

BRANDSCHUTZ - FORSCHUNG

DER BUNDESLÄNDER

BERICHTE

**Untersuchung der Löschverfahren und
Löschmittel zur Bekämpfung von
Bränden gefährlicher Güter
- GC/MS - Rauchgasanalyse -**

81

**ARBEITSGEMEINSCHAFT DER INNENMINISTERIEN DER BUNDESLÄNDER
ARBEITSKREIS V - UNTERAUSSCHUSS "FEUERWEHRANGELEGENHEITEN"**

Arbeitsgemeinschaft der Innenministerien der Bundesländer
Arbeitskreis V - Unterausschuß "Feuerwehrangelegenheiten"

Forschungsbericht Nr. 81

**Untersuchung der Löschverfahren
und Löschmittel zur Bekämpfung
von Bränden gefährlicher Güter
- GC/MS-Rauchgasanalyse -**

von
Dipl.-Ing. C. Axel Föhl
und
Peter Basmer

Forschungsstelle für Brandschutztechnik
an der Universität Karlsruhe (TH)

Karlsruhe
Dezember 1992

FA-Nr. 139 (5/91)

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG	1
2.	GASANALYSE MIT HILFE EINER GERÄTEKOMBINATION AUS GASCHROMATOGRAPH UND MASSENSPEKTROMETER	4
3.	BESCHREIBUNG DES MESSGERÄTES	9
4.	ANALYSENERGEBNISSE	17
4.1	Brandgasanalyse von brennender, mit Mattenöl behandelter Baumwolle	17
4.2	Brandgasanalyse von geschäumtem Polystyrol	19
4.3	Brandgasanalyse von expandiertem Polystyrol-Hartschaum	21
4.4	Brandgasanalyse von Polyurethan-Weichschaum	22
4.5	Großbrandversuch und Brandgasanalyse an einem Brandraum in Fertigteilbauweise	24
4.6	Brandgasanalyse an Bedachungen bei Beflammung der Dachoberseite entsprechend dem in Frankreich verwendeten Prüfverfahren	25
5.	DISKUSSION DER EINSATZMÖGLICHKEIT DER GC/MS-ANALYSE .	26
5.1	Vergleich der Analyseergebnisse	26
5.2	Unterschiede zwischen den Meßergebnissen der FfB und jenen der TUHH .	32
5.3	Bewertung des GC/MS-Analyseverfahrens für die Feuerwehr	35
6.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	41
7.	LITERATURVERZEICHNIS	45
8.	TABELLEN UND BILDER	49

FORMELZEICHEN

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
δ	Stärke der stationären Phase in der Trennsäule des Gaschromatographen	μm
\mathcal{E}	elektrische Feldstärke	N/C
e_0	Elementarladung	C
L	Länge des elektrischen Feldes	m
l	Länge der Trennsäule des Gaschromatographen	m
m_0	Teilchenmasse	kg
m_I	Ionenmasse	kg
ω	Frequenz	Hz
r_0	Radius des Quadrupolfeldes	m
s	Abweichung von der geradlinigen Bahn nach dem Passieren eines elektrischen Feldes	m
t	Zeit	sec
$t_{\text{R Benzol}}$	Retentionszeit von Benzol in der Trennsäule des Gaschromatographen	sec
U	Gleichspannung	V
V	Wechselspannung	V
v	Geschwindigkeit	m/sec
\varnothing_i	Innendurchmesser der Trennsäule	mm

1. EINLEITUNG

Im Jahre 1988 wurde die Forschungsstelle für Brandschutztechnik (FfB) beauftragt, Löschverfahren und Löschmittel zur Bekämpfung von Bränden gefährlicher Güter zu untersuchen, da für verschiedene chemische Stoffe in festem, flüssigem oder gasförmigem Aggregatzustand die Kenntnisse über die Wirkung der üblichen Löschmittel nicht ausreichen. Diesen mangelhaften Kenntnisstand dokumentieren beispielsweise die einschlägigen Handbücher und Vorschriften [1...26] dadurch, daß sie für den Brandfall Ratschläge anbieten, die häufig voneinander abweichen. Offenbar ermöglicht der gegenwärtige Wissensstand bei vielen chemischen Stoffen noch keine optimale Löschmittelpfehlung. Dies ist sicherlich auch darin begründet, daß Löschangaben in zuverlässigen chemischen Handbüchern bisher weitgehend fehlen. Der Forschungsauftrag "Untersuchung der Löschverfahren und Löschmittel zur Bekämpfung von Bränden gefährlicher Güter" hat zum Ziel, den Wissensstand so weit zu verbessern, daß Aussagen darüber möglich werden, welches Löschmittel im Brandfall für einen bestimmten Stoff eindeutig gut, welches weniger gut, welches nicht geeignet oder welches gar gefährlich ist. Eine klare, eindeutige Angabe kann von ausschlaggebender Bedeutung für die Effizienz der Brandbekämpfung sein.

Für die meisten Materialien in unserer Umgebung ist das Wasser wegen seiner guten Löschwirkung, seiner hohen Verfügbarkeit und seiner relativ einfachen Handhabung das weitaus am häufigsten verwendete, das wichtigste Löschmittel. Für die Stoffe, für die es weniger geeignet bis gefährlich ist, ist also zu untersuchen, welche anderen Mittel zum Löschen in Frage kommen. Kriterium für die Anwendbarkeit eines Alternativ-Löschmittels muß seine Wirksamkeit beim Eindämmen des Brandes und die Umweltverträglichkeit möglicher Reaktionsprodukte von Brandgut und Löschmittel sein.

In einem ersten Schritt sollten die Stoffe aufgelistet werden, die nicht mit Wasser gelöscht werden dürfen. Dieser Zusammenstellung [27] wurde die Stoffliste aus dem Anhang II der Störfallverordnung [28] zugrunde gelegt. An Hand der in der Forschungs-

stelle für Brandschutztechnik, am Engler-Bunte-Institut und am Fachbereich Chemie der Universität Karlsruhe vorhandenen Fachliteratur wurde vermerkt, welche Löschmittel für die einzelnen Gefahrstoffe empfohlen werden. In einer synoptischen Darstellung werden die sechs wichtigsten Kennzeichnungssysteme auf die aufgelisteten Stoffe angewandt. Es werden jeweils die UN-Gefahrenklasse [23], der Code der National Fire Protection Association [24], der Hazchem-Code der Londoner Feuerwehr [25], die Arbeitsplatzkennzeichnung nach den berufsgenossenschaftlichen Unfallverhütungsvorschriften [22], die Kemler-Zahl [11...14] (in Deutschland offiziell: Nummer zur Kennzeichnung der Gefahr) und die Risiko- und Sicherheitssätze der Gefahrstoffverordnung [21] nebeneinandergestellt. Mit Ausnahme der drei Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium stimmen diese Kennzeichnungen in Bezug auf die empfohlenen Löschmittel bei keinem Stoff überein. Daß die Notfallmaßnahmen, die die verschiedenen Gefahrgut-Handbücher bzw. die internationalen oder berufsständigen Unfallverhütungs- und Vorsorgevorschriften empfehlen, so gravierend voneinander abweichen, unterstreicht die Notwendigkeit dieses Forschungsauftrages und die besondere Bedeutung, die den vorgesehenen experimentellen Untersuchungen zur Aufhellung dieser Differenzen zukommt. Nach der Auswertung der Fachliteratur ist deshalb vorgesehen, die chemische Reaktion in Gefahrgutbränden beim Löschen mit Wasser und mit einem Alternativlöschmittel zu untersuchen, zuerst im Labor- später im Realmaßstab in der Brandversuchshalle. Darüberhinaus muß die Literaturstudie vervollständigt und erweitert werden - unter anderem durch Chemikalien aus anderen Stoffsammlungen, soweit sie in der Störfallverordnung bislang noch nicht aufgeführt sind.

Während der Erstellung und Bearbeitung der Liste der Gefahrstoffe und ihrer Löschmittel wurde in der Deutschen Feuerwehrzeitung ein Massenspektrometer mit vorgeschaltetem Gaschromatographen zur Untersuchung der bei Bränden gefährlicher Güter und bei Leckagen entstehenden Zersetzungs- und Verbrennungsprodukte besprochen und als ideales Analysegerät für die Feuerwehr dargestellt [29]. Im Rahmen des Anschlußforschungsauftrages wurde 1989 ein solches Gerät in der Forschungsstelle für Brand-

schutztechnik aufgestellt um - neben der Fortführung der Literaturstudie - zu prüfen, ob es der zitierten Beschreibung entspricht, ob es die dort geweckten Erwartungen erfüllt.

Es wird ermittelt, welche Zeit erforderlich ist, um eine zuverlässige Analyse eines vorhandenen Rauchgasgemisches erstellen zu können. Der zu beurteilende Zeitrahmen bezieht sich nicht nur auf die routiniert durchgeführte Analyse, sondern auch auf den unerläßlichen Umfang an zuvor gemachten Erfahrungen. Einige exemplarische Stoffe aus der Störfallverordnung bzw. aus der 1000-Jahrestonnen-Liste des Verbandes der chemischen Industrie [30] sollen dazu im Labormaßstab mit unterschiedlichen Luftzahlen (Schwelbrand, stöchiometrische Verbrennung, Verbrennung mit Luftüberschuß) verbrannt und ihre Reaktionsprodukte analysiert werden. Die Identifizierung der einzelnen Substanzen im Rauchgas erfolgt mit Hilfe ihrer Retentionszeiten im Gaschromatographen und durch den Vergleich ihrer Massenspektren mit bekannten Werten in einer elektronischen Bibliothek, die - möglicherweise durch diese Messungen - zu erweitern und auf gefährliche Verbrennungsprodukte zu spezialisieren ist. Nach der Aufstellung und Einrichtung des Gerätes und nach der notwendigen Einarbeitung in das Meßverfahren konnten im Forschungsbericht Nr. 73 die Ergebnisse erster Probemessungen dargelegt werden [27].

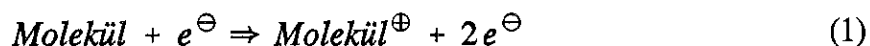
Während des Neubaus der Brandversuchshalle konzentrierte sich die Fortsetzung des Forschungsauftrages auf eine Literaturstudie über die Entstehung von Dioxinen und Furanen im Brandfall [31]. Nach Fertigstellung der neuen Brandversuchshalle und nach der Erteilung der für die Aufnahme des Versuchsbetriebes erforderlichen behördlichen Genehmigungen konnten die Messungen zur Untersuchung der Rauchgase, die beim Verbrennen verschiedener Stoffe entstehen, wieder aufgenommen werden.

2. GASANALYSE MIT HILFE EINER GERÄTEKOMBINATION AUS GASCHROMATOGRAPH UND MASSENSPEKTROMETER

Die Feuerwehr greift in zunehmendem Maße auf analytische Methoden zur Bestimmung der bei ihren Einsätzen auftretenden gefährlichen Stoffe und Stoffgemische zurück. Da sie erwartet, daß der Einsatz einer modernen Gerätekombination aus Gaschromatograph (GC) und Massenspektrometer (MS) hierbei besondere Bedeutung gewinnen könnte, untersucht die Forschungsstelle für Brandschutztechnik die Methodik und die Einsatzreife dieses Analyseverfahrens.

Neben dem Einsatz zur Isotopentrennung und zur Erforschung der Struktur chemischer Verbindungen hat die Massenspektrometrie seit vielen Jahren ihren festen Platz als Routinemethode in der chemischen Analytik gefunden. Sie fußt auf der Massenabhängigkeit der Flugbahn eines elektrisch geladenen Teilchens in einem elektrischen oder magnetischen Feld. Grundsätzlich besteht deshalb ein Massenspektrometer aus folgenden drei Teilen: einer Einrichtung zur Erzeugung der Ladungsträger (Ionenquelle), einer Einrichtung zum Trennen der Ladungsträger (Analysator) und einer Einrichtung zum Auffangen der Ladungsträger (Registrator). Leistungsfähige MS-Analysegeräte basieren auf der Koppelung mit anderen Meßverfahren. An erster Stelle ist hier die Verbindung mit der Gaschromatographie zu nennen [32].

Die Moleküle der zu analysierenden Gasproben werden im Hochvakuum durch Beschuß mit Elektronen, die von einem Heizdraht emittiert werden, ionisiert:



Das Energieniveau dieser Elektronen (etwa 70 eV) liegt deutlich über der Ionisationsenergie der meisten organischen Verbindungen, weshalb sich an die Bildung des Molekülions ein Zerfallsprozeß anschließt, der ein für jede chemische Verbindung charakteristisches Spektrum verschieden schwerer Bruchstücke produziert, das gerne als "Fingerabdruck" dieser Substanz apostrophiert wird. Die Mechanismen dieser Frag-

mentbildung in der Ionenquelle des Massenspektrometers wurden an Molekülen von vielen organischen Verbindungen untersucht. Es konnten Regeln entwickelt werden, die es erlauben, auch Massenspektren komplexer Verbindungen zu interpretieren. Wegen der hohen Meßgenauigkeit (im ppm-Bereich) können mit diesem Verfahren und mit Hilfe von Tabellen, in denen die Massendefekte der am Molekül- und am Fragmention beteiligten Atome und ihre Stöchiometrie verzeichnet sind, die Bruttoformeln chemischer Verbindungen ermittelt werden [32].

Das klassische Massenspektrometer nutzt die Querschleunigung, die ein elektrisch geladenes Teilchen erfährt, das ohne diese Beeinflussung in gleichförmiger Bewegung verharren würde, wenn es auf seiner Flugbahn ein magnetisches oder elektrisches Feld durchläuft (siehe Bild 1 [33]). Die Ablenkung von der eigentlich geradlinigen Bahn verhält sich proportional zur Ladung des Teilchens und umgekehrt proportional zu seiner Masse:

$$s \sim \frac{L}{v^2} \cdot \frac{e_0}{m_0} \cdot \mathcal{E} \quad (2)$$

Nach dem Durchlaufen des ablenkenden Feldes müssen alle Teilchen mit gleicher spezifischer Ladung (Verhältnis von Teilchen-Ladung zu -Masse) im Auffänger in einem Punkt gebündelt werden, weil erst dadurch die für die hohe Meßgenauigkeit erforderliche Intensität gewonnen wird. Durch die Kombination und durch einen entsprechenden Verlauf von elektrischen und magnetischen Feldern lassen sich sowohl diejenigen Teilchen fokussieren, deren Geschwindigkeit sich am Feldeingang dem Betrage nach, als auch jene, bei denen sie sich der Richtung nach unterscheidet.

In anderen massenspezifischen Detektoren wird die Möglichkeit genutzt, Ionen in Potentialmulden von elektrischen Feldern geeigneter Form hin- und herschwingen zu lassen und sie entweder in diesem Feld gefangen zu halten oder gezielt auszulenken. Das erstere kennzeichnet die Massenselektion nach dem Stabilitäts-, das zweite die nach dem Instabilitätsmodus [34].

Auf dem Stabilitätsmodus beruht beispielsweise die Funktion des Quadrupol-Massenspektrometers: Zwischen vier kreisförmig angeordneten Stabelektroden (siehe Bild 2 [35, 36]) wird ein Quadrupolfeld erzeugt, in welchem einem statischen elektrischen Feld ein hochfrequentes Wechselfeld überlagert wird. Die zu trennenden Teilchen werden als feiner Ionenstrahl in die Längsachse dieses Feldes eingeschossen. Angeregt durch das hochfrequente Wechselfeld vollführen die Ionen auf ihrem Weg durch das System Schwingungen senkrecht zur Längsachse. Die Form dieser Schwingungen hängt von der Ionenmasse ab. Bei vorgegebenen Feldgrößen (Gleichspannung, Wechselspannung, Frequenz, Abmessung) können nur Ionen der Masse

$$m_I = 2,83 \cdot \frac{e_0}{(\omega r_0)^2} \cdot (U + V \cdot \cos \omega t) \quad (3)$$

das Feld passieren und den Auffänger erreichen, weil ihre Amplitude kleiner bleibt als der Feldradius, während die Amplituden der anderen Ionen so rasch anwachsen, daß sie das Feld verlassen und beim Auftreffen auf die geerdete Umgebung neutralisiert werden [36]. Der zwischen den Feldspannungen und der Ionenmasse bestehende lineare Zusammenhang kann zur Bestimmung des Massenspektrums genutzt werden. Werden die Gleich- und die Wechselspannung in kurzfristiger Wiederholung rampenförmig verändert (Scanphase), so ist es möglich, das Massenspektrum mehrfach zu durchfahren und es als kontinuierliches Bild auf dem Monitor eines Datenverarbeitungssystem wiederzugeben.

Die Bewegung der Ionen im Quadrupolfeld setzt sich aus einer Komponente in Richtung der Längsachse des Elektrodenbündels (z-Achse) und aus zwei hierzu senkrechten Komponenten (x-y-Ebene) zusammen. Die x- und y-Komponenten genügen der Mathieuschen Differentialgleichung, deren Koeffizienten sich aus den das Feld bestimmenden Größen errechnen [35, 36]. Sie enthalten im Nenner die das Feld erregenden Spannungen und im Zähler die Ionenmasse. Werden diese Koeffizienten in zwei Faktoren zerlegt, deren einer die Wechselspannung und der andere die Gleichspannung und die Ionenmasse enthält, so läßt sich mit diesen Faktoren ein Diagramm (Bild 3 [36]) entwerfen, mit dessen Hilfe die Funktion des Quadrupol-Massendetektors veranschaulicht werden kann: Der durch die Schraffur hervorgehobene stabile Bereich umfaßt Masse/Spannungen-

Kombinationen, die die Ionen während ihrer Schwingungen im Feld halten, wogegen der restliche Bereich Koeffizienten enthält, die die Ionen aus dem Feld treiben.

Die Gleich- und die Wechselspannung werden im stabförmigen Quadrupol-Massendetektor während der Scanphase in einem festen Verhältnis zueinander gehalten, so daß sich das Feld der möglichen Masse/Spannungen-Kombinationen auf eine Ursprungsgerade, die Betriebsgerade, reduziert. Dieses feste Verhältnis von Gleich- zu Wechselspannung wird nun so eingestellt, daß diese Gerade eben die Spitze des schraffierten Bereiches schneidet. Dann stellt diejenige Masse/Spannungen-Kombination, die auf diesem Geradenabschnitt liegt, die einzige stabile Lösung dar. Das heißt, bei diesen Spannungen können, auf Grund ihrer Anfangsbeschleunigung, nur Teilchen mit jener Masse das Feld passieren, die Gleichung (3) erfüllt, alle anderen liegen im instabilen Bereich und werden aus dem Feld eliminiert, bevor sie den Auffänger erreichen. Durch Variation der Spannungsamplituden läßt sich mit der Spitze des stabilen Bereiches die Betriebsgerade abtasten ("scannen"). Das hat zur Folge, daß nacheinander alle Ionenmassen einmal im stabilen Bereich liegen und den Auffänger erreichen können.

Stellt man sich einen solchen Quadrupol-Massendetektor kreisförmig gebogen vor und verringert in Gedanken dann den Radius vom Mittelpunkt dieses Kreises bis zur Längsachse zwischen den vier Stab-(nun Ring-)elektroden auf Null, so erhält man ein elektrisches Feld mit rotationssymmetrischer Geometrie, eine Paul-Falle (siehe Bild 4 [32, 36...38]), die es erlaubt, elektrisch geladene Teilchen einzuschließen, ohne daß sie durch Wandkontakt neutralisiert werden und verloren gehen. Die Gleichspannung zwischen den auf gleichem Potential liegenden Polkappen und der Ringelektrode stabilisiert die Teilchen in vertikaler Richtung. Die zusätzliche hochfrequente Wechselspannung verhindert, daß sie die Falle in horizontaler Richtung verlassen. Die Speicher- und die Selektionsfunktion einer solchen Ionenfalle beruhen wie beim linearen Quadrupol auf dem Zusammenhang zwischen der massenabhängigen Schwingungsform der eingeschlossenen Ionen und der Amplitude der gekoppelten Spannungen.

Im Unterschied zur Paul-Falle, in der entsprechend dem Stabilitätsprinzip bei einer bestimmten Spannungsamplitude nur Teilchen mit einer bestimmten spezifischen Ladung verbleiben, während alle anderen eliminiert werden, arbeitet der geometrisch gleich gestaltete Quistor oder Ion Trap Detector™ nach dem Instabilitätsprinzip [34, 39]. Sein Quadrupolfeld enthält keinen Gleichspannungsanteil. Die Betriebsgerade in Bild 3 fällt also mit der Abszisse zusammen und deshalb ergeben sich bei geringer Spannung vor Beginn der Scanphase für alle Ionenmassen Bewegungsgleichungskoeffizienten, die im stabilen Bereich liegen: Alle Ionen werden im Inneren der Ion Trap™ gespeichert ("getrappt"). Wird die Spannungsamplitude gesteigert, so treten die Ionen nach und nach in den instabilen Bereich über, zuerst die mit geringen, dann die mit höheren Masse/Ladungs-Verhältnissen, das heißt, sie werden gezielt aus der Ion Trap™ ausgelenkt.

Beim Durchfahren des Massenspektrums werden im Analysator die Teilchen oder Teilchenfragmente, die dasselbe Masse/Ladungs-Verhältnis haben, zum Registrieren in den Auffänger gelenkt, wo sie einen ihrer Anzahl direkt proportionalen elektrischen Strom verursachen. Um das Signal zu verstärken, ist dem Auffänger beispielsweise ein Sekundärelektronenvervielfacher (multiplier) vorgeschaltet (Bild 5 [35]). In diesem schlägt der durch eine hohe Spannungsdifferenz noch einmal beschleunigte Strahl positiver Ionen beim Auftreffen auf die Konversionsdynode Elektronen aus deren Oberfläche. Diese Elektronen werden weiterbeschleunigt und setzen ihrerseits beim Wandkontakt mit der nächsten Dynode Elektronen frei. Die Innenwände der Dynoden sind so geformt, daß der freigesetzte Elektronenschwarm bis zum nächsten Wandkontakt wieder gebündelt wird. Auch bei hoher Arbeitsgeschwindigkeit des Massendetektors lassen sich mit einer solchen Anordnung Verstärkungsfaktoren von mehr als 10^7 zwischen Analysator und Auffänger erreichen.

Die zu ermittelnden Massenspektren sollen dazu dienen, eine Substanz an Hand ihres charakteristischen Spektrums von Molekül- und Molekülfragment-Ionenmassen ("Fingerabdruck") zu erkennen. Da das Spektrum der Teilmassen nur für Einzelstoffe, nicht aber für Stoffgemische charakteristisch ist, müssen Stoffgemische, bevor ihre Komponenten

im Massenspektrometer identifiziert werden können, aufgetrennt werden. Hierzu dient der dem Massenspektrometer vorgeschaltete Gaschromatograph.

Seine Funktion beruht darauf, daß die einzelnen Komponenten eines von einem Trägergas (mobile Phase) transportierten Gasmisches, das eine mit einer stationären Phase ausgekleidete Kapillare durchströmt, in dieser eine unterschiedlich lange Retention erfahren. Die Dauer dieser Retention ist von der Geometrie der Kapillare und von den Nernstschen Verteilungskoeffizienten abhängig, welche die individuelle Löslichkeit der einzelnen Komponenten in der mobilen und in der stationären Phase zueinander ins Verhältnis setzen. Wegen des Einflusses der Temperatur auf die Größe dieser Koeffizienten ist auch die Retentionszeit temperaturabhängig. Wenn die Kapillar-Trennsäule lang genug ist und wenn die Differenz zwischen den Verteilungskoeffizienten groß genug ist, erreichen die Komponenten das Säulenende nacheinander, wo sie von einem Detektor als Peak angezeigt werden. Unter der Voraussetzung konstanter thermodynamischer Analysebedingungen können die ermittelten Retentionszeiten zur Stoffidentifikation herangezogen werden.

3. BESCHREIBUNG DES MESSGERÄTES

Das GC/MS-Analysegerät, dessen Tauglichkeit für mögliche Einsätze bei der Feuerwehr untersucht werden soll, besteht aus dem Gaschromatographen Modell GC 8500 der Firma Perkin-Elmer, Überlingen/Bodensee [40] und einem von demselben Hersteller vertriebenen Massenspektrometer, baugleich mit dem Modell ITD 800 der Firma Finnigan MAT, Bremen [41, 42]. Bild 6 zeigt den Aufbau des GC/MS-Arbeitsplatzes [40, 41].

Der GC 8500 ist ein mikroprozessorgesteuerter Gaschromatograph für den Betrieb mit gepackten oder mit Kapillar-Säulen. Als Zweikanalgerät eröffnet er grundsätzlich die Möglichkeit, das Auslaufen der stationären Phase am Säulenende (Säulenbluten) automa-

tisch zu kompensieren. Die elektronische Steuerung bietet ein umfangreiches Programm zur Regelung (-80 °C bis 500 °C in 1°-Stufen) und zur Veränderung (0,1 °C/min bis 30 °C/min) der Ofentemperatur. Die Leistungsfähigkeit des GC selbst wird - abgesehen von der Notwendigkeit, einen der Aufgabenstellung entsprechenden Detektor einzusetzen - im wesentlichen von der Wahl der Trennsäule bestimmt. Ihre Abmessungen, wie Innendurchmesser und Länge, und die Polarität und Filmdicke der stationären Phase, mit der die Säule ausgekleidet ist, richten sich nach den Eigenschaften der zu analysierenden Probe [43...48]:

- In welcher Konzentration fällt die Probe an?
- Aus wieviel Komponenten besteht sie vermutlich?
- Welchen Siedebereich umfassen diese Komponenten?
- Welche Polarität weisen die Komponenten auf?

So kommen beispielsweise

- für niedrigsiedende Verbindungen mit vermutlich zwischen 15 und 50 Komponenten in der Probe Trennsäulen
 - von mittlerer Länge ($l \approx 25$ m),
 - mit großem Innendurchmesser ($\varnothing_i \approx 0,5$ mm) und
 - mit hoher Filmdicke ($1 \mu\text{m} \leq \delta \leq 5 \mu\text{m}$) einer stationären Phase auf Siliconbasis,
- für hochsiedende polare Kohlenwasserstoffe (C_8 bis C_{40}) mit vermutlich weniger als 15 Komponenten in der Probe Trennsäulen
 - von geringer Länge ($l \approx 5$ m),
 - mit geringem Innendurchmesser ($\varnothing_i \approx 0,25$ mm) und
 - mit geringer Filmdicke ($0,1 \mu\text{m} \leq \delta \leq 0,25 \mu\text{m}$) einer polaren stationären Phase wie Polyethylenglykol und
- für einen breiten Siedebereich mit vermutlich mehr als 50 oder mit sehr ähnlichen Komponenten in der Probe Trennsäulen
 - von großer Länge ($l \approx 50$ m),
 - mit geringem Innendurchmesser ($\varnothing_i \approx 0,25$ mm) und

- mit mittlerer Filmdicke ($\delta \approx 0,4 \mu\text{m}$) einer stationären Phase auf Siliconbasis

in Betracht. Eine Zusammenstellung von Substanzen, die als stationäre Phase häufig Verwendung finden, enthält Tabelle 1 [43...48]. Die Stoffe sind nach ihrer Einsatztemperatur geordnet.

Zur Trennung der zu untersuchenden gasförmigen Verbrennungsprodukte, die aus verschiedenen Bränden stammen und deshalb von unterschiedlichster Zusammensetzung und Konzentration, Polarität und Flüchtigkeit sein können, wurde als Trennsäule eine universal einsetzbare fused-silica-Kapillare ($\ell = 50 \text{ m}$, $\varnothing_1 = 0,25 \text{ mm}$) mit Dimethylpolysiloxan (OV-1, $\delta = 0,4 \mu\text{m}$) als stationärer Phase gewählt. Diese Trennsäule erreicht auch bei schwierigen Trennproblemen und relativ kurzer Analysezeit noch eine ausgezeichnete Trennleistung.

Nach der Eingabe und Trennung des Probengemisches im GC strömt das Eluat durch die Einlaßleitung in den Massendetektor. Dieser besteht hier aus einer nach dem Instabilitätsprinzip arbeitenden Ionenfalle (Ion Trap[™]) einschließlich einer Ionenquelle und einem Sekundärelektronenvervielfacher.

Die Einlaßleitung (siehe Bild 7 [41]) enthält den unter Atmosphärendruck stehenden offenen Anschluß (open-split-interface) der GC-Kapillare an das Massenspektrometer und einen Durchflußbegrenzer (restrictor). Das Interface verbindet die unter Überdruck stehende GC-Kapillare mit der evakuierten Ionenfalle. Der offene Übergang wird durch eine Heliumspülung vor dem Zutritt von Außenluft geschützt. In Verbindung mit dem Restrictor regelt er den Eintrittsstrom in die Ionenfalle ($\approx 1 \text{ cm}^3/\text{min}$) dadurch, daß überschüssiges GC-Eluat mit dem Spülgas abgeblasen, ein Mangel jedoch durch das Spülgas ausgeglichen wird. Der Atmosphärendruck im offenen Interface hat zur Folge, daß die Retentionszeiten nicht wie bei einem geschlossenen Interface vom Unterdruck am Kapillarenende beeinflusst werden, sondern vergleichbar bleiben mit jenen, die in herkömmlicher GC-Technik ermittelt wurden. Der Restrictor besteht aus einer thermo-

statisierten fused-silica-Kapillare ($l = 1200 \text{ mm}$, $\varnothing_i = 0,15 \text{ mm}$), deren Innenfläche mit einer stationären Phase (DB-5) ausgekleidet ist, die die Adsorption des Eluates verhindert. Die Kenngrößen des Strömungsfeldes (Länge, Durchmesser, Druckdifferenz, Temperatur) in dieser Kapillare bestimmen den Eintrittsstrom in die Ionenfalle.

Im Massendetektor (Ion Trap Detector™, ITD™, siehe Bild 8 [41]) können die Probenmoleküle von Elektronen ionisiert werden, die von einer beheizten Kathode in der oberen Polkappe emittiert werden. Mit einer Linse werden sie gebündelt und von einer rohrförmigen Gatterelektrode mit elektrisch positivem Potential in den Innenraum der Ion Trap™ beschleunigt. Wenn keine Ionisierung erforderlich ist, liegt an dieser Elektrode ein negatives Potential, um das Passieren der Elektronen zu verhindern. Durch dynamische Optimierung der Ionisierungszeit (automatic gain control) wurde die Empfindlichkeit der Ion Trap™ wesentlich gesteigert, weil sich die Ionisierungsdauer der sich ändernden Probenkonzentration anpaßt, damit jeweils das Optimum des Speichervermögens der Ion Trap™ genutzt wird. Auch bei geringsten Substanzmengen kann die Ionisierung so weit verlängert werden, bis genügend Ionen zur Detektion des Massenspektrums vorhanden sind. Auf diese Weise wird die Aufnahme vollständiger Massenspektren bis in den unteren pg-Bereich möglich [42, 49].

Im Raum zwischen den drei rotationssymmetrischen Hyperboloid-Elektroden findet nach der Ionisierung auch die Massanalyse statt, denn die Ion Trap™ unterscheidet sich vom stabförmigen Quadrupol nicht nur durch den Betriebsmodus (Stabilitäts-, Instabilitätsprinzip), sondern auch dadurch, daß im Stabquadrupol die Ionisierung und die Massanalyse zwar örtlich getrennt aber fortlaufend und praktisch gleichzeitig stattfinden, wogegen sie in der Ion Trap™ im selben Raum und deshalb abwechselnd erfolgen [50].

Zwischen den beiden Polkappen und der Ringelektrode besteht ein dynamisches elektrisches Feld, bei dem nicht nur die Polarität der Spannung oszilliert (1,1 MHz), sondern bei dem auch die Amplitude variiert werden kann (0 V bis 7500 V). Zum Zeitpunkt der Ionisation weist dieses Feld eine geringe Spannung auf, die alle Ionen mit einem Masse/

Ladungs-Verhältnis von 10 oder größer in der Ion Trap™ gefangen hält [41]. Während der Analyse wird die Spannung rampenförmig gesteigert (Scanphase), die axiale Schwingungsamplitude der Ionen vergrößert sich extrem schnell, und jene Ionen deren Masse/Ladungs-Verhältnis mit dieser Amplitude korreliert, verlassen die Potentialmulde im Inneren der Ion Trap™ - die eine Hälfte in Richtung der oberen Polkappe, wo sie wegen deren Erdung neutralisiert wird, die andere Hälfte durch die Aussparungen in der unteren Polkappe in den Elektronenvervielfacher des Registrators. Wann die Ionen von der zunehmenden Spannungsamplitude zum Verlassen der Ion Trap™ angeregt werden, hängt von ihrer spezifischen Ladung ab. Die notwendige Spannung steht zu dieser in umgekehrt proportionalem Verhältnis.

Das Spektrum der Teilchenmassen, das dieser Ion Trap Detector™ messen kann, reicht von 10 bis 650 atomaren Masseneinheiten. In der Scanphase wird der gesamte, diesem Massenspektrum entsprechende Spannungsbereich nicht auf einmal durchfahren, sondern in bis zu sechzehn Segmenten, die direkt angewählt werden können. Durch kurzfristige Wiederholung dieser Spannungsrampe wird es möglich, das Massenspektrum als kontinuierliches Bild auf dem Monitor wiederzugeben. Die Spanne von 10 atomaren Masseneinheiten (beispielsweise von ^{48}Ti bis ^{58}Ni) wird dabei in 2 msec durchfahren.

Der verwendete Elektronenvervielfacher, eine durchgehenden Dynode in Form einer sich verjüngenden Röhre, besteht hier aus einem Bleioxid-Glas-Widerstand dessen oberes Ende ein starkes negatives Potential (-800 V bis -2900 V) zur Beschleunigung der aus der Ion Trap™ austretenden Ionen besitzt. Das untere Ende liegt auf Erdpotential und mündet in eine Anode, die die freigesetzten Sekundärelektronen zählt. Der Verstärkungsfaktor dieser Anordnung beträgt 10^5 . Die Korrelation des elektronenvervielfachten Signalstromes mit der momentan anliegenden HF-Spannung in der Ion Trap™ ergibt das Massenspektrum der untersuchten Verbindung. Das Ergebnis wird dann dem Datensystem zugeführt und abgespeichert.

Eine Turbomolekularpumpe (≈ 50 l/sec) und eine Drehschiebervorvakuum Pumpe (≈ 1 l/sec) erzeugen im Massendetektor das für den Prozeß der Ionisierung, der Selektion und der Registrierung erforderliche Hochvakuum (Proben-Partialdruck $\approx 5 \cdot 10^{-6}$ Torr, Helium-Partialdruck $\approx 10^{-3}$ Torr). Ein Ventilator (≈ 125 l/sec) dient zur Kühlung der Turbomolekularpumpe und der elektronischen Komponenten des ITD™ [41, 42].

Das elektronische Datenverarbeitungssystem steuert und überwacht das Vakuumsystem, die verschiedenen Betriebstemperaturen in der Ion Trap™ und in der Einlaßleitung, den Verlauf der Hochfrequenzwechselspannung während der Scanphase und die Eingangsspannung am Elektronenvervielfacher, dessen Signale es empfängt und speichert. Es besteht aus einem Personalcomputer der Serie AT mit dem Betriebssystem MS-DOS 3.3, einem 40-MB-Festplattenlaufwerk, einer Tastatur, einem Farbmonitor und einem Matrixdrucker. Während die Analyse eines zu untersuchenden Gasgemisches fortschreitet, können auf einem zweiten Rechner Teilergebnisse ausgewertet und mit vorhandenen Spektrenbibliotheken verglichen werden, beispielsweise mit der Kartei des National Institute for Standards and Technology (NIST). Sollte die zu identifizierende Komponente in der aktuellen Spektrenbibliothek nicht vorhanden sein, so kann das ermittelte Spektrum mit seinen charakteristischen Massen (maximal 50) entweder in diese Bibliothek eingefügt oder in einer selbst erstellten Bibliothek abgelegt werden, damit es für spätere Vergleiche herangezogen werden kann.

Die Identifikation eines Stoffes wird in diesem Gerät dadurch verbessert, daß sie sich nicht nur auf das ermittelte Massenspektrum, sondern auch auf die Retentionszeit im Gaschromatographen stützen kann. Ihre Ermittlung und Darstellung erfolgt während der MS-Analyse an Hand der Gesamtintensität aller Ionen des Massenspektrums (Totalionenstrom) und wird in Echtzeit auf dem Bildschirm dargestellt.

Nach dem Einschalten des Gerätes wird auf dem Bildschirm das Hauptmenü angezeigt (Bild 9), von welchem der Zugang zu den Anwendungsprogrammen erfolgt. Neben

Datum und Uhrzeit wird der auf der Festplatte zur Verfügung stehende Speicherplatz genannt, so wie der Name der gegenwärtig bearbeiteten Analysewerte, die aktuelle Spektrenbibliothek und der Name, unter dem alle zum Ausdruck vorgesehenen Darstellungen abgelegt werden sollen. Wird das Anwendungsprogramm "Datenaufnahme" aufgerufen, so besteht die Möglichkeit, einen bis zu 70 Zeichen langen Namen einzugeben und den Massenbereich zu definieren, der untersucht werden soll (Bild 10). Zur Auswertung der gespeicherten Analysedaten stehen dann mehrere Programme bereit.

Das Chromatogramm-Programm bildet das aufgenommene Totalionen-Chromatogramm in voller Länge oder in beliebigen Ausschnitten ab. Bild 11 zeigt das entsprechende Display auf dem Monitor. Die Abszisse wird sowohl mit der Scanzahl (Nummer des Massenspektrums) als auch mit der Retentionszeit [min:sec] beziffert. Der Ordinatenmaßstab ist dadurch normiert, daß die Intensität der Peaks in Prozent des Höchstwertes gemessen wird, wodurch der Maximalwert für alle abzubildenden Chromatogramme gleich wird. Über die Konzentration der Substanz in der Probe wird deshalb nur eine erste, grobe Information vermittelt. Die Überschrift enthält den Filenamen, das Datum und die Tageszeit des Analysebeginns, die Kommentarzeile, den Scanbereich des Chromatogramms, den Scan, an welchem sich der Cursor befindet, die Retentionszeit sowie die Intensität an dieser Stelle und den dazugehörige Maßstab für die Höhe der Ordinate des Chromatogramms. Gleichzeitig können zwei Massenspektren von einzelnen Peaks dargestellt und im Abbildungsmaßstab variiert werden. Darüberhinaus ist es möglich, über der Retentionszeit nach einzelnen Massenzahlen zu suchen. Um zu prüfen, ob sich hinter einem Peak möglicherweise ein zweiter einer gleichzeitig eluierenden Substanz verbirgt, kann diese Suche für maximal drei Massenzahlen parallel durchgeführt werden.

Im Analysis-Programm (Bild 12) werden drei Fenster dargestellt. Sie enthalten

- das Chromatogramm oder einen vorgewählten Teilbereich mit einer in Position und Weite variierbaren eckigen Klammer,
- den Ausschnitt unter der eckigen Klammer mit einem senkrechten Cursor und
- das Massenspektrum an der Stelle der aktuellen Cursorposition.

Bei jeder Veränderung der Cursorposition wird sofort das neue Massenspektrum dargestellt, so daß die Zusammensetzung eines Peaks überprüft werden kann. Diese Darstellung ist besonders hilfreich bei der Auswertung von komplexen Chromatogrammen.

Von jedem Programm aus können die vorhandenen Spektrenbibliotheken nach dem Massenspektrum des aktuellen Peaks durchsucht werden (Monitor-Display siehe Bild 13). Zur Identifizierung der einzelnen Peaks stehen als Datenbasis die Spektrenbibliotheken GP (General Purpose, ≈ 3.100 Spektren), TX (Pharmaka, ≈ 1.050 Spektren) und NIST (≈ 42.000 Spektren) zur Verfügung. Alle Bibliotheken, auch die selbst angelegten, können bis zu 50 Massen/Intensitäts-Peaks im Spektrum enthalten, außerdem den Namen des Stoffes, seine Summenformel, sein Molekulargewicht und die Chemical Abstracts Service Registry Number (CAS#) [51].

Die Suche kann nach verschiedenen Kriterien durchgeführt werden: In die Ermittlung der größtmöglichen Übereinstimmung (purity) zwischen Proben- und Bibliotheksspektrum werden alle Massen/Intensitäts-Peaks einbezogen. Werden nur die Massen/Intensitäts-Peaks berücksichtigt, die im Bibliotheksspektrum enthalten sind, so erhält man einen Wert (fit), der anzeigt, wie gut sich der Bibliotheksvorschlag in der Probe wiederfindet. Werden umgekehrt nur die Massen/Intensitäts-Peaks bewertet, die sich in der Probe finden, so erhält man einen Wert (reverse fit), der es ermöglicht, Koeluate zu erkennen. Ein niedriger reverse-fit- bei einem gleichzeitig hohen fit-Wert bedeutet, daß zwar im gemessenen Spektrum das vorgeschlagene Bibliotheksspektrum gut enthalten ist, daß jedoch die zusätzlichen Fragmente auf eine weitere Substanz hinweisen.

Als Resultat der Bibliothekssuche werden 10 Verbindungen vorgeschlagen. Der erste Vorschlag mit der besten Übereinstimmung wird gemeinsam mit dem Probenspektrum abgebildet (siehe Bild 14). Die übrigen vorgeschlagenen Bibliotheksspektren können über Funktionstasten aufgerufen werden (Bild 15). Zur Bewertung eines Bibliotheksvorschlages kann das Differenzspektrum gebildet werden, welches im Falle zeitgleich eluierender Substanzen zur erneuten Suche herangezogen werden kann.

Die Quantifizierung der untersuchten Substanzen kann automatisch erfolgen. Sie arbeitet mit einer Datenbank, in die für jede zu bestimmende Substanz und für die erforderlichen internen oder externen Kalibrierstandards ein Datensatz eingegeben werden muß, in dem neben dem Namen der Substanz unter anderem die Retentionszeit und das Referenz-Massenspektrum verzeichnet sind. In einem Zeitfenster um die geeichte Retentionszeit wird die Substanz auf Grund des vorliegenden Massenspektrums lokalisiert. Wenn sie über den reverse fit identifiziert wird, so wird ihr GC-Peak integriert. An Hand der im Datensatz der Bezugssubstanz gespeicherten Kalibrierkurve, die die Peakflächen/Mengen-Relation wiedergibt, wird dann die Konzentration der fraglichen Substanz in der untersuchten Probe ermittelt (siehe Bild 16a und 16b [41]). Da die Forschungsstelle für Brandschutztechnik derzeit nicht über die notwendigen Kalbriergase verfügt, wurden lediglich qualitative Messungen durchgeführt und die Quantifizierung bislang noch zurückgestellt.

4. ANALYSENERGEBNISSE

4.1 Brandgasanalyse von brennender, mit Mattenöl behandelter Baumwolle

4.1.1 Versuch 1

Die Baumwolle wurde von einem Mop abgeschnitten und in den Porzellantiegel der in Bild 17 wiedergegebenen Einrichtung für Laborversuche gelegt. Mit einem Streichholz wurde sie entzündet. Nach einer Minute Branddauer wurden 100 ml des Brandrauches auf eine Gasmaus gezogen. Anschließend wurde die Gasprobe im GC getrennt und dem Ion Trap Detector™ zur Analyse zugeführt.

Bild 18a zeigt das von dieser Gasprobe aufgenommene Chromatogramm. Die Peaks der einzelnen Gemischkomponenten sind, chronologisch nummeriert, über der in Echtzeit

bemaßten Abszisse aufgetragen. Bild 18b enthält eine Zusammenstellung aller Substanzen, die mit der NIST-Bibliothek identifiziert werden konnten. Die erste Spalte wiederholt die Peaknumerierung aus Bild 18a, die zweite enthält die für jeweilige Substanz unter diesen Analysebedingungen charakteristische Retentionszeit, die dritte den Namen des Stoffes, dessen Bibliotheks-Massenspektrum mit dem gemessenen am besten übereinstimmt.

4.1.2 Versuch 2

In der Versuchshalle der Forschungsstelle für Brandschutztechnik wurden in einer Brandwanne drei Mops (etwa 1 kg mit Mattenöl behandelte Baumwolle) mit einer Gasfackel entzündet. Die Branddauer betrug etwa 15 Minuten. Nach 2 min, 5 min und 10 min Branddauer wurden jeweils zwei Gasproben genommen. Von jedem Probenahmezeitpunkt wurde eine Probe im GC getrennt und dem Ion Trap Detector[™] zugeführt. Bild 19a zeigt das Chromatogramm, Bild 19b die mit der NIST-Bibliothek gefundenen Substanzen in der Probe, die nach 2 min Branddauer gezogen worden war.

Im Rahmen des Projektes "Schnellanalyse bei Chemieunfällen und Bränden mit dem mobilen GC/MS-System" des Arbeitsbereiches Meßtechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg (TUHH) sollen mit Hilfe einer bundesweiten Meßaktion Probenahmegeräte und Analyseverfahren praxisnah entwickelt werden [52]. Neben 15 Berufsfeuerwehren und dem Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt beteiligt sich auch die Forschungsstelle für Brandschutztechnik an dieser Aktion, entsprechend einer diesbezüglichen Anregung des Technisch-Wissenschaftlichen Beirates der Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes zu dem diesem Bericht zugrunde liegenden Forschungsauftrag.

Die restlichen drei Gasproben wurden deshalb auf Tenax[®]-Röhrchen gezogen, die in dem einheitlichen Probenahmekoffer enthalten sind, mit dem alle Beteiligten an der Meßaktion

ausgerüstet worden waren, und zur Analyse an die TUHH weitergeleitet. Die Ergebnisse dieser Analyse, die mit dem mobilen GC/MS (MM-1[®]) der Firma Bruker-Franzen, Bremen durchgeführt werden, sind in den Bildern 20a,b bis 22a,b dargestellt.

Dieses Gerät arbeitet im Unterschied zu jenem von Perkin-Elmer mit einem stabförmigen Quadrupolmassendetektor und, um die Analysezeiten zu verringern, mit einer besonders kurzen Trennsäule. Auch in der Darstellung des Chromatogramms auf dem Bildschirm unterscheidet es sich. Die Intensität der detektierten Peaks wird nicht relativ, sondern absolut gemessen aber logarithmisch aufgetragen. Dadurch wird ebenfalls die Höhe der Ordinate begrenzt, gleichzeitig bleiben aber die kleinen Peaks deutlicher zu erkennen als im linearen Maßstab.

4.2 Brandgasanalyse von geschäumtem Polystyrol (Styrofill[®])

Das Produkt Styrofill[®] ist ein schüttfähiges Füllmaterial aus geschäumtem Polystyrol, das zur Transportsicherung von Gütern in Verpackungsbehältern dient. Nach Angabe des Herstellers bestand das Treibmittel für die Herstellung des Styrofill[®] aus Pentan. Außerdem war es mit einer Brandschutzausrüstung versehen, für die eine bromierte Kohlenwasserstoffverbindung verwendet worden war.

4.2.1 Versuch 1

In dem beheizten Porzellantiegel der Versuchseinrichtung nach Bild 17 wurden Styrofill[®]-Stücke geschmolzen. Die Tiegeltemperatur wurde anschließend auf 300 °C gesteigert. Das Styrofill[®] verdampfte unter Bildung von weißem Rauch. Der Rauch wurde auf eine Gasmaus gezogen und danach im GC/MS-System analysiert. In Bild 23a ist das Chromatogramm, in Bild 23b sind die mit der NIST-Bibliothek identifizierten Substanzen dargestellt.

4.2.2 Versuch 2

In dem beheizten Porzellantiegel der Versuchseinrichtung nach Bild 17 wurden Styrofill[®]-Stücke geschmolzen. Die Tiegeltemperatur wurde anschließend auf 500 °C bis zur Selbstentzündung gesteigert. Das Brandgas wurde auf eine Gasmaus gezogen und danach im GC/MS-System analysiert. In Bild 24a ist das Chromatogramm, in Bild 24b sind die mit der NIST-Bibliothek identifizierten Substanzen dargestellt.

4.2.3 Versuch 3

In der Versuchshalle der Forschungsstelle für Brandschutztechnik wurde eine Holzkrippe (60 cm · 60 cm · 30 cm) mit sechs Lagen zu je vier Stäben in einer Zündwanne mit einem in Spiritus getränkten Weichholzfaserstreifen entzündet. Dieses Stützfeuer brannte etwa 18 Minuten. Danach wurde das Styrofill[®] in einem Polyethylensack (Inhalt etwa 0,5 m³ beziehungsweise 4,5 kg) auf die glimmenden Holzreste gelegt.

Die kleinen Flammen und die verbliebene Wärme führten zum Aufschmelzen des Polyethylensackes und zur Entzündung der Polyethylenfolie. Das aus dem Sack rieselnde Styrofill[®] wurde von den Flammen geschmolzen und soweit aufgeheizt, daß es selbständig brannte. Danach wurden Brandgasproben gezogen und im GC/MS-System analysiert. In Bild 25a ist das Chromatogramm, in Bild 25b sind die mit der NIST-Bibliothek identifizierten Substanzen einer typischen Probe dargestellt.

4.3 Brandgasanalyse von expandiertem Polystyrol-Hartschaum

4.3.1 Versuch 1

In einem Vorversuch wurden schwer entflammbar ausgerüstete Polystyrol-Hartschaumstücke mit einem Raumgewicht von 20 kg/m^3 (EPS 20 SE) in dem beheizten Porzellantiegel der Versuchseinrichtung nach Bild 17 geschmolzen. Der Tiegel wurde auf etwa $500 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt und das verdampfende Polystyrol mit einer Flamme entzündet. In Flammennähe wurde das Brandgas auf eine vorgewärmte ($\approx 80 \text{ }^\circ\text{C}$) Gasmaus gezogen und sofort im GC/MS-System analysiert. Der Rest der Brandgasprobe wurde auf ein Tenax[®]-Adsorptionsröhrchen gezogen und zur Analyse an die TUHH weitergeleitet. Das Chromatogramm ist in Bild 26a, die mit der NIST-Bibliothek identifizierten Substanzen sind in Bild 26b, die Ergebnisse der Analyse der TUHH sind in den Bildern 27a und 27b dargestellt.

4.3.2 Versuch 2

Dieser Brandversuch wurde in der Versuchshalle der Forschungsstelle für Brandschutztechnik in einem mit Poroton ausgemauerten, nach einer Seite offenen Raum mit der Grundfläche $5 \text{ m} \cdot 5 \text{ m}$ durchgeführt. Die Höhe des Brandraumes über der Plattform der Waage beträgt $3,50 \text{ m}$. Die Waagenplattform selbst befindet sich in einer Höhe von $0,5 \text{ m}$ über dem Boden. Das Dach besteht aus Trapezblechen, die auf der Oberseite mit 80 mm dicken Dachdämmplatten aus Mineralfasern isoliert sind, um den Wärmedurchgang weitgehend zu verhindern. Bild 28 zeigt den Versuchsaufbau.

Das Brandgut bestand ursprünglich aus einem 1 m^3 großen Würfel aus expandiertem, schwer entflammbar ausgerüstetem Polystyrol-Hartschaum mit einem Raumgewicht von 20 kg/m^3 (EPS 20 SE). Dieser wurde in zwei gleich große Teile geschnitten, die im Abstand von 5 cm über einer Blechwanne parallel aufgestellt wurden. Gezündet wurde

mit 1 l Heptan, welches sich in einer Zündwanne befand. Um zu gewährleisten, daß die Probenkörper nicht während des Brandes umfallen, wurden sie mit einem grobmaschigen Gitternetz am gesamten Umfang gehalten.

Die Brandgase wurden mit einer über der offenen Seite des Brandraumes angebrachten Abzugshaube mit den Abmessungen 5 m · 3 m gesammelt und über eine Rohrleitung mit einem Durchmesser von 40 cm abgesaugt. An diese Leitung sind auch die Sonden für die kontinuierliche automatische Analyse der Rauchgase auf Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Sauerstoff durch Gasanalysatoren angeschlossen.

Bei der Analyse der Brandgase wurde festgestellt, daß die entnommenen Proben sowohl von der Konzentration als auch von der Zusammensetzung her sehr unterschiedlich ausfielen. So wurden bei den Proben, die hinter der fest installierten Meßgasaufbereitungskette der automatischen Gasanalyse (siehe Markierung 11 in Bild 29 [53]) genommen wurden, überhaupt keine leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe mehr gemessen (siehe Bild 30a). Das Chromatogramm einer Probe, die vor der Meßgasaufbereitungskette gezogen wurde, ist in Bild 31a, die mit der NIST-Bibliothek gefundenen Substanzen sind in Bild 31b dargestellt.

4.4 Brandgasanalyse von Polyurethan-Weichschaum

4.4.1 Versuch 1

In einem Vorversuch mit der Versuchseinrichtung nach Bild 17 wurden Polyurethan-Weichschaumstücke mit einem Raumgewicht von 24 kg/m^3 ohne Brandschutzausrüstung in einem beheizten Porzellantiegel geschmolzen. Die Tiegeltemperatur wurde auf etwa $500 \text{ }^\circ\text{C}$ gesteigert und das verdampfende Polyurethan mit einer Flamme entzündet. In Flammennähe wurde das Brandgas auf eine vorgewärmte ($\approx 80 \text{ }^\circ\text{C}$) Gasaus gezogen

und sofort im GC/MS-System analysiert. Der Rest der Brandgasprobe wurde auf ein Tenax[®]-Adsorptionsröhrchen gezogen und zur Analyse an die TUHH weitergeleitet. Das Chromatogramm ist in Bild 32a, die mit der NIST-Bibliothek identifizierten Substanzen sind in Bild 32b, die Ergebnisse der Analyse der TUHH sind in den Bildern 33a und 33b dargestellt.

4.4.2 Versuch 2

In einem zweiten Vorversuch mit der Versuchseinrichtung nach Bild 17 wurden die gleichen Polyurethan-Weichschaumstücke in einem Porzellantiegel schon bei etwa 20 °C mit einer Flamme entzündet. In Flammennähe wurde das Brandgas auf eine vorgewärmte (≈ 80 °C) Gasmaus gezogen und sofort im GC/MS-System analysiert. Der Rest der Brandgasprobe wurde auf ein Tenax[®]-Adsorptionsröhrchen gezogen und zur Analyse an die TUHH weitergeleitet. Das Chromatogramm ist in Bild 34a, die mit der NIST-Bibliothek identifizierten Substanzen sind in Bild 34b, die Ergebnisse der Analyse der TUHH sind in den Bildern 35a und 35b dargestellt.

4.4.3 Versuch 3

Dieser Brandversuch wurde in der Versuchshalle der Forschungsstelle für Brandschutztechnik auf der Versuchseinrichtung nach Bild 28 durchgeführt. Das Brandgut bestand ursprünglich aus einem 1 m³ großen Würfel aus Polyurethan-Weichschaum mit einem Raumgewicht von 24 kg/m³ ohne Brandschutzausrüstung. Dieser wurde in zwei gleich große Teile geschnitten, die im Abstand von 5 cm über einer Blechwanne parallel aufgestellt wurden. Gezündet wurde mit 1 l Heptan, welches sich in einer Zündwanne befand. Um zu gewährleisten, daß die Probenkörper nicht während des Brandes umfallen, wurden sie mit einem grobmaschigen Gitternetz am gesamten Umfang gehalten.

Die Brandgase wurden mit der über der offenen Seite des Brandraumes angebrachten Abzugshaube gesammelt und abgesaugt. Wegen der im Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Erfahrungen wurde die Absaugung der Brandgase in unmittelbarer Nähe der Flammen vorgenommen. Die Brandgase wurden auf eine Gasmaus gezogen und danach im GC/MS-System analysiert. In Bild 36a ist das Chromatogramm, in Bild 36b sind die mit der NIST-Bibliothek identifizierten Substanzen dargestellt.

4.5 Großbrandversuch und Brandgasanalyse an einem Brandraum in Fertigteilbauweise

In einem in Fertigteilbauweise errichteten Versuchsraum (Bild 37) mit einer quadratischen Grundfläche von $6,25\text{ m}^2$, einer Raumhöhe von $2,50\text{ m}$ und mit einer nahezu quadratischen Fensteröffnung von etwa 1 m^2 in einer Wand wurde ein Naturbrand entfacht, um die Rauchdichtigkeit im Wand/Deckenbereich während 90 Minuten Versuchsdauer zu untersuchen. Decke, Innen- und Außenwände bestanden aus feuerwiderstandsfähigen Gipskartonplatten. Die Brandlast aus insgesamt 580 kg Fichtenholz wurde wie skizziert in Krippen aufgestellt, so daß der zeitliche Temperaturverlauf im Brandraum mindestens der Einheits-Temperatur/Zeit-Kurve nach DIN 4102 entsprach.

Während des Abbrandes wurden an der Fensteröffnung nach 16 und nach 27 Minuten Brandgase auf Gasmäuse gezogen. Die Ergebnisse der Analysen dieser Proben durch das GC/MS-System sind in den Bildern 38a,b und 39a,b dargestellt.

4.6 Brandgasanalyse an Bedachungen bei Beflammung der Dachoberseite entsprechend dem in Frankreich verwendeten Prüfverfahren

Die Versuchsanordnung besteht aus einem Ventilator mit Düse, einer in Neigung und Höhe verstellbaren gasbeheizten Wärmestrahplatte und einem in der Neigung verstellbaren, auf einem Wagen montierten Rahmen aus Stahlprofilen als Auflage für das Dachmodell. Oberhalb des Versuchsstandes ist eine Absaughaube mit einer unteren Querschnittsfläche von $3\text{ m} \cdot 3\text{ m}$ und einer Absaugleistung von maximal $25 \cdot 10^3\text{ m}^3/\text{h}$ Gas im Normalzustand installiert, um den Brandrauch der nachgeschalteten Rauchgasreinigungsanlage zuzuführen. In Bild 40 ist der Versuchsaufbau wiedergegeben.

Der Dachaufbau bestand aus

- einer tragenden Dachschale aus Trapezprofil,
- einer Dampfsperre aus Polyethylen-Folie (nur bei Versuch 3),
- einer Wärmedämmung aus Polystyrol-Hartschaum oder Mineralfaser,
- einer Zwischen- oder Trennlage aus Glasvlies (nur bei Versuch 3) und
- einer ein- oder mehrlagigen Dachabdichtung aus Bitumen- oder PVC-Bahnen.

Aus der Reihe der durchgeführten Dachbrandversuche wurden drei für die Erprobung des GC/MS-Systems ausgewählt. Die Variationen des Dachaufbaus sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Das Dachmodell wurde in der vorgesehenen Dachneigung von 5 Grad auf den fahrbaren Rahmen aufgelegt. Die Wärmestrahplatte wurde bis zur konstanten Wärmeabgabe von $1,25\text{ W}/\text{cm}^2$ aufgeheizt und der Ventilator in Betrieb genommen. Danach wurde das Modell unter die Wärmestrahplatte in die vorgeschriebene Position gefahren. Die Windgeschwindigkeit in 0,75 m Höhe über der Dachmitte betrug etwa 3 m/sec.

Nach 2½ Minuten wurden zwei Brandsätze entzündet, die aus vier mit je 45 g Petroleum getränkten Weichholzfaserstreifen von $16\text{ mm} \cdot 16\text{ mm} \cdot 55\text{ mm}$ bestanden, die jeweils kreuzweise in Krippenform gesetzt waren. Nach einer Vorbrennzeit von ½ Minute

wurden sie mit Hilfe von langen Zangen an den vorgesehenen Positionen unter der Wärmestrahplatte aufgesetzt: jeweils in einer Entfernung von 80 cm vom unteren Rand und 18,5 cm von der Symmetrielängsachse der Dachfläche.

Nach einer kontinuierlichen Flammenausbreitung auf der Dachoberseite in Richtung zum oberen Dachrand wurde, als die Flammenwurzel die Meßmarke bei 1,5 m vom unteren Dachrand erreichte, mit einer Gasmaus die Brandgasprobe in Flammennähe gezogen und danach im GC/MS-System analysiert. Die mit der NIST-Bibliothek gefundenen Substanzen und die Chromatogramme sind in den Bildern 41a,b bis 43a,b dargestellt.

5. DISKUSSION DER EINSATZMÖGLICHKEIT DER GC/MS-ANALYSE

5.1 Vergleich der Analyseergebnisse

Das Ziel des diesem Bericht zugrundeliegenden Forschungsauftrages war es, die Einsatzmöglichkeit der GC/MS-Analyse bei der Feuerwehr abzuschätzen, das heißt, es sollte untersucht werden, welche spezifischen Fähigkeiten dieses Analysegerät besitzt und inwieweit es den Anforderungen der Feuerwehr an ein "ideales Analysegerät" entspricht. Dabei war davon auszugehen, daß das Gerät richtige Ergebnisse liefert, wenn es richtig bedient wird. Doch nur ein versierter Analytiker kann den tatsächlichen Realitätsbezug einer aus den verwendeten MS-Bibliotheken abgeleiteten Identifikation beurteilen und die konkrete Frage beantworten, welche Substanzen das Rauchgas enthält, wenn ein bestimmter Stoff verbrannt wird, beziehungsweise, wie diese Substanzen in den Rauch hineinkommen. Ein weiteres gesondertes Problem stellt dann die Bewertung des Gefahrenpotentials dar, mit dem die detektierten Gefahrstoffe behaftet sind [56].

Ein Kriterium für die Einsatztauglichkeit wird sicher die Zuverlässigkeit der vom Gerät erstellten Analysen sein, weshalb der Frage "wie kann im Rauch von verbranntem Hart-

PVC Silicium gefunden werden [27], stammt es etwa aus dem Dichtfett der geschliffenen Glasverbindungen oder gar aus der stationären Phase der Kapillare im Gaschromatographen?" doch eine gewisse Bedeutung zukommt. *) In den folgenden Abschnitten wird deshalb kurz besprochen, welche Stoffe in den analysierten Rauchgasproben im wesentlichen gefunden wurden.

Zum leichteren Vergleich der Ergebnisse der Analysen, die im Rahmen dieses Forschungsauftrages von der Forschungsstelle für Brandschutztechnik (FfB) und von der Technischen Universität Hamburg-Harburg (TUHH) durchgeführten wurden, sind in Tabelle 3 die detektierten Bestandteile aller untersuchten Gasproben zusammengestellt (Erläuterung einiger Unterschiede zwischen den verwendeten Geräten in Abschnitt 5.2). Die schattierten Spalten der Tabelle 3 enthalten die Analysenergebnisse der TUHH, die hellen Spalten die der FfB.

Um wie bisher die gefundenen Stoffe auch in dieser Zusammenstellung nach ihrer Retentionszeit ordnen zu können, müssen die individuellen Retentionszeiten normiert werden, da sich die unter verschiedenen thermodynamischen Bedingungen in den Trennsäulen der Chromatographen ermittelten Retentionszeiten nicht unmittelbar miteinander vergleichen lassen. Hierzu wurden alle gemessenen Retentionszeiten auf diejenige von Benzol bezogen, weil diese Komponente als einzige in allen Proben enthalten war, indem die individuellen Retentionszeiten, die in wahrer Länge [sec] in den Bildern 18b bis 43b verzeichnet sind, durch ein Hundertstel der Länge der Retentionszeit des in der jeweiligen Analyse gefundenen Benzols dividiert wurden.

Trägt man diese relativen Retentionszeiten auf Geraden auf (für jede Analyse eine Gerade, Zeit/Längen-Maßstab auf allen Geraden gleich), die um den gemeinsamen Punkt

*) Die angedeuteten Vermutungen treffen nicht zu, sonst hätten die Siloxane in allen Analysen auftreten müssen. Die Erklärung für den Silicium-Gehalt des Rauchgases von Hart-PVC ist vielmehr darin zu sehen, daß Siloxan-Verbindungen als Gleit- beziehungsweise Trennmittel dienen, um beim Kalandrieren des Hart-PVC eine unerwünschte Bindung zwischen Walzgut und Walzen zu verhindern [32].

" $t_{R \text{ Benzol}} = 100$ " ein Strahlenbündel bilden, und wählt die Winkel zwischen diesen Strahlen so, daß jeweils die Projektion der Differenz zwischen den relativen Retentionszeiten von Naphthalin und von Benzol auf den Strahl, bei dem diese Differenz am kürzesten ist, gleich groß wird, dann bildet die Verbindungslinie aller für Naphthalin ermittelten Retentionszeiten eine Orthogonale auf diesen Strahl. Wenn die Korrelation zwischen den unter unterschiedlichen thermodynamischen Bedingungen gemessenen Retentionszeiten rein linear wäre, müßten auch die Verbindungslinien der Retentionszeiten aller anderen Substanzen senkrecht auf diesem Strahl stehen. Mit Hilfe der geometrischen Ähnlichkeit der Verhältnisse der verschiedenen Retentionszeiten läßt sich dann durch lineare Interpolation abschätzen, wann ein Stoff, der in einer bestimmten Analyse detektiert wurde, in einer anderen erschienen wäre, wenn er in der entsprechenden Probe enthalten gewesen wäre. Bild 44 zeigt dieses Strahlenbündel und die durch die Interpolation vervollständigte Korrelation zwischen den verschiedenen Analysen. Zwar bleiben einige Widersprüche (warum erscheint Pentadien-Nitril im Chromatogramm 35 nach Toluol, während es in den Chromatogrammen 32 und 34 deutlich davor auftritt, warum erscheint im Chromatogramm 22 Cyano-Benzol vor Benzo-Furan, obwohl es nach der Korrelation, die für die anderen gemeinsamen Substanzen der Analysen 22, 33 und 35 gilt, danach auftreten müßte?), doch konnten andererseits durch diese Verknüpfung der verschiedenen Analysen auch Fehler und Verwechslungen korrigiert werden wie beispielsweise bei Toluol in Bild 27a, das ursprünglich mit einer Retentionszeit von 34 sec der ersten Spitze des dort auftretenden Doppelpeaks zugeordnet war. Der Vergleich mit den anderen Meßergebnissen zeigte, daß nicht die erste, sondern die zweite Spitze mit einer Retentionszeit von 58 sec das Auftreten von Toluol signalisiert.

Die Retentionszeit in der Trennsäule hängt nicht nur von der Säulengeometrie ab, sondern auch vom Nernstschen Verteilungskoeffizienten. Und da dessen Abhängigkeit von der Temperatur keine lineare ist [54], lassen sich die unter verschiedenen Bedingungen ermittelten Retentionszeiten mit diesem Verfahren nur näherungsweise vergleichen. Da aber gleichzeitig die Unterschiede zwischen den Säulenlängen sehr viel größer sind als die zwischen den Temperaturen, reicht diese Näherung doch aus, um die

bei den verschiedenen Messungen detektierten Stoffe in die Reihenfolge zu bringen, die sie einnehmen würden, wenn die Analysen unter den gleichen Bedingungen durchgeführt worden wären.

Da beide Analysegeräte derzeit auf die Retentionszeit als Erkennungsmerkmal verzichten, werden zum Vergleich mit den in den elektronischen Bibliotheken gespeicherten Werten, das heißt zur Stoffidentifikation, weder die relativen Retentionszeiten in Tabelle 3 noch die absoluten in den Bildern 18b bis 43b benutzt, sondern ausschließlich der "Fingerabdruck" (vergleiche Kapitel 2), den jeder Stoff im Massenspektrometer hinterläßt. Einige typische Beispiele von Massenspektren, die in vielen der hier untersuchten Gasgemische gefunden wurden, sind in den Bildern 45...48 dargestellt.

5.1.1 Baumwolle (Bilder 18 bis 22)

Bei der Untersuchung des Rauches von brennender Baumwolle wurden ungesättigte aliphatische und heterocyclische Kohlenwasserstoffverbindungen sowie einige Benzolderivate gefunden. Im Gegensatz zu den Analysen der TUHH ermittelten diejenigen der FfB in beiden Proben der Verbrennungsprodukte Furan, umgekehrt wurde in der FfB das von der TUHH nachgewiesene Benz- und Furaldehyd und das Methyl-Benzofuran nicht gefunden. Auch Inden, Methyl-Inden und Schwefeldioxid (das Mattenöl enthält möglicherweise geringe Schwefelanteile) wurden nur von der TUHH detektiert.

Bei dem Brandversuch im Labortiegel wurden wesentlich mehr Komponenten im Rauchgas ermittelt als bei dem größeren Versuch in der Brandversuchshalle. Die Differenzen zwischen den Meßergebnissen der TUHH, die alle drei zu diesem Versuch gehören, sind auf die unterschiedlichen Zeitpunkte (nach 2 min, 5 min, 10 min Branddauer) der Probenahme zurückzuführen.

5.1.2 Geschäumtes Polystyrol (Bilder 23 bis 25)

Die Gasproben von erhitztem beziehungsweise verbranntem Styrofill® wurden nur in der FfB analysiert. Sie enthalten ähnliche Kohlenwasserstoffverbindungen wie der Rauch bei den Baumwollbrandversuchen. Das Brom-Methan stammt sicherlich aus der Brandschutzausrüstung. Bei der lediglich auf 300 °C erhitzten, nicht entzündeten Probe wurde es ebensowenig gefunden, wie die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die in den beiden anderen Proben zum Teil durch Dehydrierung des Treibmittels Pentan entstanden sein dürften.

5.1.3 Expandierter Polystyrol-Hartschaum (Bilder 26, 27 und 31)

Im Brandrauch von Polystyrol-Hartschaum wurden die üblichen ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen gefunden, bei den Heterocyclen neben Hydro-Furan diesmal auch Oxolan und Oxiran. Bei der Interpretation der von Benzolderivaten verursachten Peaks unterscheiden sich die Analysen der FfB und der TUHH deutlich: Bei weniger als einem Drittel der Peaks, die in dem Bereich liegen, der von beiden Analysegeräten beherrscht wird, besteht Übereinstimmung, die anderen werden unterschiedlich interpretiert.

Wie das Chromatogramm (Bild 31a) zeigt, wurden bei dem Versuch in der Brandversuchshalle nach einer Retentionszeit von etwa 450 Sekunden keinerlei Substanzen mehr detektiert, auch nicht die sonst fast immer vorhandenen Ringkohlenwasserstoffe Toluol, Ethinyl-Benzol, Styrol oder Naphthalin. Eine bessere Methode der Probenahme wäre hier sicherlich das Anreichern der Komponenten auf geeigneten Adsorptionsröhrchen mit nachfolgender automatisierter Thermodesorption. Da die FfB über ein solches Analysensysteme noch nicht verfügt, wurde in den folgenden Brandversuchen die Meßgassonde näher an den Brandherd herangeführt.

5.1.4 Polyurethan-Weichschaum (Bilder 32 bis 36)

Neben den gewohnten ungesättigten Kohlenwasserstoffen werden Stickstoffverbindungen detektiert, von der FfB ein Amin, ein Amid und verschiedene Nitrile von Ketten- und Ringkohlenwasserstoffen, von der TUHH Cyano- und Isocyanato-Derivate von Benzol und Toluol. Von dem zum Aufschäumen des Polyurethans möglicherweise verwendeten Treibmittel R 32 (Difluor-Methan) finden sich nur in einer Probe nennenswerte Rückstände. Eigenartigerweise findet die TUHH Cyano-Benzol und -Toluol, während die FfB die entsprechenden Isocyanide findet. Wie bei allen Analysen, in denen C_8H_{10} gefunden wurde, wird es auch hier von der FfB als Ethyl-Benzol, von der TUHH dagegen als das hierzu isomere Xylol interpretiert.

5.1.5 Naturbrand in einem Raum aus Fertigbauteilen (Bilder 38 und 39)

Im Unterschied zu den bisher besprochenen Analysen wurden in den hier entnommenen Proben keine aliphatischen und nur wenige aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen gefunden, bei der Probe, die nach 27 Minuten gezogen worden war, bis auf Benzol und Naphthalin gar keine. Im Gegensatz zu der nach 16 Minuten genommenen Probe enthielt sie jedoch einen von den Gipskartonplatten verursachten, hohen Anteil an Schwefeldioxid und Schwefelkohlenstoff.

5.1.6 Dachbrandversuche (Bilder 41 bis 43)

Auch im Brandrauch des mit Mineralfaser- und Bitumenbahnen gedeckten Daches fanden sich Schwefeldioxid und Schwefelkohlenstoff, Chlor-Benzol dagegen in demjenigen, zu dessen Dachaufbau PVC-Folien gehörten. Ansonsten enthielt der Rauch Benzol, Toluol, Styrol, Naphthalin und zwei Benzol-Alkinyll-Verbindungen und war bei allen drei Versuchen trotz unterschiedlich aufgebauter Dächer im wesentlichen gleich.

5.2 Unterschiede zwischen den Meßergebnissen der FfB und jenen der TUHH

Das in der FfB benutzte GC/MS-Analysegerät ist mit einer 50 m langen Dünnschicht-Quarzkapillare bestückt. Diese Trennsäule und das sehr genau regulierbare Temperaturprogramm des Gaschromatographen erlauben es, die Retentionszeit der einzelnen Komponenten in den zu analysierenden Proben sehr genau zu bestimmen - und zu reproduzieren. Wie aus den Werten in den nicht schattierten Spalten der Tabelle 3 hervorgeht, sind die Retentionszeiten nahezu identisch, wenn in einer zweiten Probe eine schon bekannte Substanz wiedergefunden wurde. Die Standardabweichungen liegen zwischen 0 % und 1 % des Mittelwertes der jeweiligen Retentionszeiten. Bei diesem Meßverfahren könnte also die Retentionszeit tatsächlich zur Stoffidentifikation mitherangezogen werden. - Dies gilt natürlich nicht für die beiden Analysen (Bild 18 und 19), die mit einem veränderten Temperaturprogramm gefahren wurden.

Das an der TUHH verwendete Gerät MM-1[®] enthält eine nur 5 m (bzw. 8 m) kurze Kapillare mit größerem Durchmesser und mit höherer Schichtdicke der stationären Phase. Diese Trennsäulen wurden gewählt, um die Analyse zu beschleunigen, da deren Dauer im wesentlichen von der Retentionszeit bestimmt wird. Sie wurde so weit reduziert, wie dies die Unterscheidungsfähigkeit des Massendetektors erlaubt, der auch die Peaks von kurzfristig nacheinander eluierenden Substanzen noch erkennen können muß. So beträgt hier die Retentionszeit für Benzol nur noch ½ (bzw. 1) Minute und für Naphthalin nur noch 3 (bzw. 4) Minuten, wogegen an der FfB 5'40" und 19'10" gemessen wurden.

Im Unterschied zu dem Gerät an der FfB, dessen Trennsäulenende unter Atmosphärendruck steht und bei dem die Probe mit dem unter einem einstellbaren Druck stehenden Trägergas durch die Kapillare getrieben wird, findet beim MM-1[®] die Probenaufgabe bei Atmosphärendruck statt, während am Kapillarenende der Unterdruck der Ionenquelle des Massendetektors herrscht. Nach der Probenaufgabe wird die Trennsäule relativ rasch auf 240 °C geheizt, was einer Steigerungsrate von etwa 60 °C/min entspricht. Ein regulierbares Temperaturprogramm ist nicht vorgesehen und dementsprechend unregelmäßig

fallen die Retentionszeiten aus. Die Standardabweichung schwankt zwischen 1 % und 22 % des Mittelwertes.

Das MM-1[®] stützt sich bei der Probenanalyse ausschließlich auf die Untersuchung der Massenspektren, der Gaschromatograph dient lediglich zum Trennen des Gemisches. Auf die Retentionszeit als Identifikationsmerkmal wird zugunsten der Schnelligkeit der Analyse verzichtet. Dabei wird allerdings in Kauf genommen, daß diffizile Untersuchungen, wie sie bei Isomeren erforderlich werden, nicht durchgeführt werden können. So sind beispielsweise die drei Isomere des Xylols nach ihrem Massenspektrum allein nicht zu unterscheiden. Erst der hochauflösende Gaschromatograph trennt sie nach ihrer Retentionszeit.

In Hinblick auf die in jüngster Zeit viel diskutierte Dioxin-Problematik muß dies als ein Mangel des Systems betrachtet werden, denn auch das hochgiftige 2,3,7,8-Dibenzo-p-Dioxin unterscheidet sich nur durch die Stellung der Chlor-Atome im Molekül von seinen weniger giftigen Isomeren. Wie diese zerfällt es bei der Ionisierung in die gleichen Bruchstücke und liefert deshalb ein Massenspektrum, das von jenen der anderen Isomere nicht zu unterscheiden ist. Anders liegt der Fall bei den Isomeren des Pentenin. Diese unterscheiden sich nicht nur durch die Verteilung der Atome im Molekül, sondern auch durch die der verschiedenen Bindungen. Deshalb zerfallen sie bei der Ionisierung nicht in die gleichen Bruchstücke und können also im Massenspektrometer eindeutig erkannt werden.

Das Temperaturprogramm im MM-1[®] überstreicht den Bereich von 30 °C bis 240 °C, weshalb das Gerät vorzugsweise Benzol und schwerer flüchtige Substanzen (bis C₁₆) detektiert. Das zum Reinigen der Tenax[®]-Röhrchen benutzte Aceton ist offenbar in solch hoher Konzentration vorhanden, daß sein Peak in dem kurzen Zeitintervall bis zum Auftreten des Benzols diejenigen der anderen vom Gaschromatographen nicht getrennten Komponenten überragt und deshalb erkannt wird. (Die Tenax[®]-Röhrchen, die die den Chromatogrammen 20 und 22 zugrundeliegenden Proben enthielten, sind wohl zum

ersten Mal benutzt worden.) Der Temperaturbereich des Gerätes in der FfB wurde der für die Rauchgasanalyse gewählten Trennsäule angepaßt und liegt zwischen 35 °C und 150 °C. Stoffe, deren Flüchtigkeit geringer ist als die des Naphthalins, können deshalb nicht mehr erkannt werden.

Der Luft-Peak, der in jedem Chromatogramm der FfB erscheint (ein Peak, da die verwendete Trennsäule nicht in der Lage ist, Sauerstoff und Stickstoff zu trennen), fehlt in den Chromatogrammen der TUHH, weil dort mit Luft als Trägergas gearbeitet wird. Die Hardware des Gerätes berücksichtigt dies und subtrahiert den Luft-Peak bevor das Chromatogramm auf dem Monitor erscheint. Entsprechendes gilt umgekehrt für Helium in dem Gerät der FfB.

Die vorgestellten Analysen sind nur qualitativ, nicht quantitativ durchgeführt worden. Bei der Quantifizierung der einzelnen Gemischkomponenten über die Integration ihrer Peaks im Chromatogramm kann von dem Gerät an der FfB eine höhere Genauigkeit erwartet werden, weil es die Zeitachse, über der integriert wird, nicht so stark komprimiert wie das MM-1[®]. Sie würde voraussetzen, daß die Identifikationsbibliothek das exakte Massenspektrum enthielte und daß entsprechende Bezugswerte aus Standardproben abgeleitet werden könnten. Das bedeutet, daß der Analytiker für jede zu quantifizierende Gemischkomponente die dazugehörige Kalibriersubstanz vorhalten muß.

Die Erklärung weshalb einige Substanzen bei parallel vorgenommenen Untersuchungen an der TUHH, nicht aber an der FfB gefunden wurden, liegt möglicherweise in der durch die Probenanreicherung in den Tenax[®]-Röhrchen um drei Zehnerpotenzen gesteigerten Empfindlichkeit des MM-1[®].

5.3 Bewertung des GC/MS-Analyseverfahrens für die Feuerwehr

Die GC/MS-Analyse ist ein hochsensibles Verfahren zum Nachweis organischer und anorganischer gasförmiger Substanzen. Die besondere Funktion des Ion Trap Detectors™, selbst bei Substanzmengen im pg-Bereich durch Ansammlung und Speicherung der ionisierten Moleküle und Molekülfragmente noch vollständige und aussagefähige Massenspektren zu liefern, ermöglicht es, auch Verbindungen aufzuspüren und zu identifizieren, die in einer vorliegenden Probe von vorne herein gar nicht zu erwarten waren (siehe Silicium im Forschungsbericht Nr. 73 [27]).

Mit Hilfe zweier, voneinander unabhängiger Merkmale, der Retentionszeit und dem Massenspektrum, können die Komponenten eines Stoffgemisches identifiziert werden. Die Zuverlässigkeit der Identifizierung eines Stoffes hängt jedoch ganz wesentlich von der Qualität der Daten in den zum Vergleich herangezogenen elektronischen Retentionszeiten- und Massenspektrenbibliotheken ab, die eigentlich mit dem Gerät ermittelt worden sein sollten, mit dem auch die Analysen durchgeführt werden [55] - ähnlich wie bei einer akustischen Aufzeichnung auf Magnetophonband, die der maximalen Wiedergabequalität wegen mit demselben Gerät, mit dem sie abgespielt wird, auch aufgenommen wird.

So lassen sich im Gaschromatographen die Retentionszeiten mit hoher Genauigkeit reproduzieren, aber nur wenn die Analyse auf der gleichen (besser derselben) Trennsäule und unter den gleichen thermodynamischen Bedingungen durchgeführt wird wie bei der Ermittlung der Bezugszeit. Für niedrig- und für hochsiedende Komponenten sind besonders geeignete Spezial-Kapillaren erforderlich, sogenannte maßgeschneiderte beispielsweise, wenn hochsiedende polyaromatische Kohlenwasserstoffe ($\geq C_{10}$) analysiert werden sollen. Das Ergebnis der gaschromatographischen Trennung wird umso besser, je besser die Säule angepaßt werden kann, das heißt, je besser die Zusammensetzung der Probe im voraus eingeschätzt wird. Diese wünschenswerte Optimierung des Trenn-

effektes schließt aber auf der anderen Seite aus, mit ein und demselben Gerät ohne Kapillarenwechsel eine globale Analyse einer unbekanntes Gasmischung zu erstellen.

Nicht nur die Wahl der richtigen Trennsäule macht die Vorausschätzung des Ergebnisses erforderlich, sondern auch die Notwendigkeit, für die Quantifizierung vermuteter Gefahrstoffe die entsprechenden Kalibrierstandards vorzuhalten.

Leichtflüchtige Substanzen, besonders solche, die die GC-Kapillare noch schneller als Luft passieren, können - so wie sie gegenwärtig ausgerüstet sind - mit keinem der beiden hier besprochenen Geräte bestimmt werden. Erstens sind die verwendeten Breitband-Trennsäulen hierfür ungeeignet, weil sie diese Stoffe nicht zu trennen vermögen, und zweitens enthält zwar die NIST-Bibliotheken auch einige Spektren von Stoffen, deren Molekulargewicht kleiner ist als 50, doch werden sie zur Stoffidentifikation nicht herangezogen, weil sich der Vergleich eines gemessenen mit einem gespeicherten Spektrum vorzugsweise auf die schwereren Molekülfragmentationen stützt, wogegen die leichten Fragmente, wie zum Beispiel Methyl-Radikale, nicht als kennzeichnend für den durch die Ionisierung verursachten Zerfall eines bestimmten Moleküls angesehen werden können, da sie fast immer auftreten. Ein weiterer Grund, auf die Identifizierung leichtflüchtiger Substanzen (in Klammern Molekulargewichte) wie Wasserdampf (18), Stickstoff (28), Sauerstoff (32), Argon (40), Kohlenstoff- und Stickstoffoxide (28...46) zu verzichten, liegt darin, daß diese Luftbestandteile (und Verbrennungsprodukte) in jeder Probe enthalten sind und praktisch während der gesamten Analyse im Massendetektor anzutreffen sind, weil ihr Chromatogramm-Peak nicht so abrupt endet, wie es den Anschein hat, sondern langsam ausklingt. Zusammen mit den Komponentenresten aus anderen abklingenden oder anschwellenden Peaks und mit gelösten Verschmutzungen der stationären Phase bilden sie das Grundrauschen im Massendetektor.

Während auf den Nachweis von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen in Brandgasen verzichtet werden kann, da sie in der nach einer Verbrennung gezogenen Gasprobe keine Rolle mehr spielen dürften, ist die fehlende Detektionsmöglichkeit für Blausäure, wegen

deren geringem Molekulargewicht (27) als gravierender Mangel des Systems zu werten. So wurden beispielsweise in den Brandgasen von Baumwolle, Polystyrol-Hartschaum und Polyurethan-Weichschaum durch Parallelmessungen mit Gasprüfröhrchen HCN-Konzentrationen von mehr als 50 ppm nachgewiesen. Das entspricht dem 5-fachen MAK-Wert, der als "vorläufiger Feuerwehrtoleranzwert" gilt und bei dessen Überschreiten besondere Schutzmaßnahmen erforderlich werden [56].

Schwerflüchtige organische Substanzen treten in Brandgasen meist an Rußpartikel gebunden auf, weshalb sie ohne Festphasenextraktion von keinem der beiden Geräte detektiert werden können.

Die bislang existierenden Spektrenbibliotheken sind teilweise schon recht alt, entsprechend ungenau und im Einzelfalle sogar falsch [36], wenn sie als Vergleichsgrundlage für die mit modernen Massendetektoren ermittelten Spektren dienen sollen, weil sie mit Massenspektrometern mit anderen Ionisationsenergien und mit anderen Funktionsprinzipien für die Analyse und die Registrierung der Fragmentationen erstellt wurden. Auf jeden Fall sind sie so lückenhaft, daß oftmals ein Stoff deshalb nicht erkannt werden kann, weil sein Spektrum in der Bibliothek fehlt. Das Gerät versucht dann den Vergleich mit einem ähnlichen Spektrum, genau so wie ein chemischer Laie versucht sein könnte, beim Nachschlagen in einem Gefahrgut-Handbuch, in welchem er den von ihm gesuchten Stoff nicht findet, sich an den Eigenschaften eines anderen, mit ähnlich klingendem Namen zu orientieren. Doch nur eine Fachkraft mit einer spezifischen Ausbildung kann beurteilen, wo diese Vorgehensweisen zulässig, oder wo sie im Gegenteil gefährlich sind.

Im Gegensatz zu den Bildern 45...48, die eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den in der Bibliothek gespeicherten Massenspektren darstellen, was durch die hohen purity-, fit- und reverse-fit-Werte dokumentiert wird, zeigt Bild 49 am Beispiel des Massenspektrums des Peaks Nr. 6 im Chromatogramm der Verbrennungsprodukte von Polyurethan-Weichschaum (Bild 34), daß diese Übereinstimmung durchaus

nicht immer bestehen muß. Dieser Peak wurde als Difluor-Methan identifiziert, obwohl sich das Bibliotheksspektrum nur zum Teil in dem gemessenen Spektrum wiederfindet, was in einem entsprechend schlechten fit- und in einem ebenso schlechten purity-Wert zum Ausdruck kommt. Da dies einerseits daran liegen kann, daß die Spektren erst ab Massenzahlen über 50 ausgewertet werden, und da andererseits der reverse-fit-Wert gut ist, das heißt, die gemessenen Massen-Peaks sind im Referenzspektrum enthalten, fiel die Wahl unter den vom System angebotenen Identifizierungsvorschlägen auf Difluor-Methan, weil es als Treibmittel beim Aufschäumen des Polyurethans verwendet worden sein kann.

Dieses Beispiel veranschaulicht den wesentlichen Nachteil dieses Analyseverfahrens: Die Bedienung und ganz besonders die Auswertung erfordern fachlich hochqualifiziertes Personal [57, 58]. Die von den Herstellern angebotenen mehrwöchigen Einführungskurse setzen eine meßtechnische Ausbildung am Gaschromatographen und die Beherrschung eines Disketten-Betriebssystems für die elektronische Datenverarbeitung voraus. Des weiteren wird der kontinuierliche Umgang mit dem Gerät empfohlen [55...57], um eine gewisse Sicherheit zu erwerben, ohne die nicht zu beurteilen ist, welche von den vom System vorgeschlagenen Lösungen sinnvoll und welche abwegig sind.

Neben der zur Einarbeitung benötigten Zeit stellt die, die zur Durchführung der Analyse erforderlich ist, ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Feuerwehrauglichkeit dieses Systems dar. Vorausgesetzt, das Gerät ist betriebsbereit (wenn dies nicht der Fall ist, braucht es Tage, um den Massendetektor auszuheizen und zu evakuieren), dauert eine Analyse bei dem Gerät in der FfB 15 bis 20 Minuten, bei jenem an der TUHH 10 bis 15 Minuten, nach Angaben eines Expertenteams bei der Werksfeuerwehr der BASF, Ludwigshafen allerdings 45 bis 60 Minuten [57].

Nach den bislang gesammelten Erfahrungen kann auch die Zuverlässigkeit der von den Geräten angebotenen Analysen, die auf den bis jetzt zur Verfügung stehenden Spektren-

bibliotheken fußen, nur als unbefriedigend bezeichnet werden. Während die mangelhafte Übereinstimmung der drei von der TUHH erstellten Analysen von Baumwolle-Brandgas mit den unterschiedlichen Probenahmezeitpunkten zu begründen ist, beruhen die Differenzen zwischen gleichen Proben, die einmal an der FfB, einmal an der TUHH analysiert wurden, auf den benutzten Referenzmassenspektren. Selbst in dem eingeschränkten Bereich zwischen Benzol und Naphthalin, der trotz unterschiedlicher Auslegung des Gaschromatographen von beiden Geräten beherrscht wird, decken sich die detektierten Substanzen nur in 25 % bis 33 % der Möglichkeiten. Die Differenzen zwischen den beiden Analysen sind häufig durch die verschiedene Interpretation von Isomeren bedingt, was am Inhalt der Massenspektrenbibliotheken liegt, auf die zugegriffen werden kann. So wird beispielsweise $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CN}$ an der TUHH als Cyano-Toluol bezeichnet, wogegen die Analyse an der FfB Isocyano-Toluol liefert, das mit dem erstgenannten immer gemeinsam auftritt, im Verhältnis zu diesem aber in einem verschwindend geringen Anteil. Die Unsinnigkeit dieses Bibliotheksvorschlages kann bei einer Laboranalyse, die ohne Zeitdruck durchgeführt werden kann und bei deren Auswertung Fachkenntnisse und -literatur herangezogen werden können, erkannt werden. Beim Feuerwehreinsatz müßte jedoch sichergestellt werden können, daß solche Verwechslungen nicht vorkommen, denn im allgemeinen sind die Unterschiede zwischen den toxischen Gefahrenpotentialen von Isomeren nicht zu vernachlässigen.

Die Arbeiten an der TUHH haben auch zum Ziel [58], eine Sammlung von Massenspektren zu erstellen, die die in den bislang vorhandenen Bibliotheken enthaltenen Mängel eliminieren soll, und die auf die Bedürfnisse der Feuerwehr zugeschnitten werden soll, indem sie sich auf Substanzen konzentriert, die in Rauchgasen enthalten sein können und/oder die für die Einsatzkräfte und die Umgebung eine besondere Gefährdung darstellen, zum Beispiel Benzo[a]pyren, Acrolein, Phosgen, Chlor, Schwefeldioxid, Fluorwasserstoff, Benzol, Chlorwasserstoff, Stickstoffdioxid, Blausäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Kohlenmonoxid, Toluol,... Mit einer solchermaßen aktualisierten und korrigierten Referenzbibliothek könnte das Analysesystem in die Lage versetzt werden,

in kurzer Zeit verlässliche Ergebnisse zu liefern - ebenso wie der bei der Bundeswehr eingesetzte Spürpanzer "Fuchs", der statt auf Gefahrstoffe in Rauchgasen auf chemische Kampfstoffe spezialisiert ist [59].

Ein solchermaßen optimiertes und wie im Kampfstoffspürpanzer automatisiertes Analysegerät könnte sicherlich auch im Feuerwehreinsatz wertvolle Dienste leisten, weil es beispielsweise wegen seiner außerordentlich hohen Empfindlichkeit in der Lage wäre, auf den bevorstehenden Bruch eines Gefahrstoffbehälters aufmerksam zu machen, der sich durch Risse ankündigt, durch die erste Spuren des Inhalts ins Freie treten. Die Empfindlichkeit des Meßgerätes kann durch Anreicherung auf Adsorptionsröhrchen und anschließende thermische Desorption so weit gesteigert werden, daß es möglich wird, die Messung aus sicherer Distanz durchzuführen, ohne Personen zu gefährden. Zusammen mit der Mobilität, die sich durch den Einbau des Gerätes in ein eigenes Fahrzeug erzielen läßt, kann so kostbare Zeit gespart werden, die sonst für den Transport der Probe vom Entnahmeort zum Analysegerät aufgewendet werden müßte.

Bei der Verbesserung und Vervollständigung der speziell für den Feuerwehreinsatz zugeschnittenen Gefahrstoffdateien sollten Hinweise auf Gesundheitsgefahren und auf Lösch- und Schutzmaßnahmen mitaufgenommen werden, die automatisch aufgerufen werden, wenn ein Gefahrstoff identifiziert wird. Die Hinweise auf gesundheitliche Gefahren müssen notgedrungen lückenhaft bleiben, solange Untersuchungen über das Zusammenwirken verschiedener Gefahrstoffe noch nicht existieren. Die Erarbeitung der Löschmittelvorschläge bleibt der Fortsetzung dieses Forschungsauftrages vorbehalten. Da entsprechende Brandversuche nur in Sonderlaboratorien durchgeführt werden dürfen, soll zunächst durch Brandversuche mit häufig anzutreffenden Stoffen bei unterschiedlichen Luftzahlen untersucht werden, ob nicht möglicherweise Kohlenmonoxid, Cyan- und Chlorwasserstoff für die Feuerwehr doch sehr viel bedeutender sind, als es den Anschein hat, wenn man nur die MAK-Werte betrachtet. Nach Löschversuchen soll durch Messung

des pH-Wertes des Löschwassers geprüft werden, inwieweit dieser mit der Entwicklung von Gefahrstoffen während des Brandes korreliert.

Da auch das sensibelste Meßgerät nur Gefahrstoffe detektieren kann, die - wenn auch in Spuren - schon freigesetzt sind, und nicht auf die Gefahr hinweisen kann, die mit der möglichen Freisetzung anderer verbunden ist, deren Behälter noch intakt sind, behält die sorgfältige und deutlich sichtbare Kennzeichnung von Gefahrstofflagern und -transporten weiterhin eine hohe Priorität. Auch die Anregung des hessischen Ministeriums für Wirtschaft und Technik, für die Feuerwehr ein Gefahrstoffkataster zu erstellen [60], erscheint nach wie vor sinnvoll, denn erst dadurch würde sie in die Lage versetzt, ihren Einsatz optimal vorzubereiten und an Ort und Stelle sofort die geeignetsten Maßnahmen zu ergreifen, ohne durch Messungen wertvolle Zeit zu verlieren.

6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die Feuerwehr greift in zunehmendem Maße auf analytische Methoden zur Bestimmung der bei ihren Einsätzen auftretenden gefährlichen Stoffe und Stoffgemische zurück. Die Forschungsstelle für Brandschutztechnik (FfB) untersucht deshalb die Methodik und die Einsatzreife einer modernen Gerätekombination aus Gaschromatograph (GC) und Massenspektrometer (MS), da zu erwarten ist, daß die Anwendungsmöglichkeiten dieses Analyseverfahrens für die Feuerwehren von großer Bedeutung sein können. Nach einer kurzen Einführung in die Funktion des Analysegerätes werden verschiedene Brandversuche besprochen, die zum Teil im Labor, zum Teil in der Brandversuchshalle durchgeführt wurden.

Die Ergebnisse der GC/MS-Analysen werden an Hand der von den Gasmischen aufgenommenen Chromatogramme und der Zusammenstellung der Einzelstoffe dokumen-

tiert, die mit Hilfe der vorgegebenen MS-Bibliotheken identifiziert wurden. Bei einigen Brandversuchen wurden Parallelproben gezogen, um sie an der Technischen Universität Hamburg-Harburg (TUHH) mit dem Analysegerät eines anderen Herstellers untersuchen zu lassen. Die verschiedenen Brandgasgemische ließen sich mit beiden GC/MS-Systemen in ausreichendem Maße trennen. Dort, wo die Massenspektren einzelner Komponenten des Gasgemisches hochcharakteristisch sind, war oft eine sichere Identifizierung der Verbindung möglich, indem innerhalb weniger Sekunden ein Vergleich zwischen dem gemessenen Massenspektrum und den über 42.000 Referenzspektren der Bibliothek des National Institute for Standards and Technology (NIST) in Washington, D.C. durchgeführt werden konnte. Damit konnten die Hauptbestandteile mit Molekulargewichten über 50 bestimmt werden, doch lagen einerseits zwischen diesen identifizierten Peaks immer wieder solche, die sich mit den verwendeten MS-Bibliotheken nicht bestimmen ließen, und andererseits differierten die Interpretationen der FfB und der TUHH in einem Maße, das den Schluß nahelegt, daß das zu beurteilende Meßverfahren noch nicht die Serienreife erreicht hat, die man von einem für Feuerwehreinsätze geeigneten Instrument erwarten muß.

Die Feuerwehr wünscht sich ein schnell arbeitendes, universal einsetzbares, leicht zu bedienendes und möglichst auch noch kostengünstiges Meßinstrument, das geeignet ist, zuverlässig zu analysieren, ob in einem Brand Gefahrstoffe vorhanden sind, und die von diesen ausgehenden Gefahren zu bewerten, um Schlußfolgerungen für

- sinnvolle Einsatzmaßnahmen, zum Beispiel Löschmittel,
- erforderliche Schutzvorkehrungen für die Einsatzkräfte,
- den Schutz der Bevölkerung in der Umgebung,
- die Verhinderung der Kontamination von Boden und Gewässern und
- für spätere Sanierungsmaßnahmen

ziehen und die notwendigen Anordnungen treffen zu können.

Die GC/MS-Analyse besticht durch ihre außerordentlich hohe Empfindlichkeit, und die Möglichkeit, eine Vielzahl von Stoffen erkennen zu können. Doch ist die Voraussetzung für die Verwirklichung dieser Fähigkeiten bislang nicht gegeben, denn es fehlen die zuverlässigen Vergleichsbibliotheken, die die zur Stoffidentifikation, sei es nach der Retentionszeit, sei es nach dem Massenspektrum, notwendige Grundlage darstellen. Darüberhinaus erfordert diese hochempfindliche Gerätekombination zur Bedienung, zur Durchführung und zur Auswertung der Analyse Zeit (bis zu 1 Stunde) und ein gut eingearbeitetes, spezialisiertes Team, denn der Anfänger ist bei der Strukturermittlung organischer Verbindungen mit erheblichen Problemen konfrontiert, die ein intensives Studium der Einführungsliteratur unbedingt erforderlich machen [35, 43, 61...64].

Das heißt, das Meßverfahren ist nicht schnell, im Unterschied zum Laboreinsatz ist das Gerät im Feuerwehreinsatz wegen der eingeschränkten Bandbreite der Trennsäulen nicht universal einsetzbar, das Gerät ist nicht leicht zu bedienen und leicht ist es auch nicht, doch übertrifft die Höhe der Anschaffungs- und Betriebskosten noch diejenige des Gewichtes.

Im Laborbetrieb eröffnete die GC/MS-Analyse meßtechnisch bis dahin unbekannte Dimensionen. Wohl deshalb weckt sie mehr Wünsche als sie derzeit erfüllen kann und ist aus Sicht der Feuerwehr noch nicht als ideal zu bezeichnen [55]. Möglicherweise entspricht die Version der GC/MS-Analyse, die sich an deren Einsatz im Spürpanzer "Fuchs" der Bundeswehr orientiert, den Bedürfnissen der Feuerwehr besser als die untersuchte Gerätekombination. Dort dient das Meßverfahren dazu, das Gelände nach chemischen Kampfstoffen abzusuchen, deren Zusammensetzung bekannt und deren Zahl begrenzt ist. Entsprechend müßte ein Spürgerät für die Feuerwehr auf die Gefahrstoffe spezialisiert werden, die sich nach den Untersuchungen an der FfB und an der TUHH möglicherweise als die gefährlichsten für die Einsatzkräfte und für die Umgebung erweisen könnten: Benzo[a]pyren, Acrolein, Phosgen, Chlor, Schwefeldioxid, Fluor-

wasserstoff, Benzol, Chlorwasserstoff, Stickstoffdioxid, Blausäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Kohlenmonoxid, Toluol,...

Ein solchermaßen optimiertes und automatisiertes Analysegerät könnte sicherlich auch im Feuerwehreinsatz wertvolle Dienste leisten, weil es beispielsweise wegen seiner außerordentlich hohen Empfindlichkeit in der Lage wäre, schon erste Risse eines Gefahrstoffbehälters zu detektieren, durch die nur Spuren des Inhalts ins Freie treten. Die Empfindlichkeit des Meßgerätes kann durch Anreicherung auf Adsorptionsröhrchen und anschließende thermische Desorption weiter gesteigert werden. Bei der Verbesserung und Vervollständigung der speziell für den Feuerwehreinsatz zugeschnittenen Gefahrstoffdateien sollten Hinweise auf Gesundheitsgefahren und auf Lösch- und Schutzmaßnahmen mitaufgenommen werden, die automatisch aufgerufen werden, wenn ein Gefahrstoff identifiziert wird.

Für die Durchsicht der aufgenommenen Massenspektren und für Diskussion der Analysenergebnisse bedanken wir uns bei Dipl.-Ing. Alexander Harder und Dr. Wolfgang Schröder von der TUHH.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Hommel, Günter et al.:
Handbuch der gefährlichen Güter, 4. Aufl.,
Springer-Vlg., Berlin, New York,... 1992
- [2] Kühn, Robert und Karl Birett:
Merkblätter Gefährliche Arbeitsstoffe,
ecommed-vlg., Landsberg/Lech 1974ff
- [3] Kühn, Robert und Karl Birett:
Gefahrgut-Schlüssel, 14. Ausg.,
ecommed-vlg., Landsberg/Lech 1991
- [4] Kühn, Robert und Karl Birett:
Gefahrgut-Merkblätter, 5. Ausg.,
(1300 Einzel- und Gruppen-Unfallmerkblätter
für den Straßenverkehr, z.T. ehemalige amtliche vom BMV und vom VCI),
ecommed-vlg., Landsberg/Lech 1991
- [5] Graf, Werner; Peter Eulenburg und Dietrich Webner:
Merkblätter gefährlicher Stoffe,
Kohlhammer-Vlg., Stuttgart 1970...79
- [6] Steinleitner, Hans-Dieter et al.:
Brandschutz- und sicherheitstechnische Kennwerte gefährlicher Stoffe (früher: Tabellenbuch brennbarer und gefährlicher Stoffe),
Staatsvlg. d. DDR, Berlin 1988
- [7] Welzbacher, Ulrich et al.:
Neue Datenblätter für gefährliche Arbeitsstoffe nach der Gefahrstoffverordnung,
WEKA-Fachvlg., Kissing 1987...92
- [8] Lenga, Robert E.:
The Sigma-Aldrich Library of Chemical Safety Data, 2nd Ed.,
Sigma-Aldrich Corp., Milwaukee (Wisconsin) 1988
- [9] Auergesellschaft mbH:
Auer Technikum, Ausg. 12,
Berlin 1988
- [10] Anonym:
six - Schnellinformation Gefahrgut -
Handbuch umweltgefährdender Stoffe,
Medienvlg., Karlsruhe 1988
- [11] United Nations - Group of Experts on the Transport of Dangerous Goods of the Economic Commission for Europe (ECE):
Accord européen relatif au transport international des marchandises Dangereuses par route (ADR), Genf, 30.9.1957
- [12] Bundesminister für Verkehr:
Verordnung über die innerstaatliche und grenzüberschreitende Beförderung gefährlicher Güter auf Straßen einschließlich Anlagen A und B und Anhänge (insbesondere: B.5 und B.8) (Gefahrgutverordnung Straße - GGVS),
BGBl.I S.1550, Bonn, 22.7.1985
Änderung: BGBl.I S.2858, 21.12.87
- [13] Comité International des Transports ferroviaires - Commission d'Experts de l'Office Central des Transports Internationaux (OCTI):
Convention relative aux Transports Ferroviaires (COTIF), Anlage: Convention Internationale concernant le transport des Marchandises par chemin de fer (CIM), Anhang B: Règlement International concernant le transport des marchandises Dangereuses par chemin de fer (RID), Bern, 9.5.1980
(Bundesbahndirektion Hannover)
- [14] Bundesminister für Verkehr:
Verordnung über die innerstaatliche und grenzüberschreitende Beförderung gefährlicher Güter mit der Eisenbahn einschließlich Anlagen (Gefahrgutverordnung Eisenbahn - GGVE),
BGBl.I S.1560, Bonn, 22.7.1985
Änderung: BGBl.I S.2862, 21.12.87
- [15] Deutsche Bundesbahn:
Anhang II zur Betriebsunfallvorschrift Bestimmungen über sicherheitstechnische Maßnahmen nach Freiwerden gefährlicher Stoffe (DS 423/II), daraus Anlage 7: Unfallmerkblätter lt. § 12 GGVE,
Bundesbahn-Zentralamt, Minden (Westfalen) 1987

- [16] Zentralkommission für die Rheinschifffahrt (ZKR):
Accord européen relatif au transport international des marchandises Dangereuses par voie de Navigation interieure (Rhin) - ADN, Straßburg, 1.4.1970
- [17] Bundesminister für Verkehr:
Verordnung zur Einführung der Verordnung über die Beförderung gefährlicher Güter auf dem Rhein (ADNR) und über die Ausdehnung dieser Verordnung auf die übrigen Bundeswasserstraßen einschließlich Anlagen A und B, 1 und 2,
BGBl.I S.1851, Bonn, 23.11.1971
Änderung: BGBl.I S.3477, 16.12.76
: BGBl.I S.1119, 30.6.77
:
6.Änderung: BGBl.I S.367, 24.3.83
- [18] Arbeitsgemeinschaft Rheinschifffahrt und Verband der chemischen Industrie (VCI):
Schriftliche Weisungen nach Rn 10185 ADNR Anhang 3 (ADNR-Unfallmerkblätter), Binnenschifffahrtsvlg., Duisburg 1980...86
- [19] United Nations - International Maritime Organization (IMO) - Maritime Safety Committee (MSC):
International Maritime Dangerous Goods Code (IMDG),
London 1984 (K.O.Storck-Vlg., Hamburg)
- [20] Bundesminister für Verkehr:
Verordnung über die Beförderung gefährlicher Güter mit Seeschiffen einschließlich Anlagen A (= IMDG-Code) und B (Gefahrgutverordnung See - GGVSee),
BGBl.I S.1017, Bonn, 5.7.1978
(K.O.Storck-Vlg., Hamburg)
1.Änderung: BGBl.I S.1113, 27.7.82
2.Änderung: BGBl.I S. 961, 27.6.86
3.Änderung: BGBl.I S.2863, 21.12.87
- [21] Bundesminister für Arbeit und Sozialordnung:
Verordnung über gefährliche Stoffe einschließlich Anhänge I-VI (Gefahrstoffverordnung - GefStoffV, früher: Arbeitsstoffverordnung - ArbStoffV),
BGBl.I S.1470, Bonn, 26.8.1986
Änderung: BGBl.I S.2721, 16.12.87
Bundesanstalt für Arbeitsschutz,
Dortmund 1988
- [22] Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie:
Unfallverhütungsvorschriften,
Vlg.Chemie, Weinheim 1964ff
- [23] United Nations - Committee of Experts 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 Güter), 5th Ed.,
in Kapitel 2: List of Dangerous Goods most commonly carried,
New York 1988 (K.O.Storck-Vlg., Hamburg)
- [24] National Fire Protection Association (NFPA):
Fire Protection Guide on Hazardous Materials, 6th Ed.,
Boston (Massachusetts) 1975
jetzt unter Code-Nr. 49, 325M, 491M, 704
enthalten in: National Fire Codes,
Quincy (Massachusetts) 1987ff
- [25] Home Office - Fire Department - Joint Committee on Fire Brigade Operations:
United Nations List of Dangerous Goods, Hazchem Codings, Additional Advice on Personal Protection and other Information,
London 1979
- [26] Royal Society of Chemistry:
Chemical Safety Data Sheets,
Cambridge 1989ff
- [27] Föhl, C. Axel und Peter Basmer:
Untersuchung der Löschverfahren und Löschmittel zur Bekämpfung von Bränden gefährlicher Güter,
Forschungsbericht Nr. 73 der Arbeitsgemeinschaft der Innenministerien der Bundesländer - Arbeitskreis V - Unterausschuß "Feuerwehrangelegenheiten", Karlsruhe 1990
- [28] Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit:
Neufassung der zwölften Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Störfall-Verordnung),
BGBl.I S.608, Bonn, 19.5.1988

- [29] Habermaier, Frank:
Gibt es doch das Universal-Analysengerät?,
Brandschutz/Deutsche Feuerwehr-Zeitung **40**
(1986), Heft 7, Seite 278...281
- [30] Bundesgesundheitsamt (BGA):
4500 Sicherheitsdatenblätter der 1000-Jahres-
tonnen-Liste des VCI
- [31] Föhl, C. Axel:
Untersuchung der Löschverfahren und Lösch-
mittel zur Bekämpfung von Bränden gefähr-
licher Güter: Entstehung von Dioxinen und
Furanen im Brandfall und erforderliche Ab-
wehrmaßnahmen,
Forschungsbericht Nr. 77 der Arbeitsgemein-
schaft der Innenministerien der Bundesländer
- Arbeitskreis V - Unterausschuß "Feuer-
wehrrangelegenheiten", Karlsruhe 1991
- [32] Neumüller, Otto-Albrecht:
Römpps Chemie-Lexikon, 8. Aufl.,
Franckh'sche Vlgdgl., Stuttgart 1979...88
und Falbe, Jürgen und Manfred Regitz:
Römpps Chemie-Lexikon, 9. Aufl.,
Thieme-Vlg., Stuttgart 1989ff
- [33] Gerthsen, Christian:
Physik - ein Lehrbuch zum Gebrauch neben
Vorlesungen, 5. Aufl.,
Springer-Vlg., Berlin, Heidelberg,... 1958
- [34] Brodbelt, Jennifer und R. Graham Cooks:
Ion Trap Tandem Mass Spectrometry,
Spectra - a Finnigan MAT Publication **11**
(1988), Heft 2, Seite 30...40
- [35] Brunnée, C. und H. Voshage:
Massenspektrometrie,
Thiemig-Vlg., München 1964
- [36] Axel Semrau GmbH & Co:
Interpretation von Massenspektren,
Sprockhövel (Westfalen) 1989
- [37] Paul, Wolfgang:
Elektromagnetische Käfige für geladene und
neutrale Teilchen,
Physikalische Blätter **46** (1990), Heft 7,
Seite 227...236
- [38] Fischer, E.:
Die dreidimensionale Stabilisierung von
Ladungsträgern in einem Vierpolfeld,
Zeitschrift für Physik **156** (1959), Heft 1,
Seite 1...26
- [39] Paul, Wolfgang und Helmut Steinwedel:
Ein neues Massenspektrometer
ohne Magnetfeld,
Zeitschrift für Naturforschung (Teil A) **8a**
(1953), Heft 7, Seite 448...450
- [40] Perkin-Elmer & Co GmbH:
Gaschromatograph Serie 8500
- Gerätehandbuch,
Überlingen/Bodensee 1988
- [41] Finnigan MAT GmbH:
Modell ITD 800 - Bedienungshandbuch,
Bremen 1986
- [42] Finnigan MAT GmbH:
Ion Trap Detector - Systembeschreibung,
Bremen 1988
- [43] Jentzsch, Dietrich:
Gas-Chromatographie - Grundlagen,
Anwendung, Methoden, 3. Aufl.,
Chemie-Monographien Band 2,
Franckh'sche Vlgdgl., Stuttgart 1975
- [44] Perkin-Elmer & Co GmbH:
Gas-Chromatographie - Kapillarsäulen,
Kataloge 2615 und 2473,
Überlingen/Bodensee 1989
- [45] Chrompack GmbH:
Generalkatalog,
Frankfurt/Main 1992
- [46] Analyt GmbH:
Chromatographie-Handbuch,
Müllheim/Baden 1991
- [47] ASS-CHEM GmbH:
Essentials of Gas Chromatography,
Bad Homburg 1991
- [48] Hewlett-Packard Co.:
Analytical Supplies Catalog and
Chromatography Reference Guide,
Palo Alto (California) 1988

- [49] Bruns-Weller, Elke und Ulrich Tillmanns:
Massenspektrometrische Detektion in der GC,
GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium 33
(1989), Heft 11, Seite 1159...1167
- [50] Schubert, Ralf:
Ion Trapping - eine neue Technik
massenselektiver Detektion,
GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium 29
(1985), Heft 11, Seite 1175...1177
- [51] American Chemical Society - Chemical Ab-
stracts Service:
Registry Number Handbook - Common Na-
mes, Columbus (Ohio) 1965ff
- [52] Matz, Gerhard und Alexander Harder:
Untersuchung von Rauchgasproben im Rah-
men des BMFT-Projektes "Schnellanalyse bei
Chemieunfällen und Bränden mit dem mobi-
len GC/MS-System" an der Technischen
Universität Hamburg-Harburg (TUHH), Ar-
beitsbereich Meßtechnik, Hamburg 1992
- [53] Hartmann & Braun AG:
Gasanalyse, Liste 20/21
Frankfurt/Main 1988
- [54] Kortüm, Gustav:
Einführung in die chemische
Thermodynamik, 5. Aufl.,
Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1966
- [55] König, Mario:
Alternative Methoden zur Gefahrstoffanalytik,
Brandschutz/Deutsche Feuerwehr-Zeitung 45
(1991), Heft 6, Seite 303...306
- [56] Trepesch, Dieter:
Probleme der Bewertung von Meßergebnissen
aus der Sicht der Feuerwehr,
VFDB-Zeitschrift, Forschung und Technik im
Brandschutz 40 (1991), Heft 4,
Seite 187...189
- [57] Lambrecht, Volker:
Erfahrungen mit einem Meßkonzept,
VFDB-Zeitschrift, Forschung und Technik im
Brandschutz 40 (1991), Heft 4,
Seite 176...178
- [58] Matz, Gerhard:
Schnelle GC/MS-Analyse bei Chemieunfällen
und Bränden,
Notfallvorsorge und Zivile Verteidigung 23
(1992), Heft 4, Seite 48...50
- [59] Rösner, D.:
Untersuchungen über die Verwendbarkeit des
Spürpanzers "Fuchs" der Bundeswehr,
VFDB-Zeitschrift, Forschung und Technik im
Brandschutz 40 (1991), Heft 4,
Seite 174...175
- [60] Albracht, Gerd et al.:
Die hessische zentrale Gefahrstoffdatenbank,
Hessisches Ministerium für Wirtschaft und
Technik, Wiesbaden 1987
- [61] Budzikiewicz, Herbert:
Massenspektrometrie - eine Einführung,
2. Aufl.,
Taschentext Nr. 5, Vlg. Chemie, Weinheim
1980
- [62] Spitteller, Gerhard und Margot Spitteller:
Massenspektrensammlung von Lösungsmit-
teln, Verunreinigungen, Säulenbelegungs-
materialien und einfachen aliphatischen Ver-
bindungen,
Springer-Vlg., Wien, New York,... 1973
- [63] Kolb, B.:
Gaschromatographie - Einführung,
Audiovisuelles Lehrprogramm der Techni-
schen Schule des Bodenseewerkes,
Perkin-Elmer & Co GmbH, Überlingen 1975
- [64] Metzner, Klaus:
Gaschromatographische Spurenanalyse,
Akademische Vlg.ges., Leipzig 1977

8. TABELLEN UND BILDER

Tabelle 1: Anwendungsbeispiele einiger flüssiger Substanzen, die in Trennsäulen als stationäre Phase häufig Verwendung finden, geordnet nach ihrer Einsatztemperatur [43...48]

Substanz	Temperaturbereich [°C]	Anwendungsbeispiel
Dimethylsulfolan	20...50	gasförmige Kohlenwasserstoffe
7,8-Benzochinolin	60...80	Benzolhomologe
Hexamethyltetracosan, Squalan	20...150	niedere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe
Polyethylenglykol PEG, Carbowax 1500	40...150	stark polare niedere Aldehyde, Alkohole, Ester, Ether, Ketone
Methylpolysiloxan MS, DC-200, HP-101, OV-101, SP-2100	20...200	Alkane, Alkene, Aromaten, Ester, Ether, Ketone
Polyethylenglykol PEG, Carbowax 20M, HP-20M, CP Sil 57 CB, Supelco- wax 10	65...230	mittel- bis stark polare hochsiedende Aldehyde, Alkohole, Aromaten, Ester, Ether, Ketone, Phenole
Cyanopropyl/Phenyl/Methylpolysiloxan CPMS, CP Sil 43 CB, DB-225, HP-225, OV-225, SP-2300	20...260	mittelpolare Acetate, Aldehyde, Ester, Ether, Ketone, niedere aromatische Kohlenwasserstoffe, Nitrile, Nitroverbindungen, Stereoiden
Phenylmethyl/Vinyl/Methylpolysiloxan PVMS, CP Sil 8 CB, DB-5, HP-5, OV-73, SE-52, SE-54	50...280	schwach polare hochsiedende Acetate, Aldehyde, Alkaloide, Alkane, Alkohole, Amide, Amine, Barbiturate, Ester, Ether, Glykole, halogenierte Verbindungen, Heterocyclen, Ketone, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe (Teerprodukte), Nitrile, Nitroverbindungen, Phenole, Schwefelverbindungen, Stereoiden, Triglyceride, Zucker
Phenyl/Methyl-Polysiloxan PMS, CP Sil 19 CB, DB-17, DC-710, HP-17, OV-17, SP-2250	0...300	schwach polare hochsiedende Aldehyde, Alkaloide, Alkohole, Aminosäuren, Barbiturate, Ester, Ether, halogenierte Verbindungen, Heterocyclen, Ketone, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Nitrile, Phenole, Stereoiden, Zucker
Dimethylpolysiloxan DMS, CP Sil 5 CB, DB-1, HP-1, OV-1, SE-30	50...350	alle unpolaren Substanzklassen wie Acetate, Aldehyde, Alkaloide, Alkohole, Amide, Amine, Barbiturate, Ester, Ether, Glykole, halogenierte Verbindungen, Heterocyclen, Ketone, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Nitrile, Nitroverbindungen, Phenole, Schwefelverbindungen, Stereoiden, Triglyceride, Zucker

Tabelle 2: Die unterschiedlichen Arten des Dachaufbaus für Dachbrandversuche entsprechend dem in Frankreich verwendeten Prüfverfahren

Dachaufbau	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Dachschalung	Trapezprofil	Trapezprofil	Trapezprofil
Dampfsperre	./.	./.	0,25 mm PE-Folie
Wärmedämmung	120 mm Mineral- faser	120 mm Poly- styrol	120 mm Poly- styrol
Glasvlies	./.	./.	120 g/m ² Rohglas- vlies
1. Lage	Bitumenbahnen V60 S4	Bitumenbahnen V60 S4	PVC-P-Bahnen (Rhenofol CV)
2. Lage	Bitumenbahnen PYE PV 200 S5	Bitumenbahnen PYE PV 200 S5	./.
Probenahme nach	6 min 10 sec	6 min 20 sec	3 min 25 sec

Tabelle 3: Zusammenstellung aller vom GC/MS-System detektierter Substanzen während der Analyse verschiedener Rauchgase, geordnet nach der relativen Dauer ihrer Retention in der Trennsäule (die schattierten Spalten enthalten die Werte aus den Analysen an der TU Hamburg-Harburg)

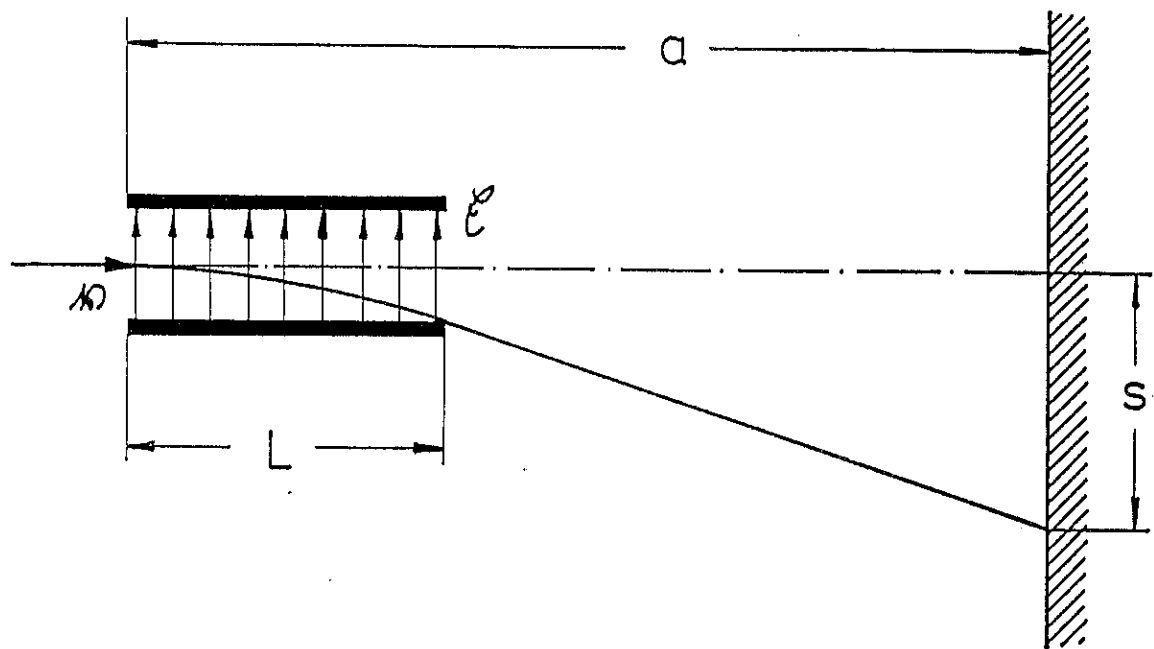
NIST-Vorschlag	Chromatogramm Σ-formel	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	31
		relative Retentionszeit ($t_{R, \text{Benzol}} = 100$)										
Luft	./.	44	57				55	55	55	55		55
1-Propen	C ₃ H ₆	46										
Schwefeldioxid	SO ₂			21	19	16						
Acetaldehyd	C ₂ H ₄ O	47										
1,3-Butadien	C ₄ H ₆	48	61						59	59		
1-Buten-3-in	C ₄ H ₄	49						59				
1,3-Butadiin	C ₄ H ₂									60		
Brom-Methan	CH ₃ Br							60	60			
Difluor-Methan	CH ₂ F ₂											
Trimethyl-Amin	C ₃ H ₉ N											
Propionaldehyd	C ₃ H ₆ O						64		64			
Furan	C ₄ H ₄ O	56	67									
2-Propen-Nitril	C ₃ H ₃ N											
Essigsäure-Methylester	C ₃ H ₆ O ₂											68
Schwefelkohlenstoff	CS ₂											
3-Penten-1-in	C ₅ H ₆	62	73							70		

Tabelle 3: Fortsetzung der Zusammenstellung für die Chromatogramme von Bild 18 bis 31

NIST-Vorschlag	Chromatogramm	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	31	relative Retentionszeit ($t_{R \text{ Benzol}} = 100$)											
													Σ -formel	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	31
1-Propinyl-Benzol	C_9H_8	194	194						281	280														
Inden	C_9H_8			267	283	280					600													
Cyano-Benzol	C_7H_5N					244																		
Isocyanato-Toluol	C_8H_7N																							
Acetyl-Benzol	C_8H_8O										640													
Isocyanato-Toluol	C_8H_7NO																							
Methyl-Benzofuran	C_9H_8O			291	314	302																		
Cyano-Toluol	C_8H_7N																							
Acetonitril-Benzol	C_8H_7N																							
Azulen oder 1-Methylen-1H-Inden	$C_{10}H_8$																							
Methyl-Inden	$C_{10}H_{10}$			324	352	346																		
Naphthalin	$C_{10}H_8$	218	224	345	373	366			338	338	728													
Methyl-Naphthalin-Isomer	$C_{11}H_{10}$			413	451	436					856													
Methyl-Naphthalin-Isomer	$C_{11}H_{10}$			425	460	448																		
Benz-Imidazol	$C_7H_6N_2$																							
Dicyano-Benzol	$C_8H_4N_2$																							
Biphenyl	$C_{12}H_{10}$			472	508	490																		

Tablle 3: Fortsetzung der Zusammenstellung für die Chromatogramme von Bild 32 bis 43

NIST-Vorschlag	Chromatogramm	32	33	34	35	36	38	39	41	42	43
	Σ -formel										
relative Retentionszeit ($t_{R \text{ Benzol}} = 100$)											
1-Penten-3-in	C_5H_6										
Propio-Nitril	C_3H_5N	73		73							
2,5-Dihydro-Furan	C_4H_6O										
2-Methyl-2-Propenal	C_4H_6O										
Aceton	C_3H_6O		38		48						
Methyl-Vinyl-Keton	C_4H_6O										
Butyraldehyd	C_4H_8O										
Cyclo-Pentadien	C_5H_6										
2-Methyl-Furan	C_5H_6O										
2-Methyl-1,3-Dioxolan	$C_4H_8O_2$										
Benzol	C_6D_6				86						
Benzol	C_6H_6	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Pentadien-Nitril	C_5H_5N	104		104	234						
Heptan	C_7H_{16}										
2-Methyl-3-Isopropyl-Oxiran	$C_6H_{12}O$										
N,N-Dimethyl-Propansäure-Amid	$C_5H_{11}NO$	127									
Toluol	C_7H_8	148	188	147	200	147	146		148	148	147



$$s = a \cdot \frac{L}{v^2} \cdot \frac{e_0}{m_0} \cdot E$$

Bild 1: Die Ablenkung eines negativ geladenen Teilchens in einem homogenen elektrischen Feld [33]

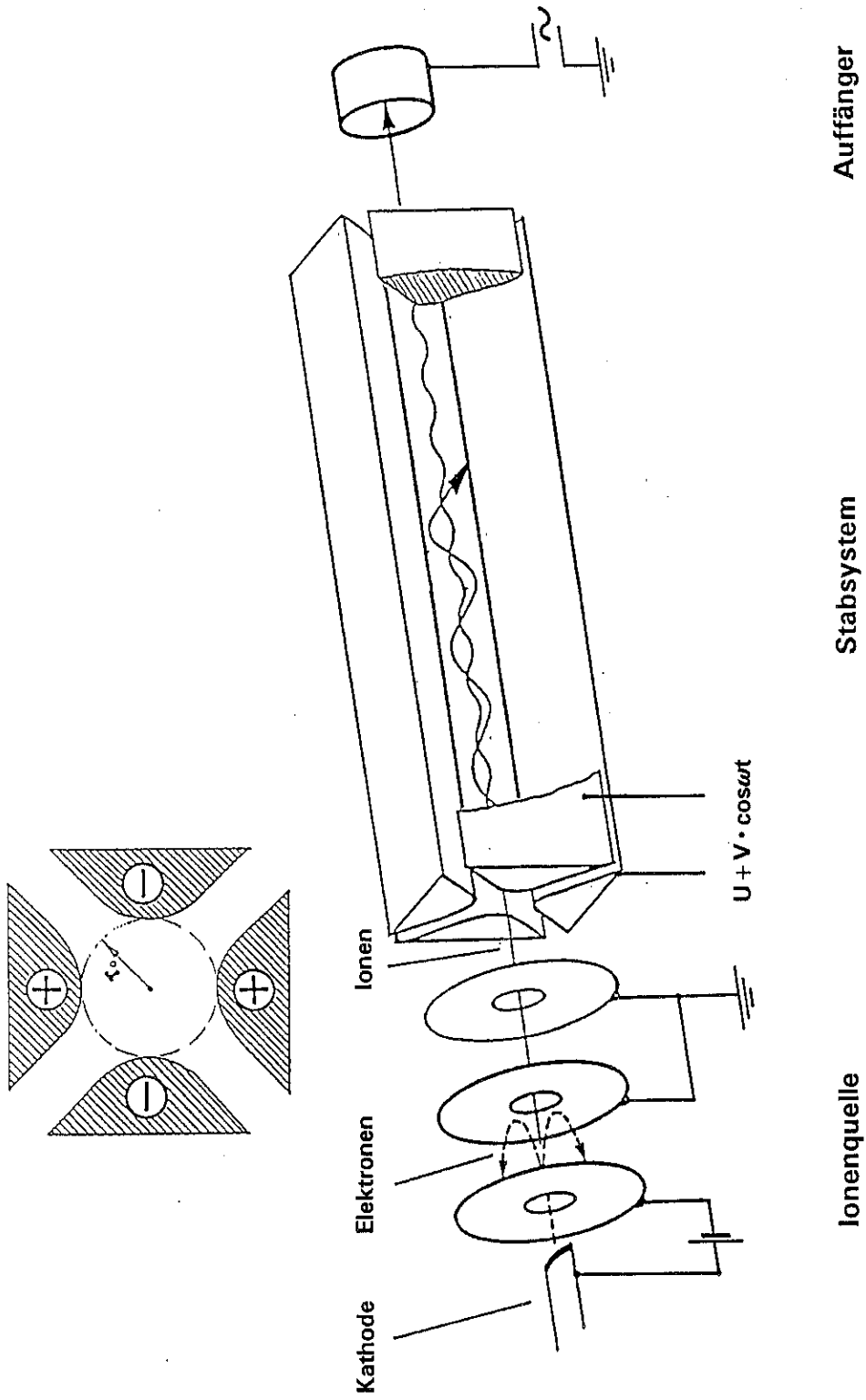


Bild 2: Prinzip eines Quadrupol-Massenspektrometers [35...37]

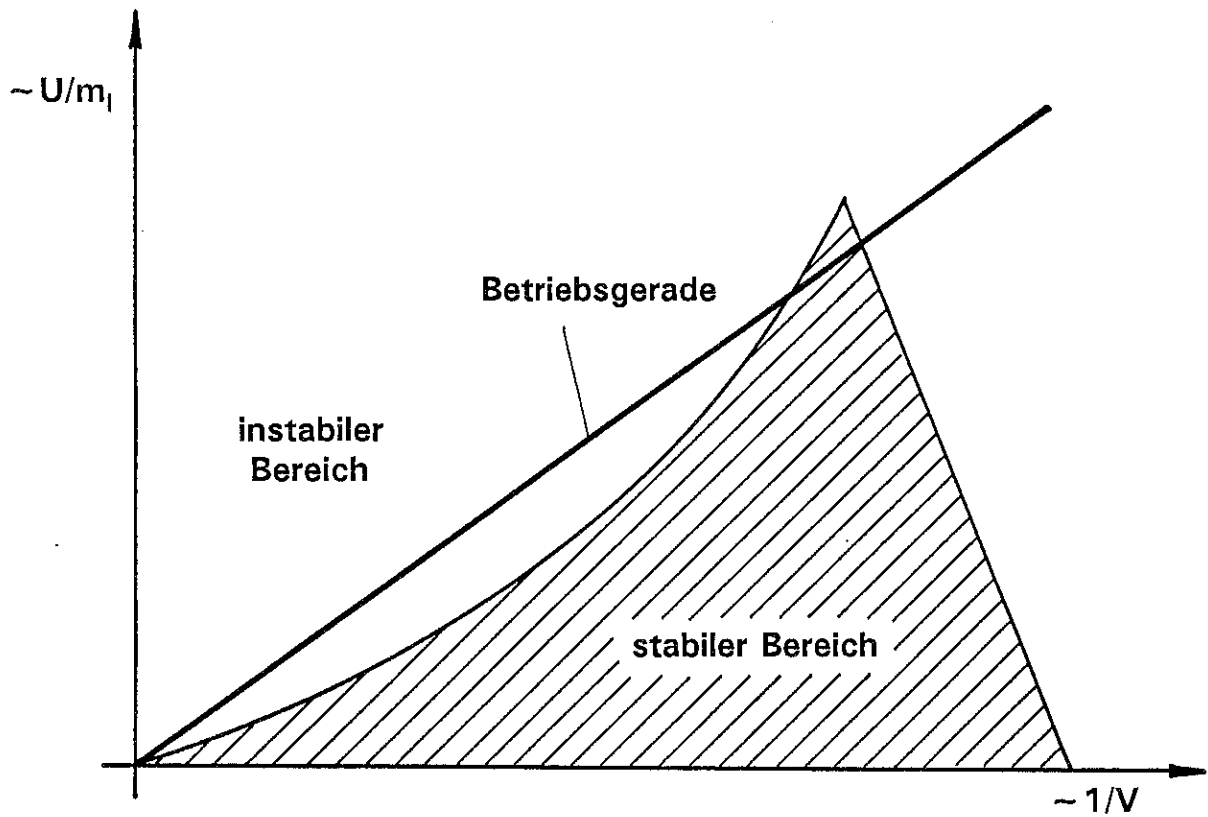


Bild 3: Stabilitätsdiagramm für die Koeffizienten der Bewegungsgleichung der Ionen im Quadrupolfeld [36]

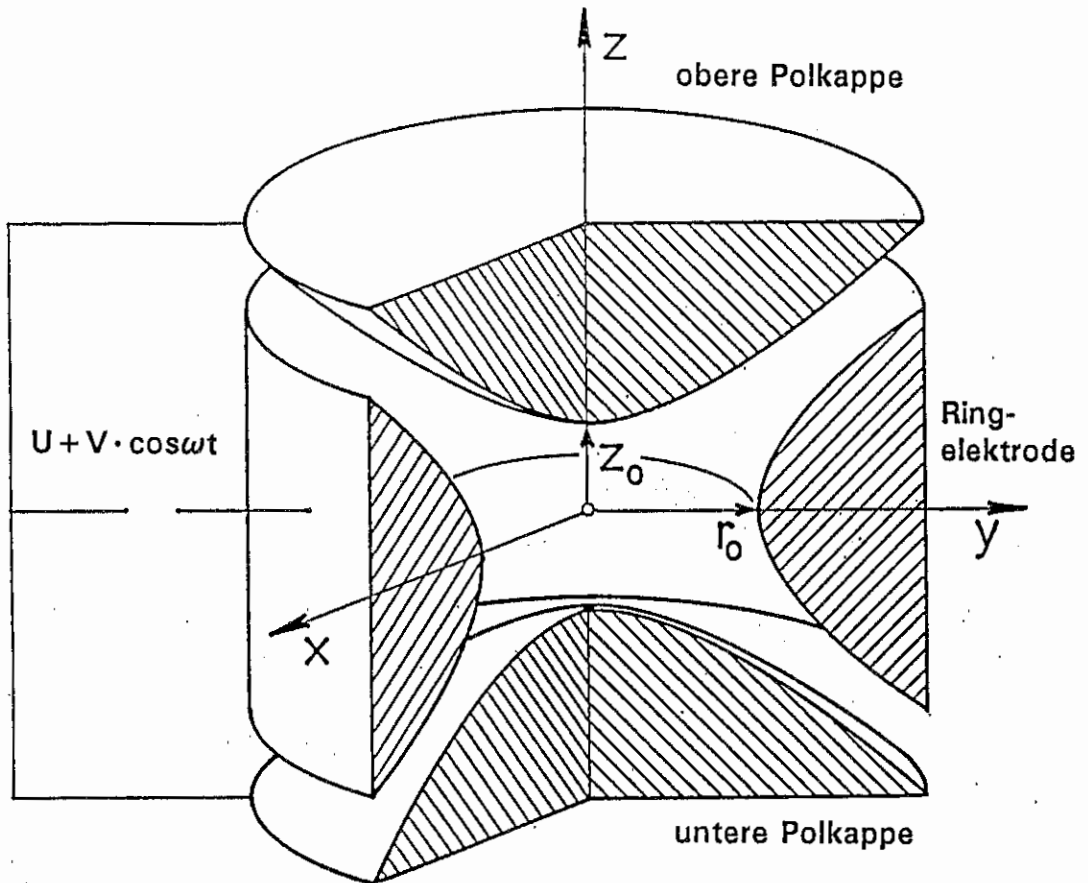


Bild 4: Elektroden-Anordnung bei einer Paul-Falle [32, 36...38]

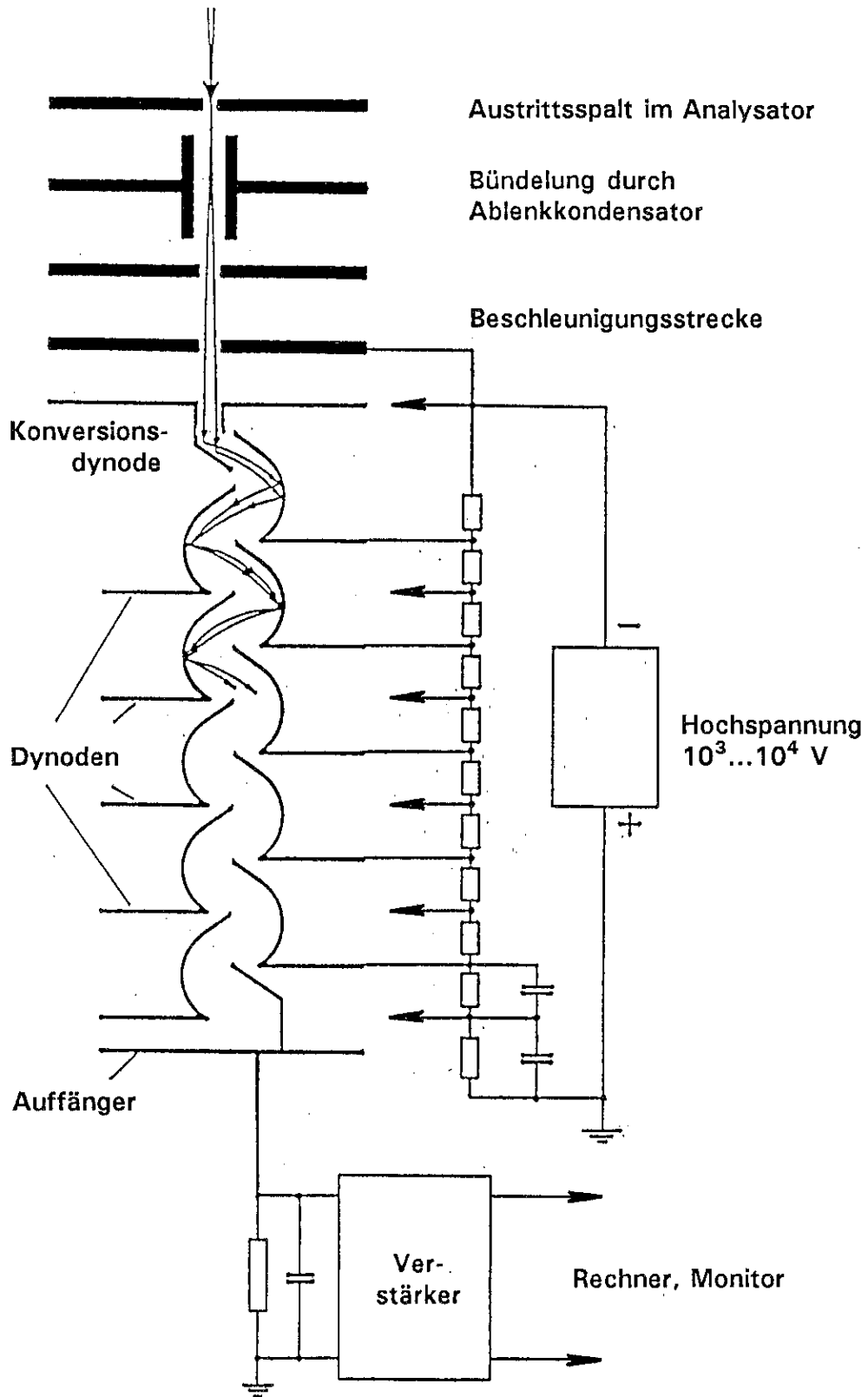


Bild 5: Prinzip der Ionenstrom-Verstärkung mit dem Sekundärionen-Vervielfacher [35]

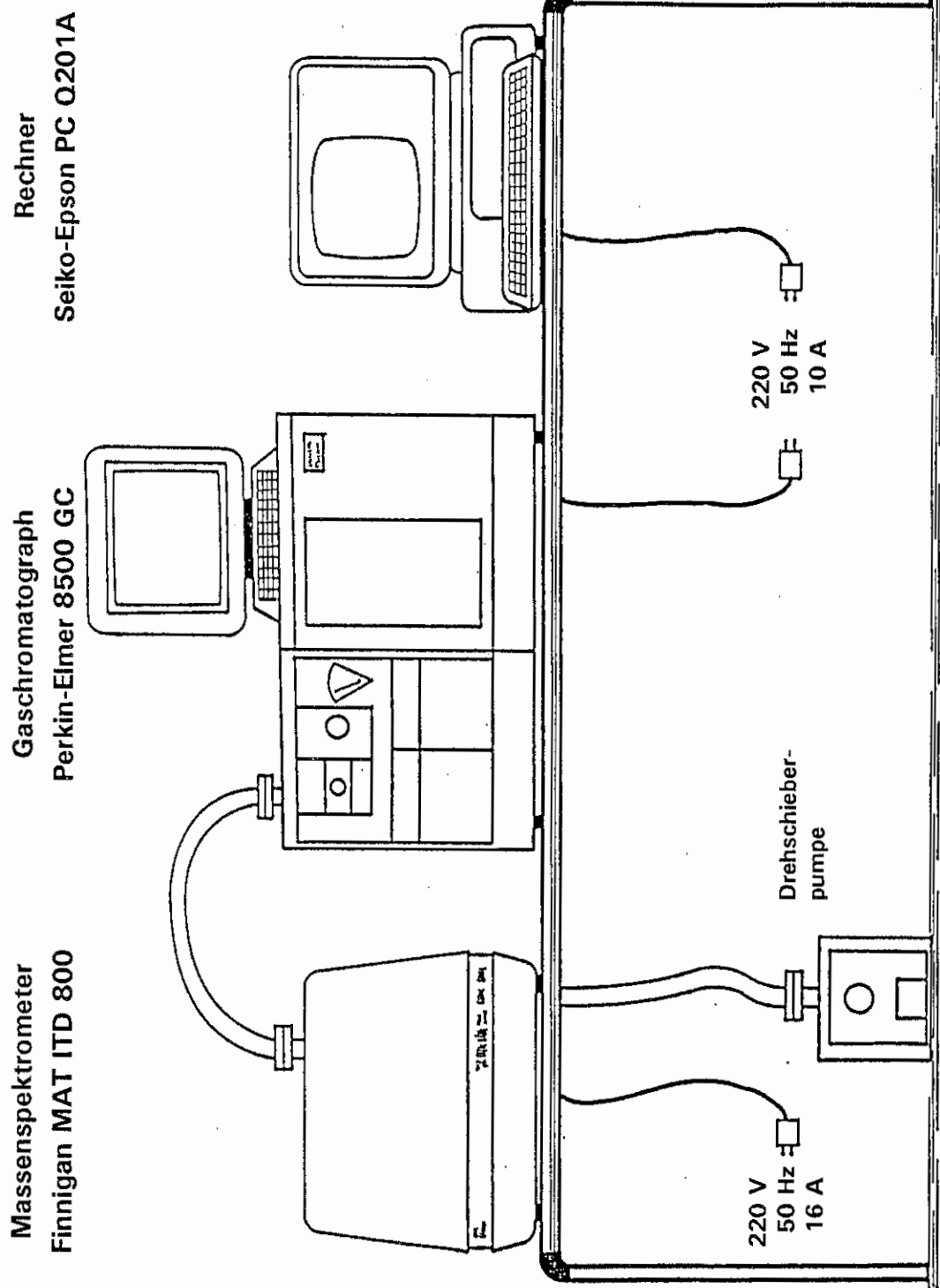


Bild 6: Der GC/MS-Arbeitsplatz [40, 41]

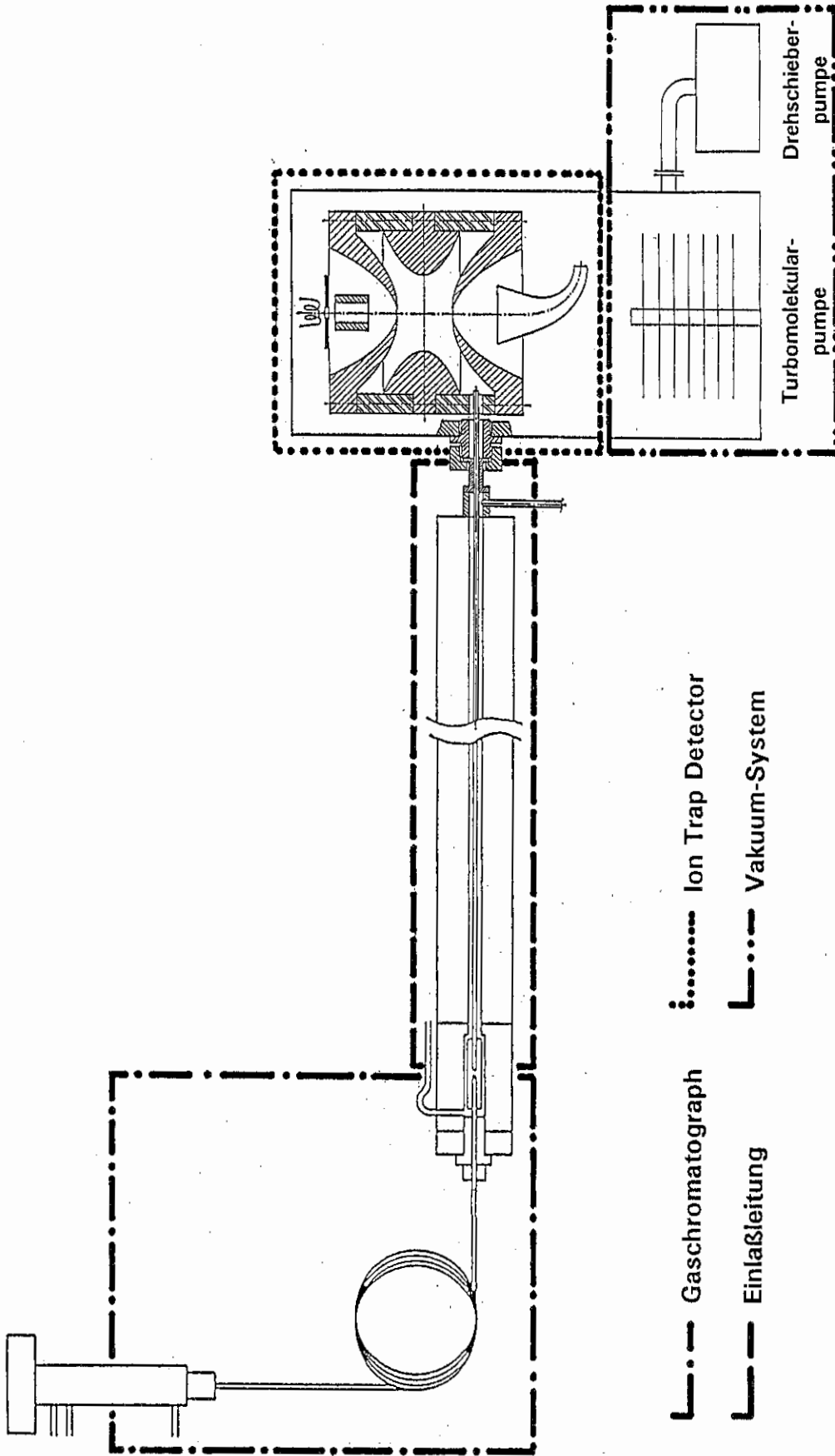


Bild 7: Der Anschluß des Massenspektrometers an den Gaschromatographen über die open-split-Einlaßleitung [41]

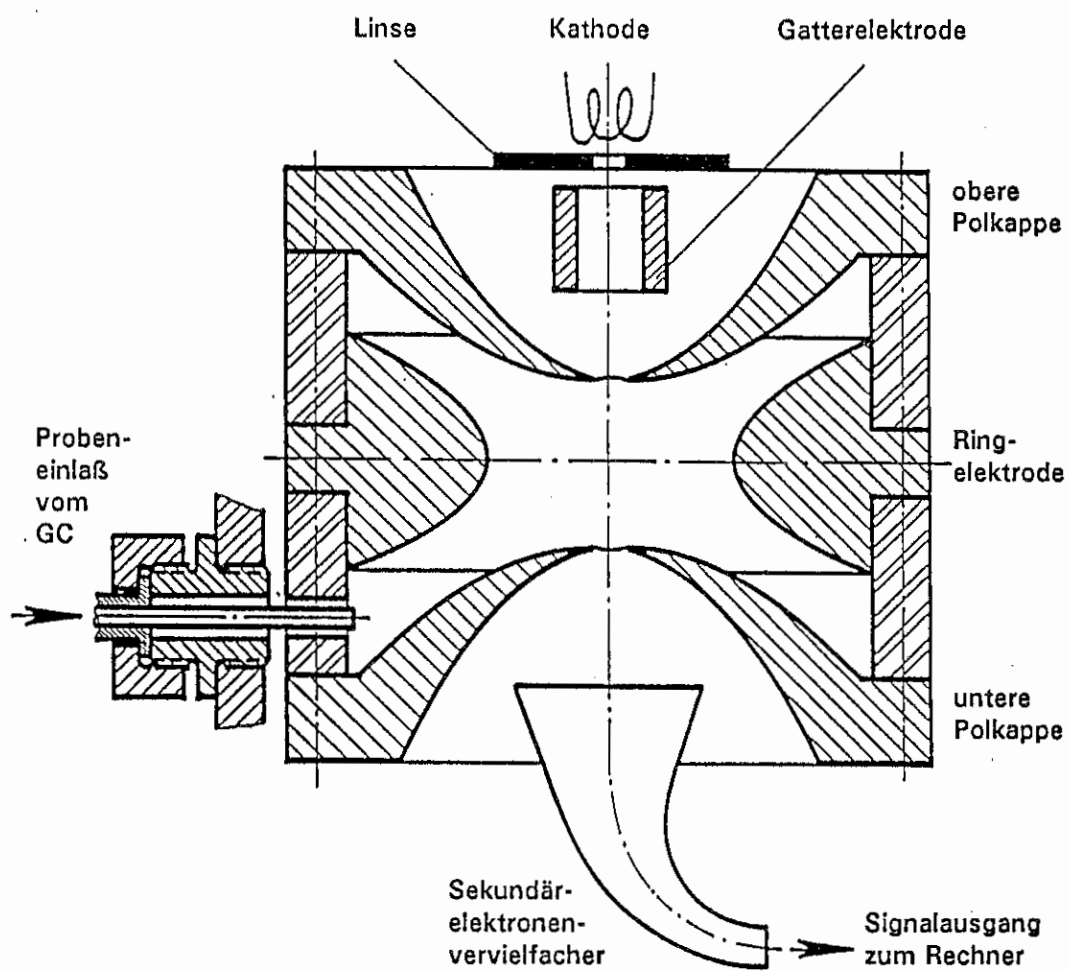


Bild 8: Der Ion Trap Massendetektor im Finnigan MAT ITD 800 [41]

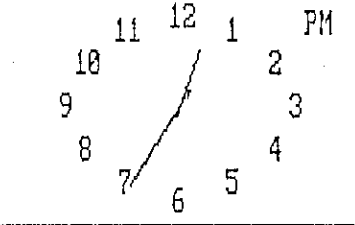
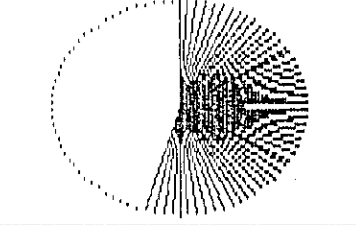
Mar-17-1992 Tuesday	ITD Applications V# 4.10	Free Space: 9908 Kbytes
	C - Chromatogram E - Library Editor F - File Manager K - Key Sequence L - Library Search M - Mass/Int Lists N - Chro Analysis O - Log File P - Plot Spooler Q - Quantitation R - Run User Program S - Spectrum Plots	
Library Searching		Analyzing Data From
D:\libr\ LIBR(NB)		D:\itds\dat\ 1703_1
Using Screen File		Spooling Reports To
----		D: AGF
<F1> - Applications <F3> - MultiTables <F5> - AutoControl		Alt-X - exit/quit ? - help page

Bild 9: Das Monitordisplay des Hauptmenüs

Autosampler Page Editor Mar-17-1992
 Total # Entries: Current Entry: Sequence File:

170392_5 Post-Run: Comment: PU Weichschaum Kleinversuch am 17.3.92 35-1/4min/8/150																					
Mass Range 34 to 150 Seconds/Scan 1.000 # uScans <input type="text" value="10"/> Acquire Time 25 Minutes Mult Voltage 1900 volts Xfer Temperature 250 deg C Peak Threshold 1 Fil/Mul Delay 150 seconds Mass Defect 100 mmu/100amu AGC on Background mass 45 amu	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Mid Table</th> </tr> <tr> <th>Mass/Mass Range</th> <th>Mass/Mass Range</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>(1) -----</td><td>(9) -----</td></tr> <tr><td>(2) -----</td><td>(10) -----</td></tr> <tr><td>(3) -----</td><td>(11) -----</td></tr> <tr><td>(4) -----</td><td>(12) -----</td></tr> <tr><td>(5) -----</td><td>(13) -----</td></tr> <tr><td>(6) -----</td><td>(14) -----</td></tr> <tr><td>(7) -----</td><td>(15) -----</td></tr> <tr><td>(8) -----</td><td>(16) -----</td></tr> </tbody> </table>	Mid Table		Mass/Mass Range	Mass/Mass Range	(1) -----	(9) -----	(2) -----	(10) -----	(3) -----	(11) -----	(4) -----	(12) -----	(5) -----	(13) -----	(6) -----	(14) -----	(7) -----	(15) -----	(8) -----	(16) -----
Mid Table																					
Mass/Mass Range	Mass/Mass Range																				
(1) -----	(9) -----																				
(2) -----	(10) -----																				
(3) -----	(11) -----																				
(4) -----	(12) -----																				
(5) -----	(13) -----																				
(6) -----	(14) -----																				
(7) -----	(15) -----																				
(8) -----	(16) -----																				
<Ctrl-S> - Select Scan Mode <input type="text" value="mid"/> <Ctrl-C> - Cal gas toggle on/ <input type="text" value="off"/> <Ctrl-A> - Acquisition Start <Ctrl-B> - Begin Auto-Sampler Run <Alt-F> - File Selection/Management	Alt(F1 - F10) get mid ranges Ctrl(F1 - F10) save mid ranges <Ctrl-R> - read from sequence file <Ctrl-W> - write to sequence file <Ctrl-D> - delete entry from sequ file																				

Bild 10: Das Monitordisplay während der Datenaufnahme

Chromatogram D:\itds\dat\110592_5 Acquired: May-11-1992 14:16:47
Comment: Verpackungsmaterial mit Brandschutzausruestung 35-1/4min/8/150
Scan Range: 151 - 1350 Scan: 668 Int = 355976 @ 11:09 100% = 369558

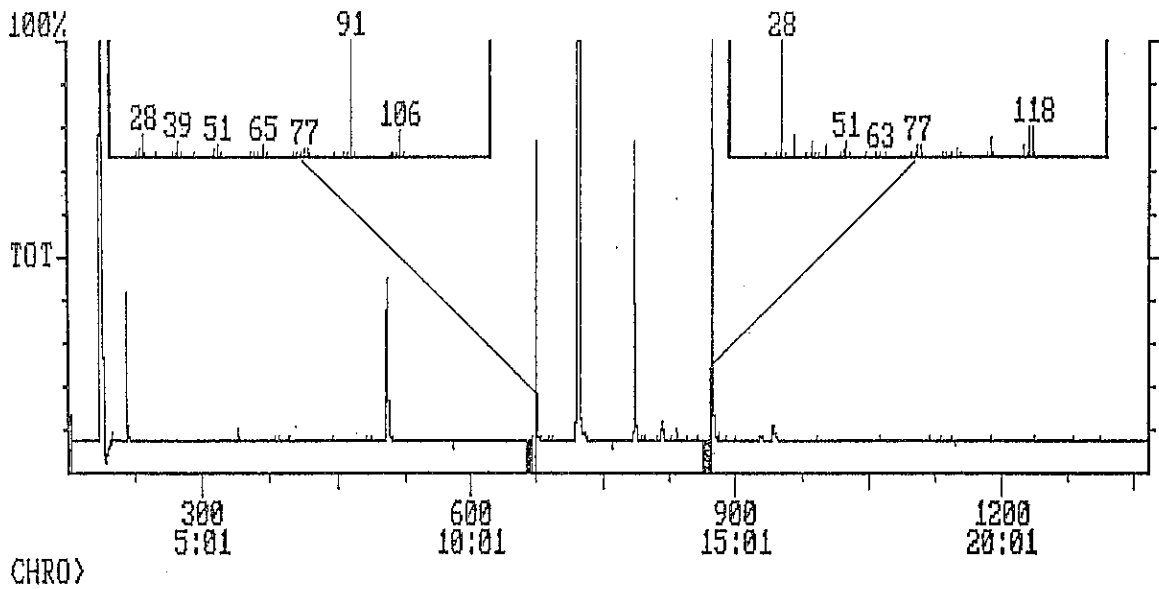


Bild 11: Das Monitordisplay des Chromatogramm-Programms

Analysis: Scans 151 to 1350 D:\itds\dat\110592_5 Acquired: May-11-1992 14:16:47
Comment: Verpackungsmaterial mit Brandschutzausruestung 35-1/4min/8/150
Anal: 100% = 2956464 Chro: 25% = 369560 Scan: 866 100% = 559 @ 14:27

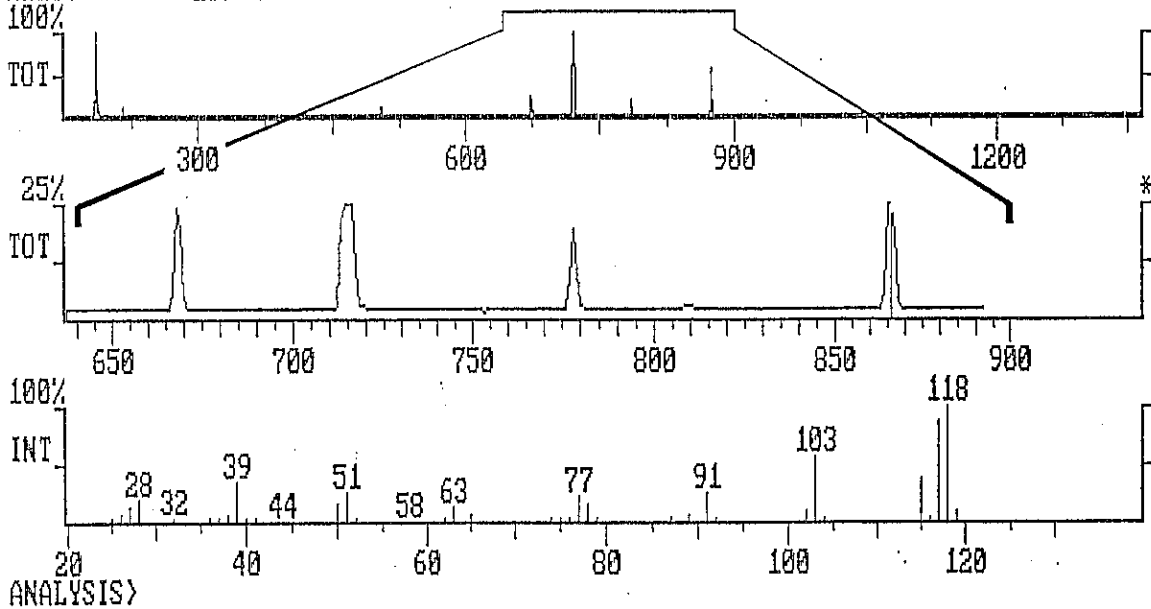
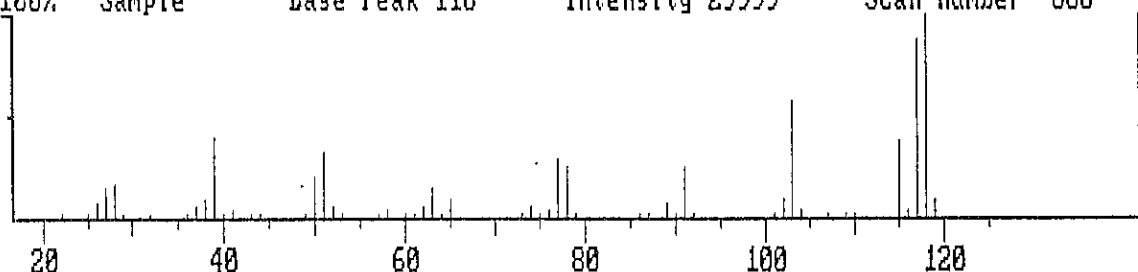


Bild 12: Das Monitordisplay des Analysis-Programms

Library Search D:\itds\dat\110592_5 Acquired:May-11-1992 14:16:47 + 14:27
Comment: Verpackungsmaterial mit Brandschutzausruestung 35-1/4min/8/150
100% Sample Base Peak 118 Intensity 29999 Scan number 866



Search Commands	Search Commands	Search Status
P - Purity Search	L - Select Library	Search Libr: LIBR(NB)
F - Fit Search	D - Delete Mass Peak	Search Type: Purity
R - Reverse Fit Search	W - Set Mol Weight Range	Mol Wt Limit: 45-150
I - Init Search Params	X - Set Sample Mass Range	Sample Range: 17 - 124
<Cr> - Start Search	M - Set Minimum to Search	Min Search #: 50

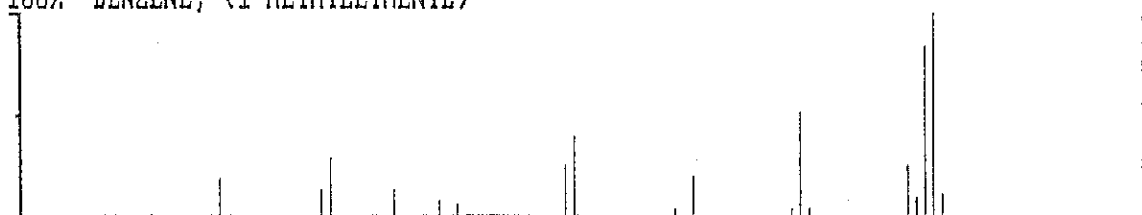
LIBR>

Bild 13: Das Monitordisplay während der Bibliothekssuche

Library Search D:\itds\dat\110592_5 Acquired: May-11-1992 14:16:47 + 14:27
 Comment: Verpackungsmaterial mit Brandschutzausruestung 35-1/4min/8/150
 100% Sample Base Peak 118 Intensity 29999 Scan number 866



100% BENZENE, (1-METHYLETHENYL)-



Formula: C9.H10, Rank 1 Index 2960
 Molecular weight 118 Purity 923 Fit 979 Rfit 923 Cas# 98-83-9
 LIBR(NB) (Purity, mass range 17 - 124, weight range 45 - 150)

Bild 14: Das Resultat der Bibliothekssuche: Das Spektrum des von der Bibliothek favorisierten Vorschlags unter dem Probenspektrum

Search Results	Datafile: 110592_5	Spectrum: 866	Library: LIBR(NB)
(1) BENZENE, (1-METHYLETHENYL)- # 2960 Purity: 923 Fit: 979 Rfit: 923 CAS# 98-83-9			
(2) BENZENE, 1-PROPENYL- # 2966 Purity: 909 Fit: 977 Rfit: 909 CAS# 637-50-3			
(3) BENZENE, 1-ETHENYL-2-METHYL- # 2964 Purity: 842 Fit: 915 Rfit: 842 CAS# 611-15-4			
(4) BENZENE, 1-ETHENYL-3-METHYL- # 2961 Purity: 833 Fit: 926 Rfit: 833 CAS# 100-80-1			
(5) BENZENE, ETHENYLMETHYL- # 2968 Purity: 832 Fit: 925 Rfit: 832 CAS# 25013-15-4			
(6) BENZENE, 2-PROPENYL- # 2962 Purity: 828 Fit: 900 Rfit: 828 CAS# 300-57-2			
(7) BENZENE, 1-ETHENYL-4-METHYL- # 2965 Purity: 813 Fit: 923 Rfit: 813 CAS# 622-97-9			
(8) BENZENE, CYCLOPROPYL- # 2967 Purity: 795 Fit: 899 Rfit: 816 CAS# 873-49-4			
(9) 1H-INDENE, 2,3-DIHYDRO- # 2963 Purity: 776 Fit: 879 Rfit: 798 CAS# 496-11-7			
(10) AZETIDINE, 3-METHYL-3-PHENYL- # 7036 Purity: 764 Fit: 951 Rfit: 771 CAS# 5961-33-1			

Bild 15: Das Resultat der Bibliothekssuche: die Liste der Bibliotheksvorschläge

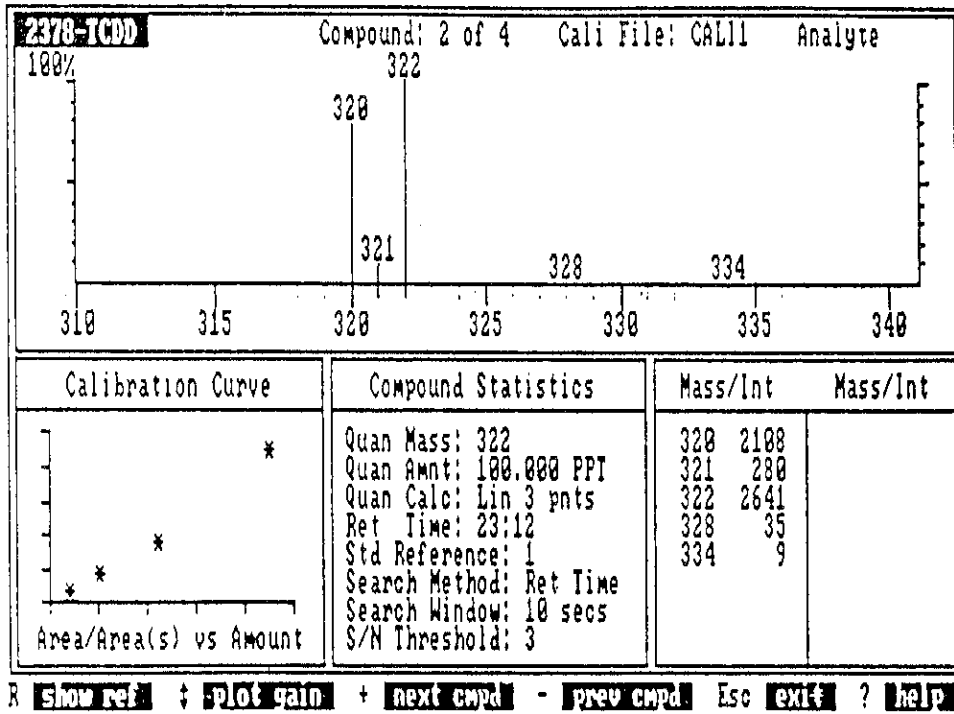
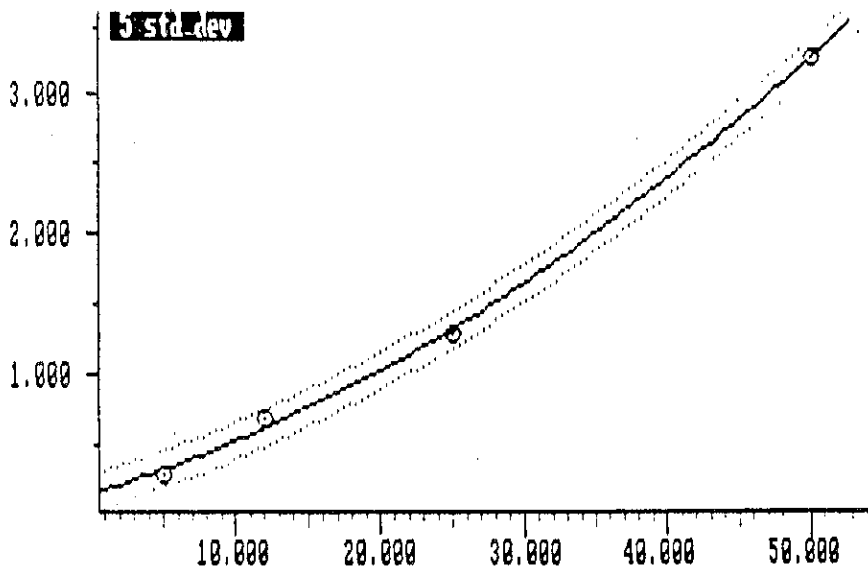


Bild 16a: Das Monitordisplay bei der automatischen Quantifizierung [41]

Calibration Plot (Int Stds) Filename: CAL11 Correlation Coeff: 0.993
 2378-TCDD Compound: 2 of 4 Standard Deviation: 0.039
 (Area of Sample/Area of Standard) vs (Amount of Sample Injected) (Lin/Lin)



Ctrl's Dstd dev Edit F1/F2/F3/F4 F5/F6 Show Ints Mkey Norm Plot Scale X/Yrange

Bild 16b: Eine Kalibrierungskurve zweiter Ordnung mit eingezeichnetem Bereich für die Standardabweichung [41]

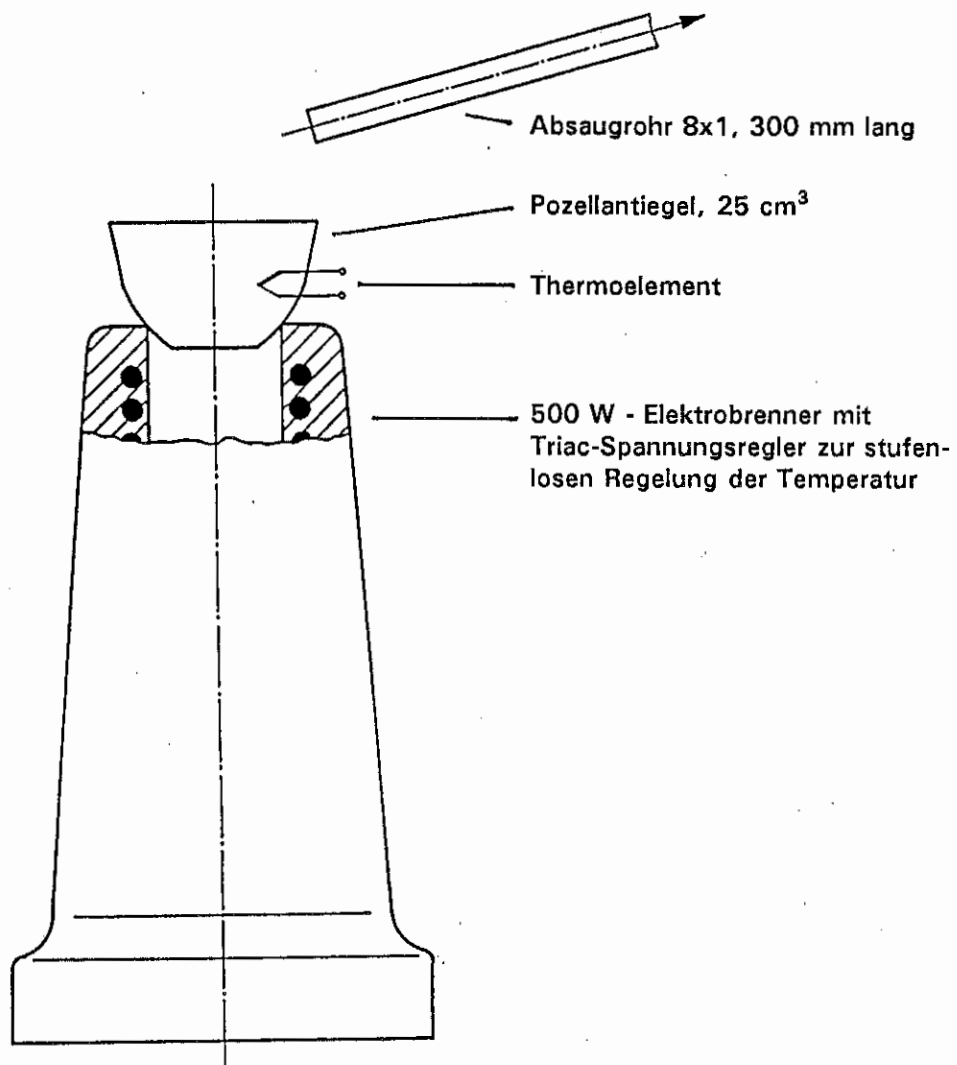


Bild 17: Die Einrichtung für Laborversuche

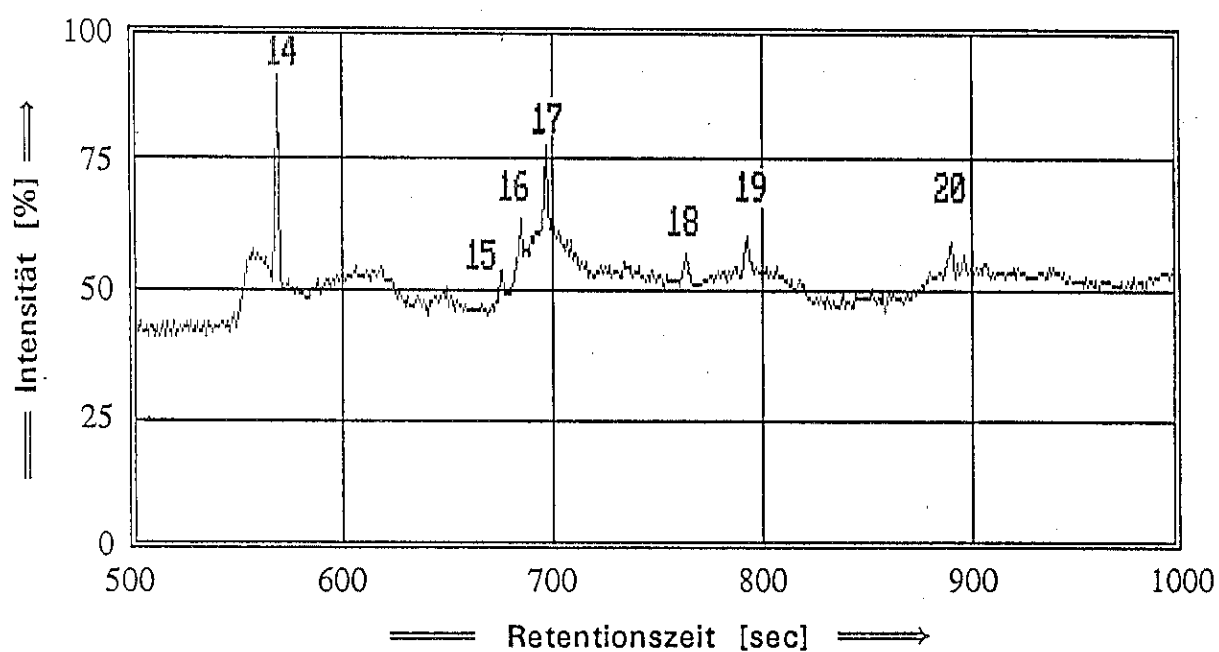
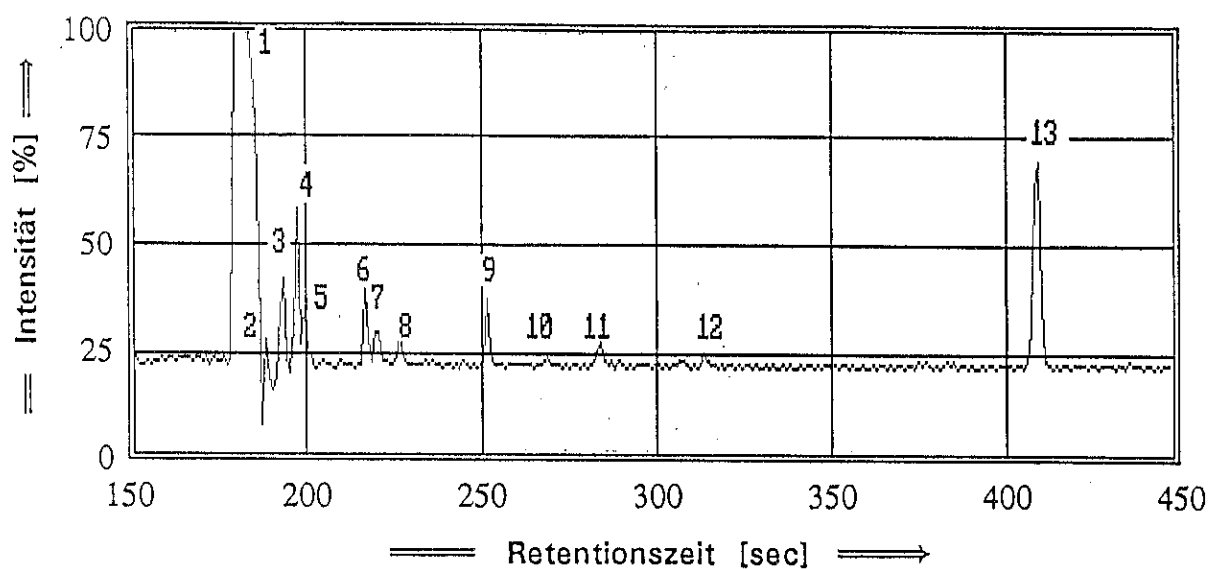


Bild 18a: Das Totalionenchromatogramm der Brandgasanalyse von mit Mattenöl behandelter Baumwolle (Laborversuch)

Analytische Parameter der GC/MS-Analyse:

- Trennsäule: Dünnfilm-Quarzkapillarsäule (OV-1),
 $l = 50 \text{ m}$, $\varnothing_i = 0,25 \text{ mm}$, $\delta = 0,4 \mu\text{m}$,
- Trägergas: Helium mit 140 kPa Vordruck,
- Temperaturprogramm: 27 °C (10 min) - 8 °C/min - 150 °C

Peak-Nr.	Retentionszeit [sec]	Vorschläge der NIST-Bibliothek
1	182	Luft
2	189	1-Propen
3	194	Acetaldehyd
4	198	1,3-Butadien
5	200	1-Buten-3-in
6	217	?
7	220	?
8	227	Furan
9	252	3-Penten-1-in
10	269	2-Methyl-2-Propenal
11	284	Methyl-Vinyl-Keton
12	313	2-Methyl-Furan
13	409	Benzol
14	568	Toluol
15	677	Ethyl-Benzol
16	686	Ethinyl-Benzol
17	698	Styrol
18	764	Benzo-Furan
19	793	1-Propinyl-Benzol
20	890	Naphthalin

Bild 18b: Die Identifikationsvorschläge der NIST-Bibliothek für die oben abgebildeten Peaks

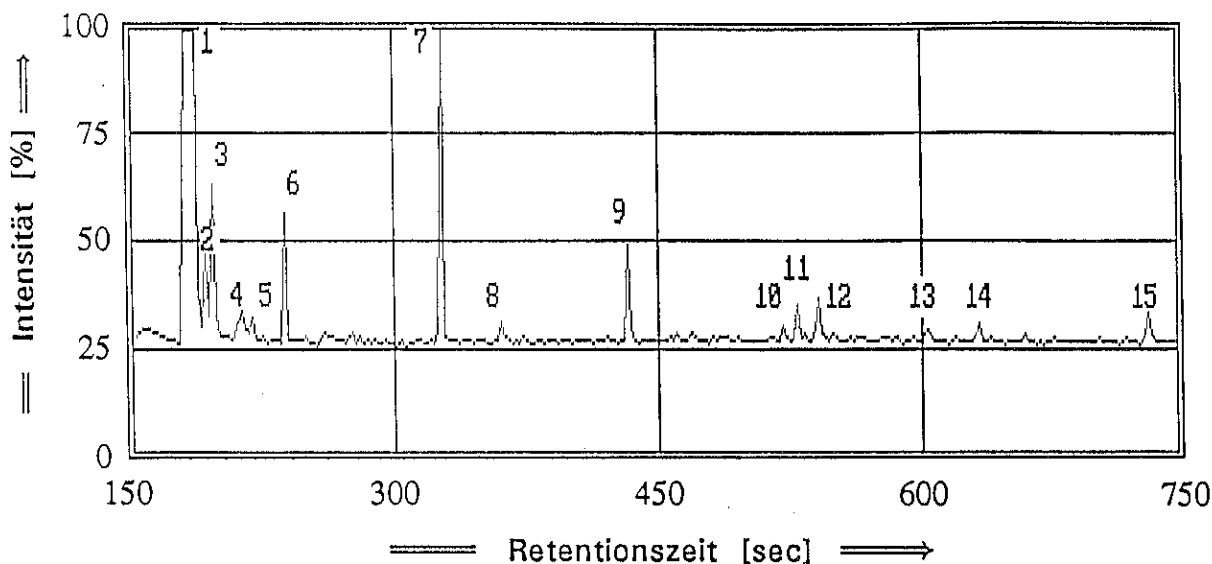


Bild 19a: Das Totalionenchromatogramm der Brandgasanalyse von mit Mattenöl behandelter Baumwolle (Brandversuchshalle)

Analytische Parameter der GC/MS-Analyse:

- Trennsäule: Dünnsfilm-Quarzkapillarsäule (OV-1),
 $l = 50\text{ m}$, $\varnothing_i = 0,25\text{ mm}$, $\delta = 0,4\text{ }\mu\text{m}$,
- Trägergas: Helium mit 140kPa Vordruck,
- Temperaturprogramm: 35 °C (5 min) - 100 °C/min - 150 °C

Peak-Nr.	Retentionszeit [sec]	Vorschläge der NIST-Bibliothek
1	186	Luft
2	192	?
3	198	1,3-Butadien
4	214	?
5	220	Furan
6	238	3-Penten-1-in
7	326	Benzol
8	360	?
9	432	Toluol
10	520	Ethyl-Benzol
11	528	Ethynyl-Benzol
12	540	Styrol
13	604	?
14	632	1-Propinyl-Benzol
15	730	Naphthalin

Bild 19b: Die Identifikationsvorschläge der NIST-Bibliothek für die oben abgebildeten Peaks

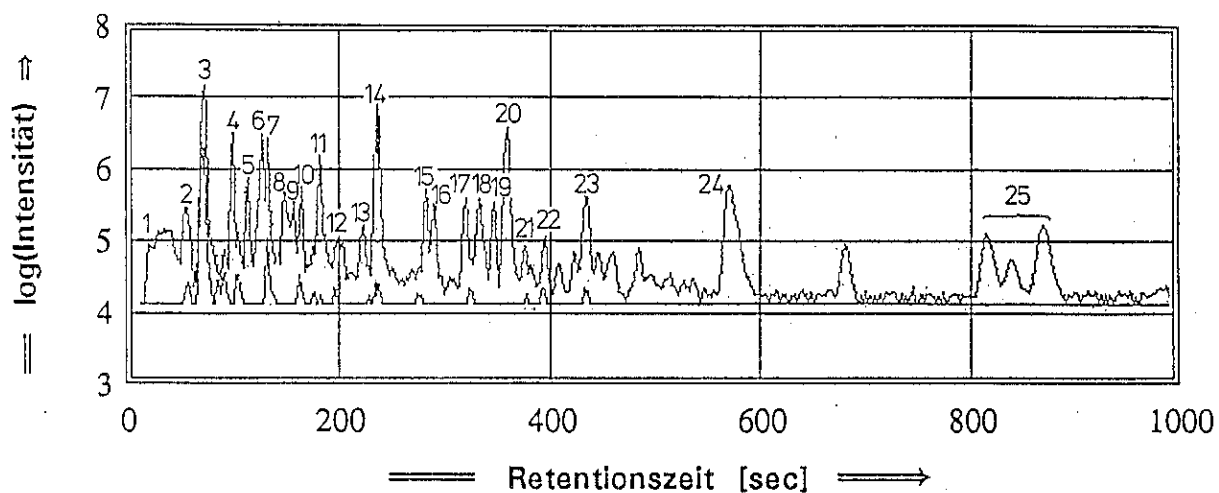


Bild 20a: Das mit dem MM-1[®] gemessene Totalionenchromatogramm der Brandgasanalyse von mit Mattenöl behandelter Baumwolle (Brandversuchshalle, Probenahme nach 2 min Branddauer)

Analytische Parameter der GC/MS-Analyse:

- Trennsäule: Dickfilm-Quarzkapillarsäule (DB-1),
 $l = 5 \text{ m}$, $\varnothing_i = 0,32 \text{ mm}$, $\delta = 5 \mu\text{m}$,
- Trägergas: Luft unter Atmosphärendruck,
- Temperaturprogramm: $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (15 sec) - $\approx 60 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ - $240 \text{ }^\circ\text{C}$

Peak-Nr.	Retentionszeit [sec]	Vorschläge der NIST-Bibliothek
1	14	Schwefeldioxid
2	51	?
3	67	Benzol
4	95	Toluol
5	107	Furaldehyd
6	126	Ethinyl-Benzol
7	127	Styrol
8	149	Benzaldehyd
9	153	(Molekulargewicht 94, 103, 115) ?
10	160	Benzo-Furan
11	179	Inden
12	195	Methyl-Benzofuran
13	217	Methyl-Inden ?
14	231	Naphthalin
15	277	Methyl-Naphthalin-Isomer
16	285	Methyl-Naphthalin-Isomer
17	316	Biphenyl
18	329	Acenaphthylen
19	343	Ethenyl-Naphthalin
20	356	Biphenylen
21	373	(Molekulargewicht 153, 168) ?
22	393	Dibenzo-Furan
23	434	Fluoren
24	570	Anthracen oder Phenanthren
25	816	Aceanthrylen, Fluoranthen oder Pyren
25	840	Aceanthrylen, Fluoranthen oder Pyren
25	872	Aceanthrylen, Fluoranthen oder Pyren

Bild 20b: Die Identifikationsvorschläge der NIST-Bibliothek für die oben abgebildeten Peaks

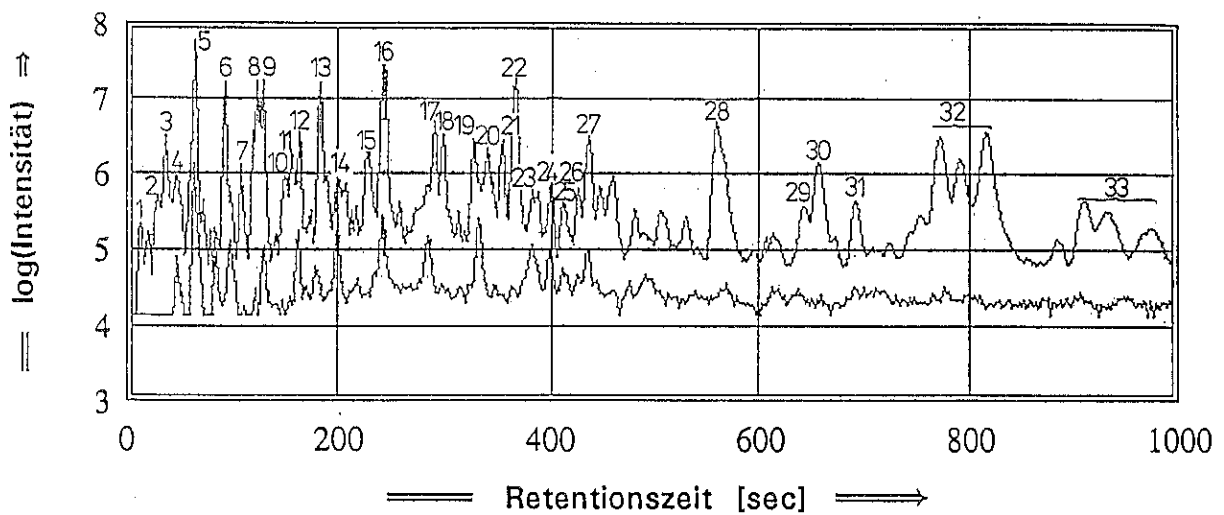


Bild 21a: Das mit dem MM-1[®] gemessene Totalionenchromatogramm der Brandgasanalyse von mit Mattenöl behandelter Baumwolle (Brandversuchshalle, Probenahme nach 5 min Branddauer)

Analytische Parameter der GC/MS-Analyse:

- Trennsäule: Dickfilm-Quarzkapillarsäule (DB-1),
 $l = 5 \text{ m}$, $\varnothing_i = 0,32 \text{ mm}$, $\delta = 5 \mu\text{m}$,
- Trägergas: Luft unter Atmosphärendruck,
- Temperaturprogramm: $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (15 sec) - $\approx 60 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ - $240 \text{ }^\circ\text{C}$

Peak-Nr.	Retentionszeit [sec]	Vorschläge der NIST-Bibliothek
1	12	Schwefeldioxid
2	27	Aceton
3	36	Cyclo-Pentadien
4	45	Alken ?
5	63	Benzol
6	93	Toluol
7	108	Furaldehyd
8	125	Ethynyl-Benzol
9	130	Styrol
10	146	Isopropyl-Benzol
11	152	(Molekulargewicht 94, 103, 115) ?
12	160	Benzo-Furan
13	178	Inden
14	198	Methyl-Benzofuran
15	222	Methyl-Inden
16	235	Naphthalin
17	284	Methyl-Naphthalin-Isomer
18	290	Methyl-Naphthalin-Isomer
19	320	Biphenyl
20	332	Acenaphthylen
21	348	Ethenyl-Naphthalin
22	360	Biphenylen
23	375	(Molekulargewicht 153, 168) ?
24	395	Dibenzo-Furan
25	407	(Molekulargewicht 168) ?
26	421	(Molekulargewicht 165, 166) ?
27	430	Fluoren
28	556	Anthracen oder Phenanthren
29	642	Methyl-Anthracen
30	656	(Molekulargewicht 190) ?
31	691	(Molekulargewicht 205) ?
32	771	Aceanthylen, Fluoranthen oder Pyren
32	790	Aceanthylen, Fluoranthen oder Pyren
32	815	Aceanthylen, Fluoranthen oder Pyren
33	908	PAK (Molekulargewicht 216) ?
33	930	PAK (Molekulargewicht 216) ?
33	972	PAK (Molekulargewicht 216) ?

Bild 21b: Die Identifikationsvorschläge der NIST-Bibliothek für die oben abgebildeten Peaks

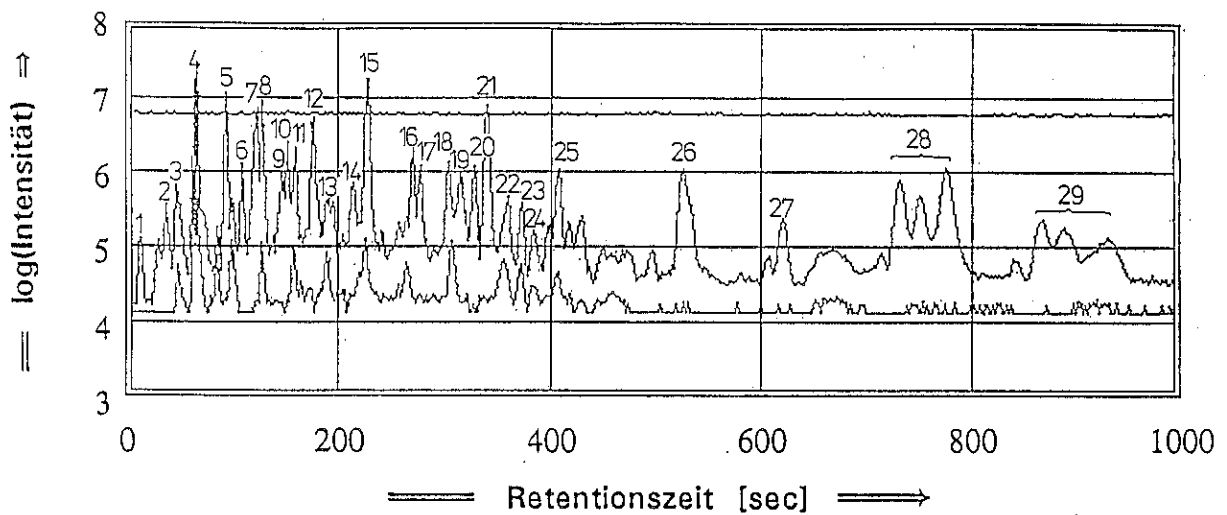


Bild 22a: Das mit dem MM-1[®] gemessene Totalionenchromatogramm der Brandgasanalyse von mit Mattenöl behandelte Baumwolle (Brandversuchshalle, Probenahme nach 10 min Branddauer)

Analytische Parameter der GC/MS-Analyse:

- Trennsäule: Dickfilm-Quarzkapillarsäule (DB-1),
 $\ell = 5 \text{ m}$, $\varnothing_i = 0,32 \text{ mm}$, $\delta = 5 \mu\text{m}$,
- Trägergas: Luft unter Atmosphärendruck,
- Temperaturprogramm: $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (15 sec) - $\approx 60 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ - $240 \text{ }^\circ\text{C}$

Peak-Nr.	Retentionszeit [sec]	Vorschläge der NIST-Bibliothek
1	10	Schwefeldioxid
2	34	(Molekulargewicht 66) ?
3	43	Alken ?
4	61	Benzol
5	91	Toluol
6	105	Furaldehyd
7	117	Xylol, Ethinyl-Benzol ?
8	125	Styrol
9	144	Benzaldehyd
10	149	Cyano-Benzol
11	155	Benzo-Furan
12	171	Inden
13	184	Methyl-Benzofuran
14	211	Methyl-Inden
15	223	Naphthalin
16	266	Methyl-Naphthalin-Isomer
17	273	Methyl-Naphthalin-Isomer
18	299	Biphenyl
19	310	Acenaphthylen
20	324	Ethenyl-Naphthalin
21	333	Biphenylen
22	354	(Molekulargewicht 153, 168) ?
23	368	Dibenzo-Furan
24	379	?
25	402	Fluoren
26	519	Anthracen oder Phenanthren
27	615	PAK (Molekulargewicht 190) ?
28	727	Aceanthrylen, Fluoranthen oder Pyren
28	746	Aceanthrylen, Fluoranthen oder Pyren
28	770	Aceanthrylen, Fluoranthen oder Pyren
29	863	PAK (Molekulargewicht 216) ?
29	883	PAK (Molekulargewicht 216) ?
29	925	PAK (Molekulargewicht 216) ?

Bild 22b: Die Identifikationsvorschläge der NIST-Bibliothek für die oben abgebildeten Peaks

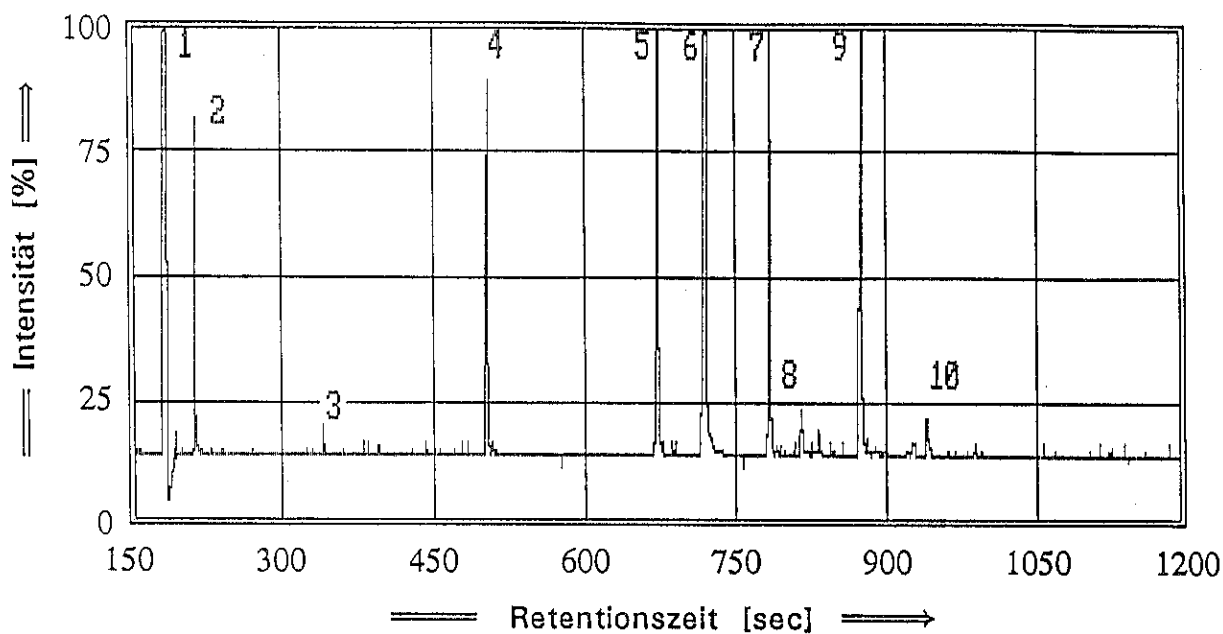


Bild 23a: Das Totalionenchromatogramm der Rauchgasanalyse von auf 300 °C erhitztem geschäumtem Polystyrol (Laborversuch)

Analytische Parameter der GC/MS-Analyse:

- Trennsäule: Dünnschicht-Quarzkapillarsäule (OV-1),
 $l = 50 \text{ m}$, $\varnothing_i = 0,25 \text{ mm}$, $\delta = 0,4 \mu\text{m}$,
- Trägergas: Helium mit 140 kPa Vordruck,
- Temperaturprogramm: 35 °C (4 min) - 8 °C/min - 150 °C

Peak-Nr.	Retentionszeit [sec]	Vorschläge der NIST-Bibliothek
1	186	Luft
2	216	Propionaldehyd
3	340	Benzol
4	501	Toluol
5	668	Ethyl-Benzol
6	715	Styrol
7	778	Isopropyl-Benzol
8	809	Benzaldehyd
9	866	1-Propenyl-Benzol
10	931	?

Bild 23b: Die Identifikationsvorschläge der NIST-Bibliothek für die oben abgebildeten Peaks

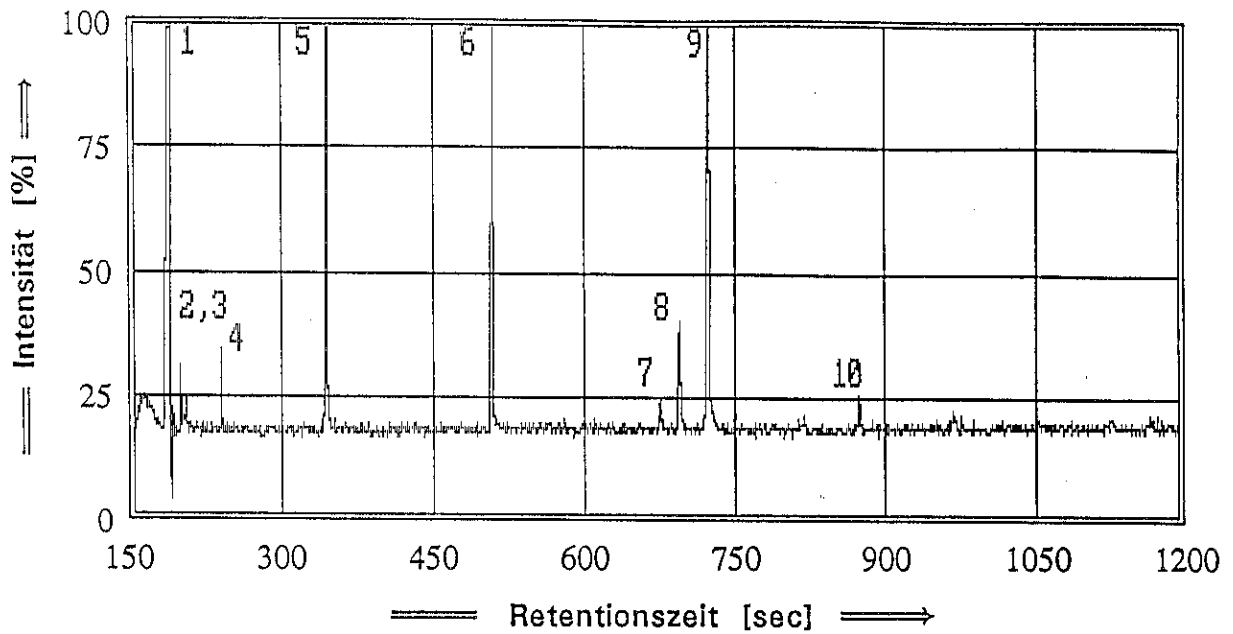


Bild 24a: Das Totalionenchromatogramm der Rauchgasanalyse von auf 500 °C erhitztem geschäumtem Polystyrol (Laborversuch)

Analytische Parameter der GC/MS-Analyse:

- Trennsäule: Dünnfilm-Quarzkapillarsäule (OV-1),
 $l = 50\text{m}$, $\varnothing_i = 0,25\text{mm}$, $\delta = 0,4\mu\text{m}$,
- Trägergas: Helium mit 140kPa Vordruck,
- Temperaturprogramm: 35 °C (4 min) - 8 °C/min - 150 °C

Peak-Nr.	Retentionszeit [sec]	Vorschläge der NIST-Bibliothek
1	187	Luft
2	200	1-Buten-3-in
3	204	Brom-Methan
4	240	1-Penten-3-in
5	340	Benzol
6	501	Toluol
7	669	Ethyl-Benzol
8	687	Ethynyl-Benzol
9	714	Styrol
10	866	1-Propenyl-Benzol

Bild 24b: Die Identifikationsvorschläge der NIST-Bibliothek für die oben abgebildeten Peaks

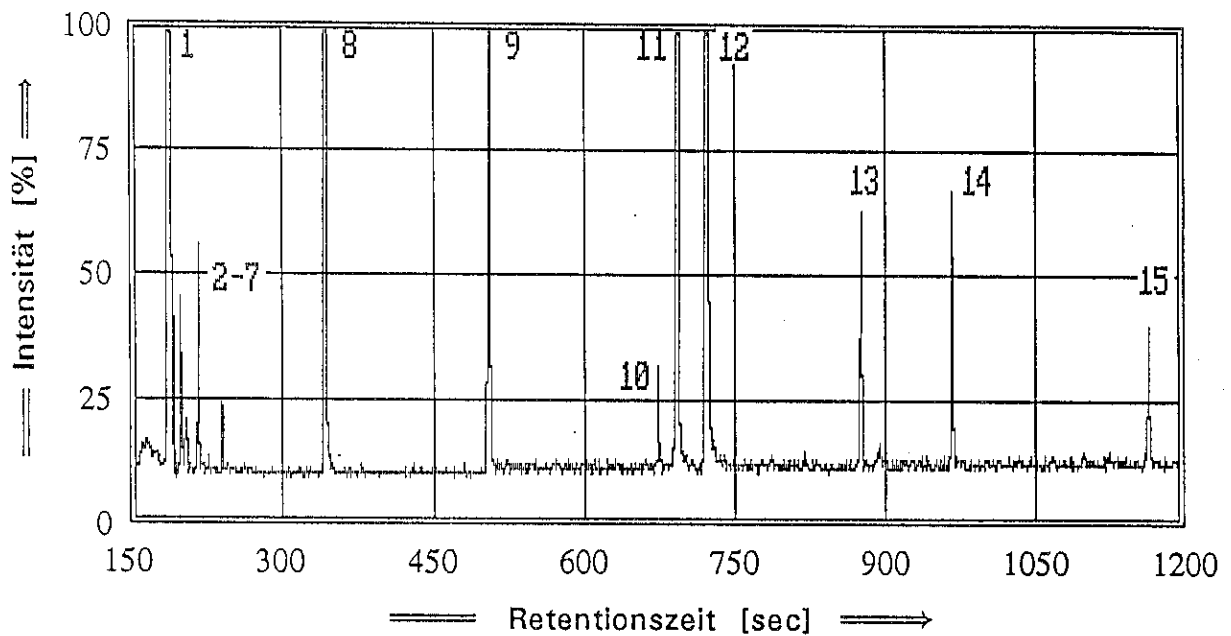


Bild 25a: Das Totalionenchromatogramm der Brandgasanalyse von geschäumtem Polystyrol (Brandversuchshalle)

Analytische Parameter der GC/MS-Analyse:

- Trennsäule: Dünnfilm-Quarzkapillarsäule (OV-1),
 $l = 50\text{ m}$, $\varnothing_i = 0,25\text{ mm}$, $\delta = 0,4\text{ }\mu\text{m}$,
- Trägergas: Helium mit 140 kPa Vordruck,
- Temperaturprogramm: 35 °C (4 min) - 8 °C/min - 150 °C

Peak-Nr.	Retentionszeit [sec]	Vorschläge der NIST-Bibliothek
1	187	Luft
2	193	?
3	196	?
4	200	1,3-Butadien
5	205	Brom-Methan
6	217	Propionaldehyd
7	240	1-Penten-3-in
8	341	Benzol
9	502	Toluol
10	670	Ethyl-Benzol
11	687	Ethynyl-Benzol
12	716	Styrol
13	867	1-Propenyl-Benzol
14	958	1-Propinyl-Benzol
15	1153	Naphthalin

Bild 25b: Die Identifikationsvorschläge der NIST-Bibliothek für die oben abgebildeten Peaks

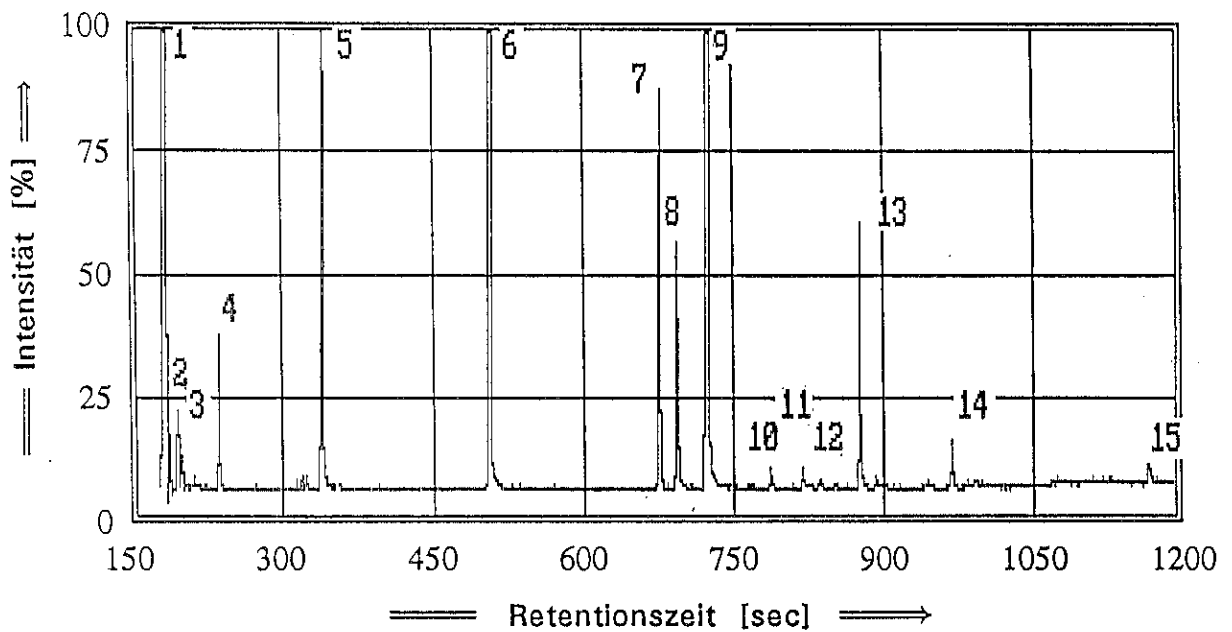


Bild 26a: Das Totalionenchromatogramm der Brandgasanalyse von expandiertem Polystyrol-Hartschaum (Laborversuch)

Analytische Parameter der GC/MS-Analyse:

- Trennsäule: Dünnschicht-Quarzkapillarsäule (OV-1),
 $l = 50\text{ m}$, $\varnothing_i = 0,25\text{ mm}$, $\delta = 0,4\ \mu\text{m}$,
- Trägergas: Helium mit 140kPa Vordruck,
- Temperaturprogramm: 35 °C (4 min) - 8 °C/min - 150 °C

Peak-Nr.	Retentionszeit [sec]	Vorschläge der NIST-Bibliothek
1	187	Luft
2	201	1,3-Butadien
3	206	1,3-Butadiin
4	241	3-Penten-1-in
5	342	Benzol
6	503	Toluol
7	671	Ethyl-Benzol
8	688	Ethynyl-Benzol
9	717	Styrol
10	780	Isopropyl-Benzol
11	811	Isopropenyl-Benzol
12	829	1-Propyl-Benzol
13	868	1-Propenyl-Benzol
14	959	1-Propinyl-Benzol
15	1155	Naphthalin

Bild 26b: Die Identifikationsvorschläge der NIST-Bibliothek für die oben abgebildeten Peaks

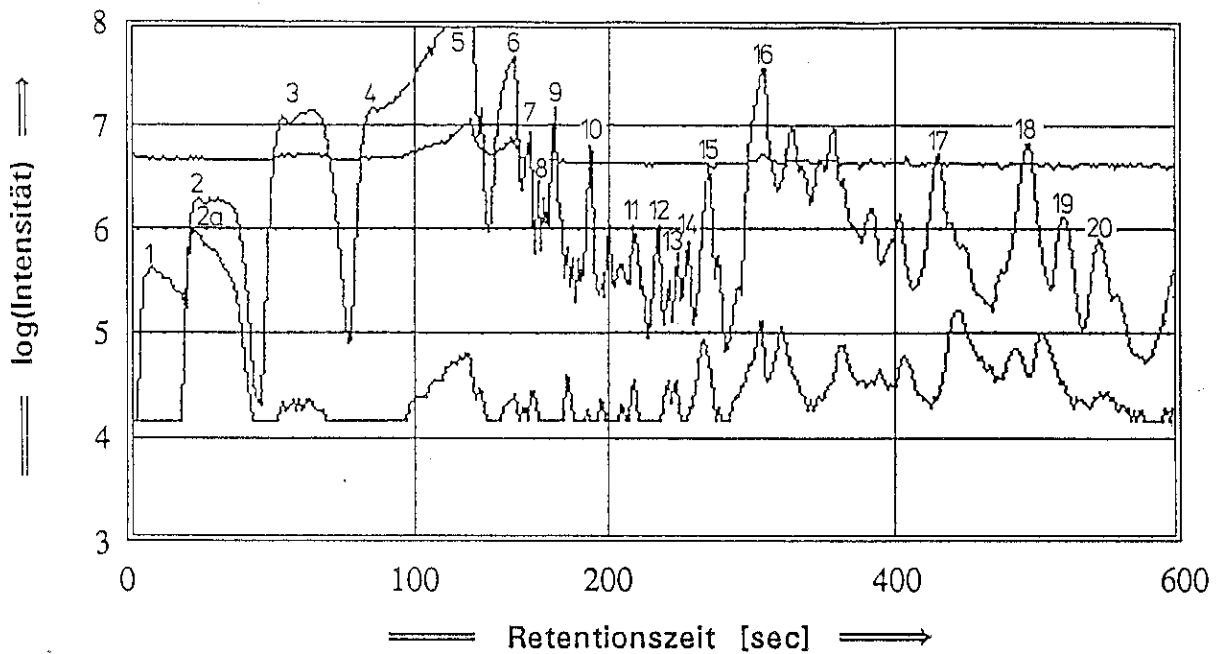


Bild 27a: Das mit dem MM-1[®] gemessene Totalionenchromatogramm der Brandgasanalyse von expandiertem Polystyrol-Hartschaum (Laborversuch)

Analytische Parameter der GC/MS-Analyse:

- Trennsäule: Dickfilm-Quarzkapillarsäule (DB-1),
 $l = 8 \text{ m}$, $\varnothing_i = 0,32 \text{ mm}$, $\delta = 5 \mu\text{m}$,
- Trägergas: Luft unter Atmosphärendruck,
- Temperaturprogramm: $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (15 sec) - $\approx 60 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ - $240 \text{ }^\circ\text{C}$

Peak-Nr.	Retentionszeit [sec]	Vorschläge der NIST-Bibliothek
1	10	Aceton
2	24	D-Benzol
2a	25	H-Benzol
3	58	Toluol
4	84	Xylol
5	102	Styrol
6	132	Isopropenyl-Benzol
7	146	Methyl-Styrol
8	150	Inden
9	160	Acetyl-Benzol
10	182	Naphthalin
11	214	Methyl-Naphthalin-Isomer
12	231	PAK (Molekulargewicht 154) ?
13	246	Diphenyl-Methan ?
14	253	PAK (Molekulargewicht 152) ?
15	266	Diphenyl-Ethan
16	306	Diphenyl-Propan
17	431	Dihydro-Pyren
18	492	Phenyl-Methyl-Naphthalin
19	520	Terphenyl-Isomer
20	544	Terphenyl-Isomer

Bild 27b: Die Identifikationsvorschläge der NIST-Bibliothek für die oben abgebildeten Peaks

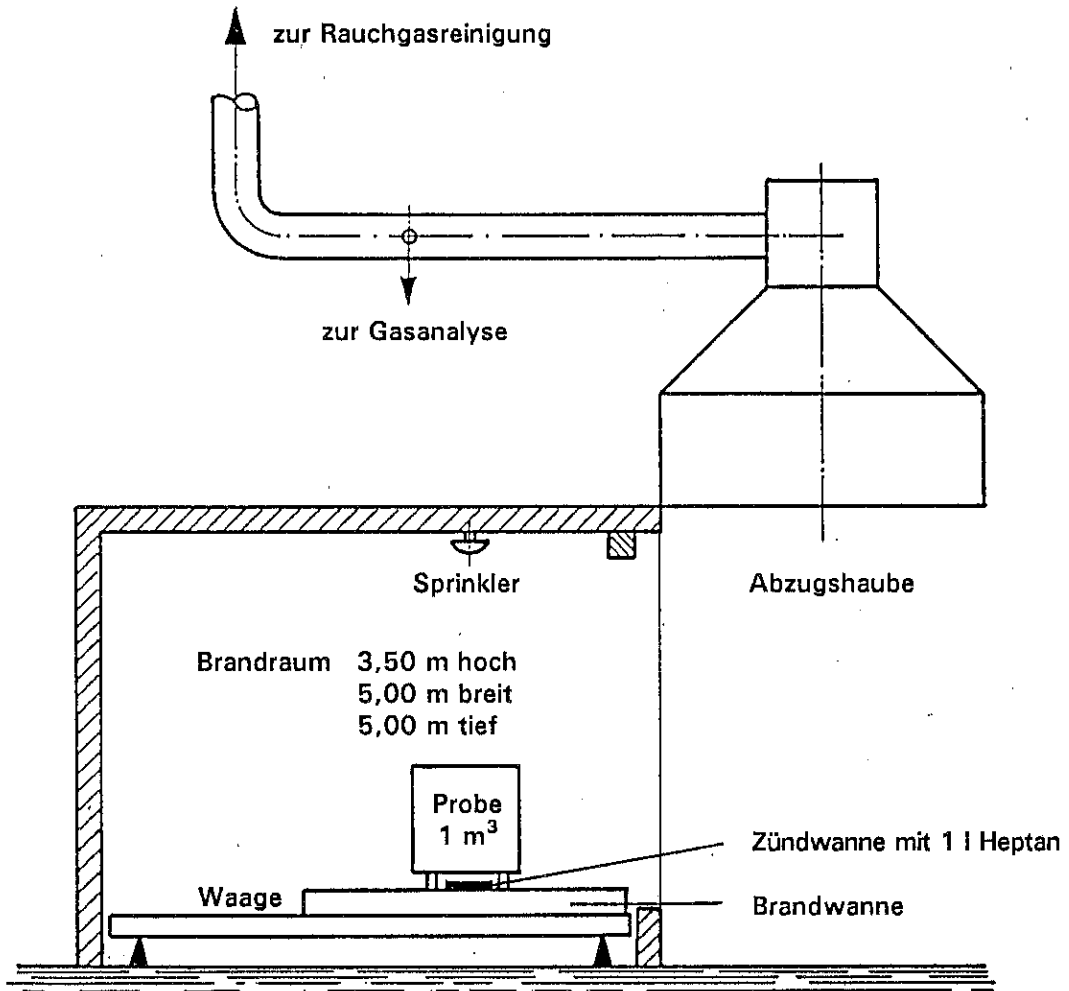
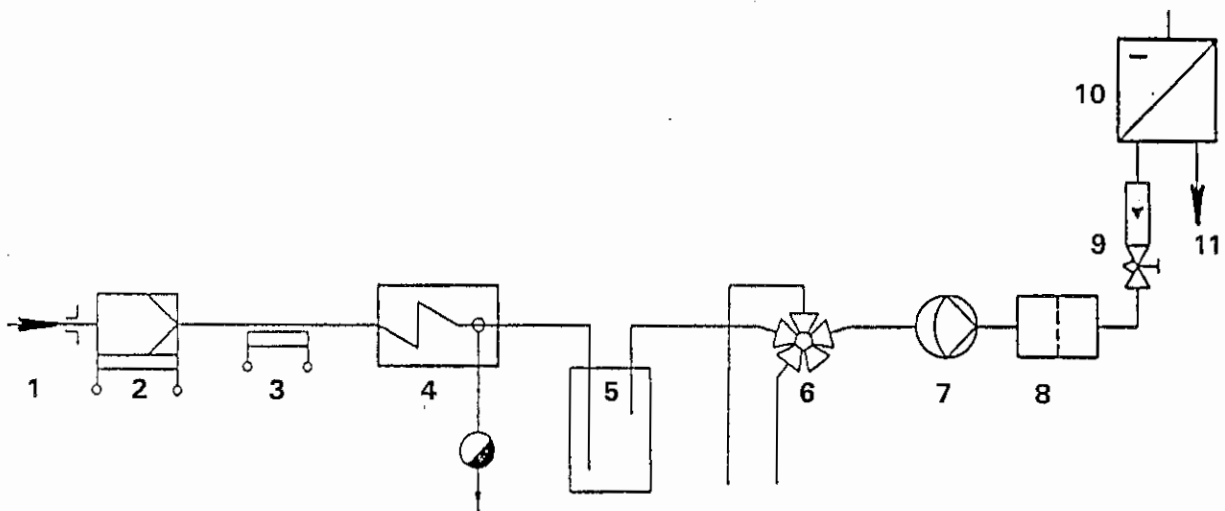


Bild 28: Aufbau des Versuchszustandes für Großbrandversuche in der Halle der Forschungsstelle für Brandschutztechnik



- 1 Entnahmesonde
- 2 Außenfilter mit Heizung
- 3 beheizte Entnahmeleitung
- 4 Meßgaskühler
- 5 Konverter oder Gaswaschflasche
- 6 5-Wege-Hahn für Prüfgasumschaltung
- 7 Membranpumpe
- 8 Membranfilter
- 9 Strömungsmesser mit Nadelventil
- 10 Analysator
- 11 Probenahme für die GC/MS-Analyse

Bild 29: Beispiel einer Meßgas-Aufbereitungskette für die Gasanalyse [53]

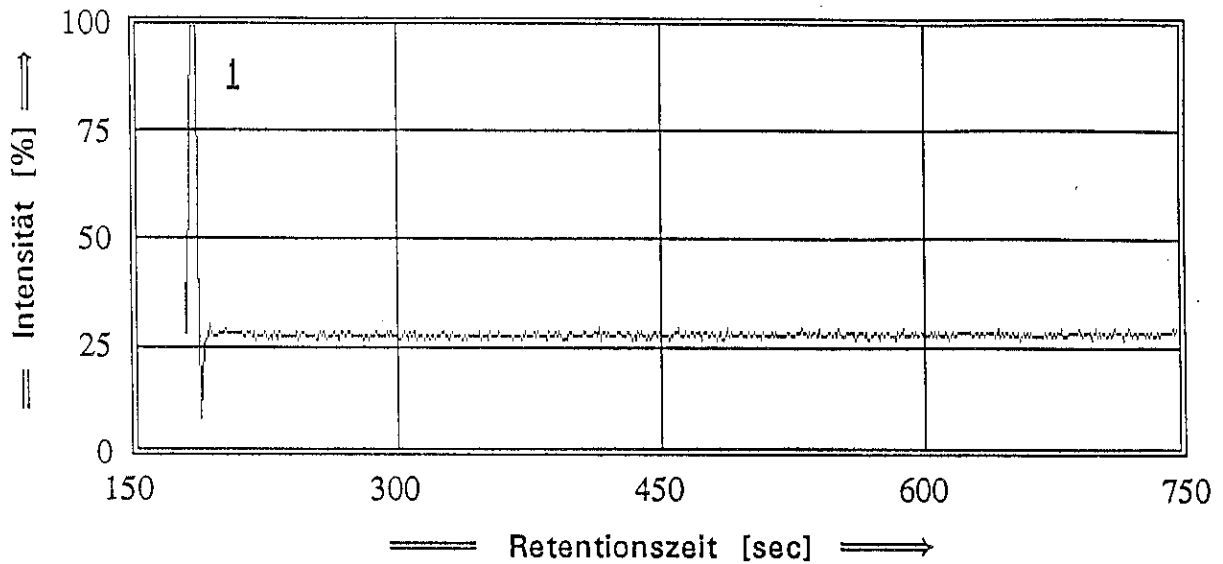


Bild 30a: Das Totalionenchromatogramm der Brandgasanalyse von expandiertem Polystyrol-Hartschaum, Probenahme hinter der Meßgas-Aufbereitungskette in der Brandversuchshalle

Analytische Parameter der GC/MS-Analyse:

- Trennsäule: Dünnschicht-Quarzkapillarsäule (OV-1),
 $l = 50\text{ m}$, $\varnothing_i = 0,25\text{ mm}$, $\delta = 0,4\text{ }\mu\text{m}$,
- Trägergas: Helium mit 140 kPa Vordruck,
- Temperaturprogramm: 35 °C (4 min) - 8 °C/min - 150 °C

Peak-Nr.	Retentionszeit [sec]	Vorschläge der NIST-Bibliothek
1	187	Luft das Chromatogramm enthält keine weiteren Peaks

Bild 30b: Die Identifikationsvorschläge der NIST-Bibliothek für die oben abgebildeten Peaks

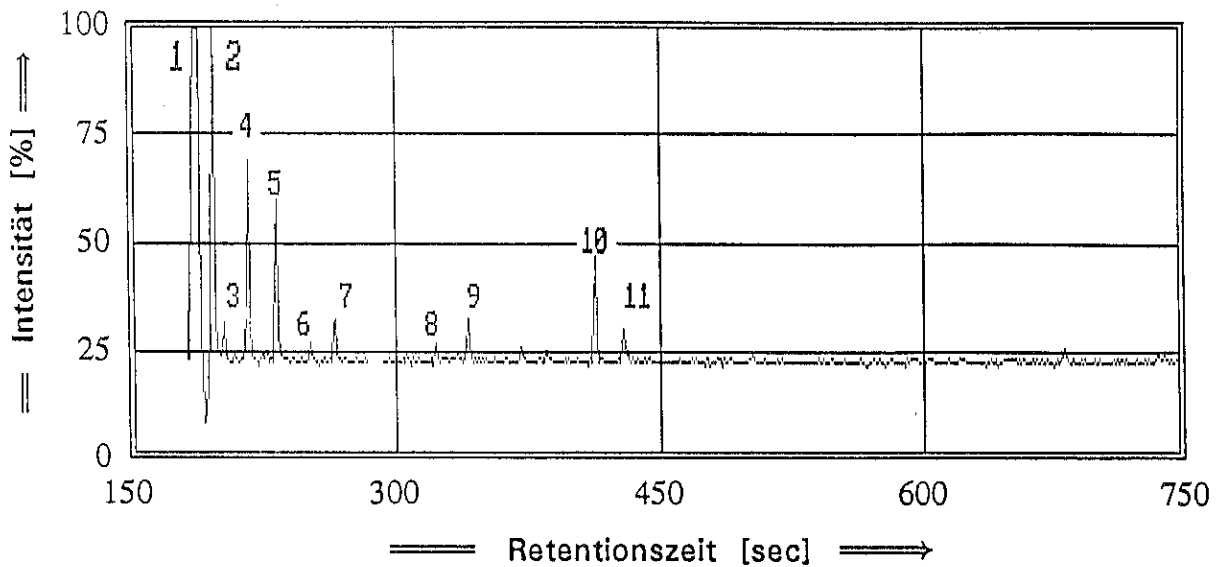


Bild 31a: Das Totalionenchromatogramm der Brandgasanalyse von expandiertem Polystyrol-Hartschaum, Probenahme vor der Meßgas-Aufbereitungskette in der Brandversuchshalle

Analytische Parameter der GC/MS-Analyse:

- Trennsäule: Dünnschicht-Quarzkapillarsäule (OV-1),
 $l = 50\text{m}$, $\varnothing_i = 0,25\text{mm}$, $\delta = 0,4\mu\text{m}$,
- Trägergas: Helium mit 140kPa Vordruck,
- Temperaturprogramm: 35 °C (4 min) - 8 °C/min - 150 °C

Peak-Nr.	Retentionszeit [sec]	Vorschläge der NIST-Bibliothek
1	187	Luft
2	196	?
3	203	?
4	217	?
5	233	Essigsäure-Methylester
6	252	2,5-Dihydro-Furan
7	266	Butyraldehyd
8	322	2-Methyl-1,3-Dioxolan
9	341	Benzol
10	413	Heptan
11	429	2-Methyl-3-Isopropyl-Oxiran

Bild 31b: Die Identifikationsvorschläge der NIST-Bibliothek für die oben abgebildeten Peaks

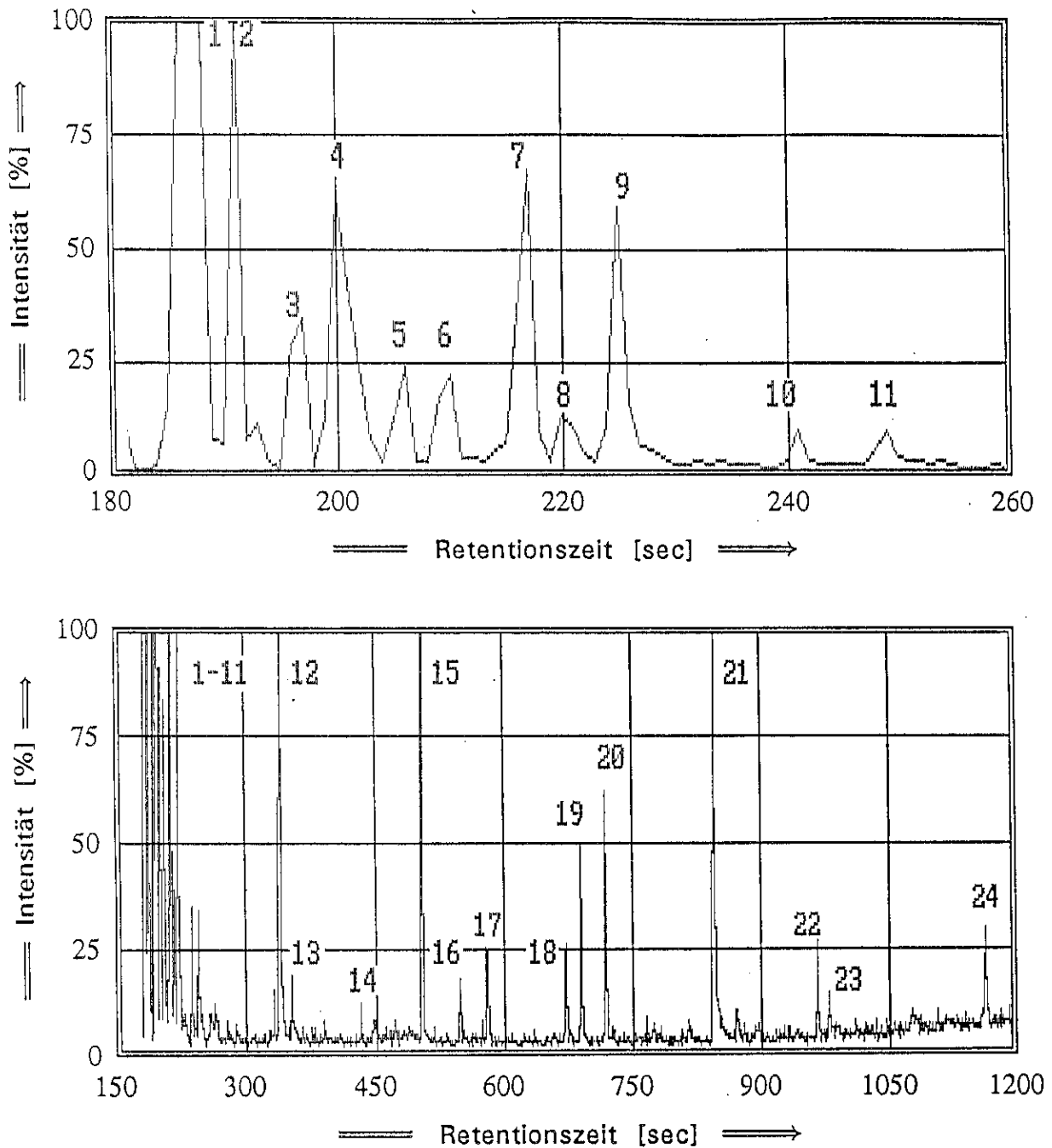


Bild 32a: Das Totalionenchromatogramm der Brandgasanalyse von auf 500 °C erhitztem Polyurethan-Weichschaum (Laborversuch)

Analytische Parameter der GC/MS-Analyse:

- Trennsäule: Dünnschicht-Quarzkapillarsäule (OV-1),
 $l = 50 \text{ m}$, $\varnothing_i = 0,25 \text{ mm}$, $\delta = 0,4 \mu\text{m}$,
- Trägergas: Helium mit 140 kPa Vordruck,
- Temperaturprogramm: 35 °C (4 min) - 8 °C/min - 150 °C

Peak-Nr.	Retentionszeit [sec]	Vorschläge der NIST-Bibliothek
1	187	Luft
2	191	?
3	197	?
4	200	?
5	206	1,3-Butadiin
6	210	?
7	217	Trimethyl-Amin
8	220	?
9	225	2-Propen-Nitril
10	241	3-Penten-1-in
11	249	Propio-Nitril
12	341	Benzol
13	355	Pentadien-Nitril
14	434	N,N-Dimethyl-Propansäure-Amid
15	503	Toluol
16	547	Diisopropyl-Ether?
17	578	?
18	671	Ethyl-Benzol
19	688	Ethinyl-Benzol
20	716	Styrol
21	839	Isocyano-Benzol
22	959	1-Propinyl-Benzol
23	974	Isocyano-Toluol
24	1155	Naphthalin

Bild 32b: Die Identifikationsvorschläge der NIST-Bibliothek für die oben abgebildeten Peaks

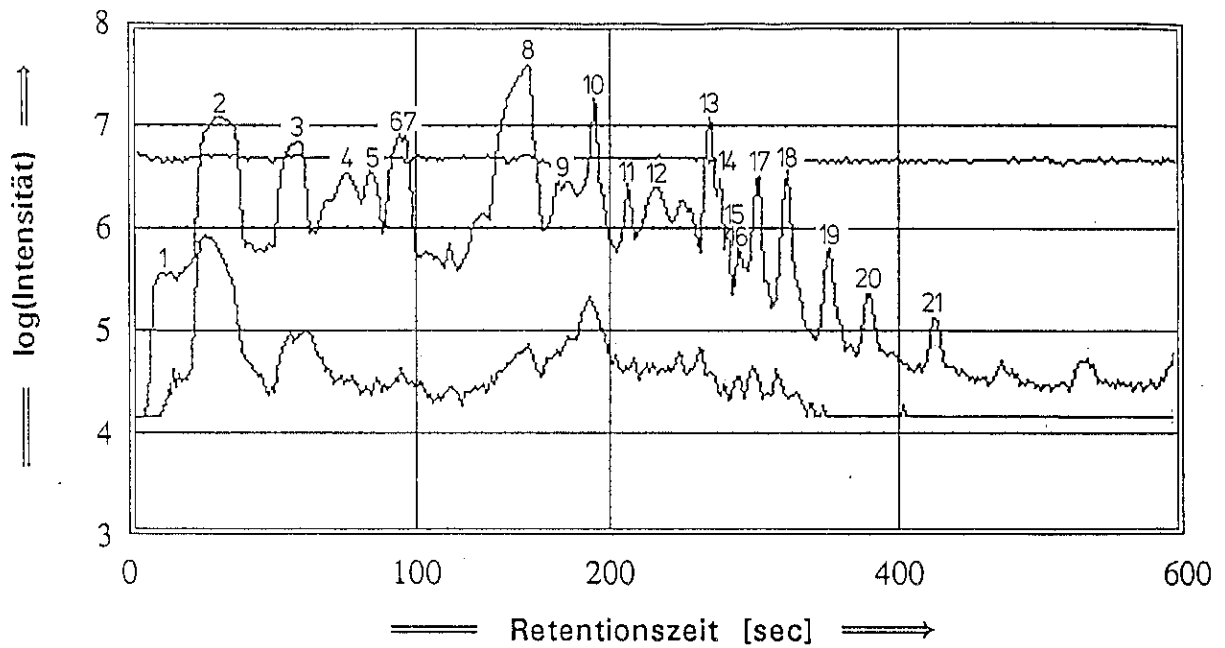


Bild 33a: Das mit dem MM-1[®] gemessene Totalionenchromatogramm der Brandgasanalyse von auf 500 °C erhitztem Polyurethan-Weichschaum (Laborversuch)

Analytische Parameter der GC/MS-Analyse:

- Trennsäule: Dickfilm-Quarzkapillarsäule (DB-1),
 $l = 8 \text{ m}$, $\varnothing_i = 0,32 \text{ mm}$, $\delta = 5 \mu\text{m}$,
- Trägergas: Luft unter Atmosphärendruck,
- Temperaturprogramm: 30 °C (15 sec) - $\approx 60 \text{ °C/min}$ - 240 °C

Peak-Nr.	Retentionszeit [sec]	Vorschläge der NIST-Bibliothek
1	12	Aceton
2	32	Benzol
3	60	Toluol
4	78	Pyridin
5	88	Xylol
6	96	Ethynyl-Benzol
7	102	Styrol
8	143	Cyano-Benzol
9	158	Acetonitril-Benzol
10	183	Naphthalin
11	205	(Molekulargewicht 129) ?
12	225	PAK (Molekulargewicht 154) ?
13	264	Diphenyl-Ethan
14	271	(Molekulargewicht 105, 153) ?
15	276	(Molekulargewicht 153) ?
16	284	Fluoren
17	298	Diphenyl-Propan
18	320	(Molekulargewicht 91) ?
19	350	Anthracen oder Phenanthren
20	379	?
21	427	Dihydro-Pyren

Bild 33b: Die Identifikationsvorschläge der NIST-Bibliothek für die oben abgebildeten Peaks

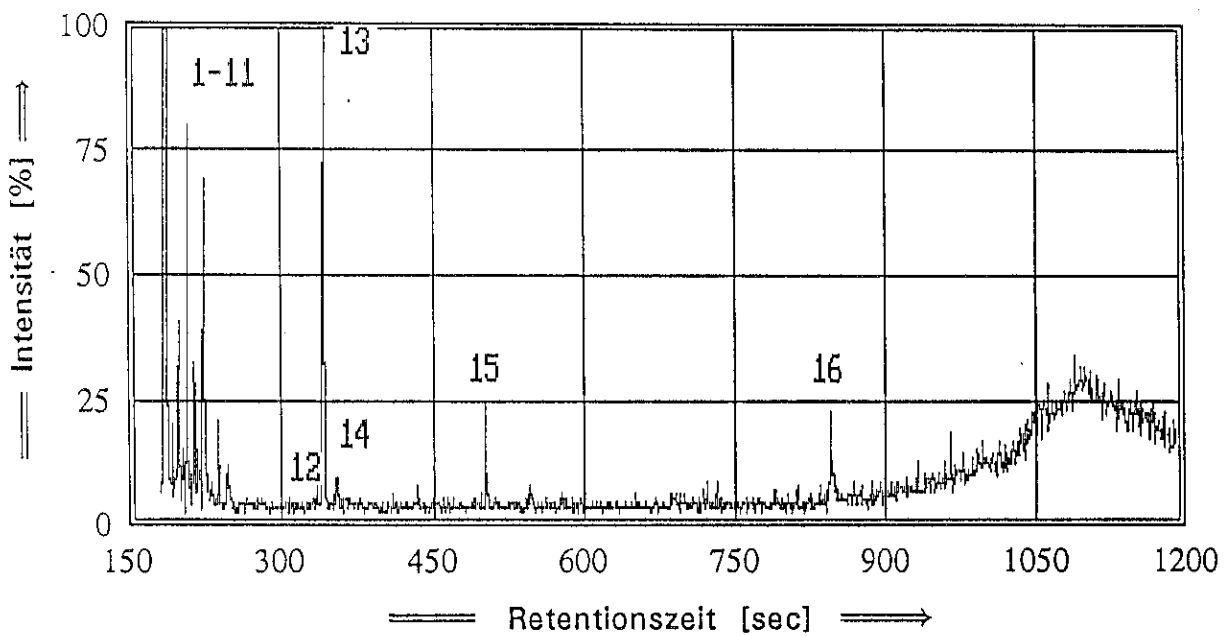
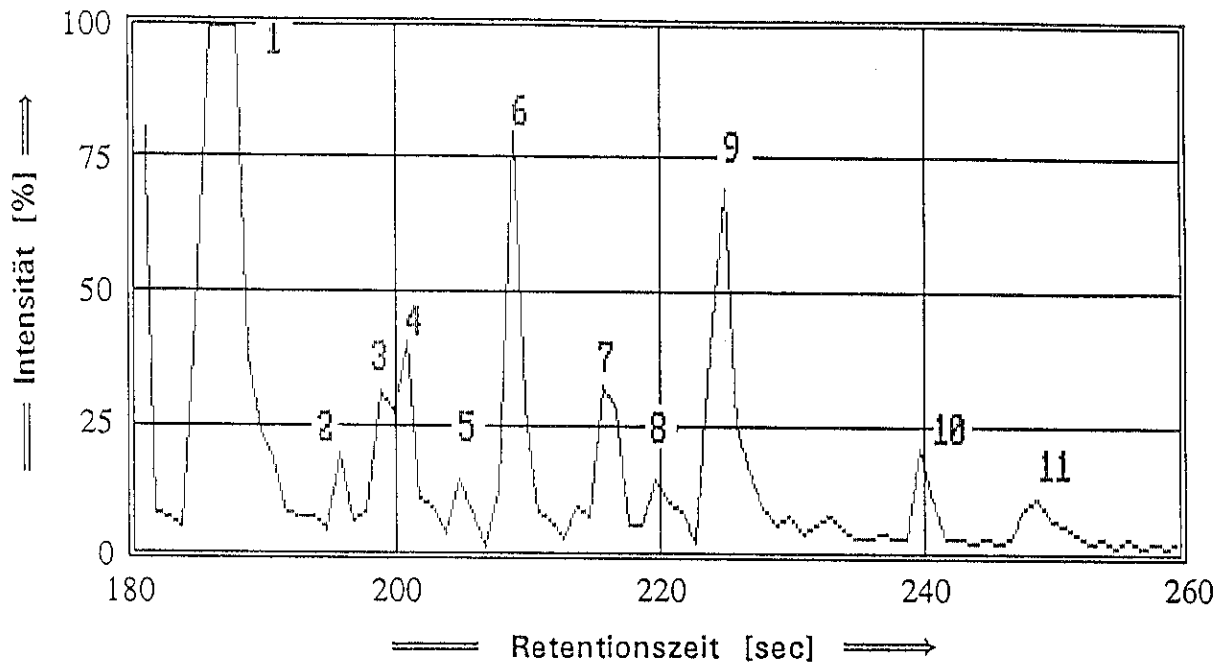


Bild 34a: Das Totalionenchromatogramm der Brandgasanalyse von bei Zimmertemperatur gezündetem Polyurethan-Weichschaum (Laborversuch)

Analytische Parameter der GC/MS-Analyse:

- Trennsäule: Dünnschicht-Quarzkapillarsäule (OV-1),
 $\ell = 50 \text{ m}$, $\varnothing_i = 0,25 \text{ mm}$, $\delta = 0,4 \mu\text{m}$,
- Trägergas: Helium mit 140 kPa Vordruck,
- Temperaturprogramm: 35 °C (4 min) - 8 °C/min - 150 °C

Peak-Nr.	Retentionszeit [sec]	Vorschläge der NIST-Bibliothek
1	187	Luft
2	196	?
3	199	?
4	201	?
5	205	1,3-Butadiin
6	209	Difluor-Methan
7	216	Trimethyl-Amin
8	220	?
9	225	2-Propen-Nitril
10	240	3-Penten-1-in
11	249	Propio-Nitril
12	335	?
13	341	Benzol
14	354	Pentadien-Nitril
15	502	Toluol
16	839	Isocyano-Benzol

Bild 34b: Die Identifikationsvorschläge der NIST-Bibliothek für die oben abgebildeten Peaks

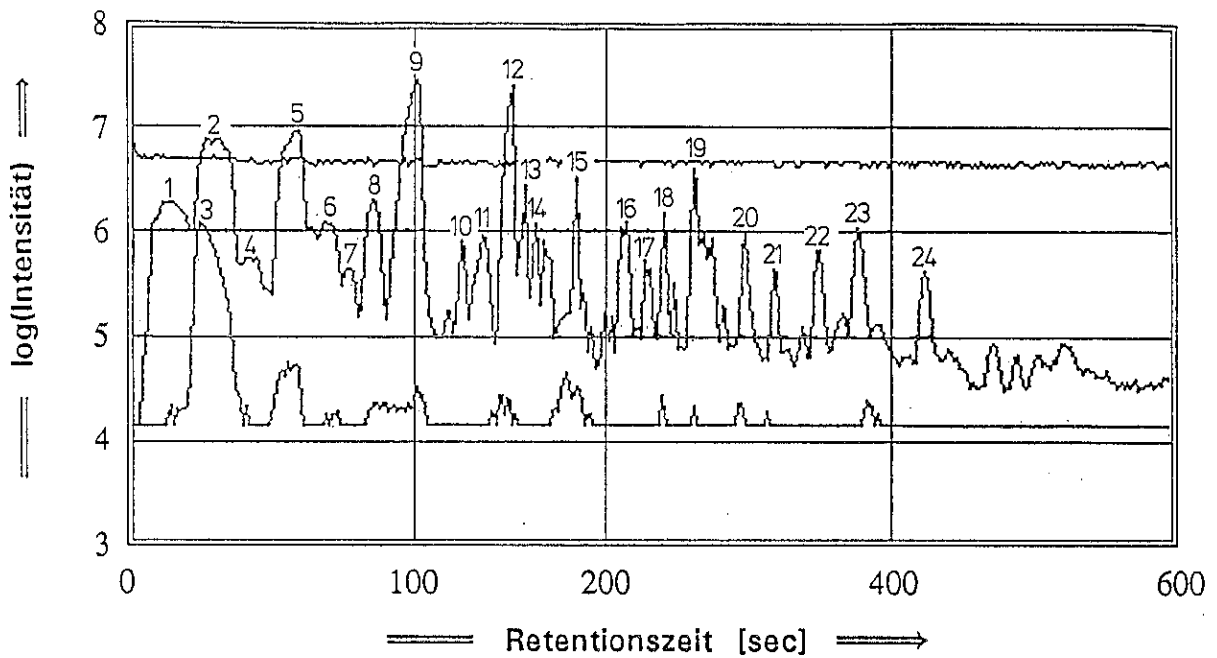


Bild 35a: Das mit dem MM-1[®] gemessene Totalionenchromatogramm der Brandgasanalyse von bei Zimmertemperatur gezündetem Polyurethan-Weichschaum (Laborversuch)

Analytische Parameter der GC/MS-Analyse:

- Trennsäule: Dickfilm-Quarzkapillarsäule (DB-1),
 $l = 8 \text{ m}$, $\varnothing_i = 0,32 \text{ mm}$, $\delta = 5 \mu\text{m}$,
- Trägergas: Luft unter Atmosphärendruck,
- Temperaturprogramm: $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (15 sec) - $\approx 60 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ - $240 \text{ }^\circ\text{C}$

Peak-Nr.	Retentionszeit [sec]	Vorschläge der NIST-Bibliothek
1	14	Aceton
3	25	D-Benzol
2	29	H-Benzol
4	42	?
5	58	Toluol
6	68	Pentadien-Nitril
7	76	?
8	84	Xylol
9	98	Styrol
10	115	Isocyanato-Benzol
11	123	Benzaldehyd
12	135	Cyano-Benzol
13	145	Isocyanato-Toluol
14	152	Cyano-Toluol
15	179	Naphthalin
16	215	Benz-Imidazol
16	215	Dicyano-Benzol
17	228	PAK (Molekulargewicht 154) ?
18	242	?
19	264	Diphenyl-Ethan
20	300	Diphenyl-Propan
21	322	(Molekulargewicht 91, 180) ?
22	354	Anthracen oder Phenanthren
23	380	(Molekulargewicht 77, 105, 210) ?
24	422	Dihydro-Pyren

Bild 35b: Die Identifikationsvorschläge der NIST-Bibliothek für die oben abgebildeten Peaks

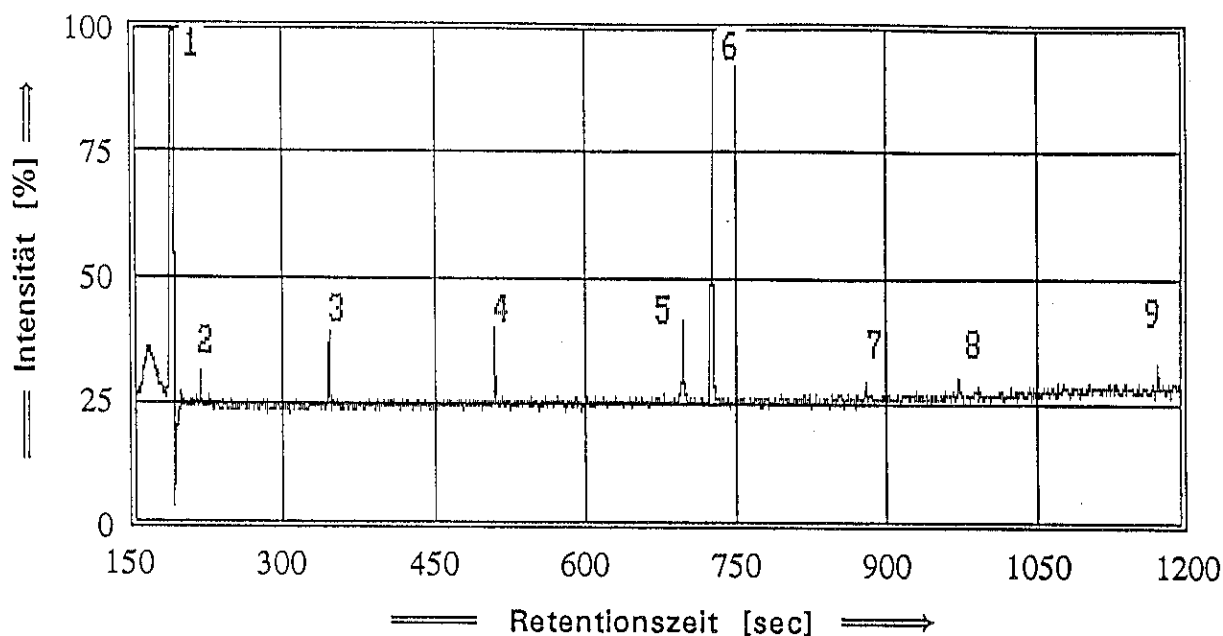


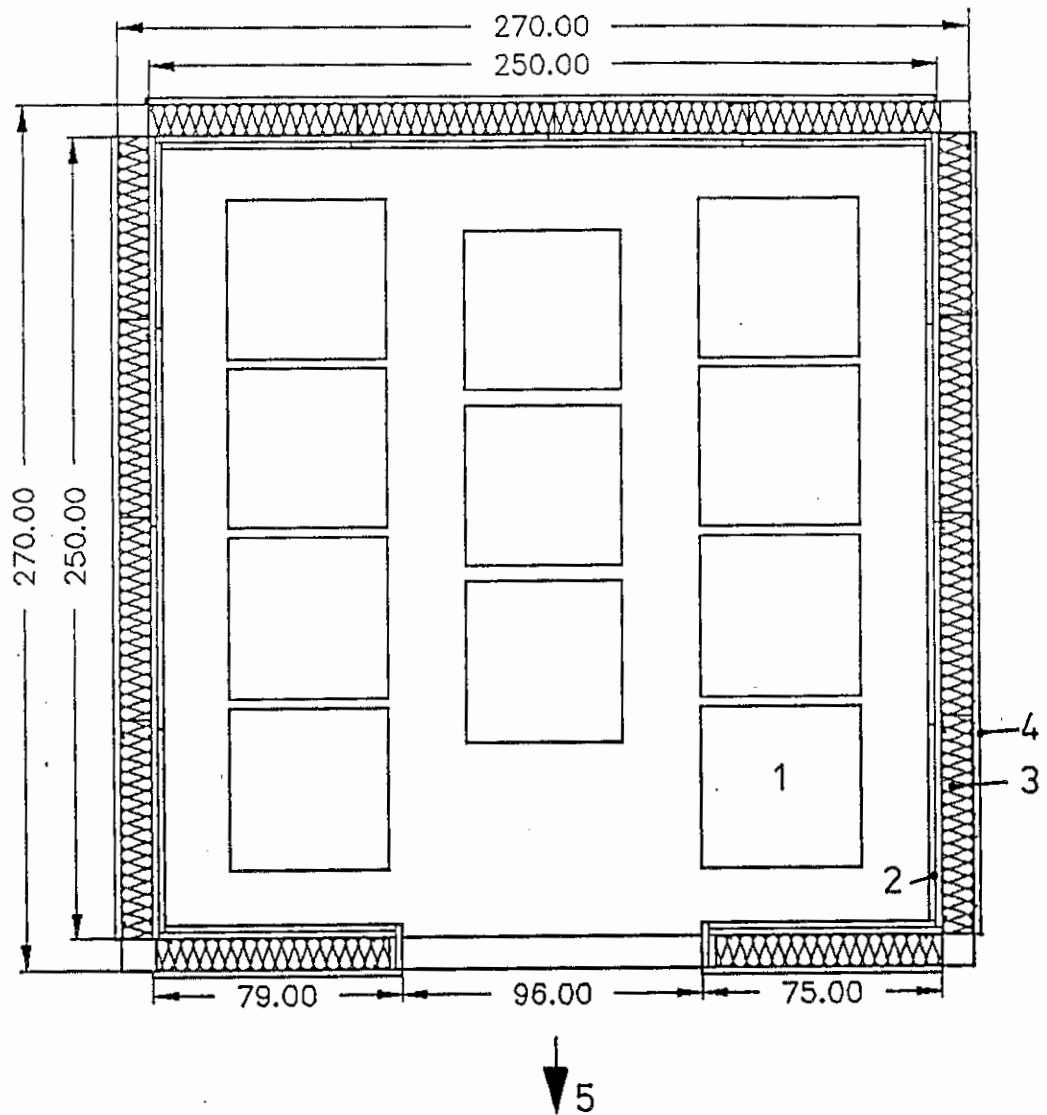
Bild 36a: Das Totalionenchromatogramm der Brandgasanalyse von Polyurethan-Weichschaum (Brandversuchshalle)

Analytische Parameter der GC/MS-Analyse:

- Trennsäule: Dünnschicht-Quarzkapillarsäule (OV-1),
 $l = 50\text{ m}$, $\varnothing_i = 0,25\text{ mm}$, $\delta = 0,4\ \mu\text{m}$,
- Trägergas: Helium mit 140 kPa Vordruck,
- Temperaturprogramm: 35 °C (4 min) - 8 °C/min - 150 °C

Peak-Nr.	Retentionszeit [sec]	Vorschläge der NIST-Bibliothek
1	188	Luft
2	218	Propionaldehyd
3	343	Benzol
4	504	Toluol
5	689	Ethynyl-Benzol
6	717	Styrol
7	868	1-Propenyl-Benzol
8	959	1-Propinyl-Benzol
9	1155	Naphthalin

Bild 36b: Die Identifikationsvorschläge der NIST-Bibliothek für die oben abgebildeten Peaks



- 1 Brandlast, insgesamt 580 kg Fichtenholz
- 2 Gipskarton, zweilagig, jeweils 18 mm
- 3 Mineralfaser, 100 mm
- 4 Faserzement (Promat), 20 mm
- 5 Absaugsonde für die Brandgasanalyse

Bild 37: Der Brandraum in Fertigteilbauweise

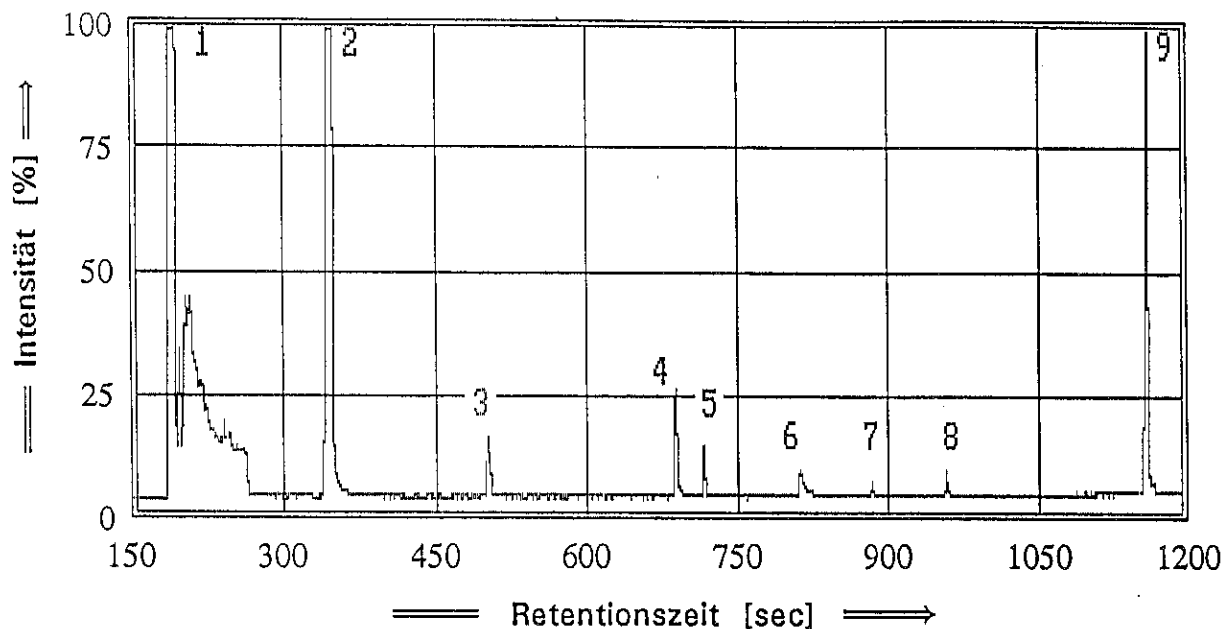


Bild 38a: Das Totalionenchromatogramm der Brandgasanalyse eines Naturbrandes in einem aus Fertigteilen errichteten Raum in der Brandversuchshalle, Probenahme nach 16 Minuten

Analytische Parameter der GC/MS-Analyse:

- Trennsäule: Dünnschicht-Quarzkapillarsäule (OV-1),
 $l = 50\text{ m}$, $\varnothing_i = 0,25\text{ mm}$, $\delta = 0,4\text{ }\mu\text{m}$,
- Trägergas: Helium mit 140kPa Vordruck,
- Temperaturprogramm: 35 °C (4 min) - 8 °C/min - 150 °C

Peak-Nr.	Retentionszeit [sec]	Vorschläge der NIST-Bibliothek
1	192	Luft
2	344	Benzol
3	501	Toluol
4	685	Ethynyl-Benzol
5	712	Styrol
6	807	Benzaldehyd
7	879	Benzo-Furan
8	954	1-Propinyl-Benzol
9	1148	Naphthalin

Bild 38b: Die Identifikationsvorschläge der NIST-Bibliothek für die oben abgebildeten Peaks

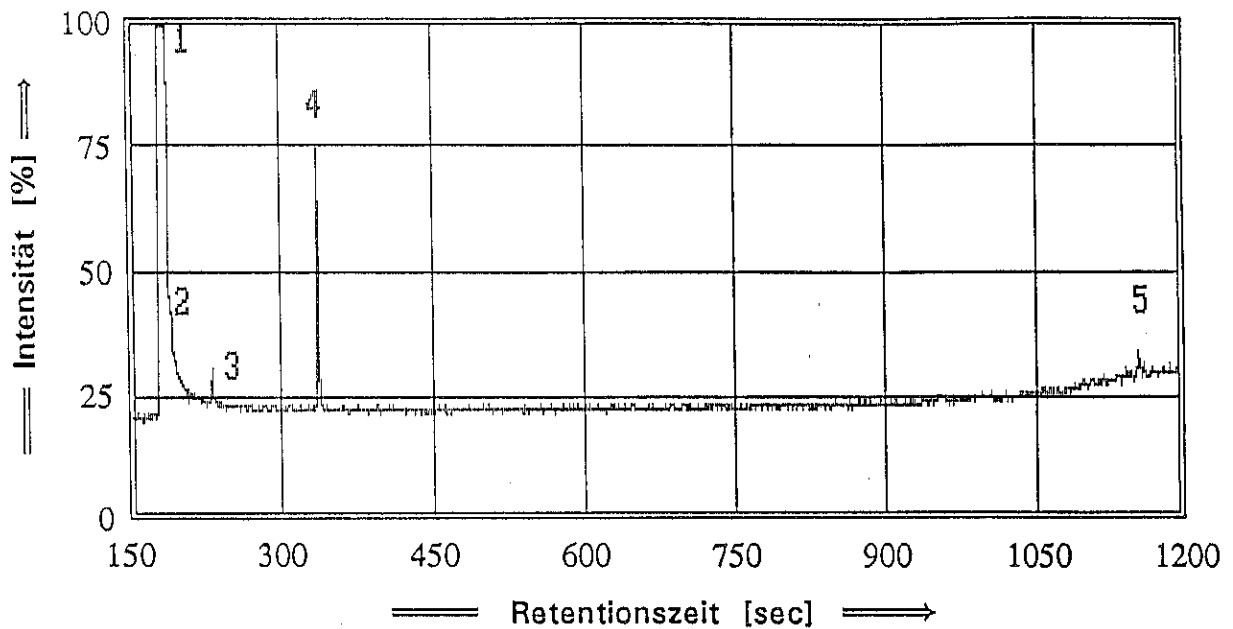


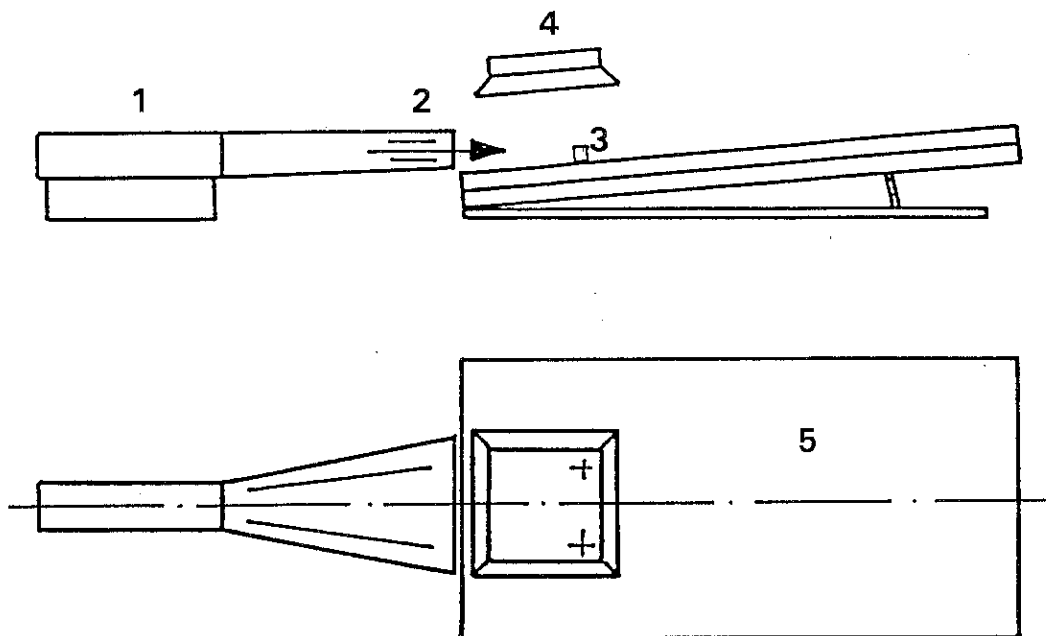
Bild 39a: Das Totalionenchromatogramm der Brandgasanalyse eines Naturbrandes in einem aus Fertigteilen errichteten Raum in der Brandversuchshalle, Probenahme nach 27 Minuten

Analytische Parameter der GC/MS-Analyse:

- Trennsäule: Dünnschicht-Quarzkapillarsäule (OV-1),
 $l = 50\text{ m}$, $\varnothing_i = 0,25\text{ mm}$, $\delta = 0,4\text{ }\mu\text{m}$,
- Trägergas: Helium mit 140 kPa Vordruck,
- Temperaturprogramm: 35 °C (4 min) - 8 °C/min - 150 °C

Peak-Nr.	Retentionszeit [sec]	Vorschläge der NIST-Bibliothek
1	184	Luft
2	190	Schwefeldioxid
3	235	Schwefelkohlenstoff
4	336	Benzol
5	1148	Naphthalin

Bild 39b: Die Identifikationsvorschläge der NIST-Bibliothek für die oben abgebildeten Peaks



- 1 Ventilator Doppel-Axial-Ventilator mit Drosselklappe, Durchmesser 0,25 m, Durchsatz maximal $0,6 \text{ m}^3/\text{sec}$
- 2 Düse mit zwei horizontal und drei vertikal verstellbaren Leitblechen, Eintrittsquerschnitt $0,25 \text{ m} \cdot 0,25 \text{ m}$, Länge 1,2 m, Austrittsquerschnitt $0,25 \text{ m} \cdot 0,75 \text{ m}$
- 3 Brandsatz vier Weichholzfaserstreifen $55 \text{ mm} \cdot 16 \text{ mm} \cdot 16 \text{ mm}$, Masse 15 g, getränkt mit 30 g Petroleum
- 4 Strahler $0,6 \text{ m} \cdot 0,6 \text{ m}$, Leistung $1,25 \text{ W}/\text{cm}^2$
- 5 Probedach $3 \text{ m} \cdot 1,5 \text{ m}$

Bild 40: Die Versuchseinrichtung zur Beflammung einer Dachoberseite entsprechend dem in Frankreich verwendeten Prüfverfahren

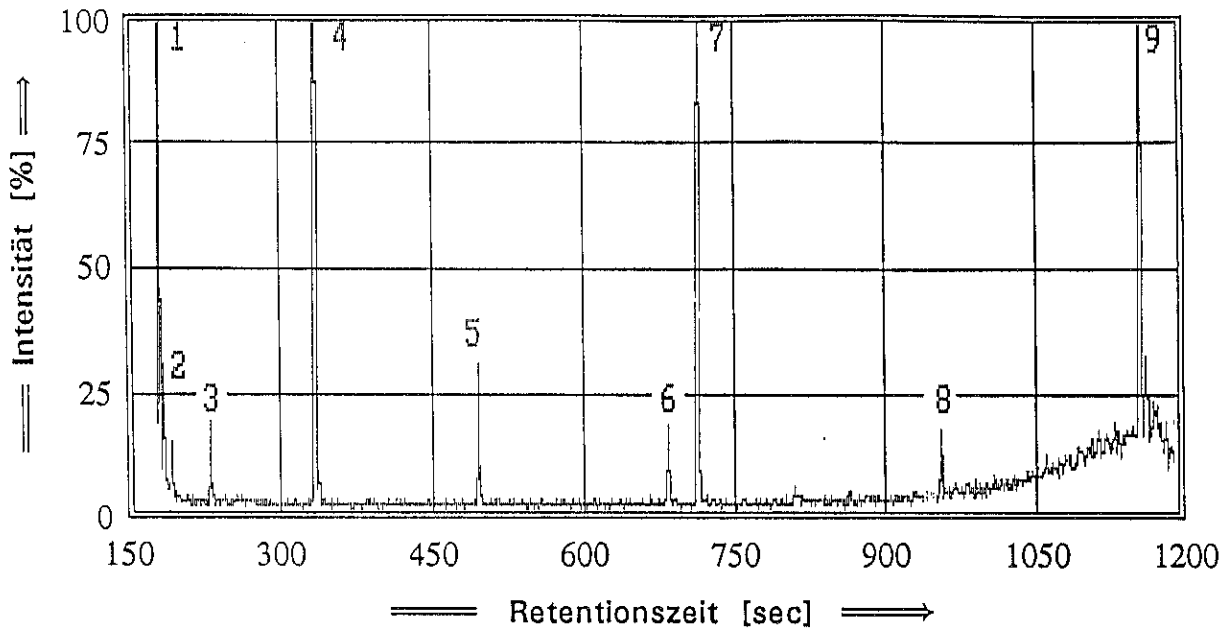


Bild 41a: Das Totalionenchromatogramm der Brandgasanalyse bei Beflammung einer Dachoberseite entsprechend dem in Frankreich verwendeten Prüfverfahren - Versuch 1

Analytische Parameter der GC/MS-Analyse:

- Trennsäule: Dünnsfilm-Quarzkapillarsäule (OV-1),
 $l = 50\text{ m}$, $\varnothing_i = 0,25\text{ mm}$, $\delta = 0,4\text{ }\mu\text{m}$,
- Trägergas: Helium mit 140kPa Vordruck,
- Temperaturprogramm: 35 °C (4 min) - 8 °C/min - 150 °C

Peak-Nr.	Retentionszeit [sec]	Vorschläge der NIST-Bibliothek
1	184	Luft
2	198	Schwefeldioxid
3	235	Schwefelkohlenstoff
4	337	Benzol
5	498	Toluol
6	683	Ethynyl-Benzol
7	711	Styrol
8	954	1-Propinyl-Benzol
9	1149	Naphthalin

Bild 41b: Die Identifikationsvorschläge der NIST-Bibliothek für die oben abgebildeten Peaks

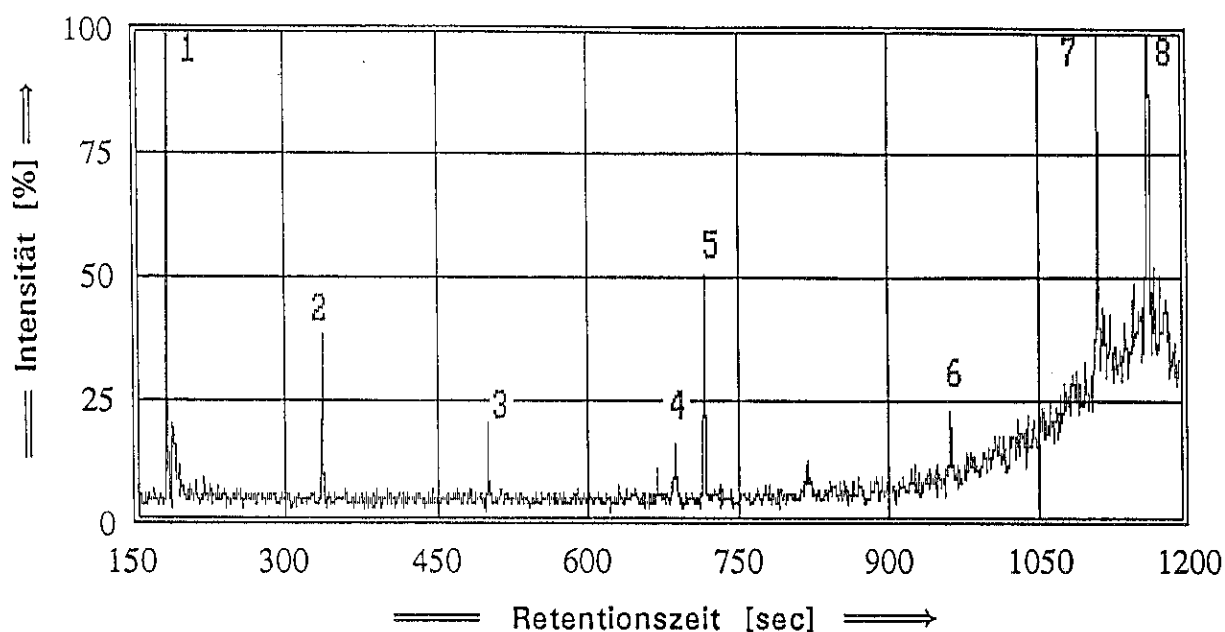


Bild 42a: Das Totalionenchromatogramm der Brandgasanalyse bei Beflammung einer Dachoberseite entsprechend dem in Frankreich verwendeten Prüfverfahren - Versuch 2

Analytische Parameter der GC/MS-Analyse:

- Trennsäule: Dünnschicht-Quarzkapillarsäule (OV-1),
 $l = 50\text{ m}$, $\varnothing_i = 0,25\text{ mm}$, $\delta = 0,4\text{ }\mu\text{m}$,
- Trägergas: Helium mit 140 kPa Vordruck,
- Temperaturprogramm: 35 °C (4 min) - 8 °C/min - 150 °C

Peak-Nr.	Retentionszeit [sec]	Vorschläge der NIST-Bibliothek
1	184	Luft
2	337	Benzol
3	498	Toluol
4	683	Ethynyl-Benzol
5	711	Styrol
6	954	1-Propinyl-Benzol
7	1098	Azulen oder 1-Methylen-1H-Inden
8	1149	Naphthalin

Bild 42b: Die Identifikationsvorschläge der NIST-Bibliothek für die oben abgebildeten Peaks

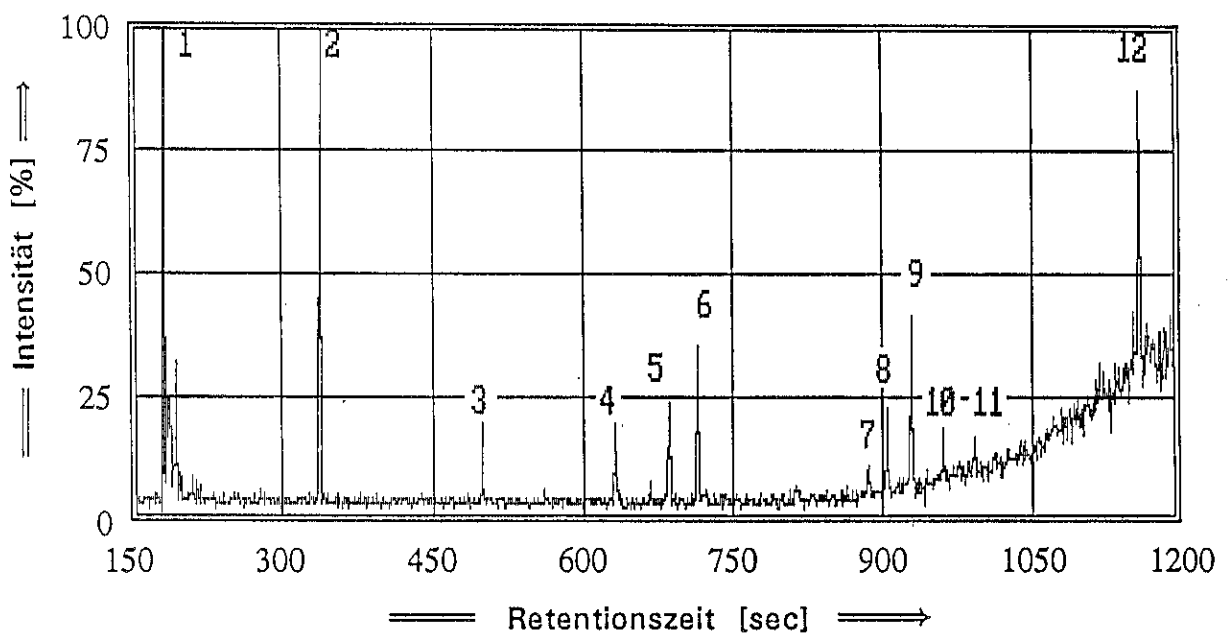


Bild 43a: Das Totalionenchromatogramm der Brandgasanalyse bei Beflammung einer Dachoberseite entsprechend dem in Frankreich verwendeten Prüfverfahren - Versuch 3

Analytische Parameter der GC/MS-Analyse:

- Trennsäule: Dünnschicht-Quarzkapillarsäule (OV-1),
 $\ell = 50\text{m}$, $\varnothing_i = 0,25\text{mm}$, $\delta = 0,4\mu\text{m}$,
- Trägergas: Helium mit 140kPa Vordruck,
- Temperaturprogramm: 35 °C (4 min) - 8 °C/min - 150 °C

Peak-Nr.	Retentionszeit [sec]	Vorschläge der NIST-Bibliothek
1	184	Luft
2	337	Benzol
3	497	Toluol
4	629	Chlor-Benzol
5	683	Ethynyl-Benzol
6	711	Styrol
7	880	Benzo-Furan
8	897	?
9	921	?
10	954	1-Propinyl-Benzol
11	986	?
12	1148	Naphthalin

Bild 43b: Die Identifikationsvorschläge der NIST-Bibliothek für die oben abgebildeten Peaks

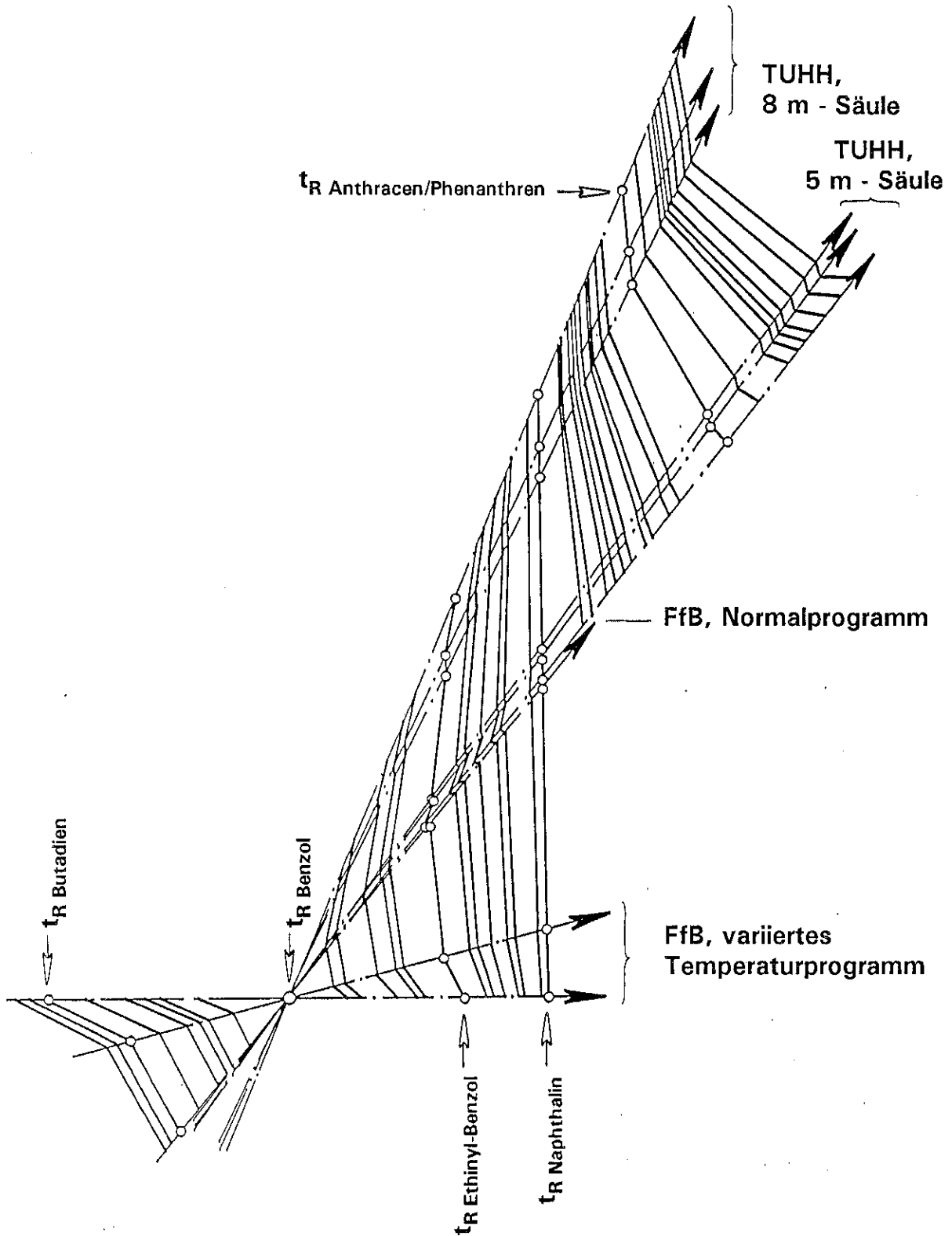
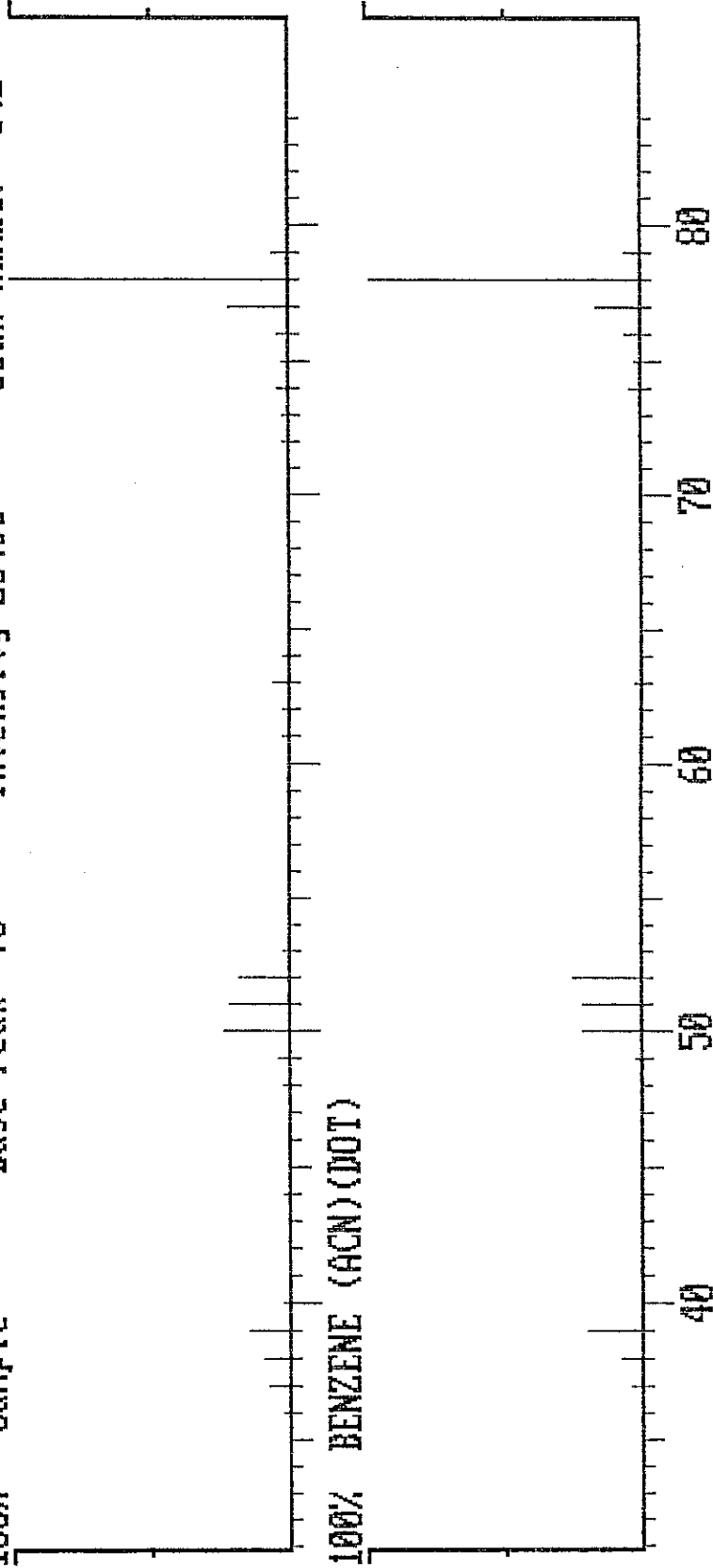


Bild 44: Die Retentionszeiten aller detektierten Substanzen - aufgetragen auf Strahlen, die sich bei der Retentionszeit des in allen Messungen gefundenen Benzols schneiden. Die Winkel zwischen den Strahlen werden auf Seite 28 erläutert. Die Verknüpfung zwischen den unter verschiedenen thermodynamischen Bedingungen gemessenen Retentionszeiten erfolgt durch lineare Interpolation.

Library Search D:\itds\dat\030792_3 Acquired: Jul-03-1992 10:01:05 + 5:43
Comment: Styropor F hart, bremender Qualm (Kleinversuch) 35-1/4min/8/150
100% Sample Base Peak 78 Intensity 28495 Scan number 342



Formula: C6.H6, Rank 1 Index 369
Molecular weight 78 Purity 84, weight range 45 - 150
LIBR(NB) (Purity, mass range 31 - 84, weight range 45 - 150)
Fit 0.992 Rfit 0.974 Cas# 71-43-2

Bild 45: Das Massenspektrum von Benzol - oben das mit dem Ion Trap DetectorTM gemessene und darunter zum Vergleich das in der NIST-Bibliothek gespeicherte

Library Search D:\itds\dat\010792_5 Acquired: Jul-01-1992 14:10:29 + 8:24
Comment: PU Weichschaum Kleinversuch an 1.7.92 35-1/4min/8/150
100% Sample Base Peak 91 Intensity 2141 Scan number 503

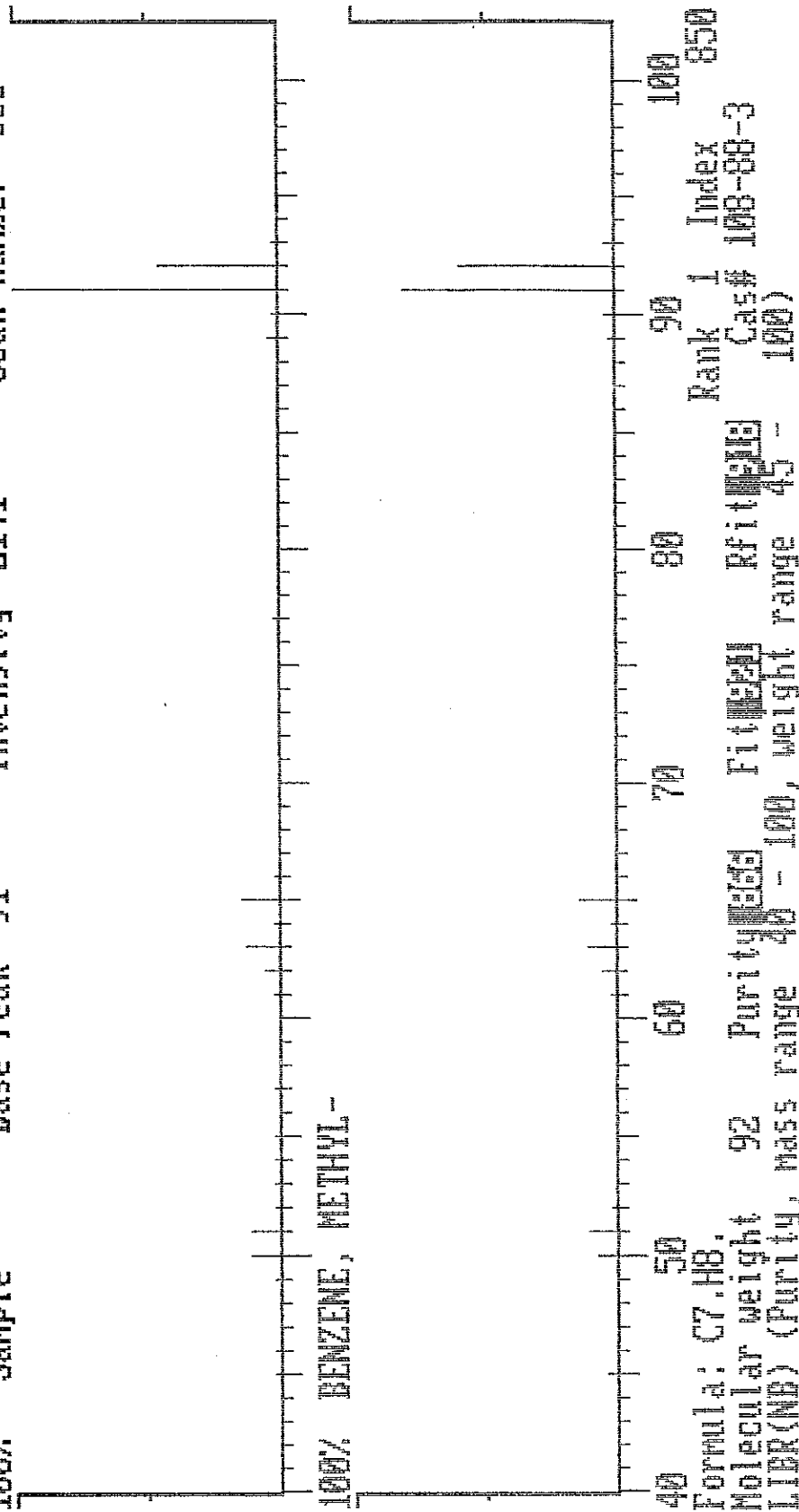


Bild 46: Das Massenspektrum von Toluol - oben das mit dem Ion Trap DetectorTM gemessene und darunter zum Vergleich das in der NIST-Bibliothek gespeicherte

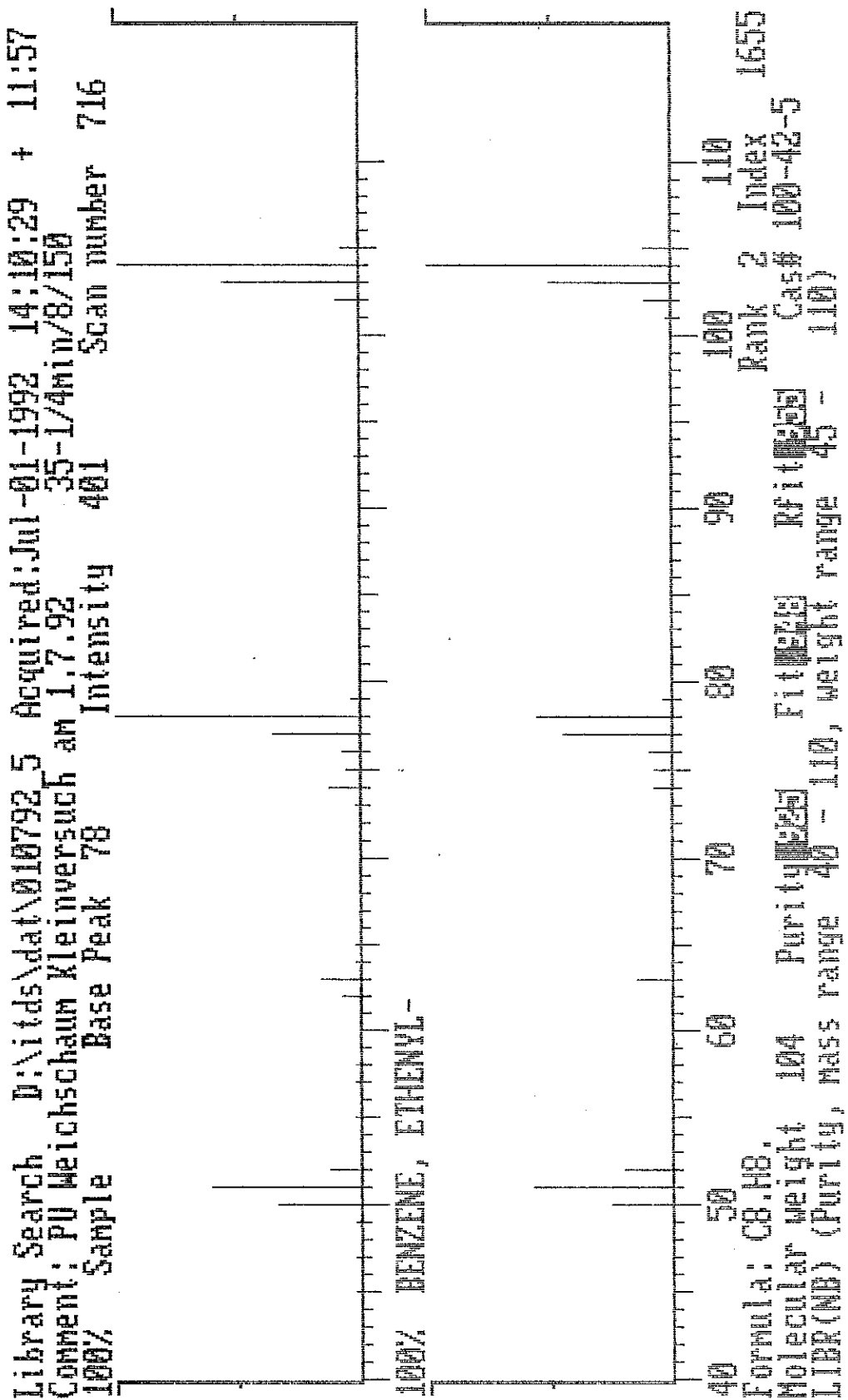


Bild 47: Das Massenspektrum von Styrol - oben das mit dem Ion Trap Detector TM gemessene und darunter zum Vergleich zum LIBR(B) gespeicherte

Library Search D:\itds\dat\1703_1 Acquired: Mar-17-1992 13:42:58 + 19:09
Comment: Probe 1 Fertighaus 35-I/4min/8/150-15
100% Sample Base Peak 128 Intensity 29999 Scan number 1148

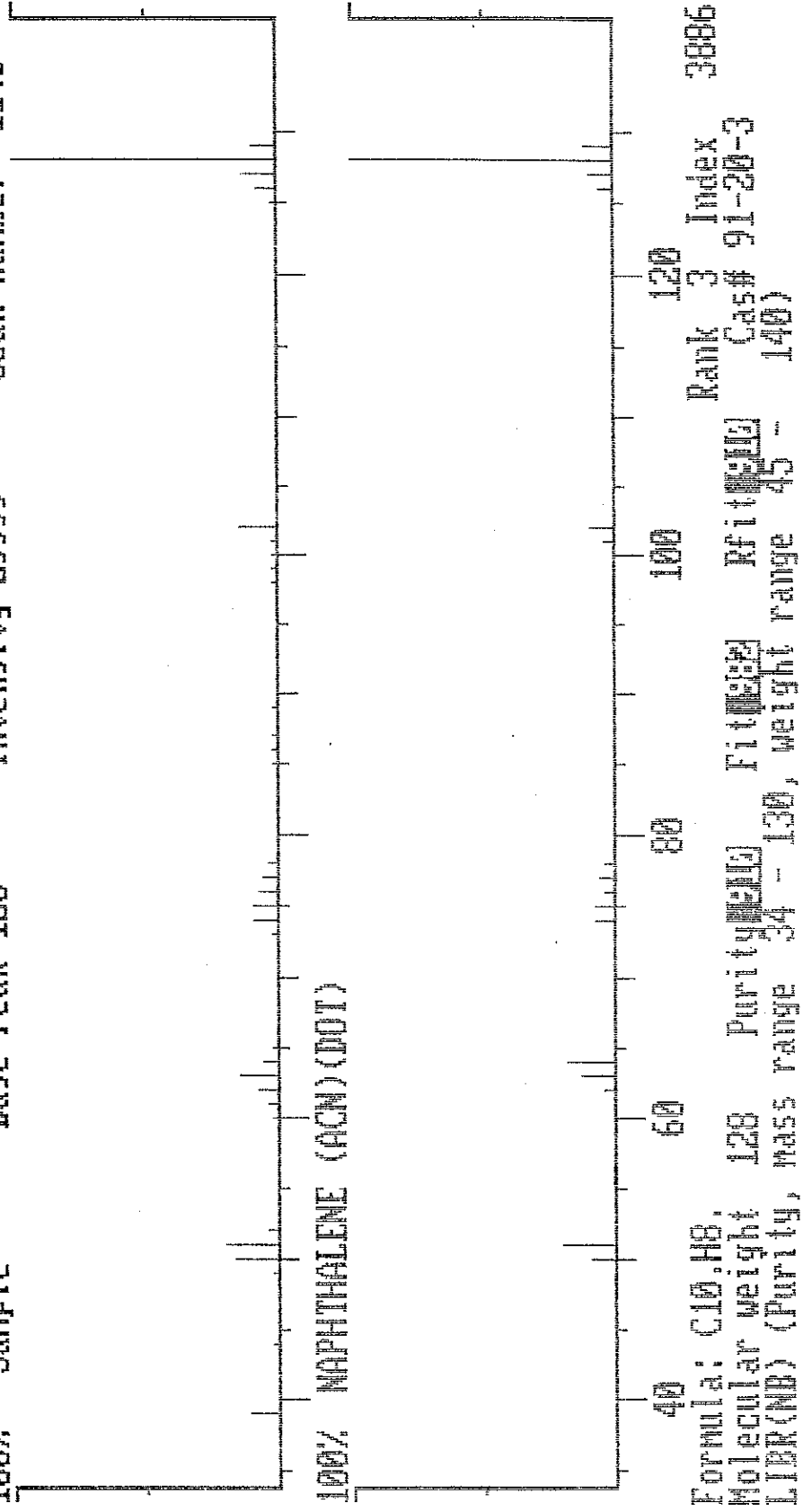


Bild 48: Das Massenspektrum von Naphthalin - oben das mit dem Ion Trap DetectorSM gemessene und darunter zum Vergleich zum Vergleich das in der NIST-Bibliothek gespeicherte

Library Search D:\itds\dat\010792_4 Acquired: Jul-01-1992 10:45:51 + 3:30
Comment: PU Weichschaum Kleinversuch am 1.7.92 35-1/4min/8/150
100% Sample Base Peak 51 Intensity 915 Scan number 209

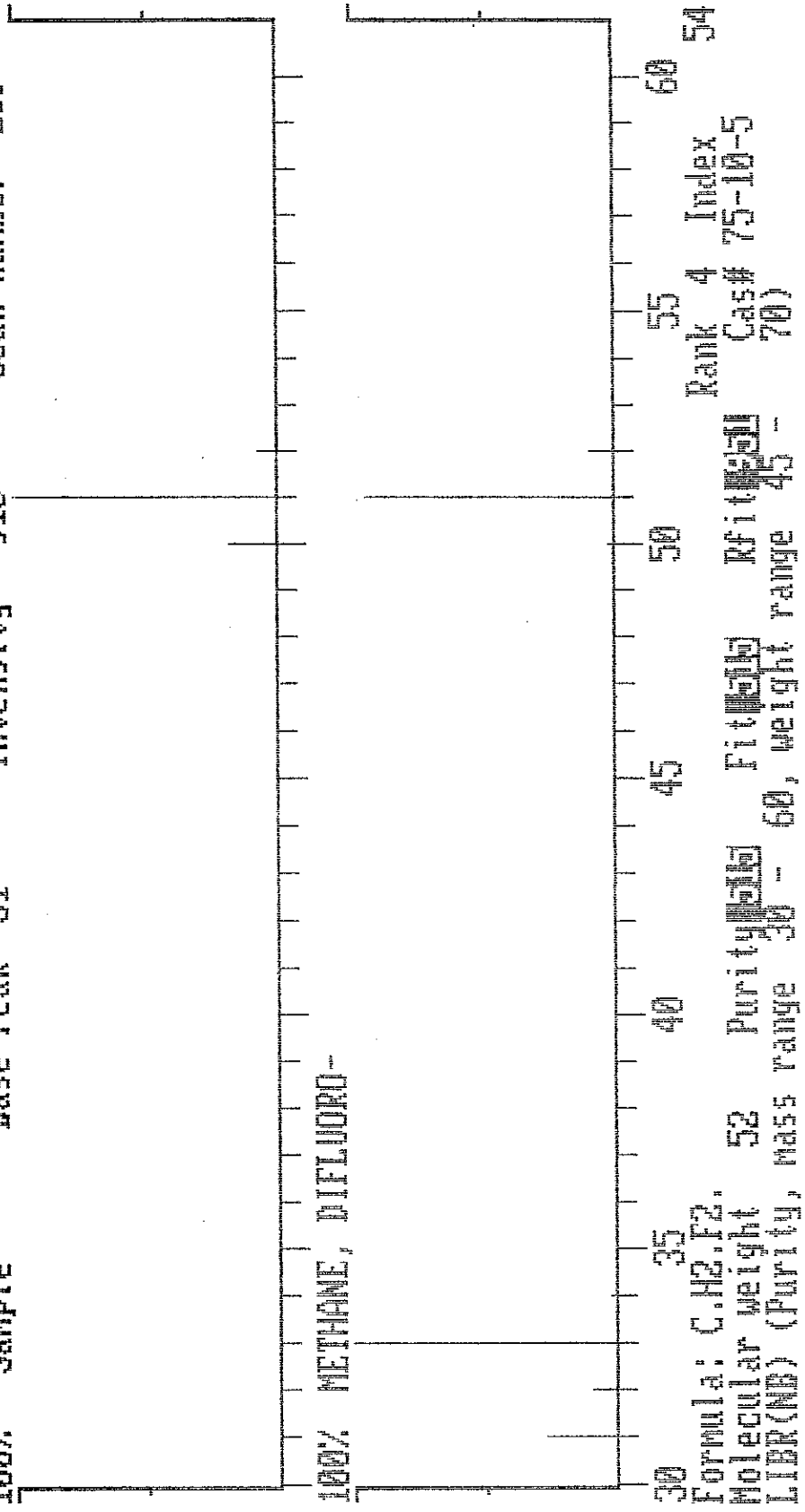


Bild 49: Das Massenspektrum von Difluor-Methan - oben das mit dem Ion Trap DetectorTM gemessene und darunter zum Vergleich das in der NIST-Bibliothek gespeicherte