

# BRANDSCHUTZ- FORSCHUNG

DER BUNDESLÄNDER

BERICHTE

Untersuchung der Löschverfahren und Löschmittel  
zur Bekämpfung von Bränden gefährlicher Güter –  
Bewertung von Adsorptionsmaterialien für die quan-  
titative Analyse von Pflanzenschutzmittel-Brand-  
gasen mit einer GC/MS Gerätekombination

# 106

ARBEITSGEMEINSCHAFT DER INNENMINISTERIEN DER BUNDESLÄNDER  
ARBEITSKREIS V – AUSSCHUSS FÜR FEUERWEHRANGELEGENHEITEN

Arbeitsgemeinschaft der Innenministerien der Bundesländer  
Arbeitskreis V — Ausschuß für Feuerwehrangelegenheiten

Forschungsbericht Nr. 106

**Untersuchung der Löschverfahren und  
Löschmittel zur Bekämpfung von Bränden  
gefährlicher Güter — Bewertung von Ad-  
sorptionsmaterialien für die quantitative  
Analyse von Pflanzenschutzmittel-Brand-  
gasen mit einer GC/MS-Gerätekombination**

von

Dipl.-Ing. C. Axel Föhl,  
Dipl.-Ing. (FH) Peter Basmer  
und Dipl.-Chem. Jürgen Schwarz

Forschungsstelle für Brandschutztechnik  
an der Universität Karlsruhe (TH)

Karlsruhe  
März 1998

## INHALTSVERZEICHNIS

	VERZEICHNIS DER FORMELZEICHEN	1
	VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN	2
1.	EINLEITUNG	5
2.	CHEMISCHE ANALYTIK BEI BRÄNDEN	5
3.	UNTERSUCHUNGSOBJEKT	7
3.1	Pflanzenschutzmittel	8
3.2	Einteilung der Pestizide	8
4.	GRUNDLAGEN DER VERBRENNUNGS-CHEMIE	8
4.1	Chemie der vollständigen Verbrennung	9
4.2	Chemie der unvollständigen Verbrennung	9
4.3	Chemie und Physik des Löschvorgangs	11
5.	PROBENAHE FÜR DIE GASANALYTIK	14
5.1	Probenahme in Abhängigkeit von der Konzentration der Analyten	14
5.2	Grundbegriffe der Adsorption	14
5.3	Verfügbare Adsorptionsmaterialien	15
5.3.1	Poröse Polymere	16
5.3.2	Aktivkohle	16
5.3.3	Kohlenstoff-Molekularsiebe	16
5.3.4	Graphitisierter Kohlenstoff	17
5.4	Probenahme-Geräte	17
5.5	Theorie der chromatographischen Trennverfahren	19
5.5.1	Spezifische Retentionsvolumina einzelner Stoffe auf den verwendeten Adsorbentien	22
5.5.2	Multi-Bett-Röhrchen	25
5.5.3	Anwendungsgrenzen des Adsorptionsröhrchens Carbotrap-400	26
5.5.4	Maximaler Volumenstrom	27
5.5.5	Messungen bei realen Brandgasen mit Carbotrap-400	28
5.5.6	Berechnung des Probenahme-Volumens	30
6.	FUNKTIONSWEISE DES THERMODESORBERS	30

7.	MESSUNG . . . . .	32
7.1	Beschreibung des Gaschromatographen . . . . .	32
7.1.1	Säulenauswahl . . . . .	33
7.1.2	Optimierung der GC-Parameter . . . . .	33
7.2	Beschreibung des Massenspektrometers . . . . .	35
8.	AUSWERTUNG . . . . .	35
8.1	Qualitative Auswertung . . . . .	36
8.2	Quantitative Auswertung . . . . .	37
8.2.1	Kalibrierung mit externem Standard . . . . .	38
8.2.2	Molarer Responsefaktor . . . . .	38
9.	BEURTEILUNG DER MESZWERTE . . . . .	40
10.	BESCHREIBUNG DER UNTERSUCHTEN PFLANZENSCHUTZMITTEL . . . . .	42
11.	VERSUCHSBESCHREIBUNGEN . . . . .	43
11.1	Thermogravimetrie . . . . .	43
11.2	Thermogravimetrie/Massenspektrometrie . . . . .	43
11.3	Brandversuche mit Pflanzenschutzmitteln . . . . .	44
11.3.1	Verschmelzung . . . . .	44
11.3.2	Verbrennung mit Stützfeuer . . . . .	46
12.	ERGEBNISSE . . . . .	48
12.1	Pyramin WG . . . . .	48
12.2	Rubitox . . . . .	50
12.3	Dithane Ultra WG . . . . .	51
13.	DATEN DER DETEKTIERTEN STOFFE . . . . .	52
14.	INFORMATIONQUELLEN FÜR STOFFDATEN UND -EIGENSCHAFTEN . . . . .	53
15.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK . . . . .	53
16.	LITERATURVERZEICHNIS . . . . .	56
17.	VERZEICHNIS DER BILDER . . . . .	60
18.	VERZEICHNIS DER TABELLEN . . . . .	95

## VERZEICHNIS DER FORMELZEICHEN

Kürzel	Bedeutung	Dimension
$A$	Strömungsquerschnitt der Trennsäule bzw. des Adsorptionsröhrchens	[cm <sup>2</sup> ]
$A_I$	Ionisierungsquerschnitt	[barn]
$A_i$	Peakfläche der Substanz $i$	[FE]
$a$	Faktor für die Berechnung von spezifischen Retentionsvolumina ( $\hat{=}$ spez. Retentionsvolumen bei 0°C)	[-]
$B$	Breite eines Meßfeldes	[km]
$b$	Faktor für die Berechnung von spezifischen Retentionsvolumina	[1/°C]
$c$	Konstante	[-]
$d$	Abstand zwischen Meßpunkten	[m]
$\eta$	dynamische Viskosität	[Pa·sec]
$E_{ad}$	Adsorptionenthalpie	[J/mol]
$F_{Ra}$	absoluter Responsefaktor	[mg/FE]
$F_{Rm}$	molarer Responsefaktor	[mol/FE]
$I$	Strom	[A]
$K$	Konstante	[°K]
$k$	Retentionsfaktor	[-]
$\lambda$	Luftzahl	[-]
$L$	Länge eines Meßfeldes	[km]
$L_A$	Länge Adsorptionsröhrchens	[mm]
$M$	Molekulargewicht	[g/mol]
$m$	Masse	[kg]
$m_{ad}$	Masse des Adsorptionsmaterials	[g]
$n$	Anzahl	[-]
$n_i$	Menge der Substanz $i$	[mol]
$n_{MP}$	Zahl der Meßpunkte	[-]
$n_{MW}$	Zahl der Meßwerte	[-]
$\dot{n}$	Teilchenstrom	[1/sec]
$p_H$	Wasserstoffionenkonzentration	[-]
$Q$	Teilchenladung	[C]
$\rho$	Dichte	[g/cm <sup>3</sup> ]

Kürzel	Bedeutung	Dimension
$R$	allgemeine Gaskonstante	[J/(mol·°K)]
$\vartheta$	Temperatur	[°C]
$T$	Temperatur	[°K]
$t$	Zeit	[sec]
$t_M$	Mobilzeit	[sec]
$t_N$	Nettoretentionszeit	[sec]
$t_P$	Probenahme-Dauer	[sec]
$t_R$	Bruttoretentionszeit	[sec]
$t_{R,i}$	Bruttoretentionszeit des Analyten $i$	[sec]
$V_A$	Innenvolumen des Adsorptionsröhrchens	[cm <sup>3</sup> ]
$V_P$	Probenahme-Volumen	[cm <sup>3</sup> ]
$V_R$	Retentionsvolumen	[cm <sup>3</sup> ]
$V_{R,i}$	Retentionsvolumen des Analyten $i$	[cm <sup>3</sup> ]
$V_{Rs}$	spezifisches Retentionsvolumen	[cm <sup>3</sup> /g]
$V_S$	Innenvolumen der Trennsäule	[cm <sup>3</sup> ]
$\dot{V}$	Volumenstrom	[cm <sup>3</sup> /sec]
$\dot{V}_L$	Luftvolumenstrom	[cm <sup>3</sup> /sec]
$v$	Trägergas-Geschwindigkeit	[cm/sec]

## VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN

Kürzel	Bedeutung
ACS	American Chemical Society
ADI	acceptable daily intake (zulässige tägliche Aufnahme)
AIHA	American Industrial Hygiene Association
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
CARN	Registry Number des CAS
CAS	Chemical Abstracts Service der ACS
EPA	Environmental Protection Agency
ERPG	Emergency Response Planning Guidelines (AIHA)
ERW	Eingreifrichtwert der Umweltbehörde Hamburg

Kürzel	Bedeutung
ETW	Einsatztoleranzwert (vfdb)
FE	gerätespezifische Flächeneinheit der Peaks im Chromatogramm
FFB	Forschungsstelle für Brandschutztechnik an der Universität Karlsruhe (TH)
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
GSC	Gas-Solid-Chromatography (Adsorptionschromatographie)
hmn	human
IDLH	Immediately dangerous to life and health (NIOSH)
ihl	inhalativ
LC <sub>low</sub>	niedrigste veröffentlichte letale Konzentration
LC <sub>50</sub>	letale Konzentration für 50 % der Probanden
LD <sub>low</sub>	niedrigste veröffentlichte letale Dosis
LD <sub>50</sub>	letale Dosis für 50 % der Probanden
LM	Lösungsmittel
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
mus	Maus
m/z	Verhältnis von Massen- zu Ladungszahl eines ionisierten Moleküls oder Molekülbruchstücks
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
NIST	National Institute of Standards and Technology
orl	oral
PAH	polycyclic aromatic hydrocarbon (polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe)
PIC	products of incomplete combustion (Reaktionsprodukte bei unvollständiger Verbrennung)
ppm	parts per million (eins zu einer Million)
PSM	Pflanzenschutzmittel
PX-PAH	polyhalogenierte PAH
PXB	polyhalogenierte Biphenyle
PXBz	polyhalogenierte Benzole
PXDD	polyhalogenierte Dibenzo-p-Dioxine
PXDE	polyhalogenierte Diphenyl-Ether
PXDF	polyhalogenierte Dibenzo-Furane
PXF	polyhalogenierte Benzo-Furane
PXN	polyhalogenierte Naphthaline

Kürzel	Bedeutung
PXNOH	polyhalogenierte Naphthole
PXPh	polyhalogenierte Phenole
PXPhOPh	polyhalogenierte Phen-Oxy-Phenole
PXPhPh	polyhalogenierte Phenyl-Phenole
PXSt	polyhalogenierte Styrole
PXVPh	polyhalogenierte Vinyl-Phenole
rat	Ratte
SBW	Störfallbeurteilungswert (VCI)
SIC	Single Ion Current (Einzelionenstrom)
TG/MS	Thermogravimetrie/Massenspektrometrie
TIC	Total Ion Current (Totalionenstrom)
TLV	Threshold Limit Value
TRK	Technische Richtkonzentration
TWA	Time Weigthed Average
VCI	Verband der Chemischen Industrie
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
vfdb	Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes e.V.
VOC	volatile organic carbon (flüchtige Kohlenwasserstoff-Verbindungen)
WG	wasserdispergierbares Granulat

## 1. EINLEITUNG

Die Analytik bei Bränden und Gefahrstoffunfällen stellt ein sehr komplexes Problem dar. Die Ausbreitung von Schadstoffen bei Bränden und Gefahrstoffunfällen ist ein dynamischer Vorgang, welcher sich in Zeiträumen zwischen wenigen Sekunden (Explosion) und einigen Tagen (schwierig zu bekämpfende Schwelbrände und Zersetzungen) abspielt. Aufgabe der chemischen Analytik ist es in diesen Fällen, Informationen über dieses sich zeitlich verändernde stoffliche System und verwertungsbezogene Interpretationen innerhalb eines Zeitraumes zu liefern, in dem noch Maßnahmen zur Abwehr von Gefahren getroffen werden können.

Eine geeignete und sehr leistungsfähige Analysenmethode für dieses analytische Problem ist die Kopplung von Kapillar-Gaschromatographie und Massenspektrometrie zur Trennung, Detektion und Identifizierung der einzelnen Stoffe in komplexen Gemischen. Im Rahmen dieses Forschungsauftrages werden geeignete Adsorptionsmaterialien zur Probenahme bei Zersetzungen und bei Bränden von Pflanzenschutzmitteln (PSM) untersucht. Die Wahl des Adsorptionsmittels beeinflusste bei den bisher durchgeführten Untersuchungen die Qualität und die Quantität der detektierten Stoffe. Es ist deshalb notwendig, diesen Sachverhalt genauer zu untersuchen.

Die Probenahme mit Adsorptionsröhrchen ist nur ein Teilschritt im analytischen Prozeß und muß stets im Zusammenhang mit dem Gesamtprozeß betrachtet werden. Bei realen Bränden muß mit Brandgütern unterschiedlichster Art gerechnet werden, deren chemische Zusammensetzung stark variiert. Für die praktische Anwendung der Ergebnisse dieser Arbeit ist es wichtig, eine möglichst universelle Verwendbarkeit der Adsorptionsmaterialien zu erreichen und die einzelnen Schritte des analytischen Prozesses optimal aufeinander abzustimmen.

## 2. CHEMISCHE ANALYTIK BEI BRÄNDEN

Die Aufgabenstellungen in der Analytik lassen sich nach Schwierigkeitsgrad und Aufwand wie folgt unterteilen:

- Mit Hilfe der *qualitativen Analyse* wird überprüft, ob ein bestimmter, bereits bekannter, Stoff vorhanden ist. Mit einer qualitativen Analyse ist stets die quantitative Aussage verbunden, daß die Konzentration des gesuchten Stoffes die

Nachweisgrenze des angewendeten Verfahrens entweder über- oder unterschreitet  
— bis hin zur Konzentration 0.

- Bei der *quantitativen Analyse* wird untersucht, in welcher Konzentration ein bestimmter Stoff vorhanden ist.
- Bei der *Verteilungsanalyse* wird die Konzentration eines oder mehrerer Stoffe innerhalb einer Fläche oder eines Raumes bestimmt.
- Bei der *Prozeßanalyse* wird die Konzentration eines oder mehrerer Stoffe in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

Die Aufgabenstellung für die Analytik bei Bränden lautet:

Welche Stoffe sind  
in welcher Konzentration  
zu welchem Zeitpunkt  
wo vorhanden?

Durch eine einfache Modellrechnung läßt sich der erforderliche Aufwand zur Beantwortung einer solchen Fragestellung leicht abschätzen:

- In Rauchgasen eines unvollständigen Verbrennungsprozesses lassen sich eine Vielzahl von verschiedenen Stoffen nachweisen. Die Zahl dieser Stoffe sei  $n$ .
- Die Dynamik des Brandes erfordert zur Beurteilung einer Gefährdung durch diese Stoffe eine Wiederholung der Messung in Zeitraum  $t$ .
- Die Rauchgaswolke gefährde ein Gebiet der Länge  $L$  und der Breite  $B$ .
- Der Meßpunkteabstand betrage  $d$ .

Die Zahl der Meßpunkte  $n_{MP}$  ist dann

$$n_{MP} = \frac{L \cdot B}{d^2} \quad (1)$$

und die Anzahl der Meßwerte  $n_{MW}$  in Zeitraum  $t$  beträgt

$$n_{MW} = n_{MP} \cdot n \quad (2)$$

Wenn für die Modellrechnung angenommen wird, es seien  $n = 20$  Stoffe zu messen und die Dynamik des Brandes erfordere die Wiederholung der Messungen in einem Zeitintervall von 10 Minuten, um die Gefährdung eines Gebietes von 2 km Länge und 1 km Breite durch diese Stoffe zu beurteilen, wobei der Meßpunkteabstand 100 m betrage,

dann müßte innerhalb dieser 10 Minuten, an jeweils 200 Meßpunkten die Konzentration von 20 Stoffen bestimmt werden und in derselben Frist wären 4.000 Meßwerte zu ermitteln und auszuwerten. Diese Modellrechnung verdeutlicht, daß solche Aufgabenstellungen mit einem realistischen apparativen, finanziellen und personellen Aufwand nur zu lösen sind, wenn Vereinfachungen und Einschränkungen in Kauf genommen werden.

### 3.        UNTERSUCHUNGSOBJEKT

Die Auswahl der Untersuchungsobjekte ergibt sich aus den Ausbreitungspfaden, über die sich die Emissionen aus einem Brand in die Umwelt verteilen. Als Ausbreitungspfade kommen in Frage:

- Die *Luft*, die den wichtigsten der drei möglichen Ausbreitungspfade darstellt. Emissionen aus einem Brand können innerhalb kurzer Zeit über die Luft bis zu mehrere Kilometer weit verfrachtet werden. Die Verdünnungsfaktoren können je nach Witterungslage (z.B. Inversionswetterlagen) auch über lange Strecken gering sein. Es gibt derzeit, von wenigen Ausnahmen abgesehen, keine Möglichkeit, die Konzentration bereits entstandener Verbrennungsprodukte mit technischen Maßnahmen zu verringern.
- Das Grund- und Oberflächen-*Wasser*, das vom Löschwasser mit unverbrannten Stoffen, Pyrolyse-, Verbrennungs- und Reaktionsprodukten kontaminiert werden kann. Die Ausbreitung von Schadstoffen über den Emissionspfad Wasser kann durch Löschwasserrückhaltesysteme vermieden werden.
- Der Ausbreitungspfad *Boden* ist im Vergleich zu den Ausbreitungspfaden Luft und Wasser im akuten Brandfall von untergeordneter Bedeutung. Die geringe Mobilität von Schadstoffen im Boden erlaubt eine sorgfältige Planung der notwendigen Maßnahmen zur Gefahrenabwehr.

Im Rahmen dieses Forschungsauftrages werden Pflanzenschutzmittel als Brandgut verwendet, da diese Stoffe wegen der großen Mengen, in denen sie produziert, transportiert und gelagert werden, von besonderer Bedeutung sind. Die durchzuführenden Untersuchungen sollen Ergebnisse liefern, die auch auf andere Brände anwendbar sind. Im Realfall kommt es sehr selten vor, daß das Brandgut nur aus einem homogenen Stoff besteht.

### 3.1 Pflanzenschutzmittel

Im Sinne des Pflanzenschutzgesetzes [1] sind Pflanzenschutzmittel

“Stoffe, die dazu bestimmt sind,

- Pflanzen vor Schadorganismen oder nichtparasitären Beeinträchtigungen zu schützen,
- Pflanzenerzeugnisse vor Schadorganismen zu schützen,
- Pflanzen oder Pflanzenerzeugnisse vor Tieren, Pflanzen oder Mikroorganismen zu schützen, die nicht Schadorganismen sind,
- die Lebensvorgänge von Pflanzen zu beeinflussen, ohne ihrer Ernährung zu dienen (Wachstumsregler),
- das Keimen von Pflanzenerzeugnissen zu hemmen und solche Stoffe, die
- den oben aufgeführten Stoffen zugesetzt zu werden, um ihre Eigenschaft oder Wirkung zu verändern”.

### 3.2 Einteilung der Pestizide

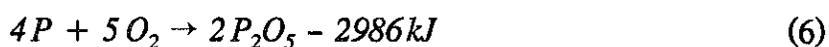
Pestizide können sowohl nach dem Verwendungszweck als auch nach der Zubereitungsart eingeteilt werden. Die Tabellen 1 und 2 [1, 2] enthalten entsprechende Beispiele. Die dort aufgeführten Zusammenstellungen zeigen, daß nahezu beliebig viele Kombinationen von Wirkstoffen und Zubereitungsformen möglich sind. Das Brandverhalten und somit auch die Schadstoffentstehung bei der unvollständigen Verbrennung (sh. Kapitel 4.2) ist neben dem Wirkstoff auch von den Zubereitungsformen und von der Art der Zuschlagsstoffe (sogenannten “Formulierungshilfsstoffen”) abhängig. Es ist daher nicht möglich, die Ergebnisse aus der Untersuchung des reinen Wirkstoffes auf alle Handelsprodukte zu übertragen, die denselben Wirkstoff enthalten.

## 4. GRUNDLAGEN DER VERBRENNUNGS-CHEMIE

Eine chemische Reaktion, bei der sich ein brennbarer Stoff mit Sauerstoff verbindet, wird als Verbrennung bezeichnet. Bei der Verbrennung handelt es sich stets um eine exotherme chemische Reaktion.

#### 4.1 Chemie der vollständigen Verbrennung

Vollständige Verbrennung bedeutet, daß sich die Bestandteile des Brennstoffes bei der Verbrennungsreaktion zu thermodynamisch stabilen Produkten mit möglichst geringer Bildungsenthalpie umsetzen. Für die Bestandteile üblicher Brennstoffe gelten dann die folgenden Reaktionen:



Bei halogenhaltigen Brennstoffen treten zusätzlich noch folgende Reaktionen auf:



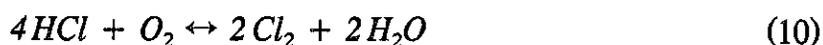
Stickstoff bleibt bei der vollständigen Verbrennung unberücksichtigt, weil alle Reaktionen von Stickstoff mit Sauerstoff endotherm verlaufen. Schwefel-Dioxid, Phosphor-Pentoxid, Fluor-Wasserstoff, Chlor-Wasserstoff und Brom-Wasserstoff sind Atemgifte mit reizender und ätzender Wirkung. Eine Abschätzung der entstehenden Schadstoffe aus einem Brennstoff kann mit Hilfe der Reaktionsgleichungen (3)...(9) erfolgen.

#### 4.2 Chemie der unvollständigen Verbrennung

Bei realen Verbrennungsprozessen finden gleichzeitig mit der vollständigen Oxidation des Brennstoffes auch andere chemische Reaktionen statt, bei denen Produkte der unvollständigen Verbrennung (PIC) gebildet werden.

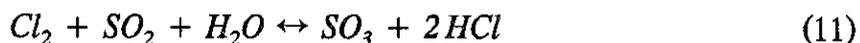
Die Reaktionsmechanismen bei der Verbrennung sind im allgemeinen radikalischer Art. Hierbei treten insbesondere Wasserstoff-, Hydroxy-, Sauerstoff-, Hydroperoxy-, Alkyl- und Halogen-Radikale auf. Für die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoff-Verbindungen sind  $C_2...C_4$ -Alken- und -Alkin-Radikale von Bedeutung. Die möglichen Reaktionswege sind in den Bildern 1 und 2 dargestellt [3].

Besonders interessant für die Schadstoffentstehung bei Bränden ist die Bildung halogenorganischer Verbindungen in der Flammenchemie. Als Halogenquelle kommen sowohl organische wie anorganische Halogen-Verbindungen in Frage. Beim Verbrennungsprozeß müssen diese Halogene aus ihren Verbindungen zunächst freigesetzt werden. Die freigesetzten Halogen-Radikale reagieren primär mit den im Überschuß vorhandenen Wasserstoff-Radikalen zu stabilen Halogen-Wasserstoff-Verbindungen, aus denen dann die Halogene mit dem noch vorhandenen Sauerstoff erneut gebildet werden. Diese Bildung kann bei Chlor beispielsweise mit dem DEACON-Gleichgewicht beschrieben werden:



Die Bildung von Chlor ist im gesamten Temperaturbereich von 0 °C bis 1.200 °C thermodynamisch begünstigt. Bei realen Bränden liegt jedoch im Flammeninneren in den meisten Fällen ein Mangel an Sauerstoff vor, weswegen die Reaktion mangels Edukt nur am Rande der Flammen stattfindet.

In Anwesenheit von Schwefeldioxid wird elementares Chlor durch folgende Reaktion abgefangen:



Ein schwefelhaltiger Brennstoff reduziert deshalb bei der Verbrennung die Entstehung von chlororganischen Verbindungen [3, 4].

Für reale Brandfälle lassen sich auf Grund dieser Reaktionsmechanismen folgende Aussagen treffen:

- Die Anzahl möglicher Verbrennungsprodukte bei der unvollständigen Verbrennung ist nahezu unbegrenzt.
- Die Art und Anzahl der Verbrennungsprodukte hängt von einer Vielzahl von Reaktionsbedingungen ab: Temperatur, Sauerstoffzufuhr, Verweildauer in der Flamme, Anwesenheit von katalytisch wirksamen Substanzen, ...
- Aus Brennstoffen, deren Moleküle keine aromatischen Strukturen enthalten, können durch Radikal-Reaktionen in der Flamme aromatische Verbindungen entstehen.
- Bei mehreren, stofflich unterschiedlichen Brennstoffen dürfen die Verbrennungsprodukte bei der gemeinsamen, unvollständigen Verbrennung nicht als Summe

der Verbrennungsprodukte der Einzelstoffe aufgefaßt werden. Die Turbulenzen in einer Flamme bedingen eine Durchmischung der Pyrolyse- und Verbrennungsgase, so daß es zu einer Reaktion von Radikalen aus verschiedenen Brennstoffen kommt. Dieser Effekt kann die Schadstoffentstehung positiv oder negativ beeinflussen. Bei der gemeinsamen unvollständigen Verbrennung von Polystyrol und Polyvinyl-Chlorid kann es zu einer erhöhten Bildung von Chlor-Aromaten kommen, da Polystyrol als Edukt für die Bildung von aromatischen Radikalen und Polyvinyl-Chlorid als Edukt für die Bildung von Halogen-Radikalen in der Flamme wirken. Andererseits kann bei der gemeinsamen unvollständigen Verbrennung von Polyvinyl-Chlorid und schwefelhaltigen Brennstoffen die Bildung von chlororganischen Verbindungen durch die Reaktionen (11) und (12) vermindert werden.

- Wegen des im wesentlichen vom Sauerstoff-Angebot gesteuerten DEACON-Gleichgewichts hat der Chlor-Gehalt des Brennstoffes keinen Einfluß auf die absolute Menge der gebildeten chlorhaltigen Aromaten und Hetero-Aromaten [4].
- Die insgesamt gebildete Menge an PAH korreliert mit der Entwicklung von Ruß während der Verbrennung [4].
- Enthält der Brennstoff Zusätze, welche die gebildeten Halogen-Wasserstoffe als anorganische Salze binden, so tritt eine Minderung der Bildung halogenorganischer Verbindungen bei der unvollständigen Verbrennung ein.

### 4.3 Chemie und Physik des Löschvorgangs

Im Rahmen dieses Forschungsauftrages sollten auch jene Gase und Dämpfe untersucht werden, die während des Löschens entstehen. Da der Löschvorgang jedoch durch eine so große Zahl von Parametern (Löschmittelart, -menge und -verteilung, Oberfläche und räumliche Anordnung des Brandgutes, ...) beeinflusst wird, daß aus Experimenten nur bedingt allgemeingültige Aussagen abzuleiten sind und da rein zeitlich betrachtet die Menge der in diesem Zeitraum entstehenden Verbrennungsprodukte im Vergleich zum Brand unbedeutend ist, wird auf Messungen während des Löschens verzichtet.

Ziel des Löschens ist es, den Fortgang der Verbrennungsreaktion auf thermische, quantitative oder katalytische Weise zu unterbinden. Als Löschmittel bei der Bekämpfung von Bränden werden überwiegend Wasser, Schaum, Kohlendioxid und andere

inerte Gase oder Löschpulver eingesetzt. Hinsichtlich der Schadstoffentstehung beim Löschen sind folgende Eigenschaften dieser Löschmittel relevant:

- Die Löschwirkung des *Wassers* beruht auf der Abkühlung der Reaktionszone unter die zum Fortgang der Verbrennung erforderliche Mindesttemperatur, die im allgemeinen um mehrere hundert Grad höher liegt als die Zündtemperatur. Für Kohlenwasserstoffe liegt sie bei etwa 1.200 °C [5]. Da jedoch bei der thermischen Zersetzung von Pflanzenschutzmitteln die Schadstoffentstehung um bis zu zwei Größenordnungen höher ist als bei der Verbrennung, reicht es nicht aus, nur die eigentliche Verbrennung durch die Abkühlung der Flammenzone zu stoppen, vielmehr ist es notwendig, das gesamte Brandgut auf Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperatur zu kühlen. Die Zersetzung der untersuchten Pflanzenschutzmittel tritt im Temperaturbereich zwischen 150 °C und 400 °C auf.

Die Wärmeübertragung vom Brandgut auf das Wasser ist proportional zur Kontaktfläche zwischen Brandgut und Wasser. Eine große Kontaktfläche zwischen Wasser und Brandgut kommt nur beim Eindringen des Wassers in das Brandgut zustande. Durch den Zusatz von oberflächenaktiven Substanzen (Netzmitteln) wird die Oberflächenspannung des Wassers herabgesetzt, so daß es besser in das Brandgut eindringen kann.

Die Verwendung von Wasser als Löschmittel bei Pflanzenschutzmittelbränden beeinflusst die Schadstoffentstehung nur durch die Veränderung der thermischen Verhältnisse. Die chemische Reaktion des Wassers mit dem Pflanzenschutzmittel oder den Zersetzungsprodukten ist im allgemeinen von untergeordneter Bedeutung. Eine Ausnahme bilden Rodentizide auf der Basis von Phosphiden. Diese Stoffe reagieren heftig mit Wasser und bilden sehr giftigen Phosphor-Wasserstoff.

- Das Verschäumen einer Wasser-Schaummittel-Mischung mit Luft erzeugt im Schaumrohr einen *Schaum*, der die Oberfläche des Brandgutes bedeckt und auf quantitative Weise in die Verbrennungsreaktion eingreift: Die Schaumdecke verhindert den Zutritt von Sauerstoff zum Brandgut — die Verbrennung kommt wegen Sauerstoffmangels zum Stillstand. Durch den allmählichen Zerfall des Schaumes wird das ursprüngliche Wasser-Schaummittel-Gemisch wieder freigesetzt, welches dann eine kühlende Wirkung auf das Brandgut ausübt. Der Einsatz von Schaum kann beispielsweise notwendig werden, wenn ein Pflanzenschutzmittel in einer Zubereitungsform vorliegt, bei der der Wirkstoff in einem brenn-

baren organischen Lösungsmittel gelöst ist, so daß dieses Pflanzenschutzmittel einer brennbaren Flüssigkeit gleichzusetzen ist.

Bei der Verwendung von Schaum als Löschmittel ist im Vergleich zu Wasser eine mengenmäßig größere Schadstoffentstehung während des Löschens zu erwarten, da das Brandgut durch die geringere Kühlwirkung des Schaumes länger einem Temperaturbereich ausgesetzt ist, innerhalb dessen die Zersetzung stattfindet. Ein Großteil der Schadstoffe kann jedoch vom Löschschaum gebunden werden. Die chemische Reaktion des Wasser-Schaummittel-Gemisches mit dem Pflanzenschutzmittel oder dessen Zersetzungsprodukten ist wie beim Löschmittel Wasser von untergeordneter Bedeutung.

- Die ebenfalls quantitative Löschwirkung des *Kohlendioxids* und der anderen inerten Gase beruht auf der Reduzierung der Konzentration des zur Verbrennung notwendigen Sauerstoffes, was im allgemeinen nur in geschlossenen Räumen erreicht werden kann.

Bei Pflanzenschutzmittelbränden in geschlossenen und mit automatischen Brandmelde- und Löschanlagen ausgerüsteten Lagern bewirkt die frühzeitige Branderkennung und -bekämpfung, daß nur geringe Mengen von Verbrennungs- und Zersetzungsprodukten gebildet werden und daß keine größeren Pflanzenschutzmittelmengen auf Zersetzungstemperatur aufgeheizt werden. Zusätzliche Schadstoffe durch die Reaktion des Brandgutes mit Kohlendioxid sind nicht zu erwarten.

- *Löschpulver* beeinflussen die Verbrennungsreaktion sowohl in quantitativer Hinsicht als auch durch homogene oder heterogene Inhibition. Das für feste glutbildende Stoffe geeignete ABC-Löschpulver bildet auf der Oberfläche des Brandguts eine Schicht aus geschmolzenem Löschpulver, welche den Zutritt des Luft-sauerstoffes verhindert. Zusätzlich reagieren bei der homogenen Inhibition Zersetzungsprodukte des Löschpulvers mit den in der Flamme gebildeten Radikalen. Die Kühlwirkung des Löschpulvers ist vernachlässigbar gering. Dies hat zur Folge, daß das Brandgut nach dem Löschen nur durch die Wärmeabgabe an die Umgebung abkühlt. Die Temperatur, unterhalb der keine Zersetzung mehr stattfindet, wird deshalb noch langsamer erreicht, als dies beim Löschen mit Schaum der Fall ist.

Beim Löschen von Pflanzenschutzmittelbränden mit Pulver muß deshalb mit einer ungleich höheren Schadstoff-Freisetzung gerechnet werden. Die Bildung von

Schadstoffen durch die Reaktion der Radikalen in der Flamme mit den Zersetzungsprodukten des Löschpulvers ist mengenmäßig als gering einzuschätzen, da die Löschwirkung des Pulvers nahezu schlagartig eintritt.

## 5. PROBENAHEME FÜR DIE GASANALYTIK

### 5.1 Probenahme in Abhängigkeit von der Konzentration der Analyten

Bei den zumeist hohen Konzentrationen der beim Brand von PSM entstehenden Gefahrstoffe wäre die Entnahme eines bestimmten Probenvolumens mit einem Gasprobenbehälter ("Gasmaus") oder sogar eine Direktaufgabe in den Gaschromatographen denkbar. Zum einen werden jedoch die Proben aus Sicherheitsgründen in einer gewissen Entfernung vom Brandherd genommen — zum anderen aber auch, weil es für möglicherweise erforderliche Evakuierungsmaßnahmen wichtig ist, zu wissen in welcher Konzentration die vermuteten Gefahrstoffe in größerer Distanz noch vorhanden sind. Für die Probenahme bei geringer Konzentration haben sich Probenahme-Röhrchen mit einem Adsorbens bewährt, auf dem die Analyten angereichert werden können.

### 5.2 Grundbegriffe der Adsorption

Die Anlagerung von Gasteilchen an feste Oberflächen wird Adsorption genannt. Man nutzt diese Erscheinung in der Analytik um Gase auf Adsorbentien für eine nachfolgende Analyse anzureichern. Man unterscheidet zwei Möglichkeiten, wie Moleküle und Atome an Oberflächen adsorbiert werden können:

- Die *Physisorption* beruht auf VANDERWAALS-Wechselwirkungen (d.h. Dispersions- und Dipolwechselwirkungen, sh. Kapitel 5.4.4) zwischen Adsorbat und Adsorptionsmaterial. Die freiwerdende Energie bei der Physisorption hat die gleiche Größenordnung wie die Kondensationsenthalpie. Diese Energie reicht zum Aufbrechen von Bindungen nicht aus, weshalb ein physisorbiertes Molekül ohne Veränderung der Molekülstruktur wieder desorbiert werden kann.
- Bei der *Chemisorption* werden die Teilchen über eine chemische Bindung an die Oberfläche des Adsorbens gebunden. Die Enthalpie der Chemisorption ist sehr

viel größer als die der Physisorption. Die Bindungen des adsorbierten Moleküls können gespalten werden, die Oberfläche des Adsorbens ist katalytisch aktiv.

Bei der Anreicherung von Stoffen auf Adsorptionsmaterialien für analytische Zwecke darf nur Physisorption auftreten, da eine nachfolgende vollständige Desorption des Moleküls sichergestellt sein muß.

### 5.3 Verfügbare Adsorptionsmaterialien

Bei der Auswahl von Adsorbentien für die Physisorption und die spätere Thermodesorption müssen folgende Anforderungen gestellt werden: Die Materialien müssen

- chemische inert sein, das heißt, sie dürfen weder mit dem Adsorbat reagieren noch dürfen sie katalytisch wirken,
- eine hochreine, homogene Oberfläche haben,
- thermisch stabil sein und
- auch bei wiederholter Verwendung alterungsresistent sein.

Die Analytik bei Bränden und Gefahrstoffunfällen stellt zusätzliche Anforderungen an die verwendeten Adsorptionsmaterialien. So muß

- neben der Thermo- auch die Lösungsmittel-Desorption möglich sein, da es aus Beweissicherungs- oder Zeitgründen notwendig werden kann, mit verschiedenen Geräten oder Analysemethoden zu arbeiten, und es muß
- das Adsorbens nach entsprechender Reinigung wiederverwendet werden können, weil sicherheitshalber während eines Brandes oder Störfalls mehr Proben genommen werden, als für die eigentlichen Analysen benötigt werden. Die nicht mehr benötigten Thermodesorptionsröhrchen werden dann durch entsprechende Reinigungsmethoden (SOXHLET-Extraktion und Ausheizen im Inertgasstrom) für weitere Anwendungen wieder aufbereitet.

### 5.3.1 Poröse Polymere

Poröse Polymere werden in großer Vielfalt zu Adsorptionszwecken in der Analytik eingesetzt. Für Anwendungen in der Luftanalytik hat sich die Verwendung des polymeren 2,6-Diphenyl-p-Phenylen-Oxid durchgesetzt. Unter der Bezeichnung Tenax-TA ist es im Handel [6]. Die Angaben über die Temperaturstabilität dieses Polymers variieren stark. Nach Herstellerangaben soll es bis 350 °C verwendbar sein, anderen Angaben zufolge treten thermischer Abbauprodukte bereits bei 300 °C auf [7]. In der Bedienungsanleitung des verwendeten Thermodesorbers wird bei der Verwendung von Tenax-TA ausdrücklich vor Desorptionstemperaturen über 230 °C gewarnt. Der entscheidende Nachteil des polymeren 2,6-Diphenyl-p-Phenylen-Oxids liegt im Auftreten gerade solcher Zersetzungsprodukte, die auch in Brandgasen vorkommen können. Aus diesen Gründen wird Tenax-TA bei den hier beschriebenen Versuchen nur zu vergleichenden Untersuchungen eingesetzt.

### 5.3.2 Aktivkohle

Aktivkohle ist eine aus Holz, fossilen Materialien oder synthetischen Polymeren gewonnene Art von Kohlenstoff. Durch Karbonisierung und anschließende Aktivierung entsteht eine poröse Struktur mit einer sehr großen Oberfläche (500 m<sup>2</sup>/g bis 1.200 m<sup>2</sup>/g). Aktivkohle hat eine sehr komplexe Oberfläche, deren Struktur eine Vielzahl von funktionellen Gruppen wie Phenyl-, Carboxyl-, Carbonyl-, Ether-, etc. enthält. Die Wechselwirkungen bei der Adsorption setzen sich aus mehreren verschiedenen Wechselwirkungen wie Dispersionswechselwirkung, Charge-Transfer-Wechselwirkung, Wasserstoffbrücken-Bindung etc. zusammen. Diese Wechselwirkungen führen zu einer so starken Adsorption vieler organischer Komponenten, daß keine vollständige thermische Desorption mehr möglich ist [8]. Bei der Probenahme wird deshalb keine Aktivkohle als Adsorptionsmedium verwendet.

### 5.3.3 Kohlenstoff-Molekularsiebe

Kohlenstoff-Molekularsiebe werden durch kontrollierte Pyrolyse von Polymer-Materialien hergestellt. Auf Grund dieses Herstellungsverfahrens erreichen sie eine Temperaturbeständigkeit von mehr als 400 °C. Je nach Ausgangsmaterial und Herstellungsverfahren haben die Molekularsiebe verschiedene Partikelgrößen, unterschiedliche Porengröße und

Porengrößenverteilung. Die Form und Größe dieser Poren im Verhältnis zur Form und Größe der Moleküle des Adsorbates beeinflusst das Retentionsvolumen.

Kohlenstoff-Molekularsiebe werden beispielsweise unter den Bezeichnungen Carbosieve-S-III und Carboxen-569 vertrieben [6]. Für die Probenahme bei hoher Feuchtigkeit wird Carboxen-569 empfohlen. Dieses Material hat eine Teilchengröße von 20/45 mesh.

#### 5.3.4 Graphitisierter Kohlenstoff

Graphitisierter Kohlenstoff wird durch Erhitzen von Ruß auf 3.000 °C unter Schutzgasatmosphäre hergestellt. Unter diesen Bedingungen werden funktionelle Gruppen an der Oberfläche zerstört und es bildet sich eine graphitartige Anordnung der Kohlenstoff-Atome, die keine Tendenz zu Wechselwirkungen mit den funktionellen Gruppen der Moleküle des Adsorbates zeigen. Das Retentionsverhalten wird nur von Dispersionskräften bestimmt, die als der Anteil der zwischenmolekularen Kräfte definiert werden, der auf der Wechselwirkung zwischen induzierten Dipolen beruht [8]. Die Größe der Dispersionskraft ist proportional zur Polarisierbarkeit der Moleküle des Adsorbates und der benachbarten Kohlenstoff-Atome [9].

Hieraus folgt für praktische Anwendungen, daß sich großvolumige Moleküle mit geringer Elektronegativität besser auf graphitisiertem Kohlenstoff anreichern lassen als Moleküle mit Atomen hoher Elektronegativität und kleinem Molekülvolumen. Bei Molekülen, welche zusätzlich noch Wasserstoffbrücken-Bindungen ausbilden, ist eine Abweichung beim spezifischen Retentionsvolumen zu beobachten (vgl. Kapitel 5.5.1). In Tabelle 3 sind einige handelsübliche Adsorbentien auf der Basis von graphitisiertem Kohlenstoff zusammengestellt.

#### **5.4 Probenahme-Geräte**

Die Ausrüstung zur Probenahme bei Bränden muß folgenden Anforderungen entsprechen:

- Schnelle Einsatzbereitschaft auch nach langer Lagerung.
- Einfache Handhabung auch unter erschwerten Bedingungen (Dunkelheit, Arbeiten unter Atemschutz, ...).

Für die Probenahme bei den Brandversuchen stehen eine programmierbare elektronische und verschiedene handbetätigte Probenahme-Pumpen zur Verfügung.

Bei der elektronischen Pumpe kann der Volumenstrom und über die Probenahme-Dauer das Gesamt-Probenahmenvolumen vorprogrammiert werden. Bei Messungen mit dieser Pumpe werden jedoch mehrere Punkte festgestellt, die ihre praktische Verwendung für die Brandgasanalytik in Frage stellen:

- Der tatsächliche Volumenstrom ist vom Strömungswiderstand des verwendeten Adsorptionsröhrchens abhängig. Die Anzeige des eingestellten Volumenstromes auf dem Display der Pumpe berücksichtigt jedoch diesen Effekt nicht, so daß der Volumenstrom vor jeder Messung zusammen mit dem gerade verwendeten Adsorptionsröhrchen mit einem Durchflußmeßgerät überprüft und justiert werden muß.
- Die Einstellung der Programmparameter am Gerät ist so kompliziert und zeitaufwendig, daß eine Änderung der vorab eingestellten Werte während eines Brandversuchs oder während eines Realbrandes nur bedingt möglich ist.
- Die Probenahme-Pumpe wird durch einen fest eingebauten Akkumulator mit Energie versorgt, der ohne größeren Aufwand nicht ausgetauscht werden kann. Während der Aufladezeit des Akkumulators steht die Pumpe deshalb nicht zur Verfügung.

Wegen dieser Nachteile der elektronischen Probenahme-Pumpe wird im weiteren auch bei der Brandgasanalytik mit Adsorptionsröhrchen den von den Feuerwehren für Messungen mit vorgefertigten Reagenziensystemen (Prüfröhrchen) verwendeten handbetätigten Probenahme-Pumpen der Vorzug gegeben.

Bei diesen Pumpen wird über einen federbetätigten Faltenbalg ein Unterdruck erzeugt und ein bestimmtes Luftvolumen durch das Röhrchen gezogen. Das Luftvolumen pro Hub beträgt  $100 \text{ cm}^3$ . Dieses Volumen entspricht dem in Kapitel 5.5.6 ermittelten notwendigen Probenahme-Volumen. Der Federmechanismus in der Pumpe verursacht einen während der Probenahme hyperbolisch abnehmenden Volumenstrom (zur Abhängigkeit des Adsorptionsverhaltens vom Probenahme-Volumenstrom sh. Kapitel 5.5.4). Die Volumenströme während einer Probenahme in Verbindung mit einem Carbotrap-400-Röhrchen sind in Bild 3 dargestellt. Zwischen den häufig verwendeten Probenahme-Pumpen AUER Gastester II und DRÄGER Modell 31 gibt es bezüglich der Ansaugcharakteristik keine signifikanten Unterschiede.

## 5.5 Theorie der chromatographischen Trennverfahren

Ein Vergleich der bekannten Theorien von LANGMUIR, FREUNDLICH, TEMKIN oder BRUNAUER, EMMETT und TELLER über die Adsorption an Oberflächen zeigt [10], daß sich für die zu untersuchenden Adsorptionsvorgänge in Probenahme-Röhrchen hieraus keine Aussagen ableiten lassen, da die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit dieser Theorien nicht erfüllt sind. Jedoch bietet die Theorie der chromatographischen Trennverfahren einen Ansatz, wenn die zu untersuchenden Adsorptionsröhrchen als kurze gepackte Trennsäule einer Gas-Solid-Chromatography (GSC) betrachtet werden.

Das Prinzip der Chromatographie beruht auf dem Übergang der zu trennenden Komponenten zwischen zwei nicht mischbaren Phasen. Die Analyten sind in der mobilen Phase (Luft) gelöst und bewegen sich mit dieser über die stationäre Phase (Adsorptionsmaterial). Auf Grund von Wechselwirkungen mit der stationären Phase werden die einzelnen Gaskomponenten dort adsorbiert und nach einer bestimmten, von der Adsorbat/Adsorbens-Kombination abhängigen, Zeit wieder freigegeben. Diese alternierenden Vorgänge hängen von den NERNSTschen Verteilungskoeffizienten der einzelnen Komponenten ab. Ihre stoffspezifische — aber temperaturabhängige — Größe bestimmt die jeweils resultierende Geschwindigkeit (als Summe aus Laufzeit und Adsorptionszeit), mit der die einzelnen Komponenten die Trennsäule durchlaufen [11].

Unter Beachtung bestimmter Besonderheiten lassen sich die Prinzipien und Begriffe der Gaschromatographie auf die Probenahme mit Adsorptionsröhrchen übertragen:

Bei der *Retentionszeit* sind drei Begriffe zu unterscheiden: die Mobilzeit  $t_M$ , die Netto-retentionszeit  $t_N$  und die Bruttoretentionszeit  $t_R$ . — Die Zeit, die das Trägergas selbst braucht, um die Trennsäule (bei Adsorptionsröhrchen: die Adsorbenschicht) mit der Länge  $L_A$  zu durchlaufen, wird Mobilzeit  $t_M$  genannt und wie folgt berechnet:

$$t_M = \frac{L_A}{v} \quad (13)$$

Die Strömungsgeschwindigkeit  $v$  wird aus dem Volumenstrom  $\dot{V}$  durch die Trennsäule (durch das Adsorptionsröhrchen) und dem Strömungsquerschnitt  $A$  der Trennsäule (des Adsorptionsröhrchens) berechnet:

$$v = \frac{\dot{V}}{A} \quad (14)$$

Die Nettoretentionszeit  $t_N$  ist die Adsorptionsdauer des retardierten Analyten auf der stationären Phase und die Bruttoretentionszeit  $t_R$  die Summe aus Nettoretentionszeit und Mobilzeit.

Bei der Probenahme mit Adsorptionsröhrchen darf die Dauer der Probenahme  $t_p$  nicht größer sein als die geringste Bruttoretentionszeit in dem zu analysierenden Gemisch, weil Substanzen mit einer Retentionszeit unterhalb der Probenahme-Dauer sich vom Adsorbens schon wieder lösen (durchbrechen), bevor die Probenahme abgeschlossen ist. Bei der quantitativen Analyse verursacht der Durchbruch dieser Komponenten einen entsprechenden Minderbefund, da die noch detektierte Menge auf das zu große Probenahme-Volumen bezogen wird. Deshalb wird im weiteren die Probenahme-Dauer  $t_p$  mit der Bruttoretentionszeit  $t_R$  gleichgesetzt.

Der *Retentionsfaktor*  $k$  (auch Kapazitätsverhältnis genannt) ist der Quotient aus der Nettoretentionszeit eines Stoffes und der Mobilzeit und hängt, die Gleichsetzung der Probenahme-Dauer  $t_p$  mit der Bruttoretentionszeit  $t_R$

$$k = \frac{t_N}{t_M} = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{t_p}{t_M} - 1 \quad (15)$$

und die Definitionen in (13) und (14) berücksichtigt, nur vom Probenahme-Volumen  $V_p$  und vom Volumen  $V_A$  des Adsorptionsröhrchens ab:

$$k = t_p \cdot \frac{\dot{V}}{A \cdot L_A} - 1 = \frac{V_p}{V_A} - 1 \quad (16)$$

Die Bruttoretentionszeit eines Analyten multipliziert mit dem Volumenstrom des Trägergases ergibt das *Brutto-Retentionsvolumen*  $V_R$  des jeweiligen Analyten.

$$V_R = \dot{V} \cdot t_R \quad (17)$$

Analog zur Probenahme-Dauer  $t_p$  darf auch das Probenahme-Volumen  $V_p$  das Brutto-retentionsvolumen  $V_R$  des Analyten nicht überschreiten. Da die Mobilzeit bei Adsorptionsröhrchen sehr gering ist, kann bei der Berechnungen von Retentionsvolumina der Unterschied zwischen Brutto- und Nettoretentionsvolumen vernachlässigt werden.

Das Retentionsvolumen eines Stoffes  $i$  auf einem bestimmten Adsorptionsmaterial bezogen auf dessen Masse  $m_{ad}$  wird *spezifisches Retentionsvolumen*  $V_{R_s}$  genannt:

$$V_{R_s,i} = \frac{V_{R,i}}{m_{ad}} \quad (18)$$

Spezifische Retentionsvolumina verschiedener Adsorbat/Adsorbens-Kombinationen bei verschiedenen Temperaturen sind in den Tabellen 4...9 zusammengestellt [12...17]. Sofern für eine Substanzen nur ein einzelner Wert bekannt ist, wird dies in den Tabellen

entsprechend angegeben [14, 16]. Zwischen den einzelnen Literaturwerten gibt es zum Teil erhebliche Unterschiede, die unter anderem durch die Verwendung verschieden aufgebauter Versuchsanordnungen zur Bestimmung des spezifischen Retentionsvolumens zustandekommen. Darüber hinaus werden die Begriffe "Retentionsvolumen", "Durchbruchvolumen", "Safe Sample Volume", "Desorption Volume" je nach Autor unterschiedlich definiert. Bei einem Vergleich der Zahlenwerte untereinander, ist daher stets auf die zu Grunde liegende Definition zu achten.

Mit Hilfe dieser Werte kann berechnet werden, wie groß das Probenahme-Volumen  $V_P$  bei einem bestimmten Stoff  $i$  und vorgegebener Röhrrchengeometrie ( $\rightarrow$  Adsorbensmenge  $m_{ad}$ ) höchstens sein darf,

$$V_P \stackrel{!}{<} V_{R,i} = m_{ad} \cdot V_{Rs,i} \quad (19)$$

damit er, ohne durchzubrechen, vollständig adsorbiert werden kann.

Die spezifischen Retentionsvolumina sind außer von der Adsorbat/Adsorbens-Kombination auch von der Temperatur abhängig. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Retentionsvolumina soll durch die folgende Gleichung beschrieben werden [18]:

$$V_{Rs} \sim e^{\frac{-E_{ad}}{R \cdot T}} \quad (20)$$

Da die Wärmetönung der Adsorption auf der stationären Phase negativ definiert ist, nimmt die Retention mit steigender Temperatur ab und das spezifische Retentionsvolumen, im logarithmischen Maßstab über dem Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen, ergibt für einen begrenzten Temperaturbereich eine Gerade, deren Steigung  $K$  der Adsorptionswärme  $E_{ad}$  proportional ist:

$$\ln V_{Rs} = K \cdot \frac{1}{T} + c \quad (21)$$

Eine große Zahl von spezifischen Retentionsvolumina wurde mit einer Versuchsanordnung bestimmt, deren Aufbau im Bild 4 dargestellt ist [12]. Es wurden hierbei Thermo-desorptionsröhrchen verwendet, die ihren Abmessungen nach den an der FFB verwendeten Röhrchen entsprechen. Die eingesetzte Menge an Adsorptionsmaterial betrug 250 mg. Der Trägergas-Volumenstrom wurde zwischen 0,02 cm<sup>3</sup>/sec und 8,33 cm<sup>3</sup>/sec variiert, um auch unterschiedliche Verweilzeiten der Analyten in den Röhrchen zu untersuchen.

Werden die gemessenen Werte entsprechend Gleichung (21) logarithmisch über einer  $1/T$ -Abszisse aufgetragen (Bild 5), so zeigen sich — besonders bei höheren Temperaturen — erhebliche Abweichungen vom erwarteten linearen Verlauf. Werden jedoch die Werte direkt über der Temperatur statt über deren Kehrwert aufgetragen, so erhält man nahezu eine Gerade (Bild 6),

$$\ln V_{Rs} = a + b \cdot \vartheta \quad (22)$$

was bedeutet, daß die  $V_{Rs}(T)$ -Funktion treffender durch Gleichung (23) als durch Gleichung (20) wiedergegeben wird.

$$V_{Rs} \sim e^{b \cdot \vartheta} \quad (23)$$

### 5.5.1 Spezifische Retentionsvolumina einzelner Stoffe auf den verwendeten Adsorbentien

Aus den in den Tabellen 4...9 zusammengestellten Werten des spezifischen Retentionsvolumens in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Substanzen auf Carbosieve-S-III, Carboxen-569, Carbotrap-B, Carbotrap-C, Carbotrap-F und Tenax-TA können — nach der GAUSZschen Methode der kleinsten Fehlerquadrate — die Koeffizienten  $a$  und  $b$  für Gleichung (22) ermittelt werden. Der Faktor  $b$  ist in die Tabellen mit aufgenommen. Der Proportionalitätsfaktor " $e^a$ " für Gleichung (23) entspricht definitionsgemäß dem Wert des spezifische Retentionsvolumen bei  $\vartheta = 0^\circ\text{C}$ . Die lineare Regression bei logarithmischer Ordinate ergibt parallele Geraden, wenn — wie im Falle Ethanol / 1,1-Dichlor-Ethen in Tabelle 6 — sich die Ordinaten nur beim mittleren Wert unterscheiden oder wenn sie im gleichen Verhältnis zueinander stehen. Die spezifischen Retentionsvolumina in diesen Tabellen stellen experimentell ermittelte Werte dar, die bei Stoffen mit ähnlichem Retentionsverhalten, insbesondere bei Isomeren, nicht oder nur wenig differieren (sh. Tabelle 5: 2-Hexanon, 3- und 4-Methyl-Cyclohexanon). Demgegenüber ist ein empfindlicher Gaschromatograph mit entsprechender Trennsäule durchaus in der Lage, solche Substanzen zu unterscheiden.

Die Tabelle 4 zeigt, daß *Carbosieve-S-III* gut geeignet ist, kleine Moleküle wie beispielsweise Methanol und Ethanol zu adsorbieren, da für diese schon spezifische Retentionsvolumina über  $10\text{ cm}^3/\text{mg}$  bei  $0^\circ\text{C}$  ausgewiesen werden. Große Moleküle werden so stark adsorbiert, daß die Gefahr besteht, diese Moleküle könnten thermisch nicht mehr vollständig desorbiert werden. Deshalb muß durch andere, vorgeschaltete Adsorbentien bei *Carbosieve-S-III* die Adsorption großer Moleküle verhindert werden.

Das spezifische Retentionsvolumen auf Kohlenstoff-Molekularsieben wird durch die Form und Größe der Moleküle im Verhältnis zur Form und Größe der Poren in den Adsorbensteilchen bestimmt. Für die vorliegenden Stoffe ist im Bild 7 ein Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des spezifischen Retentionsvolumens und der Zahl der C-Atome in der homologen Reihe dieser Stoffe festzustellen. Diese Korrelation kann zur Abschätzung von spezifischen Retentionsvolumina weiterer Stoffe derselben Reihe verwendet werden.

Im Bild 8 ist das spezifische Retentionsvolumen dieser Substanzen über ihrem Siedepunkt aufgetragen: Innerhalb einer homologen Reihe besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des spezifischen Retentionsvolumens und dem Siedepunkt des Stoffes. Weil der Siedepunkt dieser Stoffe mit der Molekülgröße korreliert, bestätigt Bild 8 den im vorigen Diagramm dargestellten Zusammenhang.

Im Bild 9 sind die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf *Carboxen-569* dargestellt. Die Substitution eines H-Atoms durch einen Phenyl-Rest bewirkt eine Erhöhung der spezifischen Retentionsvolumina um vier Größenordnungen. Im Gegensatz dazu bewirkt eine Substitution eines H-Atoms durch einen Hydroxyl-Rest lediglich eine Erhöhung um etwa eine Größenordnung.

Bild 10 enthält das spezifische Retentionsvolumen verschiedener Substanzen auf *Carboxen-569*, aufgetragen über ihrem Siedepunkt und zeigt, daß diese Korrelation hier nur zu einer groben Abschätzung des spezifischen Retentionsvolumens verwendet werden kann.

Aus Bild 11 ist ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem spezifischen Retentionsvolumen auf *Carbotrap-B* und der Anzahl der C-Atome einer homologen Reihe zu erkennen. Auch ein Zusammenhang zwischen spezifischem Retentionsvolumen und Siedepunkt einer Substanz ist bei *Carbotrap-B* deutlich zu erkennen (Bild 12). Das spezifische Retentionsvolumen wird bei graphitisierten Kohlenstoffen durch Dispersionswechselwirkungen bestimmt, von deren Stärke, sofern keine Wasserstoffbrücken-Bindungen auftreten, auch der Siedepunkt der jeweiligen Substanz abhängt. Mit Hilfe dieses Diagramms kann die Größenordnung des spezifischen Retentionsvolumens weiterer Substanzen derselben homologen Reihe auf *Carbotrap-B* abgeschätzt werden.

In den Bildern 13 und 14 ist der Zusammenhang zwischen dem spezifischen Retentionsvolumen auf *Carbotrap-C* und der Anzahl der C-Atome der Stoffe einer homologen Reihe beziehungsweise deren Siedepunkten wiedergegeben, mit dessen Hilfe die Größenordnung des spezifischen Retentionsvolumens weiterer Stoffe derselben Reihe auf *Carbotrap-C* interpoliert werden kann.

Das Adsorptionsmaterial *Carbotrap-F* ist nur in Adsorptionsröhrchen und nicht als lose Ware erhältlich. Aus diesem Grund sind für *Carbotrap-F* sehr wenige Werte des spezifischen Retentionsvolumens einzelner Substanzen bekannt. Als erste Näherung kann angenommen werden, daß das spezifische Retentionsvolumen eines Stoffes auf *Carbotrap-F* etwa die Hälfte des spezifischen Retentionsvolumen auf *Carbotrap-C* beträgt [19]. Diese Näherung liegt den Werten in Tabelle 8 zu Grunde.

Aus Bild 15 ist ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem spezifischen Retentionsvolumen auf *Carbotrap-F* und der Anzahl der C-Atome einer homologen Reihe zu erkennen. Mit Hilfe des in Bild 16 dargestellten Zusammenhangs zwischen spezifischem Retentionsvolumen und Siedepunkt einer Substanz auf *Carbotrap-F* kann die Größenordnung des spezifischen Retentionsvolumens einer weiterer Substanzen derselben Reihe auf diesem Adsorbens abgeschätzt werden.

Beim Vergleich der Werte für *Tenax-TA* in Tabelle 9 mit den spezifischen Retentionsvolumenwerten für Adsorbentien auf Kohlenstoff-Basis muß beachtet werden, daß die Schüttdichte des *Tenax-TA* nur ein Viertel bis ein Drittel der Schüttdichte von Adsorbentien auf Kohlenstoff-Basis beträgt. Da die Abmessungen von Adsorptionsröhrchen durch den verwendeten Thermodesorber vorgegeben sind und da deshalb das Adsorbensvolumens beschränkt ist, kann der Vorteil der größeren spezifischen Retentionsvolumina auf *Tenax-TA* nicht genutzt werden. Tabelle 10 zeigt die Adsorbenskapazität der eingesetzten Röhrchen in Abhängigkeit von der Schüttdichte der verschiedenen Adsorptionsmaterialien. Die Röhrchen haben folgende Abmessungen: äußere Länge: 115 mm, Außendurchmesser: 6 mm, innere, nutzbare Röhrchenlänge: 90 mm, Innendurchmesser: 4 mm, Volumen: 1,13 cm<sup>3</sup>.

Auf *Tenax-TA* ist ein so eindeutiger Zusammenhang zwischen dem spezifischen Retentionsvolumen und der Anzahl der C-Atome einer homologen Reihe zu erkennen (Bild 17), daß mit Hilfe dieser Korrelation die spezifischen Retentionsvolumina aller Substanzen einer homologen Reihe bestimmt werden können, sobald die Werte für mindestens zwei Substanzen aus dieser Reihe bekannt sind.

Auch aus der Korrelation spezifisches Retentionsvolumen / Siedepunkt (Bild 18) kann die Größenordnung des spezifischen Retentionsvolumens eines Stoffes auf *Tenax-TA* bestimmt werden. Die spezifischen Retentionsvolumina von Stoffen mit Wasserstoffbrücken-Bindungen (z.B.: Wasser, Ethanol, Essigsäure, ...) liegen deutlich unterhalb der Werte, die ihren Siedepunkten entsprechen würden, weil die Bildung von Wasserstoff-

brücken zwischen den Molekülen zu einer nicht durch Dispersionskräfte verursachten Erhöhung der Siedepunkte dieser Stoffe führt.

### 5.5.2 Multi-Bett-Röhrchen

Bei der Konstruktion von Thermodesorptionsröhrchen sind zwei Grenzwerte unbedingt einzuhalten:

- Das Probenahme-Volumen für das gewählte Adsorptionsmaterial muß kleiner sein als das geringste Retentionsvolumen aller in dem zu untersuchenden Gemisch enthaltenen Stoffe, um das Durchbrechen von Stoffen mit kleinem Retentionsvolumen zu vermeiden. Der Hersteller der Adsorptionsröhrchen empfiehlt, das Probenahme-Volumen höchstens halb so groß wie das geringste Retentionsvolumen der Analyten zu wählen. Dieses, unter der Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors von 0,5 errechnete, maximal zulässige Probenahme-Volumen wird als "safe sample volume" bezeichnet.
- Da die Desorption in dem verwendeten Desorber (sh. Kapitel 6) bei einer Temperatur erfolgt, die deutlich unterhalb jener liegt, über der kein Wechsel mehr zwischen mobiler und stationärer Phase stattfindet (weil das spezifische Retentionsvolumen des Adsorbens gegen Null geht), müssen für das Spülgas-Volumen analoge Abschätzungen vorgenommen werden wie bei der Probenahme. Nach der Empfehlung des Herstellers sollte dieses Gasvolumen mindestens das Doppelte des höchsten Retentionsvolumens aller Analyten bei der Desorptionstemperatur betragen.

Bei Bränden entstehen viele verschiedene Gase und Dämpfe mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften. Es ist nicht möglich, mit einem einzigen Adsorptionsmaterial die oben genannten Anforderungen zu erfüllen. Aus diesem Grund sind bei der Probenahme Kombinationen von verschiedenen Adsorptionsmaterialien notwendig, deren Adsorptionsvermögen gegenüber den Analyten in Flußrichtung des Gases zunimmt.

Aus den zur Verfügung stehenden Adsorptionsmaterialien lassen sich theoretisch beliebig viele Kombinationen aus Adsorptionsmaterialien und -menge zusammenstellen. Im Rahmen eines früheren Forschungsauftrages [20] sind an der FFB schon verschiedene Adsorbentienkombinationen untersucht worden. Hierbei wurden mit dem Carbotrap-400-Röhrchen [6] und mit selbsthergestellten Thermodesorptionsröhrchen (Röhrchen W3)

zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. Das Letztere enthält eine Kombination aus graphitiertem Kohlenstoff, einem Kohlenstoff-Molekularsieb und Tenax-TA, welches allerdings die zulässige Desorptionstemperatur auf etwa 230 °C beschränkt, so daß der Vorteil der hohen thermischen Stabilität der Kohlenstoff-Adsorbentien bei der Desorption nicht genutzt werden kann. Der Aufbau des Thermodesorptionsröhrchens Carbotrap-400 wird in Bild 19 dargestellt.

### 5.5.3 Anwendungsgrenzen des Adsorptionsröhrchens Carbotrap-400

Die die Anwendungsgrenze für *kleine, leichtflüchtige Moleküle* bestimmende Adsorptionsschicht besteht bei diesem Röhrchen aus 125 mg Carboxen-569.

Das Retentionsvolumen  $V_R$  eines Analyten auf der Masse  $m_{ad}$  eines bestimmten Adsorbens errechnet sich nach Gleichung (18) — und unter Beachtung des vom Hersteller empfohlenen Sicherheitsfaktors 0,5. Bei einem Probenahme-Volumen von 1.000 cm<sup>3</sup> und 125 mg Carboxen-569 als Adsorbens, bedeutet dies, daß ein Analyt mindestens ein spezifisches Retentionsvolumen von 16 cm<sup>3</sup>/mg besitzen müßte, um ohne Verluste adsorbiert zu werden. Bei den in Tabelle 5 aufgelisteten Stoffen ist dieses Kriterium bei einer Probenahme-Temperatur von 20 °C im Adsorptionsröhrchen erst für die nach dem Vinyl-Chlorid genannten Stoffe erfüllt. Reduziert man das Probenahme-Volumen auf 100 cm<sup>3</sup> so muß das spezifische Retentionsvolumen noch mindestens 1,6 cm<sup>3</sup>/mg betragen. Die spezifischen Retentionsvolumina bei 20 °C von Methan, Ethan und Methanol erreichen auch diesen Wert nicht. Um diese Stoffe quantitativ erfassen zu können, darf das Probenahme-Volumen höchstens 2,5 cm<sup>3</sup>, 30 cm<sup>3</sup> beziehungsweise 60 cm<sup>3</sup> betragen.

Die Grenze des Anwendungsbereichs für *schwerflüchtige Substanzen* wird durch das Carbotrap-F bestimmt. Das Retentionsvolumen der Analyten auf Carbotrap-F darf bei der Desorptionstemperatur (350 °C) maximal die Hälfte des zur Desorption verwendeten Gasvolumens (160 cm<sup>3</sup> sh. Kapitel 6.2) betragen, also 80 cm<sup>3</sup>. Das Carbotrap-400-Röhrchen enthält 150 mg Carbotrap-F, das bedeutet, daß die spezifischen Retentionsvolumina der Analyten den Wert von 0,533 cm<sup>3</sup>/mg bei 350 °C nicht überschreiten dürfen, was bei dieser Temperatur von keinem der in Tabelle 8 enthaltenen Stoffe erreicht wird.

#### 5.5.4 Maximaler Volumenstrom

In der Gaschromatographie werden bei der Verwendung von Tenax-TA und graphitisier-tem Kohlenstoff als Füllmaterial für gepackte Säulen mit einem Innendurchmesser von 2 mm Trägergas-Volumenströme von 0,08 cm<sup>3</sup>/sec bis 0,33 cm<sup>3</sup>/sec empfohlen [17, 21], was bei den Thermodesorptionsröhrchen mit 4 mm Innendurchmesser einem Volumenstrom zwischen 0,33 cm<sup>3</sup>/sec und 1,33 cm<sup>3</sup>/sec entspräche. Unter der Annahme, der Querschnitt dieser Röhrchen sei zu 60 % vom Adsorbens belegt, es bestehe also eine Zwischenkornporosität von 0,4 [18], errechnet sich eine effektive Strömungsgeschwindigkeit von 6,6 cm/sec bis 26,5 cm/sec. — Eine wesentlich höhere Obergrenze für den maximalen Volumenstrom bei der Probenahme läßt der Hersteller des Thermodesorptionsröhrchens Carbotrap-400 zu: 8,33 cm<sup>3</sup>/sec, entsprechend 166 cm/sec effektive Gasgeschwindigkeit.

Auch diese Volumenstrom-Empfehlung und die entsprechende effektive Strömungsgeschwindigkeit werden bei der Probenahme mit handbetätigten Probenahme-Pumpen in den ersten 5 sec noch deutlich überschritten: bis zu 16 cm<sup>3</sup>/sec beziehungsweise 318 cm/sec (sh. Bild 3).

Daß der vom Carbotrap-400-Hersteller empfohlene Höchstwert der effektiven Strömungsgeschwindigkeit erst nach 15 % der Dauer der Probenahme mit einer Handpumpe unterschritten wird — der für GC-Trennsäulen empfohlene lediglich in den letzten 30 % der Probenahme-Dauer —, macht es notwendig, den Einfluß des Volumenstromes bei der Probenahme zu untersuchen. Hierfür werden mit verschiedenen Volumenströmen (konstant 0,273 cm<sup>3</sup>/sec  $\approx$  untere GC-Empfehlung, konstant 1,66 cm<sup>3</sup>/sec  $\approx$  obere GC-Empfehlung und variabel zwischen 0 cm<sup>3</sup>/sec und  $> 16$  cm<sup>3</sup>/sec mit den Handpumpen) jeweils 100 cm<sup>3</sup> aus einem mit BTX-Kalibriergas gefüllten Tedlar-Beutel gezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengestellt:

Die Flächenwerte der Benzol-, Toluol- und Xylol-Peaks, zueinander ins Verhältnis gesetzt, geben näherungsweise die Volumenverhältnisse der drei Kalibriergaskomponenten untereinander wieder. Es ist also bei einem Probenahme-Volumen von 100 cm<sup>3</sup> bei dieser Kalibriergas-Zusammensetzung kein signifikanter Einfluß des Probenahme-Volumenstromes auf das Meßergebnis zu erkennen. Der Ausreißer der AUER-Handpumpe bei Benzol (34,4 % größere Peakfläche als der Mittelwert der drei anderen Ergebnisse) läßt sich nicht auf deren  $\dot{V}$ -Charakteristik zurückführen, denn diesbezüglich unterscheidet sie sich nicht von der DRÄGER-Pumpe. Schon eher kann die ebenso berechnete Abweichung von -21,7 % des Xylol-Ergebnisses beim konstanten Volumen-

strom  $\dot{V} = 0,273 \text{ cm}^3/\text{sec}$  etwas mit diesem knapp unterhalb der GC-Empfehlung liegenden Volumenstrom zu tun haben, denn auch die Benzol- und Toluol-Ergebnisse tendieren beide, wenn auch weniger ausgeprägt, in diese Richtung.

#### 5.5.5 Messungen bei realen Brandgasen mit Carbotrap-400

Die im vorigen Kapitel berechneten Anwendungsgrenzen werden mit spezifischen Retentionsvolumen-Werten berechnet, welche aus Messungen mit Einzelsubstanzen stammen. Bei den nachfolgend untersuchten Stoffen handelt es sich um Bestandteile eines realen Rauchgasgemisches. Alle darin enthaltenen Stoffe sollten unter Probenahme-Bedingungen vollständig auf dem Carbotrap-400-Röhrchen adsorbiert werden.

Bei den Versuchen werden jeweils zwei Carbotrap-400-Röhrchen in Reihe geschaltet. Das zweite Röhrchen wird als Kontrollröhrchen zur Adsorption eventuell durchbrechender Substanzen verwendet. Drei dieser Röhrchenkombinationen werden bei der Probenahme parallel geschaltet, so daß die Brandgas-Zusammensetzung und die Probenahme-Dauer für jede dieser Röhrchenkombinationen exakt gleich sind. Der Volumenstrom und damit das Gesamt-Probenahmenvolumen werden mit Durchflußmessern reguliert. Die Messungen werden bei zwei Brandversuchen mit Holzwolle (in den Bildern 20...25: Brandversuch Nr. 1 und Brandversuch Nr. 2) vorgenommen. Nach der Desorption werden für den Brandversuch Nr. 2 die gleichen Röhrchen aber in jeweils vertauschter Reihenfolge eingesetzt, um etwaige Unterschiede zwischen dem Adsorptionsverhalten der einzelnen Röhrchen erkennen zu können.

Der erste, dunkle Balken in den Bildern 20...25 steht für das Sammelröhrchen, der zweite, helle Balken für das Kontrollröhrchen. Die Höhe der Balken gibt an, wie sich die Gesamtfläche der beiden Peaks auf dem ersten und dem zweiten Röhrchen (für die jeweilige Substanz) prozentual verteilt. Die Summenbalken am rechten Rand der Diagramme vergleichen analog die Flächensumme aller Peaks auf den Sammelröhrchen mit jener auf den Kontrollröhrchen und stellen eine Pauschalbewertung des Adsorptionsverhaltens der betrachteten Röhrchen dar. Signifikante Unterschiede im Adsorptionsverhalten der Röhrchen sind nicht zu erkennen.

Die Kontrollröhrchen-Balken zeigen, daß die Analyten bei diesen Probenahme-Versuchen häufig durchbrechen, weil offenbar, wie in Kapitel 5.5 dargelegt, das Probenahmenvolumen zu groß ist. Überladungs- und Verdrängungseffekte können sogar bewirken, daß einzelne Substanzen auf den Sammelröhrchen gar nicht mehr nachgewiesen werden.

(Besonders empfindlich reagiert hier Benzol — sh. Kapitel 6). Diese Effekte beruhen darauf, daß die Substanzen in einem Rauchgas sämtliche Adsorptionsplätze eines Adsorbens belegen können und so die Adsorption weiterer Rauchgaskomponenten behindern (Überladung) oder sie können bereits adsorbierte Substanzen von ihren Adsorptionsplätzen verdrängen (Verdrängung). Der Einfluß und die Größe dieser Effekte läßt sich praktisch nicht vorhersagen, da bei einem realen Brand ein komplexes Gemisch aus Verbrennungsprodukten, Pyrolyseprodukten, unverbrannten Stoffen und Löschmitteln beziehungsweise deren Reaktionsprodukten in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustand entsteht.

Die Konzentrationen in einem Rauchgas können sehr unterschiedlich sein und lassen sich optisch oder sensorisch nicht abschätzen. Je geringer das Probenahme-Volumen gewählt wird (nur soviel, wie auf Grund der Nachweisgrenze erforderlich ist), desto geringer ist auch der Einfluß dieser Überladungs- und Verdrängungseffekte und desto weniger Störsubstanzen (Ruß, Wasserdampf etc.) gelangen bei der Probenahme in das Röhrchen.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Messungen mit dem BTX-Standard in Kapitel 5.5.4 tritt bei realen Brandgasgemischen eine Abhängigkeit der Adsorptionseffizienz vom Volumenstrom bei der Probenahme auf (Bild 26). Diese Versuche zeigen einerseits, daß die Ergebnisse durch eine Verringerung des Volumenstromes etwas verbessert werden können, daß aber andererseits die Berechnung der Anwendungsgrenzen des Carbotrap-400-Röhrchen mit Hilfe der spezifischen Retentionsvolumina der Einzelstoffe nach Kapitel 5.5.3 in der Brandgasanalytik zu keinem brauchbaren Ergebnis führt.

Bei Minimierung von Überladungs- und Verdrängungseffekten sollten verschiedene Adsorptionsmaterialien ein vergleichbares Adsorptionsverhalten aufweisen — das gleiche, wenn ihre unterschiedlichen spezifischen Retentionsvolumina durch entsprechend angemessene Adsorbensmengen kompensiert werden. Bei komplexen Gemischen kann diese Vergleichbarkeit jedoch nur näherungsweise gelten. Um dies zu überprüfen, werden während eines Fassadenbrand-Versuches insgesamt 200 cm<sup>3</sup> Rauchgas auf zwei parallelgeschaltete, mit verschiedenen Adsorbentien gefüllte Röhrchen gezogen. Tabelle 12 enthält die mit diesen Röhrchen ermittelten Meßwerte — in der letzten Spalte für alle Substanzen die Quotienten ihrer beiden Peakflächen, die — abgesehen von Ausreißern — um einen Wert pendeln, der im Rahmen der Meßgenauigkeit als konstant angesehen werden kann.

### 5.5.6 Berechnung des Probenahme-Volumens

Das Probenahme-Volumen sollte nur so groß gewählt werden, wie es auf Grund der Nachweisgrenze des Meßverfahren und der relevanten Grenzwerte (hier: MAK- und TRK-Werte [22, 23]) notwendig ist. Wenn die Nachweisgrenze des Meßgerätes bei einer Absolutmenge von 1 ng liegt, bedeutet dies, daß mit einem Probenahme-Volumen von 100 cm<sup>3</sup> eine Minimalkonzentration von 0,01 mg/m<sup>3</sup> nachgewiesen werden kann. Der Vergleich mit der in Bild 27 dargestellten Häufigkeitsverteilung der MAK- und TRK-Werte nach ihrer Größenordnungen zeigt, daß von den 248 Stoffen, für die ein MAK-Wert festgelegt wurde, keiner unter dieser 0,01 mg/m<sup>3</sup>-Grenze liegt — von den 61 Stoffen mit einer definierten TRK lediglich 6.

Bei hohen Rauchgaskonzentrationen muß auch bei einem Probenahme-Volumen von 100 cm<sup>3</sup> schon mit Überladungseffekten gerechnet werden. Dann reicht es jedoch in den meisten Fällen aus, die ungefähre Größenordnung der Konzentration zu wissen, wobei der Einfluß von Überladungseffekten zweitrangig ist. Auftretende Verdrängungseffekte führen zu Minderbefunden bei weniger konzentrierten Substanzen.

Die Quantifizierung (Kapitel 8.2) ergibt für Benzol eine Konzentration von 171 mg/m<sup>3</sup>, das 53-fache des TRK-Wertes. Bei dieser Größenordnung können bereits Überladungs- und Verdrängungseffekte auftreten, die angesichts dieser hohen Konzentrationen für die Beurteilung der Meßergebnisse aber nicht relevant sind.

## **6. FUNKTIONSWEISE DES THERMODESORBERS**

Die während der Probenahme auf den Adsorbentien angereicherten Rauchgaskomponenten müssen für die GC/MS-Analyse in geeigneter Weise desorbiert werden. Hierfür wurde das GC/MS-System der FFB mit dem programmierbaren Thermodesorber TEK-MAR Aero-Trap 6000 ausgerüstet. Eine Vielzahl von Betriebsparametern und Programmschritten dieses Thermodesorbers kann speziellen Analyseproblemen angepaßt werden. Die gewählten Betriebsparameter orientieren sich an EPA-Methoden, da für den Einsatz in der Brandgasanalytik, bei der ein sehr breites Stoffspektrum interessiert, noch keine Erfahrungen vorliegen. Sie werden im folgenden besprochen:

Zu Beginn des Thermodesorptionsprozeß wird das beladene Adsorptionsröhrchen auf eine Standby-Temperatur von 50°C vorgewärmt und dann zur Desorption auf 350 °C

aufgeheizt und 2 min bei dieser Temperatur gehalten. Die Desorptionstemperatur sollte, sofern keine Einschränkung wegen thermischer Instabilität des Adsorptionsmaterials vorliegt, möglichst hoch gewählt werden. Das Aufheizen auf 350 °C dauert etwa 2 min, so daß sich eine Gesamtdesorptionszeit von 4 min ergibt, während der die Adsorbentien mit Helium entgegen der Gasflußrichtung bei der Probenahme gespült werden. Der Helium-Volumenstrom ist am Gerät auf 0,66 cm<sup>3</sup>/sec eingestellt, das zur Desorption verwendete Gasvolumen beträgt also 160 cm<sup>3</sup>. Dieses Volumen ist größer als das im Kapitel 5.5.6 begründete Probenahme-Volumen von 100 cm<sup>3</sup>; es sollte also ausreichen, um damit alle adsorbierten Analyten zu desorbieren.

Auf einem im Inneren des Thermodesorbers eingebauten Adsorptionsröhrchen, der "Internal Trap", werden die Analyten nochmals adsorbiert (fokussiert). Anschließend wird die Internal Trap — zunächst ohne Gasdurchfluß — sehr schnell aufgeheizt, um die desorbierten Analyten möglichst gleichzeitig mit dem Heliumgasstrom auf die Trennsäule des Gaschromatographen zu überführen.

Während der Desorption des Probenahme-Röhrchens wird die Internal Trap auf 50 °C gehalten. Da ihr Retentionsvolumen mit steigender Temperatur exponentiell abnimmt (vergl. Kapitel 5.5), sollte diese Temperatur so gering wie möglich sein. Doch ist, wegen der Wärmequellen innerhalb des Thermodesorbers, eine niedrigere Temperatur nur durch Kühlung zu erreichen. Mit flüssigem Stickstoff kann die Internal Trap auf -30 °C abgekühlt werden (Kryo-Fokussierung). Sie wird dann mit Glaskugeln gefüllt, um das gleichzeitige Desorbieren der Analyten beim schnellen Aufheizen noch zu beschleunigen. — Weil die Forschungsergebnisse auch auf mobile Geräte im praktischen Einsatz anwendbar sein sollten, bei denen der Betrieb mit flüssigem Stickstoff nur schwer zu realisieren ist, wurde auf die Kryo-Fokussierung verzichtet.

Im allgemeinen wird empfohlen, als Füllung der Internal Trap die gleichen Adsorptionsmaterialien wie in den Probenahme-Röhrchen zu wählen. Da jedoch der Einsatz einer "Multibett"-Füllung in der Internal Trap zu einem Peak-Tailing im Gaschromatogramm führt, wird ausschließlich Carbotrap-B als Füllung für die Internal Trap verwendet. Mit einer Füllmenge von 0,098 g werden bei 50 °C die in Tabelle 13 zusammengestellten Retentionsvolumina erreicht. Nur Stoffe, deren Retentionsvolumen auf der Internal Trap größer ist als das zur Desorption des Adsorptionsröhrchens verwendete Gasvolumen (160 cm<sup>3</sup>) können quantitativ in den Gaschromatographen überführt werden. Dies trifft für die ersten 40 % der in dieser Tabelle genannten Stoffe nicht zu. Wird der gleiche Sicherheitsfaktor wie bei der Probenahme gefordert (vergl. Kapitel 5.5.2), so wird dieses

Kriterium sogar nur von 54 % dieser Stoffe erfüllt. Bei der externen Kalibrierung führt dieser Effekt zu starken verminderten Meßergebnissen.

In der Internal Trap ist das eingesetzte Gasvolumen bei der Desorption gleich groß wie das bei der Adsorption, die Desorptionstemperatur ist um 300 °C höher als jene bei der Adsorption und die Desorptionsrichtung ist der Adsorptionsrichtung entgegengesetzt. Aus diesen Gründen sollten alle auf der Internal Trap adsorbierten Stoffe vollständig desorbiert werden. Dennoch ist bei Messungen mit Brandgasen eine Verringerung des Adsorptionsvermögens (Desaktivierung) von Carbotrap-B durch verbleibende polycyclischen Kohlenwasserstoffen zu beobachten, was sich besonders deutlich gegenüber Benzol auswirkt und dort zu erheblichen Minderbefunden führt. Bild 28 zeigt, wie sich dieser Effekt beim Erstellen einer Kalibrierfunktion auswirkt: Die Peakflächen für die Kalibrierpunkte (1) und (2) bleiben weit unter den zu erwartenden Werten.

Durch 20-minütiges Ausheizen sowohl der Internal Trap als auch des Thermodesorptionsröhrchens im Heliumgasstrom bei der maximal möglichen Temperatur (400 °C) kann diese Desaktivierung verhindert werden, um die Adsorptionsmaterialien für eine erneute Verwendung zu konditionieren.

Alle Verbindungsleitungen zwischen den einzelnen Komponenten des Thermodesorbers sind beheizbar. Die Beheizung dieser Leitungen verhindert, daß höhersiedende Komponenten an der Leitungswand kondensieren. Die maximale Temperatur dieser Beheizung ist auf 300 °C begrenzt, d.h. bei polycyclischen Aromaten mit höheren Siedepunkten werden Kondensationseffekte zu Minderbefunden bei der Messung führen.

## 7. MESSUNG

### 7.1 Beschreibung des Gaschromatographen

Bei dem verwendeten Gaschromatographen handelt es sich um das Modell GC 8500 der Firma PERKIN-ELMER. Die Steuerung des Gaschromatographen erlaubt einen temperaturprogrammierten Betrieb des Ofens zwischen Umgebungstemperatur und 500 °C. Der Gaschromatograph ist über eine Transferleitung und ein Splitventil mit dem Thermodesorber verbunden. Die Verbindung zum Massenspektrometer erfolgt über eine weitere Transferleitung und über ein Open-Split-Interface [24].

### 7.1.1 Säulenauswahl

Für die Gaschromatographie wird, den verschiedenen Anwendungszwecken entsprechend, eine große Anzahl von Trennsäulen angeboten. Viele dieser Säulen sind für eine bestimmte Verwendung optimiert (z.B.: Dioxinanalytik, VOC-Analytik). In der Brandgasanalytik wird jedoch eine vielseitig verwendbare Trennsäule benötigt, da ein sehr großes Stoffspektrum zu trennen ist und im Voraus meist nicht bekannt ist, welche Analyten zu erwarten sind. Eine universell anwendbare stationäre Phase in Trennsäulen ist Poly-(Dimethyl-Siloxan). Es handelt sich hierbei um eine unpolare Phase, die die Analyten nach dem Siedepunkt trennt. Diese Trennung erweist sich bei der Interpretation von Identifikationsvorschlägen der Spektrenbibliothek als vorteilhaft. Der Vergleich von Retentionszeit und Siedepunkt einer Substanz ermöglicht eine schnelle Beurteilung der Identifikationsvorschläge und der Elutionsfolge von Isomeren.

Bei den Versuchen werden die beiden in Tabelle 14 beschriebenen Säulen verwendet. Die Analysen bei den Verschmelz-Versuchen werden mit der Säule 1, die bei den Verbrennungs-Versuchen mit der Säule 2 durchgeführt. Auf Grund der größeren Filmstärke fallen bei der Säule 2 die Retentionszeiten geringfügig höher aus.

Bei beiden Säulen ist schon deutlich unterhalb der vom Hersteller angegebenen Temperaturgrenze "Säulenbluten" zu erkennen: Ab 240 °C beziehungsweise ab 260 °C beginnt die stationäre Phase zu eluieren — ein bei diesen Temperaturen für Poly-(Dimethyl-Siloxan) eher ungewöhnlicher Vorgang. Eine Möglichkeit, eine höhere Arbeitstemperatur zu erreichen, ist die Verwendung einer Siloxan-Carboran-Phase. Die Temperaturbeständigkeit dieser Phase reicht laut Herstellerangaben bis 480 °C. Die Polarität dieser Hochtemperaturphase ist ebenfalls gering, so daß sich auch bei dieser Phase eine Zuordnung von Siedepunkt und Retentionszeit treffen läßt.

### 7.1.2 Optimierung der GC-Parameter

Bei Störfällen und Bränden ist der Faktor Zeit eine entscheidende Größe. Der Wert eines Meßergebnisses ist stark von der Zeit abhängig, innerhalb der dieses Meßergebnis zur Verfügung steht. Deshalb werden die bei Störfällen und Bränden eingesetzten GC/MS-Systeme mit kurzen Trennsäulen, sehr hohen Heizraten (10 °C/min bis 15 °C/min) und hohen Trägergas-Geschwindigkeiten betrieben. Bei diesen, aus Sicht der Gaschromatographie, nicht optimalen Einstellungen kommt es vielfach zu einer unzureichenden Trennung benachbarter Peaks, wodurch die Qualität der Identifikationsvorschläge der

MS-Bibliothek stark vermindert wird. Für die Anwendung bei Bränden und Störfällen wurde deshalb eine spezielle Software entwickelt, welche überlagerte Peaks erkennen und rechnerisch trennen soll [25]. An dem Laborgerät der FFB steht dieses Programm nicht zur Verfügung, da einer guten Trennleistung der Säule höhere Priorität eingeräumt wird als der Zeitoptimierung der Analyse.

Ein Gaschromatograph läßt sich isotherm und temperaturprogrammiert betreiben:

- In der isothermen Anfangsphase werden leichtflüchtige Komponenten getrennt, wobei die Temperatur so niedrig wie möglich gewählt wird. Da der verwendete Gaschromatograph über keine Kühleinrichtung verfügt, ist die Anfangstemperatur auf 40 °C begrenzt. Die Dauer (4 min) dieser Phase sollte doppelt so lang sein wie die Mobilzeit des Trägergases in der Trennsäule.
- In der anschließenden temperaturgesteuerten Phase wird die Säulentemperatur mit einer Heizrate von 4 °C/min auf eine Endtemperatur von 220 °C (Säule 1) beziehungsweise 260 °C (Säule 2) gesteigert, um die Retentionszeiten für Stoffe mit hohem Siedepunkt nicht unverhältnismäßig groß werden zu lassen.

Die Mobilzeit wird aus dem Säulenvolumen  $V_S$  und dem gemessenen Trägergas-Volumenstrom  $\dot{V}$  ermittelt:

$$t_M = \frac{V_S}{\dot{V}} \quad (24)$$

Bei einem Volumenstrom von 0,03 cm<sup>3</sup>/sec errechnet sich eine Mobilzeit von 81,4 sec oder 1,36 min, also kürzer als die isotherme Phase im GC.

Diese Zeit entspricht bei einer Betriebstemperatur von 25 °C einer Trägergas-Geschwindigkeit in der Trennsäule von 61 cm/sec. Da bei Gasen die Strömungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional von ihrer dynamischen Viskosität  $\eta$  abhängt, und da diese mit steigender Temperatur, bedingt durch die schnellere Molekülbewegung, zunimmt (sh. Bild 29 [18]), fällt die Trägergas-Geschwindigkeit bei Betriebstemperaturen von 40 °C bis 220 °C auf Werte von 59 cm/sec bis 44 cm/sec, was Mobilzeiten zwischen 84 sec und 113 sec ergibt.

Das VANDEEMTER-Optimum ist die Trägergas-Geschwindigkeit, bei der die Säule die höchste Trennleistung besitzt und liegt für diese Säule bei 24 cm/sec [26]. Eine Überschreitung dieses Wertes wirkt sich im Gegensatz zu einer Unterschreitung nur geringfügig auf die Trennleistung der Säule aus, da die VANDEEMTER-Kurve für Helium nach dem Optimum bis zu einer mittleren Trägergas-Geschwindigkeit von 60 cm/sec nur eine

geringe Steigung aufweist. Der Verlauf der VANDEEMTER-Kurve ist im Bild 30 dargestellt [18].

Die optimale Trägergas-Geschwindigkeit kann über den Druck geregelt werden. Die Optimierung wird experimentell vorgenommen, indem bei einem vorgegebenen Temperaturprogramm bei verschiedenen Trägergas-Drücken ein Kalibrier-Standard mit 60 Komponenten (VOC-Mix) auf die Säule gegeben wird, um die Trennung der Chromatogramm-Peaks zu beurteilen. Für die gewählten Säulen- und Temperaturprogramm-Parameter lag der günstigste Trägergas-Druck bei 180 kPa.

## 7.2 Beschreibung des Massenspektrometers

Als Detektor für den Gaschromatographen wird ein Ion-Trap-Massenspektrometer des Typs ITD 800 der Firma FINNIGAN MAT verwendet. Der Aufbau und die Funktionsweise wird nachfolgend kurz erläutert (eine detaillierte Beschreibung des Massenspektrometers ist im Forschungsbericht Nr. 81 [27] enthalten): Das Eluat des Gaschromatographen strömt über ein Open-Split-Interface in die Ion-Trap. Den Aufbau der Ion-Trap zeigt Bild 31. Die Probenmoleküle werden dort von Elektronen ionisiert, die von einer geheizten Kathode emittiert werden. Diese Ionen werden in der Ion Trap gespeichert ("getrappt"). Durch die Variation der Elektroden Spannung können Ionen mit steigendem Verhältnis von Massen- zu Ladungszahl ( $m/z$ ) aus der Ion Trap nacheinander auf einen Sekundärelektronen-Vervielfacher geleitet werden, der einen, der Ionenzahl proportionalen Strom erzeugt, welcher von dem nachgeschalteten Datenverarbeitungssystem interpretiert werden kann.

## 8. AUSWERTUNG

Die einzelnen Analyten werden auf der Trennsäule des Gaschromatographen mehr oder weniger stark zurückgehalten und gelangen deshalb zu unterschiedlichen Zeiten in das Massenspektrometer. Das Datensystem registriert in bestimmten Zeitabständen (scan-time) innerhalb eines wählbaren Massenbereichs (scan-range) die Stärke des Sekundärionenstroms — aufgetragen über dem jeweiligen  $m/z$ -Verhältnis ergibt dies das Massenspektrum des Analyten. Die Summe der Intensitäten einzelner Ionen innerhalb des

gewählten Massenbereichs wird Totalionenstrom (TIC) genannt. Der Totalionenstrom aufgetragen über der Zeit stellt das Totalionenstrom-Chromatogramm dar, das mit einem Chromatogramm eines unspezifischen Detektors (z.B. Wärmeleitfähigkeitsdetektor) verglichen werden kann.

## 8.1 Qualitative Auswertung

Jeder Substanz entspricht ein charakteristisches Massenspektrum. Der Vergleich der während der Analyse gemessenen Massenspektren mit jenen in einer angeschlossenen Datenbank (MS-Bibliothek) erlaubt eine Charakterisierung und oftmals auch eine Identifizierung der gesuchten Substanz. Voraussetzung für einen solchen Spektrenvergleich ist, daß das gemessene Spektrum und das Bibliotheksspektrum unter ähnlichen Meßbedingungen aufgenommen worden sind und im gemessenen Spektrum keine Substanzüberlagerungen vorliegen. Bei einem komplexen Stoffgemisch liegen gerade diese beiden Voraussetzungen nicht immer vor: Die Bibliotheksspektren wurden mit anderen Geräten und unter anderen Meßbedingungen aufgenommen. Die Trennsäule ist nicht in der Lage, sämtliche Brandgaskomponenten zu trennen.

Von der Auswertungs-Software des benutzten GC/MS-Systems wird beim Vergleich des gemessenen Spektrums mit den Spektren der MS-Bibliothek eine Liste von zehn möglichen Stoffen ausgeworfen. Die Suche nach dem richtigen Vergleichsspektrum kann nach drei verschiedenen Kriterien durchgeführt werden [28]:

**Fit:** Das System sucht jene Stoffe aus der Bibliothek, deren Spektren in das Probenpektrum passen (fit) und die dem gesuchten so nahe kommen, daß von ihm möglichst wenige überzählige Massenpeaks verbleiben.

**Rfit:** Umgekehrt werden beim reverse fit vom System die Stoffe der Bibliothek genannt, in deren Spektrum das gemessene enthalten ist und die darüber hinaus möglichst wenige weitere Peaks aufweisen.

**Purity:** Nach einem vom Hersteller entwickelten Verfahren werden alle Massenpeaks des gemessenen Probenpektrums und der zum Vergleich herangezogenen Bibliotheksspektren gewichtet. Als Identifikationsvorschläge nennt das System jene 10 Substanzen, bei denen hinsichtlich Fit und Rfit die beste Übereinstimmung besteht.

Bei jedem Bibliotheksvorschlag werden Zahlenwerte zwischen 1 und 999 für purity, fit und Rfit als Maß für die Übereinstimmung angegeben. Je höher der Zahlenwert, desto besser die jeweilige Übereinstimmung.

Die Parameter Fit, Rfit und Purity sind keine hinreichenden Kriterien zur Beurteilung der Identifikationsvorschläge und erfordern deshalb eine Plausibilitätsprüfung, zu der, bei Verwendung einer unpolaren Säule, die Retentionszeit/Siedepunkt-Korrelation der gesuchten Substanzen herangezogen werden kann. Im Bild 32 ist dieser Zusammenhang für die in den Verschmel-Versuchen verwendete Säule 1 dargestellt.

Durch die Berücksichtigung der Siedepunkte der von der Bibliothek vorgeschlagenen Substanzen, läßt sich sehr schnell feststellen, welche der Identifikationsvorschläge nicht in Betracht kommen. Beispielsweise korreliert nach Bild 32 eine Retentionszeit von 386 sec (6:26 min) mit einer Substanz deren Siedepunkt etwa bei 70 °C liegen muß. Von den in Tabelle 15 aufgeführten 10 Identifikationsvorschlägen kommen — trotz ansonsten ähnlicher Werte für Fit, Rfit und Purity und für die Molmasse — nur die in Zeile 2 und 5 genannten mit einem Siedepunkt von 69 °C in Frage. Um zu entscheiden, welcher dieser beiden nichtaromatischen Ringkohlenwasserstoffe tatsächlich Bestandteil der Rauchgasprobe ist, wäre ein Vergleich mit der Analyse der Reinstoffe erforderlich.

Die Überprüfung der Identifikationsvorschläge mit dem Kriterium "Siedepunkt" kann mit Hilfe der CAS-Nummer als Primärschlüssel über eine Recherche in der BEILSTEIN-Datenbank der Universität Freiburg realisiert werden (entgegen der weitverbreiteten Auffassung [29], die CAS-Nummer kennzeichne eindeutig *einen* Stoff, steht sie beispielsweise auch für Isomerengemische). Ergebnis einer solchen Recherche ist auch, daß in der verwendeten NIST-Massenspektrenbibliothek Stoffe enthalten sind, die wegen ihrer chemischen Eigenschaften (Zersetzung unterhalb Raumtemperatur, nur im Vakuum verdampfbar, etc.) in Brandgasen nicht vorkommen können.

## 8.2 Quantitative Auswertung

Bei der Kalibrierung wird das Signal des Massenspektrometers bei der Analyse verschiedener, genau bekannter Mengen einer Substanz über der Substanzmenge aufgetragen. Als Signal wird bei den Versuchen die Peakfläche im Totalionenstrom-Chromatogramm verwendet. Es gibt mehrere Verfahren zur Kalibrierung: Kalibrierung mittels externem Standard, Kalibrierung mittels internem Standard und Standard-Additions-

verfahren. Bei den Versuchen wird ausschließlich die Kalibrierung mittels externem Standard verwendet.

### 8.2.1 Kalibrierung mit externem Standard

Bei diesem Kalibrierverfahren, beschrieben unter anderem in der VDI-Richtlinie 3482, Blatt 6 [30], wird ein Kalibrierstandard bereitgestellt, der die interessierenden Komponenten in bekannten Konzentrationen enthält. Die Aufgabe unterschiedlicher Volumina dieses Standards und damit unterschiedlicher, aber bekannter Massen seiner Komponenten auf das Adsorptionsröhrchen, das anschließend unter den gleichen Bedingungen desorbiert und analysiert wird wie die mit Rauchgasproben beladenen Adsorptionsröhrchen, und die Auftragung der Peakflächen der Standardkomponenten über den eingesetzten Mengen ergibt die Kalibrierfunktionen der Komponenten dieses Kalibriergases.

Im Bereich der Linearität der Kalibrierfunktion wird dann der absolute Responsefaktor  $F_{Ra,i}$  der Komponente  $i$  als reziproker Wert der Steigung der Kalibriergeraden bestimmt. Die Regressionsgerade durch die Kalibrierpunkte sollte — aber, wegen gerätespezifischer Eigenheiten, muß nicht — eine Ursprungsgerade sein. Die so ermittelten Responsefaktoren hängen nicht nur stoffspezifisch von der Kalibriersubstanz ab, sondern in hohem Maße auch von Justierungen im Massenspektrometer, die sich im Laufe der Zeit verändern können. Es ist deshalb unbedingt notwendig, die Kalibrierung laufend zu überprüfen. Die Responsefaktoren für ausgewählte Substanzen sind im Bild 33 dargestellt.

### 8.2.2 Molarer Responsefaktor

Da das vorgenannte Kalibrierverfahren die Analyse von Brandgasen vor unlösbare Probleme stellt, weil es voraussetzt, daß von allen Gemischkomponenten schon Eichkurven aufgenommen wurden [31], ist es notwendig, die quantitative GC/MS-Analyse zu vereinfachen, ohne allzu große Fehler in Kauf zu nehmen.

Das Massenspektrometer mißt den vom Teilchenstrom der zu analysierenden Substanz verursachten elektrischen Strom und stellt ihn beispielsweise als flächenbehafteten Peak in einem Chromatogramm dar:

$$A_i \sim I_i = \dot{n}_i \cdot Q_i \quad (25)$$

Die Peakfläche  $A_i$  der Substanz  $i$  ist proportional dem von deren Molekülbruchstücken im Multiplier ausgelösten Strom  $I_i$ , der seinerseits vom Teilchenstrom  $\dot{n}_i$  und von der Ladung  $Q_i$  der Teilchen bestimmt wird. Die Teilchenladung ist dem Ionisierungsquerschnitt  $A_i$  proportional, für den in erster Näherung die Summe der geometrischen Querschnitte der Molekülatome angenommen werden kann.

$$A_i \sim \dot{n}_i \cdot A_{L,i} \quad (26)$$

Werden die diese Proportionalität bestimmenden Geräteparameter und der Ionisierungsquerschnitt zusammengefaßt, so erhält man den teilchenbezogenen, und mit der LOSCHMIDT-Zahl  $n_L = 6,023 \cdot 10^{23}$  Teilchen/mol, den mol-bezogenen Responsefaktor  $F_{Rm,i}$ , mit dem aus einer Peakfläche die Substanzmenge [mol] ermittelt wird:

$$n_i = F_{Rm,i} \cdot A_i \quad (27)$$

Der reziproke Wert des molaren Responsefaktors ist dem Ionisierungsquerschnitt proportional. Da dieser für chemisch ähnlich aufgebaute Substanzen von vergleichbarer Größenordnung ist, und sich für abgeleitete mit genügender Genauigkeit angeben läßt (bei Aliphaten  $\sim$  Kettenlänge, bei Aromaten  $\sim$  Ringzahl [3]), ermöglicht er eine vereinfachende, aber nicht zu grobe Abschätzung der für die Quantifizierung erforderlichen Menge/Peakflächen-Relation. Wenn also für verschiedene Stoffe der gleiche Responsefaktor benutzt werden soll, so können die mol-bezogenen Responsefaktoren solcher Stoffe gleichgesetzt werden, deren Hauptionisierungsbruchstücke vergleichbare Ionisierungsquerschnitte haben. Daraus errechnen sich dann über das Molekulargewicht für verschiedene Stoffe entsprechend verschiedene massenbezogene Responsefaktoren. Würden direkt diese einander gleichgesetzt, wäre dies gleichbedeutend mit der Vereinheitlichung der Molekulargewichte dieser Stoffe.

Beispielsweise haben Benzol und Toluol in äquimolarer Mischung wegen des gleichen Ionisierungsquerschnitts (beides Aromaten mit einem C-Ring  $\rightarrow F_{Rm, Benzol} = F_{Rm, Toluol}$ ) im Chromatogramm gleich große Peaks. Nach Massenanteilen besteht ihre Mischung jedoch zu 46 Gew.-% aus Benzol und zu 54 Gew.-% aus Toluol, weshalb sich die massenbezogenen Responsefaktoren  $F_{Ra}$  der beiden Mischungskomponenten wie ihre Molekulargewichte verhalten:

$$F_{Ra, Toluol} = \frac{92}{78} \cdot F_{Ra, Benzol} \quad (28)$$

Bei den Versuchen erfolgt die Quantifizierung mit dem molaren Responsefaktor für Benzol. Die Responsefaktoren anderer aromatischer Verbindungen sind stets kleiner als der molare Responsefaktor von Benzol, da deren Ionisierungsquerschnitte größer sind als

der von Benzol. Für nicht aromatische Verbindungen wird, sofern keine Kalibriersubstanz vorliegt, ebenfalls der molare Responsefaktor von Benzol verwendet.

Die in Bild 34 wiedergegebenen reziproken molaren Responsefaktoren stellen nicht die Umrechnung der absoluten Responsefaktoren von Bild 33 dar, sondern beruhen auf einer zweiten, zeitnahen Kalibrierung. — Wieviel mehr die Responsefaktoren bei veränderten Geräteparametern variieren können, zeigt Bild 35. Hier sind die reziproken molaren Responsefaktoren für aromatische Verbindungen nach der Überprüfung und Neueinstellung von Geräteparametern durch den Kundendiensttechniker des Massenspektrometers abgebildet. Diese Faktoren sind um bis zu eine Zehnerpotenz größer als vor der Revision. Die im Zeitraum April-Juli ermittelten und verwendeten reziproken molaren Responsefaktoren tragen bei der Verwendung zur Quantifizierung von Stoffen die Nummer (1), die des Zeitraumes August-Oktober tragen die Nummer (2).

Das Konzept des molaren Response setzt voraus, daß die Peakfläche im Totalionenstrom-Chromatogramm des Massenspektrometers nur von der Menge des untersuchten Analyten abhängt. Sofern diese Bedingung erfüllt ist, kann die Erstellung von Kalibrierfunktionen durch die Verwendung eines programmierbaren Geräts zur Probenaufgabe automatisiert werden. Durch die Automatisierung des Kalibriervorgangs können für eine Vielzahl von Substanzen Kalibrierfunktionen ohne hohen Personalaufwand erstellt werden.

## 9. BEURTEILUNG DER MESZWERTE

Für die Beurteilung eines komplexen Brandgasgemisches gibt es momentan kein allgemein anerkanntes Verfahren. Auf die Notwendigkeit, solche Verfahren beispielsweise für Pyrolyseprodukte aus organischem Material zu entwickeln, wird mit folgender Formulierung hingewiesen [22]: "Die genauere Kenntnis der Zusammensetzung bestimmter Gemische und ihrer krebserzeugenden Wirkung wird es ermöglichen, den Zusammenhang zwischen Exposition und Erhöhung des Krebsrisikos auf eine aussagefähigere und quantitative Grundlage zu stellen. Auf die Dringlichkeit solcher Untersuchung macht die Kommission aufmerksam."

In jedem Brandgas ist eine Vielzahl aliphatischer Kohlenwasserstoffe enthalten, deren toxikologische Relevanz im allgemeinen gering ist. Diese Kohlenwasserstoffe verursachen einen erheblichen Aufwand bei der Auswertung der Chromatogramme. Im

Hinblick auf eine zeitliche Optimierung sollte die Auswertungs-Software in der Lage sein, aliphatische Kohlenwasserstoffe automatisch zu erkennen und auf Wunsch des Benutzers aus der Peakliste zu entfernen. Die Beurteilung eines Schadstoffgemisches wird vereinfacht, wenn eine bestimmte Komponente in so hoher Konzentration vorkommt, daß deren Grenzwert etwa um das 10-fache überschritten wird. Die Maßnahmen, die dann zu ergreifen sind, sind ohnehin nicht schadstoffspezifisch.

Die Beurteilung des Konzentrations-Meßwertes der einzelnen Rauchgaskomponenten stützt sich auf den Grenzwert für die maximale Konzentration am Arbeitsplatz (MAK) oder auf die technische Richtkonzentration (TRK) der Gefahrstoff-Verordnung [22, 23]. Die MAK entspricht jener Konzentration, bei der nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnis auch bei wiederholter und langfristiger, in der Regel täglich 8-stündiger, Exposition im allgemeinen die Gesundheit der Beschäftigten nicht beeinträchtigt wird. Die TRK ist die geringstmögliche Konzentration eines Stoffes in der Luft am Arbeitsplatz, die nach dem Stand der Technik erreicht werden kann.

Die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der MAK- und der TRK-Werte treffen bei Bränden und Störfällen aus folgenden Gründen nicht zu:

- Der Werte beziehen sich auf Einzelstoffe — Brandgase sind jedoch ein komplexes Gemisch.
- Die Einwirkungszeit kann deutlich kürzer aber auch deutlich länger als acht Stunden sein.
- Eine gewisse Belästigung der Bevölkerung kann bei (selten eintretenden) Brandfällen toleriert werden.
- Die MAK-Werte werden auf arbeitsmedizinisch überwachte Beschäftigte angewendet. Eine Brandgaswolke betrifft stets ein Bevölkerungskollektiv, welches auch Personen einschließt, bei denen bereits unterhalb der MAK-Werte erhebliche gesundheitliche Probleme eintreten können (Säuglinge, alte Menschen, Asthmatiker, Lungenkranke, Allergiker etc.)

Aus diesen Gründen gibt es eine Reihe anderer Grenzwerte (ERPG [32], ERW [33], ETW [34], IDLH [35], SBW [36]), die jedoch bislang nur für eine sehr begrenzte Anzahl von Stoffen definiert wurden. Für die Mehrzahl der Stoffe muß deshalb, falls überhaupt ein Grenzwert existiert, weiterhin auf den MAK- oder die TRK-Werte zurückgegriffen werden.

## 10. BESCHREIBUNG DER UNTERSUCHTEN PFLANZENSCHUTZMITTEL

Die Auswahl der untersuchten Pflanzenschutzmittel erfolgt nach folgenden Gesichtspunkten:

- 45 % des Umsatzes an Pflanzenschutzmitteln in Westeuropa entfielen 1990 auf Herbizide, 32 % auf Fungizide und 18 % auf Insektizide [37]. Jeweils ein Pflanzenschutzmittel dieser Anwendungsbereichen wird bei den Versuchen eingesetzt.
- Die Wirkstoffe dieser Pflanzenschutzmittel gehören zu Wirkstoffgruppen, welche in den genannten Anwendungsbereichen häufig verwendet werden:
  - So enthalten neben Pyramin WG auch die Herbizide Arrat, Betoran, Brek, Chloridazon, Curbetan, Metolachlor, Phenmedipham, Pyradex, Pyramin, Pyrazol, Stinnes-Rübenunkrautmittel und Triallat den Wirkstoff Chlorid-Azon.
  - Die Wirkung des Fungizids Dithane Ultra WG beruht ebenso auf Mancozeb wie die von Acarie M, Amitan, Asar, Bakthane, Belpron, Bercema, Blecar, Conciasem, Crittox, Dancozan, DeZaeta, Diver, Etildition, Fitorex, Fore, Fungi, K 80, Karamate, Kor 80, Korzebe, M45 Dust, Manatane, Mancolan, Mancomix, Manconyl, Mancoplus, Mancospor, Mancothane, Mancovin, Mancozure, Manex, Mankur, Mantir, Manzagrex, Manzate, Marcan, Mazolan, Micene, Micozeb, Milcozebe, MN, Montedison, MZ, MZ Chrom, Natal, Neminspor, Nemisor, Orchard, Penncozeb, Phyttox, Policar MZ, R 6 M, Sandozeb, Sandozebe, Topneb, Triziman, Ventine, Vondozeb plus, Z.M. 80, Zemacon und Zinemil.
  - Und der Wirkstoff Phosalon bestimmt nicht nur die Funktion des Insektizids Rubitox, sondern auch die von Azofene, Fosatox, Foster, KB Insectes und Zolone.
- Die Bildung von aromatischen und halogenierten Verbindungen ist bei der Verschwelung und Verbrennung von Pflanzenschutzmitteln von besonderem Interesse. Der Wirkstoff von Dithane Ultra WG enthält keine aromatischen Molekülstrukturen und keine Halogene, beim Wirkstoff von Pyramin WG ist das Chlor-Atom nicht an den aromatischen Ring gebunden, beim Wirkstoff von Rubitox ist das Chlor-Atom direkt mit dem Benzolring verknüpft.

Bis auf die Schüttdichte stammen die in Tabelle 16 zusammengestellten Charakteristika der verwendeten Pflanzenschutzmittel aus dem Wirkstoffverzeichnis der Hersteller, aus

einschlägigen Handbüchern und Datenbanken [38...41]. Der für Rubitox dort angegebene Wert für den Siedepunkt von  $\approx 46$  °C kann nach den bei den Versuchen gemachten Beobachtungen nicht stimmen: Er muß deutlich höher liegen.

## **11. VERSUCHSBESCHREIBUNGEN**

### **11.1 Thermogravimetrie**

Mit Hilfe thermogravimetrischer Messungen können Aussagen darüber gemacht werden, in welchen Temperaturbereichen die Zersetzung der Pflanzenschutzmittel stattfindet. Hierfür werden etwa 10 mg des zu untersuchenden PSM im DUPONT-Thermogravimetric Analyser 951 (des Instituts für Chemische Technik der Universität Karlsruhe) in synthetischer Luft mit 5 °C/min aufgeheizt. Der Massenverlust in Abhängigkeit von der herrschenden Temperatur wird aufgezeichnet. Der Maximalwert der 1. Ableitung dieser Kurve kennzeichnet die Zersetzungstemperatur.

### **11.2 Thermogravimetrie/Massenspektrometrie**

Bei der Untersuchung der PSM mit der Thermogravimetrie/Massenspektrometrie wird der Thermogravimetrie-Analysator mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Modell QMG 420 von BALZERS) verbunden und das Signal des Massenspektrometers für ausgewählte Massen aufgezeichnet. Bei TG/MS-Untersuchungen kann festgestellt werden, welche Stoffgruppen (z.B.: Chlor-Verbindungen, Aromaten, Schwefel-Verbindungen) in welchem Temperaturbereich freigesetzt werden.

### **11.3 Brandversuche mit Pflanzenschutzmitteln**

Bei Brandversuchen mit Pflanzenschutzmitteln besteht das Problem darin, Versuchsanordnungen zu entwickeln, bei denen die Ergebnisse der Versuche auf reale Brände übertragen werden können. Bei Bränden kann zwischen zwei Grenzfällen unterschieden werden:

Bei *Schwel- und Glimmbränden* ist die Luftzufuhr zum Brandgut entscheidend für die Intensität des Brandes. Innerhalb von gelagerten Gütern reicht eine Sauerstoffkonzentration über 2 % aus, um die Verbrennungs- beziehungsweise die Pyrolysereaktion aufrecht zu erhalten. Die Wärmeentwicklung der Verbrennungsreaktion bewirkt in der Umgebung der Reaktionszone eine Zersetzung des Brandguts. Diese Zersetzungsgase werden unverbrannt freigesetzt.

Bei einem *brandstoffgesteuerten Brand* wird angenommen, daß für die Verbrennungsreaktion genügend Sauerstoff zur Verfügung steht. Die Größe und Intensität des Brandes wird nur durch die Menge des zur Verfügung stehenden Brandgutes bestimmt. Die Entstehung von Produkten der unvollständigen Verbrennung (PIC) ist hierbei von der Intensität und der Turbulenz des Brandes abhängig. Je intensiver die Verbrennungsreaktion und je turbulenter die Flamme, desto weniger PIC entstehen. Neben der geringeren Entstehung von PIC ist die Verteilung dieser Stoffe durch die Thermik des Brandes von Vorteil.

### 11.3.1 Verschwelung

Die Versuche zur Verschwelung von Pflanzenschutzmitteln werden auf Weihrauchkohlen durchgeführt. Diese, eigentlich für liturgische Zwecke gebräuchlichen Kohlen, bestehen aus etwa 12 g gepreßtem Holzkohlepulver, welches zum Entzünden mit einem oxidierend wirkenden Salz imprägniert ist. Das Holzkohlepulver hat die Form eines zylinderförmigen Preßlings mit einer kreisrunden Vertiefung an der oberen Stirnseite. Nach dem Entzünden glüht die Kohle vollständig durch und zeigt dann über etwa 20 min eine annähernd konstante Abbrandrate. Messungen mit drei verschiedenen Weihrauchkohlen ergeben eine mittlere Abbrandrate von 3 mg/sec (Bild 36).

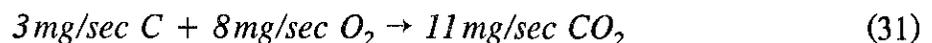
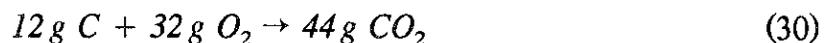
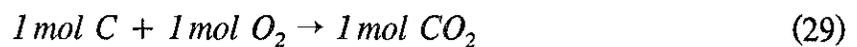
Bei den Versuchen wird nach dem Anzünden gewartet bis die Kohle durchgeglüht ist. Danach werden jeweils 500 mg des PSM in die Vertiefung gefüllt. Die glühende Kohle mit dem PSM wird sofort auf ein Sieb in einem verschließbaren Glasgefäßes gestellt. Am Boden des Glasgefäßes wird die notwendige Verbrennungsluft ( $66,6 \text{ cm}^3/\text{sec}$ ) zugeführt. Der Deckel des Glasgefäßes enthält die Abluftöffnung, von der über ein T-Stück ein Teilstrom ( $0,17 \text{ cm}^3/\text{sec}$ ) für die Analyse abgezweigt und über vier in Reihe geschaltete Adsorptionsröhrchen geführt wird. Das erste enthält 250 mg Carbotrap-F, das zweite 356 mg Carbotrap-C, das dritte 378 mg Carbotrap-B und das vierte 286 mg Carboxen-569.

Die einzelnen Röhren sind untereinander mit Schrumpfschlauch auf Stoß verbunden damit sie nach der Probenahme einzeln analysiert werden können. Beim Verbinden der Röhren mußte darauf geachtet werden, daß der Schlauch zum Schrumpfen nur auf eine möglichst niedrige Temperatur erhitzt wird, da sonst Zersetzungsprodukte des Schrumpfschlauches entstehen können. Die Probenahme-Dauer richtete sich nach dem optisch beobachtbaren Reaktionsverlauf.

In Tabelle 17 sind die bei der alleinigen Verbrennung von Weihrauchkohle detektierten Rauchgasbestandteile aufgelistet. Wie im Kapitel 4.2 dargelegt, dürfen diese Stoffe in den Analysen der Verschel-Versuche (sh. Kapitel 12) nicht "als von der Weihrauchkohle stammend" vom Gesamtergebnis "subtrahiert" werden, weil die PIC bei der gemeinsamen Verbrennung zweier Brennstoffe nicht als Summe der PIC der Einzelstoffe aufgefaßt werden dürfen.

Bei Zersetzung der Pflanzenschutzmittel entstehen Pyrolyseprodukte in konzentrierter Form. Die Beaufschlagung der Adsorptionsröhren mit konzentrierten Pyrolyseprodukten könnte zur unvollständigen Adsorption der Analyten führen. Das verwendete Glasgefäß wird deshalb mit dem maximal möglichen Luftdurchsatz gespült, um eine möglichst starke Verdünnung der konzentrierten Zersetzungsprodukte zu erreichen. Mit Hilfe der Abbrandrate der Weihrauchkohle wird die Luftzahl  $\lambda$  bestimmt, um die Meßwerte entsprechend zu korrigieren.

Unter der Annahme, die Weihrauchkohle bestehe aus reinem Kohlenstoff, läuft folgende Reaktion ab:



8 mg/sec  $O_2$  entsprechen bei 20 °C und Normaldruck 6 cm<sup>3</sup>/sec Sauerstoff beziehungsweise 28,6 cm<sup>3</sup>/sec Luft. Setzt man voraus, daß der Sauerstoffbedarf des PSM bei der Pyrolyse vernachlässigbar ist, so ergibt sich eine Luftzahl  $\lambda$  von  $66,6/28,6 = 2,33$ . Die gemessenen Werte werden bei der Auswertung um diesen Faktor korrigiert.

### 11.3.2 Verbrennung mit Stützfeuer

Alle drei untersuchten Pflanzenschutzmittel können in der Versuchsanordnung ohne Stützfeuer nicht zur Entzündung gebracht werden. Als Brennstoff für das Stützfeuer wird, im Gegensatz zu dem bei früheren Versuchen verwendeten Holz oder Heptan, handelsüblicher Brennspiritus verwendet. Die Verwendung von Ethanol hat folgende Vorteile: Im Gegensatz zu Holz besteht der Brennstoff des Stützfeuer aus einem chemisch und physikalisch genau definierten Einzelstoff. Die Moleküle des Ethanols bestehen aus  $C_2$ -Einheiten. Alle bei der Verbrennung entstehenden Stoffe, die mehr als zwei Kohlenstoff-Atome im Molekül besitzen, müssen durch Reaktionen bei der Verbrennung gebildet werden. Die Vergällungsmittel Methylisobutylketon und Pyrazin sind im Gaschromatogramm erkennbar und können eliminiert werden. Die Verbrennungsprodukte des handelsüblichen Brennspiritus sind in Tabelle 18 dargestellt. Auch hier gelten die Anmerkungen zu Tabelle 17.

Die Verbrennung der Pflanzenschutzmittel erfolgte in einem Versuchsaufbau, der aus einer 30 cm · 30 cm großen Zündwanne besteht, die mit Brennspiritus für das Stützfeuer gefüllt wird. In dieser steht zentrisch eine weitere 15 cm · 15 cm große Edelstahlwanne mit einem Volumen von 450 cm<sup>3</sup>, die das Pflanzenschutzmittel aufnimmt. Der vertikale Abstand dieser beiden Wannen kann durch Gewindestangen so eingestellt werden, daß die obere Wanne nach der Entzündung des Spiritus von den Flammen vollkommen umschlossen wird und somit sichergestellt ist, daß sämtliche Zersetzungsprodukte des untersuchten PSM mit den Flammen in Kontakt kommen. Die Temperatur im PSM wird mit einem Thermoelement kontrolliert.

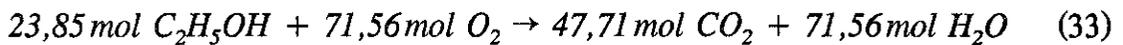
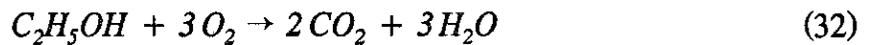
Diese Versuchsapparatur wird in einem an der FFB entwickelten Versuchsstand für Kleinbrände (Müller-Ofen [42]) betrieben. Der Aufbau dieses Versuchsstandes ist im Bild 37 dargestellt. Während der Versuche werden mit einer handbetätigten Probenahmepumpe am Kamin dieses Ofens jeweils zwei Proben zu 100 cm<sup>3</sup> auf Carbotrap-400-Röhrchen gezogen. Die erste dieser Proben wird entnommen, wenn an der Oberfläche des PSM, bedingt durch die Zersetzungsgase, Verbrennungerscheinungen zu erkennen sind. Die zweite Probe wird etwa 3 min nach der ersten genommen. Bei der Auswertung wird diejenige der beiden Proben verwendet, welche stärker mit Analyten beladen ist.

Um sicherzustellen, daß bei der Verbrennung mit Stützfeuer kein Sauerstoffmangel auftritt, wird mehr Luft zugeführt als für die stöchiometrische Verbrennung notwendig ist. Der Luftüberschuß führt jedoch zu einer Verdünnung des Rauchgases, weshalb die gemessenen Konzentrationswerte mit der Luftzahl  $\lambda$  zu korrigieren sind.

Die Berechnung der Luftzahl  $\lambda$  bei diesen Versuchen ist auf den Luftbedarf des Stützfeuers abgestellt, da zum einen der Luftbedarf der PSM im Vergleich hierzu gering ist und da dieser zum anderen auch nicht genau ermittelt werden kann — wegen der Formulierungshilfsstoffe, aus denen die PSM zu 25 %, 38 % oder 70 % bestehen, deren Zusammensetzung bei den Herstellern nicht in Erfahrung zu bringen ist.

Während einer mittleren Versuchsdauer von 12 min verbrennen 1.000 cm<sup>3</sup> Brennspritus<sup>\*</sup>). Dies entspricht 1,4 cm<sup>3</sup>/sec oder 1,1 g/sec (mit  $\rho_{\text{Ethanol}} = 0,79 \text{ g/cm}^3$ ) beziehungsweise  $23,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol/sec}$  (mit  $M_{\text{Ethanol}} = 46 \text{ g/mol}$ ).

Die Verbrennungsreaktion für Ethanol lautet:



$71,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  entsprechen bei Normaldruck (101,3 kPa) und Umgebungstemperatur (20 °C) 1,72 cm<sup>3</sup> Sauerstoff beziehungsweise 8,2 cm<sup>3</sup> Luft. Das Luftfördervolumen im Versuchsstand beträgt bei vollkommen geöffneter Drosselklappe 45,3 cm<sup>3</sup>/sec, was eine Luftzahl von

$$\lambda = \frac{\dot{V}_{L, \text{winkl}}}{\dot{V}_{L, \text{min}}} = \frac{45,3}{8,2} = 5,53 \quad (34)$$

ergibt.

Nach früher angestellten Überschlagsrechnungen müssen für das stöchiometrische Verbrennen von 150 g PSM (Wirkstoff und Formulierungshilfsstoffe) etwa 20 mol O<sub>2</sub> veranschlagt werden [20] — auf die Versuchsdauer bezogen also näherungsweise 3 cm<sup>3</sup>/sec Luft. Dies ergibt eine effektive Luftzahl von  $\lambda = 4$ , mit der die bei den Verbrennungs-Versuchen gemessenen Konzentrationen der Rauchgaskomponenten zu multiplizieren sind.

---

<sup>\*</sup>) das ergibt in der 0,09 m<sup>2</sup> großen Zündwanne eine Abbrandrate von 12,2 g/(sec·m<sup>2</sup>) — ein Wert der unter den in der Literatur genannten von 15 g/(sec·m<sup>2</sup>) bis 33 g/(sec·m<sup>2</sup>) liegt [43, 44]

## 12. ERGEBNISSE

Bei der Auswertung der Gaschromatogramme werden Peaks mit einer Fläche weniger als 1 % der Gesamtpeakfläche nicht berücksichtigt, sofern es sich um Alkane, Alkene, Ketone, Aldehyde oder sonstige Verbindungen mit geringer Toxizität handelte. Ebenso werden Silikon-Verbindungen und Vergällungsstoffe des Ethanols nicht ausgewertet. Bei Messungen unter gleichen chromatographischen Bedingungen können Retentionszeitunterschiede von  $\pm 2$  sec auftreten. Diese Retentionszeitunterschiede werden bei der Auswertung auf eine mittlere Retentionszeit korrigiert.

### 12.1 Pyramin WG

Die *thermogravimetrischen* Messungen bei Pyramin WG zeigen ein Maximum des Stoffumsatzes etwa bei 290 °C (Bild 38). Bis zu einer Temperatur von 350 °C tritt ein Gewichtsverlust von 65 % auf. Dieser Meßwert entspricht dem Wirkstoffgehalt von 650 g/kg Produkt.

Der Totalionenstrom bei der *Thermogravimetrie/Massenspektrometrie* zeigt einen Peak im Bereich 500 °C bis 600 °C (Bild 39). Dieser Peak ist beim SIC weder für ein Ion mit dem Massen/Ladungs-Verhältnis  $m/z = 36$  noch für eines mit  $m/z = 77$  vorhanden, tritt jedoch im SIC für ein Ion mit  $m/z = 46$  auf. Das Ion mit  $m/z = 46$  ist charakteristisch für Schwefel-Verbindungen. Bei Pyramin WG können diese Schwefel-Verbindungen nur aus den Formulierungshilfsstoffen stammen. Dies ist ein eindeutiger Hinweis darauf, daß sich die Formulierungshilfsstoffe in diesem Temperaturbereich zersetzen.

Der Ionenstrom für  $m/z = 36$  entsteht durch das Fragment  $\text{HCl}^+$  und gibt Hinweise auf das Entstehen von Chlor-Verbindungen während der Erwärmung des Pflanzenschutzmittels (Bild 40). Der intensive Peak zwischen 200 °C und 350 °C läßt sich mit der Zersetzung des Wirkstoffes erklären. Der Peak zwischen 650 °C und 850 °C wird durch die Zersetzung von Salzen verursacht, die bei der Freisetzung von Chlor-Wasserstoff im Temperaturbereich von 200 °C bis 350 °C durch die Reaktion mit den Formulierungshilfsstoffen entstanden sind.

Der Ionenstrom des Massenspektrometers für  $m/z = 46$  und  $m/z = 61$  entsteht durch die Fragmente  $\text{CH}_2\text{S}^+$  beziehungsweise  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$  und gibt Hinweise auf die Bildung von Thio-Verbindungen (Bild 41). Obwohl der Wirkstoff von Pyramin WG keinen Schwefel im Molekül enthält, können organische Schwefel-Verbindungen nachgewiesen werden.

Die Entstehung von Schwefel-Verbindungen läßt sich mit dem Gehalt an anionischen Tensiden in den Formulierungshilfsstoffen erklären.

Der Ionenstrom des Massenspektrometers für  $m/z = 77$  entsteht durch das Fragment  $C_6H_5^+$  und ist charakteristisch für das Entstehen von Aromaten (Bild 42). Der SIC für  $m/z = 77$  zeigt einen Peak im Bereich 200 °C bis 350 °C. Dieser Peak liegt in einem Bereich, bei dem sich der Wirkstoff von Pyramin WG zersetzt. Hieraus kann abgeleitet werden, daß die Entstehung von aromatischen Verbindungen durch Chloridazon verursacht wird.

Die *Verschwelung* von Pyramin WG wird in der im Kapitel 11.3.1 beschriebenen Apparatur durchgeführt. Die verschwelte Menge Pyramin WG betrug 500 mg, entsprechend 325 mg Wirkstoff. Aus den Verschwelungsgasen werden während 15 min insgesamt 450 cm<sup>3</sup> über die Adsorptionsröhrchen gesaugt. Die bei der GC/MS-Analyse detektierten Stoffe sind in Tabelle 19 wiedergegeben. Die Quantifizierung basiert auf der Verwendung molarer Responsefaktoren. Besonders hohe Konzentrationen haben Anilin und Benzol: Der MAK-Wert von Anilin ist um das 14-fache, der TRK-Wert von Benzol um das 4-fache überschritten.

Die *Verbrennung mit Stützfeuer* erfolgt in dem im vorigen Kapitel beschriebenen Versuchsaufbau. Für den Versuch werden 450 cm<sup>3</sup> = 200 g Pyramin WG, entsprechend 130 g Wirkstoff eingesetzt. Die bei der GC/MS-Analyse detektierten Stoffe sind in Tabelle 20 zusammengestellt. Für die Quantifizierung werden wieder molare Responsefaktoren verwendet.

Während unter äußerer Wärmeeinwirkung bei der Zersetzung nur die Bindungen innerhalb der Moleküle des Brandgutes umgelagert und gespalten ("gecrackt") werden — ohne Oxidation der Zersetzungsprodukte, findet bei der Verbrennung diese Umsetzung mit dem Sauerstoff statt. Im Idealfall entstehen nur Reaktionsprodukte der vollständigen Verbrennung (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, HX, ...). Im Realbrand steigt die Konzentration jener Produkte, die durch Radikalreaktionen in der Flamme entstehen. Die Konzentration des Anilins beträgt dagegen bei der Verbrennung nur noch ein Hundertstel seines Wertes bei der Verschwelung. Der Vergleich der Bilder 43 und 44 zeigt, daß bei der Verbrennung deutlich weniger Rauchgaskomponenten, und diese in geringerer Konzentration, detektiert werden als bei der Verschwelung.

## 12.2 Rubitox

Die *Thermogravimetrie* zeigt, daß die Zersetzung des Wirkstoffes Phosalon im Bereich zwischen 150 °C und 300 °C stattfindet (Bild 45). Aus den Versuchsergebnissen ergibt sich ein Wirkstoffgehalt von 32 %. Dieser Wert stimmt mit den Herstellerangaben (30 %) gut überein.

Der Verlauf des Totalionenstrom bei der *Thermogravimetrie/Massenspektrometrie* (Bild 46) entspricht etwa dem Verlauf des Massenumsatzes bei der Thermogravimetrie, was darauf hindeutet, daß keine Reaktion der Zersetzungsprodukte mit den Formulierungshilfsstoffen stattfindet. Diese Erkenntnis wird durch die Kurven der Ionenströme einzelner Ionen bestätigt.

Der Verlauf des Ionenstroms für  $m/z = 36$  zeigt (Bild 47), daß bei Rubitox eine Reaktion der bei der Zersetzung entstandenen Chlor-Verbindungen mit den Formulierungshilfsstoffen nicht stattfindet. Das Diagramm des Ionenstroms entspricht etwa dem des Massenumsatzes bei der Thermogravimetrie.

Der Verlauf der Ionenströme für  $m/z = 47$  und  $m/z = 61$  zeigt ein Maximum der Entstehung von Schwefel-Verbindungen bei 230 °C (Bild 48). Dieses Maximum liegt im Bereich des größten Massenumsatzes bei der Thermogravimetrie. Die Freisetzung von organischen Schwefel-Verbindungen korreliert also mit der Zersetzung des Wirkstoffes.

Der Verlauf des für die Entstehung von aromatischen Verbindungen charakteristischen Ionenstroms bei  $m/z = 77$  zeigt ein Maximum bei 230 °C (Bild 49), welches im Bereich des größten Massenumsatzes bei der Thermogravimetrie liegt, so daß auch die Freisetzung von aromatischen Verbindungen mit der Zersetzung des Wirkstoffes in Verbindung steht.

Die *verschwelte* Menge Rubitox betrug 500 mg, entsprechend 150 mg Wirkstoff. Aus den Verschwelungsgasen werden während 9 min insgesamt 90 cm<sup>3</sup> über die Adsorptionsröhrchen gezogen. Die bei der Analyse detektierten Stoffe sind in Tabelle 21 wiedergegeben: Der MAK-Wert für Ethanthiol wird um das 25-fache überschritten, der TRK-Wert für Benzol um das 12-fache. Die hohe Konzentration der Thio-Verbindungen bewirkt einen äußerst intensiven, widerlichen Geruch der Verschwelgase. Insgesamt entstehen etwa 15 mg Thio-Verbindungen. Diese Menge reicht aus, um in der Brandversuchshalle (4.500 m<sup>3</sup>) einen intensiven, alarmierenden Geruch zu verbreiten. Die Konzentration der gesamten Verbrennungsprodukte beträgt, gleichmäßige Verteilung in der Brandversuchs-

halle vorausgesetzt, etwa  $6\mu\text{g}/\text{m}^3$  und liegt damit weit unter der Grenze einer akuten Gesundheitsgefährdung.

Zur *Verbrennung mit Stützfeuer* werden  $450\text{ cm}^3 = 65\text{ g}$  Rubitox, entsprechend  $19,5\text{ g}$  Wirkstoff verwendet. Die in den Rauchgasen detektierten Stoffe sind in Tabelle 22 wiedergegeben: Bei der Verbrennung von Rubitox lassen sich keine organischen Schwefel-Verbindungen detektieren, weil bei den Reaktionen in der Flamme sämtliche organischen Schwefel-Verbindungen zu Schwefeldioxid, Kohlendioxid und Wasser oxidiert werden. Die Abwesenheit von organischen Schwefel-Verbindungen in den Verbrennungsgasen wird bei den Versuchen auch durch die sensorische Wahrnehmung bestätigt.

Der Vergleich von Bild 50 mit Bild 51 zeigt, daß die Gesamtkonzentration von Produkten der unvollständigen Verbrennung bei der Verbrennung mit Stützfeuer etwa zwei Größenordnungen unter der Konzentration dieser Produkte bei der Verschmelzung liegt.

### 12.3 Dithane Ultra WG

Das Diagramm der *Thermogravimetrie* zeigt, daß sich der Polymer-Komplex von Dithane Ultra WG im Bereich zwischen  $180\text{ }^\circ\text{C}$  und  $200\text{ }^\circ\text{C}$  zersetzt (Bild 52). Ein Teil des im Komplex enthaltenen Schwefels setzt sich mit Mangan und Zink zu den entsprechenden Sulfiden um. Die Bildung von Sulfiden läßt sich durch das Ansäuern der Verbrennungsrückstände nachweisen.

Der Verlauf des Totalionenstroms im *Thermogravimetrie/Massenspektrometrie*-Diagramm entspricht dem Verlauf des Massenumsatzes bei der Thermogravimetrie (Bild 53). Der breite Peak im Bereich  $400\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $500\text{ }^\circ\text{C}$  läßt sich mit der Zersetzung von Zink- und Mangan-Verbindungen erklären, die bei der Zersetzung des Polymer-Komplexes bei  $180\text{ }^\circ\text{C}$  entstanden sind.

Der Verlauf des Ionenstroms für das Ion  $m/z = 46$  zeigt eine, auf den Temperaturbereich  $180\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $190\text{ }^\circ\text{C}$  begrenzte, Entstehung von organischen Schwefel-Verbindungen (Bild 54). Der Ionenstrom mit dem Masse- zu Ladungs-Verhältnis  $m/z = 72$  ist charakteristisch für die Entstehung von Amininen (Bild 55).

Das Wirkstoff-Molekül von Dithane Ultra WG besitzt keine aromatischen Strukturen. Wenn der Ionenstrom von  $m/z = 77$  bei  $180\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $200\text{ }^\circ\text{C}$  dennoch auf die Bildung von Aromaten hinweist (Bild 56), so wird deren Entstehung entweder durch die Formulie-

runghilfsstoffe verursacht oder sie entstehen im genannten Temperaturbereich durch intramolekulare Umlagerung.

Bei der *Verschwelung* werden 500 mg Dithane Ultra WG, entsprechend 375 mg Wirkstoff eingesetzt. Aus den Verschwelgasen werden während 13 min insgesamt 130 cm<sup>3</sup> durch die Adsorptionsröhrchen gepumpt. Die bei der GC/MS-Analyse detektierten Stoffe sind in Tabelle 23 aufgelistet. Es treten hohe Konzentrationen an Schwefel-Kohlenstoff, Benzol und Thio-Verbindungen auf. Bei der Verschwelung von Dithane Ultra WG ist die Größenordnung der Benzolkonzentration mit der Benzolkonzentration bei der Verschwelung von Wirkstoffen mit aromatischen Strukturen vergleichbar.

Für die *Verbrennung mit Stützfeuer* werden 450 cm<sup>3</sup> = 150 g Dithane Ultra WG, entsprechend 112,5 g Wirkstoff verwendet. Die in den Rauchgasen detektierten Stoffe sind in Tabelle 24 wiedergegeben. Es kommen alle Zersetzungsgase des PSM mit den Flammen in Kontakt. Trotzdem lassen sich in den Verbrennungsgasen Spuren von Schwefel-Kohlenstoff nachweisen, obwohl er mit einem Zündpunkt von 102 °C zu den am leichtesten entflammbarsten Lösungsmitteln zählt.

Der Vergleich von Bild 57 mit Bild 58 zeigt, daß die Gesamtkonzentration von Produkten der unvollständigen Verbrennung bei der Verbrennung mit Stützfeuer etwa zwei Größenordnungen unter der Konzentration dieser Produkte bei der Verschwelung liegt. Mit Ausnahme des Schwefel-Kohlenstoffes bestehen die PIC bei der Verbrennung mit Stützfeuer aus Stoffen, die bei jeder Verbrennung von organischem Material nachzuweisen sind.

### 13. DATEN DER DETEKTIERTEN STOFFE

In Tabelle 25 sind die CAS-Nummer, die molare Masse, der Siedepunkt, die Summenformel und Grenzwerte aller bei der GC/MS-Analyse detektierten Stoffe wiedergegeben. Bei der Recherche nach Stoffdaten dient die CAS-Nummer als Primärschlüssel. Die Grenzwerte für die detektierten Stoffe sind der Literatur [22, 23, 29] entnommen. Sofern keine MAK- beziehungsweise TRK-Werte zur Verfügung stehen, werden solche Grenzwerte genannt, die für eine inhalative Aufnahme der Substanz relevant sind. Für 41 detektierte Stoffe kann in der Literatur kein Grenzwert gefunden werden.

## 14. INFORMATIONSMATERIALIEN FÜR STOFFDATEN UND -EIGENSCHAFTEN

Die Bewertung von Analyseergebnissen bei Bränden und Störfällen erfordert die Kenntnis der toxikologischen und ökologischen Eigenschaften der quantifizierten Stoffe. Meßergebnisse, für die solche Stoffdaten nicht zur Verfügung stehen, sind sonst wertlos. Die BEILSTEIN-Datenbank enthält zwar umfangreiche Angaben über chemische und physikalische Stoffeigenschaften, doch die toxikologischen und ökologischen fehlen zur Zeit noch zum größten Teil. Wie Tabelle 26 zeigt, ist auch der Informationsumfang von Standardwerken [29, 45, 46] für die GC/MS-Analytik von Brandgasen nicht ausreichend.

## 15. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die Probenahme mit Adsorptionsröhrchen ist ein Teilschritt im analytischen Prozeß. Die Optimierung und Bewertung von Adsorptionsmaterialien für die Brandgasanalytik muß deshalb stets im Zusammenhang mit dem Gesamtprozeß betrachtet werden. Es wird gezeigt, daß eine Kombination von drei graphitisierten Kohlenstoffadsorbentien (Carbotrap-F, Carbotrap-C, Carbotrap-B) und einem Kohlenstoff-Molekularsieb (Carboxen-569) als Adsorptionsröhrchen-Füllung für die Brandgasanalytik sehr gut geeignet ist. Diese Adsorbentienkombination ist als Multi-Bett-Röhrchen mit der Bezeichnung Carbotrap-400 im Handel. Die im Brandschutzwesen zu Messungen mit Prüfröhrchen vielfach vorhandenen handbetätigten Probenahme-Pumpen können auch zur Probenahme mit diesen Adsorptionsröhrchen verwendet werden. Ein Probenahme-Volumen von 100 cm<sup>3</sup> ist wegen der Nachweisempfindlichkeit des Massenspektrometers ausreichend.

Die Desorption der Analyten erfolgt mit Hilfe eines Thermodesorbers. Die Programmschritte dieses Thermodesorbers werden auf die Anforderungen der Brandgasanalytik abgestimmt. Die Programmparameter des Thermodesorbers werden während der Versuche mit den Adsorptionsmaterialien weitgehend optimiert. Trotzdem stellt der Thermodesorber eine Einschränkung der Meßmöglichkeiten des Systems dar. Um den Thermodesorber weiter zu verbessern, müßten sowohl die Hardware als auch die Software des Thermodesorbers durch den Hersteller modifiziert werden. Dies betrifft insbesondere folgende Punkte: Steuerung des Gasflusses durch die Software, Umkehr der Gasflußrichtung für das Sweep Gas, direkte Desorption des Thermodesorptionsröhrchens ohne interne Fokussierung und variable Beheizung der Verbindungs- und Transferleitungen bis auf 400 °C.

Die Trennung der Analyten erfolgt im Gaschromatographen auf einer 50 m langen Kapillarsäule mit unpolarer stationärer Phase. Bei der Verwendung einer unpolaren stationären Phase besteht eine Korrelation zwischen Retentionszeit und Siedepunkt des Analyten. Zur Detektion der Analyten wird ein Massenspektrometer verwendet. Die Identifikationsvorschläge der Auswertungs-Software des Massenspektrometers werden mit Hilfe der Retentionszeit/Siedepunkt-Korrelation auf ihre Richtigkeit überprüft, denn die Rangfolge der Bibliotheksvorschläge stellt kein hinreichendes Kriterium zur Identifikation eines Stoffes dar.

Bei der Quantifizierung der Analyten wird das Konzept des molaren Response verwendet. Die Meßergebnisse werden mit Hilfe von Gefahrstoff-Standardwerken bewertet. Es zeigt sich, daß die Datengrundlage dieser Werke für den Bereich der GC/MS-Analytik nicht ausreichend ist. Durch die Verwendung der BEILSTEIN-Datenbank kann ein erheblicher Fortschritt bei der Datenrecherche für die detektierten Stoffe erzielt werden.

Die Verfügbarkeit von Grenzwerten zur ökologischen und toxikologischen Beurteilung der detektierten Stoffe ist derzeit noch unzureichend. Bei der Untersuchung von Pflanzenschutzmittel-Bränden mit dieser Analysenmethode zeigt sich, daß die Schadstoffentstehung bei der thermischen Zersetzung und Verschmelzung etwa um das 100-fache höher ist als bei der Verbrennung. Diese Feststellung muß bei der Auswahl von Löschmitteln und Löschmethoden für Pflanzenschutzmittel beachtet werden. Das Brandgut muß beim Löschen unter die Zersetzungstemperatur abgekühlt werden. Die Bildung von Zersetzungsprodukten ist bei den untersuchten Pflanzenschutzmitteln schon ab 150 °C zu beobachten.

Die Optimierung des analytischen Prozesses im Rahmen dieses Forschungsauftrages bedarf an mehreren Punkten einer weitergehenden Bearbeitung:

- Die Auswertung der Chromatogramme muß im Interesse einer möglichst kurzen Bearbeitungszeit weitestgehend automatisiert werden.
- Bei der Stoffidentifikation sollte zusätzlich zu den bestehenden Suchverfahren die Retentionszeit/Siedepunkt-Korrelation verwendet werden können.
- Die Massenspektren von Stoffen, die auf Grund ihrer chemischen oder physikalischen Eigenschaften nicht in Brandgasen vorkommen können, müssen im Hinblick auf eine verbesserte Substanzidentifizierung aus der Spektrenbibliothek entfernt werden können. Das gleiche gilt für Massenspektren von Substanzgemischen, da sie beim Bibliotheksabgleich zu Fehlinterpretationen führen.

- Mit der CAS-Nummer als Primärschlüssel muß ein direkter Zugriff auf die BEILSTEIN-Datenbank ermöglicht werden.
- Die schnelle Quantifizierung mit dem Konzept des molaren Response muß für weitere Substanzklassen untersucht werden.
- Bei Bränden und Gefahrstoffunfällen müssen mehrere Analyse-Verfahren (Prüfröhrchen, Photoionisationsdetektoren, IR-Spektrometer und GC/MS-Systeme) parallel eingesetzt werden. Der effiziente Einsatz dieser Geräte erfordert eine optimale Strategie bei der Durchführung und Auswertung der Messungen.

Die Beobachtung, daß die Schadstoffentstehung bei der thermischen Zersetzung und Verschwelung von Pflanzenschutzmitteln deutlich höher ist als bei der Verbrennung, läßt sich prinzipiell auch auf andere Brandgüter übertragen. Im Hinblick auf eine Minimierung der Schadstoffentstehung muß bei der Entwicklung von Löschmitteln und Löschmethoden deshalb grundsätzlich darauf geachtet werden, daß das Brandgut unter die Zersetzungstemperatur abgekühlt wird.

Insgesamt gesehen stellt der Einsatz von GC/MS-Systemen in der Brand- und Störfallanalytik eine sehr leistungsfähige Methode dar. Es bleibt jedoch bei der Weiterentwicklung der Meßtechnik unabdingbar, den analytischen Gesamtprozeß zu optimieren.

## 16. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Neumüller, Otto-Albrecht:  
RÖMPPs Chemie-Lexikon, 8. Auflg.,  
Franckh'sche Vlgdng., Stuttgart 1988  
und Falbe, Jürgen und Manfred Regitz:  
RÖMPP Chemie-Lexikon, 9. Auflg.,  
Thieme-Vlg., Stuttgart 1989...95
- [2] Ware, George Whitaker:  
Pesticides, theory and application,  
W. H. Freeman & Co.,  
San Francisco 1983
- [3] Ballschmiter, Karl-Heinz  
und Reiner Bacher:  
Dioxine — Chemie, Analytik, Vorkom-  
men, Umweltverhalten und Toxikologie  
der halogenierten Dibenzo-p-dioxine  
und Dibenzofurane,  
Vlg. Chemie, Weinheim,... 1996
- [4] Wiedmann, Thomas:  
Analytische Untersuchungen zur Bil-  
dung von polychlorierten Arenen und  
Hetero-Arenen in Verbrennungs-  
prozessen,  
Dissertation an der Fakultät für Natur-  
wissenschaften der Universität Ulm,  
Geislingen 1995
- [5] Kaufhold, Friedrich  
und Alfons Rempe:  
Feuerlöschmittel, Eigenschaften-  
Wirkung-Anwendung, 2. Auflg.,  
Kohlhammer-Vlg., Stuttgart 1982
- [6] Sigma-Aldrich Chemie GmbH,  
Geschäftsbereich Supelco:  
Chromatographie-Produkte,  
Deisenhofen 1996
- [7] Knobloch, Thomas:  
Methodik der Probenahme und Analy-  
tik flüchtiger organischer Verbindun-  
gen in Emissionen aus dem Hausbrand  
von Braunkohle,  
Dissertation an der Fakultät für Ma-  
thematik und Naturwissenschaften der  
Universität Leipzig,  
Leipzig 1992
- [8] Deißler, A.:  
Entwicklung von Kohle-Adsorbentien  
und ihre analytische Anwendung,  
Dissertation an der Fakultät für Natur-  
wissenschaften der Universität Ulm,  
Ulm 1996
- [9] Atkins, Peter W.:  
Quanten — Begriffe und Konzepte für  
Chemiker,  
Vlg. Chemie, Weinheim,... 1993
- [10] Atkins, Peter W.:  
Einführung in die physikalische Che-  
mie — ein Lehrbuch für alle Natur-  
wissenschaftler,  
Vlg. Chemie, Weinheim,... 1993
- [11] Schomburg, Gerhard:  
Gaschromatographie — Grundlagen,  
Praxis, Kapillartechnik, 2. Auflg.,  
Vlg. Chemie, Weinheim,... 1987
- [12] Manura, J. John:  
Selection and use of adsorbent resins  
for purge and trap thermal desorption  
applications,  
Scientific Instrument Services, Applica-  
tion Note N°32, März 1995
- [13] Brown, R. H. und Purnell, C. J.:  
Collection and analysis of trace organic  
vapour pollutants in ambient atmo-  
spheres,  
Journal of Chromatography, 178  
(1979), Seite 79...90
- [14] Przyjazny, Andrzej:  
Preconcentration of volatile organo-  
sulphur compounds from the atmo-  
sphere on selected porous polymers,  
Journal of Chromatography, 333  
(1985), Seite 327...336

- [15] Maier, I. und M. Fieber:  
Retention characteristics of volatile compounds on Tenax-TA,  
Journal of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications, 11 (1988), Seite 566...576
- [16] Betz, W. R. und W. R. Supina:  
Use of thermally modified carbon black and carbon molecular sieve adsorbents in sampling air contaminants, Pure & Applied Chemistry, 61 (1989), No. 11, Seite 2047...2050
- [17] Spiegel, Hans-Jürgen (Fa.Chrompack):  
persönliche Mitteilung,  
Frankfurt, 4.Juni 1997
- [18] Ettore, Leslie S.:  
Grundbegriffe und Gleichungen der Gaschromatographie,  
Hüthig-Vlg., Heidelberg 1995
- [19] Haag (Fa.Aldrich-Chemie):  
persönliche Mitteilung,  
München, 20. August 1997
- [20] Föhl, C. Axel, Peter Basmer und Dirk Wagner:  
Untersuchung der Löschverfahren und Löschmittel zur Bekämpfung von Bränden gefährlicher Güter — Bewertung von Adsorptionsmaterialien für die GC/MS-Analyse von Pflanzenschutzmittel-Brandgasen,  
Forschungsbericht Nr. 103 der Arbeitsgemeinschaft der Innenministerien der Bundesländer — Arbeitskreis V, Ausschuß für Feuerwehrangelegenheiten, Karlsruhe 1996
- [21] Alltech GmbH:  
Everything for Chromatography,  
deutsche Ausgabe des Katalog 400,  
Unterhaching 1997
- [22] Deutsche Forschungsgemeinschaft —  
Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe,  
Mitteilung 33:  
MAK- und BAT-Werte-Liste 1997,  
Vlg. Chemie, Weinheim,... 1997
- [23] Kühn, Robert und Karl Birett:  
Merkblätter Gefährliche Arbeitsstoffe,  
10. Aufl.,  
in Kapitel III-3.3 "Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 900)",  
ecommed-vlg., Landsberg,... 1997
- [24] Perkin-Elmer & Co GmbH:  
Gaschromatograph Serie 8500  
— Gerätehandbuch,  
Überlingen/Bodensee 1988
- [25] Matz, Gerhard et al.:  
Schnellanalyse bei Chemieunfällen und Bränden mit mobilem GC/MS-System,  
Abschlußbericht BMBF 01 VQ 9109/3,  
Technische Universität Hamburg-Harburg (TUHH), Arbeitsbereich Meßtechnik,  
Hamburg 1995
- [26] Hübschmann, Hans-Joachim:  
Handbuch der GC/MS — Grundlagen und Anwendung,  
Vlg. Chemie, Weinheim,... 1996
- [27] Föhl, C. Axel und Peter Basmer:  
Untersuchung der Löschverfahren und Löschmittel zur Bekämpfung von Bränden gefährlicher Güter — GC/MS-Rauchgasanalyse,  
Forschungsbericht Nr. 81 der Arbeitsgemeinschaft der Innenministerien der Bundesländer — Arbeitskreis V, Unterausschuß "Feuerwehrangelegenheiten", Karlsruhe 1992
- [28] Finnigan MAT GmbH:  
Ion Trap Detector —  
Systembeschreibung,  
Bremen 1988

- [29] Sax, Newton Irving und Richard J. Lewis: Dangerous properties of industrial materials, 7. Aufl., van Nostrand, New York, 1989
- [30] Verein Deutscher Ingenieure — Kommission Reinhaltung der Luft: Messen gasförmiger Emissionen, VDI-Richtlinie 3482, Blatt 6, Beuth-Vlg., Berlin 1988
- [31] Hankemeier, Thomas: Quantitative Bestimmung mit dem masselektiven Detektor — Grundlagen des molaren Response, Diplom-Arbeit an der Abteilung für Analytische und Umwelt-Chemie der Universität Ulm, Ulm 1992
- [32] American Industrial Hygiene Association: Emergency Response Planning Guidelines and Workplace Environmental Exposure Level Guides Handbook, Fairfax 1997
- [33] Umweltbehörde Hamburg: vorläufige Eingreifrichtwerte, laut persönlicher Mitteilung zurückgezogen zugunsten der vfdb-Richtlinie 10/01
- [34] Technisch-Wissenschaftlicher Beirat der Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes e.V. (vfdb) — Referat 10 (Umweltschutz): Richtlinie 10/01 — Bewertung von Schadstoffkonzentrationen im Feuerwehreinsatz, vfdb-Zeitschrift für Forschung, Technik und Management im Brandschutz 46 (1997), Heft 3, Seite 99...101
- [35] U.S. Department of Health and Human Services — National Institute for Occupational Safety and Health: Documentation for Immediately Dangerous to Life Concentrations, Cincinnati (Ohio) 1996
- [36] Verband der Chemischen Industrie (VCI): Störfallbeurteilungswerte, persönliche Mitteilung
- [37] Industrieverband Agrar e.V. (iva): Folienserie "Toxikologische Untersuchungen der Pflanzenschutzmittel", 3. Aufl., Frankfurt 1996
- [38] Industrieverband Agrar e.V. (iva): Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln — physikalisch-chemische und toxikologische Daten, 2. Aufl., Bayerischer Landwirtschaftsvlg. (BLV), München, Wien,... 1990
- [39] Royal Society of Chemistry: European Directory of Agrochemical Products, Unwin Brothers Ltd., Surrey 1986
- [40] Worthing, Charles R. und R. J. Hance: The pesticide manual, 9. Aufl., Unwin Brothers Ltd., Surrey 1991
- [41] Oregon State University, Datenbank EXTOTOXNET: Abfrage zu "Mancozeb" und "Phosalon", 3. Mai 1997
- [42] Föhl, C. Axel und Peter Basmer: Untersuchung der Löschverfahren und Löschmittel zur Bekämpfung von Bränden gefährlicher Güter, Forschungsbericht Nr. 86 der Arbeitsgemeinschaft der Innenministerien der Bundesländer — Arbeitskreis V, Ausschuß für Feuerwehrangelegenheiten, Karlsruhe 1993
- [43] Society of Fire Protection Engineers: SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, 2. Aufl., National Fire Protection Association, Quincy (Massachusetts) 1995

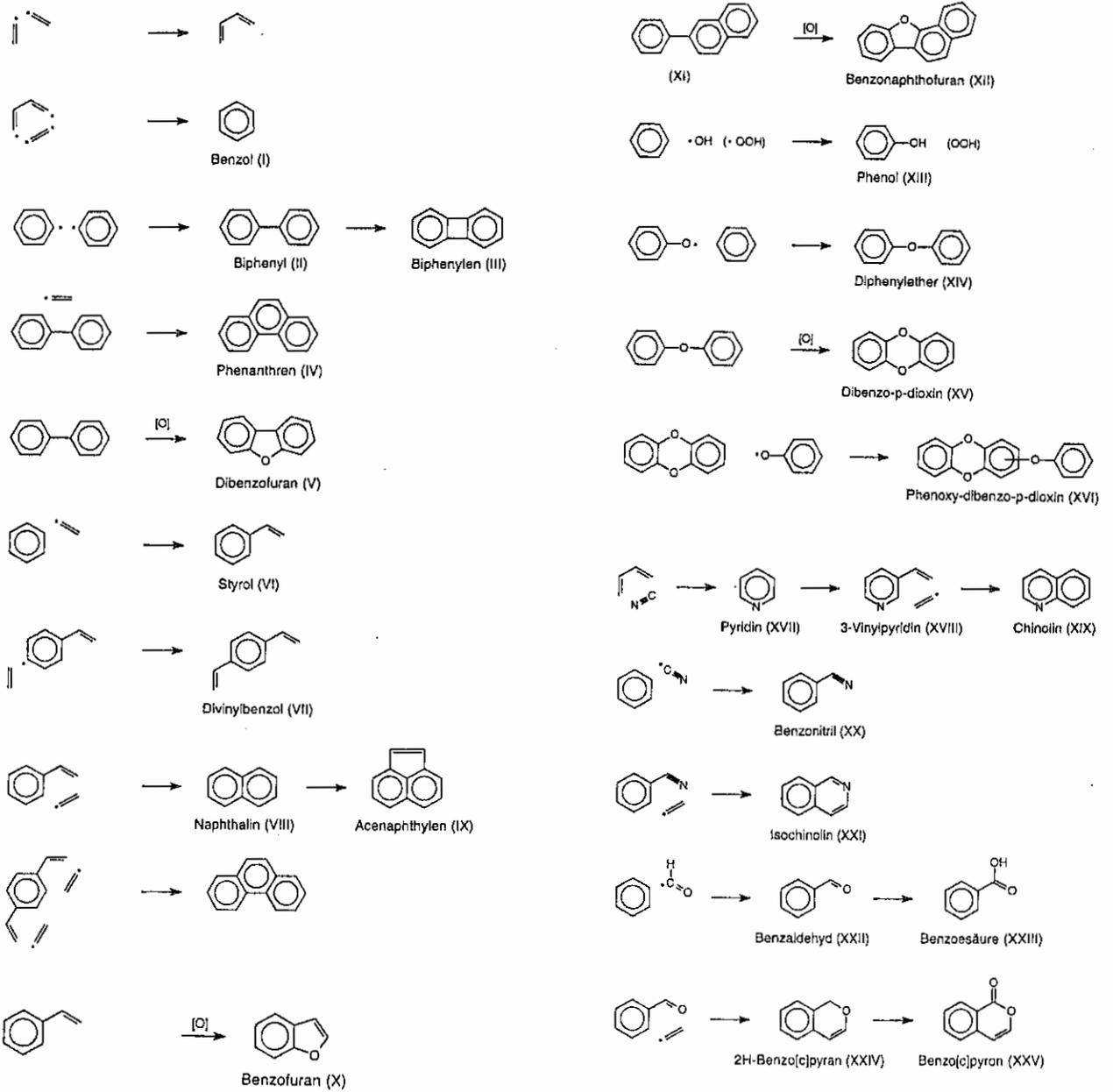
- [44] Rempe, Alfons und Gisbert Rodewald:  
Brandlehre,  
Kohlhammer-Vlg., Stuttgart 1985
- [45] Hommel, Günter et al.:  
Handbuch der gefährlichen Güter,  
9. Aufl.,  
Springer-Vlg., Berlin,... 1997
- [46] United Nations — Committee of Ex-  
perts on the Transport of Dangerous  
Goods of the Economic and Social  
Council (ECOSOC):  
Recommendations on the Transport of  
Dangerous Goods (orange book = UN-  
Empfehlungen für die Klassifizierung  
und Kennzeichnung gefährlicher Gü-  
ter), 10<sup>th</sup> Ed.,  
in Kapitel 2: List of Dangerous Goods  
most commonly carried,  
New York 1997  
(K.O.Storck-Vlg., Hamburg)

## 17. VERZEICHNIS DER BILDER

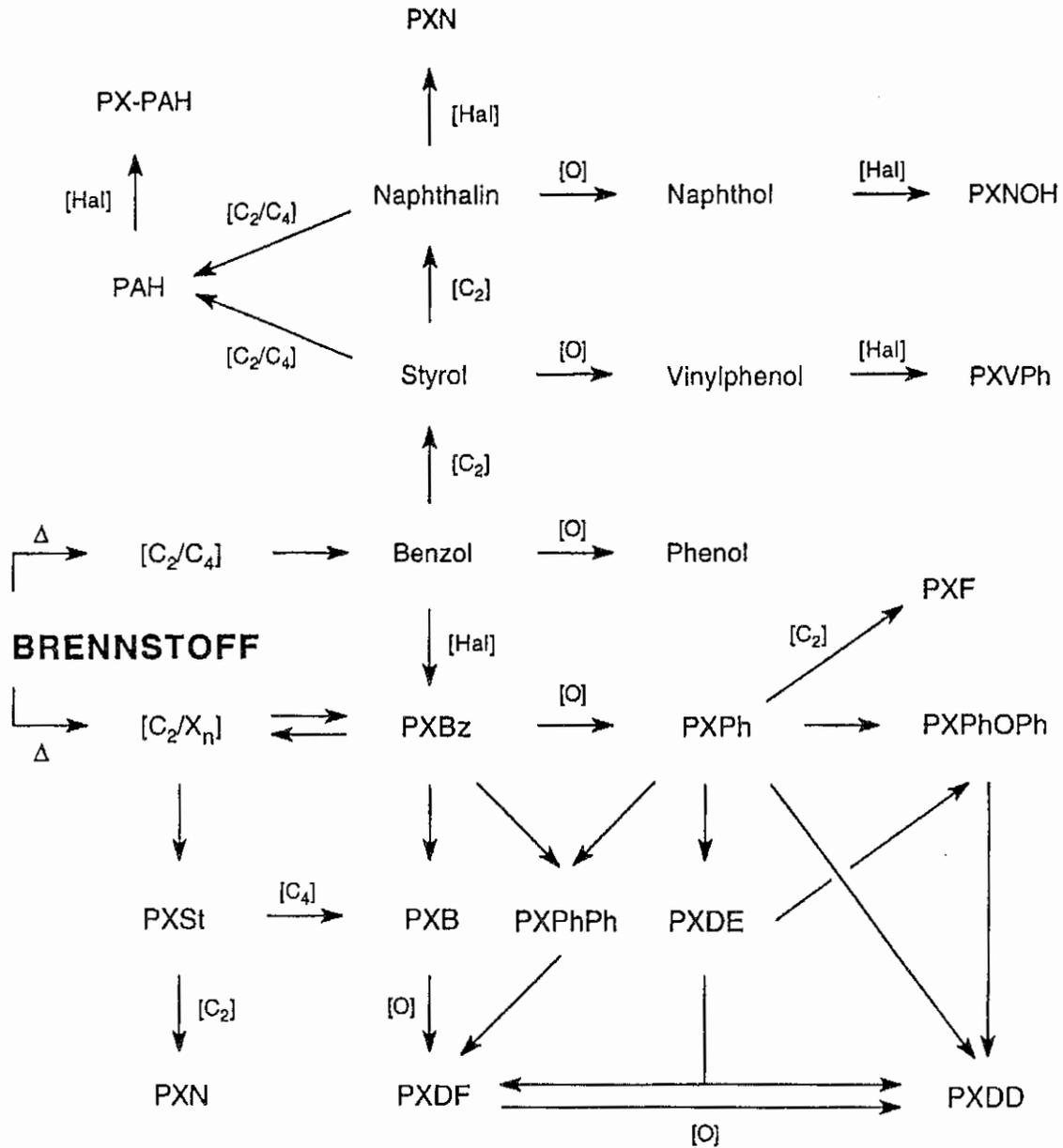
Bild 1:	Die Bildungswege aromatischer Verbindungen während der Verbrennung [3] . . . . .	63
Bild 2:	Das Reaktionsnetz der Bildung aromatischer Verbindungen aus $C_2/C_4$ -, Phenyl-, Phen-Oxy-, Halogen-Phenyl-, Halogen-Phen-Oxy- und OH-Radikalen bei Pyrolyse- und Verbrennungsprozessen [3] . . . . .	64
Bild 3:	Der Volumenstrom bei der Probenahmepumpe AUER Gastester II durch ein Adsorptionsröhrchen mit Carbotrap-400 bei 25 °C . . . . .	65
Bild 4:	Die Versuchsanordnung zur Bestimmung von Retentionsvolumina [12] . . . . .	65
Bild 5:	Die spezifischen Retentionsvolumina von Alkoholen auf Carboxen-569 aufgetragen über dem Kehrwert der Temperatur [12] . . . . .	66
Bild 6:	Die spezifischen Retentionsvolumina von Alkoholen auf Carboxen-569 aufgetragen über der Temperatur . . . . .	66
Bild 7:	Die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf Carboxen-569 aufgetragen über der Anzahl ihrer C-Atome . . . . .	67
Bild 8:	Die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf Carboxen-569 aufgetragen über ihrem Siedepunkt . . . . .	67
Bild 9:	Die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf Carboxen-569 aufgetragen über der Anzahl ihrer C-Atome . . . . .	68
Bild 10:	Die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf Carboxen-569 aufgetragen über ihrem Siedepunkt . . . . .	68
Bild 11:	Die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf Carboxen-569 aufgetragen über der Anzahl ihrer C-Atome . . . . .	69
Bild 12:	Die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf Carboxen-569 aufgetragen über ihrem Siedepunkt . . . . .	69
Bild 13:	Die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf Carboxen-569 aufgetragen über der Anzahl ihrer C-Atome . . . . .	70
Bild 14:	Die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf Carboxen-569 aufgetragen über ihrem Siedepunkt . . . . .	70
Bild 15:	Die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf Carboxen-569 aufgetragen über der Anzahl ihrer C-Atome . . . . .	71
Bild 16:	Die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf Carboxen-569 aufgetragen über ihrem Siedepunkt . . . . .	71
Bild 17:	Die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf Carboxen-569 aufgetragen über der Anzahl ihrer C-Atome . . . . .	72
Bild 18:	Die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf Carboxen-569 aufgetragen über ihrem Siedepunkt . . . . .	72
Bild 19:	Der Aufbau des Thermodesorptionsröhrchens Carbotrap-400 [6] . . . . .	73

Bild 20:	Eine Rauchgasprobe vom Holzwollebrandversuch Nr. 1, Probenahmeröhrchen: Carbotrap-400, Probenahmenvolume: 2.350 cm <sup>3</sup> , Volumenstrom: 5,6 cm <sup>3</sup> /sec . . . . .	73
Bild 21:	Eine Rauchgasprobe vom Holzwollebrandversuch Nr. 1, Probenahmeröhrchen: Carbotrap-400, Probenahmenvolume: 1.650 cm <sup>3</sup> , Volumenstrom: 3,9 cm <sup>3</sup> /sec . . . . .	74
Bild 22:	Eine Rauchgasprobe vom Holzwollebrandversuch Nr. 1, Probenahmeröhrchen: Carbotrap-400, Probenahmenvolume: 1.800 cm <sup>3</sup> , Volumenstrom: 4,3 cm <sup>3</sup> /sec . . . . .	74
Bild 23:	Eine Rauchgasprobe vom Holzwollebrandversuch Nr. 2, Probenahmeröhrchen: Carbotrap-400, Probenahmenvolume: 1.155 cm <sup>3</sup> , Volumenstrom: 2,75 cm <sup>3</sup> /sec . . . . .	75
Bild 24:	Eine Rauchgasprobe vom Holzwollebrandversuch Nr. 2, Probenahmeröhrchen: Carbotrap-400, Probenahmenvolume: 700 cm <sup>3</sup> , Volumenstrom: 1,66 cm <sup>3</sup> /sec . . . . .	75
Bild 25:	Eine Rauchgasprobe vom Holzwollebrandversuch Nr. 2, Probenahmeröhrchen: Carbotrap-400, Probenahmenvolume: 350 cm <sup>3</sup> , Volumenstrom: 0,83 cm <sup>3</sup> /sec . . . . .	76
Bild 26:	Die Adsorptionseffizienz in Abhängigkeit vom Volumenstrom . . . . .	76
Bild 27:	Die Häufigkeitsverteilung der MAK- und der TRK-Werte in Abhängigkeit von ihrer Größenordnung [22, 23] . . . . .	77
Bild 28:	Die Desaktivierung von Carbotrap-B durch PAK . . . . .	77
Bild 29:	Die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität von Helium [18] . . . . .	78
Bild 30:	DIE VAN DEEMTER-Kurven von Stickstoff, Helium und Wasserstoff für eine Säule mit 0,25 mm Innendurchmesser [18] . . . . .	78
Bild 31:	Der Aufbau der Ion-Trap [27] . . . . .	79
Bild 32:	Der Zusammenhang zwischen dem Siedepunkt und der Retentionszeit auf einer unpolaren Trennsäule . . . . .	79
Bild 33:	Reziprokwerte der absoluten Responsefaktoren einiger ausgewählter Substanzen bei der externen Kalibrierung mit Carbotrap-400, Kalibrierzeitraum: April – Juli . . . . .	80
Bild 34:	Reziprokwerte der molaren Responsefaktoren einiger ausgewählter Substanzen bei der externen Kalibrierung mit Carbotrap-400, Kalibrierzeitraum: April – Juli . . . . .	80
Bild 35:	Reziprokwerte der molaren Responsefaktoren einiger aromatischer Verbindungen bei der externen Kalibrierung mit Carbotrap-400, Kalibrierzeitraum: August – Oktober . . . . .	81
Bild 36:	Die Bestimmung der Abbrandgeschwindigkeit von Weihrauchkohle . . . . .	81

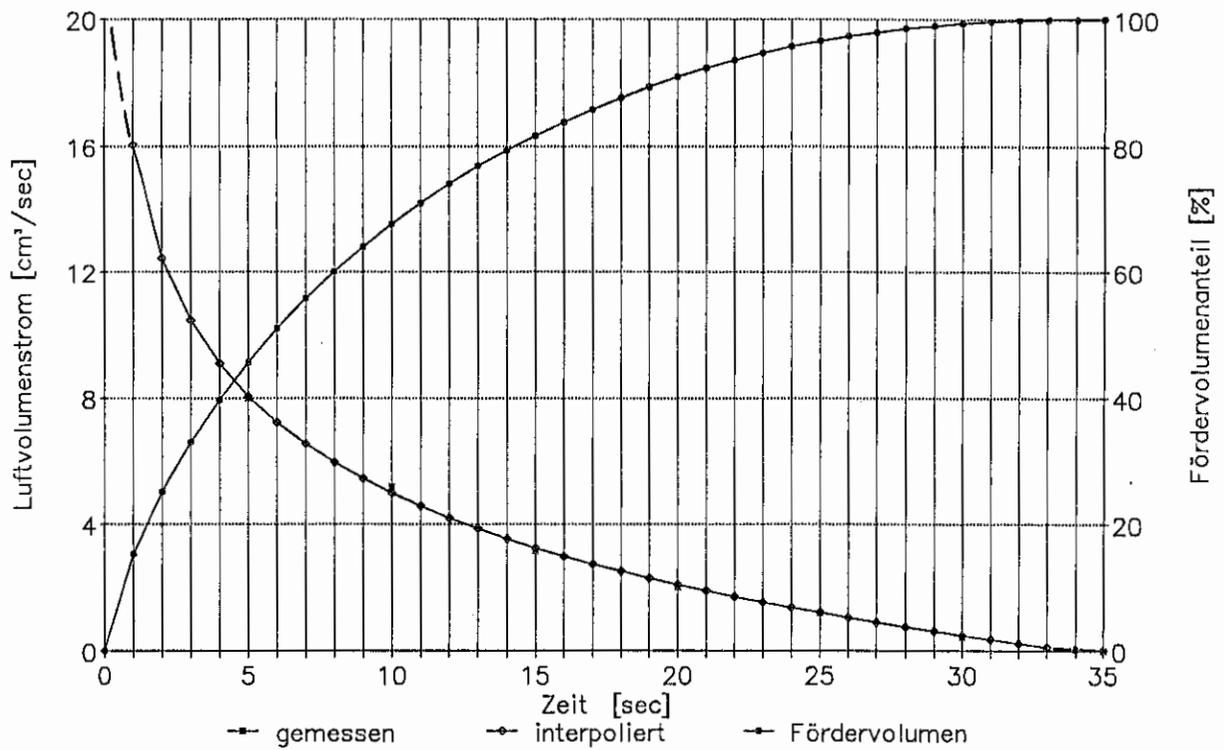
Bild 37:	Der Versuchsstand für Verbrennungs- und Löschversuche mit Probenmengen im kg-Bereich (Müller-Ofen) [42] . . . . .	82
Bild 38:	Das Abbrandverhalten von Pyramin WG als Temperaturfunktion . . . . .	83
Bild 39:	Der Totalionenstrom des Massenspektrometers für Pyramin WG als Temperaturfunktion . . . . .	84
Bild 40:	Der Ionenstrom des Massenspektrometers für Pyramin WG als Temperaturfunktion beim Masse-/Ladungs-Verhältnis 36 . . . . .	84
Bild 41:	Der Ionenstrom des Massenspektrometers für Pyramin WG als Temperaturfunktion beim Masse-/Ladungs-Verhältnis 46 und 61 . . . . .	85
Bild 42:	Der Ionenstrom des Massenspektrometers für Pyramin WG als Temperaturfunktion beim Masse-/Ladungs-Verhältnis 77 . . . . .	85
Bild 43:	Die Verschwelungsprodukte von Pyramin WG . . . . .	86
Bild 44:	Die Verbrennungsprodukte von Pyramin WG . . . . .	86
Bild 45:	Das Abbrandverhalten von Rubitox als Temperaturfunktion . . . . .	87
Bild 46:	Der Totalionenstrom des Massenspektrometers für Rubitox als Temperaturfunktion . . . . .	88
Bild 47:	Der Ionenstrom des Massenspektrometers für Rubitox als Temperaturfunktion beim Masse-/Ladungs-Verhältnis 36 . . . . .	88
Bild 48:	Der Ionenstrom des Massenspektrometers für Rubitox als Temperaturfunktion beim Masse-/Ladungs-Verhältnis 47 und 61 . . . . .	89
Bild 49:	Der Ionenstrom des Massenspektrometers für Rubitox als Temperaturfunktion beim Masse-/Ladungs-Verhältnis 77 . . . . .	89
Bild 50:	Die Verschwelungsprodukte von Rubitox . . . . .	90
Bild 51:	Die Verbrennungsprodukte von Rubitox . . . . .	90
Bild 52:	Das Abbrandverhalten von Dithane Ultra WG als Temperaturfunktion . . . . .	91
Bild 53:	Der Totalionenstrom des Massenspektrometers für Dithane Ultra WG als Temperaturfunktion . . . . .	92
Bild 54:	Der Ionenstrom des Massenspektrometers für Dithane Ultra WG als Temperaturfunktion beim Masse-/Ladungs-Verhältnis 46 . . . . .	92
Bild 55:	Der Ionenstrom des Massenspektrometers für Dithane Ultra WG als Temperaturfunktion beim Masse-/Ladungs-Verhältnis 72 . . . . .	93
Bild 56:	Der Ionenstrom des Massenspektrometers für Dithane Ultra WG als Temperaturfunktion beim Masse-/Ladungs-Verhältnis 77 . . . . .	93
Bild 57:	Die Verschwelungsprodukte von Dithane Ultra WG . . . . .	94
Bild 58:	Die Verbrennungsprodukte von Dithane Ultra WG . . . . .	94



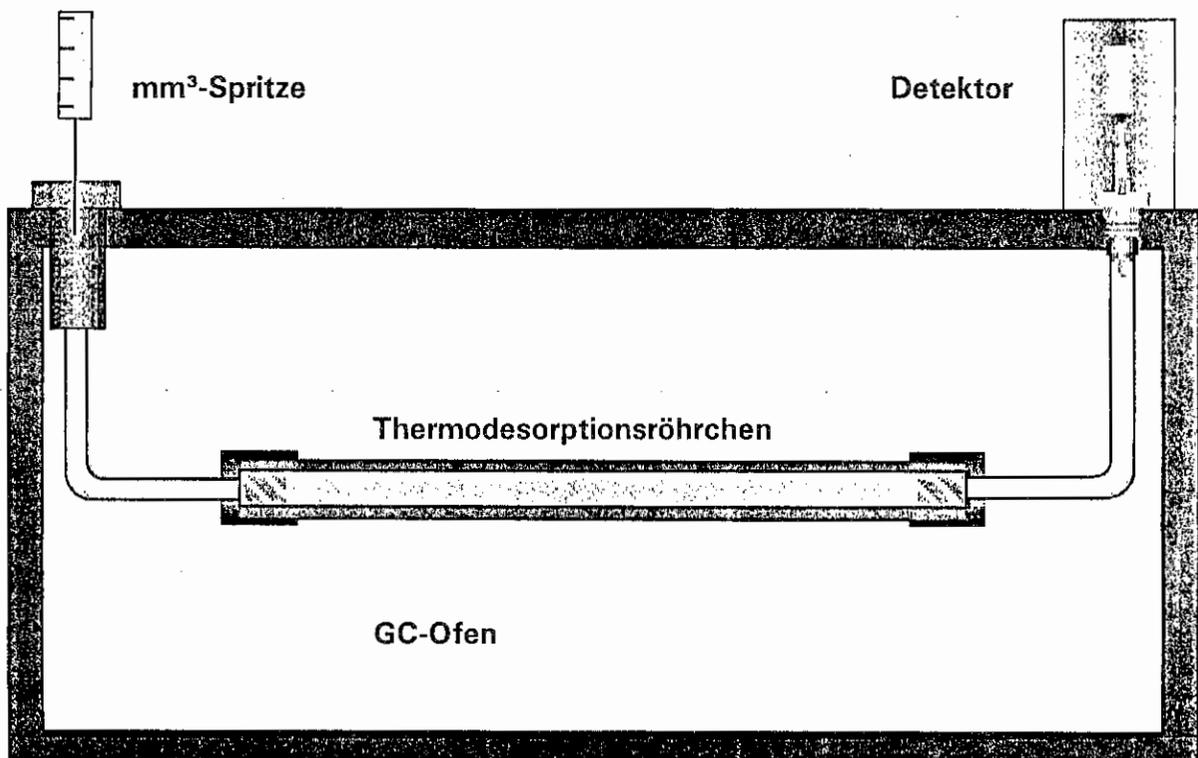
**Bild 1:** Die Bildungswege aromatischer Verbindungen während der Verbrennung [3]



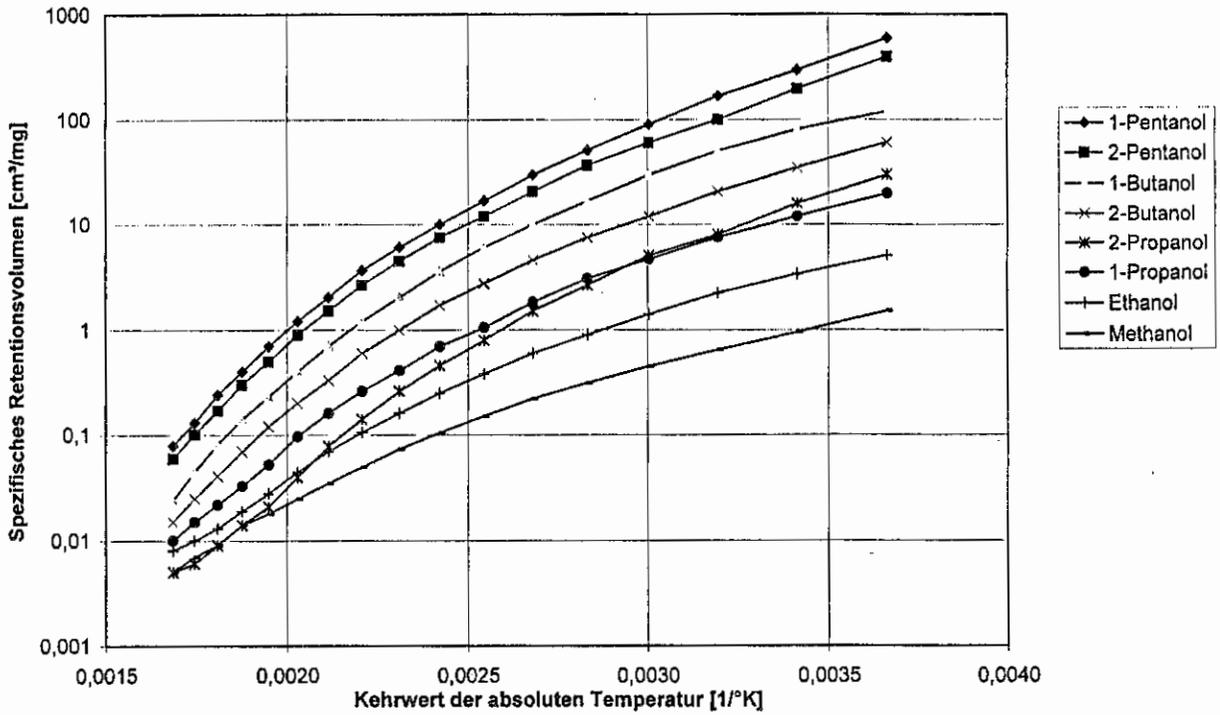
**Bild 2:** Das Reaktionsnetz der Bildung aromatischer Verbindungen aus  $C_2/C_4$ -, Phenyl-, Phen-Oxy-, Halogen-Phenyl-, Halogen-Phen-Oxy- und OH-Radikalen bei Pyrolyse- und Verbrennungsprozessen [3] (Abkürzungen sh. Seite 3)



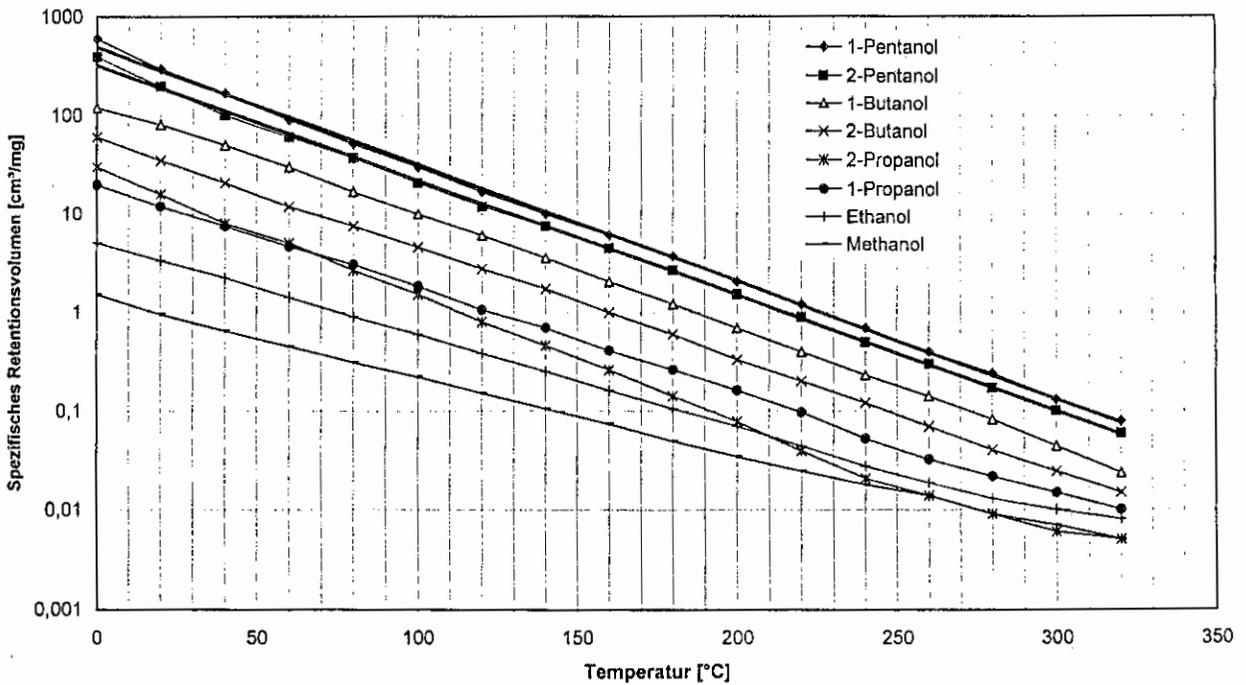
**Bild 3:** Der Volumenstrom bei der Probenahmepumpe AUER Gastester II durch ein Adsorptionsröhrchen mit Carbotrap-400 bei 25 °C



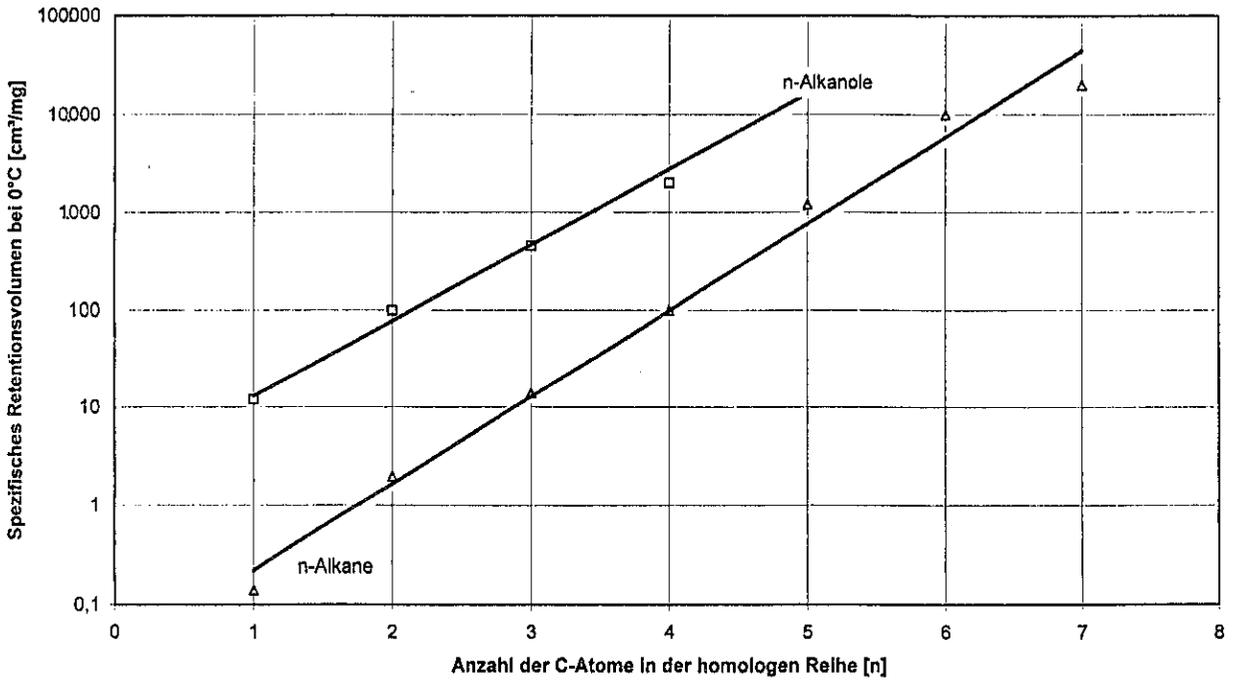
**Bild 4:** Die Versuchsanordnung zur Bestimmung spezifischer Retentionsvolumina [12]



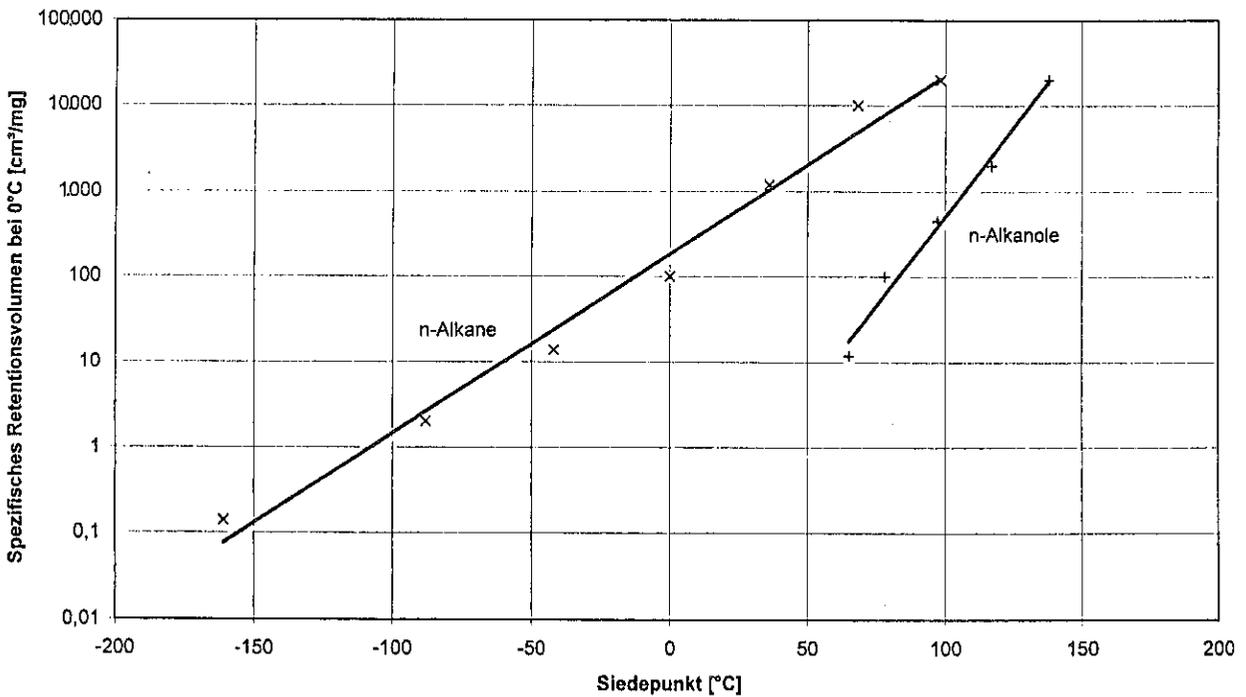
**Bild 5:** Die spezifischen Retentionsvolumina von Alkoholen auf Carboxen-569 aufgetragen über dem Kehrwert der Temperatur [12]



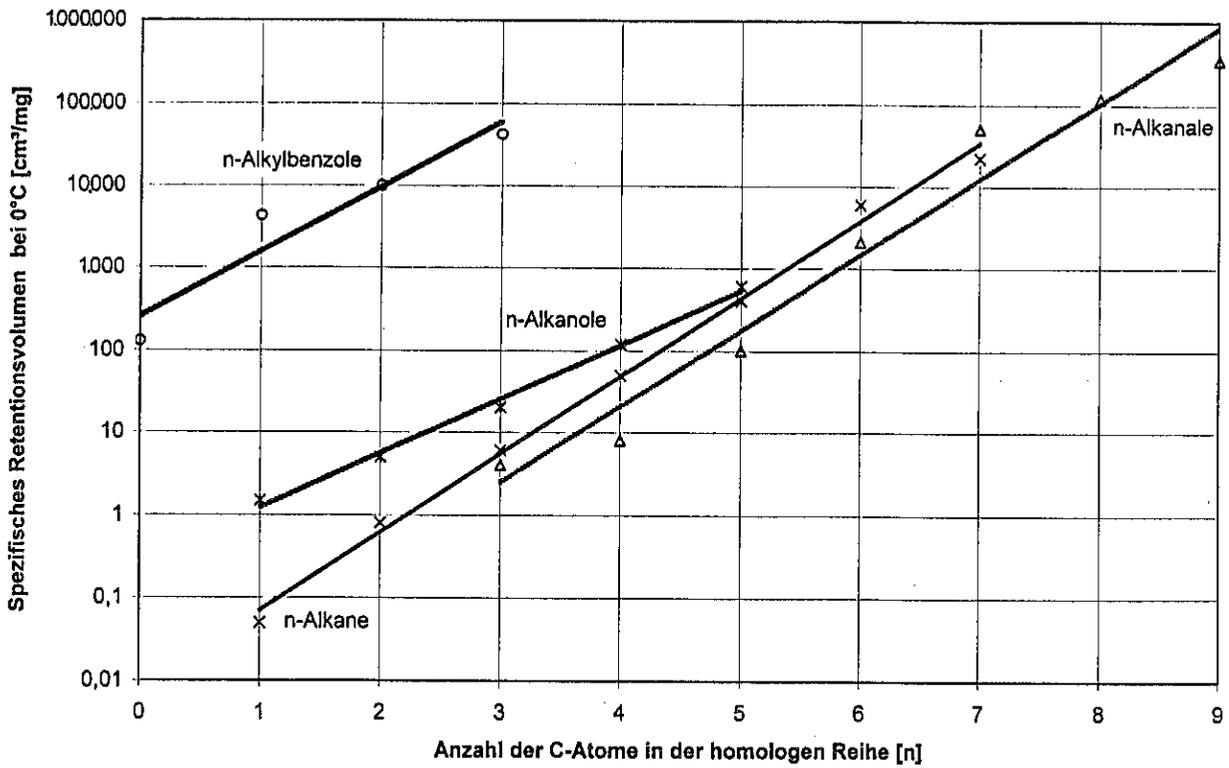
**Bild 6:** Die spezifischen Retentionsvolumina von Alkoholen auf Carboxen-569 aufgetragen über der Temperatur



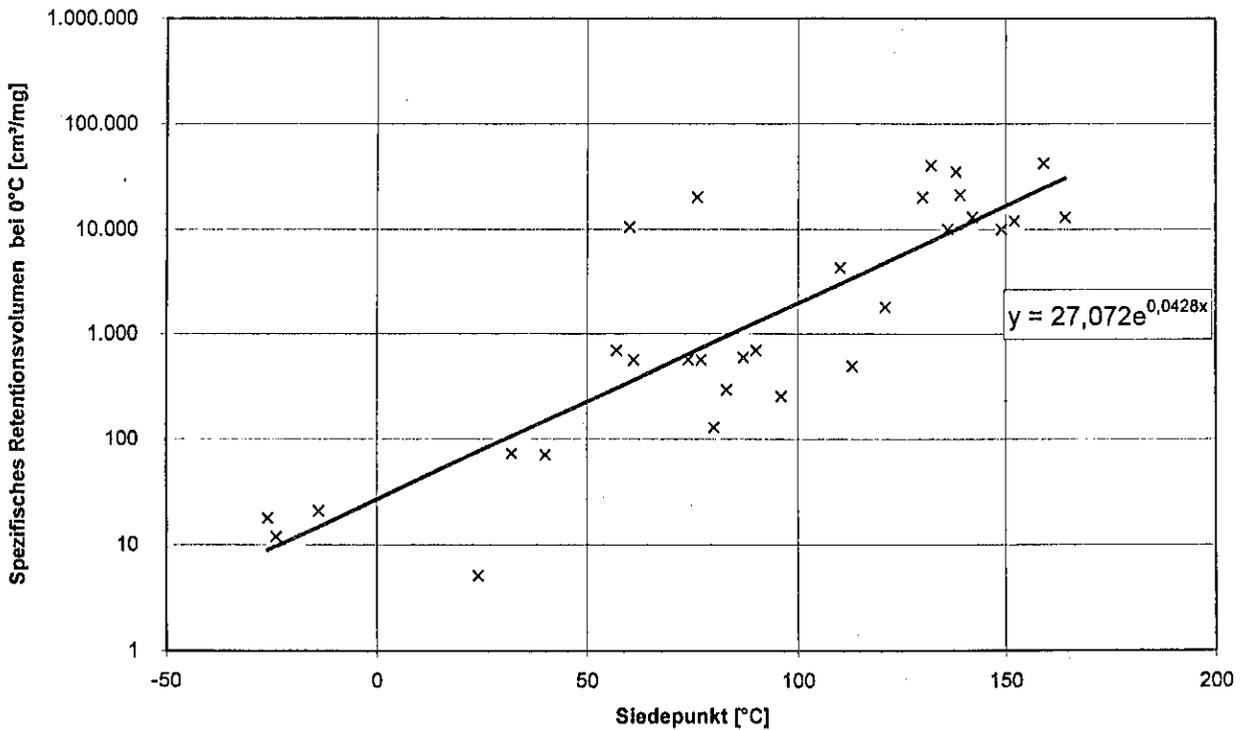
**Bild 7:** Die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf Carbosieve-S-III aufgetragen über der Anzahl ihrer C-Atome



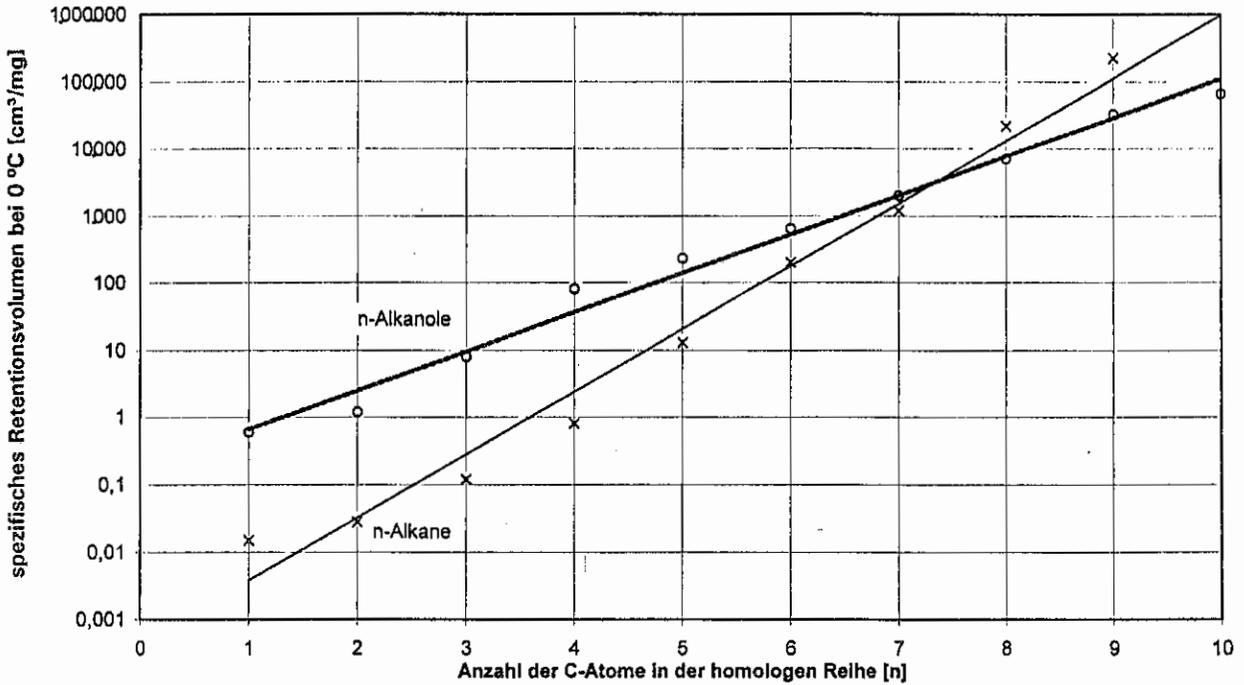
**Bild 8:** Die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf Carbosieve-S-III aufgetragen über ihrem Siedepunkt



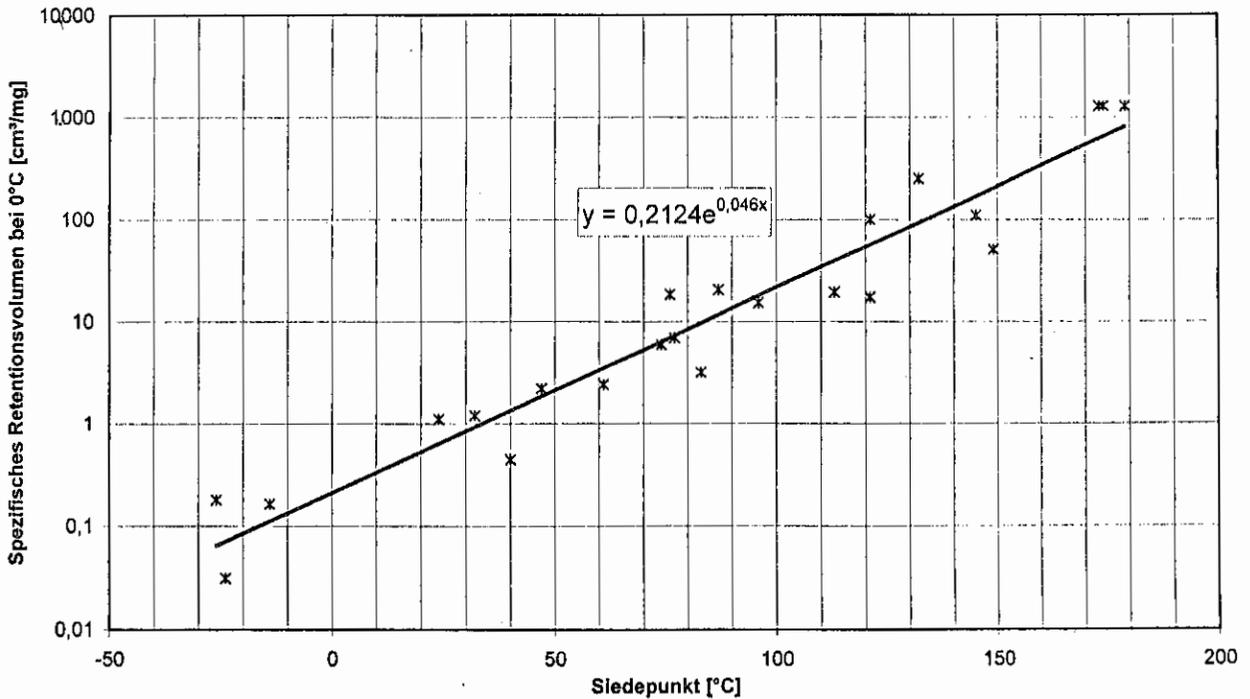
**Bild 9:** Die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf Carboxen-569 aufgetragen über der Anzahl ihrer C-Atome



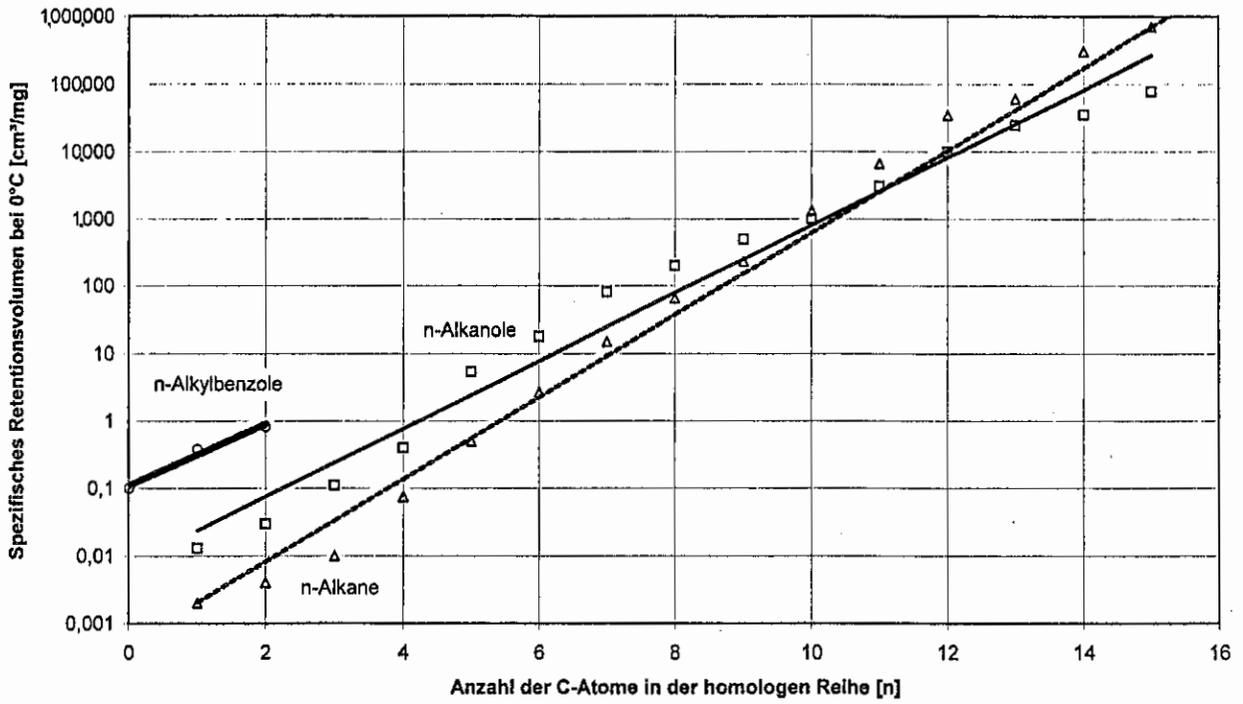
**Bild 10:** Die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf Carboxen-569 aufgetragen über ihrem Siedepunkt



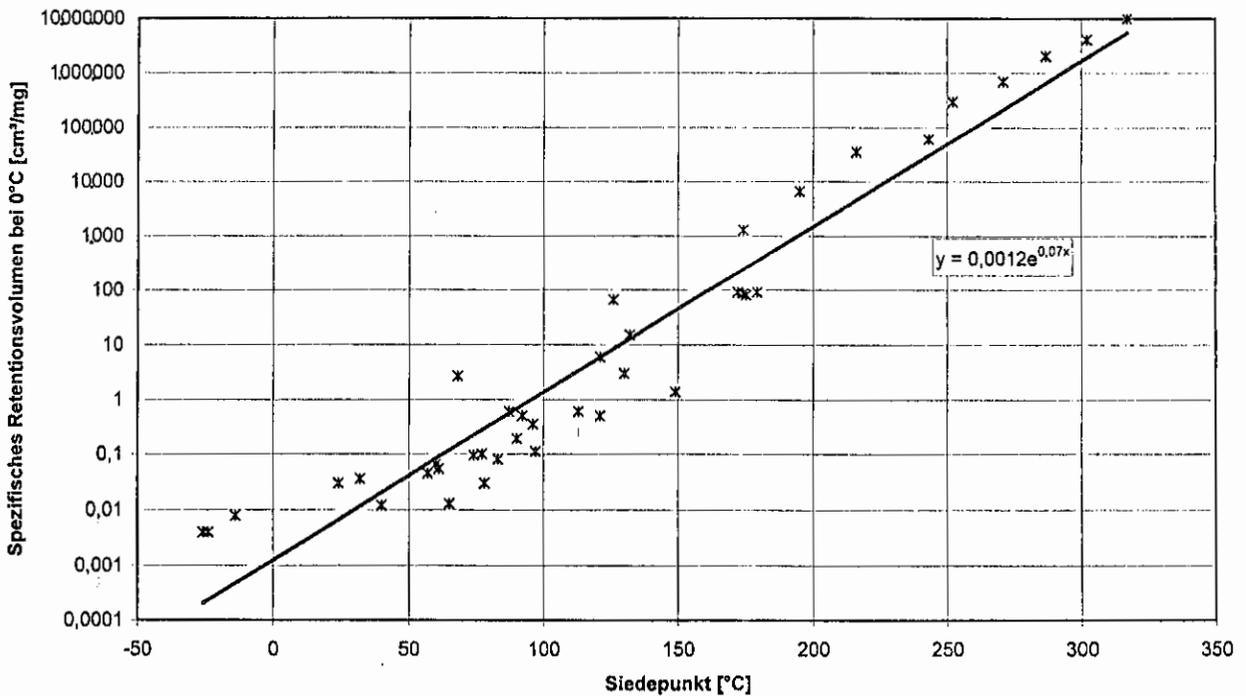
**Bild 11:** Die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf Carbotrap-B aufgetragen über der Anzahl ihrer C-Atome



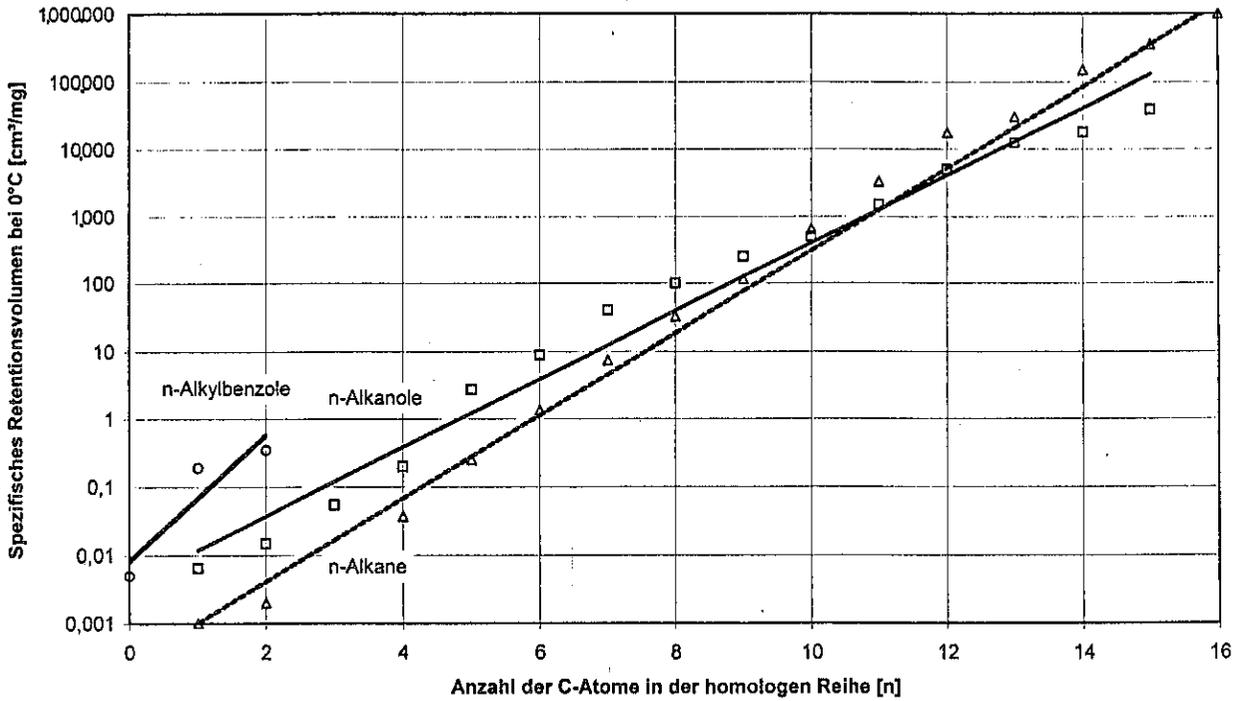
**Bild 12:** Die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf Carbotrap-B aufgetragen über ihrem Siedepunkt



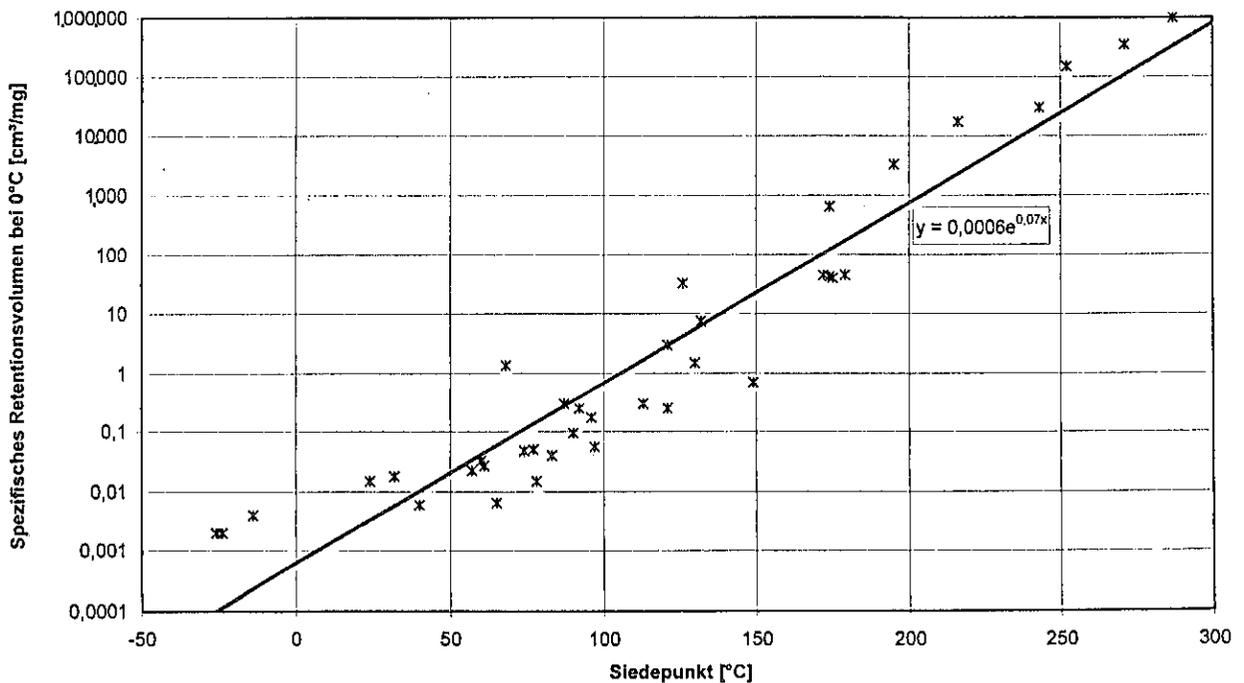
**Bild 13:** Die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf Carbotrap-C aufgetragen über der Anzahl ihrer C-Atome



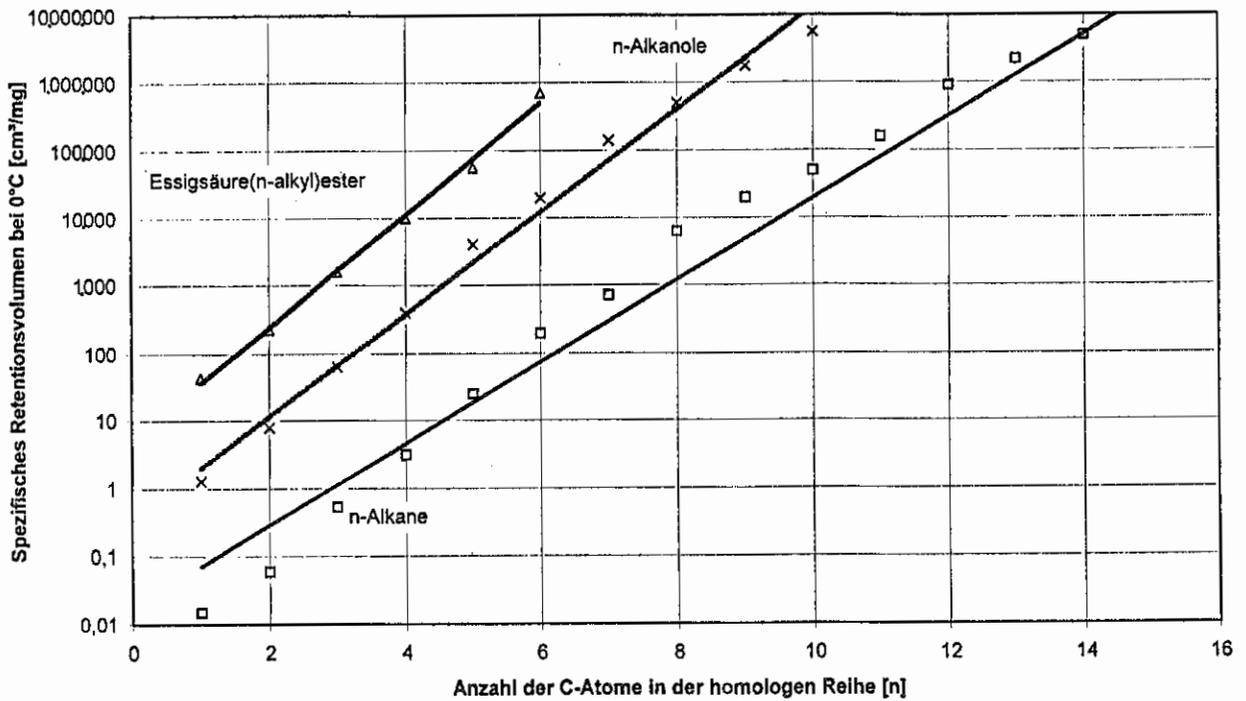
**Bild 14:** Die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf Carbotrap-C aufgetragen über ihrem Siedepunkt



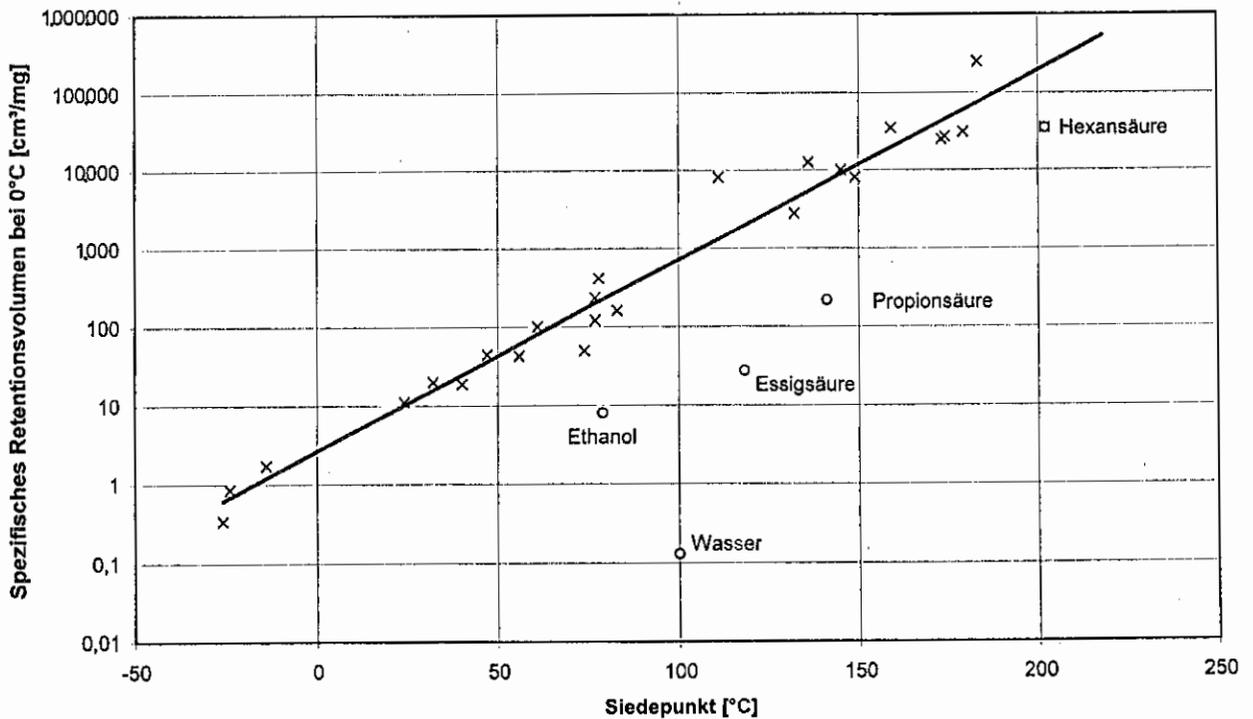
**Bild 15:** Die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf Carbotrap-F aufgetragen über der Anzahl ihrer C-Atome



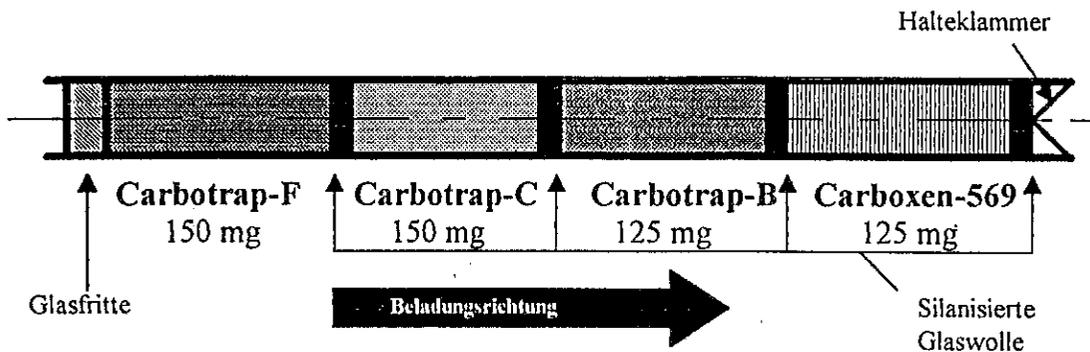
**Bild 16:** Die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf Carbotrap-F aufgetragen über ihrem Siedepunkt



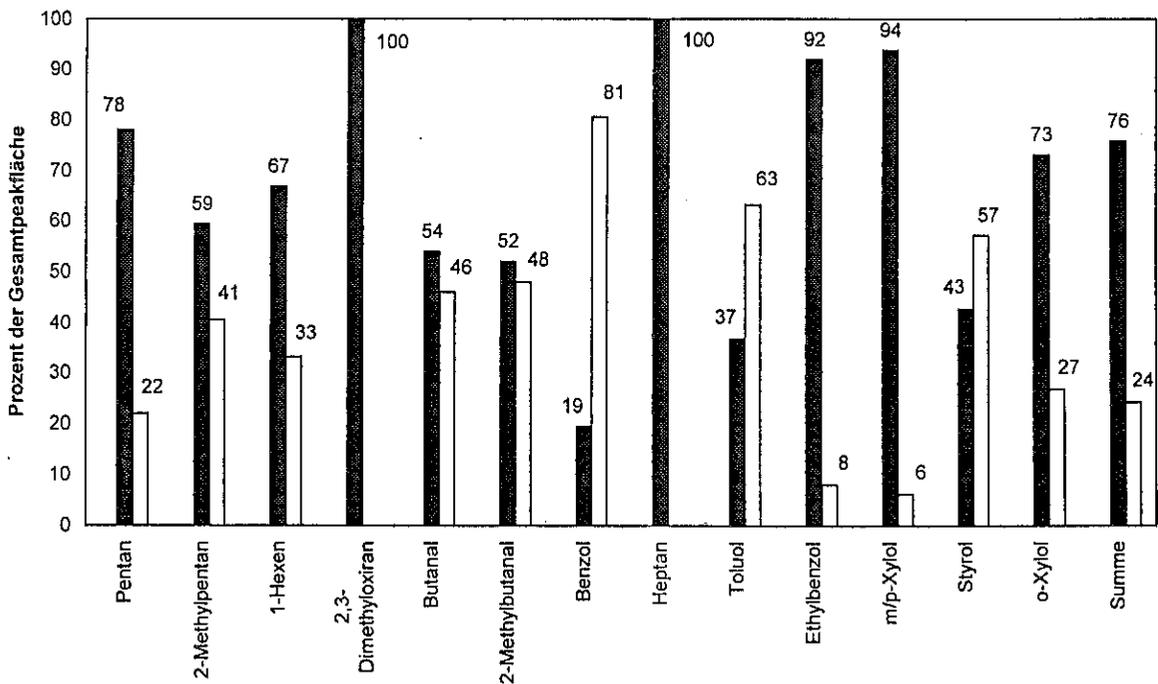
**Bild 17:** Die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf Tenax-TA aufgetragen über der Anzahl ihrer C-Atome



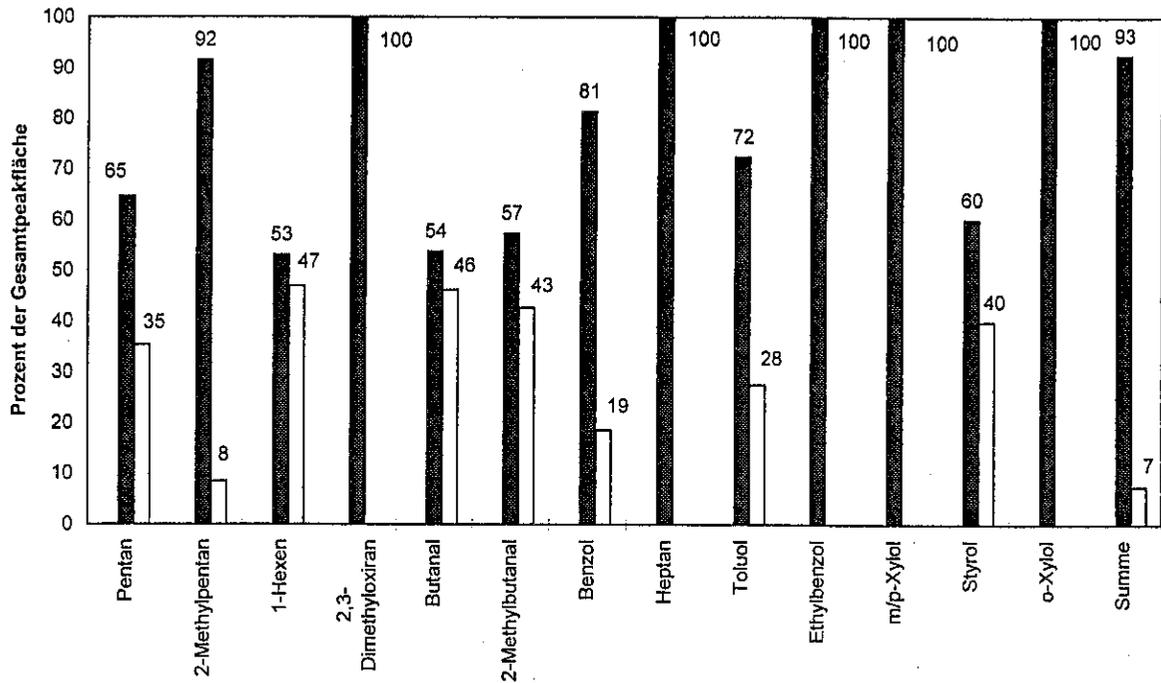
**Bild 18:** Die spezifischen Retentionsvolumina homologer Reihen auf Tenax-TA aufgetragen über ihrem Siedepunkt



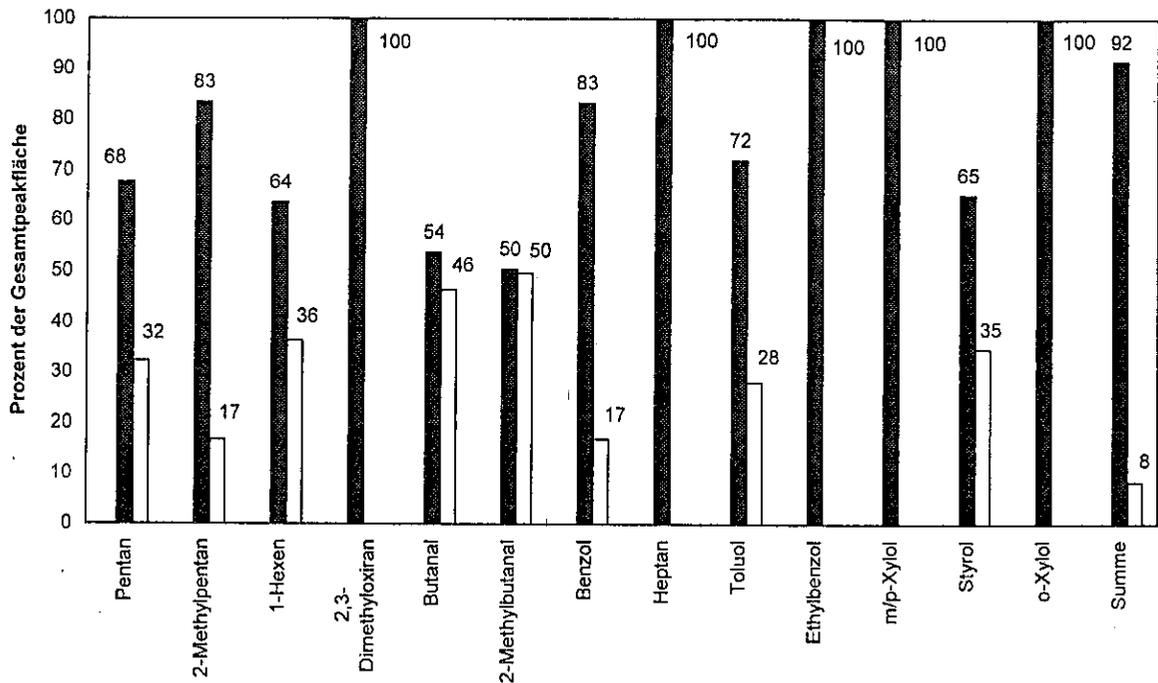
**Bild 19:** Der Aufbau des Thermodesorptionsröhrchens Carbotrap-400 [6]



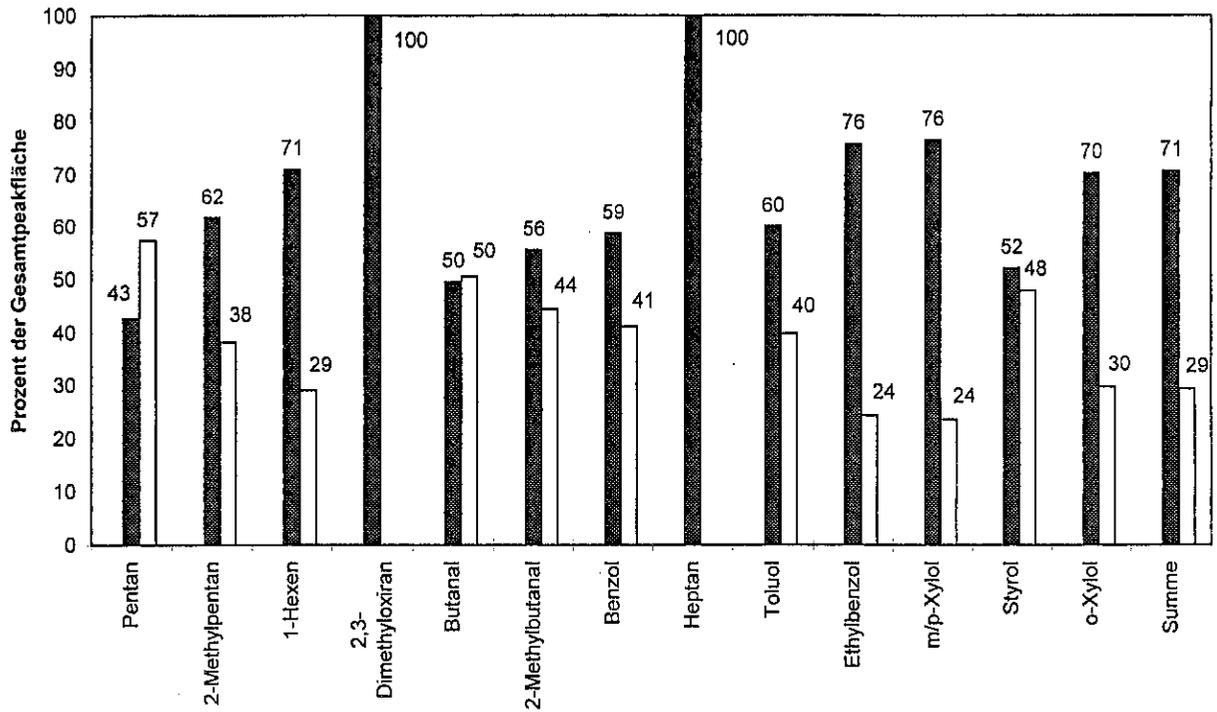
**Bild 20:** Eine Rauchgasprobe vom Holzwollebrandversuch Nr. 1, Probenahme-röhrchen: Carbotrap-400, Probenahmevolumen: 2.350 cm<sup>3</sup>, Volumenstrom: 5,6 cm<sup>3</sup>/sec



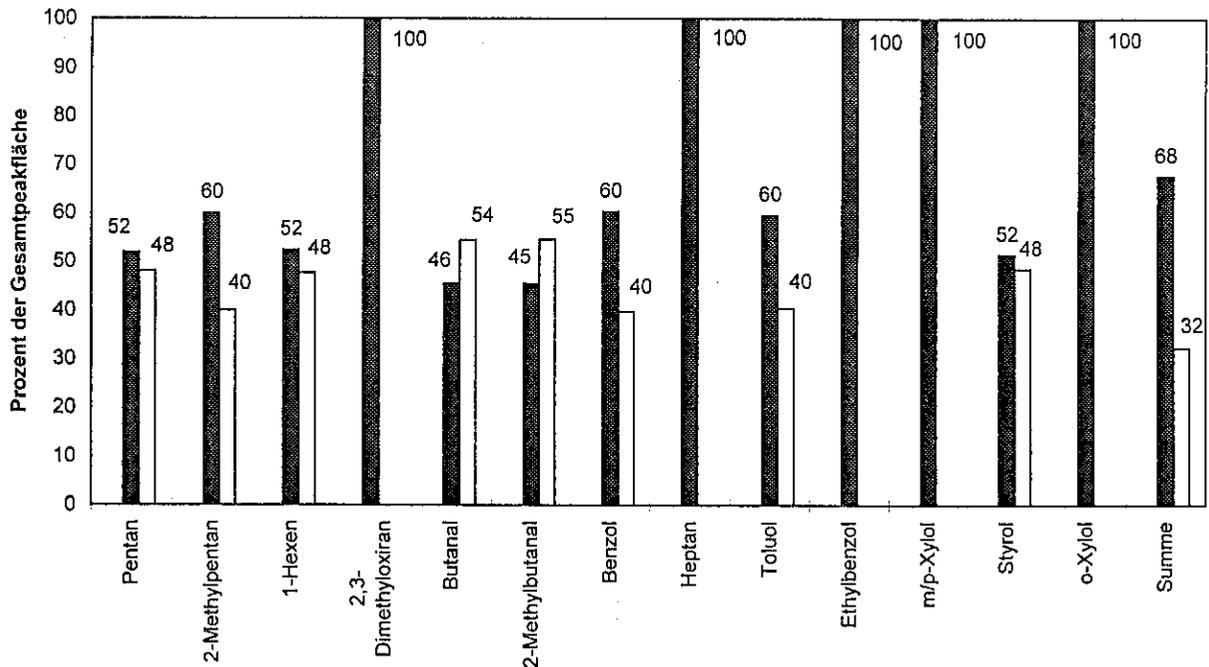
**Bild 21:** Eine Rauchgasprobe vom Holzwollebrandversuch Nr. 1, Probenahme-  
röhrchen: Carbotrap-400, Probenahmevolumen: 1.650 cm<sup>3</sup>, Volumenstrom:  
3,9 cm<sup>3</sup>/sec



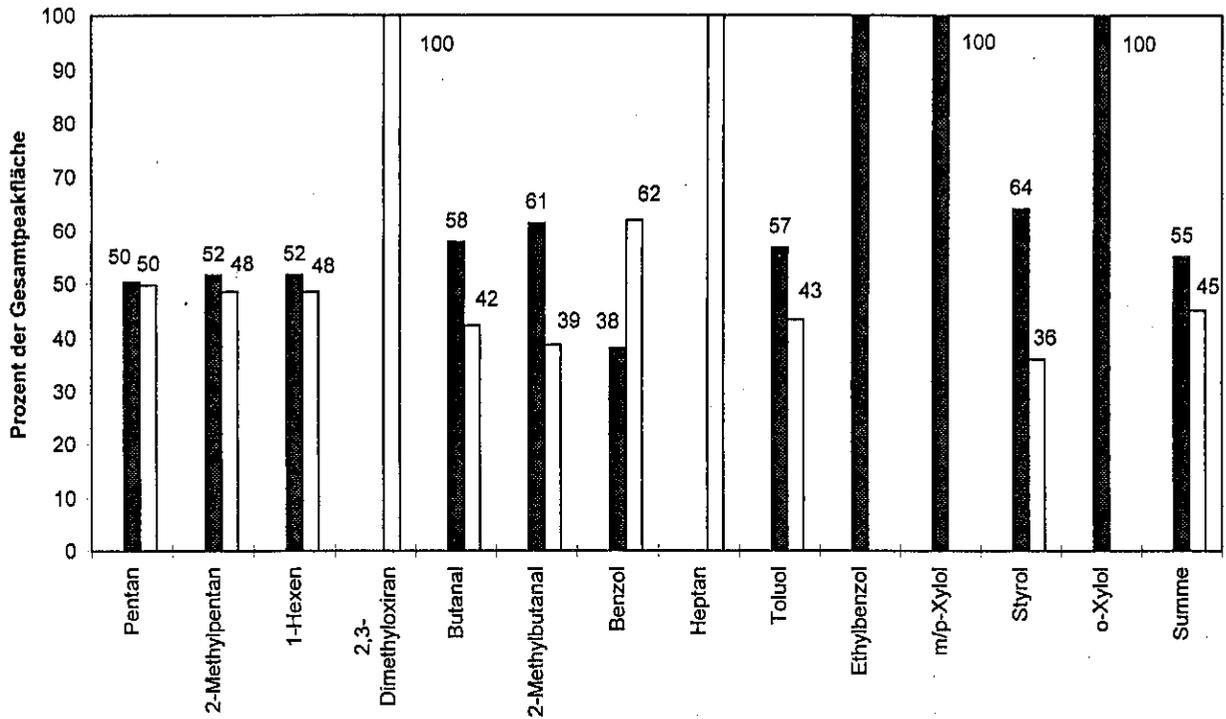
**Bild 22:** Eine Rauchgasprobe vom Holzwollebrandversuch Nr. 1, Probenahme-  
röhrchen: Carbotrap-400, Probenahmevolumen: 1.800 cm<sup>3</sup>, Volumenstrom:  
4,3 cm<sup>3</sup>/sec



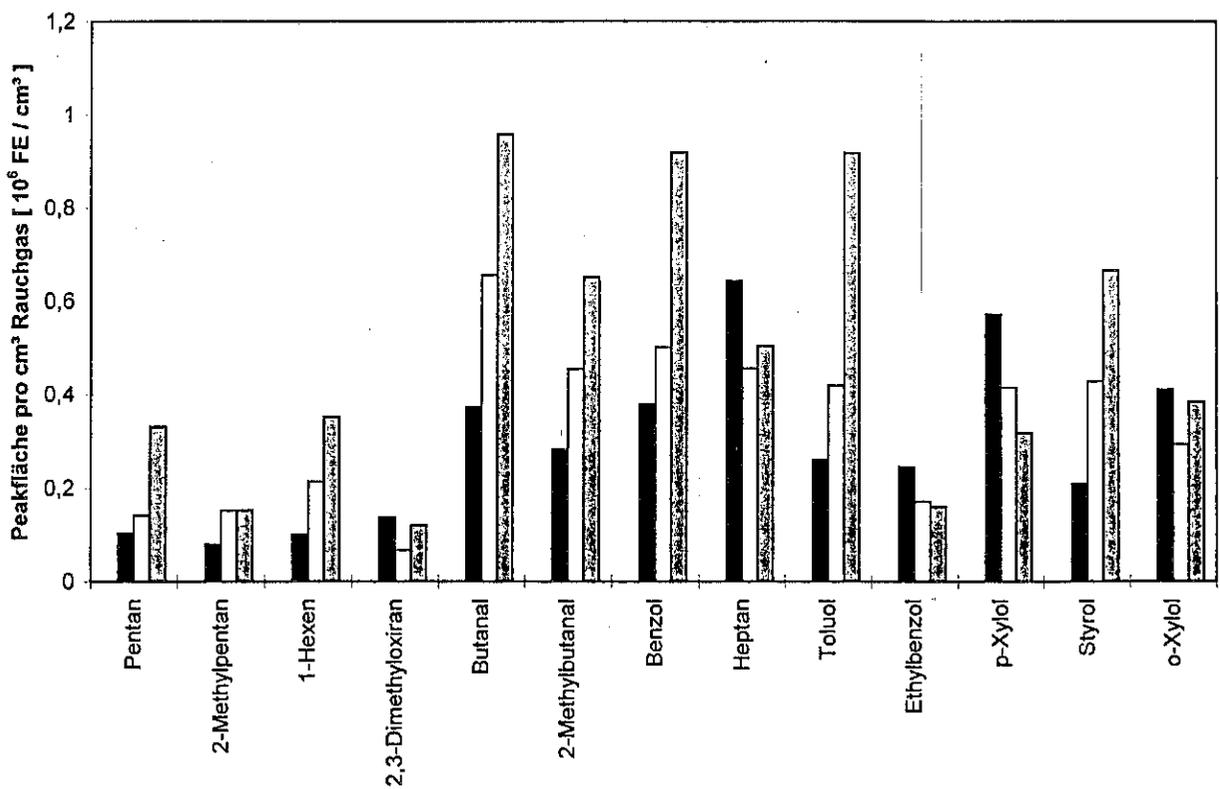
**Bild 23:** Eine Rauchgasprobe vom Holzwollebrandversuch Nr. 2, Probenahme-  
röhrchen: Carbotrap-400, Probenahmevolumen: 1.155 cm<sup>3</sup>, Volumenstrom:  
2,75 cm<sup>3</sup>/sec



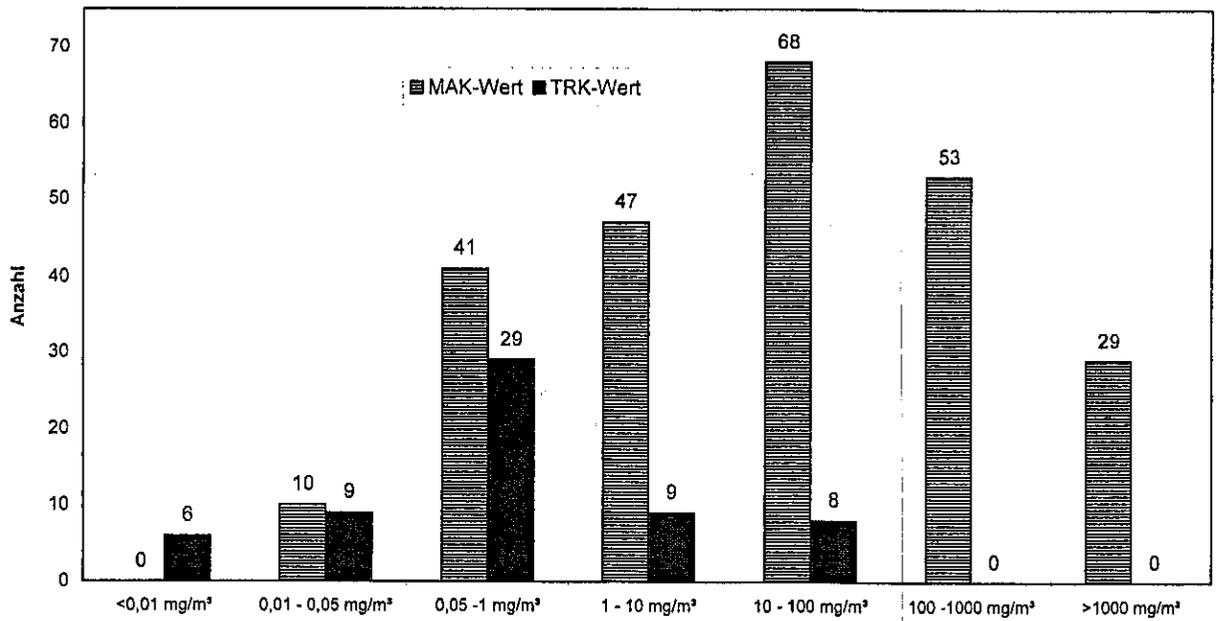
**Bild 24:** Eine Rauchgasprobe vom Holzwollebrandversuch Nr. 2, Probenahme-  
röhrchen: Carbotrap-400, Probenahmevolumen: 700 cm<sup>3</sup>, Volumenstrom:  
1,66 cm<sup>3</sup>/sec



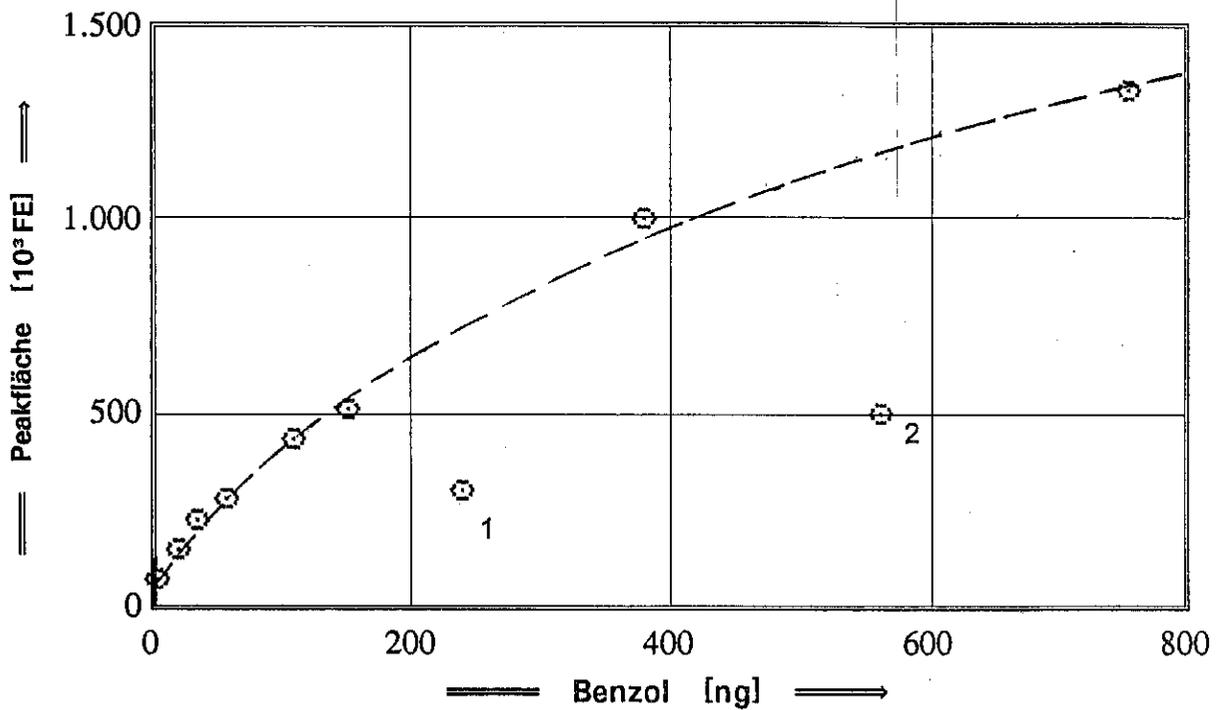
**Bild 25:** Eine Rauchgasprobe vom Holzwollebrandversuch Nr. 2, Probenabnehmer: Carbotrap-400, Probenahmevolumen: 350 cm<sup>3</sup>, Volumenstrom: 0,83 cm<sup>3</sup>/sec



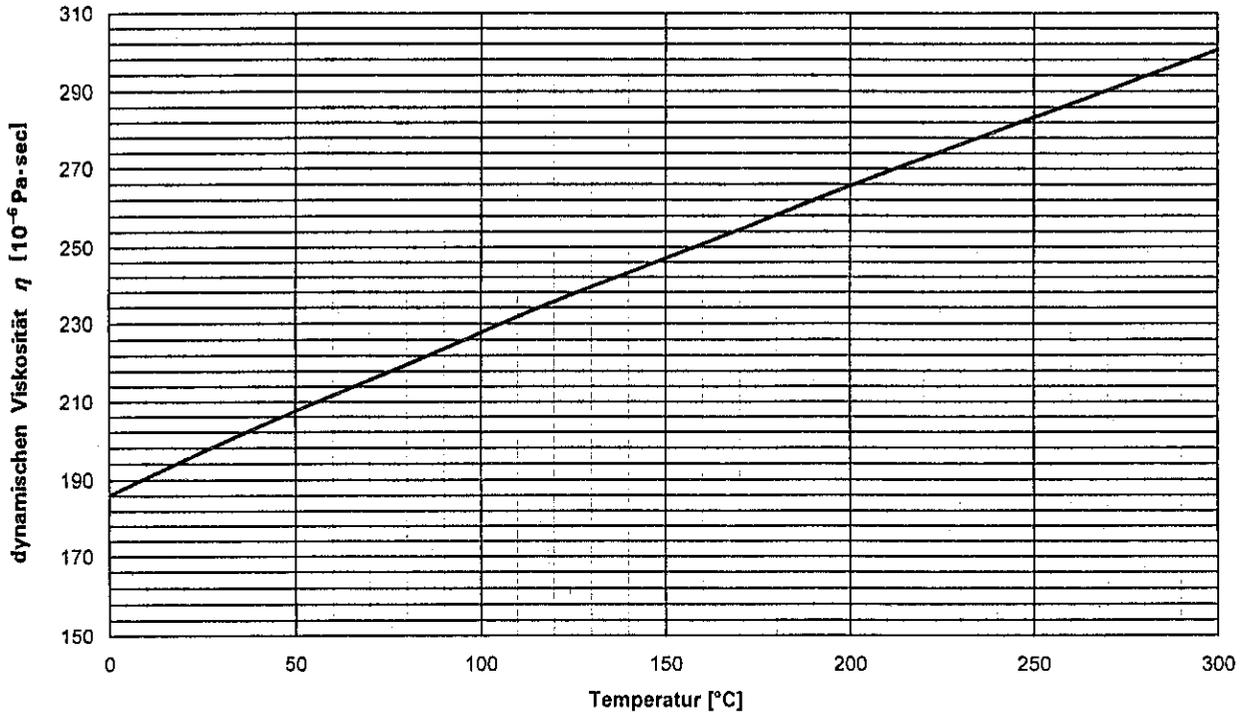
**Bild 26:** Die Adsorptionseffizienz in Abhängigkeit vom Volumenstrom (1. Balken: 2,75 cm<sup>3</sup>/sec, 2. Balken: 1,66 cm<sup>3</sup>/sec, 3. Balken: 0,833 cm<sup>3</sup>/sec)



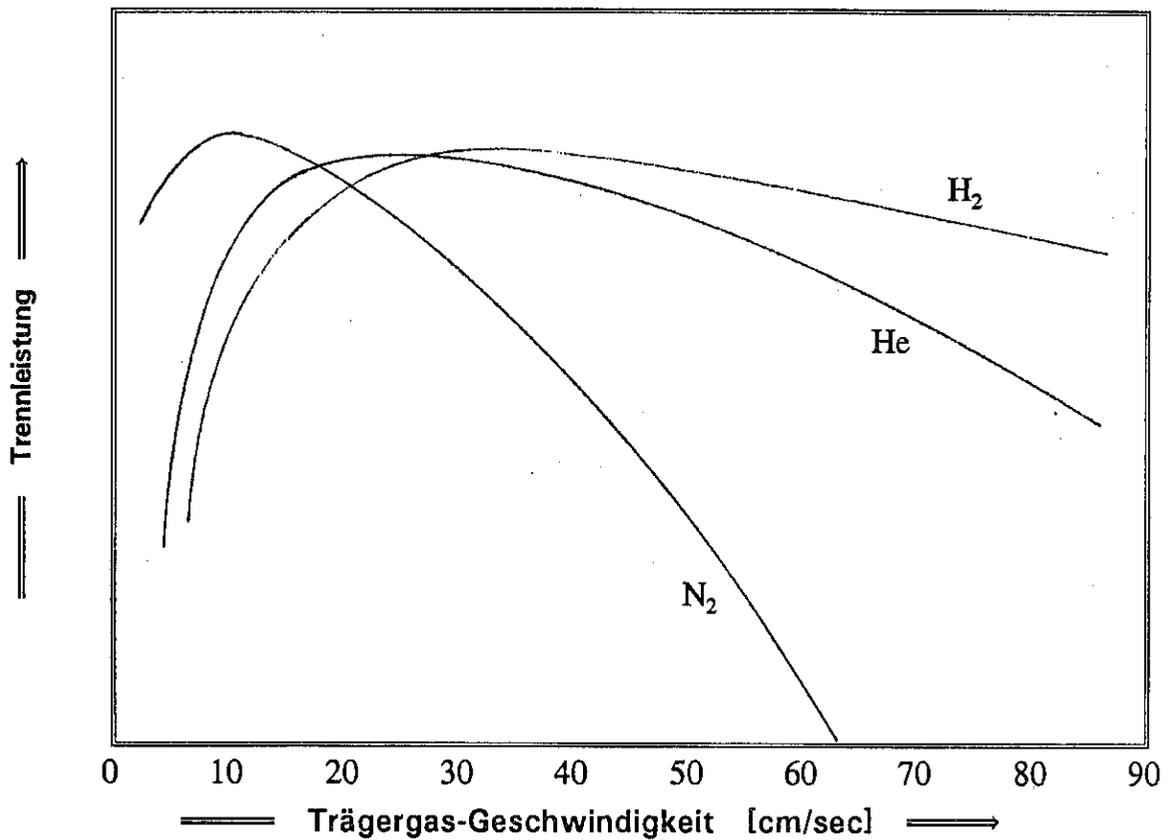
**Bild 27:** Balkendiagramm der Häufigkeitsverteilung der definierten MAK- und TRK-Werte in Abhängigkeit von der Konzentrations-Größenordnung [22, 23]



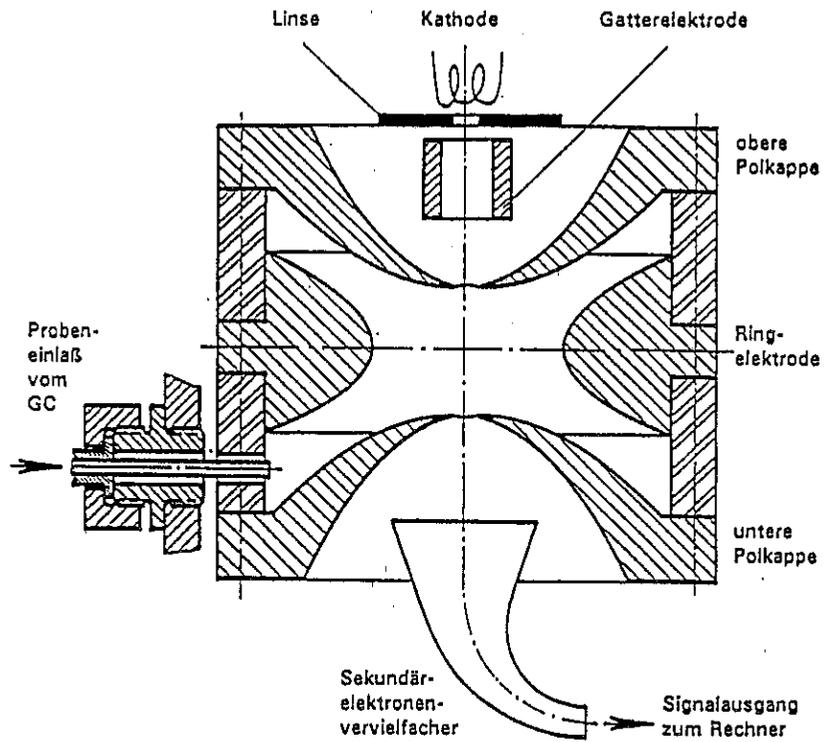
**Bild 28:** Die Desaktivierung von Carbotrap-B durch PAK



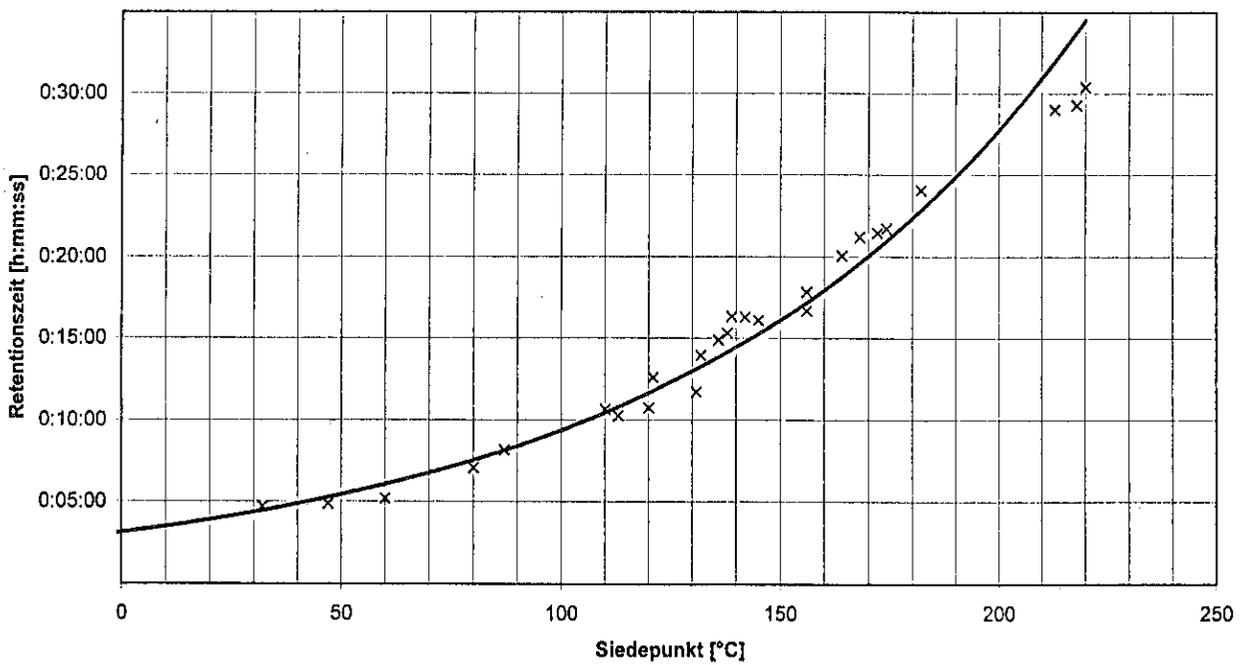
**Bild 29:** Die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität von Helium [18]



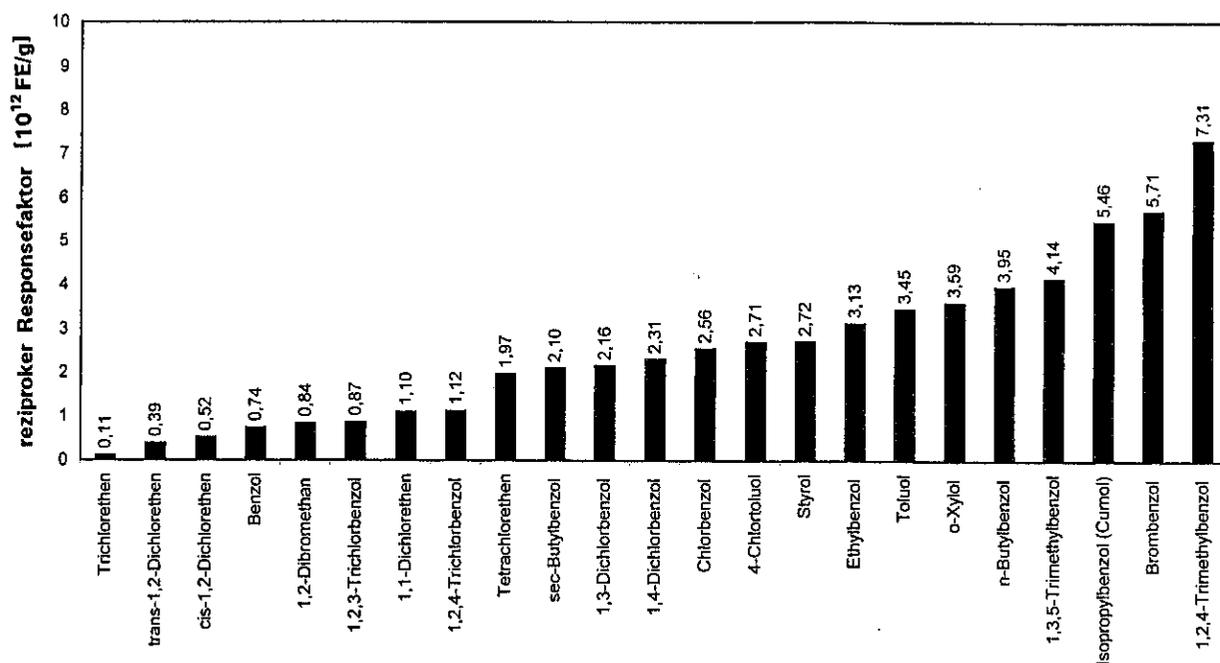
**Bild 30:** Die VANDEEMTER-Kurven von Wasserstoff, Helium und Stickstoff für eine Säule mit 0,25 mm Innendurchmesser [18]



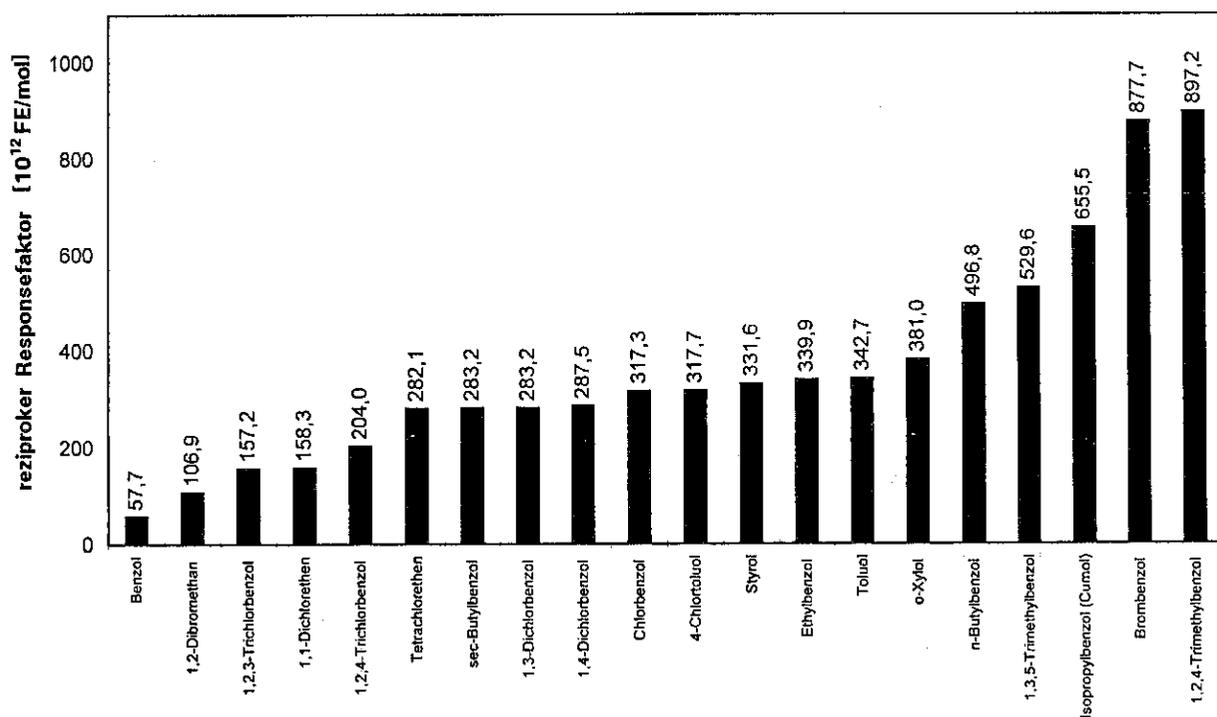
**Bild 31:** Der Aufbau der Ion-Trap [27]



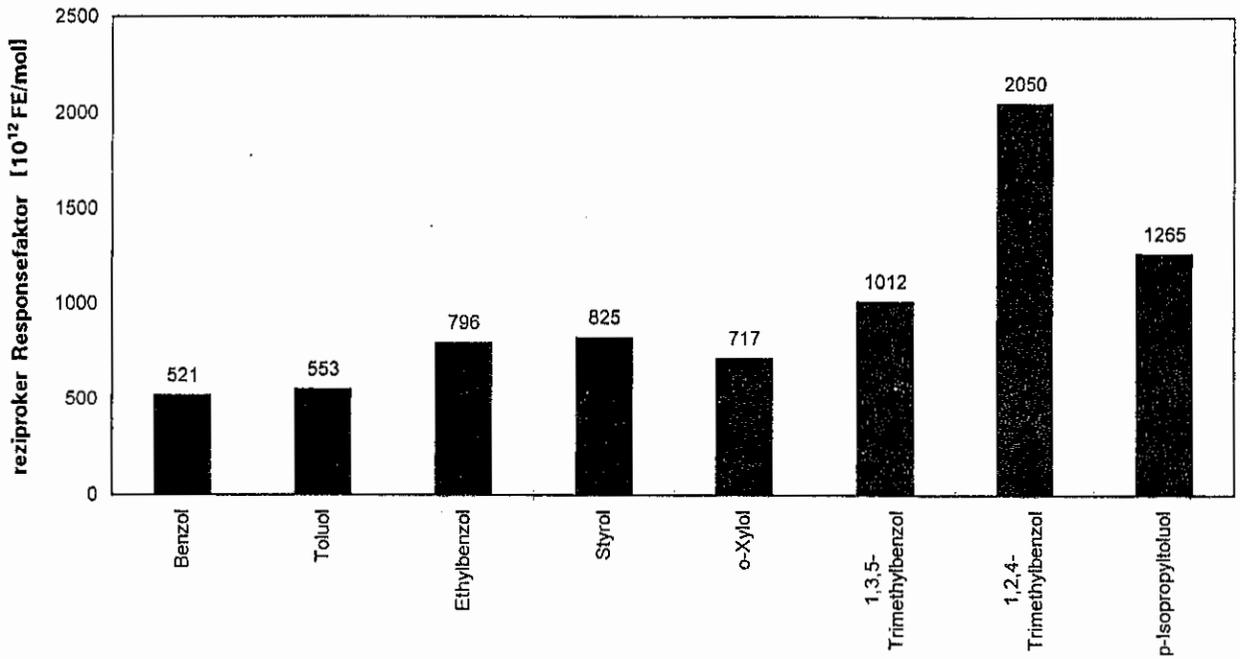
**Bild 32:** Der Zusammenhang zwischen dem Siedepunkt und der Retentionszeit auf einer unpolaren Trennsäule



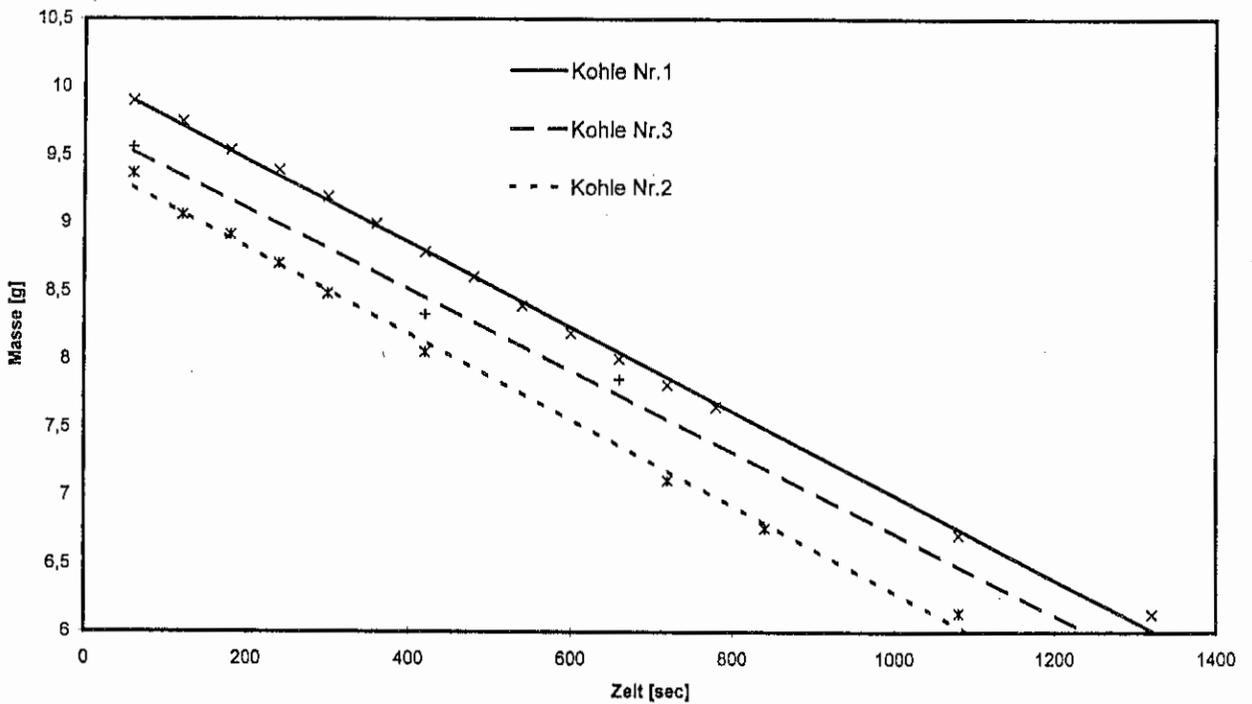
**Bild 33:** Reziprokwerte der absoluten Responsefaktoren  $F_{Ra}$  einiger ausgewählter Substanzen bei der externen Kalibrierung mit Carbotrap-400, Kalibrierzeitraum (1)



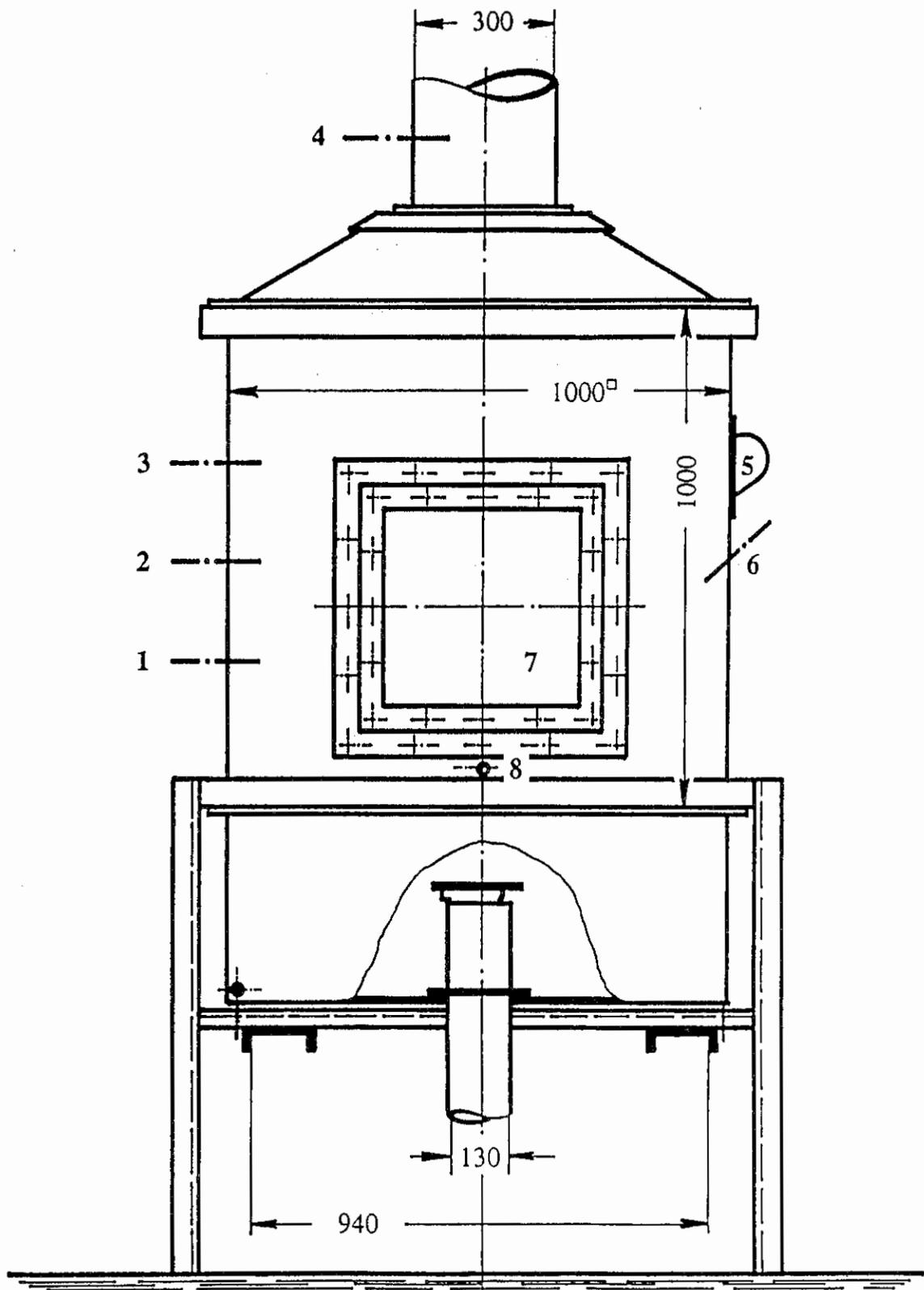
**Bild 34:** Reziprokwerte der molaren Responsefaktoren  $F_{Rm}$  einiger ausgewählter Substanzen bei der externen Kalibrierung mit Carbotrap-400, Kalibrierzeitraum (1)



**Bild 35:** Reziprokwerte der molaren Responsefaktoren einiger aromatischer Verbindungen bei der externen Kalibrierung mit Carbotrap-400, Kalibrierzeitraum (2)



**Bild 36:** Die Bestimmung der Abbrandgeschwindigkeit von Wehrauchkohle



**Bild 37:** Der Versuchsstand für Verbrennungs- und Löschversuche mit Probenmengen im kg-Bereich (Müller-Ofen) [42]: 1...4 = Probenahmestellen, 5 = Beleuchtung, 6 = Durchlaß für Löschrohr, 7 = wärmebeständiges Fenster, 8 = Durchlaß für Zündfackel

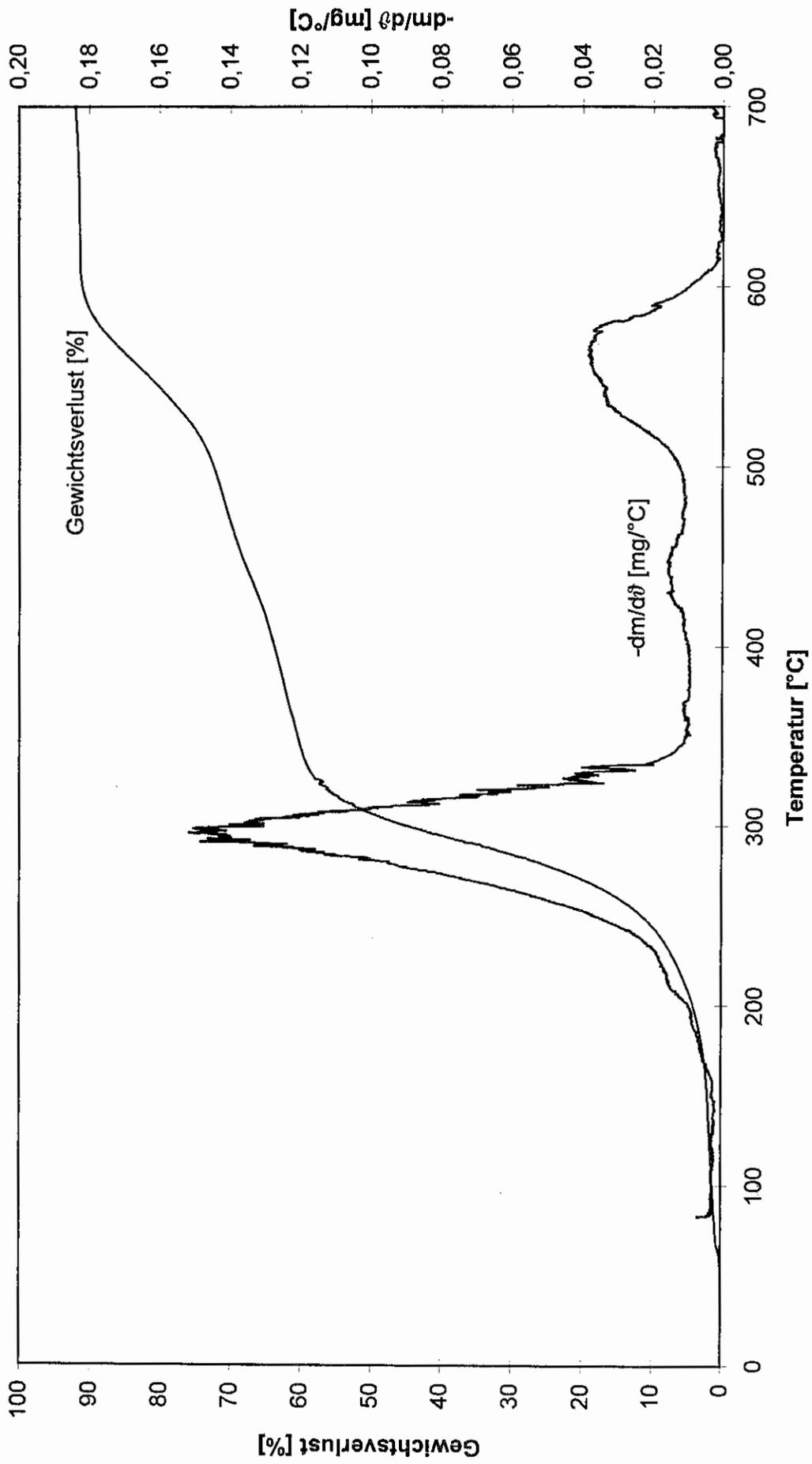
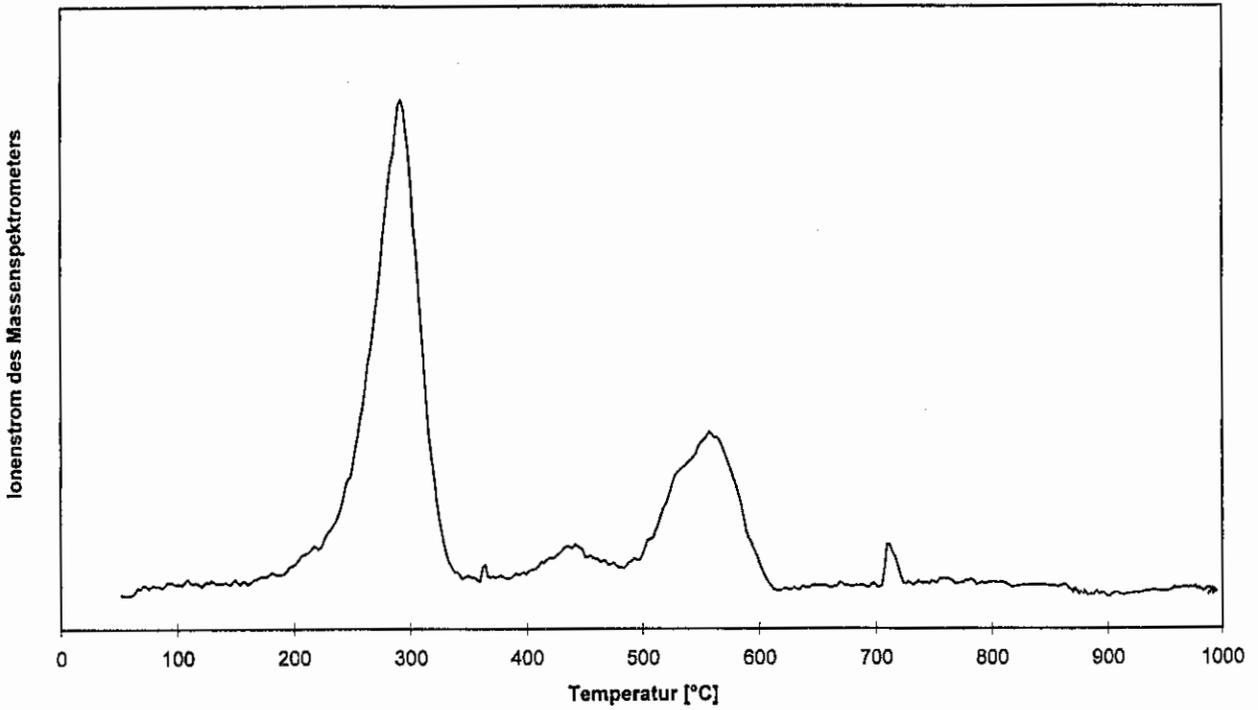
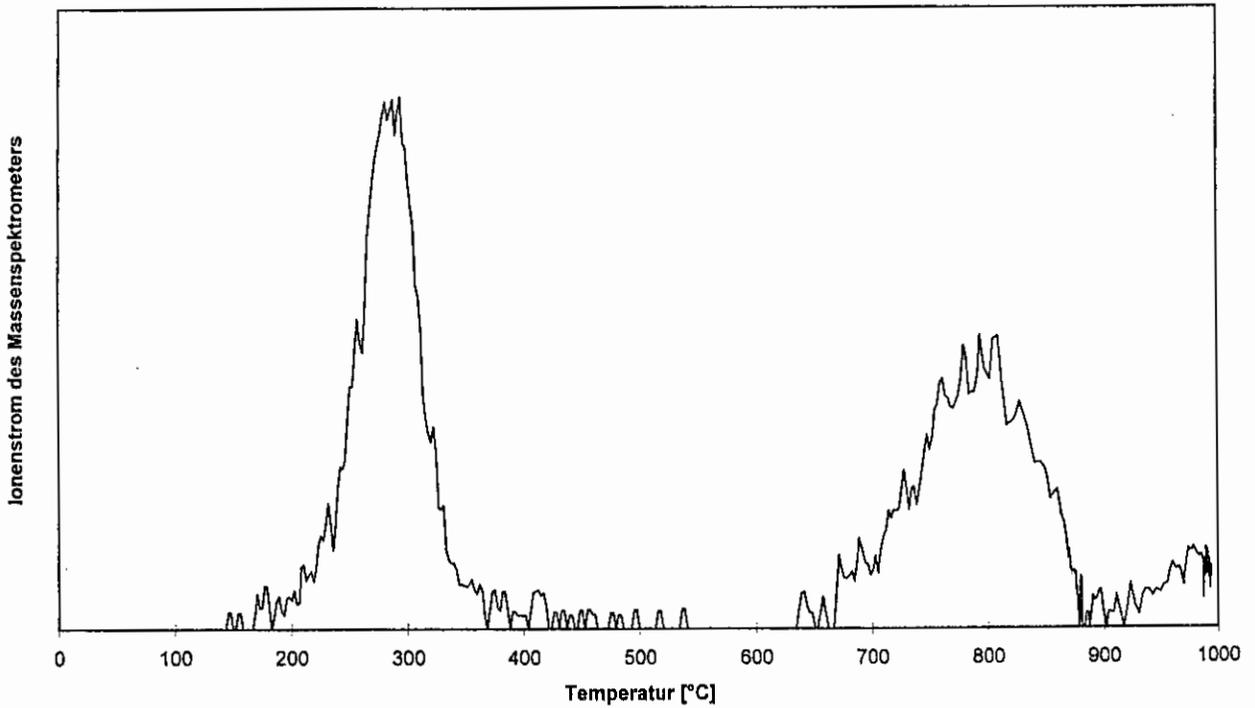


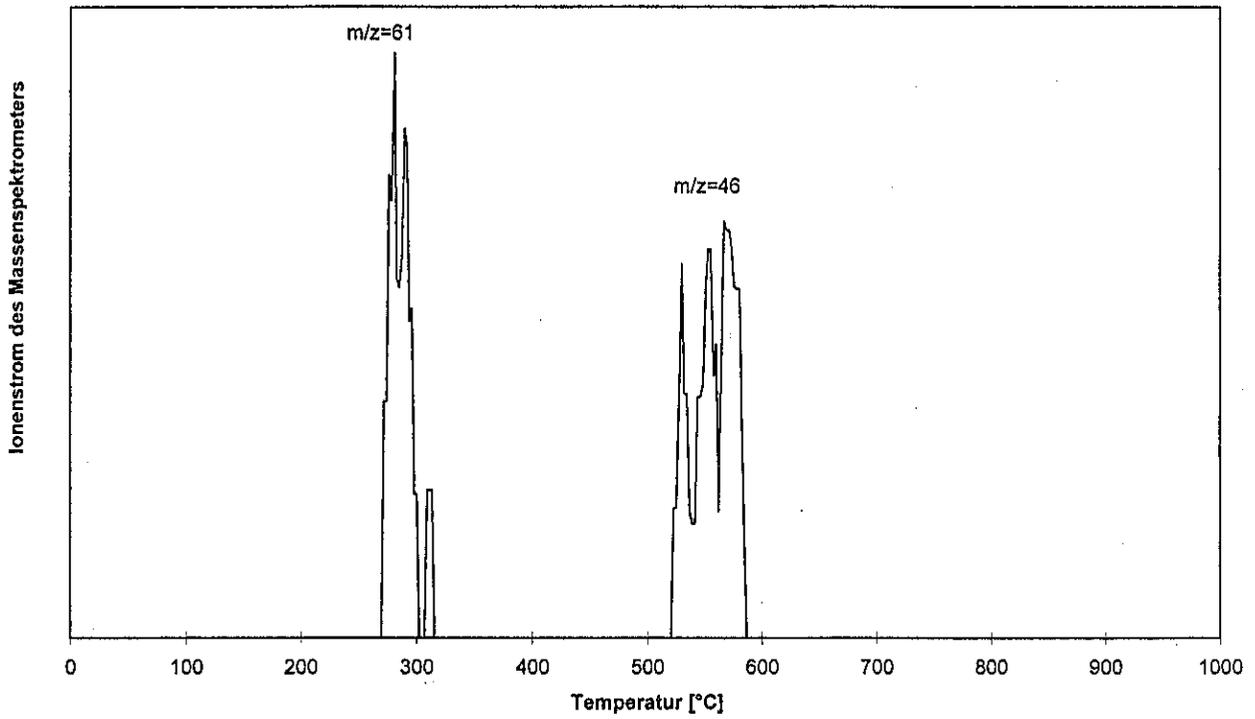
Bild 38: Das Abbrandverhalten von Pyramin WG als Temperaturfunktion



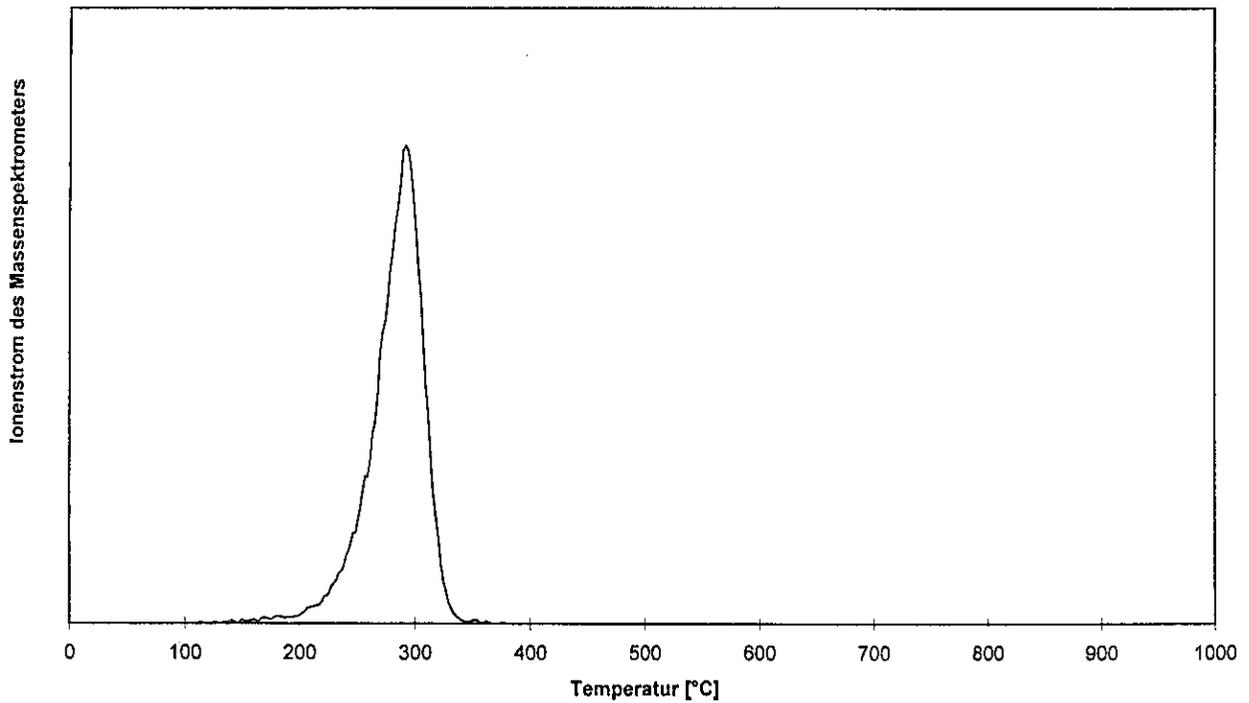
**Bild 39:** Der Totalionenstrom des Massenspektrometers für Pyramin WG als Temperaturfunktion



**Bild 40:** Der Ionenstrom des Massenspektrometers für Pyramin WG als Temperaturfunktion beim Masse-/Ladungs-Verhältnis 36



**Bild 41:** Der Ionenstrom des Massenspektrometers für Pyramin WG als Temperaturfunktion beim Masse-/Ladungs-Verhältnis 46 und 61



**Bild 42:** Der Ionenstrom des Massenspektrometers für Pyramin WG als Temperaturfunktion beim Masse-/Ladungs-Verhältnis 77

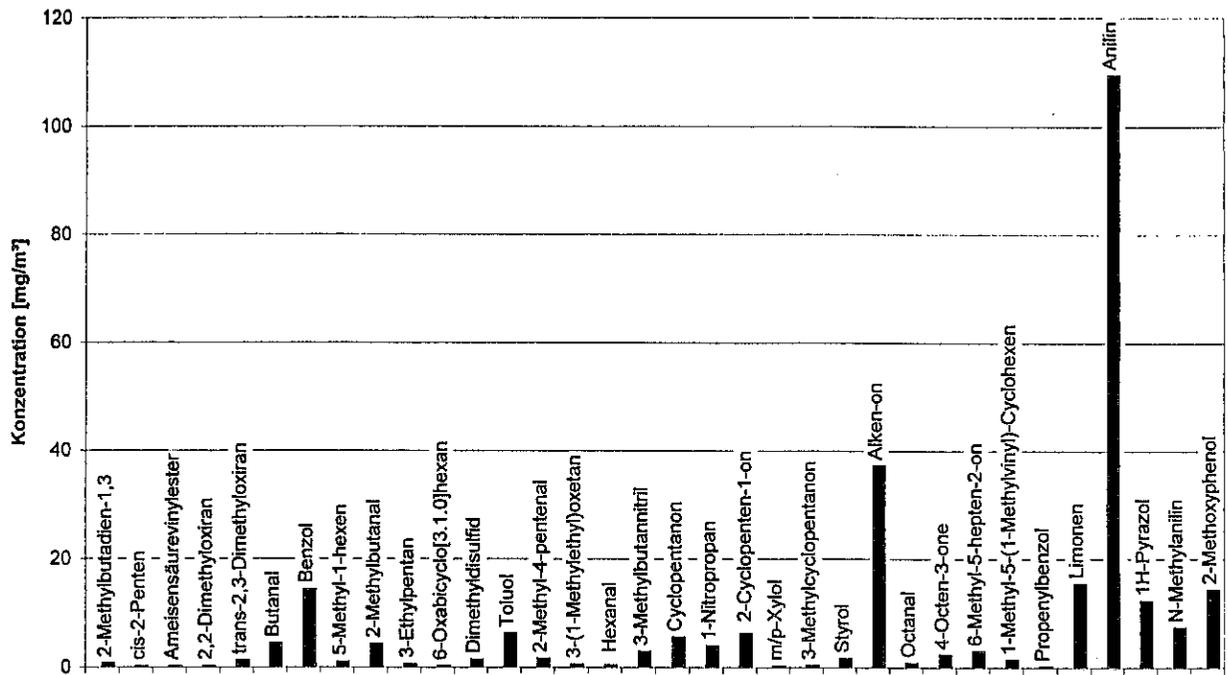


Bild 43: Die Verschmelzungsprodukte von Pyramin WG

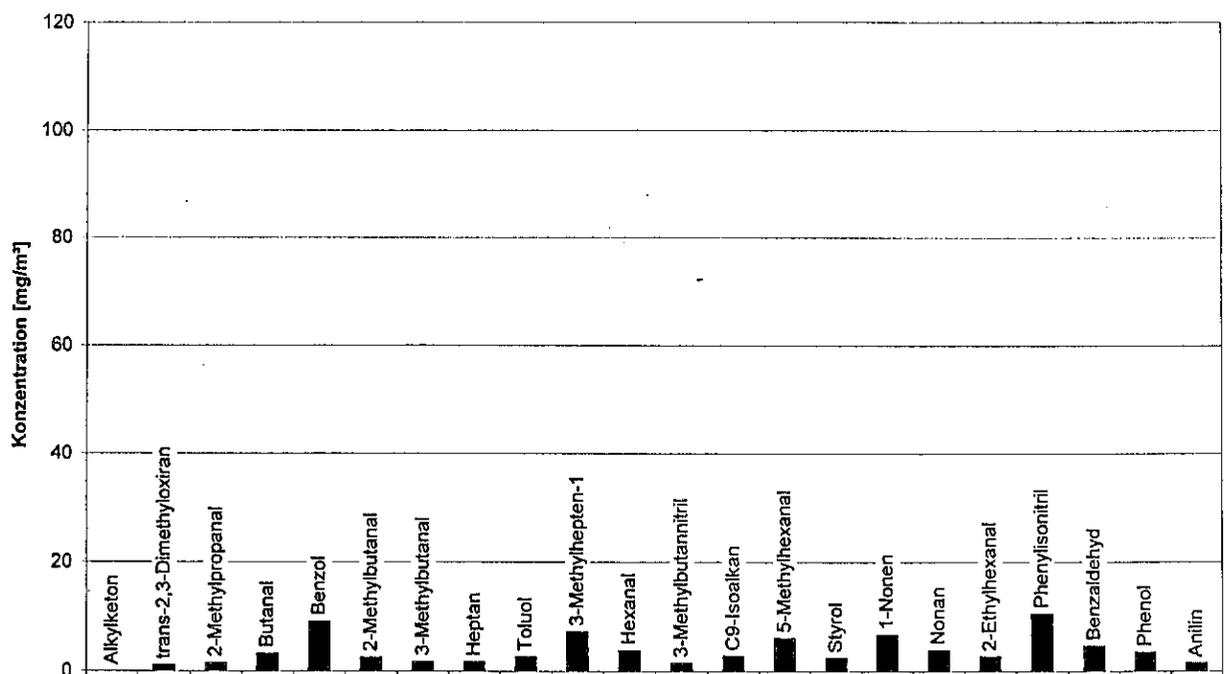


Bild 44: Die Verbrennungsprodukte von Pyramin WG

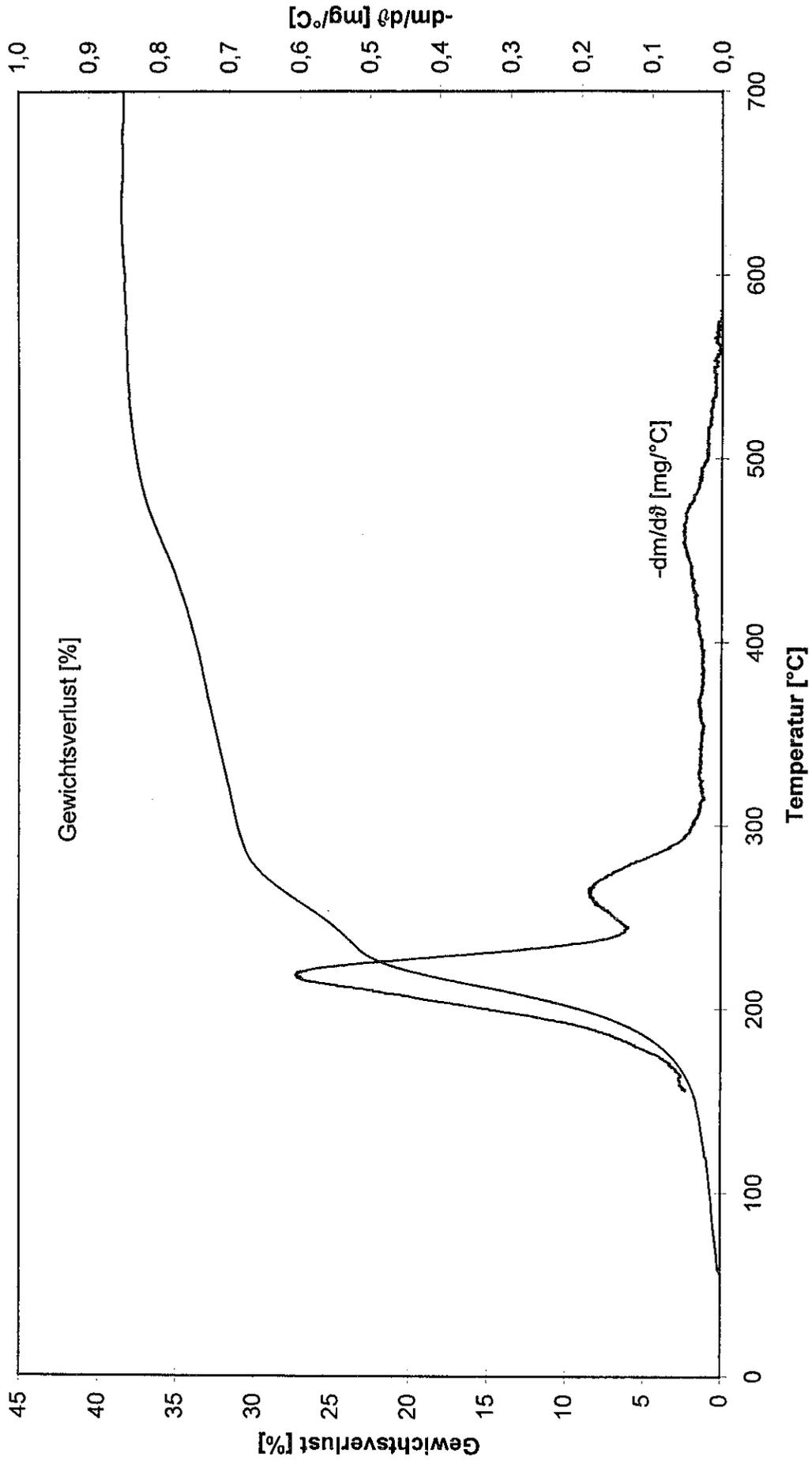
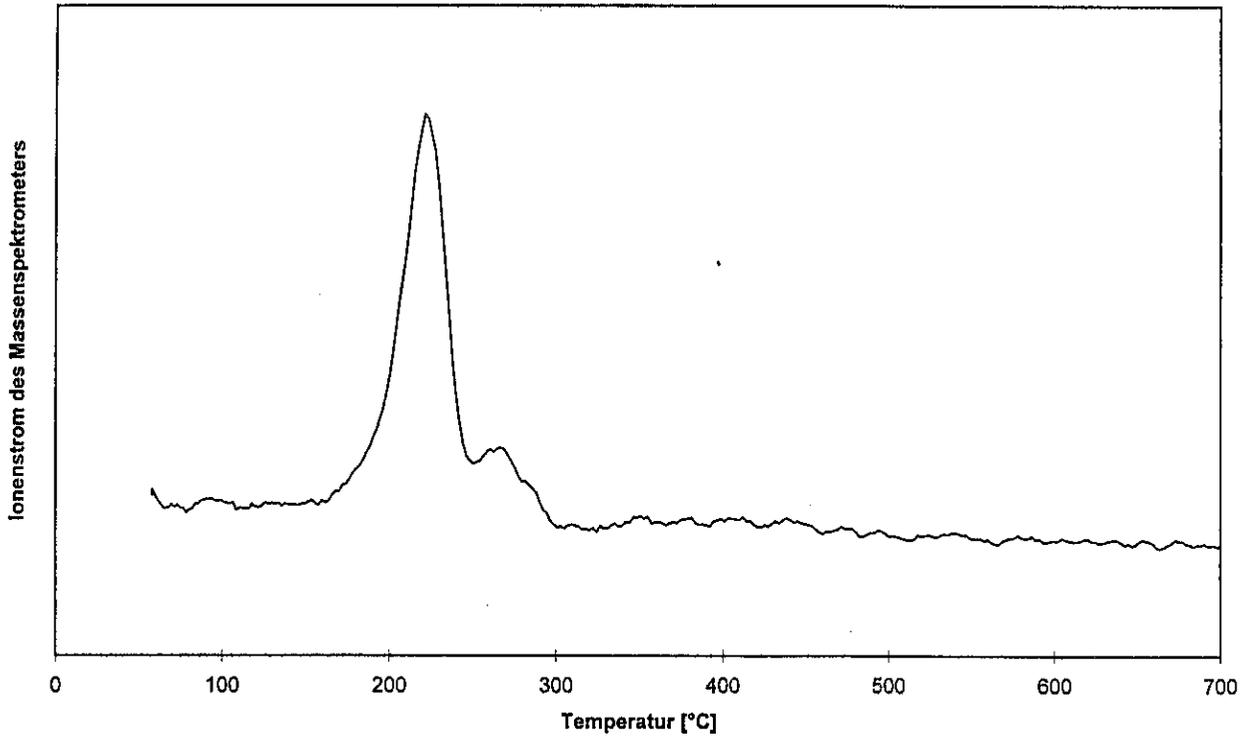
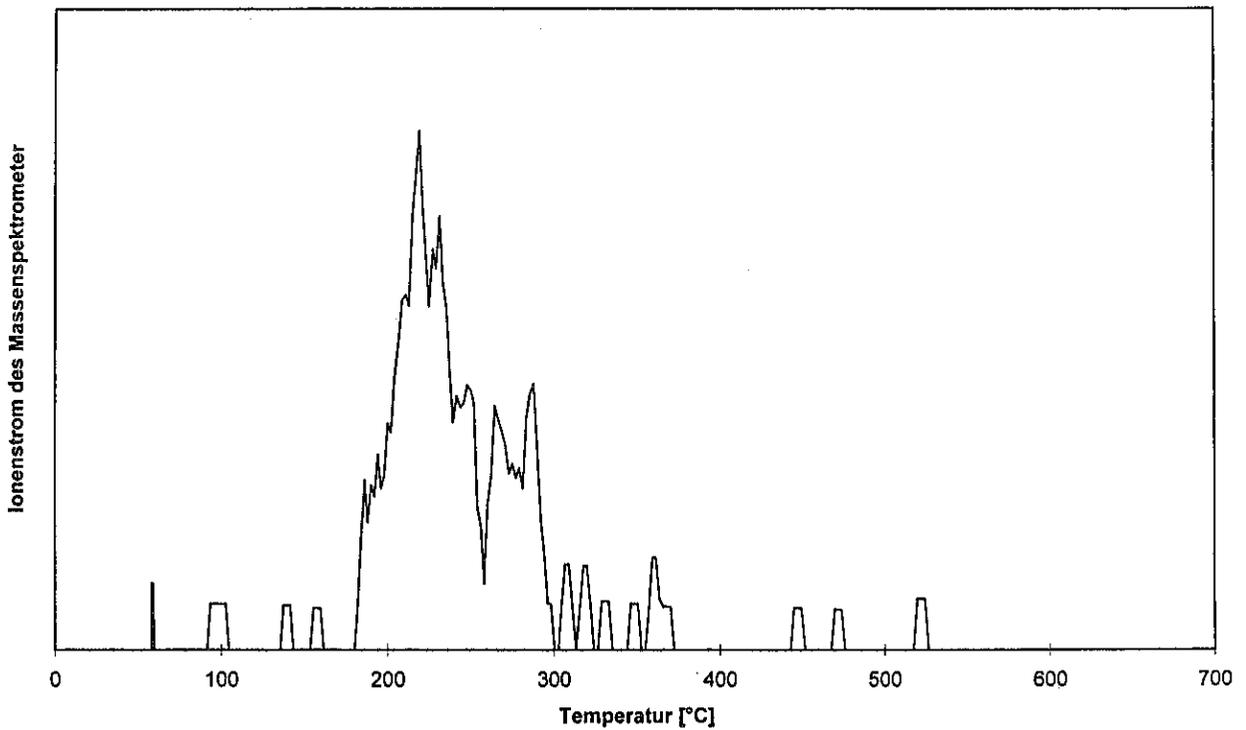


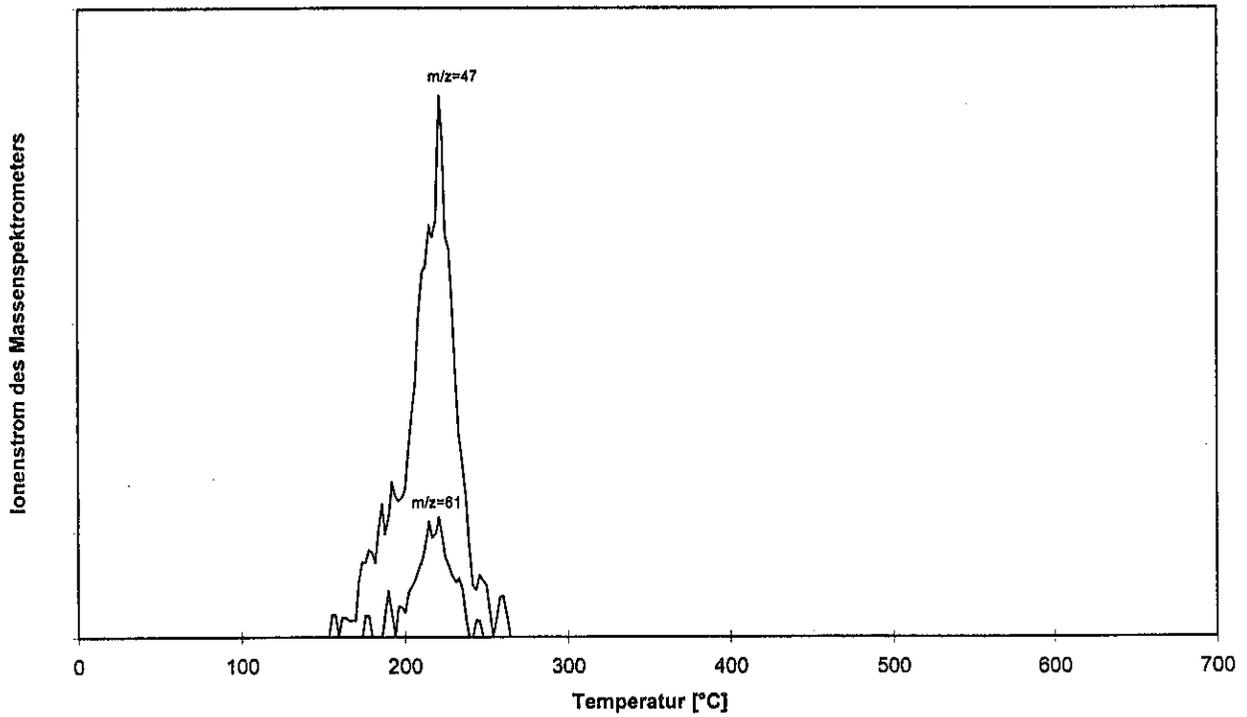
Bild 45: Das Abbrandverhalten von Rubitox als Temperaturfunktion



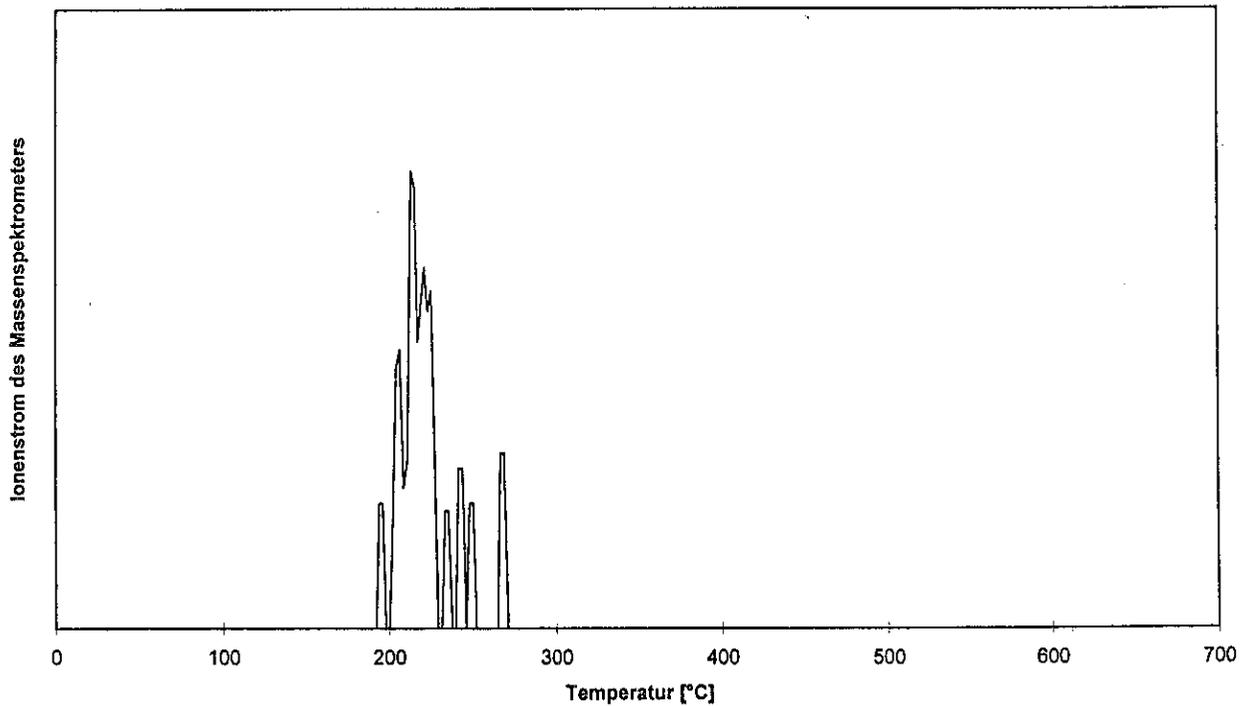
**Bild 46:** Der Totalionenstrom des Massenspektrometers für Rubitox als Temperaturfunktion



**Bild 47:** Der Ionenstrom des Massenspektrometers für Rubitox als Temperaturfunktion beim Masse-/Ladungs-Verhältnis 36



**Bild 48:** Der Ionenstrom des Massenspektrometers für Rubitox als Temperaturfunktion beim Masse-/Ladungs-Verhältnis 47 und 61



**Bild 49:** Der Ionenstrom des Massenspektrometers für Rubitox als Temperaturfunktion beim Masse-/Ladungs-Verhältnis 77

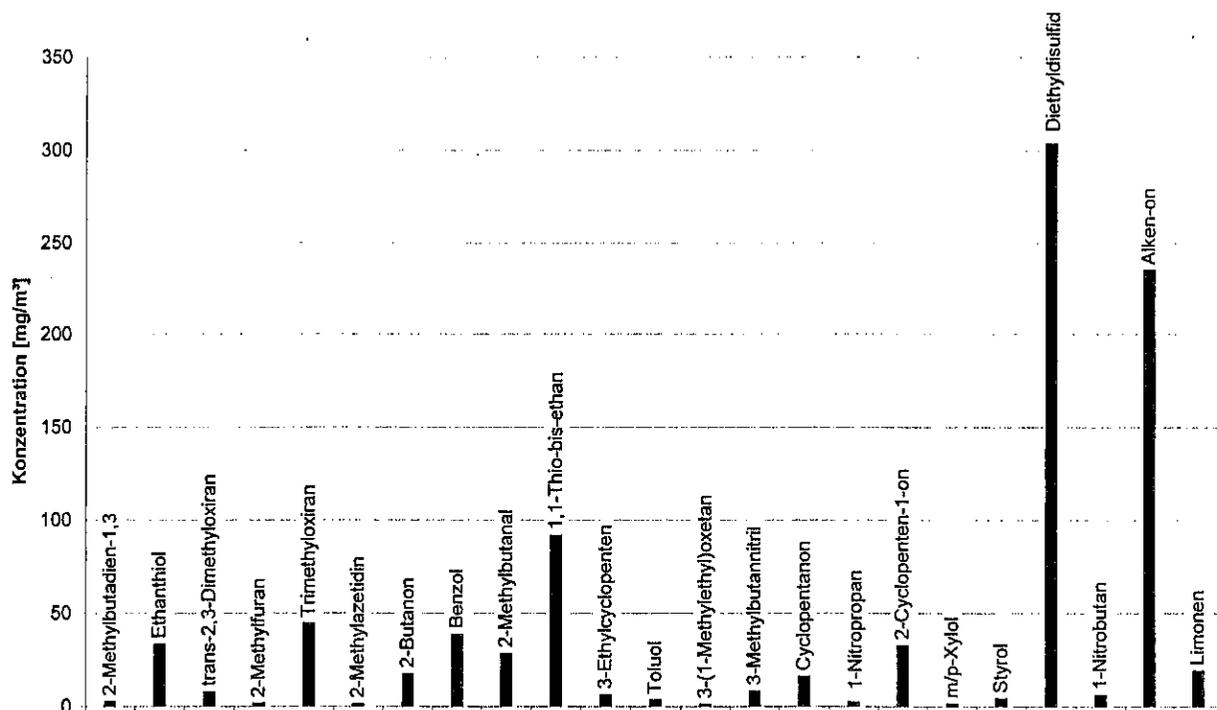


Bild 50: Die Verschmelzungsprodukte von Rubitox

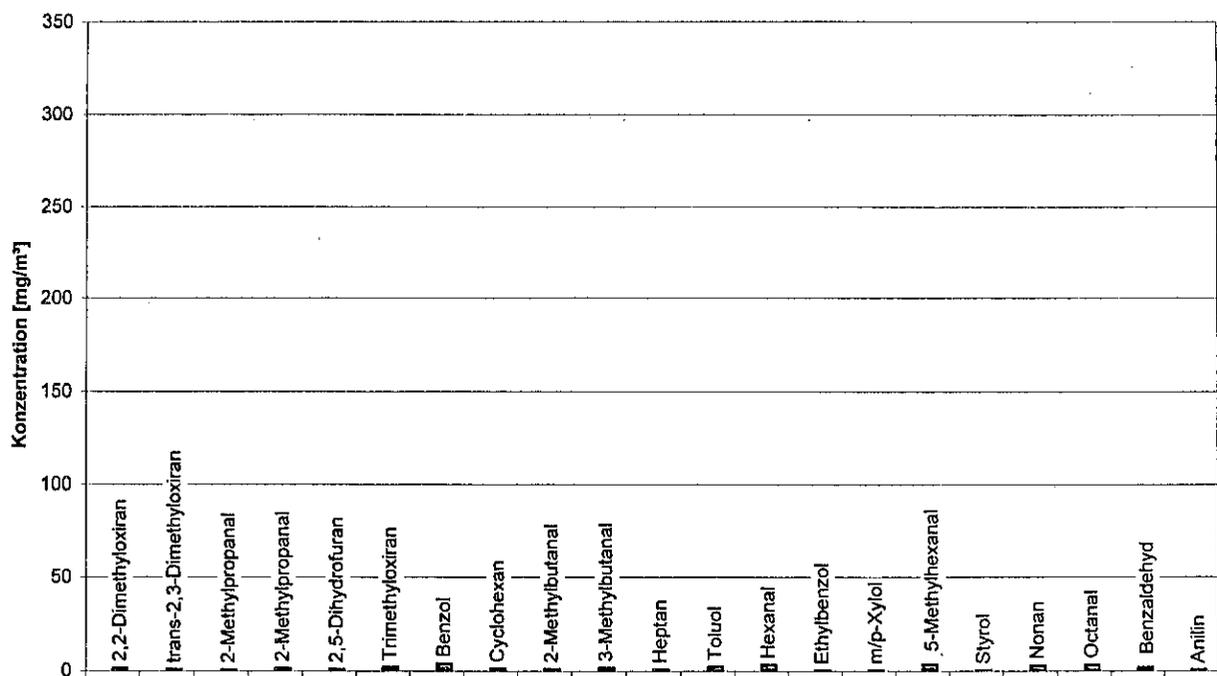


Bild 51: Die Verbrennungsprodukte von Rubitox

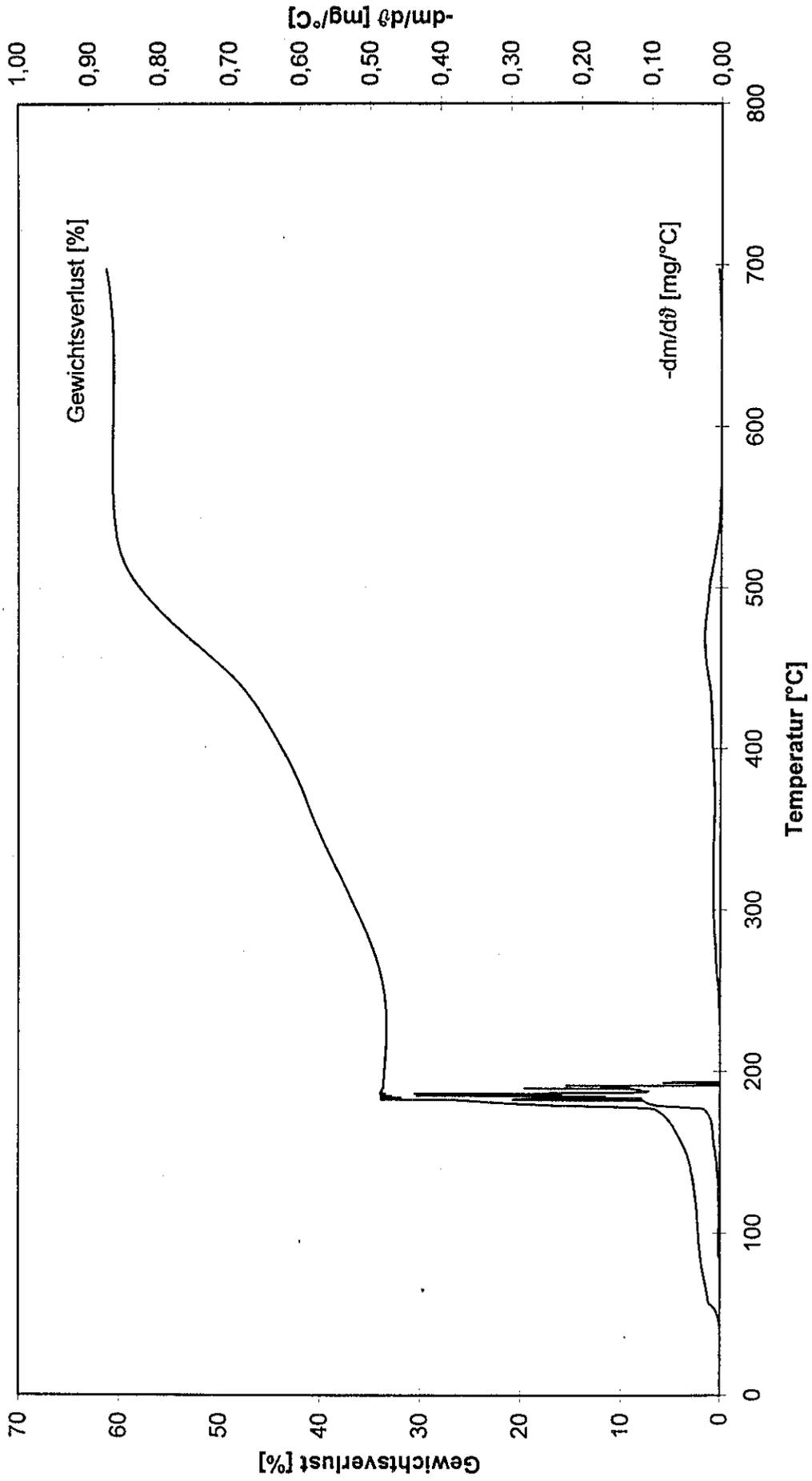
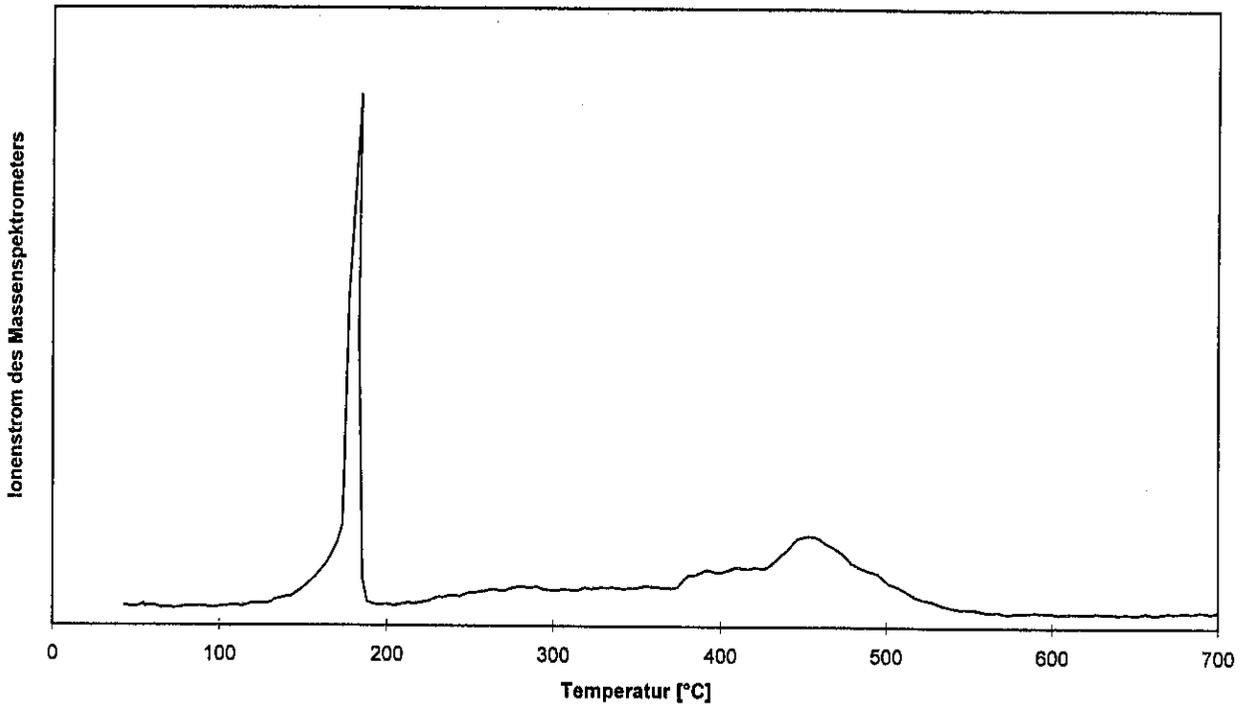
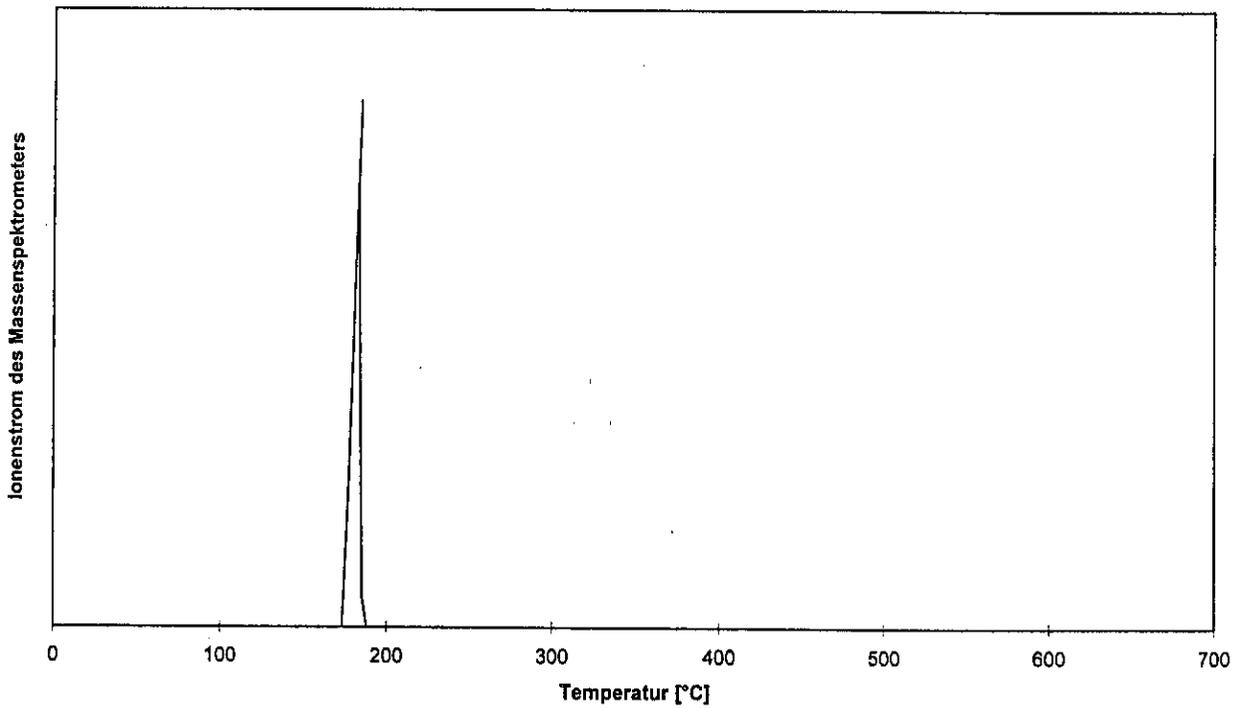


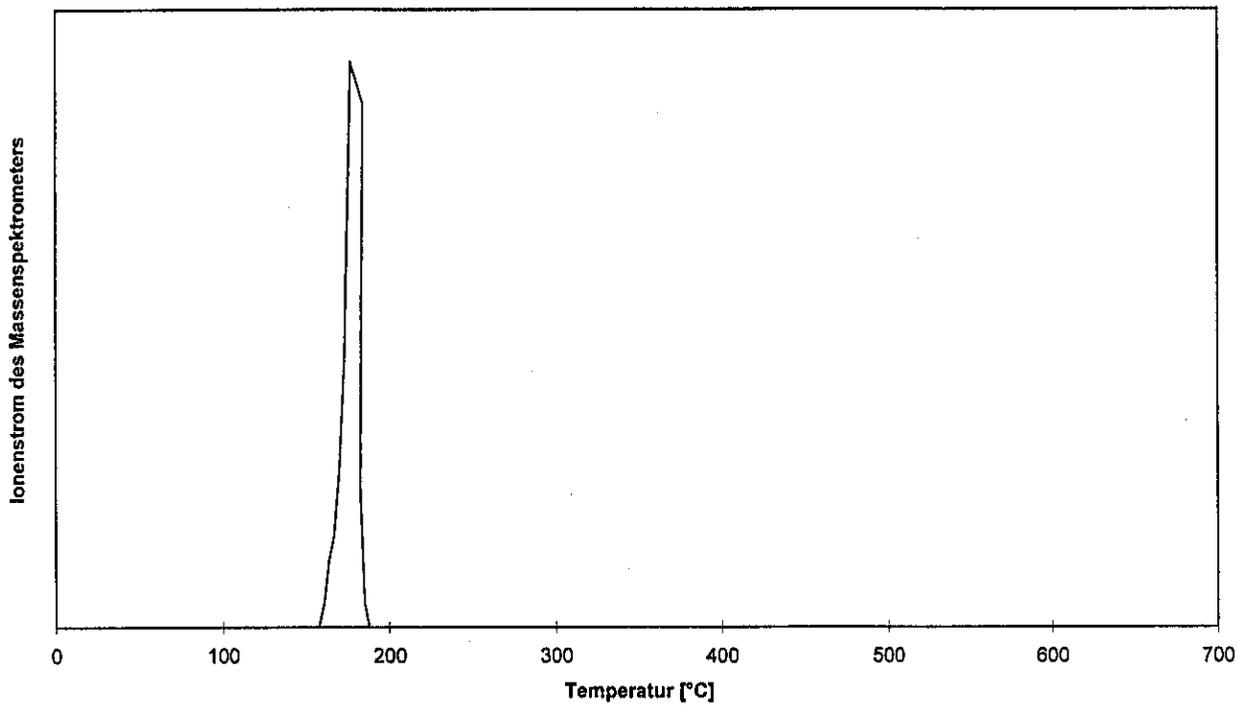
Bild 52: Das Abbrandverhalten von Dithane Ultra WG als Temperaturfunktion



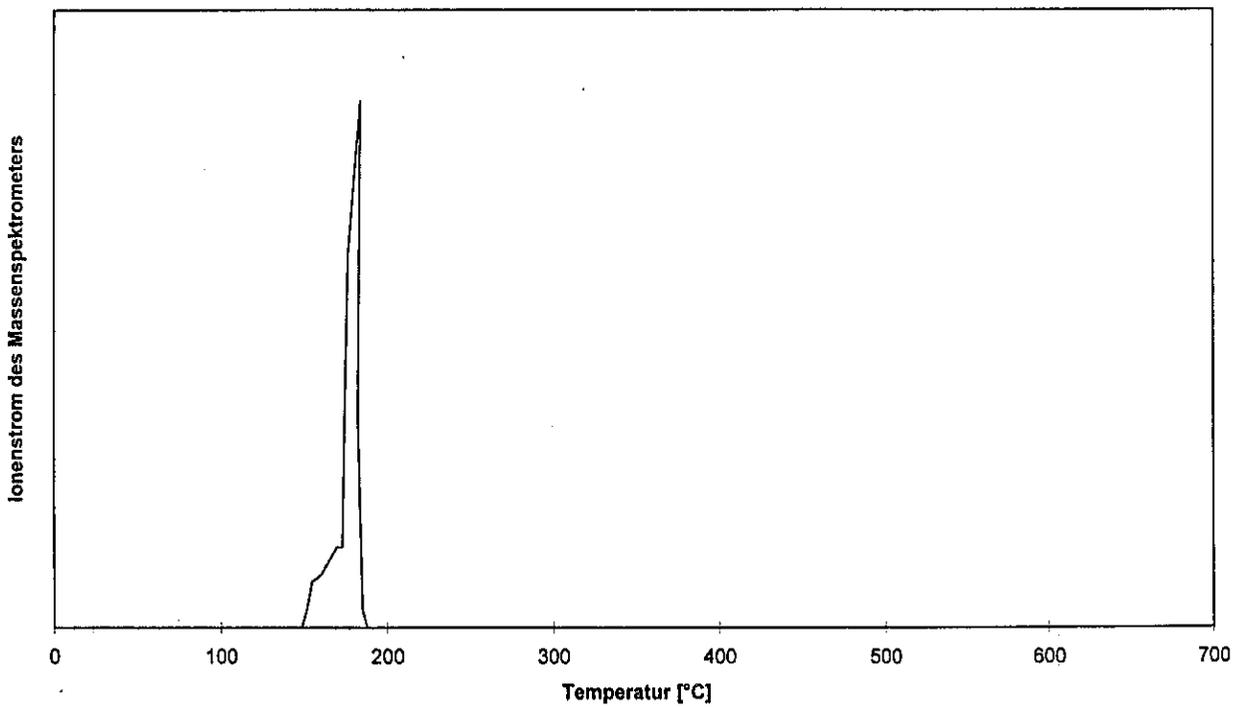
**Bild 53:** Der Totalionenstrom des Massenspektrometers für Dithane Ultra WG als Temperaturfunktion



**Bild 54:** Der Ionenstrom des Massenspektrometers für Dithane Ultra WG als Temperaturfunktion beim Masse-/Ladungs-Verhältnis 46



**Bild 55:** Der Ionenstrom des Massenspektrometers für Dithane Ultra WG als Temperaturfunktion beim Masse-/Ladungs-Verhältnis 72



**Bild 56:** Der Ionenstrom des Massenspektrometers für Dithane Ultra WG als Temperaturfunktion beim Masse-/Ladungs-Verhältnis 77

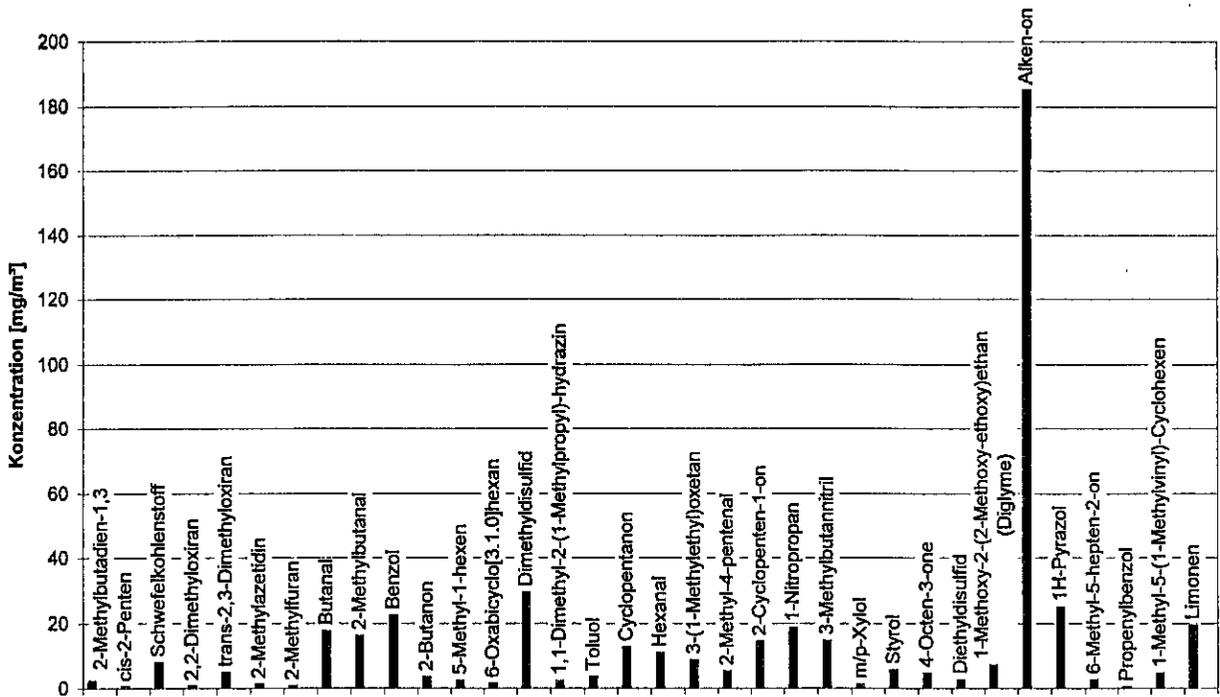


Bild 57: Die Verschmelzungsprodukte von Dithane Ultra WG

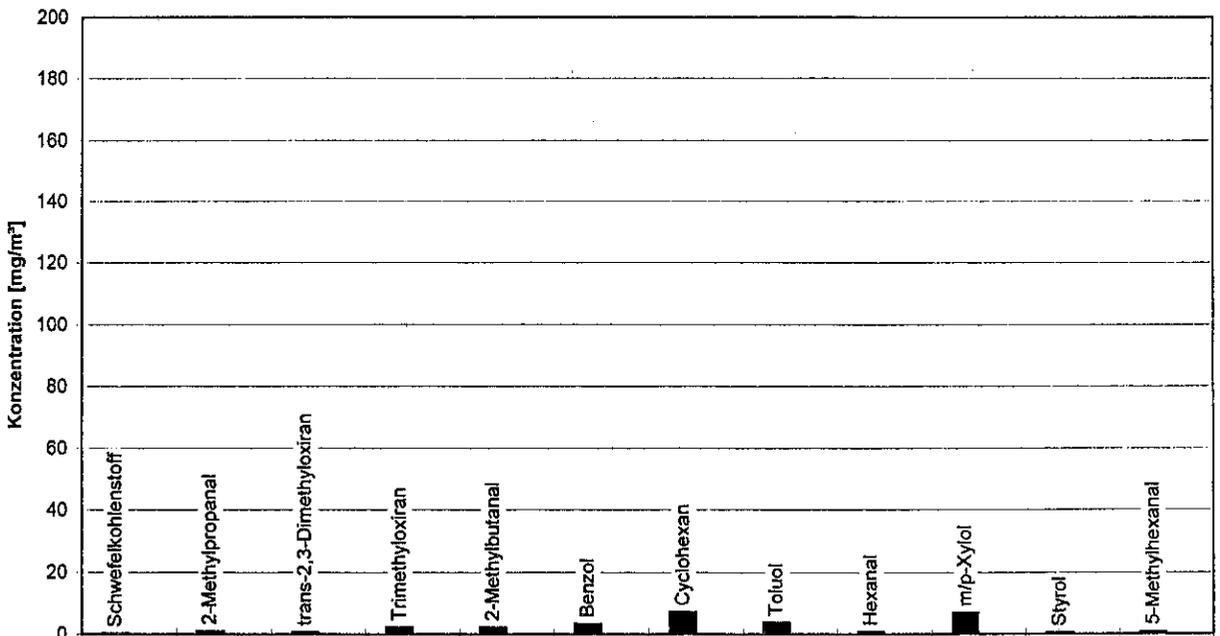


Bild 58: Die Verbrennungsprodukte von Dithane Ultra WG

## 18. VERZEICHNIS DER TABELLEN

Tabelle 1:	Die Verwendungszwecke von Pflanzenschutzmitteln [1, 2] . . . . .	97
Tabelle 2:	Die Einteilung der Pflanzenschutzmitteln nach ihrer Zubereitungsart . . . . .	98
Tabelle 3:	Adsorbentien aus graphitisiertem Kohlenstoff [6] . . . . .	99
Tabelle 4:	Die spezifischen Retentionsvolumina ausgewählter Substanzen auf Carbosieve-S-III [12] . . . . .	99
Tabelle 5:	Die spezifischen Retentionsvolumina ausgewählter Substanzen auf Carboxen-569 [12] . . . . .	100
Tabelle 6:	Die spezifischen Retentionsvolumina ausgewählter Substanzen auf Carbotrap-B [12, 16] . . . . .	102
Tabelle 7:	Die spezifischen Retentionsvolumina ausgewählter Substanzen auf Carbotrap-C [12, 16] . . . . .	104
Tabelle 8:	Die spezifischen Retentionsvolumina ausgewählter Substanzen auf Carbotrap-F [12, 16, 19] . . . . .	107
Tabelle 9:	Die spezifischen Retentionsvolumina ausgewählter Substanzen auf Tenax-TA [12, 14] . . . . .	109
Tabelle 10:	Das Fassungsvermögen von Probenahmeröhrchen mit 6 mm Außen- und 4 mm Innendurchmesser und 115 mm äußerer und 90 mm innerer, nutzbarer Länge für verschiedene Adsorptionsmaterialien in Abhängigkeit von deren Schüttdichte . . . . .	115
Tabelle 11:	Der Einfluß des Probenahme-Volumenstromes auf das Adsorptionsverhalten von Carbotrap-400 . . . . .	115
Tabelle 12:	Ein Vergleich des Adsorptionsverhalten von Carbotrap-400 und von Tenax-TA . . . . .	116
Tabelle 13:	Die Retentionsvolumina ausgewählter Substanzen auf der Internal Trap des Thermodesorbers (0,098 g Carbotrap-B) . . . . .	117
Tabelle 14:	Die Charakteristika der verwendeten GC-Trennsäulen . . . . .	119

Tabelle 15:	Die ersten 10 Identifizierungsvorschläge der MS-Bibliothek für eine Substanz mit $t_R = 386$ sec sortiert nach der Übereinstimmungsgüte der Massenspektren und ergänzt um die Siedepunkte der vorgeschlagenen Stoffe . . . . .	120
Tabelle 16:	Die Charakteristika der eingesetzten Pflanzenschutzmittel [38...41] . . . . .	121
Tabelle 17:	Die Rauchgasbestandteile von Weihrauchkohle . . . . .	123
Tabelle 18:	Die Rauchgasbestandteile von Brennspiritus . . . . .	123
Tabelle 19:	Qualitative und quantitative Analyse der Verschwelungsprodukte von Pyramin WG . . . . .	124
Tabelle 20:	Analyse der Verbrennungsprodukte von Pyramin WG bei der Verbrennung mit Stützfeuer . . . . .	126
Tabelle 21:	Qualitative und quantitative Analyse der Verschwelungsprodukte von Rubitox . . . . .	128
Tabelle 22:	Analyse der Verbrennungsprodukte von Rubitox bei der Verbrennung mit Stützfeuer . . . . .	130
Tabelle 23:	Qualitative und quantitative Analyse der Verschwelungsprodukte von Dithane Ultra WG . . . . .	131
Tabelle 24:	Analyse der Verbrennungsprodukte von Dithane Ultra WG bei der Verbrennung mit Stützfeuer . . . . .	134
Tabelle 25:	Die Daten der bei der GC/MS-Analyse von Pflanzenschutzmittel-Rauchgasen detektierten Stoffe [22, 23, 29] . . . . .	136
Tabelle 26:	Drei beispielhafte Informationsquellen für die Stoffdaten in Tabelle 25 [29, 45, 46] . . . . .	138

Tabelle 1: Die Verwendungszwecke von Pflanzenschutzmitteln [1, 2]

Name	Verwendungszweck
Akarizide	gegen Milben
Algizide	gegen Algen
Aphizide	gegen Blattläuse
Attractantien	als Lockstoffe
Avizide	gegen Vögel
Bakterizide	gegen Bakterien
Chemosterilantien	verhindert die Vermehrung von Schadinsekten
Defoliantien	als Entlaubungsmittel
Desikkantien	als Trocknungsmittel
Desinfektionsmittel	zur Desinfektion
Fungizide	gegen Pilze
Herbizide	gegen Unkräuter
Insektizide	gegen Insekten
Larvizide	gegen Larven
Mitizide	gegen Milben
Molluscizide	gegen Schnecken und Schlangen
Nematizide	gegen Nematoden (Fadenwürmer)
Ovizide	gegen Eier
Pediculizide	gegen Läuse
Pheromone	als Sexuallockstoffe
Piscizide	gegen Fische
Predizide	gegen Raubtiere
Repellantien	zur Vertreibung durch Geruchstoffe
Rodentizide	gegen Nagetiere
Silvizide	gegen Bäume und Büsche
Termitizide	gegen Termiten
Virizide	gegen Viren
Wuchsregulatoren	zur Regulation des Pflanzenwachstums

**Tabelle 2:** Die Einteilung der Pflanzenschutzmitteln nach ihrer Zubereitungsart

Zubereitungsart	Beispiele
Räuchermittel	Raumbegasungsmittel Begasungsmittel für Lagergüter Bodenbehandlungsmittel
Aerosole	Spraydosen Vernebler
Sprühnebel	wasserlösliche Flüssigkeiten emulgierbare Konzentrate öllösliche Zubereitungen wasserlösliche Pulver lösliche Pelletts benetzbare Pulver versprühbare Suspensionen mikroverkapselte Suspensionen hochdosierte Wirkstoffkonzentrate Konzentrate für die Vernebelung
Stäube	unverdünnte Wirkstoffe Wirkstoffe mit aktiven Trägersubstanzen (z.B.: Schwefel, Diatomen-Erde) Wirkstoffe mit inerten Trägersubstanzen
Granulate	lösliche Granulate inerte Trägersubstanzen imprägniert mit Wirkstoff
Imprägnierungsmittel	Polymere mit Pestizid-Zusatz Mottenschutzmittel Holzschutzmittel Insektizidhaltige Seifen
sonstige	mit Düngemitteln kombinierte Pestizide Pestizidabgebende Zubereitungen Köder Futterzusätze und Arzneimittel

**Tabelle 3:** Adsorbentien aus graphitisiertem Kohlenstoff [6]

Adsorbens	spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Partikelgröße [Mesh]	empfohlener Anwendungsbereich [Molekülgröße]
Carbotrap-B	100	20/40	C <sub>4</sub> ...C <sub>5</sub>
Carbotrap-C	10	20/40	C <sub>9</sub> ...C <sub>30</sub>
Carbotrap-F	5	20/40	C <sub>9</sub> ...C <sub>30</sub>
Carbotrap-X	240	20/40	C <sub>3</sub> ...C <sub>5</sub>
Carbotrap-Y	24	20/40	> C <sub>12</sub>

**Tabelle 4:** Die spezifischen Retentionsvolumina ausgewählter Substanzen auf Carbosieve-S-III [12]

Substanz	Faktor <i>b</i>	spezifisches Retentionsvolumen [cm <sup>3</sup> /mg] bei verschiedenen Temperaturen		
		0 °C	100 °C	200 °C
Methan	-0,0254	0,14	0,011	0,001
Ethan	-0,0225	2	0,21	0,023
Methanol	-0,0277	12	0,75	0,037
Propan	-0,023	14	1,4	0,15
Ethanol	-0,03	100	5	0,262
Butan	-0,023	100	10	0,58
1-Propanol	-0,0297	450	23	1,3
Pentan	-0,0292	1.200	65	5
1-Butanol	-0,0295	2.000	105	7
Hexan	-0,0335	10.000	350	20
Heptan	-0,0351	20.000	600	40
1-Pentanol	-0,029	20.000	1.100	50

**Tabelle 5:** Die spezifischen Retentionsvolumina ausgewählter Substanzen auf Carboxen-569 [12]

Substanz	Faktor <i>b</i>	spezifisches Retentionsvolumen [cm <sup>3</sup> /mg] bei verschiedenen Temperaturen		
		0 °C	100 °C	200 °C
Methan	-0,0141	0,05	0,01	0,003
Ethan	-0,0214	0,8	0,08	0,011
Methanol	-0,0188	1,5	0,22	0,035
Chlor-Difluor-Methan	-0,0283	2	0,06	0,007
Propanal	-0,0237	4	0,4	0,035
Trichlor-Fluor-Methan	-0,0241	5	0,46	0,04
Ethanol	-0,0213	5	0,6	0,07
<i>tert.</i> -Butyl-Amin	-0,0247	5,3	0,46	0,038
2-Butanon	-0,0189	5,3	0,9	0,12
Propan	-0,0276	6	0,3	0,024
Butanal	-0,021	8	0,93	0,12
Aceton	-0,0281	11	0,73	0,04
Chlor-Methan	-0,0309	12	0,4	0,025
Isobutyl-Amin	-0,0235	12	1,2	0,11
Isobutanal	-0,0286	15	0,9	0,049
Dichlor-Difluor-Methan	-0,0386	18	0,177	0,008
1-Amino-Butan	-0,0223	18	2	0,21
2-Amino-Butan	-0,0252	20	1,6	0,13
1-Propanol	-0,0241	20	1,8	0,16
Vinyl-Chlorid	-0,0252	21	1,7	0,137
3-Methyl-Butanal	-0,0247	28	2,2	0,2
2-Propanol	-0,0298	30	1,5	0,078
Isopentyl-Amin	-0,0232	33	3,3	0,32
2-Pentanon	-0,023	33	3,3	0,33
Butan	-0,0347	50	1,3	0,048
2-Butanol	-0,026	60	4,5	0,33
Methylen-Chlorid	-0,0321	70	3	0,114
3-Pentanon	-0,0247	70	6	0,5
1,1-Dichlor-Ethen	-0,0281	72	4,3	0,26
Pentanal	-0,0257	102	8,7	0,6

Substanz	Faktor <i>b</i>	spezifisches Retentionsvolumen [cm <sup>3</sup> /mg] bei verschiedenen Temperaturen		
		0 °C	100 °C	200 °C
1-Butanol	-0,0257	120	10	0,7
Benzol	-0,023	130	14	1,3
1,2-Dichlor-Propan	-0,0296	260	14	0,7
1,2-Dichlor-Ethan	-0,0315	300	13	0,55
1-Amino-Pentan	-0,0288	320	18	1
Pentan	-0,0329	400	13	0,55
2-Pentanol	-0,0279	400	21	1,5
1,1,2-Trichlor-Ethan	-0,0306	500	23	1,1
Chloroform	-0,0404	570	10,5	0,178
Tetrachlor-Methan	-0,0402	570	10,5	0,185
1,1,1-Trichlor-Ethan	-0,0402	570	10,5	0,185
1-Pentanol	-0,0285	600	30	2
Trichlor-Ethen	-0,0285	600	30	2
Cyclohexyl-Amin	-0,0311	650	30	1,3
1,1-Dichlor-Ethan	-0,0431	700	9,3	0,127
Brom-Dichlor-Methan	-0,0431	700	9,3	0,127
2-Hexanon	-0,0299	1.300	70	3,3
3-Methyl-Cyclohexanon	-0,0299	1.300	70	3,3
4-Methyl-Cyclohexanon	-0,0299	1.300	70	3,3
Dibrom-Chlor-Methan	-0,0375	1.800	42	1
Hexanal	-0,032	2.100	90	3,5
Toluol	-0,029	4.300	240	13
Hexan	-0,0354	6.000	160	5,1
Bromoform	-0,0406	10.000	170	3
Ethyl-Benzol	-0,0304	10.000	500	23
1,2-Dichlor-Ethen	-0,039	10.500	230	4,3
Isopropyl-Benzol	-0,03	12.000	690	30
1,3,5-Trimethyl-Benzol	-0,0305	13.000	680	29
<i>o</i> -Xylol	-0,0304	13.000	690	30
1,3-Dichlor-Propen	-0,0427	20.000	270	3,9
1,1,2,2-Tetrachlor-Ethan	-0,038	20.000	450	10
<i>m</i> -Xylol	-0,0311	21.000	1.000	42

Substanz	Faktor <i>b</i>	spezifisches Retentionsvolumen [cm <sup>3</sup> /mg] bei verschiedenen Temperaturen		
		0 °C	100 °C	200 °C
Heptan	-0,0345	22.000	750	22
Benz-Aldehyd	-0,0311	25.000	1.100	50
Limonen	-0,0314	32.000	1.200	60
<i>p</i> -Xylol	-0,0311	35.000	1.700	70
Terpinen	-0,0311	35.000	1.700	70
Chlor-Benzol	-0,0311	40.000	2.000	80
<i>p</i> -Cymen	-0,0311	40.000	2.000	80
Propyl-Benzol	-0,0307	42.000	2.100	90
Heptanal	-0,0394	50.000	900	19
Octanal	-0,0398	120.000	2.700	42
3-Octanon	-0,0401	130.000	2.800	43
Benzyl-Amin	-0,04	270.000	5.000	90
2-Heptanon	-0,0426	300.000	4.200	60
3-Heptanon	-0,0426	300.000	4.200	60
4-Heptanon	-0,0426	300.000	4.200	60
2-Methyl-Cyclohexanon	-0,043	350.000	4.500	65
Nonanal	-0,0403	350.000	7.000	110

**Tabelle 6:** Die spezifischen Retentionsvolumina ausgewählter Substanzen auf Carbotrap-B [12, 16]

Substanz	Faktor <i>b</i>	spezifisches Retentionsvolumen [cm <sup>3</sup> /mg] bei verschiedenen Temperaturen		
		0 °C	100 °C	200 °C
Methan	-0,0308	0,015	0,001	0,0000313
Ethan	-0,0305	0,028	0,002	0,0000625
Chlor-Methan	-0,0286	0,031	0,002	0,0001
Chlor-Difluor-Methan	-0,0281	0,035	0,003	0,000125
Propan	-0,0239	0,12	0,007	0,001
Vinyl-Chlorid	-0,025	0,165	0,006	0,001

Substanz	Faktor <i>b</i>	spezifisches Retentionsvolumen [cm <sup>3</sup> /mg] bei verschiedenen Temperaturen		
		0 °C	100 °C	200 °C
Dichlor-Difluor-Methan	-0,0328	0,18	0,006	0,00025
Methylen-Chlorid	-0,0305	0,45	0,011	0,001
Methanol	-0,0319	0,6	0,01	0,001
Butan	-0,027	0,8	0,04	0,003
Trichlor-Fluor-Methan	-0,031	1,1	0,031	0,002
Ethanol	-0,0319	1,2	0,025	0,002
1,1-Dichlor-Ethen	-0,0319	1,2	0,033	0,002
1,2-Dichlor-Ethen	-0,0329	2,2	0,05	0,003
Chloroform	-0,0319	2,4	0,057	0,004
1,1-Dichlor-Ethan	-0,0319	2,4	0,057	0,004
Benzol	2,59 cm <sup>3</sup> /mg bei 20 °C			
1,2-Dichlor-Ethan	-0,0334	3,2	0,077	0,004
1,1,1-Trichlor-Ethan	-0,0337	6	0,13	0,007
Tetrachlor-Methan	-0,0338	7	0,15	0,008
Propanol	-0,038	8	0,103	0,004
Pentan	-0,0363	13	0,22	0,009
1,2-Dichlor-Propan	-0,03609	15	0,25	0,011
Dibrom-Chlor-Methan	-0,035	17	0,33	0,014
1,3-Dichlor-Propen	-0,0365	18	0,3	0,012
1,1,2-Trichlor-Ethan	-0,0357	19	0,35	0,015
Trichlor-Ethen	-0,037	20	0,33	0,012
Toluol	33,5 cm <sup>3</sup> /mg bei 20 °C			
2-Chlor-Ethyl-Vinyl-Ether	-0,0375	35	0,5	0,019
Bromoform	-0,037	50	0,68	0,027
Ethyl-Benzol	74,9 cm <sup>3</sup> /mg bei 20 °C			
Butanol	-0,0432	80	0,675	0,014
Tetrachlor-Ethen	-0,0388	100	1,2	0,042
1,1,2,2-Tetrachlor-Ethan	-0,0384	110	1,4	0,05
Hexan	-0,044	200	2	0,03
Pentanol	-0,0429	230	2,5	0,043
Chlor-Benzol	-0,039	250	3,1	0,1
Hexanol	-0,0409	650	10	0,18

Substanz	Faktor <i>b</i>	spezifisches Retentionsvolumen [cm <sup>3</sup> /mg] bei verschiedenen Temperaturen		
		0 °C	100 °C	200 °C
Heptan	-0,0456	1.200	12	0,13
1,2-Dichlor-Benzol	-0,0393	1.300	20	0,5
1,3-Dichlor-Benzol	-0,0393	1.300	20	0,5
1,4-Dichlor-Benzol	-0,0393	1.300	20	0,5
Heptanol	-0,0394	2.000	36	0,75
Octanol	-0,0393	7.000	140	2,7
Octan	-0,0525	22.000	110	0,6
Nonanol	-0,041	33.000	600	9
Decanol	-0,041	66.000	1.200	18
Nonan	-0,0525	220.000	1.000	6
Decan	-0,0561	3.000.000	13.000	40
Undecan	-0,0535	9.000.000	30.000	200
Dodecan	-0,052	23.000.000	110.000	600

**Tabelle 7:** Die spezifischen Retentionsvolumina ausgewählter Substanzen auf Carbotrap-C [12, 16]

Substanz	Faktor <i>b</i>	spezifisches Retentionsvolumen [cm <sup>3</sup> /mg] bei verschiedenen Temperaturen		
		0 °C	40 °C	100 °C
Methan	-0,0347	0,002	0,0005	0,0000625
Ethan	-0,0347	0,004	0,001	0,000125
Chlor-Difluor-Methan	-0,0283	0,004	0,002	0,00025
Chlor-Methan	-0,0283	0,004	0,002	0,00025
Dichlor-Difluor-Methan	-0,0283	0,004	0,002	0,00025
Vinyl-Chlorid	-0,021	0,008	0,004	0,001
Propan	-0,016	0,01	0,005	0,002
Methylen-Chlorid	-0,025	0,012	0,005	0,001
Methanol	-0,0327	0,013	0,004	0,0005
Ethanol	-0,0337	0,03	0,006	0,001

Substanz	Faktor <i>b</i>	spezifisches Retentionsvolumen [cm <sup>3</sup> /mg] bei verschiedenen Temperaturen		
		0 °C	40 °C	100 °C
Trichlor-Fluor-Methan	-0,0271	0,03	0,01	0,002
1,1-Dichlor-Ethen	-0,0247	0,036	0,012	0,003
1,1-Dichlor-Ethan	-0,027	0,045	0,014	0,003
Chloroform	-0,0288	0,054	0,016	0,003
1,2-Dichlor-Ethen	-0,0308	0,065	0,019	0,003
Butan	-0,0293	0,075	0,023	0,004
1,2-Dichlor-Ethan	-0,0298	0,08	0,022	0,004
1,1,1-Trichlor-Ethan	-0,0294	0,095	0,029	0,005
Tetrachlor-Methan	-0,028	0,1	0,03	0,006
1-Propanol	-0,0401	0,11	0,023	0,002
Brom-Dichlor-Methan	-0,0384	0,19	0,035	0,004
1,2-Dichlor-Propan	-0,0389	0,35	0,06	0,007
1-Butanol	-0,0378	0,4	0,08	0,009
Dibrom-Chlor-Methan	-0,0411	0,5	0,077	0,008
1,3-Dichlor-Propen	-0,0398	0,5	0,078	0,009
Benzol	0,2 m <sup>3</sup> /mg bei 20 °C			
Pentan	-0,0344	0,5	0,12	0,016
1,1,2-Trichlor-Ethan	-0,0417	0,6	0,09	0,009
Trichlor-Ethen	-0,0418	0,6	0,1	0,009
2-Chlor-Ethyl-Vinyl-Ether	-0,0437	1,2	0,183	0,015
Bromoform	-0,0445	1,4	0,195	0,016
Toluol	0,77 cm <sup>3</sup> /mg bei 20 °C			
Hexan	-0,0376	2,7	0,61	0,063
1,1,2,2-Tetrachlor-Ethan	-0,0466	3	0,4	0,028
1-Pentanol	-0,0452	5,5	0,9	0,06
Ethyl-Benzol	1,64 cm <sup>3</sup> /mg bei 20 °C			
Tetrachlor-Ethen	-0,0492	6	0,7	0,043
Chlor-Benzol	-0,0517	15	1,5	0,083
Heptan	-0,0419	15	3	0,23
Hexanol	-0,045	18	3	0,2
Octan	-0,0423	65	12	0,95
Heptanol	-0,0434	80	15	1,05

Substanz	Faktor <i>b</i>	spezifisches Retentionsvolumen [cm <sup>3</sup> /mg] bei verschiedenen Temperaturen		
		0 °C	40 °C	100 °C
1,4-Dichlor-Benzol	-0,0524	85	10	0,45
1,2-Dichlor-Benzol	-0,0529	90	10	0,45
1,3-Dichlor-Benzol	-0,0529	90	10	0,45
Octanol	-0,043	200	35	2,7
Biphenyl	113 cm <sup>3</sup> /mg bei 20 °C			
Nonan	-0,0418	230	41	3,5
Nonanol	-0,0433	500	80	6,5
Decanol	-0,0414	1.000	200	16
Decan	-0,0445	1.300	200	15
Undecanol	-0,043	3.000	550	41
Undecan	-0,0462	6.600	1.000	65
Dodecanol	-0,0426	10.000	1.700	140
Tridecanol	-0,0441	25.000	4.000	300
Dodecan	-0,0483	35.000	5.000	280
Tetradecanol	-0,0419	36.000	7.000	550
Tridecan	-0,0437	61.000	14.000	800
Pentadecanol	-0,042	79.000	16.000	1.200
Tetradecan	-0,0486	300.000	40.000	2.300
Pentadecan	-0,0489	700.000	89.000	5.200
Hexadecan	-0,0508	2.000.000	200.000	12.000
Heptadecan	-0,0468	4.000.000	500.000	36.000
Octadecan	-0,046	10.000.000	1.500.000	100.000

**Tabelle 8:** Die spezifischen Retentionsvolumina ausgewählter Substanzen auf Carbotrap-F [12, 16, 19]

Substanz	Faktor <i>b</i>	spezifisches Retentionsvolumen [cm <sup>3</sup> /mg] bei verschiedenen Temperaturen			
		0 °C	40 °C	100 °C	350 °C
Methan	-0,0347	0,001	0,00025	0,00003125	5,40e-09
Ethan	-0,0347	0,002	0,0005	0,0000625	1,08e-08
Chlor-Difluor-Methan	-0,0283	0,002	0,001	0,000125	1,01e-07
Chlor-Methan	-0,0283	0,002	0,001	0,000125	1,01e-07
Dichlor-Difluor-Methan	-0,0283	0,002	0,001	0,000125	1,01e-07
Vinyl-Chlorid	-0,021	0,004	0,002	0,0005	2,59e-06
Propan	-0,016	0,005	0,0025	0,001	1,83e-05
Methylen-Chlorid	-0,025	0,006	0,0025	0,0005	9,49e-07
Methanol	-0,0327	0,0065	0,002	0,00025	6,85e-08
Ethanol	-0,0337	0,015	0,003	0,0005	1,14e-07
Trichlor-Fluor-Methan	-0,0271	0,015	0,005	0,001	1,16e-06
1,1-Dichlor-Ethen	-0,0247	0,018	0,006	0,0015	3,16e-06
1,1-Dichlor-Ethan	-0,027	0,0225	0,007	0,0015	1,79e-06
Chloroform	-0,0288	0,027	0,008	0,0015	1,12e-06
1,2-Dichlor-Ethen	-0,0308	0,0325	0,0095	0,0015	6,86e-07
Butan	-0,0293	0,0375	0,0115	0,002	1,32e-06
1,2-Dichlor-Ethan	-0,0298	0,04	0,011	0,002	1,17e-06
1,1,1-Trichlor-Ethan	-0,0294	0,0475	0,0145	0,0025	1,60e-06
Tetrachlor-Methan	-0,028	0,05	0,015	0,003	2,74e-06
1-Propanol	-0,0401	0,055	0,0115	0,001	4,38e-08
Brom-Dichlor-Methan	-0,0384	0,095	0,0175	0,002	1,38e-07
1,2-Dichlor-Propan	-0,0389	0,175	0,03	0,0035	2,17e-07
1-Butanol	-0,0378	0,2	0,04	0,0045	3,57e-07
Dibrom-Chlor-Methan	-0,0411	0,25	0,0385	0,004	1,43e-07
1,3-Dichlor-Propen	-0,0398	0,25	0,039	0,0045	2,20e-07
Benzol		0,106 cm <sup>3</sup> /mg bei 20 °C			
Pentan	-0,0344	0,25	0,06	0,008	1,50e-06
1,1,2-Trichlor-Ethan	-0,0417	0,3	0,045	0,0045	1,37e-07
Trichlor-Ethen	-0,0418	0,3	0,05	0,0045	1,31e-07
2-Chlor-Ethyl-Vinyl-Ether	-0,0437	0,6	0,0915	0,0075	1,39e-07
Bromoform	-0,0445	0,7	0,0975	0,008	1,22e-07

Substanz	Faktor <i>b</i>	spezifisches Retentionsvolumen [cm <sup>3</sup> /mg] bei verschiedenen Temperaturen			
		0 °C	40 °C	100 °C	350 °C
Hexan	-0,0376	1,35	0,305	0,0315	2,60e-06
Toluol	0,393 cm <sup>3</sup> /mg bei 20 °C				
Ethyl-Benzol	0,687 cm <sup>3</sup> /mg bei 20 °C				
1,1,2,2-Tetrachlor-Ethan	-0,0466	1,5	0,2	0,014	1,26e-07
1-Pentanol	-0,0452	2,75	0,45	0,03	3,73e-07
Tetrachlor-Ethen	-0,0492	3	0,35	0,0215	1,01e-07
Chlor-Benzol	-0,0517	7,5	0,75	0,0415	1,05e-07
Heptan	-0,0419	7,5	1,5	0,115	3,25e-06
Hexanol	-0,045	9	1,5	0,1	1,30e-06
Octan	-0,0423	32,5	6	0,475	1,23e-05
Heptanol	-0,0434	40	7,5	0,525	1,01e-05
1,4-Dichlor-Benzol	-0,0524	42,5	5	0,225	4,68e-07
1,2-Dichlor-Benzol	-0,0529	45	5	0,225	4,12e-07
1,3-Dichlor-Benzol	-0,0529	45	5	0,225	4,12e-07
Octanol	-0,043	100	17,5	1,35	2,89e-05
Nonan	-0,0418	115	20,5	1,75	5,12e-05
Biphenyl	84,3 cm <sup>3</sup> /mg bei 20 °C				
Nonanol	-0,0433	250	40	3,25	6,54e-05
Decanol	-0,0414	500	100	8	2,54e-04
Decan	-0,0445	650	100	7,5	1,12e-04
Undecanol	-0,043	1.500	275	20,5	4,43e-04
Undecan	-0,0462	3.300	500	32,5	3,19e-04
Dodecanol	-0,0426	5.000	850	70	1,67e-03
Tridecanol	-0,0441	12.500	2.000	150	2,44e-03
Dodecan	-0,0483	17.500	2.500	140	8,07e-04
Tetradecanol	-0,0419	18.000	3.500	275	7,81e-03
Tridecan	-0,0437	30.500	7.000	400	6,98e-03
Pentadecanol	-0,042	39.500	8.000	600	1,65e-02
Tetradecan	-0,0486	150.000	20.000	1.150	6,10e-03
Pentadecan	-0,0489	350.000	44.500	2.600	1,30e-02
Hexadecan	-0,0508	1.000.000	100.000	6.000	1,88e-02

**Tabelle 9:** Die spezifischen Retentionsvolumina ausgewählter Substanzen auf Tenax-TA [12, 14]

Substanz	Faktor <i>b</i>	spezifisches Retentionsvolumen [cm <sup>3</sup> /mg] bei verschiedenen Temperaturen		
		0 °C	100 °C	200 °C
Methan	-0,0378	0,015	0,00025	0,00000781
Ethan	-0,0378	0,06	0,001	0,00003124
Wasser	-0,0313	0,13	0,006	0,00025
<i>tert.</i> -Butyl-Amin	-0,0209	0,13	0,009	0,002
Chlor-Difluor-Methan	-0,0345	0,25	0,005	0,00025
Methan-Thiol	0,29 cm <sup>3</sup> /mg bei 20 °C			
Acrolein	0,316 cm <sup>3</sup> /mg bei 45 °C			
Dichlor-Difluor-Methan	-0,0361	0,34	0,006	0,00025
Ethylen-Oxid	0,46 cm <sup>3</sup> /mg bei 20 °C			
Propan	-0,0417	0,528	0,004	0,000125
Chlor-Methan	-0,0372	0,85	0,008	0,0005
Dimethyl-Sulfid	0,97 cm <sup>3</sup> /mg bei 20 °C			
Ethan-Thiol	0,97 cm <sup>3</sup> /mg bei 20 °C			
2-Methyl-2-Propanol	-0,0345	1	0,018	0,001
Methanol	-0,0393	1,3	0,011	0,0005
Methyl-Amin	-0,0369	1,6	0,016	0,001
Propan-Thiol	1,6 cm <sup>3</sup> /mg bei 20 °C			
Vinyl-Chlorid	-0,0407	1,7	0,012	0,0005
Acet-Aldehyd	-0,0419	2,2	0,014	0,0005
1-Buten	-0,0461	2,5	0,008	0,00025
2-Methyl-2-Butanol	-0,0331	3	0,045	0,004
Butan	-0,0438	3,16	0,013	0,0005
Ethanol	-0,0449	7,9	0,021	0,001
Diethyl-Sulfid	9,9 cm <sup>3</sup> /mg bei 20 °C			
Trichlor-Fluor-Methan	-0,0465	11	0,031	0,001
Diisopropyl-Sulfid	15,1 cm <sup>3</sup> /mg bei 20 °C			
Dimethyl-Disulfid	17,9 cm <sup>3</sup> /mg bei 20 °C			
Chlor-Ethan	-0,049	18	0,04	0,001
Methylen-Chlorid	-0,0458	19	0,052	0,002
1,1-Dichlor-Ethen	-0,0461	20	0,046	0,002

Substanz	Faktor <i>b</i>	spezifisches Retentionsvolumen [cm <sup>3</sup> /mg] bei verschiedenen Temperaturen		
		0 °C	100 °C	200 °C
Ethyl-Amin	-0,0461	20	0,05	0,002
1-Penten	-0,0541	25	0,031	0,0005
Pentan	-0,0506	25	0,036	0,001
Propanal	-0,0506	25	0,043	0,001
2-Propanol	-0,0508	26	0,042	0,001
Thiophen	26 cm <sup>3</sup> /mg bei 20 °C			
2-Methyl-Thiophen	27 cm <sup>3</sup> /mg bei 20 °C			
Essigsäure	-0,0512	28	0,045	0,001
Aceton	-0,0512	28	0,047	0,001
2-Penten	-0,0553	32	0,038	0,0005
Methyl-Acetat	-0,0533	43	0,054	0,001
1,2-Dichlor-Ethen	-0,0501	45	0,074	0,002
1,1,1-Trichlor-Ethan	-0,0472	50	0,12	0,004
1,1-Dichlor-Ethan	-0,0512	56	0,095	0,002
1-Propanol	-0,0518	63	0,063	0,002
1-Amino-Propan	-0,053	81	0,105	0,002
2-Methyl-Propanal	-0,0541	100	0,086	0,002
Chloroform	-0,0521	100	0,13	0,003
Tetrachlor-Methan	-0,0515	120	0,15	0,004
2-Methyl-1-Propanol	-0,0554	130	0,106	0,002
2-Amino-Butan	-0,0561	150	0,123	0,002
1-Hexen	-0,0599	158	0,088	0,001
Isobutyl-Amin	-0,0564	158	0,14	0,002
1,2-Dichlor-Ethan	-0,0529	158	0,204	0,004
Diethyl-Disulfid	158 cm <sup>3</sup> /mg bei 20 °C			
Butanal	-0,0573	190	0,124	0,002
Hexan	-0,0575	199	0,106	0,002
3-Hexen	-0,0612	205	0,096	0,001
Propionsäure	-0,0579	213	0,149	0,002
Ethylen-Glykol	-0,0546	223	0,202	0,004
Ethyl-Acetat	-0,0583	230	0,132	0,002
2-Hexen	-0,0619	240	0,101	0,001

Substanz	Faktor <i>b</i>	spezifisches Retentionsvolumen [cm <sup>3</sup> /mg] bei verschiedenen Temperaturen		
		0 °C	100 °C	200 °C
2-Butanol	-0,0585	240	0,108	0,002
Trichlor-Ethylen	-0,0552	250	0,26	0,004
2-Butanon	-0,0587	251	0,151	0,002
3-Pentanol	-0,0568	260	0,22	0,003
1-Butanol	-0,059	400	0,194	0,003
Benzol	-0,0577	410	0,268	0,004
1-Amino-Butan	-0,0595	445	0,22	0,003
3-Methyl-Butanal	-0,0601	500	0,264	0,003
2-Methyl-1-Butanol	-0,0587	500	0,324	0,004
2-Dichlor-Propan	-0,0581	562	0,364	0,005
Brom-Dichlor-Methan	-0,0578	630	0,344	0,006
Dipropyl-Sulfid	674 cm <sup>3</sup> /mg bei 20 °C			
Heptan	-0,0619	708	0,312	0,003
Propylen-Glykol	-0,061	790	0,39	0,004
Pentanal	-0,061	795	0,396	0,004
1-Hepten	-0,0656	1.000	0,24	0,002
Isopentyl-Amin	-0,0621	1.000	0,407	0,004
Buttersäure	-0,0621	1.000	0,413	0,004
3-Dichlor-Propen	-0,0593	1.000	0,54	0,007
3-Methyl-1-Butanol	-0,0653	1.400	0,346	0,003
Dimethyl-Amino-Ethanol	-0,0638	1.400	0,412	0,004
2-Pentanol	-0,0642	1.500	0,386	0,004
2-Pentanon	-0,0642	1.500	0,417	0,004
Propyl-Acetat	-0,0659	1.580	0,369	0,003
3-Pentanon	-0,0645	1.600	0,432	0,004
Pyridin	-0,0634	1.600	0,5	0,005
2-Chlor-Ethyl-Vinyl-Ether	-0,0634	1.600	0,56	0,005
1,1,2-Trichlor-Ethan	-0,061	1.600	0,65	0,008
Tetrachlor-Ethen	-0,0604	1.600	0,72	0,009
1-Amino-Pentan	-0,0642	1.900	0,654	0,005
Dibrom-Chlor-Methan	-0,0615	2.200	0,9	0,01
Chlor-Benzol	-0,0618	2.800	1,2	0,012

Substanz	Faktor <i>b</i>	spezifisches Retentionsvolumen [cm <sup>3</sup> /mg] bei verschiedenen Temperaturen		
		0 °C	100 °C	200 °C
1-Pentanol	-0,068	4.000	0,65	0,005
Hexanal	-0,0663	4.000	1	0,007
1-Octen	-0,0722	5.625	0,6	0,003
Octan	-0,0713	6.300	0,79	0,004
3-Octen	-0,073	6.600	0,7	0,003
Pentansäure	-0,0698	7.000	1	0,006
Glutur-Aldehyd	-0,0633	7.800	2,5	0,025
Benz-Aldehyd	-0,0628	7.900	2,5	0,028
Cyclohexyl-Amin	-0,0671	8.000	1,52	0,012
1,3-Butandiol	-0,0675	8.000	1,6	0,011
Bromoform	-0,0645	8.000	2,2	0,02
Toluol	-0,0698	8.100	0,806	0,007
2-Octen	-0,0746	9.000	0,76	0,003
Butyl-Acetat	-0,0725	10.000	0,95	0,005
2-Hexanon	-0,0716	10.000	1,2	0,006
1-Amino-Hexan	-0,0696	10.000	1,6	0,009
1.1.2.2-Tetrachlor-Ethan	-0,0661	10.000	2,2	0,018
Ethyl-Benzol	-0,0697	12.500	2	0,011
Styrol	-0,0697	13.500	2,2	0,012
<i>m</i> -Xylol	-0,0701	13.500	2,3	0,011
<i>p</i> -Xylol	-0,0701	13.500	2,3	0,011
<i>o</i> -Xylol	-0,0693	14.500	2,5	0,014
Nonan	-0,0737	20.000	2,01	0,008
1-Hexanol	-0,0737	20.000	2,05	0,008
Benz-Aldehyd	-0,0681	22.000	4,5	0,027
2-Methyl-Cyclohexanal	-0,0699	25.000	3,4	0,021
1,3-Dichlor-Benzol	-0,0682	25.000	4,5	0,03
1,4-Dichlor-Benzol	-0,0686	27.000	4,8	0,03
Isopropyl-Benzol	-0,0722	28.000	3,2	0,015
3-Methyl-Cyclohexanal	-0,0706	30.000	4	0,022
1,2-Dichlor-Benzol [14]	-0,0692	31.000	5,5	0,03
1,2-Dichlor-Benzol [12]	-0,0685	31.000	5,5	0,035

Substanz	Faktor <i>b</i>	spezifisches Retentionsvolumen [cm <sup>3</sup> /mg] bei verschiedenen Temperaturen		
		0 °C	100 °C	200 °C
Hexansäure	-0,0753	35.000	2,5	0,01
Propyl-Benzol	-0,0724	35.000	4	0,018
1-Nonen	-0,0786	40.000	1,7	0,006
4-Heptanon	-0,076	40.000	2,6	0,01
Heptanal	-0,087	40.000	3	0,0011
Phenol	-0,0723	40.000	4	0,021
4-Methyl-Cyclohexanal	-0,0718	40.000	5	0,023
3-Heptanon	-0,0766	45.000	3	0,01
2-(Butyl-Oxy)-Ethanol	-0,0763	47.000	2,8	0,011
2-Heptanon	-0,0766	50.000	3,2	0,011
Decan	-0,0762	50.000	3,55	0,012
1,3,5-Trimethyl-Benzol	-0,0739	50.000	5	0,019
Benzyl-Amin	-0,0709	50.000	6,5	0,035
Pentyl-Acetat	-0,0782	56.000	2,5	0,009
1-Amino-Heptan	-0,076	56.000	4	0,014
Diethylen-Glykol	-0,0749	70.000	5	0,022
3-Octanon	-0,0772	71.000	4,1	0,014
Anilin	-0,0794	79.000	3,2	0,01
1-Decen	-0,0804	105.000	3,2	0,011
1-Heptanol	-0,0806	140.000	5,4	0,014
Limonen	-0,0777	140.000	7	0,025
Octanal	-0,0797	158.000	6,3	0,019
Undecan	-0,0799	158.000	6,3	0,018
1-Undecen	-0,0808	178.000	6,3	0,017
<i>p</i> -Cymen	-0,0788	180.000	7,2	0,026
1-Amino-Octan	-0,0799	200.000	9	0,023
2-Octanon	-0,082	250.000	7,8	0,019
Butyl-Benzol	-0,0797	250.000	11	0,03
Terpinen	-0,0811	300.000	9	0,027
1-Dodecen	-0,0824	400.000	11	0,028
<i>o</i> -Cresol	-0,0786	400.000	20	0,06
<i>p</i> -Cresol	-0,079	450.000	18	0,062

Substanz	Faktor <i>b</i>	spezifisches Retentionsvolumen [cm <sup>3</sup> /mg] bei verschiedenen Temperaturen		
		0 °C	100 °C	200 °C
1-Octanol	-0,0833	500.000	12	0,029
5-Nonanon	-0,0835	500.000	13	0,028
1-Amino-Nonan	-0,0824	580.000	18	0,04
1-Tridecen	-0,0829	630.000	18	0,04
Hexyl-Acetat	-0,0871	700.000	10	0,019
2-Nonanon	-0,0853	790.000	16	0,031
Dodecan	-0,0861	900.000	15	0,03
Nonanal	-0,0861	1.000.000	18	0,033
Nicotin	-0,0784	1.200.000	55	0,186
Naphthalin	-0,0846	1.500.000	40	0,067
1-Nonanol	-0,0869	1.760.000	28	0,05
Tridecan	-0,0881	2.200.000	35	0,049
1-Amino-Decan	-0,0875	2.500.000	37	0,063
2-(2-Butyl-Oxy-Ethyl-Oxy)-Ethanol	-0,0908	4.500.000	45	0,058
Biphenyl	-0,0886	4.500.000	110	0,091
Tetradecan	-0,1012	5.000.000	56,2	0,0081
1-Decanol	-0,0906	5.600.000	56	0,075
Phenanthren	-0,0928	6.300.000	400	0,055
Hexyl-Benzol	-0,0916	7.600.000	65	0,084
Pentadecan	-0,0914	11.000.000	105	0,127
Hexadecan	-0,0939	23.000.000	140	0,16
Heptadecan	-0,0947	40.000.000	200	0,24

**Tabelle 10:** Das Fassungsvermögen von Probenahmeröhrchen mit 6 mm Außen- und 4 mm Innendurchmesser und 115 mm äußerer und 90 mm innerer, nutzbarer Länge für verschiedene Adsorptionsmaterialien in Abhängigkeit von deren Schüttdichte

Adsorbens	Schüttdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Adsorbenskapazität [g]	Masse pro Röhrchenlänge [g/cm]
Carbotrap-F	0,80	0,90	0,10
Carbotrap-C	0,71	0,80	0,09
Carbotrap-B	0,55	0,62	0,07
Carboxen-569	0,62	0,70	0,08
Tenax-TA	0,20	0,23	0,03

**Tabelle 11:** Der Einfluß des Probenahme-Volumenstromes auf das Adsorptionsverhalten von Carbotrap-400

		Benzol	Toluol	<i>o</i> -Xylol
Zusammensetzung des Kalibriergases	[ppm]	19,94	55,91	58,8
	[mg/m <sup>3</sup> ]	64,75	214,16	259,52
Peakflächen [FE] bei konstantem Volumenstrom	0,273 cm <sup>3</sup> /sec	30.201.786	95.184.987	85.738.117
	1,666 cm <sup>3</sup> /sec	31.280.160	101.814.238	108.988.771
Peakflächen [FE] bei variablen Volumenstrom > 16...0 cm <sup>3</sup> /sec	DRÄGER Modell 31	31.990.439	105.757.619	105.795.351
	AUER Gastester II	41.869.379	118.727.912	113.539.906

**Tabelle 12:** Ein Vergleich des Adsorptionsverhalten von Carbotrap-400 und von Tenax-TA

Stoffbezeichnung	CARN	Molekulargewicht	Peakfläche Tenax-TA [FE]	Peakfläche Carbotrap-400 [FE]	Peakflächen-Quotient
Cyclopenten	142-29-0	68	115.569	152.973	0,76
5-Methyl-Cyclopenta-1,3-dien	96-38-8	80	255.796	719.439	0,36
Benzol	71-43-2	78	81.581.733	139.560.314	0,58
Thiophen	110-02-1	84	317.249	402.498	0,79
Toluol	108-88-3	92	13.276.200	30.688.688	0,43
2-Methyl-Pyridin	109-06-8	93	112.140	195.859	0,57
Furfural	98-01-1	96	333.948	545.480	0,61
Ethyl-Benzol	100-41-4	106	460.421	1.101.032	0,42
Ethynyl-Benzol	536-74-3	102	4.758.425	7.442.137	0,64
Styrol	100-42-5	104	6.812.144	14.466.024	0,47
<i>o</i> -Xylol	95-47-6	106	416.232	963.195	0,43
2,4-Dimethyl-Heptan	589-43-5	114	250.226	375.743	0,67
Benz-Aldehyd	100-52-7	106	772.832	1.488.579	0,52
Isocyano-Benzol	931-54-4	103	1.150.679	2.200.979	0,52
Benzo-Furan	271-89-6	118	1.161.566	2.616.755	0,44
1-Ethenyl-2-Methyl-Benzol	611-15-4	118	393.598	974.764	0,4
Propinyl-Benzol	673-32-5	116	4.267.962	9.249.287	0,46
Mittelwert					0,52

**Tabelle 13:** Die Retentionsvolumina ausgewählter Substanzen auf der Internal Trap des Thermodesorbers (0,098 g Carbotrap-B)

Stoff	Retentionsvolumen [cm <sup>3</sup> ] bei verschiedenen Temperaturen	
	50 °C	350 °C
Methan	0,314	0,00003
Ethan	0,596	0,00006
Chlor-Methan	0,724	0,00013
Chlor-Difluor-Methan	0,839	0,00018
Dichlor-Difluor-Methan	3,405	0,00018
Propan	3,553	0,00270
Vinyl-Chlorid	4,512	0,00213
Methylen-Chlorid	9,575	0,00100
Methanol	11,88	0,00081
Butan	19,4	0,00446
Trichlor-Fluor-Methan	22,26	0,00173
Ethanol	23,76	0,00162
1,1-Dichlor-Ethen	23,76	0,00162
1,2-Dichlor-Ethen	41,43	0,00209
1,1-Dichlor-Ethan	47,52	0,00323
Chloroform	47,52	0,00323
1,2-Dichlor-Ethan	58,97	0,00261
1,1,1-Trichlor-Ethan	108,7	0,00433
Propanol	117,2	0,00131
Tetrachlor-Methan	126,1	0,00487
Pentan	206,7	0,00376
1,2-Dichlor-Propan	241,9	0,00480
Dibrom-Chlor-Methan	282,2	0,00667
1,3-Dichlor-Propen	283,4	0,00488
Trichlor-Ethen	306,8	0,00451
1,1,2-Trichlor-Ethan	312,1	0,00692
2-Chlor-Ethyl-Vinyl-Ether	523,6	0,00662
Bromoform	747	0,00937
Butanol	901,7	0,00209
Tetrachlor-Ethen	1.403	0,01208

Stoff	Retentionsvolumen [cm <sup>3</sup> ] bei verschiedenen Temperaturen	
	50 °C	350 °C
1,1,2,2-Tetrachlor-Ethan	1.574	0,01525
Hexan	2.169	0,00398
Pentanol	2.636	0,00674
Chlor-Benzol	3.465	0,02772
Hexanol	8.217	0,03787
Heptan	11.998	0,01353
1,3-Dichlor-Benzol	17.841	0,13458
1,2-Dichlor-Benzol	17.841	0,13458
1,4-Dichlor-Benzol	17.841	0,13458
Heptanol	27.275	0,19807
Octanol	96.137	0,72826
Octan	155.805	0,02219
Nonanol	415.597	1,87182
Decanol	831.194	3,74365
Nonan	1.558.048	0,22191
Decan	17.765.687	0,86495
Undecan	60.557.154	6,34376
Dodecan	161.086.730	21,4632

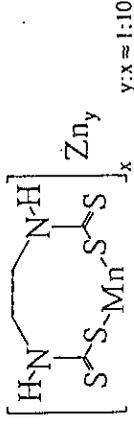
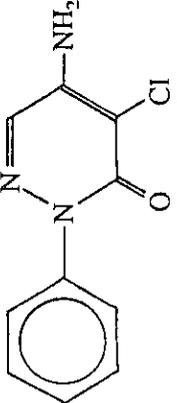
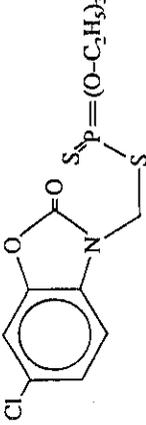
Tabelle 14: Die Charakteristika der verwendeten GC-Trennsäulen

	Säule 1	Säule 2
Herstellerbezeichnung	PERKIN-ELMER Permaphase DMS	CHROMPACK CP-Sil 5 CB
Typ	Fused-silica-Kapillarsäule	
Länge	50 m	
Innendurchmesser	0,25 mm	
stationäre Phase	100 % Poly-(Dimethyl-Siloxan)	
Filmstärke	0,3 $\mu\text{m}$	0,4 $\mu\text{m}$
Polarität	unpolar	
zulässiger Temperaturbereich laut Hersteller	0 °C ... 300 °C	bis 350 °C
vergleichbare Trennsäulen anderer Hersteller	AT-1, SE-30 [ALLTECH]; CP-Sil 5 CB-MS [CHROMPACK]; HP-1, Ultra-1, HP-101 [HEWLETT-PACKARD]; DB-1, DB-1HT, DB-2887, DB-Petro-100 [J&W]; NB-30 [NORDISON/HNU]; OV-1 [OHIO-VALLEY]; 007-1 [QUADREX]; Rtx-1, Rtx-2887 [RESTEK]; BP-1 [SGE]; SPB-1, SPB-2100 [SUPELCO]	

**Tabelle 15:** Die ersten 10 Identifizierungsvorschläge der MS-Bibliothek für eine Substanz mit  $t_R = 386$  sec sortiert nach der Übereinstimmungsgüte der Massenspektren und ergänzt um die Siedepunkte der vorgeschlagenen Stoffe

Priorität	Identifikationsvorschlag der MS-Bibliothek	Siedepunkt [°C]
1.	1,4-HEXADIENE Formula: C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> . # 439 Purity: 623 Fit: 916 Rfit: 637 Mol Wt: 82 CAS# 592-45-0	80
2.	CYCLOPENTENE, 3-METHYL- Formula: C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> . # 448 Purity: 609 Fit: 913 Rfit: 609 Mol Wt: 82 CAS# 1120-62-3	69
3.	2-PENTEN-1-OL, 4-METHYL- Formula: C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O. # 1335 Purity: 608 Fit: 825 Rfit: 670 Mol Wt: 100 CAS# 5362-55-0	150
4.	2,4-HEXADIENE Formula: C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> . # 440 Purity: 602 Fit: 918 Rfit: 615 Mol Wt: 82 CAS# 592-46-1	82
5.	CYCLOBUTANE, ETHENYL- Formula: C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> . # 451 Purity: 593 Fit: 835 Rfit: 593 Mol Wt: 82 CAS# 2597-49-1	69
6.	BICYCLO[3.1.0]HEXANE Formula: C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> . # 436 Purity: 590 Fit: 845 Rfit: 598 Mol Wt: 82 CAS# 285-58-5	80
7.	CYCLOHEXENE Formula: C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> . # 435 Purity: 589 Fit: 846 Rfit: 589 Mol Wt: 82 CAS# 110-83-8	82
8.	1,3-PENTADIENE, 3-METHYL-, (Z)- Formula: C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> . # 453 Purity: 589 Fit: 890 Rfit: 620 Mol Wt: 82 CAS# 2787-45-3	76
9.	CYCLOPENTENE, 1-METHYL- Formula: C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> . # 442 Purity: 588 Fit: 877 Rfit: 588 Mol Wt: 82 CAS# 693-89-0	74
10.	1,3-PENTADIENE, 3-METHYL-, (E)- Formula: C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> . # 452 Purity: 588 Fit: 889 Rfit: 620 Mol Wt: 82 CAS# 2787-43-1	76

Tabelle 16: Die Charakteristika der eingesetzten Pflanzenschutzmittel [38...41]

	Dithane Ultra WG	Pyramin WG	Rubitox
Hersteller	Spieß-Urania, Ochsenfurt	BASF AG, Ludwigshafen	Rhône-Poulenc GmbH, Köln
Anwendungsbereich	Fungizid für den Obst-, Wein- und Kartoffelanbau	Herbizid für den Futter- und Zuckerrübenanbau	Insektizid (Akarizid) für den Obst- und Weinanbau
Wirkstoffgruppe Gew.-% Wirkstoff [CARN] chemische Bezeichnung	Dithio-Carbamate 75 % Mancozeb [8.018-01-7] Zinksalz polymerer Ethylen-bis(Dithio-Carbamat)-Mangan-Komplexe	Pyridazine 65 % Chlorid-Azon [1.698-60-8] 5-Amino-4-Chlor-2-Phenyl-3-2H-Pyridazon	Phosphorsäure-Ester 30 % Phosalon [2.310-17-0] S-(6-Chlor-2,3-Dihydro-2-Oxo-Benz-Oxazol-3-yl-Methyl)-O,O-Diethyl-Dithio-Phosphat
Strukturformel			
Summenformel Molekulargewicht [g/mol]	$(C_4 \cdot H_6 \cdot Mn \cdot N_2 \cdot S_4)_x \cdot Zn_y$ , $x:y \approx 10:1$ $\approx 272$	$C_{10} \cdot H_8 \cdot Cl \cdot N_3 \cdot O$ 221,65	$C_{12} \cdot H_{15} \cdot Cl \cdot N \cdot O_4 \cdot P \cdot S_2$ 367,8
Formulierungshilfsstoffe	keine Angaben	anionenaktive Natriumsulfonate, Silikonöl, Carbonate	62 % mineralische Substanzen (Kieselsäure, Ton)
Konsistenz	wasserdispersierbares Granulat	wasserdispersierbares Granulat	Spritzpulver

	Dithane Ultra WG	Pyramin WG	Rubitox
Schüttdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	0,33	0,44	0,14
Schmelzpunkt [°C]	nicht destillierbar	< 10 <sup>-2</sup> bei 20 °C	47
Siedepunkt [°C]	< 1		45...47
Dampfdruck [mPa]			1000 bei 25 °C
Löslichkeit [g / 100 g LM] bei 20 °C in	praktisch nicht löslich		
— Aceton		2,8	100
— Benzol		0,07	
— Chloroform		0,21	
— Cyclohexan		< 0,01	
— Diethyl-Ether		0,07	
— Ethanol			20
— Ethyl-Acetat		0,6	20
— Methanol		3,4	100
— Toluol			0,0002
— Wasser		0,034	
Verteilungskoeffizient log P <sub>Octanol/Wasser</sub>		bei p <sub>H</sub> = 6,5 und 25 °C: 1,18	4,37
Toxizitätsdaten			
— ADI <sub>hmn</sub> [mg/kg]	0,05		0,006
— LC <sub>50</sub> , Regenbg. forelle [mg/ℓ]	> 10.000	> 2.500	0,3
— LD <sub>50</sub> , rat-dermal [mg/kg]	> 7.000	1.200	1.500
— LD <sub>50</sub> , rat-oral [mg/kg]	hochgiftig für Warmwasserfische		135
			hochgiftig für Fische

Tabelle 17: Die Rauchgasbestandteile von Weihrauchkohle

Stoffname	CAS-Nummer
Benzol	71-43-2
Toluol	108-88-3
Hexanal	66-25-1
1-Octen	111-66-0
Isononan	
C <sub>9</sub> - oder C <sub>10</sub> -Isoalkan	
Isocyanato-Benzol	103-71-9
Benzo-Furan	271-89-6

Tabelle 18: Die Rauchgasbestandteile von Brennspritus

Stoffname	CAS-Nummer
3-Methyl-Pentan	96-14-0
Benzol	71-43-2
Cyclohexan	110-82-7
Trimethyl-Pentan	540-84-1
Methyl-Cyclohexan	10887-2
Toluol	108-88-3

Tabelle 19: Qualitative und quantitative Analyse der Verschmelzungsprodukte von Pyramin WG

Stoffname	CARN	Molekulargewicht	Retentionszeit [sec]	Peakfläche [FE]	Konzentration gemessen	Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ] korrigiert	Kalibrier-substanz
<i>cis</i> -2,3-Dimethyl-Oxiran	1.758-33-4	72	257	91.152	0,25	0,59	Benzol (1)
2-Methyl-Buta-1,3-dien	78-79-5	68	272	114.879	0,3	0,71	Benzol (1)
<i>cis</i> -2-Penten	627-20-3	70	280	18.694	0,05	0,12	Benzol (1)
2,2-Dimethyl-Oxiran	558-30-5	72	294	32.829	0,09	0,21	Benzol (1)
<i>trans</i> -2,3-Dimethyl-Oxiran	21.490-63-1	72	315	190.508	0,53	1,24	Benzol (1)
Ameisensäure-Vinylester	692-45-5	72	340	26.223	0,07	0,17	Benzol (1)
nicht identifizierbarer Peak			347	20.002			
Butanal	123-72-8	72	395	677.529	1,88	4,41	Benzol (1)
2-Methyl-Butanal	96-17-3	86	410	553.227	1,83	4,3	Benzol (1)
Benzol	71-43-2	78	417	2.039.708	6,13	14,39	Benzol (1)
nicht identifizierbarer Peak			456	819.472			
5-Methyl-1-Hexen	3.524-73-0	98	485	108.201	0,41	0,96	Benzol (1)
6-Oxa-Bicyclo[3.1.0]-Hexan	285-67-6	84	494	27.272	0,09	0,21	Benzol (1)
nicht identifizierbarer Peak			505	123.407			
3-Ethyl-Pentan	617-78-7	100	507	58.856	0,23	0,53	Benzol (1)
Dimethyl-Disulfid	624-92-0	94	565	164.482	0,6	1,4	Benzol (1)
nicht identifizierbarer Peak			585	92.342			
Toluol	108-88-3	92	633	4.498.855	2,68	6,31	Toluol (1)

Stoffname	CARN	Molekulargewicht	Retentionszeit [sec]	Peakfläche [FE]	Konzentration [mg/m³]		Kalibrier-substanz
					gemessen	korrigiert	
Cyclopentanon	120-92-3	84	647	733.144	2,37	5,57	Benzol (1)
Hexanal	66-25-1	100	694	41.306	0,16	0,37	Benzol (1)
3-(1-Methyl-Ethyl)-Oxetan	10.317-17-6	100	719	61.002	0,23	0,55	Benzol (1)
2-Methyl-4-Pentalen	5.187-71-3	98	722	181.089	0,68	1,61	Benzol (1)
2-Cyclopenten-1-on	930-30-3	82	747	847.601	2,68	6,29	Benzol (1)
1-Nitro-Propan	108-03-2	89	752	490.298	1,68	3,95	Benzol (1)
nicht identifizierbarer Peak			768	30.096			
3-Methyl-Butan-Nitril	625-28-5	83	775	387.065	1,24	2,91	Benzol (1)
nicht identifizierbarer Peak			886	48.309			
<i>m/p</i> -Xylol		106	912	172.657	0,11	0,25	<i>o</i> -Xylol (1)
3-Methyl-Cyclopentanon	1.757-42-2	98	929	34.729	0,13	0,31	Benzol (1)
Styrol	100-42-5	104	962	986.264	0,69	1,62	Styrol (1)
4-Octen-3-on	14.129-48-7	126	1.003	203.971	0,99	2,33	Benzol (1)
aliphatischer Kohlenwasserstoff			1.036	177.870			
Hexenon		98	1.124	4.207.114	15,87	37,3	Benzol (1)
<i>1H</i> -Pyrazol	288-13-1	68	1.135	2.016.349	5,28	12,4	Benzol (1)
Anilin	62-53-3	93	1.176	13.031.452	46,66	109,65	Benzol (1)
6-Methyl-5-Hepten-2-on	110-93-0	126	1.218	262.373	1,27	2,99	Benzol (1)
Propenyl-Benzol	637-50-3	118	1.224	88.425	0,04	0,08	Isopropyl-B. (1)
Octanal	124-13-0	128	1.267	67.638	0,33	0,78	Benzol (1)

Stoffname	CARN	Molekulargewicht	Retentionszeit [sec]	Peakfläche [FE]	Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]		Kalibrier-substanz
					gemessen	korrigiert	
nicht identifizierbarer Peak			1.286	97.312			
1-Methyl-5-(1-Methyl-Vinyl)-Cyclohexen	13.898-73-2	136	1.370	109.693	0,57	1,35	Benzol (1)
Limonen	138-86-3	136	1.380	1.260.242	6,6	15,51	Benzol (1)
N-Methyl-Anilin	100-61-8	107	1.421	771.219	3,18	7,47	Benzol (1)
2-(Methyl-Oxy)-Phenol	90-05-1	124	1.490	1.287.017	6,14	14,44	Benzol (1)

Tabelle 20: Analyse der Verbrennungsprodukte von Pyramin WG bei der Verbrennung mit Stützfeuer

Stoffname	CARN	Molekulargewicht	Retentionszeit [sec]	Peakfläche [FE]	Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]		Kalibrier-substanz
					gemessen	korrigiert	
Isobutanal	78-84-2	72	283	258.160	0,36	1,43	Benzol (2)
trans-2,3-Dimethyl-Oxiran	21.490-63-1	72	315	192.034	0,27	1,06	Benzol (2)
Butanal	123-72-8	72	395	573.330	0,79	3,17	Benzol (2)
2-Methyl-Butanal	96-17-3	86	410	380.852	0,63	2,52	Benzol (2)
Benzol	71-43-2	78	419	1.504.999	2,25	9,02	Benzol (2)
3-Methyl-Butanal	590-86-3	86	464	258.673	0,43	1,71	Benzol (2)
Heptan	142-82-5	100	516	220.532	0,42	1,69	Benzol (2)
Toluol	108-88-3	92	648	391.558	0,65	2,61	Toluol (2)

Stoffname	CARN	Molekulargewicht	Retentionszeit [sec]	Peakfläche [FE]	Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]		Kalibrier-substanz
					gemessen	korrigiert	
Hexanal	66-25-1	100	709	494.928	0,95	3,8	Benzol (2)
3-Methyl-1-Hepten	4.810-09-7	112	739	835.580	1,8	7,19	Benzol (2)
Isononan		128	771	282.334	0,69	2,78	Benzol (2)
3-Methyl-Butan-Nitril	625-28-5	83	791	234.787	0,37	1,5	Benzol (2)
Alkyl-Keton			960	202.359			
Styrol	100-42-5	104	982	476.075	0,6	2,4	Styrol (2)
5-Methyl-Hexanal	1.860-39-5	114	997	692.660	1,52	6,07	Benzol (2)
1-Nonen	124-11-8	126	1.024	688.601	1,67	6,67	Benzol (2)
Nonan	111-84-2	128	1.058	394.610	0,97	3,88	Benzol (2)
Benz-Aldehyd	100-52-7	106	1.141	560.172	1,14	4,56	Benzol (2)
2-Ethyl-Hexanal	123-05-7	128	1.161	273.355	0,67	2,69	Benzol (2)
Isocyano-Benzol	931-54-4	103	1.190	1.322.484	2,62	10,46	Benzol (2)
Anilin	62-53-3	93	1.191	210.123	0,38	1,5	Benzol (2)
Phenol	108-95-2	94	1.217	478.510	0,86	3,46	Benzol (2)

Tabelle 21: Qualitative und quantitative Analyse der Verschmelzungsprodukte von Rubitox

Stoffname	CARN	Molekulargewicht	Retentionszeit [sec]	Peakfläche [FE]	Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]		Kalibrier-substanz
					gemessen	korrigiert	
Ethan-Thiol	75-08-1	62	265	1.179.967	14,08	33,09	Benzol (1)
2-Methyl-Buta-1,3-dien	78-79-5	68	272	84.257	1,1	2,59	Benzol (1)
trans-2,3-Dimethyl-Oxiran	21.490-63-1	72	315	234.494	3,25	7,64	Benzol (1)
2-Methyl-Azetidin	19.812-49-8	71	333	35.293	0,48	1,13	Benzol (1)
2-Methyl-Furan	534-22-5	82	340	39.984	0,63	1,48	Benzol (1)
nicht identifizierbarer Peak			345	88.607			
Trimethyl-Oxiran	5.076-19-7	86	393	1.140.281	18,88	44,36	Benzol (1)
2-Methyl-Butanal	96-17-3	86	410	728.226	12,06	28,33	Benzol (1)
Benzol	71-43-2	78	417	1.089.918	16,36	38,46	Benzol (1)
2-Butanon	78-93-3	72	455	536.171	7,43	17,46	Benzol (1)
nicht identifizierbarer Peak			465	29.316			
1,1-Thio-bis-Ethan	352-93-2	90	481	2.251.778	39,01	91,68	Benzol (1)
3-Ethyl-Cyclopenten	694-35-9	96	514	142.562	2,63	6,19	Benzol (1)
nicht identifizierbarer Peak			607	29.129			
Toluol	108-88-3	92	633	484.802	1,45	3,4	Toluol (1)
Cyclopentanon	120-92-3	84	647	419.593	6,78	15,94	Benzol (1)
nicht identifizierbarer Peak			689	61.929			
nicht identifizierbarer Peak			692	283.698			

Stoffname	CARN	Molekulargewicht	Retentionszeit [sec]	Peakfläche [FE]	Konzentration [mg/m³]		Kalibrier-substanz
					gemessen	korrigiert	
nicht identifizierbarer Peak			693	92.880			
3-(1-Methyl-Ethyl)-Oxetan	10.317-17-6	100	719	23.794	0,46	1,08	Benzol (1)
2-Cyclopenten-1-on	930-30-3	82	747	879.127	13,88	32,61	Benzol (1)
1-Nitro-Propan	108-03-2	89	752	52.871	0,91	2,13	Benzol (1)
nicht identifizierbarer Peak			755	56.993			
3-Methyl-Butan-Nitril	625-28-5	83	775	214.093	3,42	8,04	Benzol (1)
nicht identifizierbarer Peak			795	391.244			
nicht identifizierbarer Peak			796	78.374			
<i>m/p</i> -Xylol		106	912	190.308	0,59	1,38	<i>o</i> -Xylol (1)
nicht identifizierbarer Peak			916	65.793			
nicht identifizierbarer Peak			959	290.743			
Styrol	100-42-5	104	962	501.713	1,75	4,11	Styrol (1)
nicht identifizierbarer Peak			976	241.048			
nicht identifizierbarer Peak			1.000	29.646			
1-Nitro-Butan	627-05-4	103	1.032	129.670	2,57	6,04	Benzol (1)
Diethyl-Disulfid	110-81-6	122	1.042	5.504.793	129,28	303,8	Benzol (1)
Hexanon		98	1.124	5.305.877	100,09	235,22	Benzol (1)
Limonen	138-86-3	136	1.380				
nicht identifizierbarer Peak			1.747	154.489			

Tabelle 22: Analyse der Verbrennungsprodukte von Rubitox bei der Verbrennung mit Stützfeuer

Stoffname	CARN	Molekulargewicht	Retentionszeit [sec]	Peakfläche [FE]	Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]		Kalibrier-substanz
					gemessen	korrigiert	
Isobutanal	78-84-2	72	283	147.883	0,2	0,82	Benzol (2)
2,5-Dihydro-Furan	1.708-29-8	70	292	198.865	0,27	1,07	Benzol (2)
2,2-Dimethyl-Oxiran	558-30-5	72	304	289.437	0,4	1,6	Benzol (2)
<i>trans</i> -2,3-Dimethyl-Oxiran	21.490-63-1	72	315	173.875	0,24	0,96	Benzol (2)
aliphatischer Kohlenwasserstoff			343	249.981			
Trimethyl-Oxiran	5.076-19-7	86	393	346.981	0,57	2,29	Benzol (2)
Alkyl-Keton			403	231.390			
2-Methyl-Butanal	96-17-3	86	410	194.126	0,32	1,28	Benzol (2)
Benzol	71-43-2	78	419	679.600	1,02	4,07	Benzol (2)
Cyclohexan	110-82-7	84	436	223.091	0,36	1,44	Benzol (2)
3-Methyl-Butanal	590-86-3	86	465	296.571	0,49	1,96	Benzol (2)
Heptan	142-82-5	100	516	130.091	0,25	1	Benzol (2)
Toluol	108-88-3	92	648	394.093	0,66	2,62	Toluol (2)
Hexanal	66-25-1	100	709	455.858	0,88	3,5	Benzol (2)
aliphatischer Kohlenwasserstoff			771	210.668			
Ethyl-Benzol	100-41-4	106	908	94.031	0,13	0,5	Ethyl-B. (2)
<i>m/p</i> -Xylol		106	934	92.286	0,14	0,55	<i>o</i> -Xylol (2)
Alkyl-Keton			960	227.777			

Stoffname	CARN	Molekulargewicht	Retentionszeit [sec]	Peakfläche [FE]	Konzentration gemessen	Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ] korrigiert	Kalibrier-substanz
Styrol	100-42-5	104	982	121.218	0,15	0,61	Styrol (2)
5-Methyl-Hexanal	1.860-39-5	114	997	426.897	0,93	3,74	Benzol (2)
Nonan	111-84-2	128	1.057	313.890	0,77	3,09	Benzol (2)
Benz-Aldehyd	100-52-7	106	1.141	256.697	0,52	2,09	Benzol (2)
Anilin	62-53-3	93	1.191	104.903	0,19	0,75	Benzol (2)
Octanal	124-13-0	128	1.288	362.185	0,89	3,56	Benzol (2)

Tabelle 23: Qualitative und quantitative Analyse der Verschmelzungsprodukte von Dithane Ultra WG

Stoffname	CARN	Molekulargewicht	Retentionszeit [sec]	Peakfläche [FE]	Konzentration gemessen	Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ] korrigiert	Kalibrier-substanz
2-Methyl-Buta-1,3-dien	78-79-5	68	272	103.989	0,94	2,21	Benzol (1)
cis-2-Penten	627-20-3	70	280	17.308	0,16	0,38	Benzol (1)
Schwefel-Kohlenstoff	75-15-0	76	287	330.061	3,34	7,86	Benzol (1)
2,2-Dimethyl-Oxiran	558-30-5	72	294	27.052	0,26	0,61	Benzol (1)
trans-2,3-Dimethyl-Oxiran	21.490-63-1	72	315	210.133	2,02	4,74	Benzol (1)
2-Methyl-Azetidin	19.812-49-8	71	333	52.060	0,49	1,16	Benzol (1)
2-Methyl-Furan	534-22-5	82	340	24.276	0,27	0,62	Benzol (1)

Stoffname	CARN	Molekulargewicht	Retentionszeit [sec]	Peakfläche [FE]	Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]		Kalibrier-substanz
					gemessen	korrigiert	
nicht identifizierbarer Peak			347	84.097			
nicht identifizierbarer Peak			393	157.494			
Butanal	123-72-8	72	395	774.543	7,43	17,46	Benzol (1)
2-Methyl-Butanal	96-17-3	86	410	595.862	6,83	16,05	Benzol (1)
Benzol	71-43-2	78	417	914.837	9,51	22,35	Benzol (1)
2-Butanon	78-93-3	72	455	148.929	1,43	3,36	Benzol (1)
nicht identifizierbarer Peak			456	190.046			
nicht identifizierbarer Peak			484	123.076			
5-Methyl-1-Hexen	3.524-73-0	98	485	73.028	0,95	2,24	Benzol (1)
6-Oxa-Bicyclo[3.1.0]-Hexan	285-67-6	84	494	55.085	0,62	1,45	Benzol (1)
nicht identifizierbarer Peak			504	290.363			
nicht identifizierbarer Peak			516	41.587			
nicht identifizierbarer Peak			530	29.770			
nicht identifizierbarer Peak			548	22.174			
Dimethyl-Disulfid	624-92-0	94	565	999.632	12,52	29,43	Benzol (1)
nicht identifizierbarer Peak			585	139.183			
1,1-Dimethyl-2-(1-Methyl-Propyl)-Hydrazin	54.007-24-8	116	608	61.287	0,95	2,23	Benzol (1)
Toluol	108-88-3	92	633	734.820	1,52	3,57	Toluol (1)
Cyclopentanon	120-92-3	84	647	478.591	5,36	12,59	Benzol (1)
Hexanal	66-25-1	100	694	344.014	4,58	10,77	Benzol (1)

Stoffname	CARN	Molekulargewicht	Retentionszeit [sec]	Peakfläche [FE]	Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]		Kalibrier-substanz
					gemessen	korrigiert	
3-(1-Methyl-Ethyl)-Oxetan	10.317-17-6	100	719	274.086	3,65	8,58	Benzol (1)
2-Methyl-4-Pentalol	5.187-71-3	98	722	167.573	2,19	5,14	Benzol (1)
2-Cyclopenten-1-on	930-30-3	82	747	559.276	6,11	14,36	Benzol (1)
1-Nitro-Propan	108-03-2	89	752	666.711	7,91	18,58	Benzol (1)
nicht identifizierbarer Peak			768	79.270			
nicht identifizierbarer Peak			771	59.378			
3-Methyl-Butan-Nitril	625-28-5	83	775	561.151	6,21	14,59	Benzol (1)
nicht identifizierbarer Peak			886	30.851			
nicht identifizierbarer Peak			911	53.540			
<i>m/p</i> -Xylol		106	912	224.727	0,48	1,13	<i>o</i> -Xylol (1)
Styrol	100-42-5	104	962	975.856	2,35	5,53	Styrol (1)
4-Octen-3-on	14.129-48-7	126	1.003	115.453	1,94	4,56	Benzol (1)
nicht identifizierbarer Peak			1.034	244.152			
Diethyl-Disulfid	110-81-6	122	1.042	66.876	1,09	2,56	Benzol (1)
bis(2-Methyl-Oxy)-Diethyl-Ether	111-96-6	134	1.110	167.043	2,98	7,01	Benzol (1)
Hexenon		98	1.124	6.029.316	78,74	185,04	Benzol (1)
<i>1H</i> -Pyrazol	288-13-1	68	1.135	1.171.113	10,61	24,94	Benzol (1)
nicht identifizierbarer Peak			1.142	85.947			
6-Methyl-5-Hepten-2-on	110-93-0	126	1.218	63.924	1,07	2,52	Benzol (1)
Propenyl-Benzol	637-50-3	118	1.224	107.677	0,15	0,35	Isopropyl-B. (1)

Stoffname	CARN	Molekulargewicht	Retentionszeit [sec]	Peakfläche [FE]	Konzentration [mg/m³]		Kalibrier-substanz
					gemessen	korrigiert	
nicht identifizierbarer Peak			1.284	78.597			
nicht identifizierbarer Peak			1.285	44.753			
1-Methyl-5-(1-Methyl-Vinyl)-Cyclohexen	13.898-73-2	136	1.370	107.433	1,95	4,58	Benzol (1)
Limonen	138-86-3	136	1.380	453.174	8,21	19,3	Benzol (1)

Tabelle 24: Analyse der Verbrennungsprodukte von Dithane Ultra WG bei der Verbrennung mit Stützfeuer

Stoffname	CARN	Molekulargewicht	Retentionszeit [sec]	Peakfläche [FE]	Konzentration [mg/m³]		Kalibrier-substanz
					gemessen	korrigiert	
Schwefel-Kohlenstoff	75-15-0	76	274	61.493	0,09	0,36	Benzol (2)
Isobutanal	78-84-2	72	282	185.881	0,26	1,03	Benzol (2)
trans-2,3-Dimethyl-Oxiran	21.490-63-1	72	315	142.518	0,2	0,79	Benzol (2)
Trimethyl-Oxiran	5.076-19-7	86	393	342.512	0,57	2,26	Benzol (2)
2-Methyl-Butanal	96-17-3	86	410	346.679	0,57	2,29	Benzol (2)
Benzol	71-43-2	78	419	557.759	0,84	3,34	Benzol (2)
Cyclohexan	110-82-7	84	436	1.105.658	1,78	7,14	Benzol (2)
aliphatischer Kohlenwasserstoff			493	1.769.651			
Toluol	108-88-3	92	648	573.965	0,96	3,82	Toluol (2)

Stoffname	CARN	Molekulargewicht	Retentionszeit [sec]	Peakfläche [FE]	Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]		Kalibrier-substanz
					gemessen	korrigiert	
Hexanal	66-25-1	100	709	108.560	0,21	0,83	Benzol (2)
<i>m/p</i> -Xylol		106	934	1.175.512	1,74	6,95	<i>o</i> -Xylol (2)
Styrol	100-42-5	104	982	93.658	0,12	0,47	Styrol (2)
5-Methyl-Hexanal	1.860-39-5	114	998	93.257	0,2	0,82	Benzol (2)
aliphatischer Kohlenwasserstoff			1.057	89.690			
Alkenal			2.072	513.268			

**Tabelle 25:** Die Daten der bei der GC/MS-Analyse von Pflanzenschutzmittel-Rauchgasen detektierten Stoffe, geordnet nach ihrem Siedepunkt [22, 23, 29]

Stoffname	CARN	Summenformel	Siedepunkt [°C]	Grenzwerte
2-Methyl-Buta-1,3-dien	78-79-5	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	34	LC <sub>50, ihl-rat</sub> (4h) = 180 g/m <sup>3</sup>
Ethan-Thiol	75-08-1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	35	MAK = 1,3 mg/m <sup>3</sup>
Pentan	109-66-0	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	36	MAK = 3.000 mg/m <sup>3</sup>
<i>cis</i> -2-Penten	627-20-3	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	36	
1,2-Pentadien	591-95-7	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	45	
Ameisensäure-Vinylester	692-45-5	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	46	LD <sub>50, orl-rat</sub> = 2.820 mg/kg
Schwefel-Kohlenstoff	75-15-0	C·S <sub>2</sub>	46	MAK = 16 mg/m <sup>3</sup>
2,2-Dimethyl-Oxiran	558-30-5	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	50	
<i>trans</i> -2,3-Dimethyl-Oxiran	21.490-63-1	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	53	
Aceton	67-64-1	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	56	MAK = 1.200 mg/m <sup>3</sup>
<i>cis</i> -2,3-Dimethyl-Oxiran	1.758-33-4	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	60	
Isobutanal	78-84-2	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	62	LC <sub>low, ihl-rat</sub> (4h) = 8.000 ppm
3-Methyl-Pentan	96-14-0	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	63	
2-Methyl-Furan	534-22-5	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	64	LC <sub>low, ihl-rat</sub> (4h) = 377 ppm
2,5-Dihydro-Furan	1.708-29-8	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	67	
Trimethyl-Oxiran	5.076-19-7	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	73	
Butanal	123-72-8	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	75	LC <sub>low, ihl-hmn</sub> = 580 mg/m <sup>3</sup>
2-Methyl-Azetidin	19.812-49-8	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N	75	
Benzol	71-43-2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	TRK = 3,2 mg/m <sup>3</sup>
2-Butanon	78-93-3	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	78	MAK = 600 mg/m <sup>3</sup>
Cyclohexan	110-82-7	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	80	MAK = 700 mg/m <sup>3</sup>
5-Methyl-1-Hexen	3.524-73-0	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	85	
2-Methyl-Butanal	96-17-3	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	90	LC <sub>50, ihl-rat</sub> (4h) = 14.000 ppm
1,1-Thio-bis-Ethan	352-93-2	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S	91	LD <sub>50, orl-rat</sub> = 5.930 mg/kg
3-Ethyl-Pentan	617-78-7	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	92	
3-Methyl-Butanal	590-86-3	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	92	LC <sub>low, ihl-rat</sub> (4h) = 16.000 ppm
3-Ethyl-Cyclopenten	694-35-9	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	98	
Trimethyl-Pentan	540-84-1	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	99	
Heptan	142-82-5	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100	MAK = 2.100 mg/m <sup>3</sup>
Methyl-Cyclohexan	108-87-2	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	100	TLV/TWA = 400 ppm

Stoffname	CARN	Summenformel	Siedepunkt [°C]	Grenzwerte
6-Oxa-Bicyclo[3.1.0]-Hexan	285-67-6	C <sub>5</sub> ·H <sub>8</sub> ·O	100	
Dimethyl-Disulfid	624-92-0	C <sub>2</sub> ·H <sub>6</sub> ·S <sub>2</sub>	109	LC <sub>50, ihl-rat</sub> (2h) = 15,8 mg/m <sup>3</sup>
Toluol	108-88-3	C <sub>7</sub> ·H <sub>8</sub>	110	MAK = 190 mg/m <sup>3</sup>
3-Methyl-Hepten-1	4.810-09-7	C <sub>8</sub> ·H <sub>16</sub>	111	
1,1-Dimethyl-2-(1-Methyl-Propyl)-Hydrazin	54.007-24-8	C <sub>6</sub> ·H <sub>16</sub> ·N <sub>2</sub>	112	
2-Methyl-4-Pentenal	5.187-71-3	C <sub>6</sub> ·H <sub>10</sub> ·O	116	
1-Octen	111-66-0	C <sub>8</sub> ·H <sub>16</sub>	121	
3-(1-Methyl-Ethyl)-Oxetan	10.317-17-6	C <sub>6</sub> ·H <sub>12</sub> ·O	122	
Hexanal	66-25-1	C <sub>6</sub> ·H <sub>12</sub> ·O	128	LC <sub>low, ihl-rat</sub> (4h) = 2.000 ppm
Cyclopentanon	120-92-3	C <sub>5</sub> ·H <sub>8</sub> ·O	129	
3-Methyl-Butan-Nitril	625-28-5	C <sub>5</sub> ·H <sub>9</sub> ·N	129	LD <sub>50, orl-mus</sub> = 233 mg/kg
Isononan		C <sub>9</sub> ·H <sub>20</sub>	130	
1-Nitro-Propan	108-03-2	C <sub>3</sub> ·H <sub>7</sub> ·O <sub>2</sub> ·N	131	MAK = 92 mg/m <sup>3</sup>
2-Cyclopenten-1-on	930-30-3	C <sub>5</sub> ·H <sub>6</sub> ·O	135	
Ethyl-Benzol	100-41-4	C <sub>8</sub> ·H <sub>10</sub>	136	MAK = 440 mg/m <sup>3</sup>
4-Methyl-Pentan-Nitril	542-54-1	C <sub>6</sub> ·H <sub>11</sub> ·N	137	
<i>m/p</i> -Xylol		C <sub>8</sub> ·H <sub>10</sub>	138	MAK = 440 mg/m <sup>3</sup>
5-Methyl-Hexanal	1.860-39-5	C <sub>7</sub> ·H <sub>14</sub> ·O	140	
3-Methyl-Cyclopentanon	1.757-42-2	C <sub>6</sub> ·H <sub>10</sub> ·O	141	
Styrol	100-42-5	C <sub>8</sub> ·H <sub>8</sub>	142	MAK = 86 mg/m <sup>3</sup>
Ethynyl-Benzol	536-74-3	C <sub>8</sub> ·H <sub>6</sub>	143	LD <sub>low, orl-rat</sub> = 5.000 mg/kg
1-Nonen	124-11-8	C <sub>9</sub> ·H <sub>18</sub>	146	
Nonan	111-84-2	C <sub>9</sub> ·H <sub>20</sub>	150	TLV/TWA = 200 ppm
1-Methyl-1 <i>H</i> -Tetrazol	16.681-77-9	C <sub>2</sub> ·H <sub>4</sub> ·N <sub>4</sub>	151	
Diethyl-Disulfid	110-81-6	C <sub>4</sub> ·H <sub>10</sub> ·S <sub>2</sub>	152	LD <sub>50, orl-rat</sub> = 2.030 mg/m <sup>3</sup>
1-Nitro-Butan	627-05-4	C <sub>4</sub> ·H <sub>9</sub> ·O <sub>2</sub> ·N	153	
C <sub>9</sub> - oder C <sub>10</sub> -Isoalkan			155	
Hexenon			160	
2-Ethyl-Hexanal	123-05-7	C <sub>8</sub> ·H <sub>16</sub> ·O	160	LC <sub>low, ihl-rat</sub> (4h) = 4.000 ppm
bis(2-Methyl-Oxy)-Diethyl-Ether	111-96-6	C <sub>6</sub> ·H <sub>14</sub> ·O <sub>3</sub>	161	
Isocyano-Benzol	931-54-4	C <sub>7</sub> ·H <sub>5</sub> ·N	165	
Isopropenyl-Benzol	98-83-9	C <sub>9</sub> ·H <sub>10</sub>	165	MAK = 490 mg/m <sup>3</sup>
Isocyanato-Benzol	103-71-9	C <sub>7</sub> ·H <sub>5</sub> ·N·O	166	LD <sub>50, orl-rat</sub> = 940 mg/kg

Stoffname	CARN	Summenformel	Siedepunkt [°C]	Grenzwerte
Octanal	124-13-0	C <sub>8</sub> ·H <sub>16</sub> ·O	168	LD <sub>50, orl-rat</sub> = 5.630 mg/kg
1-Vinyl-3-Methyl-Benzol	100-80-1	C <sub>9</sub> ·H <sub>10</sub>	168	
4-Octen-3-on	14.129-48-7	C <sub>8</sub> ·H <sub>14</sub> ·O	172	
6-Methyl-5-Hepten-2-on	110-93-0	C <sub>8</sub> ·H <sub>14</sub> ·O	173	
Benzo-Furan	271-89-6	C <sub>8</sub> ·H <sub>6</sub> ·O	174	
1-Methyl-5-(1-Methyl-Vinyl)-Cyclohexen	13.898-73-2	C <sub>10</sub> ·H <sub>16</sub>	175	
Propenyl-Benzol	637-50-3	C <sub>9</sub> ·H <sub>10</sub>	175	
Limonen	138-86-3	C <sub>10</sub> ·H <sub>16</sub>	176	
Benz-Aldehyd	100-52-7	C <sub>7</sub> ·H <sub>6</sub> ·O	179	LD <sub>50, orl-rat</sub> = 1.300 mg/kg
Phenol	108-95-2	C <sub>6</sub> ·H <sub>6</sub> ·O	181	MAK = 20 mg/m <sup>3</sup>
Anilin	62-53-3	C <sub>6</sub> ·H <sub>7</sub> ·N	183	MAK = 7,7 mg/m <sup>3</sup>
1H-Pyrazol	288-13-1	C <sub>3</sub> ·H <sub>4</sub> ·N <sub>2</sub>	186	LD <sub>50, orl-rat</sub> = 1.010 mg/kg
N-Methyl-Anilin	100-61-8	C <sub>7</sub> ·H <sub>9</sub> ·N	193	MAK = 2,2 mg/m <sup>3</sup>
2-(Methyl-Oxy)-Phenol	90-05-1	C <sub>7</sub> ·H <sub>8</sub> ·O <sub>2</sub>	200	LD <sub>50, orl-rat</sub> = 725 mg/kg

Tabelle 26: Drei beispielhafte Informationsquellen für die Stoffdaten in Tabelle 25 [29, 45, 46]

Stoffname	CARN	UN [46]	Sax/Lewis [29]	Hommel [45]
<i>m/p</i> -Xylol		1307	XHA 000	208
Anilin	62-53-3	1547	AOQ 000	31
Hexanal	66-25-1	1207	HEM 000	557
Aceton	67-64-1	1090	ABC 750	2
Benzol	71-43-2	1114	BBL 250	39
Ethan-Thiol	75-08-1	2363	EEC 500	381
Schwefel-Kohlenstoff	75-15-0	1131	CBV 500	181
2-Methyl-Buta-1,3-dien	78-79-5	1218	IMS 000	359
Isobutanal	78-84-2	2045	IJS 000	56
2-Butanon	78-93-3	1193	BOV 250	47
2-(Methyl-Oxy)-Phenol	90-05-1		GKI 000	

Stoffname	CARN	UN [46]	Sax/Lewis [29]	Hommel [45]
3-Methyl-Pentan	96-14-0	1208	MNI 500	753
2-Methyl-Butanal	96-17-3	1989	MJX 500	561
Isopropenyl-Benzol	98-83-9	2303	MPK 250	615
Ethyl-Benzol	100-41-4	1175	EPG 500	11
Styrol	100-42-5	2055	SMQ 000	189
Benz-Aldehyd	100-52-7	302	BAY 500	1996
N-Methyl-Anilin	100-61-8	2294	MGN 750	1067
1-Vinyl-3-Methyl-Benzol	100-80-1	2618		778
Isocyanato-Benzol	103-71-9	2487	PFK 250	586
1-Nitro-Propan	108-03-2	2608	NIX 500	298
Methyl-Cyclohexan	108-87-2	2296	CPO 000	523
Toluol	108-88-3	1294	TGK 750	193
Phenol	108-95-2	2312	PDO 000	1042
Pentan	109-66-0	1265	PBK 250	343
Diethyl-Disulfid	110-81-6		DJC 600	
Cyclohexan	110-82-7	1145	CPB 000	67
6-Methyl-5-Hepten-2-on	110-93-0			
1-Octen	111-66-0	1993		529
Nonan	111-84-2	1920	NMX 000	448
bis(2-Methyl-Oxy)-Diethyl-Ether	111-96-6	3271	BKN 750	1237
Cyclopentanon	120-92-3	2245	CPW 500	508
2-Ethyl-Hexanal	123-05-7	1191	BRI 000	21
Butanal	123-72-8	1129	BSU 250	57
1-Nonen	124-11-8			
Octanal	124-13-0		OCO 000	
Limonen	138-86-3	2052	MCC 250	760
Heptan	142-82-5	1206	HBC 500	105
Benzo-Furan	271-89-6		BCK 250	
6-Oxa-Bicyclo[3.1.0]-Hexan	285-67-6			
1 <i>H</i> -Pyrazol	288-13-1		POM 500	
1,1-Thio-bis-Ethan	352-93-2	2375	EPH 000	735
2-Methyl-Furan	534-22-5	2301	MKH 000	526
Ethinyl-Benzol	536-74-3		PEB 750	
Trimethyl-Pentan	540-84-1	1262	TLY 500	446

Stoffname	CARN	UN [46]	Sax/Lewis [29]	Hommel [45]
4-Methyl-Pentan-Nitril	542-54-1		MNJ 000	
2,2-Dimethyl-Oxiran	558-30-5			
3-Methyl-Butanal	590-86-3	2058	MHX 500	562
1,2-Pentadien	591-95-7			
3-Ethyl-Pentan	617-78-7			
Dimethyl-Disulfid	624-92-0	2381	DRQ 400	662
3-Methyl-Butan-Nitril	625-28-5		ITD 000	
1-Nitro-Butan	627-05-4			
<i>cis</i> -2-Penten	627-20-3			
Propenyl-Benzol	637-50-3	1993		457
Ameisensäure-Vinylester	692-45-5	1993	VPF 000	591
3-Ethyl-Cyclopenten	694-35-9			
2-Cyclopenten-1-on	930-30-3			
Isocyano-Benzol	931-54-4			
2,5-Dihydro-Furan	1.708-29-8			
3-Methyl-Cyclopentanon	1.757-42-2			
<i>cis</i> -2,3-Dimethyl-Oxiran	1.758-33-4			
5-Methyl-Hexanal	1.860-39-5			
2,3-Dimethyl-Oxiran	3.266-23-7		EBJ 100	
5-Methyl-1-Hexen	3.524-73-0			
3-Methyl-1-Hepten	4.810-09-7			
Trimethyl-Oxiran	5.076-19-7		TLY 175	
2-Methyl-4-Pentenal	5.187-71-3			
3-(1-Methyl-Ethyl)-Oxetan	10.317-17-6			
1-Methyl-5-(1-Methyl-Vinyl)-Cyclohexen	13.898-73-2			
4-Octen-3-on	14.129-48-7			
1-Methyl-1 <i>H</i> -Tetrazol	16.681-77-9			
2-Methyl-Azetidin	19.812-49-8			
<i>trans</i> -2,3-Dimethyl-Oxiran	21.490-63-1			
1,1-Dimethyl-2-(1-Methyl-Propyl)-Hydrazin	54.007-24-8			