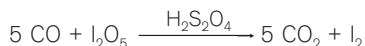


## 2.2 Chemische Grundlagen – Reaktionsmechanismen

Grundlage direktanzeigender Dräger-Röhrchen sämtlicher Kategorien sind chemische Reaktionen des zu messenden Stoffes mit den Chemikalien der Füllschichten. Da diese Reaktionen sinnvollerweise mit einer Farbänderung verbunden sind, können die Dräger-Röhrchen auch als colorimetrisch-chemische Sensoren bezeichnet werden. Der Stoffumsatz im Dräger-Röhrchen verläuft in erster Näherung proportional zur Masse des reagierenden Gases. Meist gelingt es, diesen Stoffumsatz quantitativ in Form einer Farbblängenanzeige darzustellen, andernfalls wird der massenabhängige Stoffumsatz über die Farbintensität in den Farbabgleich-Röhrchen realisiert.

In den Füllschichten der Dräger-Röhrchen kommen verschieden Reaktionssysteme zur Anwendung. 14 wesentliche Reaktionssysteme werden unterschieden, die in manchen Fällen auch untereinander kombiniert werden. Für den Dräger-Röhrchen-Anwender ist die Frage der Selektivität der einzelnen Röhrchen von großer Bedeutung. Das Spektrum der Selektivität reicht bei Dräger-Röhrchen vom substanzselektiven Röhrchen für Kohlenstoffdioxid über stoffgruppenselektive Röhrchen für z. B. chlorierte Kohlenwasserstoffe bis hin zum klassenselektiven Röhrchen, das z. B. die Klasse leicht oxidierbarer Stoffe in Summe anzeigt, wie das Polytest-Röhrchen. Bei gasanalytischen Messungen im Sinne der Arbeitshygiene ist es ohnehin erforderlich, qualitative Informationen über die Anwesenheit verschiedener Stoffe am Arbeitsplatz zu beschaffen, so dass die Dräger-Röhrchen gezielt ausgewählt werden können.

Zu den klassischen Dräger-Röhrchen-Reaktionen gehört die Umsetzung von Iodpentoxid unter sauren Bedingungen mit z. B. Kohlenstoffmonoxid. Es ist grundsätzlich eine klassenselektive Reaktion zur Messung leicht oxidierbarer Stoffe. Die Selektivität lässt sich durch geeignete Vorschichten gezielt steigern:



Metallsalzfallungsreaktionen sind die Basis der Schwefelwasserstoff-Röhrchen. Metallsalze reagieren mit Schwefelwasserstoff unter Ausbildung schwer löslicher Metallsulfide. Es handelt sich hierbei um eine schnell ablaufende Ionenreaktion, die vom Volumenfluss durch das Dräger-Röhrchen nahezu unabhängig ist. Damit diese Reaktion abläuft, ist ein Mindestmaß an Wasser, d.h. Luftfeuchtigkeit, notwendig; z. B.:



Stickstoffdioxid und elementare Halogene reagieren mit aromatischen Aminen unter Ausbildung intensiv gefärbter Verbindungen:



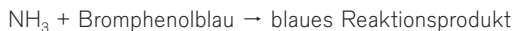
Da chlorierte Kohlenwasserstoffe keine direkte Farbreaktion eingehen, ist bei dieser Verbindungsklasse vorher eine oxidative Spaltung des Moleküls erforderlich. Diese Reaktion verläuft entweder mit Kaliumpermanganat oder Chrom-(VI)-Verbindungen mit hinreichender Ausbeute unter Bildung von elementarem Chlor.

Die Messung von Kohlenstoffdioxid wird durch Oxidation von Hydrazinhydrat bei Anwesenheit von Kristallviolett als Redoxindikator durchgeführt:



Wegen der typischerweise wesentlich höheren Konzentration von Kohlenstoffdioxid im Vergleich zu potentiellen Querempfindlichkeiten kann diese Reaktion als weitgehend substanzselektiv bezeichnet werden. Mögliche Störungen durch Schwefelwasserstoff oder Schwefeldioxid sind in der Regel nicht zu erwarten, da diese Störungen erst bei untypisch hohen Konzentrationen auftreten können.

Eine weitere große Gruppe von Reaktionen erfolgt auf der Basis von pH-Indikatoren, z. B.



Diese Art der Nachweisreaktion gilt trivialerweise sowohl für basische wie auch für saure Gase mit entsprechend umgekehrter Verfärbung.

Verbindungen mit der  $\text{-C}\equiv\text{N}$ -Gruppe werden über mehrstufige Reaktionen nachgewiesen, denen im Fall des Acrylnitrils noch eine Oxidation durch eine Chrom-(VI)-Verbindung vorangestellt wird. Das Cyanid-Ion reagiert im nächsten Schritt mit Quecksilberchlorid unter Bildung von Salzsäure und undissoziiertem Quecksilbercyanid. Die Salzsäure wird im letzten Teilschritt dieses komplexen Reaktionssystems mit Hilfe eines pH-Indikators zur Anzeige gebracht. Entsprechende Vorschichten sorgen hier wiederum für eine selektive Messmöglichkeit. Ein ähnliches Reaktionsprinzip wird auch in dem empfindlichsten Phosphorwasserstoff-Röhrchen (Phosphorwasserstoff 0,01/a) verwendet. Hier reagiert der Phosphorwasserstoff ebenfalls mit Quecksilberchlorid unter Bildung von Quecksilberphosphid und Salzsäure.

Die meisten Hydride der Elemente der III. bzw. V. Gruppe des Periodensystems, z. B. Borwasserstoff oder Arsenwasserstoff, reagieren aufgrund ihrer reduzierenden Eigenschaften mit Goldsalzen unter Ausbildung von elementarem Gold.

Aromaten kondensieren unter stark sauren Bedingungen mit Formaldehyd zu intensiv gefärbten sogenannten chinoiden Verbindungen unterschiedlicher Molekülstruktur und -größe. Jeder der beiden Hauptreaktionspartner lässt sich auf dieser Basis messen, sowohl Aromaten wie Benzol und Xylol wie auch Formaldehyd. Für Ethylenoxid und Ethylenglykol ist noch eine Oxidationsreaktion zusätzlich erforderlich, bei der beide Stoffe zu Formaldehyd umgesetzt werden.

Elementares Iod lagert sich in Stärkemoleküle unter Bildung stark gefärbter blauer Einschlussverbindungen ein, wobei die leichte Reduktion zu farblosen Iod-Ionen erhalten bleibt. Die Umsetzung mit Schwefeldioxid führt wegen dessen oxidativer Wirkung zur Entfärbung dieser Iod-Komplexe. Diese Reaktion ist auch die Basis der Träger-Röhrchen für Schwefeldioxid. Chrom-(VI)-Verbindungen wirken unter sauren Bedingungen stark oxidierend, so dass sie sich für die Messung einer Reihe organischer Verbindungen eignen, wenn auch recht unselektiv. Bereits im legendären Alcotest-Röhrchen sorgt ein Chrom-(VI)-Salz für die Messung von Atemalkohol. Das gelbe Chrom-(VI) wird hierbei zu grünem Chrom-(III) reduziert, der Alkohol wird wie andere organische Verbindungen zu einer Reihe weiterer organischer Verbindungen oxidiert. Neben Essigsäure werden auch Ester gebildet, die ihrerseits weiter oxidiert werden können. Glücklicherweise basiert die Farbe dieser Chromatröhrchen allein auf dem grünen  $\text{Cr}^{3+}$ -Ion, so dass der insgesamt relativ komplexe Reaktionsverlauf unter Bildung ausnahmslos farbloser Oxidationsprodukte für die eigentliche Messung nicht störend wirkt.

Substituierte aromatische Amine reagieren recht selektiv mit Säurechloriden und Phosgen, wobei letzteres als Dichlorid der Kohlensäure aufgefasst werden kann. Tetrachlorkohlenstoff wird durch ein starkes Oxidationsmittel zu Phosgen oxidiert, so dass sich dieser Reaktionstyp auch für die Messung von Tetrachlorkohlenstoff eignet.

Die bekannte Oxidationsreaktion von C=C-Doppelbindungen mit Kaliumpermanganat ist die Basisreaktion zur Messung von Olefinen. Aufgrund der Selektivität dieser Reaktion ist darauf zu achten, dass neben der Messkomponente keine weiteren durch Permanganat oxidierbaren Substanzen vorliegen.

Eine weitere Reduktionsreaktion von Metallsalzen erlaubt die Messung von Ethylen und einigen Acrylaten. Molybdänsalze ergeben bei der Reduktion aus der höchsten Oxidationsstufe in eine niedrigere einen intensiven Farbwechsel von hellgelb nach tiefblau.

Bisher nicht erwähnt wurden einzelne substanzselektive Reaktionen wie z. B.

- Ketonnachweis mit Hydrazinderivaten,
- Oxidation von  $Ti^{3+}$ -Salzen durch Sauerstoff,
- Nickelnachweis durch Dimethylglyoxim.

Wie bereits eingangs erwähnt, sind wie bei jeder gasanalytischen Bestimmung die Grenzen des verwendeten Verfahrens zu berücksichtigen. Eine wichtige Voraussetzung hinsichtlich der Selektivität ist hierbei die Kenntnis potentieller Querempfindlichkeiten. Da aufgrund der Vielzahl der chemischen Verbindungen niemals alle Störeinflüsse komplett angegeben werden können, ist für jedes einzelne Dräger-Röhrchen das Reaktionsprinzip angegeben. Der Fachmann kann somit aufgrund seines Vorwissens anhand des Reaktionsprinzips entscheiden, ob das jeweilige Dräger-Röhrchen für die gestellte Messaufgabe geeignet ist. Für eventuell weitergehende Fragen steht die anwendungstechnische Beratung der Dräger Safety AG & Co. KGaA zur Verfügung.

## 2.3 Das Dräger-Röhrchen-Mess-System

Das Dräger-Röhrchen-Mess-System besteht aus einem Dräger-Röhrchen und einer Dräger-Gasspürpumpe. Jedes Dräger-Röhrchen enthält ein hochempfindliches Reagenzsystem, das immer dann präzise Messergebnisse ermöglicht, wenn die technischen Eigenschaften der verwendeten Gasspürpumpe auf die Reaktionskinetik des Reagenzsystems im Röhrchen exakt abgestimmt sind. Deshalb müssen bei einer Gasspürpumpe das Fördervolumen und der zeitliche Ablauf des Volumenstromes, die sogenannte Saugcharakteristik, innerhalb geringer Toleranzen auf das Röhrchen abgestimmt sein. Diese Anforderungen sind in internationalen wie auch nationalen Prüfröhrchen-Standards bzw. -Normen festgelegt, wonach die Verwendung von Prüfröhrchen mit einer dazu passenden Gasspürpumpe des gleichen Herstellers gefordert bzw. empfohlen wird.

Für das Dräger-Röhrchen-Mess-System werden verschiedene Dräger-Gasspürpumpen und Dräger-Röhrchen verwendet. Dräger Kurzzeitröhrchen und die Dräger-Gasspürpumpen sind werksseitig aufeinander abgestimmt. Sie bilden eine Einheit. Die Verwendung anderer Pumpen mit Dräger Kurzzeitröhrchen oder anderer Kurzzeitprüfröhrchen mit Dräger-Gasspürpumpen kann die ordnungsgemäße Funktion des Mess-Systems gefährden. Um korrekte Messergebnisse mit diesem System zu erhalten, erfolgt die Kalibrierung von jedem Dräger-Röhrchen Typ chargenweise und zusammen mit einer Dräger