

# Weiterentwicklung der Online-Analytik von dynamischen Prüfgasen zur Qualitätssicherung

C. Kaus, F. Nürnberger, J. Rupp, D. Breuer

**Zusammenfassung** Die Quantifizierung gesundheitsschädlicher Substanzen an Arbeitsplätzen wurde in den letzten Jahrzehnten immer wichtiger und ist auch weiterhin von großem Interesse. Die Rahmenbedingungen für Gefahrstoffmessungen am Arbeitsplatz haben sich gleichzeitig aufgrund des technischen Fortschritts und fortwährender Grenzwertabsenkungen geändert. Somit ist es essenziell, die analytischen Methoden diesen Änderungen anzupassen. Das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) bietet zur Qualitätssicherung für Messstellen verschiedene Ringversuche für gesundheitsschädliche Stoffe am Arbeitsplatz an einer dynamischen Prüfgasstrecke an. Im Zuge kontinuierlicher Verbesserung wurden Online-Messmethoden in den Prozess der Prüfgasherstellung implementiert. Der Einsatz eines Online-Gaschromatographen ermöglicht die selektive Quantifizierung der Substanzen im Prüfgasgemisch und sichert somit die Qualität des Prüfgases, z. B. während der Ringversuche für organische Lösemittel und flüchtige organische Verbindungen.

## Further development of the online analysis of dynamic test gases for quality assurance

**Abstract** The quantification of harmful substances at workplaces has become increasingly important in recent decades and continues to be of great interest. At the same time, the framework conditions for measuring hazardous substances at the workplace have changed due to technical progress and ongoing reductions in limit values, so it is essential to adapt the analytical methods to these changes. For quality assurance purposes, the Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance (IFA) offers various proficiency testing schemes for hazardous substances at the workplace on a dynamic test gas line. In the course of continuous improvement, online measuring methods have been implemented in the test gas production process. The use of an online gas chromatograph permits the selective quantification of the substances in the test gas mixture and thus assures the quality of the test gas, e.g. during proficiency testing of organic solvents and volatile organic compounds.

### 1 Einleitung

Die Teilnahme an Ringversuchen ist eine Schlüsselmethode der externen Qualitätssicherung. Das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) ist seit 1989 ein etablierter Anbieter von Ringversuchen für Gefahrstoffmessungen. Jedes Jahr werden Ringversuche für fünf Substanzgruppen (organische Lösemittel, flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds, VOC), anorganische Säuren, Aldehyde und Metalle) angeboten. Die Ringversuche für organische Lösemittel, VOC, anorganische Säuren und Aldehyde finden an der dynamischen Prüfgasstrecke des Instituts statt [1].

Christiane Kaus, M.Sc.; Franziska Nürnberger, M. Sc.; Jana Rupp, M.Sc.; Prof. Dr. rer. nat. Dietmar Breuer, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

Diese dient allerdings nicht nur zur Durchführung und Planung der Ringversuche, sondern wird zudem bei der Entwicklung neuer Methoden eingesetzt und unterstützt die Überprüfung von Messgeräten.

Resultierend aus diesem erweiterten Anwendungsbereich der Prüfgasstrecke und den gestiegenen Anforderungen an Messverfahren wurde es erforderlich, die dort eingesetzte Messtechnik zu erweitern. Insbesondere die kontinuierliche, quantitative Überwachung der Analyten im Prüfgas musste verbessert werden – bisher war sie nicht für alle Analyten uneingeschränkt möglich. Geeignete Messmethoden standen bisher teilweise nicht zur Verfügung und die Analyten konnten somit ausschließlich im Nachhinein quantitativ bestimmt werden. Die Online-Kontrolle erfolgte zudem teilweise mit nicht spezifischen Methoden wie der Flammenionisationsdetektion, die lediglich den Gesamtgehalt organischer Analyten anzeigt. Diese Methode eignet sich, um die Stabilität des Prüfgases während des Versuchs sicherzustellen. Der Einsatz von Online-Messtechnik, abgestimmt auf die Prüfgasstrecke und die Anforderungen für Ringversuche und Methodenentwicklung, ermöglicht die Überwachung des Prüfgases in Echtzeit oder mit geringer Verzögerung. Somit wird unmittelbares Eingreifen im Falle von unerwünschtem Verhalten ermöglicht.

Zu diesem Zweck werden unterschiedliche Messsysteme eingesetzt. Ein speziell für die Online-Kontrolle konfiguriertes gaschromatographisches System kommt für VOC- und Lösemittelprüfgase zum Einsatz. Es ist optimiert für schnelle, selektive Analysen der Analyten im Prüfgasgemisch. Zudem wird im IFA seit 2018 die Selected-ion flow-tube mass spectrometry (SIFT-MS) eingesetzt. Diese ermöglicht zusätzlich eine kontinuierliche Kontrolle von Prüfgasen für flüchtige anorganische Säuren und Aldehyde. Für diese Prüfgase stand bisher kein geeignetes Messsystem zur Verfügung. Bisher konnte lediglich die Konzentration von Formaldehyd überwacht werden, um die Stabilität des Prüfgases sicherzustellen. Der Einsatz des SIFT-MS ermöglicht nun die quantitative Bestimmung aller eingesetzten Aldehyde.

### 2 Material und Methoden

Die Kontrolle der Prüfgase für Lösemittel und VOC erfolgt mittels Gaschromatographie. Bei dem chromatographischen System handelt es sich um einen konventionellen Gaschromatographen (GC), der entsprechend der Applikation für die Online-Messung von Prüfgasen unterschiedlicher Konzentrationsbereiche angepasst wurde (**Bilder 1 und 2**). Prüfgase für den Ringversuch Lösemittel enthalten Analyten in einem Konzentrationsbereich vom 0,01- bis 2-fachen Arbeitsplatzgrenzwert (AGW). Aufgrund der unterschiedlichen AGW erfordert dies einen weiten Kalibrierbereich (Abschnitt 3.2) [2]. Für VOC ist ein Konzentrationsbereich von 10 bis 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  zu überwachen [3]. Die für die Onlinemessung gasförmiger Proben benötigten Modifikationen am Gaschromatographen (Agilent 7890b)

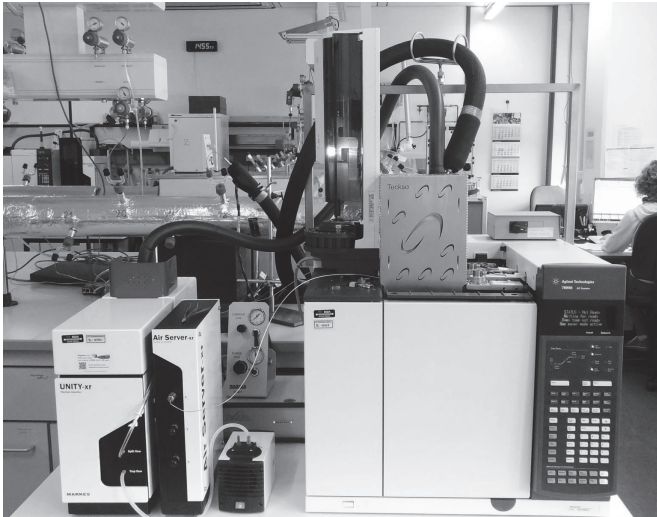


Bild 1. Online-Gaschromatograph.

wurden von der Teckso GmbH umgesetzt. Durch diese Modifikationen, wie die aktive Probenzuführung und die Auswahl kurzer Trennsäulen, ist das gaschromatographische System für eine schnelle Trennung der Analyten optimiert und eine rasche Analysenfolge wird gewährleistet. Die Probenzuführung erfolgt über eine beheizte Transferline (120 °C) von der Prüfgasstrecke zum Gaschromatographen.

Für die Überwachung der Prüf gases für organische Lösemittel ist aufgrund höherer Konzentrationen keine Anreicherung der Analyten erforderlich. Hier wird das Gas über eine 250-µL-Dosierschleife auf die Säule gegeben. Die Trennung erfolgt auf der Trennsäule Zebtron ZB-WAXplus (20 m x 0,18 mm x 0,18 µm).

Zur Überwachung der Prüf gases VOC wird das angesaugte Prüf gas aus der Prüf gasstrecke aufgrund der niedrigen Konzentrationen zunächst in der Anreicherungseinheit UNITY-xr (Trap: „general purpose carbon C4/5 – C30/32“) angereichert, bevor es auf die Trennsäule (Zebtron ZB-624, 20m x 0,18 mm x 1,00 µm) gelangt.

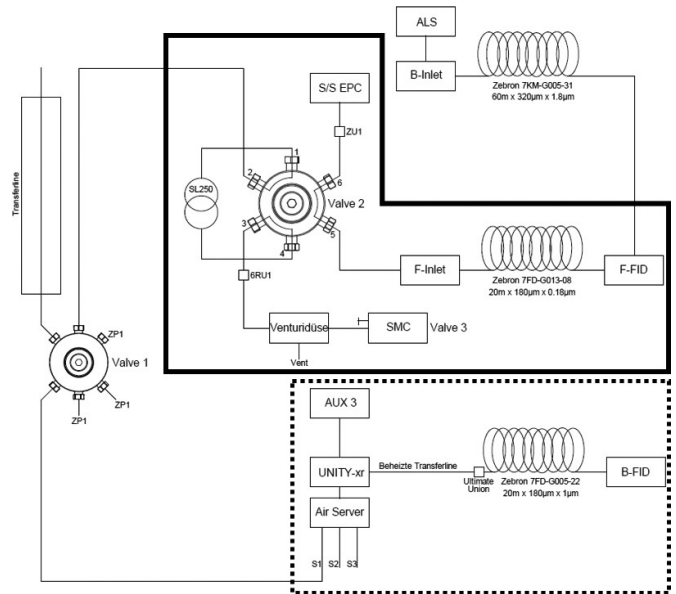


Bild 2. Systemzeichnung des Online-Gaschromatographen. Durchgezogene Linie: Gasdosierschleife für Analytik während des Ringversuchs organische Lösemittel; Gestrichelte Linie: Anreicherung der Analyten im Thermodesorber, Einsatz während des Ringversuchs VOC.

### 3 Ergebnisse

Die Methodenentwicklung und -validierung orientiert sich an den Konzentrationen der Stoffe im Ringversuch. So liegt der Konzentrationsbereich für Substanzen des Ringversuchs organische Lösemittel zwischen einem Hundertstel des Grenzwerts und dem zweifachen Grenzwert. Stoffe im Ringversuch VOC werden im Konzentrationsbereich von 10 bis 250 µg/m<sup>3</sup> dosiert.

Die Methodenvalidierung erfolgte jeweils im angegebenen Konzentrationsbereich. Im Einsatz des Gaschromatographen während des Ringversuchs wird die Kalibrierung der jeweiligen Zielkonzentration angepasst. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Methodenentwicklung und -validierung des gesamten Konzentrationsbereichs beispielhaft für die VOC-Prüfgases gezeigt. Für den Einsatz während des

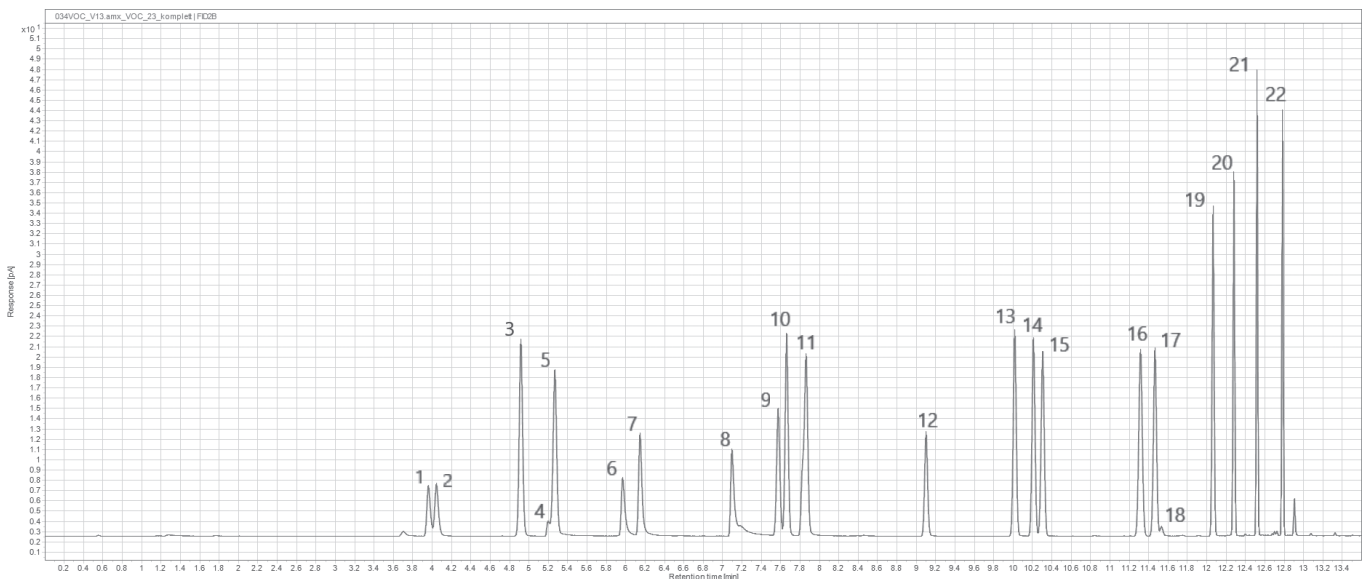


Bild 3. Chromatogramm der Methode für VOC. 1: 2-Butanon, 2: Ethylacetat, 3: Benzol, 4: 2-Methoxyethanol, 5: n-Heptan, 6: 1-Methoxy-2-propanol, 7: n-Butanol, 8: 2-Ethoxyethanol, 9: 4-Methyl-2-pentanon, 10: Toluol, 11: 1-Ethoxy-2-propanol/n-Octan, 12: Butylacetat, 13: Ethylbenzol, 14: m-Xylol, 15: n-Nonan, 16: α-Pinen, 17: Cumol, 18: 2-Ethoxyethylacetat, 19: Propylbenzol, 20: n-Decan, 21: 1,2,4-Trimethylbenzol, 22: 1,2,3-Trimethylbenzol.

Ringversuchs mit angepasster Kalibrierung werden zudem Ergebnisse des Ringversuchs organische Lösemittel dargestellt.

**3.1 Methodenentwicklung für VOC**

In der Methode für VOC sind derzeit 23 Stoffe kalibriert. Im Chromatogramm (Bild 5) ist zu erkennen, dass nicht alle Stoffe während des Laufs getrennt werden. So können die Stoffe 1-Ethoxy-2-propanol und n-Octan (Peak 11) bei den gewählten Trennbedingungen nicht selektiv getrennt und somit nicht simultan quantifiziert werden.

Die Validierung der Methode umfasst die Kalibrierung, die Überprüfung der Zielkonzentrationen in der Prüfgasstrecke mit unabhängigen Offline-Methoden, die Ermittlung der Bestimmungsgrenze und die Untersuchung des Luftfeuchteinflusses auf die Wiederfindung. Aufgrund der Koelutionen von 1-Ethoxy-2-propanol und n-Octan erfolgte die Kalibrierung dieser Stoffe separat. Die definiert zusammengesetzten Prüfgase wurden durch Dosierung und Verdampfung flüssiger Standards in einen Grundgasstrom erzeugt. Es wurde eine Zehnpunktkalibrierung im Konzentrationsbereich von 5 bis 250 µg/m<sup>3</sup> durchgeführt. Je Kalibrier-niveau wurden drei Messungen durchgeführt.

Die Ermittlung der Bestimmungsgrenze erfolgte nach der Kalibriergeradenmethode. Je Ansatz wurde eine zusätzliche Kalibrierung mit sechs äquidistanten Kalibrierpunkten in einer Dreifachmessung durchgeführt. Der Kalibrierbereich deckt eine Zehnerpotenz ab und orientiert sich an

Tabelle 1. Kenndaten der Methode für die Überwachung von VOC-Prüfgasen. Anzahl der Kalibrierniveaus N = 10; Anzahl der Wiederholungsmessungen n = 3; Irrtumswahrscheinlichkeit α = 0,01; Ermittlung der Bestimmungsgrenze: N = 6; Ergebnisunsicherheit nach DIN 32645: k = 3; Vertrauensintervall nach DIN 32645 = 33,3 %.

Analyt	Varianzhomogenität	Linearität nach Mandel	Bestimmungsgrenze in µg/m <sup>3</sup>
2-Butanon	ja	ja	3
Ethylacetat	ja	ja	3
Benzol	ja	ja	3
2-Methoxyethanol	bis 20,5 g/m <sup>3</sup>	ja	9
Heptan	ja	ja	3
1-Methoxy-2-propanol	bis 16 µg/m <sup>3</sup>	ja	8
n-Butanol	ja	ja	3
2-Ethoxyethanol	ja	ja	15
4-Methyl-2-pentanon	ja	ja	2
Toluol	ja	ja	3
1-Ethoxy-2-propanol	bis 16 µg/m <sup>3</sup>	ja	6
n-Octan	ja	ja	3
Butylacetat	ja	ja	5
Ethylbenzol	ja	ja	3
m-Xylol	ja	ja	1
n-Nonan	ja	ja	3
α-Pinen	ja	ja	1
Cumol	ja	ja	4
2-Ethoxyethylacetat*	ja	ja	86
Propylbenzol	ja	ja	3
n-Decan	ja	ja	3
1,2,4-Trimethylbenzol	ja	ja	4
1,2,3-Trimethylbenzol	ja	ja	4

\* Vierpunktkalibrierung, da linearer Bereich eingeschränkt ist

einer ersten Schätzung der Bestimmungsgrenze, die mithilfe der Zehnpunktkalibrierung ermittelt werden konnte. Der Konzentrationsbereich beträgt bei dieser Kalibrierung 2,5 bis 25,0 µg/m<sup>3</sup>. Eine Ausnahme bildet 2-Ethoxyethylacetat, das im angestrebten Messbereich nicht bestimmt werden kann. Für diesen Stoff wurde eine recht hohe Bestim-

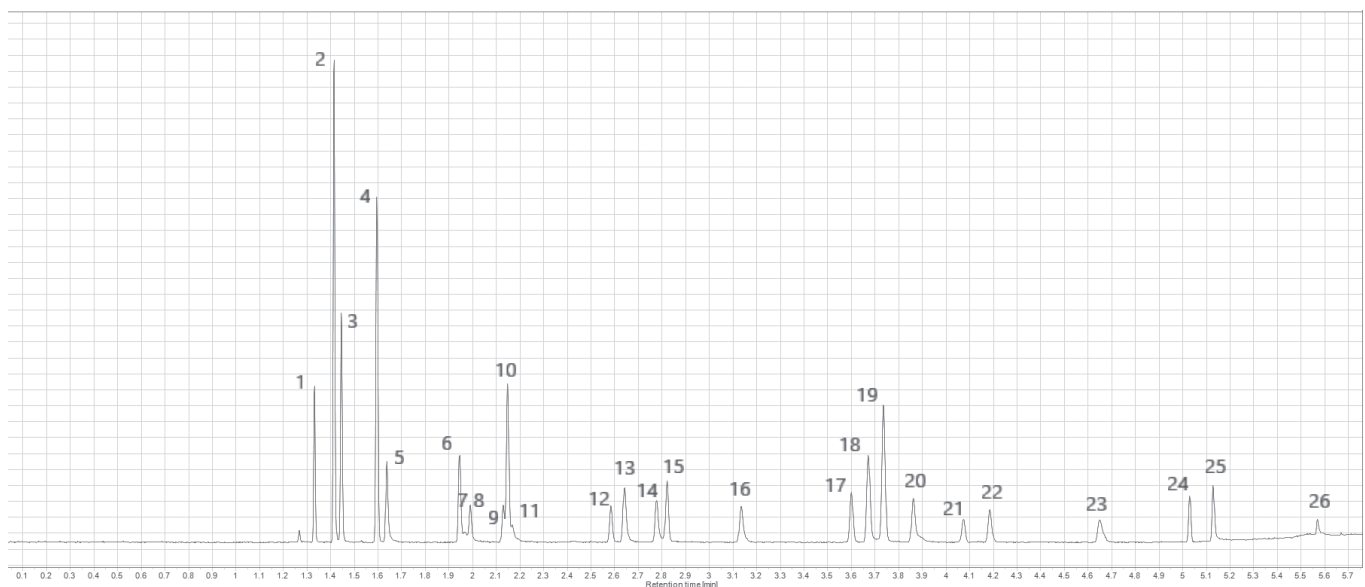


Bild 4. Chromatogramm der Methode für Lösemittel. 1: n-Hexan, 2: n-Heptan, 3: Cyclohexan, 4: n-Octan, 5: Aceton, 6: 2-Butanon, 7: Methanol, 8: 2-Methyl-2-propanol, 9: 2-Propanol, 10: Ethanol, 11: Benzol, 12: 4-Methyl-2-pentanon (MIBK), 13: i-Butylacetat, 14: 2-Butanol, 15: Toluol, 16: n-Butylacetat, 17: Ethylbenzol, 18: p-Xylol, 19: m-Xylol, 20: 1-Butanol, 21: Cumol, 22: Cyclopentanon, 23: 1-Methoxy-2-propylacetat, 24: 1,2,4-Trimethylbenzol, 25: 2-Ethoxyethylacetat, 26: 2-Butoxyethanol.

Tabelle 2. Kenndaten der Methode für die Überwachung von Lösemittelprüfgasen.

Analyt	Konzentration im Ringversuch in mg/m <sup>3</sup>	Kalibrier-niveau 1 in mg/m <sup>3</sup>	Kalibrier-niveau 5 in mg/m <sup>3</sup>	r	R <sup>2</sup>	Bestimmungsgrenze in mg/m <sup>3</sup>
n-Hexan	28	5,9	58,8	0,99993	0,9999	4,4
n-Heptan	300	59,0	589,5	0,99995	0,9999	16,9
Cyclohexan	62	14,0	140,3	0,99995	0,9999	5,5
Methylcyclohexan	57	11,5	115,2	0,99994	0,9999	5,8
n-Octan	265	52,2	522,1	0,99994	0,9999	23,0
Ethylacetat	250	50,7	506,8	0,99891	0,9978	266,0
n-Decan	35	7,1	71,1	0,99992	0,9998	7,1
2-Butanol	80	16,6	165,5	0,999568	0,9991	45,8
Toluol	60	12,1	120,7	0,999807	0,9996	38,1
1-Propanol	400	78,8	787,4	0,99975	0,9995	181,3
2-Methyl-1-propanol	115	22,8	228,0	0,99968	0,9994	21,0
Ethylbenzol	35	7,0	70,3	0,99989	0,9998	4,9
p-Xylol	100	20,3	202,8	0,99991	0,9998	18,1
n-Butanol	62	12,6	125,6	0,99904	0,9981	57,4
Cumol	15	3,1	30,6	0,99969	0,9994	7,1

Tabelle 3. Ergebnisse der Qualitätssicherung.

Analyt	Sollkonzentration in mg/m <sup>3</sup>	Methode	Durchschnittskonzentration	relative Standardabweichung in %	Wiederfindungsrate in %
Cyclohexan	62,5	Online-GC (n = 25)	64,8	1,2	103,7
		Offline-QS (n = 10)	63,1	1,1	100,8
Methylcyclohexan	56,8	Online-GC (n = 25)	58,1	1,5	102,3
		Offline-QS (n = 10)	60,4	1,0	106,3
n-Decan	35,5	Online-GC (n = 25)	35,9	1,2	101,0
		Offline-QS (n = 10)	35,4	1,2	99,7
n-Heptan	300	Online-GC (n = 25)	305	1,2	101,8
		Offline-QS (n = 10)	312	1,1	104,2
n-Hexan	27,8	Online-GC (n = 25)	28,7	1,7	103,3
		Offline-QS (n = 10)	30,8	1,0	110,7
n-Octan	263	Online-GC (n = 25)	267	1,3	101,7
		Offline-QS (n = 10)	272	1,0	103,7

mungsgrenze von 86 µg/m<sup>3</sup> berechnet. Eine Einschränkung des Arbeitsbereichs wurde auch für 2-Ethoxyethanol ermittelt. Aufgrund des eingeschränkten linearen Bereichs wurde der Kalibrierbereich für 2-Ethoxyethylacetat mit 20 bis 200 µg/m<sup>3</sup> höher angesetzt. Die Ergebnisse der Kalibrierung sind in **Tabelle 1** dargestellt.

### 3.2 Prüfgasüberwachung am Beispiel des Ringversuches Lösemittel

Auch die Messmethode für die Überwachung des Ringversuchs organische Lösemittel wurde bereits erfolgreich erarbeitet, ein Chromatogramm ist in **Bild 4** zu sehen. Bis auf wenige Ausnahmen lassen sich alle Stoffe auf der genannten Säule trennen. Die Trennung der Stoffe erfolgt innerhalb von ca. sechs Minuten. Berücksichtigt man noch die Abkühlzeiten des Gaschromatographen, erhält man mit dieser Methode ca. alle acht Minuten eine vollständige quantitative Analyse des Prüfgases.

Nach erfolgter Methodenvalidierung wird für den Einsatz der Methode während des Ringversuchs eine Arbeitskalibrierung erstellt, die sich auf die Konzentration der Ana-

lyten im Ringversuch bezieht. Dazu werden fünf Punkte kalibriert, wobei die Zielkonzentration im mittleren Konzentrationsbereich der Kalibrierung liegt. Bei den Kalibrierungen für den Ringversuch 2018 wurden die in **Tabelle 2** angegebenen Kennwerte ermittelt.

Mit der beschriebenen Methode wurde der Ringversuch Lösemittel erfolgreich überwacht. Die Ergebnisse eines Prüfgasgemischs mit den Analyten n-Decan, n-Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, n-Hexan und n-Octan sind beispielhaft in den **Tabellen 3** und **4** dargestellt. Online wurden 25 Analysen durchgeführt. Zusätzlich zu den Ergebnissen der Online-Analyse sind jeweils die Ergebnisse der Offline-Qualitätssicherung (zehn Proben) dargestellt. Die Proben wurden mit der Standardmethode nach IFA-Arbeitsmappe, Kennzahl 7732, ausgewertet [4].

**Bild 5** zeigt den Konzentrationsverlauf, gemessen mit dem Online-GC-System während des Ringversuchs über einen Zeitraum von 200 Minuten, nach Equilibrierung des Prüfgases. Relative Standardabweichungen von < 2 % zeigen, dass das Prüfgas während des Versuchs stabil ist.



Tabelle 4. Ergebnisse der Überwachung eines Prüfgasgemischs über n = 25 Messungen.

	Minimum in mg/m <sup>3</sup>	Max in mg/m <sup>3</sup>	Mittelwert in mg/m <sup>3</sup>	Standard- abweichung in mg/m <sup>3</sup>	relative Standard- abweichung in %
Cyclohexan	63,0	65,9	64,8	0,799	1,2
Methylcyclohexan	56,2	59,6	58,1	0,894	1,5
n-Decan	35,0	36,9	35,9	0,440	1,2
n-Heptan	298	311	305	3,72	1,2
n-Hexan	27,8	29,5	28,7	0,481	1,7
n-Octan	260	273	267	3,52	1,3

#### 4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Chromatogramme zeigen, dass bis auf wenige Ausnahmen alle infrage kommenden Substanzen für Prüfgase mit flüchtigen organischen Stoffen mit den beschriebenen Methoden simultan quantifizierbar sind. Beide Methoden sind zeitlich an die Anforderungen einer Online-Analyse angepasst. Die Methode für Lösemittel ermöglicht eine Trennung innerhalb von weniger als sechs Minuten und somit Analysenzyklen von ca. acht Minuten. Für VOC erlaubt die Methode etwa alle 18 Minuten eine Analyse des Prüfgases. Da diese Prüfgase auch schwerer flüchtige Komponenten enthalten können, ist auch dies ein ausreichend schneller Zyklus. Im Vergleich der mittels Online-Methode erhobenen Ergebnisse mit denen der Offline-Qualitätssicherung zeigt sich, dass die Online-Methode in Bezug auf die analytischen Kenndaten wie relative Standardabweichung und Wiederfindungsrate mit der Offline-Qualitätssicherung in jeder Hinsicht vergleichbar ist. Durch den Einsatz der Online-Messtechnik während des Ringversuchs kann nahezu lückenlos ein homogenes Prüfgas belegt werden. Dosierfehler und Inhomogenität im Prüfgas werden direkt angezeigt, was ein schnelles Eingreifen in den Prozess ermöglicht. Das führt unter Umständen zu Zeit- und Kostenersparnis. Des Weiteren ist der Einsatz von direkt anzeigender Messtechnik ein großer Zugewinn für die Methodenentwicklung.

Da der Online-Gaschromatograph nicht dazu geeignet ist, Prüfgase für anorganische Säuren und Aldehyde zu über-

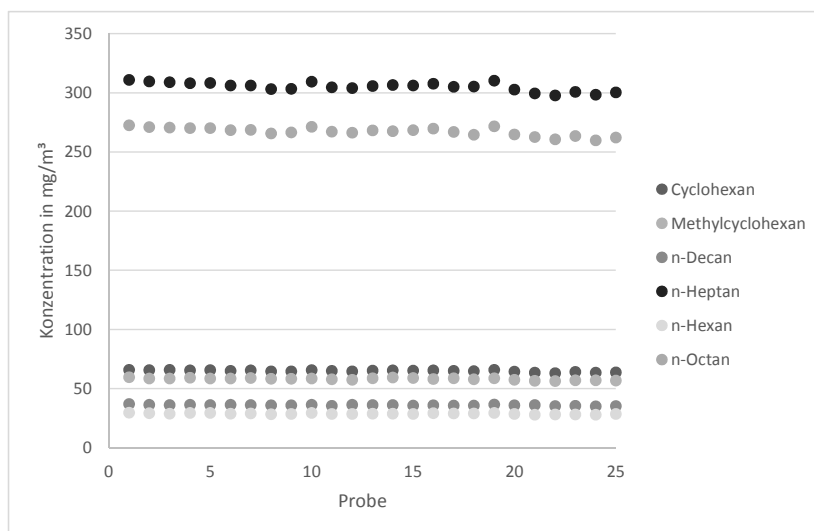


Bild 5. Online-Überwachung von Prüfgas während des Ringversuchs Lösemittel (n = 25).

wachen, wurde die Online-Messtechnik an der dynamischen Prüfgasstrecke um ein SIFT-MS erweitert. Dieses direkt anzeigende System bietet gegenüber dem Gaschromatographen nicht nur die Möglichkeit, die Ringversuche für anorganische Säuren und Aldehyde überwachen zu können, sondern ist auch geeignet, um Änderungen im Prüfgas in wesentlich kürzeren Zeitintervallen anzuzeigen. Zunächst wird eine Methodenentwicklung für Aldehydprüfgase angestrebt, aber auch die Lösemittel sollten mit dieser Technik untersucht werden können, sodass für diese ein weiteres unabhängiges Analysenverfahren zur Prüfgaskontrolle zur Verfügung steht.

#### Literatur

- [1] Raschick, F.; Monsé, C.; Gusbeth, K.; Maybaum, B.; Giesen, Y.; Breuer, D.; Monz, C.: Ringversuche für innerbetriebliche und außerbetriebliche Messstellen an der Prüfgasstrecke des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA). Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 76 (2016) Nr. 3, S. 78-84.
- [2] Ringversuch organische Lösemittel (Kennzahl 1630-1). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Lfg. 2/12017, XII/2017. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmidt 1989. Losebl.-Ausg. [www.ifa-arbeitsmappeditonal.de/1630.1](http://www.ifa-arbeitsmappeditonal.de/1630.1)

- [3] Ringversuch Flüchtige Organische Verbindungen (VOC) mit Thermodesorption (Kennzahl 1630-3). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Lfg. 2/2017, XII/2017. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmidt 1989. Losebl.-Ausg. [www.ifa-arbeitsmappeditonal.de/1630.3](http://www.ifa-arbeitsmappeditonal.de/1630.3)
- [4] Kohlenwasserstoffe, aliphatisch (Kennzahl 7732). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 34. Lfg. IV/05. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmidt 1989. Losebl.-Ausg. [www.ifa-arbeitsmappeditonal.de/7732](http://www.ifa-arbeitsmappeditonal.de/7732)