



Hinweise zur Verwendung der Phosphorsäureester-Prüfröhrchen des CBRN-Erkunders

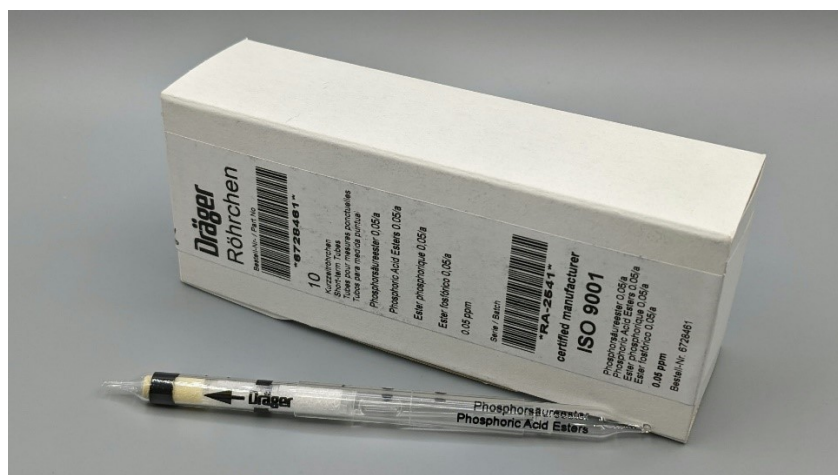
Allgemeines:

Die Phosphorsäureester-Prüfröhrchen (auch als Organophosphat-Prüfröhrchen bezeichnet) sind Bestandteil des Probennahmesatzes des CBRN Erkundungswagen (CBRN-ErkW). Sie wurden ergänzend in die Ausstattung aufgenommen, um die Nachweismöglichkeiten toxischer Phosphorsäureester zu erweitern.

Diese Hinweise wurden aufgrund der aufwändigeren Verfahrensweise beim Umgang mit den Phosphorsäureester-Prüfröhrchen erstellt. Die Hinweise zur Verwendung der Phosphorsäureester-Prüfröhrchen sind als Hintergrundinformationen gedacht und ersetzen nicht die Lektüre und Beachtung der Gebrauchsanweisung des Herstellers (Firma Dräger, Bestell-Nr: 67 28 461).

Die ersten Seiten 2 bis 4 des vorliegenden Dokumentes beschreiben Anwendung, Hintergrund und Funktionsprinzip. Die Anlage 1 auf den Seiten 5 und 6 beschreibt das Vorgehen bei der praktischen Verwendung der Prüfröhrchen textlich und graphisch.

Zur Mitführung auf CBRN Erkundungswagen ist die beigelegte Anleitung (Anlage 1) auf wasserfestem Papier gedruckt.



Version 1, 14.12.2020, Bildrechte: BBK, Referat III.2 CBRN-Schutz





Anwendung:

Die Phosphorsäureester-Prüfröhrchen ermöglichen den Nachweis von Phosphorsäureestern. Ein positives Messergebnis, das mit einem anderen Nachweisprinzip (z.B. mit einem Spürpapier oder dem Ionenmobilitätsspektrometer) erhalten wurde, kann mit den Phosphorsäureester-Prüfröhrchen bestätigt oder ausgeschlossen werden. Hierdurch werden die Forderungen der vfdb Richtlinie 10/05 und des vfdb Merkblatt MB 10-08 nach einer Bestätigung eines ersten positiven Ergebnisses mit einer unabhängigen Methode erfüllt.

Beispiele und Wirkung toxischer Phosphorsäureester

Die Substanzklasse der Phosphorsäureester beinhaltet Insektizide und chemische Kampfstoffe. Beispiele für Insektizide auf Basis von Phosphorsäureestern sind Parathion (E605) oder Dichlorphos. Zu den chemischen Nervenkampfstoffen auf Phosphorsäureester-Basis zählen unter anderem Tabun, Sarin, Soman oder VX.

Die Aufnahme von Phosphorsäureestern kann, in Abhängigkeit ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften, wie Siedepunkt und Dampfdruck, über die Haut, die Augen, die Atemwege oder durch Verschlucken erfolgen. Die Wirkung toxischer Phosphorsäureester beruht auf der Beeinflussung der Reizweiterleitung zwischen den Nervenzellen, indem das für die Rückbildung der Reizübertragung verantwortliche Enzym, die Acetylcholinesterase (AChE), blockiert wird. Dadurch wird Acetylcholin (ACh) nicht mehr abgebaut und die ACh Konzentration steigt an. Es kommt zu krampfartigen Zuständen, da die Nervenzellen dauerhaft mit Reizimpulsen beaufschlagt werden. Die Symptome reichen von Sehstörungen (Pupillenverengung) über Muskelzucken und vermehrtem Speichelfluss bis hin zur Atemlähmung.

Tabelle 1: Übersicht über die AEGL 2 (4h) Werte verschiedener Phosphorsäureester, I = Insektizid, N = Nervenkampfstoff

Name	Typ	AEGL 2 (4h) Wert [ppm]	AEGL 2 (4h) Wert [mg/m ³]
Parathion (E 605)	I	0,079	0,96
Dichlorvos	I	0,061	0,56
Tabun (GA)	N	0,0026	0,017
Sarin (GB)	N	0,0029	0,017
Soman (GD)	N	0,0012	0,0085
VX	N	0,00014	0,0015



Funktionsprinzip der Phosphorsäureester-Prüfröhrchen:

Das Nachweisprinzip der Phosphorsäureester-Prüfröhrchen basiert auf nacheinander ablaufenden biochemischen und chemischen Reaktionen, an deren Ende ein rosa bis roter Farbumschlag die Anwesenheit von Phosphorsäureestern anzeigt.

Das Prüfröhrchen enthält eine innere Flüssigkeitsampulle und mehreren Schichten, in denen die verschiedenen Reaktionen ablaufen. Daher erfolgt die Analyse auch in einem mehrstufigen, genau einzuhaltenden Ablauf.

Zunächst wird die Prüfatmosphäre mit der Gaspumpe durch das Prüfröhrchen gesaugt (Abbildung 1: 1). Eventuell in der Gasprobe anwesende Phosphorsäureester verteilen sich im Prüfröhrchen.

Nach Zerbrechen der inneren Flüssigkeitsampulle und Transfer der schwach basischen Flüssigkeit in die Enzymschicht blockieren anwesende Phosphorsäureester das auf der Enzymschicht aufgebraute Cholinesteraseenzym. Hierdurch wird die Fähigkeit des Enzyms Cholin-Moleküle zu spalten unterbunden (Abbildung 1: 2).

Nach Ablauf der Reaktionszeit von 1 min wird die Flüssigkeit mit der Gaspumpe in die nachfolgende Substratschicht gesaugt (Abbildung 1: 3). Liegen Phosphorsäureester vor, ist das Enzym blockiert und es wird keine Säure abgespalten (Abbildung 1: 3 oben). Die basische Flüssigkeit aus der inneren Ampulle kann in diesem Fall nicht mehr durch abgespaltene Säure neutralisiert werden. Bei Abwesenheit von Phosphorsäureestern spaltet das Enzym Säure aus dem Substratmolekül ab. Die basische Flüssigkeit aus der inneren Glasampulle wird hierbei neutralisiert (Abbildung 1: 3 unten).

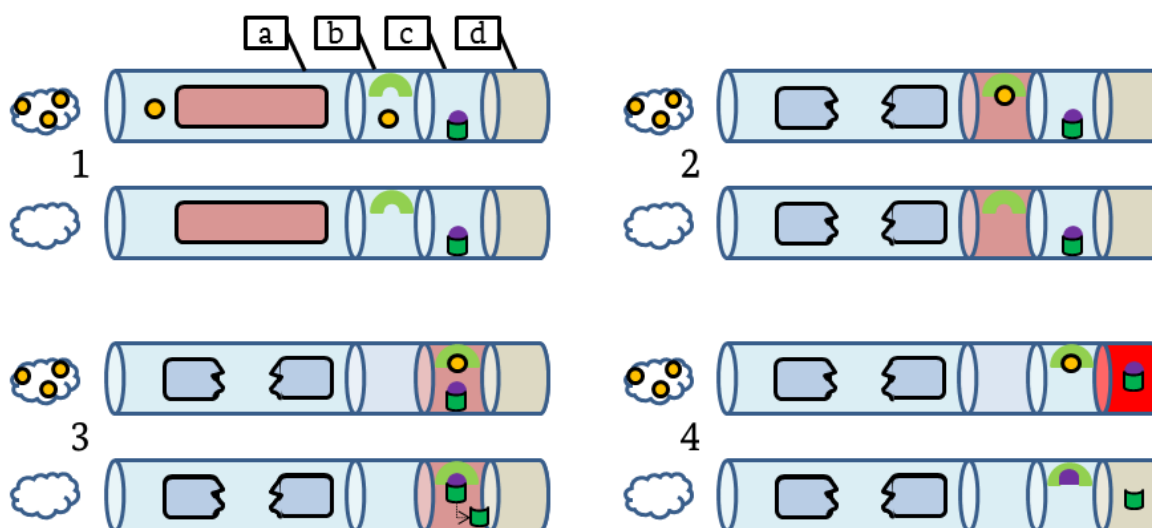
Nach einer weiteren 1 minütigen Reaktionszeit wird die Flüssigkeit in die Anzeigeschicht gesaugt, die sich in Abhängigkeit des pH Wertes verfärbt. Bei Anwesenheit von Phosphorsäureestern bewirkt die basische Flüssigkeit eine rosa bis rote Verfärbung der Anzeigeschicht, die länger als eine Minute bestehen bleibt (Abbildung 1: 4 oben). Sind Phosphorsäureester nicht nachweisbar, bewirkt die neutralisierte Flüssigkeit keine Farbänderung und die Anzeigeschicht bleibt gelb bzw. kann sich kurzfristig rot färben (Abbildung 1: 4 unten).

Da die unterschiedlichen Phosphorsäureester unterschiedlich schnell und intensiv mit dem vorhandenen Enzym wechselwirken, kann mehr oder weniger Säure gebildet werden, wodurch die Anzeige mehr oder weniger intensiv rosa bis rot erfolgen kann. Das Prüfröhrchen weist die Anwesenheit von 0,05 ppm Dichlorphos nach, andere Phosphorsäureester werden mit abweichender Empfindlichkeit nachgewiesen. E605 konnte bei einer Erprobung z.B. aufgrund des niedrigen Dampfdruckes nicht nachgewiesen werden. Nervenkampfstoffe mit ausreichend hohem Dampfdruck, wie z.B. Sarin, können mit den Prüfröhrchen nachgewiesen werden.

Hinweis: Da der Nachweis auf einer Säure-Base-Reaktion beruht, können basische Gasbestandteile, z.B. Ammoniak, in der Luftprobe ein falsch positives Ergebnis verursachen.



Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der Phosphorsäureester-Prüfröhrchen:



Legende			
	Phosphorsäureester vorhanden*		Phosphorsäureester nicht vorhanden*
	Phosphorsäureester	a	Prüfröhrchen mit Flüssigkeitsampulle
	Enzym (Cholinesterase)	b	Enzymschicht
	Substrat	c	Substratschicht
	Säure (Substratteil)	d	Anzeigeschicht

* Die Bezeichnung „vorhanden“ bedeutet, dass die Konzentration in der Prüfatmosphäre größer als die untere Nachweisgrenze des verwendeten Prüfröhrchens ist.

Abbildung 1: Prinzip des schrittweisen Messablaufs: Die Anwesenheit von Phosphorsäureestern ist jeweils oben, die Abwesenheit von Phosphorsäureestern jeweils unten dargestellt.



Anlage 1: Praktische Verwendung der Phosphorsäureester-Prüfröhrchen

1. Dichtigkeit der Gaspumpe prüfen
2. Prüfröhrchen an beiden Enden öffnen
3. Prüfröhrchen in Pfeilrichtung in die Gaspumpe einsetzen
4. Luftprobe ansaugen, 10 Hübe ausführen
5. Prüfröhrchen aus der Pumpe entnehmen
6. Innere Flüssigkeitsampulle öffnen, hierzu das Prüfröhrchen an der Bruchstelle zwischen den beiden schwarzen Punkten um ca. 45° biegen.

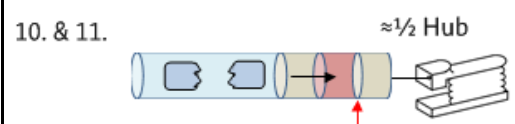
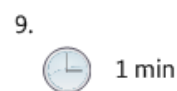
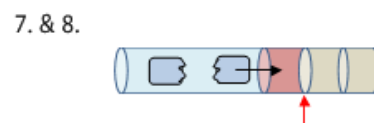
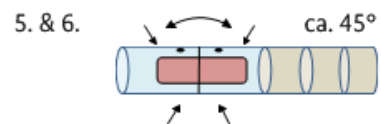
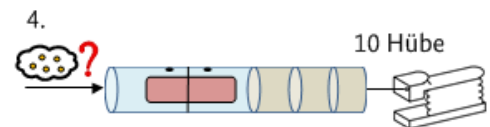
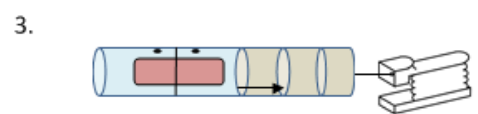
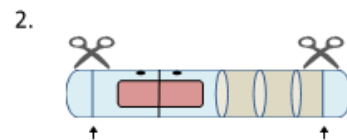
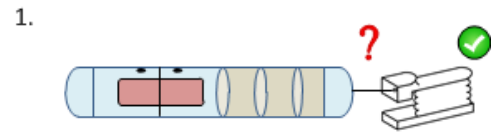
Hinweis: Zum Brechen kann die Einkerbung des Dräger Röhrchenöffners TO-7000 verwendet werden.

Achtung: Verletzungsgefahr durch die beiden offenen Enden des Prüfröhrchens und Glassplitter.

7. Flüssigkeit aus der inneren Ampulle durch leichtes Klopfen oder Schütteln auf die **Enzymschicht** überführen und Enzymschicht vollständig benetzen. Die benetzte Enzymschicht nimmt eine etwas dunklere Farbe an.

Achtung: Die Flüssigkeit darf in diesem Schritt **nicht in die nachfolgende Substratschicht** gelangen.

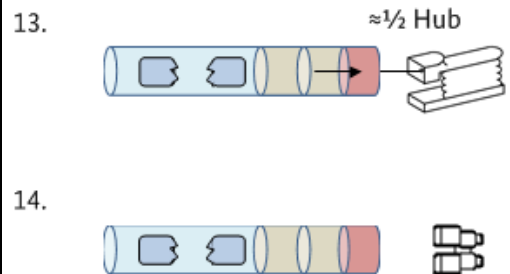
8. Röhrchen waagrecht halten oder ablegen, um eine Benetzung der Substratschicht in der folgenden Wartezeit zu vermeiden
 9. Eine Minute warten
 10. Prüfröhrchen wieder in Pfeilrichtung in die Gaspumpe einsetzen
 11. Flüssigkeit vorsichtig mit der Gaspumpe aus der Enzymschicht in die nachfolgende Substratschicht bis zum Markierungstrich der Substratschicht (roter Pfeil, und Abbildung 2 roter Pfeil) saugen. Hierzu ist ggf. ein Teilhub mit der Gaspumpe auszuführen. Die benetzte Substratschicht nimmt eine dunklere Farbe an.
- Achtung:** Die Flüssigkeit darf in diesem Schritt noch nicht in die nachfolgende Anzeigeschicht gelangen.
12. Eine Minute Warten



Fortsetzung umseitig



13. Flüssigkeit aus der Substratschicht durch die Anzeigeschicht saugen
14. Ergebnis auswerten
(siehe Auswertung und Abbildung 2)
15. Nachbereitung: Prüfröhrchen entfernen und Gaspumpe durch 3-4 Hübe mit Frischluft spülen



Auswertung:

gelbe Färbung oder kurzzeitig (weniger als eine Minute) rote Verfärbung der Anzeige:

Phosphorsäureester mit dem Prüfröhrchen nicht nachweisbar (Abbildung 2: b).

rote oder rosa Verfärbung der Anzeigeschicht und die rote Farbe ist für 1 Minute stabil:

Phosphorsäureester mit dem Prüfröhrchen nachweisbar (Abbildung 2: c)

Hinweis: Beim Ansaugen der Luftprobe kann eine leichte rosa Färbung der Anzeigeschicht auftreten. Diese Färbung kann durch basische Gasbestandteile, z. B. Ammoniak, in der Luftprobe verursacht werden (Abbildung 2: d) falsch-positives Ergebnis.

Bei einem Blindtest nicht kontaminierter Atmosphäre kann es zu einer kurzzeitigen, weniger als eine Minute stabilen, roten Verfärbung kommen. (Abbildung 2: c und d)

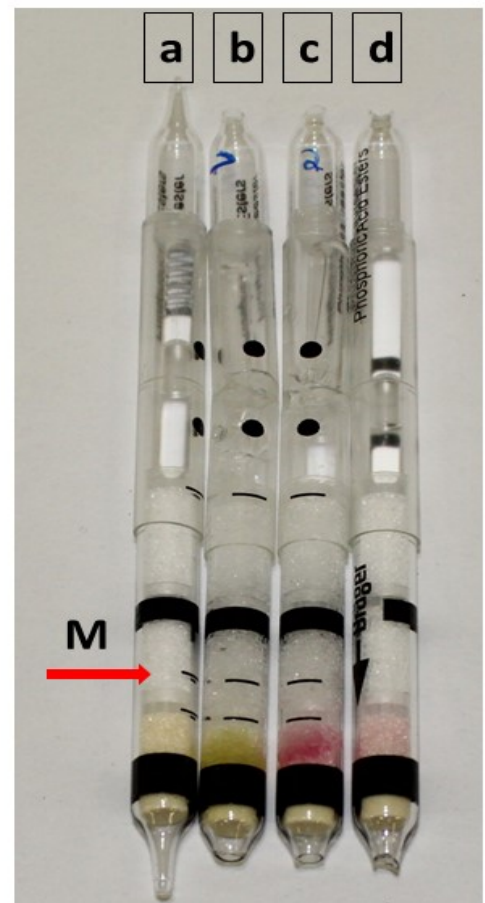


Abbildung 2: Phosphorsäureester-Prüfröhrchen:
a: ungeöffnet,
b: negatives Ergebnis,
c: positives Ergebnis,
d: Verfärbung während Messung, roter Pfeil Markierung Ende der Substratschicht