005	3.5	0.008	2112	1713	1.70
Ti	K12	0.006	0.002	36.5	0.004	158	1585	1.00
Fe	K12	0.012	0.001	8.4	0.002	819	1950	1.40
Cu	K12	0.008	0.001	10.5	0.002	859	3666	1.12
Zn	K12	0.010	0.001	7.5	0.002	1369	4557	1.12
Ga (IS)	K12	10.000	0.009	0.1	0.001	1506756	3392	62.93
Br	K12	0.006	0.000	4.3	0.000	1186	676	1.27
Zr	L1	Not det.				1	2009	1.27

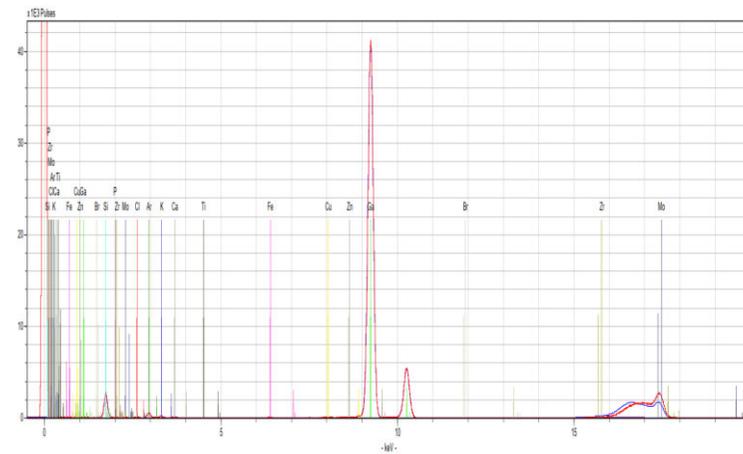


Abbildung A.21: Analyse und Spektrum der Konzentrationsreihe aufgenommen mit dem Picofox S2; Ethanol Kontrolle Probe 2



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/10/2022 21:27:58

User: Administrator
 Sample: 4846_0_3
 Disc: quarz
 Spectrum: 4846_0_3
 Method: CEPS
 Count rate: 3979 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation
 Project: 220929_CEPS_Konzentrationsreihe_Ausgewertet.rtx
 Comment:

Serial number: 420881109
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 29/09/2022 20:52:29
 Live time: 1000 s
 Dead time: 1,1 %
 Current: 600 µA

Element	Line	Conc./ mg/l	Sigma/ mg/l	RSD/ %	LLD/ mg/l	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	0.084	0.033	38.9	0.068	224	3673	1.19
S	K12	0.080	0.016	19.5	0.032	430	3308	0.88
Cl	K12	0.110	0.010	9.4	0.021	911	3230	1.16
K	K12	0.118	0.005	3.9	0.008	2322	2951	1.31
Ca	K12	0.124	0.003	2.8	0.006	3407	2863	0.93
Fe	K12	0.012	0.001	6.3	0.001	1485	3686	1.42
Cu	K12	0.007	0.001	8.5	0.001	1471	7042	0.56
Ga (IS)	K12	10.000	0.006	0.1	0.001	2710461	6135	79.09
Br	K12	0.007	0.000	2.5	0.000	2598	812	1.29

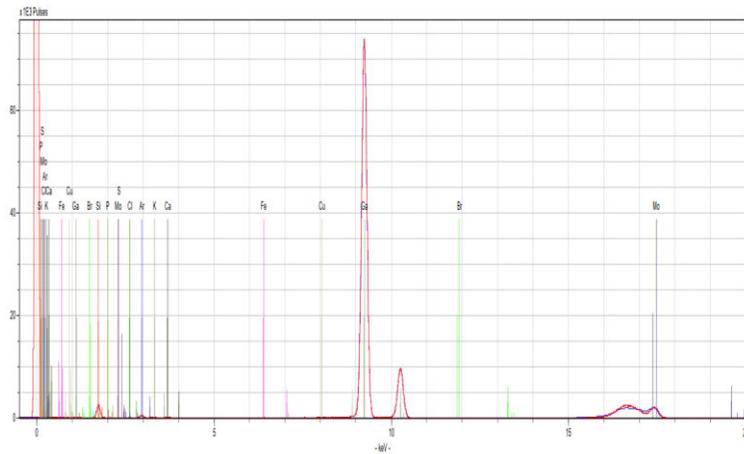


Abbildung A.22: Analyse und Spektrum der Konzentrationsreihe aufgenommen mit dem Picofox S2; Ethanol Kontrolle Probe 3

b. Vorversuche



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 27/10/2022 23:42:24

User: Administrator
 Project: 220911_Vorversuche_Florian.rtx
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 06/09/2022 13:19:26
 Live time: 1000 s
 Dead time: 0.9 %
 Current: 600 µA
 Comment:

Serial number: 420881109
 Sample: 8449_BW
 Disc: quarz
 Spectrum: 8449_BW
 Method: Manuell
 Count rate: 3263 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	0.115	0.041	35.3	0.085	227	3092	0.29
S	K12	0.091	0.020	21.5	0.040	360	2817	0.43
Cl	K12	0.054	0.012	22.9	0.026	330	2683	0.10
K	K12	0.177	0.006	3.4	0.010	2565	2484	0.25
Ca	K12	0.175	0.005	2.6	0.007	3539	2361	0.66
Fe	K12	0.072	0.001	1.6	0.002	6625	2234	29.94
Ga (IS)	K12	10.000	0.007	0.1	0.001	1997473	1581	20.90
Br	K12	0.006	0.000	3.4	0.000	1637	773	5.95

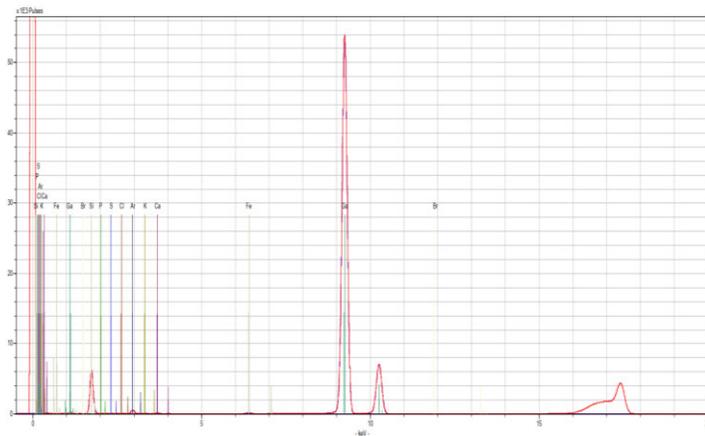


Abbildung A. 23: Analyse und Spektrum der Vorversuche aufgenommen mit dem Picofox S2 Probe: Blindwert (deionisiertes Wasser)



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 27/10/2022 23:52:34

User: Administrator
 Project: 220911_Vorversuche_Florian.rtx
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 06/09/2022 14:11:23
 Live time: 1000 s
 Dead time: 0.6 %
 Current: 600 µA
 Comment:

Serial number: 420881109
 Sample: 8773_3
 Disc: quarz
 Spectrum: 8773_3
 Method: Manuell
 Count rate: 2232 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
S	K12	0.066	0.030	45.2	0.063	151	2262	0.33
Cl	K12	0.064	0.019	29.8	0.040	226	2155	0.28
K	K12	0.377	0.010	2.7	0.016	3158	1995	0.19
Ca	K12	0.405	0.008	2.0	0.011	4724	1892	0.52
Ti	K12	0.011	0.003	27.1	0.006	229	1798	0.17
Fe	K12	0.064	0.002	2.4	0.002	3404	1709	20.83
Ni	K12	0.035	0.001	2.8	0.002	2729	1606	25.41
Cu	K12	0.040	0.001	2.3	0.001	3489	1535	12.86
Zn	K12	1.337	0.004	0.3	0.001	134265	1417	2.32
Ga (IS)	K12	10.000	0.010	0.1	0.001	1152804	1293	17.85
Br	K12	0.011	0.000	3.3	0.001	1708	759	10.19
Zr	L1	Not det.				121	2463	0.19

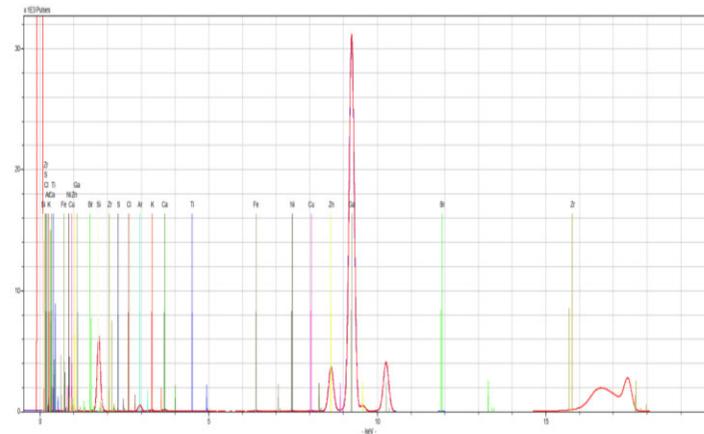


Abbildung A. 24: Analyse und Spektrum der Vorversuche aufgenommen mit dem Picofox S2 Probe: Deionisiertes Wasser nach EPDM Einlage über 20 h



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 27/10/2022 23:55:54

User: Administrator
 Project: 220911_Vorversuche_Florian.rtx
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 06/09/2022 14:28:41
 Live time: 1000 s
 Dead time: 1.2 %
 Current: 600 µA
 Comment:
 Serial number: 420881109
 Sample: 0849_4
 Disc: quarz
 Spectrum: 0849_4
 Method: Manuell
 Count rate: 4386 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
S	K12	0.447	0.019	4.3	0.035	2321	3731	0.85
Cl	K12	0.192	0.012	6.1	0.023	1537	3594	0.52
K	K12	0.984	0.008	0.9	0.009	18737	3432	0.49
Ca	K12	1.561	0.008	0.5	0.007	41384	3315	2.67
Fe	K12	0.061	0.001	1.6	0.001	7364	2850	34.46
Ni	K12	0.113	0.001	0.8	0.001	19843	2669	20.80
Cu	K12	0.033	0.001	1.7	0.001	6491	2537	16.21
Zn	K12	0.381	0.001	0.4	0.001	87064	2321	5.89
Ga (IS)	K12	10.000	0.007	0.1	0.001	2622273	2083	51.52
Br	K12	0.013	0.000	1.7	0.000	4897	1104	4.51
Zr	L1	2.042	0.624	30.6	1.300	297	3974	0.66

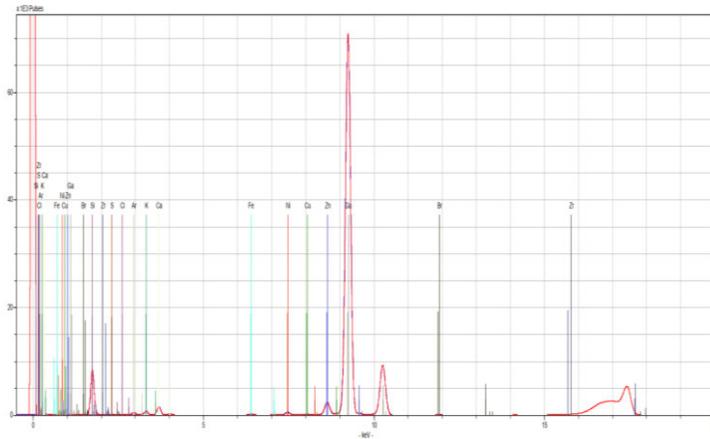


Abbildung A. 25: Analyse und Spektrum der Vorversuche aufgenommen mit dem Picofox S2 Probe: Deionisiertes Wasser nach Neopren Einlage über 20 h



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 28/10/2022 00:01:58

User: Administrator
 Project: 220911_Vorversuche_Florian.rtx
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 06/09/2022 15:20:42
 Live time: 1000 s
 Dead time: 0.6 %
 Current: 600 µA
 Comment:
 Serial number: 420881109
 Sample: 1615_5
 Disc: quarz
 Spectrum: 1615_7
 Method: Manuell
 Count rate: 2028 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi	
S	K12	Not det.					105	1851	0.23
Cl	K12	0.116	0.027	23.5	0.056	260	1744	0.21	
K	K12	0.295	0.013	4.4	0.023	1571	1626	0.17	
Ca	K12	0.355	0.010	2.9	0.016	2629	1549	0.35	
Ti	K12	0.019	0.004	21.9	0.008	255	1423	0.58	
Fe	K12	0.037	0.002	5.1	0.003	1252	1391	4.89	
Ni	K12	0.025	0.001	5.1	0.002	1248	1371	7.25	
Cu	K12	0.031	0.001	3.9	0.002	1719	1350	6.42	
Zn	K12	0.824	0.004	0.5	0.002	52679	1294	1.24	
Ga (IS)	K12	10.000	0.013	0.1	0.001	733451	1239	20.11	
Br	K12	0.017	0.001	3.5	0.001	1770	1020	13.46	
Zr	L1	5.320	1.620	30.5	3.342	217	2065	0.62	

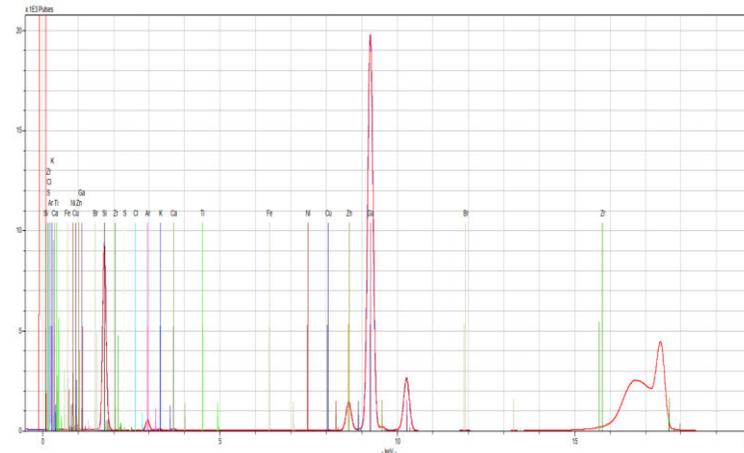


Abbildung A. 26: Analyse und Spektrum der Vorversuche aufgenommen mit dem Picofox S2 Probe: Deionisiertes Wasser aus der Oberen Permeationsmesszelle nach 20 h Einwirkung



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 27/10/2022 23:57:27

User: Administrator
 Project: 220911_Vorversuche_Florian.rtx
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 06/09/2022 14:46:04
 Live time: 1000 s
 Dead time: 0.7 %
 Current: 600 µA
 Comment:
 Serial number: 420881109
 Sample: 1857_5
 Disc: quarz
 Spectrum: 1857_5
 Method: Manuell
 Count rate: 2489 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
S	K12	Not det.				45	2292	0.15
Cl	K12	0.045	0.015	33.1	0.031	205	2193	0.08
K	K12	0.221	0.008	3.4	0.013	2402	2112	0.14
Ca	K12	0.206	0.006	2.7	0.009	3116	2054	0.72
Fe	K12	0.045	0.001	2.7	0.002	3093	1879	25.46
Cu	K12	0.060	0.001	1.5	0.001	6769	1657	136.45
Zn	K12	0.058	0.001	1.4	0.001	7507	1514	27.46
Ga (IS)	K12	10.000	0.009	0.1	0.001	1495968	1362	24.73
Br	K12	0.006	0.000	4.0	0.000	1341	739	19.20
Zr	L1	3.032	0.874	28.8	1.806	252	2503	0.51

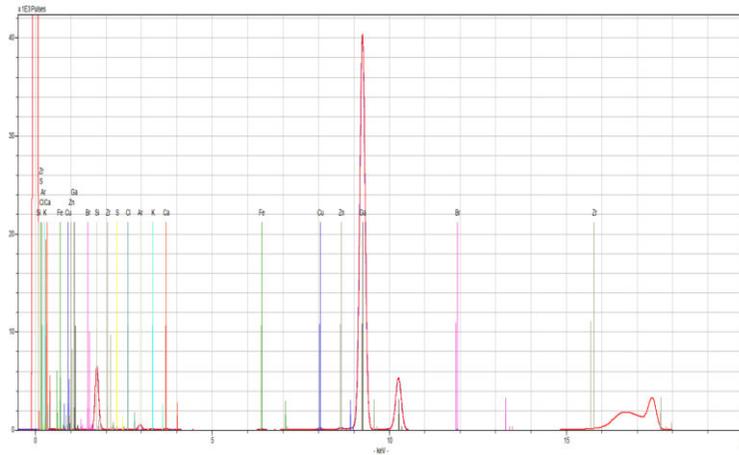


Abbildung A. 27: Analyse und Spektrum der Vorversuche aufgenommen mit dem Picofox S2 Probe: Deionisiertes Wasser aus dem PVC-Schlauch nach 20 h Einwirkung



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 27/10/2022 23:46:54

User: Administrator
 Project: 220911_Vorversuche_Florian.rtx
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 06/09/2022 13:36:45
 Live time: 1000 s
 Dead time: 0.9 %
 Current: 600 µA
 Comment:
 Serial number: 420881109
 Sample: 8778_1
 Disc: quarz
 Spectrum: 8778_1
 Method: Manuell
 Count rate: 3169 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
S	K12	0.072	0.030	41.3	0.062	182	2716	0.24
Cl	K12	0.091	0.019	20.9	0.039	353	2544	0.34
K	K12	0.417	0.010	2.4	0.016	3851	2363	0.04
Ca	K12	0.621	0.009	1.4	0.011	7998	2248	0.16
Fe	K12	0.063	0.002	2.4	0.002	3684	2084	11.49
Zn	K12	0.433	0.002	0.5	0.001	48027	1879	14.10
Ga (IS)	K12	10.000	0.010	0.1	0.001	1273211	1779	22.08
Br	K12	0.015	0.000	2.7	0.001	2694	1317	31.45

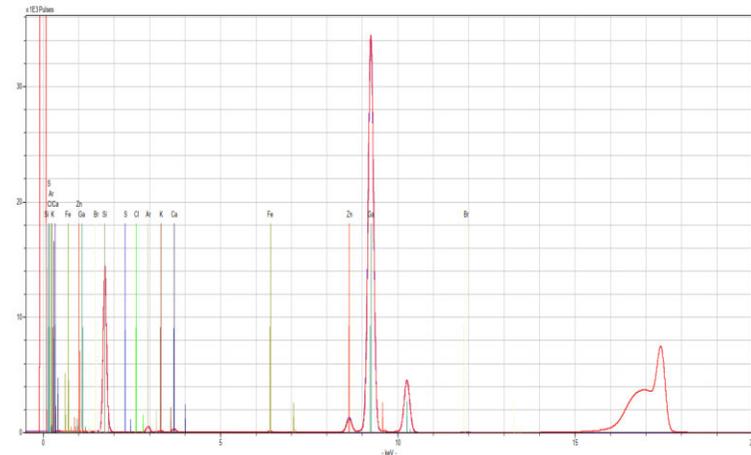


Abbildung A. 28: Analyse und Spektrum der Vorversuche aufgenommen mit dem Picofox S2 Probe: Deionisiertes Wasser nach 20 h Einwirkung mit Septum



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 27/10/2022 23:50:56

User: Administrator
 Project: 220911_Vorversuche_Florian.rtx
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 06/09/2022 13:54:05
 Live time: 1000 s
 Dead time: 0.7 %
 Current: 600 µA
 Comment:

Serial number: 420881109
 Sample: 8767_2
 Disc: quarz
 Spectrum: 8767_2
 Method: Manuell
 Count rate: 2623 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
S	K12	0.358	0.026	7.3	0.050	1026	2295	0.71
Cl	K12	[0.031]	0.015	49.8	0.032	135	2203	0.15
K	K12	0.170	0.007	4.3	0.013	1787	2064	0.15
Ca	K12	1.829	0.012	0.7	0.009	26738	1979	1.65
Cr	K12	0.011	0.001	13.8	0.003	460	1794	0.21
Mn	K12	0.012	0.001	10.2	0.002	636	1791	0.08
Fe	K12	0.051	0.001	2.5	0.002	3368	1745	7.17
Ni	K12	0.028	0.001	2.9	0.001	2688	1674	28.36
Cu	K12	0.032	0.001	2.4	0.001	3422	1618	12.81
Zn	K12	0.249	0.001	0.6	0.001	31341	1514	3.81
Ga (IS)	K12	10.000	0.009	0.1	0.001	1446175	1403	25.64
Br	K12	0.212	0.001	0.5	0.000	42769	981	0.79
Zr	L1	2.970	0.893	30.1	1.853	238	2449	0.12

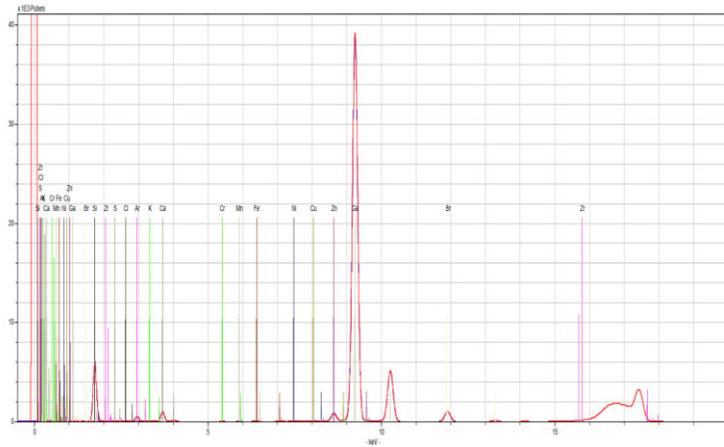


Abbildung A. 29: Analyse und Spektrum der Vorversuche aufgenommen mit dem Picofox S2 Probe: Deionisiertes Wasser nach Trilaminat Einlage über 20 h



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 27/10/2022 23:59:12

User: Administrator
 Project: 220911_Vorversuche_Florian.rtx
 ID-No.:
 Quant. type: Liquid
 Meas.date: 06/09/2022 15:03:23
 Live time: 1000 s
 Dead time: 0.5 %
 Current: 600 µA
 Comment:

Serial number: 420881109
 Sample: 8308_6
 Disc: quarz
 Spectrum: 8308_6
 Method: Manuell
 Count rate: 1637 cps
 Voltage: 50 kV
 Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc./mg/l	Sigma/mg/l	RSD/%	LLD/mg/l	Net area	Backgr.	Chi
S	K12	Not det.				1	1559	0.04
Cl	K12	0.141	0.032	22.7	0.065	249	1470	0.41
K	K12	0.056	0.013	23.4	0.027	236	1408	0.22
Ca	K12	0.596	0.014	2.3	0.019	3480	1358	1.23
Ti	K12	0.021	0.005	23.4	0.010	226	1287	0.24
V	K12	Not det.				34	1229	0.11
Fe	K12	0.081	0.003	3.1	0.004	2138	1181	4.03
Zn	K12	0.335	0.003	0.8	0.002	16855	1088	10.06
Ga (IS)	K12	10.000	0.014	0.1	0.002	577643	1036	11.83
Br	K12	0.018	0.001	3.9	0.001	1460	875	21.06
Zr	L1	7.131	1.913	26.8	3.924	229	1764	0.21

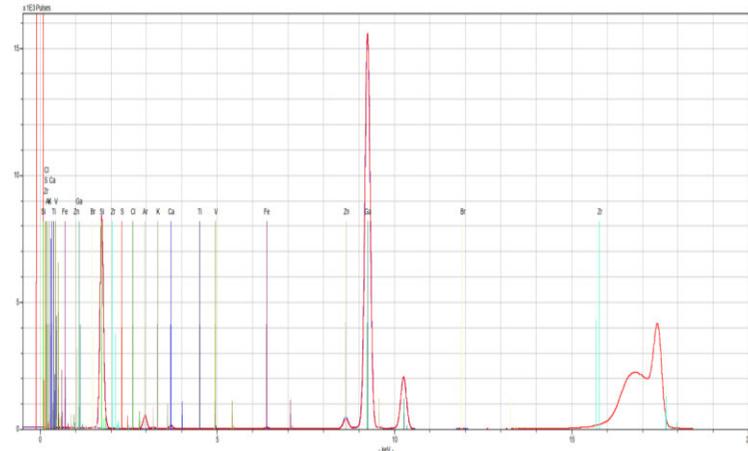


Abbildung A. 30: Analyse und Spektrum der Vorversuche aufgenommen mit dem Picofox S2 Probe: Deionisiertes Wasser aus der untere Permeationsmesszelle nach 20 h Einwirkung

A-4. Ergebnisse der Leuchtbakterientests

Testprotokoll Leuchtbakterientest ELUATE SW										
Angaben zur Probenahme, Probe, Eluat-Herstellung + Eigenschaften siehe Extraprotokoll										
Institut:	HAW									
Proben-Nr. extern:										
Proben-Nr. intern:										
Versuch:	Permeationsversuche Ethanol durch: Neopren									
	Konzentrationsreihe CEPS									
Datum:	15.10.2022									
DIN EN ISO 11348-1/2 o. 3 (1999)										
Leuchtbakterien:										
Hersteller (LA; MN; se bst):	Dr. Lange									
Charge Nr.:	HDE897A									
Verfallsdatum:										
Luminometer:	Multimodereader									
Probenvorbehandlung:										
pH ASW	6.94									
ASW Autoklaviert	Nein									
ASW Ansatz vom	15.10.2022									
ASW temperatur										
Verdünnungsreihe von										
bis:										
Gültigkeitskriterien:										
Ausgangsleuchten (> 500)	747864.25									
fK-Wert (0,6-1,3)	.98									
DCP G2 20-80%	28.88									
Abw. d. Kontrolle v. Mittel [%](<3%)	1.20									
Abw. d. Probenparallelen v. Mittel [Prozentpunkte](<3)	2.04	1.24	1.17	1.06	1.34	0.88	0.45	3.34	0.84	
Referenzsubstanz: DCP										
RefSubstanz angesetzt in:										
Konz. Stammlösung [mg/l]:										
Konzentration RefSubstanz [mg/l]:										
Ergebnis										
Mittelwert H30 [%] in:	Permeationsversuche Ethanol durch Neopren			Konzentrationsreihe CEPS		Keine Probe	Keine Probe	Keine Probe	DCP	
G1	15.90	27.00	22.21	-1.47	6.95	Keine Probe	Keine Probe	Keine Probe	71.40	
G2	18.62	29.42	24.83	-1.27	7.89	Keine Probe	Keine Probe	Keine Probe	28.88	
G3	19.89	19.83	27.26	-0.48	-0.69	Keine Probe	Keine Probe	Keine Probe		
G4	25.26	21.05	Keine Probe	-0.10	0.69	Keine Probe	Keine Probe	Keine Probe		
G6	24.85	22.89	Keine Probe	3.57	Keine Probe	Keine Probe	Keine Probe	Keine Probe		

Abbildung A.31: Test 1, Hemmung der Permeation von Ethanol durch Neopren Probe 4 und der Konzentrationsreihe CEPS

Testprotokoll Leuchtbakterientest ELUATE SW											
Angaben zur Probenahme, Probe, Eluat-Herstellung + Eigenschaften siehe Extraprotokoll											
Institut:	HAW										
Proben-Nr. extern:											
Proben-Nr. intern:											
Versuch:	Permeationsversuche CEPS-Ethanol durch: Neopren										
	Konzentrationsreihe CEPS										
Datum:	15.10.2022										
DIN EN ISO 11348-1/2 o. 3 (1999)											
Leuchtbakterien:											
Hersteller (LA; MN; se bst):	Dr. Lange										
Charge Nr.:	HDE897A										
Verfallsdatum:											
Luminometer:	Multimodereader										
Probenvorbehandlung:											
pH ASW	Neopren Permeation:			7.02	Konzentrationsreihe CEPS			6.94			
ASW Autoklaviert	Nein										
ASW Ansatz vom	15.10.2022										
ASW temperatur											
Verdünnungsreihe von											
bis:											
Gültigkeitskriterien:											
Ausgangsleuchten (> 500)	680034										
fK-Wert (0,6-1,3)	.96										
DCP G2 20-80%	39.87										
Abw. d. Kontrolle v. Mittel [%](<3%)	2.11										
Abw. d. Probenparallelen v. Mittel [Prozentpunkte](<3)	1.18	1.42	1.79	0.82	1.51	0.42	0.99	3.10	1.30		
Referenzsubstanz: DCP											
RefSubstanz angesetzt in:											
Konz. Stammlösung [mg/]:											
Konzentration RefSubstanz [mg/l]:											
Ergebnis											
Mittelwert H30 [%] in:	Neopren- permatonszeitreihe			Konzentrationsreihe CEPS		Keine Probe	Keine Probe	Keine Probe	DCP		
G1	1.62	17.50	6.25	-1.38	4.86	Keine Probe	Keine Probe	Keine Probe	74.53		
G2	-0.05	19.72	Keine Probe	-0.24	6.44	Keine Probe	Keine Probe	Keine Probe	39.87		
G3	7.99	15.81	20.63	-2.74	2.63	Keine Probe	Keine Probe	Keine Probe			
G4	11.42	17.04	24.02	0.28	-0.01	Keine Probe	Keine Probe	Keine Probe			
G6	12.59	17.59	Keine Probe	2.33	17.43	Keine Probe	Keine Probe	Keine Probe			

Abbildung A.32: Test 2, Hemmung der Permeation von Ethanol durch Neopren Probe 2 und der Konzentrationsreihe CEPS

Testprotokoll Leuchtbakterientest ELUATE SW											
Angaben zur Probenahme, Probe, Eluat-Herstellung + Eigenschaften siehe Extraprotokoll											
Institut:	HAW										
Proben-Nr. extern:											
Proben-Nr. intern:											
Versuch:	Permeationsversuche CEPS-Ethanol durch: Trilaminat EPDM										
Datum:	15.10.2022										
DIN EN ISO 11348-1/2 o. 3 (1999)											
Leuchtbakterien:											
Hersteller (LA; MN; se bst):	Dr. Lange										
Charge Nr.:	HDE897A										
Verfallsdatum:											
Luminometer:	Multimodereader										
Probenvorbehandlung:											
pH ASW	7.02										
ASW Autoklaviert	Nein										
ASW Ansatz vom	15.10.2022										
ASW temperatur											
Verdünnungsreihe von											
bis:											
Gültigkeitskriterien:											
Ausgangsleuchten (> 500)	808550.5										
fK-Wert (0,6-1,3)	.89										
DCP G2 20-80%	22.30										
Abw. d. Kontrolle v. Mittel [%](<3%)	1.04										
Abw. d. Probenparallelen v. Mittel [Prozentpunkte](<3)	2.07	4.61	1.25	0.88	0.86	0.93	1.48	2.26	0.51		
Referenzsubstanz: DCP											
RefSubstanz angesetzt in:											
Konz. Stammlösung [mg/]:											
Konzentration RefSubstanz [mg/l]:											
Ergebnis											
Mittelwert H30 [%] in:	Trilaminat			EPDM			keine Probe	keine Probe	DCP		
G1	21.69	19.93	20.48	12.17	19.59	21.75	keine Probe	keine Probe	68.43		
G2	22.62	26.70	27.64	10.89	22.95	24.23	keine Probe	keine Probe	22.30		
G3	25.27	23.26	28.12	12.13	17.86	26.19	keine Probe	keine Probe			
G4	26.19	18.94	keine Probe	14.62	16.54	keine Probe	keine Probe	keine Probe			
G6	28.47	17.85	keine Probe	16.54	20.33	keine Probe	keine Probe	keine Probe			

Abbildung A.33: Test 3, Hemmung der Permeation von CEPS-Ethanol durch Trilaminat und EPDM-Naturgummi

Testprotokoll Leuchtbakterientest ELUATE SW										
Angaben zur Probenahme, Probe, Eluat-Herstellung + Eigenschaften siehe Extraprotokoll										
Institut:	HAW									
Proben-Nr. extern:										
Proben-Nr. intern:	Neopren	Neopren	Neopren/Trilaminat	Trilaminat/EPDM	Trilaminat	Trilaminat/EPDM	EPDM	EPDM		
Versuch:	Permeationsversuche Ethanol durch:									
Datum:	16.10.2022									
DIN EN ISO 11348-1/2 o. 3 (1999)										
Leuchtbakterien:										
Hersteller (LA; MN; se bst):	Dr. Lange									
Charge Nr.:	HDE897A									
Verfallsdatum:										
Luminometer:	Multimodereader									
Probenvorbereitung:										
pH ASW	6.91									
ASW Autoklaviert	Nein									
ASW Ansatz vom	16.10.2022									
ASW temperatur										
Verdünnungsreihe von										
bis:										
Gültigkeitskriterien:										
Ausgangsleuchten (> 500)	567085.375									
fK-Wert (0,6-1,3)	.96									
DCP G2 20-80%	36.48									
Abw. d. Kontrolle v. Mittel [%](<3%)	0.90									
Abw. d. Probenparallelen v. Mittel [Prozentpunkte](<3)	4.09	0.47	0.45	0.50	0.50	0.83	0.66	1.76	1.18	
Referenzsubstanz: DCP										
RefSubstanz angesetzt in:										
Konz. Stammlösung [mg/]:										
Konzentration RefSubstanz [mg/l]:										
Ergebnis										
Mittelwert H30 [%] in:	Neopren	Neopren	Neopren/Trilaminat	Trilaminat/EPD	Trilaminat	Trilaminat/EPD	EPDM	EPDM	DCP	
G1	-2.42	7.78	11.97	8.65	24.20	26.58	11.97	20.36	74.66	
G2	-2.69	9.60	13.56	0.38	27.93	30.71	12.14	26.12	36.48	
G3	0.48	7.05	15.58	10.34	25.98	4.36	14.93	25.00		
G4	-4.35	8.98	6.49	14.14	27.27	7.63	18.33	27.96		
G6	4.72	5.75	6.59	19.55	29.98	11.81	21.91	keine Probe		

Abbildung A.34: Test 4, Hemmung der Permeation von Ethanol durch Trilaminat, EPDM-Naturgummi und Neopren; die Eingeschobene EPDM-Probe stellt die Null-Probe dar

Testprotokoll Leuchtbakterientest ELUATE SW										
Angaben zur Probenahme, Probe, Eluat-Herstellung + Eigenschaften siehe Extraprotokoll										
Institut:	HAW									
Proben-Nr. extern:										
Proben-Nr. intern:	Konzentrationsreihe in ASW	Alte Proben 1	CEPS in ETOH/ASW			Alte Proben 2				
Versuch:	Ansetzen einer Konzentrationsreihe zur Bestimmung der Dosis-Wirkungskurve									
	Alte Proben entsprechen CEPS-Ethanol in ASW									
Datum:	16.10.2022									
DIN EN ISO 11348-1/2 o. 3 (1999)										
Leuchtbakterien:										
Hersteller (LA; MN; se bst):	Dr. Lange									
Charge Nr.:	HDE897A									
Verfallsdatum:										
Luminometer:	Multimodereader									
Probenvorbereitung:										
pH ASW	6.94									
ASW Autoklaviert	Nein									
ASW Ansatz vom	16.10.2022									
ASW temperatur										
Verdünnungsreihe von	1 µl pro L	50 µl pro L	2 µl pro L	1 mg pro L	10 mg pro L	0.1 µl pro L				
bis:	40 µl pro L	100 µl pro L	10 µl pro L	8 mg pro L		1 µl pro L				
Gültigkeitskriterien:										
Ausgangsleuchten (> 500)	600115.75									
fK-Wert (0,6-1,3)	1.03									
DCP G2 20-80%	31.99									
Abw. d. Kontrolle v. Mittel [%](<3%)	1.91									
Abw. d. Probenparallelen v. Mittel [Prozentpunkte](<3)	1.30	0.81	4.23	1.90	0.35	0.47	0.76	2.21	0.40	
Referenzsubstanz: DCP										
RefSubstanz angesetzt in:										
Konz. Stammlösung [mg/]:										
Konzentration RefSubstanz [mg/l]:										
Ergebnis										
Mittelwert H30 [%] in:	Konzentrationsreihe in ASW	Alte Proben 1	CEPS in ETOH/ASW			Alte Proben 2	Keine Probe	Keine Probe	DCP	
G1	7.75	80.40	2.87	12.13	34.80	-2.06	Keine Probe	Keine Probe	69.19	
G2	28.47	67.58	4.83	11.43	Keine Probe	-2.11	Keine Probe	Keine Probe	31.99	
G3	46.84	73.44	7.17	16.81	Keine Probe	-1.19	Keine Probe	Keine Probe		
G4	58.32	Keine Probe	11.31	21.23	Keine Probe	1.88	Keine Probe	Keine Probe		
G6	64.77	Keine Probe	19.12	28.89	Keine Probe	3.85	Keine Probe	Keine Probe		

Abbildung A.35: Test 5, Hemmung Konzentrationsreihe CEPS in ASW, CEPS-Ethanol in ASW (Alte Probe)

Testprotokoll Leuchtbakterientest ELUATE SW										
Angaben zur Probenahme, Probe, Eluat-Herstellung + Eigenschaften siehe Extraprotokoll										
Institut:	HAW									
Proben-Nr. extern:										
Proben-Nr. intern:	Verdünnungsreihe CEPS-Ethanol in ASW									
Versuch:	Verdünnungsreihe CEPS-Ethanol in ASW									
Testabkürzung (Datei):										
Datum:	13.10.2022									
DIN EN ISO 11348-1/2 o. 3 (1999)										
Leuchtbakterien:										
Hersteller (LA; MN; se bst):	Dr. Lange									
Charge Nr.:	HDE897A									
Verfallsdatum:										
Luminometer:	Multimodereader: Integrationszeit = 1900 ms									
Probenvorbehandlung:										
pH ASW	6.86									
ASW Autoklaviert	Ja									
ASW Ansatz vom	-									
ASW temperatur	14 °C									
Verdünnungsreihe von	0 µl pro L									
bis:	100 µl pro L									
Gültigkeitskriterien:										
Ausgangsleuchten (> 500)	689143.625									
fK-Wert (0,6-1,3)	.80									
DCP G2 20-80%	11.97									
Abw. d. Kontrolle v. Mittel [%](<3%)	0.81									
Abw. d. Probenparallelen v. Mittel [Prozentpunkte](<3)	6.20	1.36	10.78	12.90	1.02	0.83	0.82	1.28	1.91	
Referenzsubstanz: DCP										
RefSubstanz angesetzt in:										
Konz. Stammlösung [mg/]:										
Konzentration RefSubstanz [mg/l]:										
Ergebnis										
Mittelwert H30 [%] in:	Verdünnungsreihe CEPS-Ethanol in ASW			Keine Probe	DCP					
G1	14.99	88.46	Keine Probe	53.75						
G2	29.47	98.01	Keine Probe	11.97						
G3	53.89	98.80	Keine Probe							
G4	67.93	0.59	Keine Probe							
G6	77.91	Kein Probe	Keine Probe							

Abbildung A.36: Bestimmung Hemmungen des Vorversuchens zur Validierung des Leuchtbakterientests, sowie zur Bestimmung der Nachweißgrenze

Testprotokoll Leuchtbakterientest ELUATE SW										
Angaben zur Probenahme, Probe, Eluat-Herstellung + Eigenschaften siehe Extraprotokoll										
Institut:	HAW									
Proben-Nr. extern:										
Proben-Nr. intern:	Verdünnungsreihe Ethanol in ASW									
Versuch:	Verdünnungsreihe Ethanol in ASW									
Testabkürzung (Datei):										
Datum:	14.10.2022									
DIN EN ISO 11348-1/2 o. 3 (1999)										
Leuchtbakterien:										
Hersteller (LA; MN; se bst):	Dr. Lange									
Charge Nr.:	HDE897A									
Verfallsdatum:										
Luminometer:	Multimodereader: Integrationszeit = 1900 ms									
Probenvorbehandlung:										
pH ASW	6.91									
ASW Autoklaviert	Ja									
ASW Ansatz vom	-									
ASW temperatur	14 °C									
Verdünnungsreihe von	0 ml pro L									
bis:	100 ml pro L									
Gültigkeitskriterien:										
Ausgangsleuchten (> 500)	661513.875									
fK-Wert (0,6-1,3)	.97									
DCP G2 20-80%	39.23									
Abw. d. Kontrolle v. Mittel [%](<3%)	0.79									
Abw. d. Probenparallelen v. Mittel [Prozentpunkte](<3)	2.88	4.72	1.00	0.30	1.13	1.17	0.49	0.52	1.47	
Referenzsubstanz: DCP										
RefSubstanz angesetzt in:										
Konz. Stammlösung [mg/]:										
Konzentration RefSubstanz [mg/l]:										
Ergebnis										
Mittelwert H30 [%] in:	Verdünnungsreihe Ethanol in A	Keine Probe	DCP							
G1	7.07	96.45	Keine Probe	73.23						
G2	-1.69	Keine Probe	39.23							
G3	42.19	Keine Probe								
G4	72.67	Keine Probe								
G6	93.22	Keine Probe								

Abbildung A.37: Bestimmung der Hemmung durch Ethanol anhand einer Konzentrationsreihe