

**Qualifizierung von Halbleiter-Gassensoren  
für die Detektion  
spezifischer organischer Rauchgaskomponenten**

Inauguraldissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
der Justus-Liebig-Universität Gießen  
Fachbereich 07

vorgelegt von  
Andreas Eberheim  
aus Schotten

Institut für Angewandte Physik  
Justus-Liebig-Universität Gießen

Juni 2003

Dekan:	Prof. Dr. A. Beutelspacher
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. D. Kohl
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. P. Schieberle
Tag der mündlichen Prüfung:	17.07.03

## Inhaltsverzeichnis

<b>0 Zusammenfassung.....</b>	<b>5</b>
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>9</b>
<b>2 Stand der Technik und Literatur.....</b>	<b>12</b>
2.1 Sensorik für komplexe Gemische.....	13
2.2 Chemische Zusammensetzung ausgewählter organischer Materialien.....	17
2.3 Thermische Zersetzungsprodukte Holz.....	24
<b>3 Theoretische Grundlagen.....</b>	<b>45</b>
3.1 Redox-Reaktionen organischer Verbindungen.....	46
3.2 Halbleiter-Gassensoren.....	49
3.2.1 Metalloxide.....	49
3.2.2 Phthalocyanine.....	59
<b>4 Experimentelles.....</b>	<b>67</b>
4.1 HRGC/SOMMSA-System.....	68
4.1.1 Gaschromatograph.....	68
4.1.2 Massenspektrometer.....	72
4.1.3 Gassensoren.....	79
4.1.4 Anreicherungsverfahren.....	81
4.2 FTIR-Spektrometer.....	88
4.3 Sensorpräparation.....	89
4.4 Versuchsdurchführung.....	93
4.4.1 Durchführung der Schwelbrandversuche.....	93
4.4.2 Probennahme und Anreicherung.....	94
4.4.3 Messung von Teststandards.....	98
4.4.4 Einstellungen der HRGC/SOMMSA-Messungen.....	99
<b>5 Ergebnisse.....</b>	<b>105</b>
5.1 Methodenentwicklung Probennahme- und Anreicherungsverfahren.....	106
5.2 Korrelation von Sensor- und MS-Signalen.....	120
5.3 Gasemissionen Schwelbrände.....	125
5.3.1 Rauchgase Buchenholzschelbrand.....	125
5.3.2 Rauchgase Fichtenholzschelbrand.....	148
5.3.3 Rauchgase Baumwollschelbrand.....	152
5.3.4 Rauchgase Braunkohlenschelbrand.....	155
5.3.5 Gasemissionen erhitzter Kaffeebohnen.....	158
5.4 Sensorreaktion Einzelkomponenten.....	160
5.4.1 Sensorreaktion auf Einzelkomponenten von Schwelgasen.....	160
5.4.2 Temperaturabhängigkeit der Sensorreaktionen.....	163

<b>6 Diskussion.....</b>	<b>167</b>
6.1 Selektivität der Sensoren.....	168
6.1.1 Zinndioxid-Sensoren.....	168
6.1.2 Kupfer-Phthalocyanin-Sensoren.....	173
6.2 Methodenentwicklung und HRGC/SOMMSA-Verfahren.....	179
6.2.1 Massenspektrometer als Referenzdetektor.....	179
6.2.2 Korrelation der Retentionszeiten von Sensor- und MS-Chromatogramm.....	181
6.2.3 Methodik der Identifikation sensorrelevanter Komponenten.....	184
6.2.4 Probennahme- und Anreicherungsverfahren.....	185
6.2.5 Selektivitäten der GC-Einstellungen .....	191
6.3 Sensorrelevante brandlastspezifische Rauchgaskomponenten.....	192
6.3.1 Zusammensetzung der Rauchgase von Buchenholzschwelbränden.....	192
6.3.2 Ursprung sensorrelevanter Stoffgruppen.....	196
6.3.3 Leitgase für die Brand- und Brandlasterkennung.....	201
6.3.4 Sensorqualifizierung für die Brandlasterkennung.....	208
6.3.5 Bezug von Brandgasen zu Lebensmittelaromen.....	211
6.3.6 Toxizität von Rauchgasen.....	213
<b>7 Schluss und Ausblick.....</b>	<b>216</b>
<b>8 Anhang.....</b>	<b>219</b>
<b>9 Literaturverzeichnis.....</b>	<b>225</b>
<b>Abbildungen.....</b>	<b>240</b>

## 0 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden methodische Untersuchungen zur Qualifizierung von Gassensoren für die Detektion spezifischer organischer Rauchgaskomponenten von Buchenholz-, Fichtenholz- und Baumwollschwelbränden vorgestellt. Im Mittelpunkt der Untersuchungen steht eine Methode, die Gaschromatographie und Gassensorik koppelt und damit eine Charakterisierung und Optimierung der Sensorreaktion auf einzelne Rauchgaskomponenten ermöglicht. Dieses als HRGC/SOMMSA (High Resolution Gas Chromatography / Selective Odorant Measurement by Multisensor Array) bezeichnete Verfahren wurde schon für die Sensorqualifizierung zur Aromaerkennung im Lebensmittelbereich eingesetzt. Das HRGC/SOMMSA-Verfahren wurde hinsichtlich der Verwendung eines Massenspektrometers (MS) als Referenzdetektor modifiziert und auf die Aufgabenstellung der Erkennung von Brandlasten übertragen. Es wurden Schwelbrände der Naturstoffe Buchenholz, Fichtenholz und Baumwolle untersucht. Zum Einsatz kamen verschieden präparierte Zinndioxid-Sensoren ( $\text{SnO}_2$ -Sensoren) und Kupfer-Phthalocyanin-Sensoren (Cu-Pc-Sensoren). Diejenigen Gase und Stoffgruppen, die eine Sensorreaktion hervorrufen, wurden identifiziert und der chemischen Struktur der jeweiligen Brandlast zugeordnet.

Der erste Schritt umfasste die **Methodenentwicklung** der Probenaufbereitung, der gaschromatographischen Parameter und der Identifikation von Komponenten, die eine Sensorreaktion hervorrufen. Die größten Unterschiede zwischen den einzelnen Probennahme- und Anreicherungsverfahren bestehen in der Berücksichtigung leichtflüchtiger Komponenten, schwerflüchtiger bei Raumtemperatur kondensierender Komponenten und Komponenten mit hoher Polarität. Dabei hat sich der Einsatz von mehreren Verfahren als sinnvoll erwiesen. Die Vorteile der einzelnen Verfahren werden hinsichtlich des Einsatzes für die HRGC/SOMMSA-Applikation diskutiert.

Für die **Identifizierung von Komponenten, die eine Sensorreaktion hervorrufen**, ist zu berücksichtigen, dass die Leitwertänderungen der Halbleiter-Gassensoren deutlich langsamer als die Signale des MS-Detektors sind. Daher treten die Peakmaxima im Sensor-Chromatogramm verzögert und zum Teil überlagert auf. Die entsprechenden Retentionszeiten wurden für  $\text{SnO}_2$ - und Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren über die Maxima der zeitlichen Leitwertänderung und für Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren über die Maxima der zweiten zeitlichen Ableitung bestimmt. Die aus den Sensorsignalen bestimmten Retentionszeiten zeigen eine gute Übereinstimmung mit denen des MS-Chromatogramms. Die Identifizierung von Komponenten, die eine Sensorreaktion hervorrufen, erfolgte durch Identifikationsvorschläge von einer kommerziellen Software mit MS-Datenbank, von Literaturdaten zu Pyrolyseprodukten oder durch Ausnutzung der unterschiedlichen Selektivitäten verschiedener Probennahme- und Anreicherungsverfahren. Die Identifikationsvorschläge wurden durch Messungen der Einzelsubstanzen hinsichtlich Retentionszeit, Massenspektrum und Sensorreaktion verifiziert. Der überwiegende Teil der Komponenten, die eine Sensorreaktion hervorrufen, konnte auf diese Weise identifiziert werden.

Die **Zusammensetzung der Holzschwelgase** wurde mit Literaturdaten qualitativ verglichen. Dabei zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Gasemissionen der Holzpyrolyse, der oxidativen Holzpyrolyse, des Räucherprozesses und der fast erstickten Holzbrände. Offene Brände weisen dagegen eine andere Zusammensetzung auf. Die entsprechenden Unterschiede werden diskutiert.

**SnO<sub>2</sub>-Sensoren** reagieren beim direkten Angebot von Holzrauch mit einer Leitwerterhöhung. Die Sensor-Chromatogramme von **Buchenholzschwelgasen** zeigen entsprechende Einzelsignale, die zum überwiegenden Teil auf **2-Methoxy-Phenol-Derivate (Guaiacol-Derivate)** und **2,6-Dimethoxy-Phenol-Derivate (Syringol-Derivate)** mit Alkyl- oder Alkenyl-Gruppe als para-Substituent zurückzuführen sind. Die mehr als hundert anderen Komponenten rufen bei den vorliegenden Konzentrationsverhältnissen vergleichsweise geringe Sensorsignale hervor. Von diesen Komponenten sind nur Dihydroxy-Benzol-Derivate und einzelne Verbindungen wie Hydroxy-Aceton und Furanmethanol relevant. Voraussetzung für die Reaktion auf Dihydroxy-Benzol-Derivate ist ein Probennahmeverfahren, das die Messung hochpolarer bei Raumtemperatur kondensierender Substanzen ermöglicht. Alle identifizierten Komponenten mit einer Reaktivität auf SnO<sub>2</sub>-Sensoren haben eine oder mehrere Hydroxy-Gruppen.

Die Dominanz der entsprechenden Methoxy-Phenol- und Dimethoxy-Phenol-Derivate im Sensor-Chromatogramm ist sowohl auf einen hohen Anteil im Rauchgas als auch auf die hohe Sensitivität zurückzuführen. So hat das SnO<sub>2</sub>-Sensorsignal von 4-Methyl-2,6-Dimethoxy-Phenol ein höheres Signal / Rausch-Verhältnis als das entsprechende Signal des Massenspektrometers (Standardeinstellungen) in der Darstellung des Totalionenstroms. Die Empfindlichkeit auf Methoxy-Phenol- und Dimethoxy-Phenol-Derivate mit einer Carbonyl-Gruppe im para-Substituenten ist deutlich geringer. Für den **Reaktionsmechanismus von Methoxy-Phenolen auf SnO<sub>2</sub>-Oberflächen** wird in Analogie zum Reaktionsmechanismus von Ethanol eine dissoziative Adsorption unter Bildung einer adsorbierten Phenoxy-Gruppe und eines adsorbierten Wasserstoffatoms diskutiert. Diskutiert wird zudem der **Einfluss der Substituenten** auf die Empfindlichkeit der SnO<sub>2</sub>-Sensoren unter Berücksichtigung der Elektronendichte im Aromatring.

Chromatogramme von **Fichtenholzschwelgasen** unterscheiden sich von denen der Buchenholzschwelgase nur durch das Fehlen von Dimethoxy-Phenol-Derivaten. **Baumwollschwelgase** weisen weder Methoxy-Phenol-Derivate noch Dimethoxy-Phenol-Derivate auf. Im Sensor-Chromatogramm der Baumwollschwelgase sind die Hauptreaktionen der SnO<sub>2</sub>-Sensoren auf Hydroxy-Aceton, Furanmethanol und Dihydroxy-Benzol-Derivate zurückzuführen.

Die wesentlichen **Unterschiede** zwischen den Sensor-Chromatogrammen von Buchenholz-, Fichtenholz- und Baumwollschwelgasen liegen im Auftreten von Methoxy-Phenol- und Dimethoxy-Phenol-Derivaten. Literaturdaten zu Pyrolyseuntersuchungen zeigen, dass diese Verbindungen ihren Ursprung im **Lignin des Holzes** haben. Unterschiede zwischen Buchenholz- und Fichtenholzschwelgasen können auf Unterschiede in der Zusammensetzung

von Laubholz- und Nadelholzlignin zurückgeführt werden. Baumwollschwelgase enthalten keine Methoxy-Phenol- und Dimethoxy-Phenol-Derivate, da das Lignin der Pflanze während der Herstellung entfernt wird. Die Detektion von Methoxy-Phenol- und Dimethoxy-Phenol-Derivaten als Leitgase für die spezifische Erkennung von Holzschwelbränden wird diskutiert. Dabei wird der Geruch bzw. das Aroma der Holzschwelgase berücksichtigt.

Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren, Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren und Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren mit Palladium-Dotierung reagieren beim direkten Angebot von Holzrauch mit einer Leitwertsenkung. Die Sensor-Chromatogramme der drei Sensortypen unterscheiden sich jedoch hinsichtlich Ansprechzeit und Selektivität.

**Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren** reagieren im Sensor-Chromatogramm von Buchenholz-, Fichtenholz- und Baumwollschwelgasen fast ausschließlich auf **1,4-Dihydroxy-Benzol-Derivate (Hydrochinon-Derivate)** und **1,2-Dihydroxy-Benzol-Derivate (Catechol-Derivate)**. Hydrochinon-Derivate rufen eine Leitwertsenkung hervor, während Catechol-Derivate den Leitwert erhöhen. Bei geringen Betriebstemperaturen (80 °C) sind die Sensoren selektiv auf Hydrochinon-Derivate. Von den mehr als hundert anderen Komponenten treten ansonsten nur schwache Signale von Catechol (Leitwerterhöhung) und Ameisensäure (Leitwertsenkung) auf. Die Dominanz der Hydrochinon-Derivate im Sensor-Chromatogramm ist ausschließlich auf die hohe Empfindlichkeit des Sensors zurückzuführen, da diese Schwelgaskomponenten nur in geringen Anteilen auftreten. Das Sensorsignal von Hydrochinon hat ein höheres Signal / Rausch-Verhältnis als das entsprechende Signal des Massenspektrometers (Standardeinstellungen) in der Darstellung des Totalionenstroms. Die exponierte Stellung der Hydrochinon-Derivate wird diskutiert.

Literaturdaten zu Pyrolyseuntersuchungen zeigen, dass diese Verbindungen ihren **Ursprung** sowohl im **Lignin** als auch in der **Cellulose** haben. Da Cellulose in Laubholz, Nadelholz und Baumwolle auftritt, ist die entsprechende Reaktion der Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren für die Schwelgase aller drei Materialien plausibel. Die Detektion von Hydrochinon-Derivaten als Leitgase für die spezifische Erkennung der Schwelbrände von Pflanzen und Produkten pflanzlichen Ursprungs wird diskutiert.

**Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren** unterscheiden sich von Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren durch wesentlich schnellere Ansprechzeiten. Zudem weisen sie andere Selektivitäten auf. Sie reagieren im Sensor-Chromatogramm von Buchenholzschwelgasen sowohl auf Hydrochinon-Derivate als auch auf Catechol-Derivate und alle anderen Komponenten, die eine Sensorreaktion hervorrufen, mit Leitwertsenkung. Zu letzteren gehören insbesondere die laubholzspezifischen 2,6-Dimethoxy-Phenol-Derivate (Syringol-Derivate) mit Alkyl- oder Alkenyl-Gruppe als para-Substituent. Ausnahme ist dabei 2,6-Dimethoxy-Phenol, das analog zu allen 2-Methoxy-Phenol-Derivaten (Guaiacol-Derivaten) keine Sensorreaktion hervorruft.

**Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren mit Palladium-Dotierung** weisen ähnliche Ansprechzeiten und Selektivitäten wie reine Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren auf. Unterschiede bestehen durch die zusätzliche Empfindlichkeit auf 2-Methoxy-Phenol-Derivate mit Alkyl- oder Alkenyl-

Gruppe als para-Substituent und die höhere Empfindlichkeit auf einige nichtaromatische Verbindungen. In Buchenholzschwelgasen haben alle identifizierten Komponenten mit einer Reaktivität auf Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren mit Palladium-Dotierung eine oder mehrere Hydroxy-Gruppen.

Die **unterschiedlichen Selektivitäten** und Ansprechzeiten **der verschiedenen Cu-Pc-Sensoren** werden unter Berücksichtigung von Volumeneffekten, Oberflächeneffekten und Effekten an Metall-Halbleiter-Grenzflächen diskutiert. Diskutiert werden zudem Oxidationsreaktionen und die Ausbildung von Charge-Transfer-Komplexen.

Zudem wird die Möglichkeit diskutiert, mittels Halbleiter-Gasensoren spezifische thermische Zersetzungsprodukte von Holz- und Baumwollschwelbränden selektiv zu detektieren und welches **Potenzial** für eine **Brandlasterkennung** besteht.

Eine Übersicht über die relevantesten organischen Gasemissionen der Schwelbrände von Buchenholz, Fichtenholz und Baumwolle sowie deren Detektierbarkeit mittels SnO<sub>2</sub>- und Cu-Pc-Sensoren ist in folgender Tabelle dargestellt.

	Guaiacole (Holz)	Syringole (Laubholz)	Dihydroxy-Benzole (Pflanzen/Cellulose)	sonstige
SnO <sub>2</sub> -Dickschicht	++	++	o	o
Cu-Pc-Dickschicht	-	++	++	o
Cu-Pc-Dünnschicht	-	-	++	-

*Sensorreaktion auf brandlastspezifische Stoffgruppen im Chromatogramm von Buchenholz-Fichtenholz- und Baumwollschwelgasen:*

++ *dominierende Reaktion*

o *signifkante Reaktion*

- *keine Reaktion*

## 1 Einleitung

In den letzten Jahren hat die Detektion von Rauchgasen zur automatischen Branderkennung zunehmend an Bedeutung gewonnen. Kommerzielle Brandgasmelder auf der Basis von Halbleiter-Gassensoren haben sich insbesondere bei der Schwelbrandüberwachung in Bekohlungsanlagen bewährt [Koh 01b, Lin 99]. Die meisten dieser Systeme detektieren anorganische Rauchgaskomponenten wie CO, H<sub>2</sub> oder NO<sub>2</sub> [Koh 01b]. Da diese Gase auch andere Emissionsquellen wie z. B. Kfz-Motoren haben, können in Umgebungen mit schwankender Hintergrundbelastung vermehrt Fehlalarme auftreten. Dort liefert die Detektion spezifischer organischer Rauchgaskomponenten bessere Ergebnisse [Koh 01b]. Die Detektion spezifischer Rauchgaskomponenten kann auch zur Identifizierung des brennenden Materials (Brandlast) beitragen. Dies ist z. B. in industriellen Umgebungen von Bedeutung, wo die Risiken bezüglich der Explosionsgefahr, des Auftretens toxischer Gase oder der Löschrategie sehr gezielt bewertet werden müssen. So ist der Brand von Mobiliar anders zu bewerten als der Brand eines Chemikalienbehälters. Zu den Anwendungsbereichen der Brandlastdetektion gehört auch die Frachtraumüberwachung in Flugzeugen. Entsprechende Untersuchungen wurden im Rahmen BMBF-Luftfahrtförderprogramms Lufo II [Luf 00] durchgeführt. Des Weiteren ist die Identifizierung von Brandlasten für polizeiliche und versicherungstechnische Untersuchungen hinsichtlich der Brandursache relevant [Koh 01b].

Einen Ansatz für die Brandlastdetektion anhand spezifischer Gasemissionen liefern elektronische Nasen. Sie bestehen aus einem Array aus mehreren Sensoren mit unterschiedlichen Selektivitäten. Dabei ruft ein Gasgemisch ein charakteristisches Verhältnis der einzelnen Sensorsignale, auch Fingerprint genannt, hervor. Anhand dieses Fingerprints können komplexe Gasgemische bzw. Gerüche detektiert und klassifiziert werden. Eine weiterführende Applikation ist die Bestimmung des geruchsemitterenden Materials bzw. der Quelle des Geruchs. Darüber hinaus kann eine Zustandserkennung der Geruchsquelle erfolgen. Übertragen auf die Branderkennung entsprechen diese drei Applikationen einer Detektion des Brandgeruchs, einer Identifizierung der Brandlast und einer Erkennung des Brandzustands, wie z. B. der Brandtyp (offener Brand, Schwelbrand) oder die Brandtemperatur. In den hier durchgeführten Untersuchungen liegt der Schwerpunkt auf der Identifizierung von Brandlasten.

Erste umfangreiche Untersuchungen zur Brandlasterkennung mit elektronischen Nasen wurden mit dem System SamDetect durchgeführt [Ked 99]. Ein weiterer Versuch einer kommerziellen Umsetzung erfolgte mit dem System KAMINA [Har 01]. In der praktischen Anwendung hat sich bisher keines der Systeme durchgesetzt.

Die allgemeine Problematik der Entwicklung von elektronischen Nasen für eine konkrete Applikation liegt in der langzeitstabilen Erkennung und damit in der Kalibration der Sensorelemente [Hiv 95]. Die Auswahl der Kalibriergase ist bei der Brandlasterkennung sehr komplex, da das Rauchgas eine große Anzahl von Komponenten aufweist. Wünschenswert sind daher Sensoren, die auf spezifische Komponenten im Rauchgas möglichst selektiv

reagieren. Für diese Eigenschaft müssen Sensoren qualifiziert werden. Dies bedeutet, dass die Sensorreaktion auf spezifische Gase und Stoffgruppen im Rauchgas charakterisiert und hinsichtlich der Selektivität optimiert wird.

Die Sensorqualifizierung für die Brandlasterkennung kann analog einer Sensorqualifizierung für die Aromaerkennung im Lebensmittelbereich erfolgen. Für diese Applikation wurde das sogenannte HRGC/SOMMSA-Verfahren (High resolution gas chromatography / selective odorant measurement by multisensor array) entwickelt. Kern des Verfahrens ist die Kopplung eines Sensorarrays mit einem Gaschromatographen, der die einzelnen Komponenten trennt, und einem Referenzdetektor [Hof 97, Schi 98]. Als Referenzdetektor wurde in den bisherigen Untersuchungen ein Flammenionisations-Detektor verwendet [Hof 97, Schi 98, Boc 00, Bec 00]. Die Identifizierung von Leitsubstanzen erfolgte in unabhängigen GC/MS-Analysen [Boc 00]. Durch das HRGC/SOMMSA-Verfahren wird die Untersuchung der Sensorreaktion auf die einzelnen gaschromatographisch getrennten Komponenten eines komplexen Aromas bzw. Gasgemischs ermöglicht.

In der vorliegenden Arbeit wird das HRGC/SOMMSA-Verfahren erstmals im Bereich der Brandlasterkennung eingesetzt. Mit einem ähnlichen Verfahren haben Hurst und Jones im Jahr 1985 Sensoren für die Brandfrüherkennung qualifiziert [Hur 85b]. Umfangreiche GC/MS-Analysen von Rauchgasen verschiedener Brandlasten wurden in den 90er Jahren im Rahmen der Toxizitätsbewertung von Brandrauch durchgeführt [Föh 93, Föh 95, Ort 95, Goe 97, Mat 02b]. Die hier beschriebenen Untersuchungen können als Anknüpfung an die Arbeiten von Hurst und Jones angesehen werden.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt in methodischen Untersuchungen zur Sensorqualifizierung für die Brandlasterkennung. Das HRGC/SOMMSA-Verfahren wird hinsichtlich der Verwendung eines Massenspektrometers als Referenzdetektor modifiziert, um diejenigen Gase und Stoffgruppen, die eine Sensorreaktion hervorrufen, bei jeder einzelnen Messung identifizieren zu können. Für die Applikation der Rauchgase erfolgen Methodenentwicklungen der Probenaufbereitung, der gaschromatographischen Parameter und der Identifikation von Komponenten, die eine Sensorreaktion hervorrufen. Darauf aufbauend wird untersucht, ob Halbleiter-Gassensoren so qualifiziert werden können, dass sie brandlastspezifische Rauchgaskomponenten selektiv detektieren können.

Die Brandlasten werden exemplarisch ausgewählt. Dabei werden ausschließlich Schwelbrände untersucht. Diese haben gegenüber offenen Bränden eine geringere Temperatur, was mit einer stärkeren Korrelation zwischen der Rauchgaszusammensetzung und der chemischen Struktur der Brandlast verbunden ist [Goe 97, Mer 86]. Als Brandlasten stehen die Naturstoffe Buchenholz, Fichtenholz und Baumwolle im Vordergrund. Dabei sind sowohl holzspezifische Rauchgaskomponenten als auch cellulosespezifische Rauchgaskomponenten, die sowohl bei Holz als auch bei Baumwolle auftreten können, von Bedeutung. Unter den Testbränden für die Zulassungsprüfung von Brandmeldern nach der Euro-Norm EN 54 Teil 9 sind die Testfeuer TF 2: Pyrolyseschwelbrand von Buchenholz und TF 3: Glimmschwelbrand von Baumwolle die beiden einzigen Schwelbrände [Lin 98, DIN 84]. Fichtenholz wird

zusätzlich untersucht, um die Unterschiede zwischen der chemischen Struktur von Laubhölzern und Nadelhölzern zu berücksichtigen.

Als Sensoren werden verschiedene SnO<sub>2</sub>-Schichten und Kupfer-Phthalocyanin-Schichten unterschiedlicher Präparation untersucht. Diese Sensortypen werden bereits in einigen Brandgasmeldern eingesetzt, um organische Rauchgaskomponenten zu detektieren [Lin 98, Lin 99, Koh 01b]. Über deren Reaktion auf einzelne organische Rauchgaskomponenten ist bisher wenig bekannt.

Die SnO<sub>2</sub>- und Kupfer-Phthalocyanin-Sensoren werden für die Detektion brandlastspezifischer Rauchgaskomponenten von Buchenholz, Fichtenholz und Baumwolle qualifiziert. Diejenigen Komponenten, die eine Sensorreaktion hervorrufen, werden identifiziert und anhand von Literaturstudien hinsichtlich einer Eignung als brandlastspezifische Leitgase bewertet. Anschließend wird die Sensorreaktion auf brandlastspezifische Gase und Stoffgruppen charakterisiert und bezüglich einer Erhöhung der Selektivität optimiert.

## 2 Stand der Technik und Literatur

2.1 Sensorik für komplexe Gemische.....	13
2.1.1 Elektronische Nasen.....	13
2.1.2 Qualifizierung von Sensoren für die Zustandserkennung komplexer Gasgemische - HRGC/SOMMSA-Verfahren.....	14
2.2. Chemische Zusammensetzung ausgewählter organischer Materialien.....	17
2.2.1 Holz.....	17
2.2.1.1 Cellulose.....	18
2.2.1.2 Hemicellulose.....	18
2.2.1.3 Lignin.....	20
2.2.1.4 Extraktstoffe.....	21
2.2.2 Baumwolle.....	22
2.2.3 Braunkohle.....	22
2.3 Literaturdaten zu thermischen Zersetzungsprodukten ausgewählter organischer Materialien.....	24
2.3.1 Thermische Zersetzung von Holz.....	24
2.3.1.1 Holzpyrolyse.....	25
<i>Pyrolyse von Holz</i> .....	25
<i>Pyrolyse von Cellulose</i> .....	27
<i>Pyrolyse von Hemicellulose</i> .....	28
<i>Pyrolyse von Lignin</i> .....	29
<i>Pyrolyse von Extraktstoffen</i> .....	30
2.3.1.2 Holzbrände und Holzöfen.....	30
2.3.1.3 Räucherprozesse und Raucharoma.....	34
2.3.2 Thermische Zersetzung von Baumwolle.....	36
2.3.3 Thermische Zersetzung von Kohle.....	37
2.3.3.1 Prozess der thermischen Zersetzung von Kohle.....	37
2.3.3.2 Thermische Zersetzungsprodukte von Kohle.....	37
<i>Desorption und Extraktion</i> .....	37
<i>Pyrolyse</i> .....	38
2.3.4 Gasemissionen von Bränden mehrerer Brandlasten.....	39
2.3.5 Toxizität von Rauchgasen.....	40

## 2 Stand der Technik und Literatur

### 2.1 Sensorik für komplexe Gemische

#### 2.1.1 Elektronische Nasen

Elektronische Nasen sind Geräte, die aus einem Array von Chemosensoren bestehen und komplexe Gerüche bzw. Gasgemische detektieren und klassifizieren können. Ein Sensorarray besteht aus mehreren Sensorelementen, die unterschiedliche Selektivitäten besitzen und somit bei Angebot eines Gasgemisches ein charakteristisches Muster von Sensorsignalen (Fingerprint) hervorrufen. Dieses Signalmuster wird mittels Mustererkennungsverfahren mit der vorhandenen Datenbasis verglichen und einem definierten Geruch oder Zustand zugeordnet.

Die Sensorarrays können aus verschiedenen Typen von Chemosensoren oder aus deren Kombination (hybride elektronische Nasen) bestehen. Am häufigsten werden

- halbleitende Metalloxid-Sensoren
- gassensitive Feldeffekttransistoren
  - MOSFET = metal oxid semiconductor field effect transistor
- leitfähige Polymere
- massensensitive Sensoren
  - BAW-Sensoren bzw. Volumenwellen-Sensoren (bulk acoustic wave)
  - SAW-Sensoren bzw. Oberflächenwellen-Sensoren (surface acoustic wave)
- elektrochemische Sensoren
- calorimetrische Sensoren (Wärmetönungssensoren, Pellistoren)

eingesetzt. Das Funktionsprinzip halbleitender Metalloxid-Sensoren ist in Kapitel 3.2 dargestellt. Die anderen Sensortypen sind ausführlich in [Pea 03/4] beschrieben. Als elektronische Nasen werden auch Massenspektrometer eingesetzt, bei denen die einzelnen Massenzahlen einem Array von Chemosensoren entsprechen [Scha 00]. Zudem können die Detektorsignale eines Chromatogramms bezüglich einer Geruchs- bzw. Zustandserkennung ausgewertet werden [Bou 01, Ble 02]. Darüber hinaus gibt auch Geräte aus Arrays von Flüssigkeits-Sensoren, die u. a. Geschmackparameter detektieren können und unter dem Begriff elektronische Zunge zusammengefasst werden [Pea 03/11].

Der in elektronischen Nasen eingesetzte Sensortyp hat auch Einfluss auf das Verfahren der Mustererkennung. Chemosensoren wie z. B. elektrochemische Sensoren, massensensitive Sensoren oder ein Massenspektrometer zeigen bei Konzentrationsänderungen ein lineares Signalverhalten, das bei der Mustererkennung meist mit konventionellen statistischen Verfahren wie z. B. der Hauptkomponentenanalyse ausgewertet wird [Koh 03]. Halbleiter-Gassensoren weisen dagegen ein nichtlineares Verhalten auf (siehe Kapitel 3.2.1.5). Dies wird i. a. mit Netzwerkanalysen wie z. B. künstlichen neuronalen Netzen beschrieben [Koh 03]. Eine ausführliche Darstellung verschiedener Verfahren der Mustererkennung ist in [Pea 03/6] gegeben.

Die Probennahme kann analog zu analytischen Verfahren in Form einer Luftansaugung, über statische oder dynamische Headspacemessungen sowie über verschiedene Anreicherungsverfahren erfolgen [Pea 03/3]. Anreicherungen für elektronische Nasen werden z. B. mittels SPME-Faser [Scha 00] (siehe Kapitel 4.1.4.3) oder Festphasenadsorber mit anschließender Thermodesorption [Mue 00, Pea 03/3] (siehe Kapitel 4.1.4.1) durchgeführt.

Primäre Einsatzgebiete elektronische Nasen liegen zur Zeit noch weniger in der Prozesskontrolle, sondern eher im Bereich der Forschung und der Vorentwicklung [Bec 00]. Eine der vielversprechendsten Applikationen ist die Aromaerkennung im Lebensmittelbereich [Pea 03/21]. Die Qualität eines Lebensmittels wird zu einem großen Teil von dessen Aroma bestimmt. Die geruchsaktiven Komponenten werden dabei meist erst während der Verarbeitung aus komplexen chemischen Reaktionen geruchloser Vorstufen erzeugt [Schi 98]. Modifikationen des Herstellungsprozesses können daher zu signifikanten Aromaveränderungen führen. Um diese Veränderungen zu erfassen, soll die Aromaqualität messtechnisch kontrolliert und bewertet werden. Die gleiche Aufgabe stellt sich auch bei der Verpackung, dem Transport und der Lagerung von Lebensmitteln [Schi 98]. Dabei ist insbesondere die Frische des Lebensmittels und Detektion von toxischen Kontaminationen von Bedeutung [Pea 03/21].

Elektronische Nasen werden auch für andere Bereiche wie z. B. die Lösungsmitteldetektion [Koh 03], die Luftgüteüberwachung [Schr 00], die Parfüm- und Kosmetikindustrie [Pea 03/24], die Sprengstoffdetektion [Pea 03/23] oder die Detektion von Mikroorganismen und Krankheiten [Pea 03/17,18] entwickelt bzw. optimiert. Auch im Bereich der Branddetektion ist der Einsatz von elektronischen Nasen für die Detektion von Brandlasten untersucht worden [Ked 99, Ros 00, Har 01]. Eine Übersicht zu den aktuellen Herstellern von elektronischen Nasen ist in [Pea 03/7] gegeben.

### **2.1.2 Qualifizierung von Sensoren für die Zustandserkennung komplexer Gasgemische - HRGC/SOMMSA-Verfahren**

Die Entwicklung elektronischer Nasen für konkrete Applikationen stellt besondere Anforderungen an die Qualifizierung geeigneter Sensorelemente und deren Kalibrierung dar [Schi 98, Hiv 95]. Dazu wird seit einiger Zeit das HRGC/SOMMSA-Verfahren (High resolution gas chromatography / selective odorant measurement by multisensor array) mit einer Kopplung von gaschromatographischer Säule und Sensorarray eingesetzt [Hiv 95, Hof 97, Schi 98]. Die Motivation des Verfahrens und dessen Prinzip wird am Beispiel der Bewertung von Lebensmittelaromen beschrieben.

Im Aroma vieler Lebensmittel können hunderte flüchtiger Verbindungen nachgewiesen werden, während nur wenige Komponenten nötig sind, das Aroma nachzubilden [Schi 98]. So sind von 230 Komponenten des Butteraromas nur 19 geruchsaktiv [Hof 97]. Von diesen

können wiederum drei Schlüsselkomponenten in ihren realen Konzentrationsverhältnissen das Aroma frischer Butter simulieren [Hof 97]. Dabei treten die Schlüsselkomponenten häufig nur im Spurenbereich auf [Schi 98]. Gassensoren zeigen dagegen eine vergleichsweise unspezifische Detektion der Aromakomponenten mit einem stark konzentrationsabhängigen Anteil der Einzelsubstanzen.

Die Entwicklung nasenkongruenter Systeme erfordert die Auswahl von Sensoren, die entweder auf die Schlüsselkomponenten oder auf quantitativ korrelierte Indikator-komponenten höherer Konzentration reagieren [Schi 98]. Daher müssen Sensoren bezüglich einer möglichst selektiven Detektion dieser Substanzen ausgewählt und optimiert werden. Die Kalibrierung eines nasenkongruenten Systems wird ebenfalls mit Einzelangeboten der entsprechenden Zielkomponenten durchgeführt [Hiv 95]. Untersuchungen der Kalibrierung mit Ersatzsubstanzen zeigen Instabilitäten [Rüh 01], während die alleinige Kalibration mit olfaktorischen Standardmixturen z. T. hohe Ausfallquoten aufweist [Gyg 00].

Zum Angebot der einzelnen z. T. schwerflüchtigen Aromakomponenten haben sich statische Headspace-Verfahren als zeitaufwendig und schlecht reproduzierbar herausgestellt [Hiv 95]. Aus diesem Grund wurde für die Sensorqualifizierung [Hof 97] bzw. Sensorkalibrierung [Hiv 95] eine Kopplung von Gaschromatographie und Sensorarray eingeführt. Bei diesem wird eine Mischung relevanter Aromakomponenten injiziert, gaschromatographisch getrennt und der Eluatstrom im Verhältnis 1:1 gesplittet, wobei ein Teil zu einem temperierten Sensorgehäuse mit bis zu sieben Sensorelementen und der andere Teil zu einem FID-Referenzdetektor geführt wird (Abb. 2.1). Damit kann die Sensorreaktion mehrerer Aromakomponenten in einem Durchlauf reproduzierbar charakterisiert und optimiert werden. In einem nachfolgenden Schritt werden die Querempfindlichkeiten auf geruchsinactive Komponenten optimiert, indem nach dem gleichen Prinzip die Sensorreaktionen auf gaschromatographisch getrennte Komponenten der realen Probe untersucht werden [Schi 98]. Eine genauere Beschreibung der Parameter sowie Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit des Verfahrens sind in [Hiv 95], [Hof 97] und [Boc 00] gegeben. Die Eignung von Gassensoren als Detektor von Gaschromatographen wurde schon in [Ste 76] mit elektrochemischen Sensoren sowie in [Bar 94] mit halbleitenden Metalloxiden insbesondere im Hinblick einer Messung von CO untersucht. Nach dem gleichen Prinzip wurden in [Arn 75] Käferantennen für die Detektion geruchsaktiver Pheromone genutzt.

Als Beispiel für die Sensorqualifizierung anhand einer Kopplung von Gaschromatographie und Sensorarray wurde die Spezifität verschiedener Gassensoren bezüglich der Schlüsselaromen von frischer und ranziger Butter [Hof 97] sowie von frischer und getoasteter Weißbrotkruste [Schi 98] charakterisiert und gezielt optimiert. In letzterem Fall wurden z. B. die Edelmetalldotierung und die Betriebstemperatur eines ZnO-Sensors optimiert. Der entsprechende bei 300 °C betriebene platindotierte ZnO-Sensor kann 2-Acetyl-1-Pyrrolin (siehe Abb. 6.6), das eine Schlüsselkomponente beim Röstprozess von Weißbrotkruste darstellt, neben dem geruchlosen ebenfalls im Aroma vertretenen Oxidationsprodukt 2-Acetyl-Pyrrol (siehe Abb. 6.6) selektiv detektieren. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die oxidierte Verbindung eine höhere Aktivierungsenergie für weitere Oxidationen benötigt

[Koh 01a]. So führen sowohl eine Erhöhung der Betriebstemperatur als auch Variationen der Dotierung (z. B. Pd) zu einem Verlust der Selektivität. Auf Basis dieser Untersuchungen wurde ein einfaches Demonstratorsystem mit zwei oder vier Sensorelementen zur Kontrolle des Toastens von Weißbrot aufgebaut [Schi 98]. Weitere systematische Studien zur Wechselwirkung von Aromakomponenten und Halbleiter-Gassensoren unter Nutzung des HRGC/SOMMSA-Verfahrens wurden in [Koh 00] durchgeführt.

Steht für die Zustandserkennung von Lebensmitteln nicht die Geruchsbewertung, sondern ein bestimmter Prozessschritt im Vordergrund, kann die Sensorqualifizierung auch auf sensorrelevante Komponenten konzentriert werden, die nicht quantitativ mit den Schlüsselkomponenten des Aromas zusammenhängen. Dabei wird die Sensorqualifizierung gleich anhand der realen Probe, aber wiederum über die gaschromatographisch Trennung der Einzelkomponenten durchgeführt. Die Identifikation sensorrelevanter Komponenten wird in zusätzlichen GC/MS-Untersuchungen ermittelt. Auf diese Weise wurde ein Gerät zur Bewertung der Alterung von Fritierfett [Bec 00] sowie ein Demonstratorsystem zur Überwachung der Kaffeeröstung (auf Basis der Detektion geruchsinaktiver Komponenten) [Boc 00] entwickelt.

Das grundlegende Prinzip des HRGC/SOMMSA-Verfahrens wird auch außerhalb der Aromaerkennung im Lebensmittelbereich eingesetzt. Die Identifikation sensorrelevanter Komponenten durch Charakterisierung der Sensorreaktion auf gaschromatographisch getrennte Komponenten wurde auch beim Einsatz von Biosensoren auf der Basis intakter Chemorezeptoren (Antennenrezeptoren von Kartoffelkäfern) für die Detektion der Gasemissionen kranker Kartoffelpflanzen [Schü 99] angewendet. Zudem wurden nach diesem Prinzip ausführliche Untersuchungen zur Eignung von ZnO-Einkristall-Sensoren für die Brandfrüherkennung durchgeführt [Hur 85b]. Dabei sind Sensorreaktionen auf die Gasemissionen von erhitztem Kohlenstaub, erhitztem Holzstaub und eines erhitzten PVC-Förderbandstückes (Gewebe auf Baumwolle und Nylon mit PVC-Beschichtung) in Abhängigkeit der Proben temperatur untersucht worden. Die Gasemissionen während der kontinuierlichen Erhöhung der Proben temperatur wurden den Sensoren sowohl direkt als auch durch regelmäßige Probenentnahme mit anschließender Messung hinter einer gaschromatographischen Säule zugeführt. Parallele GC/MS-Messungen dienten zur Identifikation sensorrelevanter Komponenten. Anhand der Untersuchungen konnten die Sensorsignale während der Erhitzungsphase mit den entsprechenden Konzentrationsverläufen sensorrelevanter Einzelkomponenten weitestgehend korreliert werden. So wurden Signalanstiege bis Temperaturen von 200 °C bei Kohlenstaub auf aromatische Verbindungen, CO und H<sub>2</sub>, bei Holzstaub auf Essigsäure und bei dem PVC-Förderband auf HCl zurückgeführt. Darauf basierend wurden diese Gase als potenzielle Zielgase für die Brandfrüherkennung bestimmt.

Die verschiedenen Applikationen zeigen die Vorteile der Sensorqualifizierung mit dem HRGC/SOMMSA-Verfahren. Insbesondere im Bereich der Aromaerkennung im Lebensmittelbereich hat sich die Untersuchung von Struktur-Wechselwirkungs-Mechanismen zwischen Stoffgruppen und Sensoren mit anschließender Qualifizierung und Optimierung der Sensoren bewährt.

Zu den in der Literatur beschriebenen Einschränkungen des Verfahrens gehören die z. T. nicht ausreichende Empfindlichkeit des FID-Referenzdetektors [Hof 97] sowie Schwierigkeiten bei der Quantifizierung der Sensorsignale aufgrund gasabhängiger Ansprechzeiten bzw. Peakverläufe [Hiv 95, Bel 98]. Zu letzterem werden in [Bel 98] Lösungen zur Approximation dynamischer nichtlinearer Sensorsignale auf der Basis neuronaler Auswerteverfahren dargestellt. Ein weiteres Problem ist, dass sensorrelevante Verbindungen nicht immer mittels unabhängiger GC/MS-Analyse identifiziert werden können [Bec 00].

## 2.2 Chemische Zusammensetzung ausgewählter organischer Materialien

Im Folgenden wird die chemische Zusammensetzung der organischen Materialien Holz, Baumwolle und Braunkohle betrachtet. Diese haben eine besondere Bedeutung als Brandlasten von Schwelbränden. Schwelbrände von Holz und Baumwolle werden bei der Zulassungsprüfung von Brandmeldern nach der Euro-Norm EN 54 Teil 9 als Testbrände für die Prüfung von Brandmeldern durchgeführt [Lin 99, DIN 84]. Kohlschwelbrände können in Bekohlungsanlagen auftreten und stellen dort ein großes Gefahrenpotenzial dar [Koh 00].

### 2.2.1 Holz

Holz besteht aus einem komplexen Aufbau verschiedener organischer Strukturen. Die Elementanalyse ergibt in guter Übereinstimmung verschiedener Holzarten eine Zusammensetzung von etwa 51 Gew.% Kohlenstoff, 6 Gew.% Wasserstoff und 43 Gew.% Sauerstoff [Lex 90]. Stickstoff und mineralische Bestandteile treten in Spurenbereichen auf [Lex90].

Hauptbestandteile des Holzes sind die organischen polymeren Verbindungen Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Als Nebenbestandteile treten hauptsächlich organische mit Lösungsmitteln extrahierbare Substanzen und anorganische Mineralstoffe auf [Pet84]. Grundsätzliche Unterschiede in der chemischen Struktur der einzelnen Bestandteile sowie in der quantitativen Zusammensetzung bestehen zwischen Nadelhölzern, Laubhölzern und Gräsern [Lex90]. Für diese Holzklassen ist die quantitative Zusammensetzung der trockenen Hölzer in folgender Tabelle dargestellt:

	Nadelholz	Laubholz	Stroh
Cellulose*	40 – 44 %		
Hemicellulose*	25 – 30 %	35 – 40 %	35 – 45 %
Lignin*	27 – 32 %	18 – 24 %	14 – 22 %
Extraktstoffe**	meist 4 – 10 %		
Mineralstoffe**	< 1 %		

**Tabelle 2.1:**

*Anteile der verschiedenen Holz bzw. Pflanzenbestandteile in Nadelholz, Laubholz und Stroh \* [Lex 90], \*\* [Pet 84].*

Während der Cellulosegehalt für alle Hölzer vergleichbar ist, enthalten Nadelhölzer weniger Hemicellulose und mehr Lignin als Laubhölzer und Stroh. Zudem gibt es Variationen in Abhängigkeit der Holzart, des Baumteiles und der Wuchsbedingungen (z. B. Klima, Boden) [Pet84], auf hier nicht näher eingegangen werden soll. Der chemische Aufbau der einzelnen Holzbestandteile ist in den folgenden Abschnitten dargestellt. Die Darstellungen sind aus dem „Lexikon der Holztechnik“ [Lex90] und dem Buchartikel „The Chemical Composition of Wood“ von R.C. Petterson [Pet84] zusammengefasst.

### 2.2.1.1 Cellulose

Cellulose ist ein organisches Polymer, das aus linearen Ketten von Anhydro-D-Glucopyranose-Einheiten ( $[C_6H_{10}O_5]_n$ ), auch als Anhydro-D-Glucose-Einheiten bezeichnet, aufgebaut ist [Lex 90]. Die Anhydro-D-Glucose-Einheiten der Ketten sind 1→4-β-glucosidisch miteinander verbunden (Abb. 2.2) [Lex 90]. Die Bezeichnung 1→4-β-glucosidisch bedeutet, dass das C1-Atom der einen Glucose-Einheit mit dem C4-Atom der nächsten Glucose-Einheit über ein Sauerstoffatom verknüpft ist, das in der β-Position der Glucose-Einheit vorliegt. Auf diese Weise sind die Sauerstoff-Brückenatome in der Kette abwechselnd oben und unten angeordnet und bilden eine lineare Struktur. Zusätzlich bilden sich zwischen benachbarten Einheiten Wasserstoffbrücken aus (Abb. 2.2) [Lex 90]. Die durchschnittliche Anzahl der Glucose-Einheiten pro Kette bzw. der durchschnittliche Polymerisationsgrad ( $\overline{DP}$ ) liegt je nach Bestimmungsmethode im Bereich von 4 000 - 6 000 (Viskositätsmessung) [Lex 90] bzw. 9 000 - 15 000 (Streuexperiment) [Pet 84]. Dies entspricht einer Länge von einigen μm [Pet 84]. Dabei sind die Werte für Laubhölzer und Nadelhölzer vergleichbar, während der durchschnittliche Polymerisationsgrad von Stroh geringer ist und unter den hier angegebenen Werten liegt [Lex 90].

Zwischen den einzelnen Ketten bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen aus, die zur Bildung einer Ebene aus parallelen Ketten führen (Abb. 2.2) [Lex 90]. Die einzelnen Ebenen sind wiederum durch van der Waals Kräfte miteinander verbunden [Pet 84]. Dabei bilden sich partiell kristalline Bereiche aus, die 50 - 90 % der gesamten Cellulose umfassen [Lex 90]. In den amorphen Bereichen befinden sich die Verbindungen der Cellulose mit der Hemicellulose und dem Lignin [Lex 90].

### 2.2.1.2 Hemicellulose

Hemicellulose oder auch Holzpolyose ist ein organisches Polymer, das aus verschiedenen Nicht-Cellulose-Polysacchariden besteht, die wiederum aus verschiedenen Kohlenhydrat-Einheiten aufgebaut sind [Lex 90]. Mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad ( $\overline{DP}$ ) von 70 - 200 sind die Polysaccharide der Hemicellulose deutlich kürzer als die der Cellulose mit einigen tausend Einheiten [Lex 90].

Die Kohlenhydratkomponenten der Hemicellulose werden unterschieden in Hexosen mit 6 Kohlenstoffatomen, Pentosen mit 5 Kohlenstoffatomen und Uronsäuren mit einer substituierten Carboxyl-Gruppe [Lex 90]. Zudem können an den Sauerstoffatomen der einzelnen Hydroxy-Gruppen jeweils Acetyl- oder Methyl-Gruppen substituiert sein [Lex 90]. Die Monomere der 7 Hauptkomponenten der Hemicellulose sind in folgender Tabelle und in Abb. 2.3 dargestellt:

Gruppe	Monomere in Kurzform *	Summenformel	Ringform *	Substituent am C5-Atom der Pyranosen **
Hexosen	D-Glucose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	Pyranose	-CH <sub>2</sub> OH
	D-Galactose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	Pyranose	-CH <sub>2</sub> OH
	D-Mannose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	Pyranose	-CH <sub>2</sub> OH
Pentosen	D-Xylose	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	Pyranose	-H
	L-Arabinose	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	Furanose	
Uronsäuren	D-Galacturonsäure	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub>	Pyranose	-COOH
	4-O-Methyl-Glucuronsäure	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	Pyranose	-COOH

**Tabelle 2.2:**

*Hauptmonomere der Hemicellulose, \* [Pet 84], \*\* [Lex 90].*

Die einzelnen Kohlenhydrat-Einheiten sind glycosidisch über jeweils ein Sauerstoffatom miteinander verknüpft [Lex 90]. Dabei bilden sich eindimensionale Ketten mit einigen meist kurzen Seitenzweigen [Lex 90]. Diese bestehen meist aus zwei bis drei unterschiedlichen Kohlenhydratkomponenten. An diese ist die Bezeichnung der entsprechenden Polysaccharide angelehnt [Lex 90]. Abb. 2.3 zeigt das Polysaccharid Glucuronoxylan, das aus D-Xylose-Resten, 4-O-Methyl-Glucuronsäure-Resten und einigen Acetyl-Substituenten, die sich an den D-Xylose-Resten befinden, aufgebaut ist.

Untereinander sind die Hemicellulose-Ketten über Wasserstoffbrücken amorph verbunden [Lex 90]. Innerhalb einer Holzart treten meist nur zwei bis drei verschiedene Polysaccharide in größeren Mengen auf [Lex 90]. Eine Übersicht über die Polysaccharide in den Hemicellulosen von Fichten- und Buchenholz ist in Tabelle 2.3 dargestellt.

Baumteile, die unter mechanischem Stress gewachsen sind, weisen z. T. deutlich veränderte Zusammensetzungen der Hemicellulose auf [Lex 90]. Allgemein treten in Nadelhölzern vorwiegend Hexosen (insbesondere D-Mannose-Reste) auf, während in Laubhölzern Pentosen (insbesondere D-Xylose-Reste) dominieren [Lex90].

Verbindungen der Hemicellulose zur Cellulose bestehen sowohl über Wasserstoffbrücken als auch über chemische Bindungen [Lex90].

Holzart	Polysaccharid	Anteil an Hemicellulose	Komponenten (Monomer)	Anteil an Polysaccharid	Anteil an <sup>*</sup> Hemicellulose
Fichte	Glucomannan	67 %	D-Mannose	79 %	52 %
			D-Glucose	21 %	14 %
	Arabino-glucuronoxylan	33 %	D-Xylose	66 %	22 %
			4-O-Methyl-Glucuronsäure	6 %	2 %
L-Arabinose			28 %	9 %	
Buche	Gluceronoxylan	nahezu vollständig	D-Xylose	91 %	91 %
			4-O-Methyl-Glucuronsäure	9 %	9 %
	Glucomannan	Spurenbereich	D-Mannose	63 %	
			D-Glucose	37 %	

\* Der Anteil der einzelnen Komponenten an der Hemicellulose wurde aus den Daten in [Lex 90] berechnet. Die Werte können von der realen Zusammensetzung durch nicht aufgeführte Polysaccharide abweichen.

### **Tabelle 2.3:**

*Polysaccharide in der Hemicellulose von Fichte und Buche [Lex 90].*

#### **2.2.1.3 Lignin**

Lignin ist ein organisches phenolisches Polymer, das aus verschiedenen substituierten Phenylpropan-Einheiten besteht, die vielgestaltig zu einer amorphen Struktur verknüpft sind [Lex 90]. Das durchschnittliche Molekulargewicht von isolierten Ligninen liegt für Fichtenholz bei 15 000 und damit im Bereich der Hemicellulosen (8 000 - 11 000) [Pet84]. Die monomeren Vorläufer der Ligninbiosynthese sind die phenolischen Alkohole

- a) p-Coumaryl-Alkohol = 4-(3-Hydroxy-1-Propenyl)-Phenol
- b) Coniferyl-Alkohol = 4-(3-Hydroxy-1-Propenyl)-2-Methoxy Phenol  
= 4-(3-Hydroxy-1-Propenyl)-Guaiacol
- c) Sinapyl-Alkohol = 4-(3-Hydroxy-1-Propenyl)-2,6-Dimethoxy Phenol  
= 4-(3-Hydroxy-1-Propenyl)-Syringol [Pet84].

Die drei Alkohole unterscheiden sich dadurch, dass sie keine (Phenol-Typ H), eine (Guaiacol-Typ G) bzw. zwei (Syringol-Typ S) Methoxy-Gruppen an den benachbarten Positionen der phenolischen Hydroxy-Gruppe besitzen (Abb. 2.4). Die alkoholische Restgruppe befindet sich jeweils in para-Position der phenolischen Hydroxy-Gruppe. Bei der Polymerisation bzw. Biosynthese werden die einzelnen Monomere über Ether- und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen verknüpft [Pet 84]. Dabei bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk aus methoxy-, hydroxy- und carbonyl-substituierten Phenylpropan-Einheiten, deren Ursprung

durch die Methoxy-Gruppen charakterisiert wird [Pet 84]. Abb. 2.5 zeigt eine hypothetische zweidimensionale Struktur eines Nadelholzlignins.

Das Lignin der Nadelhölzer, Laubhölzer und Gräser unterscheidet sich in den Anteilen der Phenol-, Guaiacol- und Syringol-Einheiten [Lex 90]. Nadelholzlignin besteht zu einem dominierenden Anteil aus Guaiacol-Einheiten bei einem geringen Anteil an Phenol-Einheiten. Syringol-Einheiten treten nur im Spurenbereich (< 1 %) auf [Pet 84]. Laubholzlignin besteht dagegen hauptsächlich aus Syringol- und Guaiacol-Einheiten, während bei Graslignin alle drei Komponenten von Bedeutung sind [Lex 90]. Die Elementarzusammensetzung unter individueller Betrachtung der Methoxy-Gruppe ist für

- Fichtenholzlignin  $C_9 H_{7.92} O_{2.40} (OCH_3)_{0.92}$
- Buchenholzlignin  $C_9 H_{7.49} O_{2.53} (OCH_3)_{1.39}$  [Pet 84].

Lignin ist mit Cellulose und Hemicellulose über Wasserstoffbrücken und chemische Bindungen verknüpft [Lex 90]. Als chemische Bindungstypen mit Cellulose werden Ether- und glycosidische Bindungen, mit Hemicellulose zusätzlich Ester- und Acetat-Bindungen diskutiert [Lex 90].

#### 2.2.1.4 Extraktstoffe

Extraktstoffe sind organische Komponenten des Holzes, die mittels pH-neutraler Lösungsmittel extrahierbar sind [Pet 84]. Im Gegensatz zu Cellulose, Hemicellulose oder Lignin gehören sie nicht zur Zellwandstruktur, sondern haben Funktionen als Nährstoffreserven, Abwehrstoffe gegen mikrobiellen Zerfall oder Komponenten des Baummetabolismus [Pet84]. Zu den Hauptkomponenten der Extraktstoffe gehören Lipide (z. B. Fette, Wachse, freie Fettsäuren), Terpene (z. B. Harzsäuren, Kautschuk, Geruchsterpene wie Limonen, Pinen oder Campher), Phenole (z. B. Gerbstoffe = Polyhydroxy-Phenole, Phenol-Kohlenhydrat-Glycoside) und niedermolekulare Kohlenhydrate [Lex 90]. Eine exemplarische Zusammensetzung der Extraktstoffe von Kiefernholz ist in Tabelle 2.4 dargestellt.

Extraktstoff-Komponenten	Anteil
Fettsäuren*	10,8 %
Harzsäuren*	29,6 %
sonstige aliphatische Carbonsäuren*	20,8 %
aliphatische Alkohole (Fett- und Terpenalkohole)	6,9 %
Phenole	2,3 %
Kohlenwasserstoffe	1,6 %
sonstige Verbindungen	28,0 %

\* Zusammenfassung von freien und veresterten Carbonsäuren

#### **Tabelle 2.4:**

*Exemplarische Zusammensetzung der Extraktstoffe von Kiefernholz [Ale 96].*

Der Gesamtanteil der Extraktstoffe im trockenen Holz sowie dessen Zusammensetzung kann großen Schwankungen unterliegen. Dies gilt insbesondere für verschiedene Holzarten aber auch für einzelne Exemplare einer Holzart, die sich z. B. im Alter, der Jahreszeit oder der Bodenbeschaffenheit unterscheiden [Lex 90].

### 2.2.2 Baumwolle

Baumwolle besteht im Wesentlichen aus den Polysacchariden der Baumwollpflanze. Zur Herstellung wird das Lignin mit einer alkalischen Lösung nahezu vollständig extrahiert [Lex 90]. Dabei werden auch andere lösliche Komponenten entfernt. Dazu gehören neben den entsprechenden Extraktstoffen auch kurzkettige Polysaccharide und Acetat-Gruppen der Hemicellulose [Lex 90]. Zurück bleiben die in alkalischer Lösung unlöslichen Polysaccharide. Der Herstellungsprozess ist so optimiert, dass diese zum überwiegenden Teil aus Cellulose bestehen. Die Bezeichnung dafür ist  $\alpha$ -Cellulose. Die  $\alpha$ -Cellulose hat gegenüber der Cellulose des Holzes einen anderen Polymerisationsgrad und eine andere Kristallstruktur [Lex 90]. Es ist ein geringer Anteil an Hemicellulose und ein Restgehalt Lignin und Extraktstoffen enthalten [Lex 90]. Zur Herstellung von Baumwolle für Textilien wird die  $\alpha$ -Cellulose noch weiterbehandelt, z. B. durch Entfetten [Lex 90].

### 2.2.3 Braunkohle

Kohle ist ein organisches aus Pflanzenmaterial entstandenes Sedimentgestein, das im Wesentlichen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel zusammengesetzt ist.

Der als Inkohlung bezeichnete Entstehungsprozess gliedert sich in zwei Stufen [Kra 88]. In der ersten biochemischen Stufe wird das Pflanzenmaterial (Cellulose, Hemicellulose, Lignin, veresterte Fettsäuren, terpenbasierende Harze) unter Luftabschluss chemisch und mikrobiell über Torf zu Braunkohle umgewandelt [Kra 88]. Torf enthält vorwiegend Huminstoffe, die sich aus den mikrobiellen Zersetzungsprodukten des Lignins und den phenolischen Stoffwechselprodukten beim Abbau der Kohlenhydratpolymere [Web 02] bilden. Huminstoffe bestehen aus aromatischen Strukturen (Aromatkerne), die durch langkettige Alkyl-Ketten verbunden sind [Kle 02]. Die Aromatkerne haben Carboxyl-Gruppen, Keto-Gruppen, phenolische und alkoholische Hydroxy-Gruppen sowie Methoxy-Gruppen [Schm 81].

Die Umwandlung der Huminstoffe zu Braunkohle ist insbesondere mit dem Abbau der Carboxyl-Gruppen verbunden [Schm 81], sodass Braunkohle im Wesentlichen aus Huminstoffen, Bitumen und der Kohlenstruktur mit aromatischen Clustern besteht [Fal 77].

Die zweite geochemische Phase der Inkohlung führt zu einer druck- und temperaturbedingten Umwandlung der Braunkohlen in Steinkohlen und letztendlich Anthrazit [Kra 88]. Diese Umwandlung zeichnet sich durch einen Rückgang des H/C- und O/C-Verhältnisses bei gleichzeitiger Kohlenstoffanreicherung aus (Abb. 2.6) [Kra 88]. Die Elementarzusammensetzung von verschiedenen Kohlenformen sowie von Torf ist in folgender Tabelle dargestellt:

	C	H	O	N	S
Torf	49 - 60 %	8 - 5 %	45 - 28 %	4 - 1 %	1 - 0,1 %
Braunkohlen	65 - 75 %	8 - 5 %	30 - 12 %	2,0 - 0,5 %	3 - 0,5 %
Steinkohlen	75 - 91,5 %	6,6 - 3,8 %	10 - 2,5 %	1,8 - 1,0 %	1,8 - 0,5 %
Anthrazit	> 91,5 %	< 3,8 %	< 2,5 %	1,7 - 1,0 %	1,7 - 0,6 %

**Tabelle 2.5:**

*Elementarzusammensetzung verschiedener Kohlenformen und Torf, zusammengefasst aus [Fal 77]. Die prozentuellen Angaben beziehen sich auf das Gewicht.*

Die Struktur der Kohlenmakromoleküle besteht aus aromatischen oder hydroaromatischen Clustern, die über Brückenbindungen miteinander verknüpft sind [Kra 88]. Die Brücken werden in Form von kurzen aliphatischen Ketten oder unter Beteiligung von Sauerstoff (z. B. Etherbindung) und Schwefel (z. B. Thioether- bzw. Sulfidbindung) gebildet [Kra 88]. Des Weiteren haben die Cluster Seitenketten aus aliphatischen Gruppen oder Carbonyl-Gruppen [Wat 96]. In der dreidimensionalen Kohlenstruktur existieren zudem Poren, in denen kleinere organische Moleküle eingeschlossen, adsorbiert oder über Wasserstoffbrücken bzw. van der Waals-Kräfte schwach gebunden sind [Kra 88, Wat 96]. Da diese Komponenten mit Lösungsmitteln extrahierbar sind, werden sie auch mobile Phase genannt [Wat 96].

Sauerstoff liegt im Kohlenmakromolekül vorwiegend in phenolischen Hydroxy-Gruppen [Schm 81] aber auch in Carbonyl-, Carboxyl- und Ether-Gruppen [Schm 81, Wat 96] sowie in heterozyklischen fünf- und sechsgliedrigen Ringen (ähnlich Furantyp bzw. Pyrantyp) [Wat 96, Kra 88] vor. Stickstoff und Schwefel sind im Wesentlichen ringförmig gebunden, ähnlich dem Pyridin- und Pyrrol- bzw. dem Thiophen-Typ [Schm 81]. Abb. 2.7 zeigt ein hypothetisches Modell eines Kohlenmakromoleküls mit 18 aromatischen Ringen, einem nichtaromatischen Ring und 5 heterozyklischen Ringen. Bitumenanteile der Kohle, die aus langkettigen Alkanen und Terpenen bestehen [Schm 81, Fal 77, Kra 88], sind dabei nicht berücksichtigt. Als Größe eines Makromoleküls wird eine Struktur aus 600 - 10 000 Kohlenstoffatomen diskutiert [Schm 81].

Die Makromoleküle von Braunkohle und Steinkohle unterscheiden sich dadurch, dass mit zunehmender Inkohlung mehr aromatische und weniger aliphatische Strukturen vorliegen [Wat 96]. Dies führt zu der oben beschriebenen Reduzierung des H/C-Verhältnisses. Die Reduzierung des O/C-Verhältnisses mit der Inkohlung liegt insbesondere am Abbau von Carboxyl-Gruppen, die in Steinkohlen fast nicht mehr vorliegen [Schm 81]. Zudem treten in Steinkohlen weniger Carbonyl-Gruppen, phenolische Hydroxyl-Gruppen und andere

Sauerstoff-Verbindungen auf [Wat 96]. Eine Aufstellung der aromatischen, aliphatischen und sauerstoffhaltigen Anteile sowie die mittleren Größen der Cluster und deren Seitenketten ist für exemplarische Braun- und Steinkohlen in folgender Tabelle dargestellt:

	C <sub>ar</sub>	C <sub>al</sub>	C <sub>C=O</sub>		C <sub>ph</sub>	C <sub>al.O</sub>		C <sub>cl</sub>	MW <sub>cl</sub>	MW <sub>s</sub>
Braunkohle (Beluah Zap)	55 %	35 %	10 %		9 %	11 %		9	269	40
Steinkohle (Pittsburgh)	70 %	29 %	1 %		6 %	4 %		16	310	28
Anthrazit (Buck Mountain)	94 %	5 %	1 %		1 %	3 %		49	656	12

C<sub>ar</sub> = aromatischer Kohlenstoff, C<sub>al</sub> = aliphatischer Kohlenstoff, C<sub>C=O</sub> = Carbonyl- und Carboxygruppen, C<sub>ph</sub> = Phenole oder Phenoether, C<sub>al.O</sub> = aliphatischer Kohlenstoff, der an Sauerstoff gebunden ist  
C<sub>cl</sub> = mittlere Anzahl Kohlenstoffatome pro Cluster, MW<sub>cl</sub> = mittleres Molekulargewicht pro Cluster, MW<sub>s</sub> = mittleres Molekulargewicht der Seitenketten

**Table 2.6:**

*Strukturzusammensetzung verschiedener Kohlenarten [Wat 96].*

## 2.3 Literaturdaten zu thermischen Zersetzungsprodukten ausgewählter organischer Materialien

Es wurde eine Literaturrecherche über die thermischen Zersetzungsprodukte von Holz, Baumwolle und Braunkohle durchgeführt. Für Holz wurden unterschiedliche Versuchsbedingungen wie Pyrolyseuntersuchungen im Labor, Holzbrände und Ofenfeuer sowie Räucherprozesse und Raucharoma unterschieden. Die Ergebnisse sind im Folgenden zusammengefasst und werden in Kapitel 6.3 zusammen den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen diskutiert.

### 2.3.1 Thermische Zersetzung von Holz

Nach [Sim 99] führt das Erhitzen von Holz zu Hydrolyse-, Oxidations-, Dehydrierungs- und Pyrolysereaktionen der Holzbestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Mit zunehmender Temperatur werden vermehrt flüchtige und teerartige Verbindungen sowie ein reaktiver Kohlenrückstand gebildet. Die Oxidation der flüchtigen Verbindungen und des Teers unter Sauerstoffzufuhr führt zu offenen Bränden, während die Oxidation des Kohlenrückstandes Glimm- oder Schwelbrände auslöst. Kriterium für die Entstehung eines offenen Brandes ist die Entzündungstemperatur der brennbaren Substanzen. In beiden Brandtypen liefern exotherme Oxidationsreaktionen die erforderliche Energie für die Vergasung bzw. Verkohlung des Holzes, die Ausbreitung des Brandes sowie die Verdampfung des Wassers in den Kapillaren und Zellwänden. Zusammen mit dem Wasser

werden auch Extraktstoffe und Zersetzungsprodukte der Biopolymere verflüchtigt. Bei Schwelbränden sind diese Verbindungen Bestandteil des Rauchgases, während sie bei offenen Bränden komplett oder partiell verbrannt werden und damit die Flammenbildung erhalten.

Die Entstehung eines offenen Brandes hängt neben der Entzündungstemperatur von der entsprechenden Sauerstoffzufuhr ab. Der benötigte Sauerstoff für die stöchiometrische Verbrennung von 1 kg Holz entspricht einer Luftmenge von 4 m<sup>3</sup> [Föh 93]. Als Zündtemperatur wird in [Hur 85a] ein Wert von 300 °C angegeben.

### 2.3.1.1 Holzpyrolyse

#### *Pyrolyse von Holz*

Die Anteile der einzelnen Biopolymere an der langsamen Pyrolyse von Kiefernholz in N<sub>2</sub>-Atmosphäre wurden in [Wil 96] untersucht. Dabei zeigt das Holz die stärksten Zersetzungsreaktionen zwischen 280 °C und 450 °C. Als Zersetzungsprodukte werden bei Temperaturen kleiner 300 °C fast ausschließlich CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O freigesetzt. Die Bildung von Kohlenwasserstoffen und teerartigen Verbindungen beginnt oberhalb von 300 °C.

Im Vergleich der einzelnen Biopolymere findet bei einer kontinuierlichen Temperaturerhöhung die früheste Zersetzung bei der Hemicellulose (Xylose) im Bereich von 250 °C bis 350 °C statt, während die Zersetzung der Cellulose primär von 325 °C bis 400 °C abläuft. Die Zersetzungsreaktionen des Lignins durchlaufen einen größeren Temperaturbereich, der bei etwa 200 °C beginnt und bei 720 °C noch nicht abgeschlossen ist. Bei dieser Temperatur hat der Kohlenrückstand noch etwa die Hälfte der Anfangsmasse. Daraus wird geschlossen, dass sich der Kohlenrückstand des Holzes vorwiegend aus dem Lignin zusammensetzt. Die Ergebnisse stimmen im Wesentlichen mit vergleichbaren Untersuchungen in [Sha 84] und [Ale 96] überein.

Unter Luftatmosphäre wird in [Hur 85a] der aus Literaturdaten bestimmte Zersetzungsbeginn von Hemicellulose mit 200 °C, von Cellulose mit 300 °C und von Lignin mit 150 °C angegeben. Für die Holzpyrolyse ist die Entstehung von Kohlenwasserstoffen ab 275 °C bei einem Maximum bei 450 °C beschrieben worden.

Die Gasemissionen der langsamen Pyrolyse von Laubhölzern (Birke, Weide) und Nadelhölzern (Fichte, Kiefer) wurden von Ingemarsson et. al. bei 550 °C unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre untersucht [Ing 98, Nie 99, Ing 99].

Als organische Hauptkomponenten wurden jeweils aliphatische Sauerstoff-Verbindungen und Methoxy-Phenole identifiziert. Zu den aliphatischen Sauerstoff-Verbindungen gehören

- Aldehyde (u. a. Formaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein, Propanal, Hexanal)
- Ketone (u. a. Aceton, 2,3-Butandion, Hydroxy-Aceton, 1-Acetyloxy-2-Propanon)
- Säuren (u. a. Essigsäure, Buttersäure)
- Ester (u. a. Essigsäure-Methylester)
- Alkohole (Methanol)

deren Strukturformeln z. T. in Anhang B dargestellt sind.

Aus der Gruppe der Methoxy-Phenole treten

- 2-Methoxy-Phenole = Guaiacole (siehe Anhang B)
- 2,6-Dimethoxy-Phenole = Syringole (siehe Anhang B)

auf. Dabei werden Syringol-Verbindungen nur in den Pyrolysegasen von Laubhölzern nachgewiesen.

In kleinerem Umfang sind in den Gasemissionen aller Hölzer noch

- Furane (u. a. Furan, 2-Methyl-Furan, Furfural, 2(5H)Furanon)
- zyklische nichtaromatische Kohlenwasserstoffe (u. a. Methyl-Cyclopentenolon)
- Phenole (Phenol, Methyl-Phenol)
- Kohlenhydrat-Verbindungen (Levoglucosan = 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-Glucopyranose)

vertreten.

In [Ing 99] wurden insbesondere Unterschiede zwischen den Pyrolysegasen von Holz und Rinde einer Weide untersucht. Dabei wurde in den Gasemissionen der Rinde eine größere Anzahl nicht benannter Komponenten gefunden, die in der Gaschromatographie nach den Methoxy-Phenolen eluieren und Hauptmassen größer 200 AMU aufweisen. Zudem zeigen die Ergebnisse von Fichtenholz mit Rinde [Ing 98] gegenüber den Ergebnissen ohne Rinde [Ing 99] einen zusätzlichen Anteil an Terpenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Wesentliche Unterschiede zwischen den einzelnen Holzarten wurden nur im zusätzlichen Auftreten der Syringol-Verbindungen bei Laubhölzern festgestellt. Ansonsten äußert sich die Holzart nur in den Intensitätsverhältnissen der Stoffgruppen. Zwischen verschiedenen Typen einer Holzart sind keine signifikanten Unterschiede der Zusammensetzung gefunden worden.

In [Ale 96] wurden die Pyrolyseprodukte von Kiefernholz in Abhängigkeit der Temperatur untersucht und mit den entsprechenden Produkten der Holzbestandteile Cellulose, Hemicellulose, Lignin und Extraktstoffe verglichen. Dabei wurde gezeigt, dass sich die Holzpyrolyse im Wesentlichen durch die thermische Zersetzung der Einzelkomponenten beschreiben lässt. Unterschiede bestehen in einem höheren Zersetzungsgrad der im Holz gebundenen Kohlenhydratpolymere und dem damit korrelierten erhöhten Anteil an leichtflüchtigen Verbindungen, die in der Gaschromatographie vor Benzol eluieren. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden die Zersetzungsprodukte des Holzes den ursprünglichen Holzbestandteilen zugeordnet. Die entsprechenden Zuordnungen sind in Tabelle 2.7

dargestellt. Die Pyrolyse der einzelnen Holzbestandteile wird im Folgenden ausführlich beschrieben.

Substanzklasse	Ursprung
leichtflüchtige Verbindungen	alle Bestandteile
Furane	Cellulose / Hemicellulose
Kohlenhydrat-Verbindungen	Cellulose / Hemicellulose
Phenole	Lignin
sonstige aromatische Verbindungen	Lignin
aliphatische Säuren	Extraktstoffe

**Table 2.7:**

*Zuordnung der Pyrolyseprodukte des Holzes zu den entsprechenden Holzbestandteilen, Daten aus [Ale 96].*

### **Pyrolyse von Cellulose**

Der Pyrolysevorgang der Cellulose wird in [Sha 84] durch zwei Reaktionswege beschrieben. Im ersten Reaktionsweg, der unterhalb von 300 °C dominiert, wird die Cellulose in kürzere Ketten gespalten. Die Bildung von freien Radikalen führt zu weiteren Spaltungen. Unter Luftatmosphäre werden die gespaltenen Kettenenden zu Carbonyl- und Carboxyl-Gruppen oxidiert und anschließend fragmentiert, sodass insbesondere Wasser, CO, CO<sub>2</sub> und der Kohlenrückstand entstehen. Dabei entspricht die Bildungsrate von CO und CO<sub>2</sub> in etwa der Spaltungsrate der Cellulose-Ketten.

Im zweiten Reaktionsweg, der bei Temperaturen oberhalb von 300 °C bevorzugt auftritt, werden die glucosidischen Verbindungen der Cellulose-Monomere gespalten. Auf diese Weise entstehen insbesondere Anhydrozucker wie z. B. Levoglucosan (1,6-Anhydro-β-D-Glucopyranose) sowie einige leichtflüchtige Verbindungen. Dieser Reaktionsweg findet unabhängig vom Sauerstoffgehalt statt. Bei zunehmenden Temperaturen zersetzen sich auch die Anhydrozucker. Analog der sauren Hydrolyse von Levoglucosan zu Hydroxymethyl-Furfural entstehen mehrere Furane und Pyrane, von denen Furfural und Hydroxymethyl-Furfural die größte Bedeutung haben. Gleichzeitig entstehen ähnlich der basisch katalysierten Zersetzung von Kohlenhydraten kurzkettige Verbindungen mit Carbonyl- oder Carboxyl-Gruppen. Weitere Komponenten entstehen insbesondere bei höheren Temperaturen durch Sekundärreaktionen, z. B. über die Abspaltung von Carbonyl- oder Carboxyl-Gruppen.

Einzelne Zersetzungsprodukte der Pyrolyse von Cellulose sind in [Mol 00] aufgeführt. Bei 600 °C und SPME-Anreicherung wurden 63 Komponenten identifiziert. Sie teilen sich auf in

- 11 kurzkettige aliphatische Sauerstoff-Verbindungen (Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester)
- 29 Furane und Pyrane
- 10 nichtaromatische Ringe (Cyclopentane, Cyclopentene, Cyclohexane, Cyclohexene)
- 4 Phenole
- 4 Di- und Trihydroxy-Benzole
- 3 Kohlenhydrat-Verbindungen
- 2 sonstige Verbindungen (Indenon, Dioxolan).

Durch eine Derivatisierung des Pyrolysats wurden zusätzlich aliphatische Diole und weitere Kohlenhydrat-Verbindungen nachgewiesen.

Die Temperaturabhängigkeit der Pyrolyseprodukte im Bereich zwischen 400 - 1000 °C wurde in [Ale 96] untersucht. Dazu wurden die Komponenten in

- leichtflüchtige Verbindungen mit Elution vor Benzol (z. B. CO, CO<sub>2</sub>, Methanol, Acetaldehyd, Hydroxy-Acetaldehyd, Hydroxy-Aceton, Essigsäure)
- Furane (Furanone, Furaldehyde)
- Kohlenhydrat-Verbindungen
- sonstige Verbindungen (Pyranone)

aufgeteilt. Bei Pyrolysetemperaturen bis 600 °C treten vorwiegend Kohlenhydrat-Verbindungen auf. Durch Erhöhung der Temperatur werden diese reduziert, während der Anteil leichtflüchtiger Verbindungen zunimmt. Des Weiteren bilden sich mit höherer Temperatur zunehmend Benzol-Derivate und Phenole sowie ab 1000 °C auch aliphatische Kohlenwasserstoffe.

### ***Pyrolyse von Hemicellulose***

In [Ale 96] wird die Pyrolyse der Hemicellulosebestandteile Glucomannan und Xylan in Abhängigkeit der Temperatur untersucht. Dabei werden die Mechanismen der thermischen Zersetzung als weitestgehend analog mit denen der Cellulose beschrieben. So treten als Zersetzungsprodukte auch hier vorwiegend

- leichtflüchtige Verbindungen mit Elution vor Benzol
- Furane
- Pyrane
- Kohlenhydrat-Verbindungen

auf. Die Zersetzungsprodukte des Glucomannans unterscheiden sich von denen der Cellulose nur in der Zusammensetzung der Kohlenhydrat-Verbindungen. Bei der Pyrolyse von Xylan werden dagegen Kohlenhydrat-Verbindungen nur im Spurenbereich detektiert. Statt dessen werden verschiedene Pyranon-Verbindungen bzw. Lactone in hoher Konzentration gemessen. Zudem unterscheidet sich Xylan von den beiden anderen Kohlenhydratpolymeren durch die geringere thermische Stabilität.

Die Erhöhung der Pyrolysetemperatur führt für beide Hemicellulosen zu einem Anstieg der leichtflüchtigen Verbindungen, während sich die Anteile aller anderen Stoffgruppen reduzieren. Des Weiteren sind ab 800 °C Spuren von aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Benzol-Derivaten und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) nachgewiesen worden.

### ***Pyrolyse von Lignin***

Bei der Pyrolyse von Lignin werden die schwächeren Bindungen zwischen den einzelnen phenolischen Elementen aufgebrochen. Dies betrifft insbesondere die Etherbindung zwischen einem Kohlenwasserstoffrest und einem Aromatring [Ale 96]. Dadurch bilden sich Phenole, Methoxy-Phenole (Guaiacole) und Dimethoxy-Phenole (Syringole), deren Verteilung vom jeweiligen Lignintyp abhängt. Die Seitenketten in para-Position können je nach Bruchstelle komplett abgespalten sein oder bis zu drei Kohlenstoffatome besitzen. Durch Dehydrierungsreaktionen können zudem ungesättigte Seitenketten entstehen [Mei 92]. Unter Berücksichtigung des Ethersauerstoffs treten als para-Substituenten Alkyl-Reste, Alkenyl-Reste sowie Restketten mit Carbonyl-, Carboxyl- und Hydroxy-Gruppe auf [Fai 90a].

Eine Aufstellung von 81 Pyrolyseprodukten aus der Datenbasis von über 70 verschiedenen Lignin- und extraktfreien Holzarten ist inklusive Massenspektren und Retentionsindices in Faix et. al. gegeben [Fai 90a, Fai 90b, Mei 92]. Die Komponenten der Pyrolyse bei 450 °C unter He-Atmosphäre teilen sich auf in

- 11 Benzol-Derivate
- 22 Phenol-Derivate, davon 4 Dihydroxy-Benzole
- 25 Guaiacole
- 23 Syringole

Durch Erhöhung der Temperatur auf 620 °C steigt die Anzahl der nachgewiesenen Verbindungen um etwa 20 %, was auf von Sekundärreaktionen der Zersetzungsprodukte zurückgeführt wurde.

Die Temperaturabhängigkeit der Pyrolyse des Lignins von Kiefernholz wurde in [Ale 96] untersucht. Dabei wurden die Zersetzungsprodukte in

- leichtflüchtige Verbindungen mit Elution vor Benzol  
(z. B. CO, CO<sub>2</sub>, Diethylether, Essigsäure)
- Methoxy-Phenole ohne Carbonyl-Gruppe
- Methoxy-Phenole mit Carbonyl-Gruppe
- Dihydroxy-Benzole
- Phenole und Naphthole
- Benzol- und Naphthalin-Derivate

eingeteilt. Bei einer Pyrolysetemperatur von 400 °C dominieren die Methoxy-Phenole. Von diesen haben etwa  $\frac{1}{3}$  einen para-Substituenten mit Carbonyl-Gruppe. Dihydroxy-Benzole und Benzol-Derivate sind bei dieser Temperatur nicht vertreten. Ab 600 °C reduziert sich der

Anteil der Methoxy-Phenole mit Carbonyl-Gruppe bei gleichzeitiger Erhöhung des Phenol-Anteils und dem zusätzlichen Auftreten von Dihydroxy-Benzolen. Noch höhere Temperaturen von 800 °C und 1000 °C führen zu einer zunehmenden Reduzierung aller Methoxy-Phenole, während Benzol-Derivate in diesem Temperaturbereich vermehrt nachgewiesen werden. Bei 1000 °C übersteigt der Anteil der Benzol-Derivate den der Methoxy-Phenole deutlich. Die Summe aller Methoxy-Phenole, Phenole, Dihydroxy-Benzole und Benzol-Derivate ist im gesamten Temperaturbereich etwa konstant.

### ***Pyrolyse von Extraktstoffen***

Untersuchungen zur Pyrolyse von Kiefernholz-Extraktstoffen wurden in [Ale 96] durchgeführt. Durch die stark schwankende Zusammensetzung der Extraktstoffe in Abhängigkeit der Holzlagerung werden nur wenige Ergebnisse als allgemeingültig betrachtet. Dazu gehören bei einer Pyrolysetemperatur von 400 °C das Auftreten von

- aliphatischen Carbonsäuren (Harzsäuren, gesättigte Fettsäuren, ungesättigte Fettsäuren)
- unverzweigten höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffen

sowie der geringe Anteil von CO<sub>2</sub> und leichtflüchtigen Verbindungen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen.

#### **2.3.1.2 Holzbrände und Holzöfen**

Die in der Literatur untersuchten Gasemissionen von brennendem Holz wurden mit unterschiedlichen Motivationen durchgeführt. In einem Teil stand das Screening aller detektierbaren Komponenten im Vordergrund, während andere den Nachweis spezifischer Stoffgruppen oder bestimmter Siedebereiche zum Schwerpunkt hatten. Zu den Screeninguntersuchungen gehört die Analyse der Gasemissionen während der Entstehungsphase von Bränden in [Hur 85b]. Dabei wurde Holzstaub verschiedener Laubhölzer auf 230 °C erhitzt und dessen Gasemissionen untersucht. Dabei wurden 9 organische Verbindungen aus den Gruppen der

- kurzkettigen aliphatischen Sauerstoff-Verbindungen (Methanol, Essigsäure, Methylacrylat)
- Furane (Furfural, Furanmethanol)
- Benzol-Derivate (Benzol, Toluol)
- Dihydroxy-Benzole (Hydrochinon)
- Methoxy-Phenole (Methoxy-Phenol)

nachgewiesen. Die Hauptkomponenten sind Essigsäure, Methanol und Furfural. Sie treten jeweils in vergleichbaren Konzentrationen wie CO auf. Essigsäure wurde während des Erhitzungsvorgangs am frühesten emittiert.

In Untersuchungen der gasförmigen und partikelgebundenen Emissionen eines häuslichen Kamins mit Kiefern-, Eichen- und Eukalyptusholz wurden insgesamt etwa 170 Komponenten identifiziert [Scha 01]. Die meisten Komponenten lassen sich den Stoffgruppen der

- aliphatischen Kohlenwasserstoffe (Alkane, Alkene, Alkine)
- aliphatischen Verbindungen mit Carbonylgruppe
- Benzol-Derivate
- polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, PAK
- Phenol-Derivate (Phenole und Dihydroxy-Benzole)
- Guaiacole
- Syringole
- Kohlenhydrat-Verbindungen (vorwiegend Levoglucosan)
- langkettigen organischen Säuren (gesättigte Fettsäuren, ungesättigte Fettsäuren, Harzsäuren)

zuordnen. Zudem sind einzelne Cycloalkane, Cycloalkene, Furane und sauerstoffhaltige PAK vertreten.

An der Forschungsstelle für Brandschutztechnik der Universität Karlsruhe wurden die Emissionen offener Holzbrände untersucht [Föh 92]. Dazu wurden in einer Brandhalle 580 kg Fichtenholz entzündet. Die Probenahme erfolgte nach etwa 15 und 30 Minuten. Zum ersten Probenahmezeitpunkt sind überwiegend Benzol-Derivate, Naphthalin sowie einige nichtidentifizierte leichtflüchtige Verbindungen (Elution vor Benzol) nachgewiesen worden. In der später entnommenen Probe wurden nur Benzol und Naphthalin gefunden. Fichtenholzbrände in kleinerem Maßstab [Föh 90, Föh 93] hatten jeweils Zusammensetzungen, die mit der zuerst entnommenen Probe des Großbrandes vergleichbar waren.

Das Auftreten von C2-C8-Kohlenwasserstoffen [Bar 95] und Alkyl-Furanen [Bar 96] in der Holzfeuerung wurde von Barrefors et. al. untersucht. Dabei wurden Untersuchungen mit offener und schwelender Verbrennung von Birken- und Kiefernholz durchgeführt. In den Rauchgasen von Birkenholzfeuern wurden 32 aliphatische und 5 aromatische C2-C8-Kohlenwasserstoffe nachgewiesen. Für Schwelbrände liegt die Summenkonzentration bei etwa 1 % des CO<sub>2</sub>-Anteils. Die Hauptkomponente der Kohlenwasserstoffe ist Ethen mit einem relativen Anteil von etwa 30 %. Daneben treten vor allem Ethan, Propen, Ethin und Benzol auf.

In offenen Bränden reduziert sich das Verhältnis der C2-C8-Summenkonzentration zur CO<sub>2</sub>-Konzentration auf etwa 0,1 %. Dies ist insbesondere mit dem starken Anstieg des CO<sub>2</sub>-Gehaltes verbunden. Innerhalb der Kohlenwasserstoffe treten zunehmend Benzol und Ethin auf. Zusammen mit Ethen liegt der relative Anteil der drei Komponenten über 80 %. Untersuchungen mit Kiefernholz zeigten gegenüber dem Birkenholz keine signifikanten Unterschiede der Zusammensetzung.

Die Birkenholz-Rauchgase wurden zudem hinsichtlich des Auftretens von Furanen untersucht. Dabei wurden 14 Alkyl-Furane (C4-C7) nachgewiesen. Furan-Verbindungen mit Carbonyl- und Hydroxy-Gruppen wurden dabei aus methodischen Gründen nicht berücksichtigt. Für Schwelbrände liegt die Summenkonzentration der Alkyl-Furane bei etwa 1 % des CO<sub>2</sub>-Anteils und damit im Bereich der C2-C8-Kohlenwasserstoffe. Die Hauptkomponenten Furan und Methylfuran treten dabei in höheren Konzentrationen als Benzol auf.

In offenen Bränden nimmt der relative Anteil der Furane stark ab. Relativ zu CO<sub>2</sub> liegt der Anteil bei 10<sup>-2</sup> - 10<sup>-4</sup> %, relativ zu den C2-C8-Kohlenwasserstoffe bei 3 %.

In der gleichen Arbeitsgruppe wurde von Kjaellstrand et. al. die Entstehung von Methoxy-Phenol-Verbindungen bei der Verbrennung von Biomasse untersucht [Kjä 98, Kjä 00]. In den Rauchgasen erstickter Fichtenholzbrände als Simulation der Holzfeuerung wurden 18 verschiedene Guaiacole nachgewiesen. Bei Verwendung von Birkenholz traten zusätzlich 18 korrespondierende Syringole auf, die 80 % der gesamten Methoxy-Phenol-Verbindungen stellten. Die Intensitäten der verschiedenen Gruppen von Seitenketten (siehe Kapitel 2.3.1.1) wird von den Verbrennungsbedingungen Sauerstoffgehalt und Temperatur in einer komplexen Weise beeinflusst. So ist der Anteil von Methoxy-Phenolen mit Carbonyl- und Hydroxy-Gruppe im para-Substituenten bei kälteren schwelenden Bedingungen gegenüber heißen offenen Bränden erhöht. Zudem hängt die Zusammensetzung von der Holzart ab. In den Rauchgasen von Nadelhölzern wurden mehr Guaiacole mit Carbonyl-Gruppen gemessen als korrespondierende Syringol-Verbindungen bei Laubhölzern. Allgemein weisen 4-Methyl-, 4-Vinyl-, *trans*-4-(1-Propenyl)- und 4-Formyl- (Vanillin) Methoxy-Phenole die höchsten Konzentration auf, während Verbindungen mit Hydroxy-Gruppen nur im Spurenbereich vertreten sind.

Die Summenkonzentration der Methoxy-Phenole liegt für die erstickten Brände von Fichte, Kiefer und Birke bei etwa 10 % des CO-Gehalts und 1 % des CO<sub>2</sub>-Gehalts. Die Werte entsprechen in etwa der parallel gemessenen Konzentration von Levoglucosan und der Summenkonzentration der C2-C8-Kohlenwasserstoffe bei Schwelbränden in Barrefors et. al..

Der Anteil der Methoxy-Phenol-Verbindungen in Rauchgasen wurde zudem für die Brände von Gräsern und anderen niederen Gewächsen untersucht. In Waldgräsern (30 % Syringole / 70 % Guaiacole) und Farnen (Guaiacole) liegt der Anteil in der Größenordnung der Hölzer. Dagegen sind die relativen Konzentrationen in Heidekraut (50 % Syringole / 50 % Guaiacole) um eine Größenordnung geringer, während in Moosen und Flechten gar keine Methoxy-Phenol-Verbindungen nachzuweisen sind. Die Ergebnisse wurden jeweils in Einklang mit dem entsprechenden Ligninanteil und dessen Zusammensetzung gebracht.

Die Verteilung von phenolischen Rauchgaskomponenten zwischen der gasförmigen und der an Partikeln gebundenen Phase wurde von Hawthorne et. al. untersucht [Haw 88, Haw 89, Haw 92]. Dazu wurde über mehreren Schornsteinen von Holzöfen und häuslichen Kaminen sowie in der Umgebungsluft von Städten Proben genommen. Die Probennahme erfolgte jeweils durch einen Partikelfilter mit nachgeschaltetem Festphasenadsorber. In den Proben wurden

- Methoxy-Phenol-Verbindungen (Guaiacole, Syringole)
- Phenole
- Dihydroxy-Benzole
- PAK
- sauerstoffhaltige PAK (PAK mit Carbonyl-Gruppe, PAK mit Furan-Gruppe)

sowie in geringeren Konzentrationen Benzol-Derivate, Naphthalin-Derivate, Naphthol, Indane, Benzofurane, Methyl-Cyclopentenolon und bei der Verbrennung von Kiefernholz zusätzlich Terpene nachgewiesen.

In 28 Holzöfen wurde die durchschnittliche Gesamtkonzentration (Gasphase und Partikel) der Methoxy-Phenol-Verbindungen bei Nadelhölzern zu 120 µg/mg Partikel und bei Laubhölzern zu 280 µg/mg bestimmt. Die Konzentrationen der Phenole und Dihydroxy-Benzole lagen unabhängig von der Holzart um einen Faktor 3 - 4 darunter. In der Umgebungsluft der jeweiligen Städte wurden maximale Summenkonzentrationen der Methoxy-Phenol-Verbindungen von 2,4 µg/m<sup>3</sup> (0,4 ppb) gemessen.

Die Verteilung auf die beiden Aggregatzustände liegt für Phenole eindeutig auf Seite der Gasphase (> 96 %), für Dihydroxy-Benzole auf Seite der partikelgebundenen Phase (> 99 %). Für die Methoxy-Phenol-Verbindungen muss zwischen den einzelnen Substanzen sowie zwischen den Schornstein- und Stadtmessungen unterschieden werden. So liegen direkt oberhalb der Schornsteinöffnung nur Guaiacol, 4-Methyl-Guaiacol und 4-Ethyl-Guaiacol primär in der Gasphase vor. Die schwerer flüchtigen 4-(1-Propenyl)-Guaiacole (*cis* und *trans*), Guaiacole mit Carbonyl-Gruppe sowie alle Syringol-Verbindungen sind zu über 90 % an Partikel gebunden.

Dagegen treten in der weiter entfernten Umgebungsluft alle Guaiacole mit Kohlenwasserstoffrest sowie Syringol überwiegend in der Gasphase auf. Für Guaiacole mit Carbonyl-Gruppe und die restlichen Syringol-Verbindungen liegt das Gleichgewicht auch hier auf Seite der Partikel. Die Unterschiede werden dadurch erklärt, das sich direkt oberhalb der Schornsteinöffnung noch kein Gleichgewicht eingestellt hat und eine Verdünnung der Rauchgase zu einer Verschiebung in Richtung Gasphase führt. Zudem werden Ausgasungen der partikelgebundenen Substanzen während der längeren Probennahmezeit der Stadtmessungen nicht ausgeschlossen.

Weitere Unterschiede zwischen den beiden Messorten bestehen in der Zusammensetzung der Methoxy-Phenol-Verbindungen. So ist der Anteil der Verbindungen mit Carbonyl-Gruppe in den Stadtmessungen erhöht. Dies gilt insbesondere für 4-Formyl-Guaiacol (Vanillin, 3-Methoxy-4-Hydroxy-Benzaldehyd) und 4-Formyl-Syringol (Syringaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-Hydroxy-Benzaldehyd). Gleichzeitig ist bei den Guaiacol-Verbindungen die Konzentration von *cis*- und *trans*-4-(1-Propenyl)-Guaiacol reduziert. Bei den Syringol-Verbindungen ist der Anteil aller Komponenten mit Kohlenwasserstoffrest mit Ausnahme des Syringol verringert. Aufgrund der geringen Flüchtigkeit der entsprechenden Methoxy-Phenol-Verbindungen wird vermutet, dass eine Oxidation der Kohlenwasserstoffketten stattfindet, die durch die Bindung an Partikeln gefördert wird.

Partikelgebundene Rauchgaskomponenten von häuslichen Kaminen wurden von Simoneit et. al. unter besonderer Berücksichtigung hoher Siedepunkte [Eli 99] und hoher Polarität [Nol 01] untersucht. 85 % der detektierten Komponenten in Hochtemperatur-GC/MS-Messungen (Elutionstemperaturen bis 390 °C) wurden Zersetzungsprodukten des Lignins, der

Cellulose und der Hemicellulose zugeordnet, wobei diese größtenteils unterhalb von 200 °C eluieren. Unter Zusammenfassung beider Messreihen sind als Ligninzeretzungsprodukte neben den schon beschriebenen Komponenten (siehe oben) zusätzliche Methoxy-Phenol-Verbindungen mit Hydroxy- und Carboxy-Gruppe im para-Substituenten sowie dimere Strukturen nachgewiesen worden. Als Hauptzeretzungsprodukt der Kohlenhydratpolymere wurde Levoglucosan bestimmt. Des Weiteren sind mit Galactosan und Mannosan zwei Anhydrosucker der Hemicellulose in größeren Mengen vertreten. In geringeren Konzentrationen wurden zudem 15 weitere Kohlenhydrat-Verbindungen nachgewiesen. Neben den Zeretzungsprodukten der Biopolymere treten insbesondere bei höheren Elutionstemperaturen auch Verbindungen auf, die aus Terpenen, Lipiden und anderen Extraktstoffen durch einfache Verflüchtigung, Veränderung (z. B. Oxidation) oder Zeretzung hervorgegangen sind. Zu diesen Verbindungen gehören Diterpenoide (z. B. Harzsäuren), Triterpenoide, Phytostyrole (z. B.  $\beta$ -Sitosterol), Wachsester, Fettsäuren, Triglyceride sowie homologe Reihen unverzweigter Alkane, Ketone und Alkohole. Eine Aufstellung von ca. 250 identifizierten partikelgebundenen Komponenten ist für verschiedene Holzarten in [Fin 01] und [Fin 02] dargestellt.

### 2.3.1.3 Räucherprozesse und Raucharoma

Durch das Räuchern von Lebensmitteln wird deren Haltbarkeit verlängert. Des Weiteren verändern sich die organoleptischen Eigenschaften wie Geruch, Farbe und Oberflächenbeschaffenheit. Der Räucherprozess kann sowohl traditionell gasförmig als auch in Form von Flüssigrauch erfolgen. Flüssigrauch kann z. B. dadurch gewonnen werden, dass der Rauch eines Räucherprozesses über einen Partikelfilter in destilliertes Wasser geleitet und gefiltert wird [Gui 96]. Die Wasserprobe mit den darin gelösten Rauchgasen ist der Flüssigrauch. Alternative Lösungsmittel sind Speiseöl sowie alkoholische Lösungen und Essiglösungen [Gui 00a]. Vorteil dieses Verfahrens ist die Möglichkeit, die Zusammensetzung bezüglich einer Optimierung der organoleptischen Eigenschaften zu modifizieren [Gui 98]. Zudem kann die Zusammensetzung des Flüssigrauchs hinsichtlich cancerogener polyzyklischer Kohlenwasserstoffe kontrolliert werden [Gui 00a]. Die Zusammensetzung von Rauchgasen im Räucherprozess sowie die Zusammensetzung von verschiedenen Formen des Flüssigrauchs wird im Folgenden beschrieben.

In Kjällstrand et. al. wurde die Zusammensetzung der Rauchgase von Räucherprozessen mit Erlenholzsägespänen untersucht [Kjä 01b]. Dabei wurden sowohl gasförmige als auch partikelgebundene Verbindungen berücksichtigt. In den Rauchgasen sind primär Methoxy-Phenol-Verbindungen, Furane, Aromate und Kohlenhydrat-Verbindungen nachgewiesen worden. Den quantitativ größten Anteil stellen die Methoxy-Phenol-Verbindungen ( $\frac{2}{3}$  Syringole,  $\frac{1}{3}$  Guaiacole) und Levoglucosan. Die Konzentrationen der Hauptkomponenten aus den anderen Stoffgruppen (Furfural, 2-Methyl-Furan, Benzol und Toluol) liegen bei etwa 10 % der Gesamtkonzentration an Methoxy-Phenol-Verbindungen. PAK treten im Gegensatz zu Untersuchung der Ofenholzfeuerung nur in geringen Mengen auf, was auf die geringen Temperaturen des Räucherprozesses zurückgeführt wurde.

Die antioxidante und konservierende Wirkung der Räucherprozesse wird zum großen Teil den Methoxy-Phenolen zugeordnet. Dabei wird den Syringolen der Laubhölzer eine stärkere Wirkung als den Guaiacolen beider Holzarten bescheinigt (siehe Kapitel 2.3.5).

Die Zusammensetzung von selbst erzeugtem und kommerziellem Flüssigrauch wurde von Guillen et. al. untersucht [Gui 96, Gui 98, Gui 99a, Gui 99b]. Dazu wurde der Flüssigrauch mit Dichlormethan extrahiert und das Extrakt untersucht. Proben die auf der oxidativen Pyrolyse der Sägespäne von Buchenholz [Gui 99b] oder Weinreben [Gui 96] basieren, beinhalten die Stoffgruppen

- nichtaromatische Verbindungen mit Carbonylgruppe (aliphatisch + zyklisch)
  - Aldehyde
  - Ketone
  - Diketone
  - Säuren
- Furane und Pyrane
- phenolische Verbindungen
  - Phenol-Derivate
  - Dihydroxy-Benzole
  - Guaiacole
  - Syringole
- Ester

sowie einige Methoxy-Aromate, Alkohole und Lignindimere. In Spurenbereich treten auch polyzyklische Kohlenwasserstoffe auf [Gui 00a]. Flüssigrauch aromatischer Pflanzen wie Salbei enthält zudem geruchsspezifische Terpene [Gui 99a]. Die quantitative Zusammensetzung des Flüssigrauchs der Pyrolyse von trockenen Buchenholzsägespänen bei einer Endtemperatur von 530 °C [Gui 99b] teilt sich auf in

- 42 % nichtaromatische Verbindungen mit Carbonylgruppe (aliphatisch + zyklisch)
- 34 % Furane und Pyrane
- 22 % phenolische Verbindungen
- 2 % sonstige Verbindungen

Die relevantesten Einzelkomponenten sind Essigsäure und Furfural, die 20 % bzw. 15 % der Gesamtkonzentration stellen. Für Weinreben zeigt sich im Wesentlichen die gleiche Zusammensetzung [Gui 96].

Die Untersuchung des Flüssigkeitsrests [Gui 01] mit den Komponenten, die nicht mit Dichlormethan extrahiert werden, ergibt einen hohen Anteil an Kohlenhydrat-Verbindungen. Dieser liegt für Buche bei 52 % und für Weinrebe bei 65 %. Zudem sind Furane und Pyrane, phenolische Verbindungen und organische Stickstoff-Verbindungen (u. a. Pyridine, Pyrazole und Pyrrolidine) vertreten. Der Anteil der organischen Stickstoff-Verbindungen ist stark holzspezifisch. Für Buche ist der Anteil sehr gering und nicht quantifizierbar, für Weinrebe liegt er bei 6 % und für Salbei bei 29 %.

Für die Zusammensetzung von kommerziellem Flüssigrauch werden in [Gui 99a] drei Typen unterschieden. Die Unterscheidung basiert auf dem Anteil der phenolischen Verbindungen relativ zum Anteil der Verbindungen mit Carbonyl-Gruppe. Zu letzterem sind sowohl die nichtaromatischen Verbindungen mit Carbonyl-Gruppe als auch die Furane und Pyrane mit Carbonyl-Gruppe (88 % der Substanzen dieser Stoffgruppe in [Gui 99b]) zusammengefasst. Der erste Typ von kommerziellem Flüssigrauch entspricht in seiner Zusammensetzung dem Flüssigrauch, der über die oxidative Pyrolyse von Holz entsteht. Die beiden anderen Typen haben erhöhte bzw. dominierende Anteile an phenolischen Verbindungen.

Die phenolischen Verbindungen sind von besonderer Bedeutung, da sie nach [Gui 01] für die antioxidantische Wirkung des Rauchs verantwortlich sind und antimikrobiell wirken. Zudem bilden sie den Hauptanteil des Rauchgeruchs. Die Komponenten mit Carbonyl-Gruppe modifizieren das Raucharoma und ändern durch Reaktionen mit Proteinen die Farbe und die Beschaffenheit von Lebensmitteln. Einige dieser Komponenten wirken ebenfalls antimikrobiell. Ester und organische Stickstoff-Verbindungen runden das Raucharoma ab, während Aromate und PAK keine Funktion im Räucherprozess haben.

Die Änderung der Zusammensetzung verändert damit auch das Raucharoma. Zur Modifizierung des Aromas von Flüssigrauch werden auch Verbindungen wie z. B. Terpene zugesetzt [Gui 99a].

### 2.3.2 Thermische Zersetzung von Baumwolle

Da Baumwolle zum überwiegenden Teil aus Cellulose besteht (siehe Kapitel 2.2.2), können die entsprechenden Pyrolyseversuche aus Kapitel 2.3.1.1 übertragen werden.

Gasemissionen offener Brände von Baumwolle wurden von der Forschungsstelle für Brandschutztechnik an der Universität Karlsruhe untersucht [Föh 92]. Dazu wurden in einer Brandhalle 1 kg Baumwolle mehrerer Mobs in Mattenöl getränkt und mit einer Fackel entzündet. Während der Branddauer von 15 Minuten wurden zu 3 Zeitpunkten je 2 Proben entnommen, die in der Forschungsstelle und parallel vom Arbeitsbereich Messtechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg analysiert wurden. Unter Zusammenfassung aller Messungen sind in den Brandgasen

- ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe
- Furane (z. B. Furan, Furfural)
- Benzol-Derivate
- zweikernige Kohlenwasserstoffe (z. B. Naphthalin, Inden, Benzofuran)
- PAK

nachgewiesen worden. In Labormessungen mit kleineren Probenmengen wurden von der Forschungsstelle zusätzlich kurzkettige aliphatische Aldehyde und Ketone detektiert.

### 2.3.3 Thermische Zersetzung von Kohle

#### 2.3.3.1 Prozess der thermischen Zersetzung von Kohle

Die langsame Pyrolyse von Kohle unter Inertgas durchläuft drei Stufen der Gas- und Teeremissionen. Bei geringen Temperaturen unter 200 °C beginnt die Desorption leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe [Kel 98, Hur 85a], die bis etwa 250 °C den Anteil der Gasemissionen bestimmen [Hur 85a]. Ab 300 °C beginnt die Freisetzung teerartiger Verbindungen [Kra 88]. Diese lassen sich im Temperaturbereich von 300 °C - 400 °C auf die Verflüchtigung der in den Kohlenporen eingeschlossenen Komponenten (mobile Phase) zurückführen [Kra 88]. Die Zersetzung der Kohlenstruktur beginnt bei 380 °C [Kra 88] und hat den größten Massenverlust zwischen 400 °C und 550 °C [Kel 98]. Dabei werden zum einen die Seitenketten [Wat 96] und zum anderen die schwachen Bindungen zwischen den Clustern gespalten [Kra 88]. Zu diesen gespaltenen Verbindungen gehören auch heterozyklische Verbindungen [Kra 88]. Eine Spaltung der Cluster tritt bei diesen Temperaturen nicht auf [Wat 96]. Nach dem Bruch der Clusterverbindungen werden die kleineren Cluster verflüchtigt, während die größeren Cluster in den Kohlenrückstand eingegliedert werden [Kra 88]. Die Wiedereingliederung erfolgt insbesondere an den Cluster-Positionen mit abgespaltenen Seitenketten [Wat 96]. Pyrolyseversuche unter Sauerstoffatmosphäre zeigen ähnliche Entstehungsmuster [Hur 85a].

#### 2.3.3.2 Thermische Zersetzungsprodukte von Kohle

##### *Desorption und Extraktion*

Als Hauptkomponenten der Desorption bei geringen Temperaturen wurden in [Hur 85a] anhand von Literaturdaten insbesondere Alkane und Benzol-Derivate bestimmt. In experimentellen Untersuchungen zur Erhitzung von Steinkohle unter Luftatmosphäre wurden bei 200 °C neben Alkanen und Benzol-Derivaten noch Alkene, PAK (Naphthaline) und Cyclohexan-Derivate gefunden [Hur 85b].

Die Zusammensetzung eines Extraktes mit überkritischem Isopropanol aus polnischer Weichbraunkohle (Lignite) wurde in [Gri 01] untersucht. Dabei sind als Hauptkomponenten

- Phenole
- Methoxy-Phenole
- Dihydroxy-Benzole
- PAK (Diphenyle)

aufgetreten. In geringeren Mengen wurden gezielt Schwefel-Verbindungen wie aliphatische Thiole und Sulfide sowie aromatische Thiophene nachgewiesen.

## *Pyrolyse*

In [Bur 98] wurden verschiedene Steinkohlearten und Glanzbraunkohle (Subbituminöse Kohle) bei 600 °C unter Helium-Atmosphäre pyrolysiert. Dabei wurden je nach Kohlentyp

- n-Alkane / n-Alkene 18 - 72 %
- Phenole 10 - 40 %
- Benzol-Derivate 2 - 12 %
- PAK (Naphthaline) 0 - 40 %

gemessen. Die Gruppe der Phenole beinhaltet auch Catechole (1,2-Dihydroxy-Benzole), die allerdings nur bei der Glanzbraunkohle, also der Kohle mit der geringsten Güte und dem höchsten Sauerstoffanteil auftraten.

Pyrolyseversuche mit Kohlen verschiedener Güte von Weichbraunkohle (Lignite) bis Graphit wurden in [Cap 96] bei 800 °C unter Helium-Atmosphäre durchgeführt. Die wesentlichen Unterschiede zu den Ergebnissen bei geringerer Pyrolysetemperatur von [Bur 98] liegen in dem höheren Anteil von PAK bzw. dem Auftreten schwerer flüchtiger mehrkerniger PAK. Catechol und n-Alkene wurden in [Cap 96] nicht nachgewiesen. Die Pyrolyseprodukte der verschiedenen Braun- und Steinkohlearten waren vergleichbar. Nur bei der Pyrolyse der hochwertigen Kohlen Anthrazit und Graphit traten wesentlich geringere Gasemissionen an n-Alkanen, Benzol-Derivaten und Phenolen auf.

Zusätzlich zu den oben genannten Stoffgruppen wurden bei einer Literaturrecherche in [Hur 85b] C5-C6-Cycloalkane und C5-C6-Cycloalkene sowie einige aliphatische Sauerstoff-Verbindungen wie Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren und Ether als thermische Zersetzungsprodukte von Kohle bestimmt. Dabei haben aliphatische Sauerstoff-Verbindungen nur einen geringen Anteil. Die Konzentrationen von CO liegen mindestens um einen Faktor 300 oberhalb der Konzentration der einzelnen Sauerstoff-Verbindungen. In [Nel 91] wurden bei der Pyrolyse von Steinkohle zusätzlich verschiedene aromatische Stickstoff-Verbindungen wie Benzonitrile, Pyridine, Quinoline (Benzopyridine) und Indole (Benzopyrrole) nachgewiesen.

Partikelgebundene Rauchgaskomponenten verschiedener Braun- und Steinkohlenarten wurden in [Sim 96] untersucht. Dabei sind insbesondere homologe Reihen von

- Alkanen
- Alkenen
- Alkoholen
- organischen Säuren

aufgetreten. In geringeren Mengen wurden zudem verschiedene

- PAK
- Terpene inkl. Umwandlungsprodukte
- Ligninphenole

detektiert.

### 2.3.4 Gasemissionen von Bränden mehrerer Brandlasten

Von Matz et. al. wurden die Gasemissionen realer Brände untersucht [Mat 02b]. In einem Feldversuch eines mobilen Massenspektrometers wurden in 153 Einsätzen 230 Rauchgaskomponenten identifiziert und in einer Datenbank zusammengefasst. Zu den gefundenen Stoffgruppen gehören

- aliphatische Kohlenwasserstoffe
- aliphatische Sauerstoff-Verbindungen wie Alkohole, Säuren, Ketone und Ester
- Cycloalkane und Cycloalkene
- Cyano-Verbindungen
- halogenierte Kohlenwasserstoffe
- Benzol-Derivate
- Phenole
- heterozyklische Sauerstoff-Verbindungen (Furane, Dioxane)
- heterozyklische Stickstoff-Verbindungen
- heterozyklische Schwefel-Verbindungen
- polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
- Terpene.

Eine Systematisierung und statistische Auswertung der organischen Rauchgaskomponenten von offenen Bränden verschiedener Brandlasten wurde von Görtz durchgeführt [Gör 97]. Das Datenmaterial wurde in einer Literaturrecherche zusammengetragen und durch Laborversuche und reale Brände verifiziert. Die Literaturrecherche ergab, dass die statistisch signifikant häufigsten Stoffklassen bei offenen Bränden

- aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol-Derivate und PAK)
- nichtaromatische Kohlenwasserstoffe (aliphatische und zyklische Kohlenwasserstoffe)

sind. Dabei treten die aromatischen Kohlenwasserstoffe unabhängig von der Brandlast auf. So wurde Benzol, Toluol und Ethylbenzol in den Rauchgasen aller Brandlasten gefunden. Als Leitsubstanzen für offene Brände wurden zudem Naphthalin und Inden aus der Gruppe der PAK sowie Heptan aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe bewertet. Des Weiteren sind in den Literaturdaten meist Substanzen aus der Stoffgruppe der aromatischen Aldehyde (z. B. Benzaldehyd) sowie der konjugierten und nichtkonjugierten aromatischen Heterozyklen (z. B. Methylfuran bzw. Benzofuran) nachgewiesen worden. Aufgrund der in den Literaturstellen durchgeführten Probennahmeverfahren wurde von Görtz eine Unterbewertung schwerflüchtiger Komponenten vermutet.

Vor Görtz selbst durchgeführte Laboruntersuchungen zur Verbrennung verschiedener Brandlasten unter Berücksichtigung schwerflüchtiger Substanzen bestätigten im Wesentlichen die Ergebnisse der Literaturrecherche bei einem erhöhten Anteil schwerflüchtiger PAK. Messungen bei realen Bränden zeigten zudem einen erhöhten Anteil aromatischer Sauerstoff-Verbindungen wie z. B. Benzaldehyd oder verschiedene Phenole.

Die spezielle Literaturbetrachtung stickstoffhaltiger Brandlasten (z. B. Polyurethan) weist auf die Entstehung vieler organischer meist aromatischer Stickstoff-Verbindungen hin. Zu diesen spezifischen Leitgasen gehören aromatische und aliphatische Nitrile, aromatische Isocyanate sowie verschiedene Stickstoffheterozyklen wie z. B. Pyridin. Entsprechende Betrachtungen chlorhaltiger Brandlasten (z. B. PVC) zeigen dagegen nur wenige chlororganische Verbindungen. Das primäre Entstehungsprodukt ist dabei HCl. Organische Substanzen wie Chlorphenol, Chloressigsäure oder Dichlorethan werden nur in geringen Mengen nachgewiesen.

### 2.3.5 Toxizität von Rauchgasen

Die Zusammensetzung der Rauchgase von Bränden und Holzöfen ist auch für eine toxikologische Bewertung relevant. So wird der Anteil der durch Einatmen toxischer Gase getöteten Brandopfer auf über 50 % geschätzt [Buf 97]. Als toxisch ist insbesondere CO bekannt, das in allen Brandgasen auftritt. Auch Benzol, HCN, SO<sub>2</sub> und Acrolein werden in über 50 % aller Brände nachgewiesen [Buf 97]. In Zimmerbränden nicht ungewöhnliche Konzentrationen von 500 - 2000 ppm CO oder 50 - 60 ppm HCN führen nach einigen Stunden zu Tode [Gör 97]. Höhere Konzentrationen von 10 000 ppm CO bzw. 300 - 500 ppm HCN schon nach wenigen Minuten [Gör 97]. Die Art der toxischen Wirkung kann sehr unterschiedlich sein. Im Folgenden werden die nach Buff und Greim [Buf 97] dargestellten Wirkungen kurz erläutert.

#### Reizwirkungen

Reizgase verursachen ihre Wirkung unmittelbar nach der Exposition innerhalb des Atemtrakts. Bei geringer Dosis sind diese Effekte reversibel, während bei hoher Dosis Gewebe zerstört werden kann. Dies betrifft den gesamten Atemtrakt inklusive der Lunge. Dadurch kann in Sekundäreffekten das Immunsystem der Lunge geschädigt werden. Die meisten Reizgase werden zum überwiegenden Teil im Atemtrakt resorbiert und gelangen nur zu kleinen Anteilen ins Blut. Beispiele für Reizgase sind NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl, Formaldehyd und Acrolein.

#### Systemische Wirkungen

Gase, die nicht im Atemtrakt resorbiert werden, gehen in der Lunge ins Blut über und verteilen sich im Körper und den Organen, wo sie systemische Schädigungen verursachen können. Die toxische Wirkung wird dabei von den Substanzen selbst oder von sekundären Stoffwechselprodukten verursacht. So wird Benzol u. a. in die ebenfalls toxischen Substanzen Phenol und Hydrochinon (1,4-Dihydroxy-Benzol) umgewandelt. Bei geringen Dosen sind die toxischen Wirkungen reversibel. Der Abbau erfolgt dann je nach Fettlöslichkeit der Substanz innerhalb von 24 Stunden bis hin zu einigen Tagen. Schädigungen können bei hohen Konzentrationen z. B. durch Benzol im Knochenmark oder durch eine Hämoglobin-Vergiftung mit CO entstehen. Die kann schon bei Dosen von 800 ppmh Benzol bzw. CO erfolgen.

### Immunotoxizität

Einige Gase können vorwiegend in der Lunge eine Schwächung der Immunabwehr sowie eine Sensibilisierung verursachen. So kann die Sensibilisierung auf Toluylen-Diisocyanat bei erneuter Exposition asthmaähnliche Anfälle hervorrufen.

### Cancerogene Wirkung

Verschiedene Brandinhaltsstoffe wie z. B. Benzol oder verschiedene PAK haben eine cancerogene also krebserzeugende Wirkung. Für Brände wird diese Wirkung als gering eingestuft, da die Expositionszeiten sehr kurz sind. Allerdings sind die Wirkungen hier nicht reversibel. Von Bedeutung sind diese Komponenten bei der Beurteilung der Brandrückstände [Gör 97] oder bei kontinuierlichen Emissionen von Holzöfen [Haw 88, Kjä 01b]

Unter dem Hintergrund der Toxizität von Brandrauch wurden von der Vereinigung zur Förderung des deutschen Brandschutzes (vfdb) für 33 toxische Substanzen Einsatztoleranzwerte (ETW) bei Gefahrstoffeinsätzen empfohlen. Die ETW geben an, unterhalb welcher Konzentration einer vierstündigen Exposition keine gesundheitliche Gefährdung ungeschützter Einsatzkräfte und der Bevölkerung zu erwarten ist. Die toxikologische Bewertung der Substanzen sowie die Festlegung der ETW wurde von Buff und Greim [Buf 97] in einer Literaturstudie durchgeführt. Die 33 Substanzen teilen sich auf in

- 14 anorganische Verbindungen
- 7 chlorierte Kohlenwasserstoffe
- 6 aliphatische Sauerstoff-Verbindungen
- 1 aliphatische Kohlenwasserstoffe
- 3 Benzol-Derivate
- 2 organische Stickstoff-Verbindungen

mit Grenzwerten zwischen 0,02 ppm (Toluylen-Diisocyanat) und 10 000 ppm (CO<sub>2</sub>). Die Liste der einzelnen Verbindungen mit den entsprechenden Grenzwerten ist in Anhang C dargestellt. Für die Festlegung der Werte wurden Reizwirkungen, systemische Wirkungen und Immunreaktionen miteinbezogen. Die Werte der Reizgase entsprechen den Grenzwerten der Reizwirkung bei Probanden. Dabei sind keine Reizempfindungen, sondern nur gesundheitliche Schädigungen ausgeschlossen. Die Konzentrationen der Substanzen mit systemischer Wirkung wurde durch die höchste Dosis ohne toxische Wirkung bestimmt, während die Immunreaktionen im Einzelfall miteingeflossen sind. Risikogruppen, wie Kinder, alte Menschen oder kranke Menschen wurden bei der Festlegung der Grenzwerte berücksichtigt.

Nicht berücksichtigt wurden aufgrund der Komplexität die Inhalation partikelgebundener Rauchgaskomponenten sowie die Kombinationswirkung mehrerer Gase. Die Bindung toxischer Substanzen an Partikeln hat den Effekt, dass sie nicht im oberem Atemtrakt resorbiert werden, sondern bis tief in die Lunge getragen werden und dort länger verweilen. Das toxische Potenzial ist dadurch in jedem Fall erhöht. Die Bereiche der toxischen Grenzwerte sind vergleichsweise geringen Schwankungen unterworfen, sodass die

Zusammensetzung der partikelgebundenen Rauchgaskomponenten als relativ unbedeutend eingestuft wird.

Kombinationswirkungen mehrerer Gase sind nur durch eine geringe Datenbasis belegt. Es sind nur wenige experimentelle Untersuchungen zur Wirkung von zwei oder drei Substanzen durchgeführt worden. Dabei gab es nur einen einzigen verstärkenden toxischen Effekt und zwar bei der Kombination von CO und HCN. Da die Kombinationswirkung aller Brandgase nicht abzuschätzen ist, ist die Richtlinie 10/01 des vfdB zu den Einsatztoleranzwerten auf Gefahrstoffeinsätze ohne Miteinbeziehung der Brände beschränkt.

Das Gefahrenpotenzial von Bränden wird zum einem großen Teil von wenigen Einzelkomponenten mit der höchsten Toxizität bestimmt. Diese Substanzen zeichnen sich durch das größte Verhältnis von Konzentration zu ETW aus. Die Auswahl einzelner toxisch relevanter Rauchgaskomponenten wurde durch Auswertung der Daten des Instituts der Feuerwehr Sachsen-Anhalt zu Gaskonzentrationen bei realen und simulierten Bränden getroffen. Die Auswertung zeigt, dass nur wenige Rauchgaskomponenten eine toxisch relevante Konzentration erreichen. Dabei ist in den meisten Fällen CO bezüglich Konzentration und Toxizität dominierend. Für Hausbrände ist zudem HCl von zentraler Bedeutung. Insgesamt wurden für eine toxische Bewertung beliebiger Brandlasten die 4 Leitgase

CO (Kohlenmonoxid) HCl (Chlorwasserstoff) HCN (Cyanwasserstoff) Formaldehyd

bestimmt. Für einzelne Brandlasten sind noch zusätzliche spezifische Substanzen relevant. So geht bei Holzbränden die höchste Toxizität von CO und Acrolein aus. Die spezifischen toxischen Leitsubstanzen sind in folgender Tabelle dargestellt.

Brandlast	toxische Leitsubstanz	Brandlast	toxische Leitsubstanz
Baumwolle	Acrolein	Zelluloid	NO <sub>2</sub>
Düngemittel	Ammoniak	Teflon	HF
Kunstfaser	SO <sub>2</sub>	Polyurethan	Toluylen-Diisocyanat

**Tabelle 2.8:**

*Spezifische toxische Leitsubstanzen für verschiedene Brandlasten, nach [Buf 97].*

Darauf basierend wird von Buff und Greif die Abschätzung des Gefahrenpotenzials für eine Exposition von 4 h durch die regelmäßige Messung der 4 Leitsubstanzen bei unbekanntem Brandlasten bzw. 5 Leitsubstanzen bei bekannten Brandlasten und dem Vergleich mit den jeweiligen Einsatztoleranzwerten empfohlen.

Einschränkungen bestehen nach Aussage der Autoren dadurch, dass insbesondere bei Industriebränden gasförmige oder partikelgebundene toxische Rauchgaskomponenten vermutet werden, die nicht in der Liste der ETW aufgeführt sind. Dies liegt an der fehlenden Datenbasis der toxikologischen Untersuchungen und des quantitativen Auftretens in

Brandgasen. Zudem werden keine Informationen bezüglich Brandrückständen und Umweltkontaminationen miteinbezogen.

Zu den toxischen Komponenten, die nicht in der ETW-Liste enthalten sind, gehören z. B. bromierte Kohlenwasserstoffe. Diese entstehen z. B. bei der Verbrennung von Gegenständen, die mit bromhaltigen Flammenschutzmitteln behandelt sind. So wurden in [Len 97] bromierte Verbindungen, die bei der Erhitzung des Flammenschutzmittels Tetrabrombisphenol A entstanden sind, mittels eines Ionenmobilität-Spektrometers nachgewiesen. Zu den bromhaltigen Verbindungen, die in Brandgasen gefunden wurden, gehören z. B. Bromwasserstoff [Ort 95] und Brommethan [Föh 92]. Zum Teil treten bei Bränden auch die hochtoxischen polybromierten Dibenzodioxine bzw. Dibenzofurane auf [Gör 97, Ort 95], deren chlorierte Gegenstücke als Seveso-Gift bekannt sind. Diese Komponenten sind im Rauchgas im Allgemeinen an Partikeln gebunden [Gör 97].

Partikelgebundene Rauchgaskomponenten sind meist hinsichtlich einer gesundheitsschädlichen Langzeitwirkung von Bedeutung. Rußpartikel können auch in größerer Entfernung von Brandgut auftreten und dort zu einer Langzeitexposition führen. Spielplätze und Flächen mit landwirtschaftlichen Erzeugnissen werden daher nach Großbränden häufig dekontaminiert. Zu den gesundheitsschädlichen partikelgebundenen Substanzen gehören insbesondere die cancerogenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen [Gör 97, Kjå 01a, Haw 92]. Diese sind bei offenen Bränden immer in nennenswerten Mengen an Ruß gebunden [Gör 97]. Das fünfkernige PAK Benzo(a)pyren befindet sich z. B. unter den Substanzen, die von der Forschungsstelle für Brandschutztechnik an der Universität Karlsruhe als Gefährdung für Einsatzkräfte beschrieben werden [Föh 93]. Der Einfluss der Zusammensetzung partikelgebundener Rauchgaskomponenten kann dadurch belegt werden, dass die cancerogene Wirkung der Partikel von Kfz-Abgasen um etwa einen Faktor 10 höher ist als die entsprechende Wirkung der Partikel von Holzöfen [Kja 01a].

Bei der Bewertung der Toxizität von Rauchgasen müssen auch sekundäre Umweltschäden miteinbezogen werden. Insbesondere bei Chemiebränden können Chemikalien, Brandrauchkomponenten und entsprechende Reaktionsprodukte im Löschwasser gelöst werden und über den Boden ins Grundwasser versickern oder in Gewässer gespült werden. Beim Brand des Chemikalienlagers von Sandoz vom 1.11.86 mit der anschließenden Verschmutzung des gesamten Rheins sind nur etwa 2 % der dort gelagerten Chemikalien in den Fluss gelangt [Föh 95]. Die Reaktion brennender Chemikalien mit Löschwasser kann zudem Reaktionsprodukte hervorrufen, die bezüglich Toxizität und Brandverhalten gefährlicher als die Ausgangsmaterialien sind [Föh 93]. Bei Bränden von Polystyrol wurden in [Föh 93] während des Löschens mit Wasser mehr organische Komponenten gefunden als in der Brandphase. Darunter das in der ETW-Liste stehende Acrolein sowie einige Benzol-Derivate.

Neben der toxischen Wirkung von Rauchgasen werden auch gesundheitsfördernde Wirkungen untersucht. In Kjaellstrand et. al. wird die Wirkung von Methoxy-Phenolen als Antioxidantien diskutiert [Kjå 01a, Kjå 01b]. Antioxidantien sind Stoffe, die Sauerstoffradikale neutralisieren und damit u. a. die Peroxidase von Fetten verhindern. Körpereigene

Antioxidantien wie  $\alpha$ -Tocopherol (Vitamin E) und Ubiquinol (Coenzym Q) gehören zur Gruppe der phenolischen Verbindungen, die Alkoxy-Gruppen besitzen. Bei pflanzlichen Phenolen wie Flavanoiden oder Ligninphenolen (Guaiacole und Syringole) wurde eine entsprechende Wirkung festgestellt. So wird den Methoxy-Phenolen eine große Bedeutung für die antioxidanten und konservierenden Effekte von Räucherprozessen zugeordnet. Die Wirkung basiert darauf, dass Sauerstoffradikale Phenol-Verbindungen zu weniger reaktiven Phenoxy-Radikalen oxidieren. Durch Methoxy- oder Alkyl-Gruppen in der para- und ortho-Position wird das Phenoxy-Radikal zusätzlich stabilisiert. Syringole mit Alkyl-Rest entsprechen durch die zwei Methoxy-Gruppen in ortho-Position und der Alkyl-Gruppe in para-Position diesem Kriterium. Auch Syringole mit konjugierter Doppelbindung im para-Substituenten wie 4-Vinyl-Syringol und 4-(1-Propenyl)-Syringol (*cis* und *trans*) werden als prädestinierte Antioxidantien bewertet. Die Wirkung wird anhand von Literaturdaten zur Neutralisation von Peroxid- und Superoxid-Radikalen im Vergleich zu anderen phenolischen Verbindungen belegt. Nicht näher untersucht ist dabei die Aufnahme von Antioxidantien durch die Atemluft.

In diesem Zusammenhang wird auch darauf hingewiesen, die gesundheitlichen Aspekte der Gasemissionen traditioneller Holzöfen und moderner Hochtemperaturöfen getrennt zu untersuchen bzw. zu bewerten. Da in Pyrolyseuntersuchungen von Alen et. al. [Ale 96] Methoxy-Phenole bei Temperaturen über 800 °C stark abnehmen und Aromate und PAK gleichzeitig stark zunehmen, kann die Ofentemperatur einen entscheidenden Einfluss auf die cancerogene Wirkung der Rauchgase haben.

## 3 Theoretische Grundlagen

3.1 Redox-Reaktionen organischer Verbindungen.....	46
3.2 Halbleiter-Gassensoren.....	49
3.2.1 Metalloxide.....	49
3.2.1.1 Kristallvolumen.....	49
3.2.1.2 Kristalloberfläche.....	50
3.2.1.3 Adsorption.....	51
3.2.1.4 Sensorreaktion.....	52
3.2.1.5 Polykristalline Schichten.....	55
3.2.1.6 Metall-Halbleiter-Kontakt.....	57
3.2.1.7 Katalysatoren.....	58
3.2.2 Phthalocyanine.....	59
3.2.2.1 Phthalocyanin-Molekül.....	59
3.2.2.2 Kristallstruktur Kupfer-Phthalocyanin.....	60
3.2.2.3 Elektronische Eigenschaften von Phthalocyaninen.....	61
3.2.2.4 Sensorreaktion von Gasen auf Phthalocyanin-Schichten.....	63

## 3 Theoretische Grundlagen

### 3.1 Redox-Reaktionen organischer Verbindungen

Redox-Reaktionen sind chemische Reaktionen, bei denen eine Verbindung oxidiert und eine andere reduziert wird. Bei der Oxidation werden einem Molekül Elektronen entzogen, während bei der Reduktion Elektronen zugeführt werden. Dies umfasst auch Reaktionen mit partieller Ladungsübertragung, wie z. B. die Ausbildung einer kovalenten Bindung zweier Atome unterschiedlicher Elektronegativität. Zur Beschreibung von Redox-Reaktionen wird die Oxidationszahl eines Atoms als Hilfsgröße eingeführt und es wird definiert:

Oxidation: Prozess mit Erhöhung der Oxidationszahl

Reduktion: Prozess mit Verminderung der Oxidationszahl

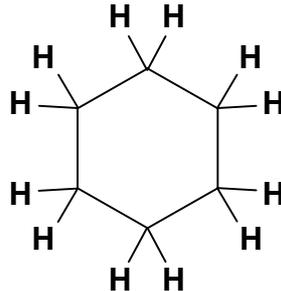
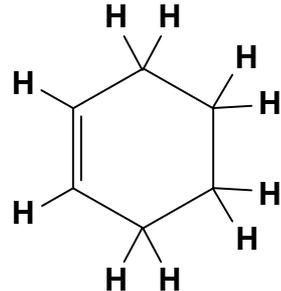
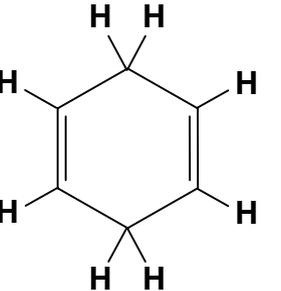
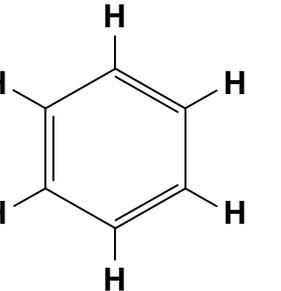
Die Oxidationszahlen von kovalent gebundenen Atomen in einem Molekül ergeben sich, indem die Elektronen jeder einzelnen Bindung jeweils dem Atom mit der höheren Elektronegativität zugewiesen werden. In einem zweiatomigen Molekül mit Einfachbindung hat das elektronegravere Atom die Oxidationszahl  $-I$ , das elektropositivere Atom die Oxidationszahl  $+I$ . Im Falle gleichartiger Atome ist die Oxidationszahl jeweils 0. Es gilt nach [Mor 87]:

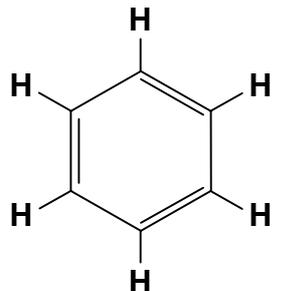
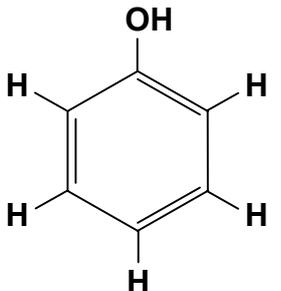
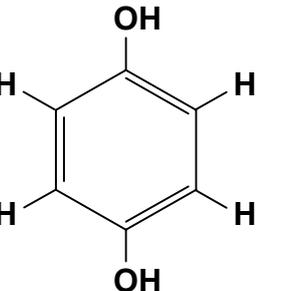
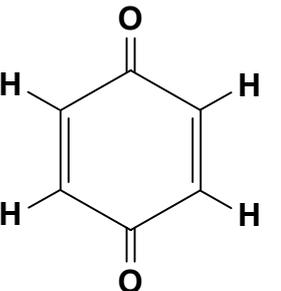
- Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome eines neutralen Moleküls ist 0
- Wasserstoff (EN = 2,1) hat in organischen Verbindungen die Oxidationszahl  $+I$
- Sauerstoff (EN = 3,5) hat in organischen Verbindungen meistens die Oxidationszahl  $-II$   
Ausnahmen bestehen bei einer Bindung mit Fluor oder einem zweiten Sauerstoffatom
- Kohlenstoff (EN = 2,5) und Stickstoff (EN = 3,0) können je nach Verbindung verschiedene Oxidationszahlen haben, jedoch maximal die Anzahl der Elektronen in der äußeren Schale

Im Folgenden sind für verschiedene organische Verbindungen die Oxidationszahlen der Kohlenstoffatome bzw. die Summe der Oxidationszahlen aller Kohlenstoffatome des Moleküls ( $\Sigma OZ(C)$ ) dargestellt. Die ausgewählten organischen Verbindungen unterscheiden sich durch unterschiedliche funktionelle Gruppen bzw. die Anzahl der ungesättigten Bindungen.

<b>Methan</b>	<b>Methanol</b>	<b>Formaldehyd</b>	<b>Ameisensäure</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>
<i>-IV</i>	<i>-II</i>	<i>0</i>	<i>+II</i>	<i>+IV</i>
CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>2</sub> (=O)	CH(=O)OH	O=C=O
(Σ OZ (C) = -IV)	(Σ OZ (C) = -II)	(Σ OZ (C) = 0)	(Σ OZ (C) = +II)	(Σ OZ (C) = +IV)

<b>Ethan</b>	<b>Ethen</b>	<b>Ethin</b>
<i>-III -III</i>	<i>-II -II</i>	<i>-1 -1</i>
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	CH≡CH
(Σ OZ (C) = -VI)	(Σ OZ (C) = -IV)	(Σ OZ (C) = -II)

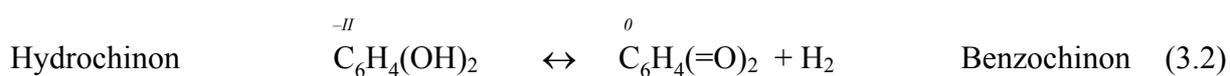
<b>Cyclohexan</b>	<b>Cyclohexen</b>	<b>1,4-Cyclohexadien</b>	<b>Benzol</b>
			
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
(Σ OZ (C) = -XII)	(Σ OZ (C) = -X)	(Σ OZ (C) = -VIII)	(Σ OZ (C) = -VI)

<b>Benzol</b>	<b>Phenol</b>	<b>Hydrochinon</b> (1,4-Dihydroxy-Benzol)	<b>Benzochinon</b> (para-Chinon)
			
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (=O) <sub>2</sub>
(Σ OZ (C) = -VI)	(Σ OZ (C) = -IV)	(Σ OZ (C) = -II)	(Σ OZ (C) = 0)

Durch Oxidation oder Reduktion von Kohlenwasserstoffen und organischen Sauerstoff-Verbindungen (ohne sonstige Heteroatome) wird im Allgemeinen nur die Oxidationszahl eines oder mehrerer Kohlenstoffatome geändert [Mor 87]. Bei den meisten Oxidationen gibt die organische Verbindung Wasserstoff ab oder nimmt Sauerstoff auf [Chr 90]. Für Reduktionen gilt das Gegenteil.

Die Reaktionen können sowohl unter Erhalt des Kohlenstoff-Gerüsts als auch unter Spaltung oder Verknüpfung von C-C-Bindungen ablaufen. Ein Beispiel für eine Oxidation unter Spaltung des Kohlenstoff-Gerüsts ist die vollständige Oxidation zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

Bei einer partiellen Reaktion unter Erhalt des Kohlenstoff-Gerüsts kann sich die funktionelle Gruppe oder die Zahl der ungesättigten Bindungen verändern. So lässt sich zum Beispiel Ethanol über Acetaldehyd zu Essigsäure oxidieren [Mor 87]. Sind zwei Verbindungen durch Redox-Reaktionen ineinander umwandelbar, spricht man von Redoxpartnern. Beispiele dafür sind [Chr 90]:



Primäre und sekundäre Alkohole lassen sich i. a. relativ leicht unter Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen zu Aldehyden bzw. Ketonen oxidieren [Mor 87]. Die entsprechenden Reaktionen können katalytisch und thermisch aktiviert an Luft oder unter Inertgasatmosphäre ablaufen [Mor 87]. Aldehyde und Ketone unterscheiden sich darin, dass nur bei Aldehyden eine partielle Oxidation zur entsprechenden Carbonsäure möglich ist. Dabei wird ein Sauerstoffatom aufgenommen.

Wird eine organische Verbindung mit Luftsauerstoff oxidiert, erfolgt parallel eine Reduktion der Sauerstoffatome. Diese haben im Sauerstoffmolekül ( $\text{O}_2$ ) die Oxidationszahl 0. Bei der Redox-Reaktion werden sie entweder von der zu oxidierenden Verbindung aufgenommen oder reagieren mit zwei abgespaltenen Wasserstoffatomen zu Wasser. In beiden Fällen hat der Sauerstoff nach der Reaktion die Oxidationszahl -II. Diese Verminderung der Oxidationszahl von Sauerstoff entspricht dem Vorgang der Reduktion.

Erfolgt die Oxidation einer organischen Verbindung in Form einer reinen Dehydrierung mit der Abspaltung der Wasserstoffatome unter Bildung von  $\text{H}_2$ , werden die Wasserstoffatome reduziert. Diese haben in der organischen Verbindung die Oxidationszahl +I, während der entsprechende Wert im Wasserstoffmolekül ( $\text{H}_2$ ) 0 ist.

## 3.2 Halbleiter-Gassensoren

Das Prinzip von Halbleiter-Gassensoren (Abb. 3.1) basiert auf einer reversiblen Änderung der elektrischen Leitfähigkeit einer halbleitenden Schicht aufgrund von Adsorptions- oder Reaktionsprozessen von Gasmolekülen auf der Sensoroberfläche. Als Materialien werden meist halbleitende Metalloxide (z. B.  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) oder organische Halbleiter (z. B. Phthalocyanine, Porphyrine) eingesetzt. Die Schichten können sowohl als Dickschichten (z. B. Suspensionsschichten, Siebdruckschichten) als auch als Dünnschichten (z. B. Sputterschichten, Aufdampfschichten) auf ein Substrat aufgebracht werden. Das Substrat besteht aus einem isolierenden Material (z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Si,  $\text{SiO}_2$ ), einer Elektrodenstruktur zum Auslesen des Sensorleitwerts und einer Widerstandsheizbahn zur Einstellung der Betriebstemperatur des Sensors. Typische Betriebstemperaturen für Metalloxid-Schichten sind 200 - 700 °C, für organische Halbleiterschichten 50 - 200 °C. Die Betriebstemperaturen sind jeweils abhängig vom Material der sensitiven Schicht und dem optimalen Ansprechverhalten. Halbleiter-Gassensoren sind im Allgemeinen nicht selektiv auf ein Gas, sondern reagieren auf mehrere Gase (meist oxidierende oder reduzierende Verbindungen) mit unterschiedlichen Empfindlichkeiten. Die Selektivität kann durch Modifikation der Schichten (z. B. Material, Korngrößen, Schichtdicke, Additive, Deckschichten), des Substrats (z. B. Elektrodenmaterial, Elektrodenstruktur) und der Betriebsbedingungen (z. B. Betriebstemperatur, Elektrodenpotenzial) beeinflusst werden.

### 3.2.1 Metalloxide

#### 3.2.1.1 Kristallvolumen

Bei halbleitenden Metalloxiden wie  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$  oder  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  wirken Sauerstoff-Fehlstellen im Kristallvolumen als Elektronendonatoren und führen zu n-leitenden Eigenschaften. Die Sauerstoff-Fehlstellen stehen im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Sauerstoffgehalt der Luft. Damit ist die Volumenleitfähigkeit des Sensors abhängig von der Sauerstoff-Konzentration. Bei niedrigen Betriebstemperaturen kann die Zeit zum Einstellen des Gleichgewichtszustands jedoch so langsam sein, dass die Sauerstoff-Fehlstellen im Volumen quasi eingefroren sind.

Für  $\text{SnO}_2$  liegt eine Bandlücke von etwa 3,6 eV vor [Koh 89]. Im Kristallvolumen wirken zweifach ionisierte Sauerstoff-Fehlstellen ( $\text{V}_\text{o}^{2+}$ ) als Donatorzustände, deren Energieniveau etwa 150 meV unterhalb des Leitungsbandes liegt [Koh 89]. Die Sauerstoff-Fehlstellen können beim  $\text{SnO}_2$  für Temperaturen unter 250 °C als eingefroren bezeichnet werden [Kru 98]. Näheres zum thermodynamischen Gleichgewicht der Sauerstoff-Fehlstellen mit dem Sauerstoffgehalt der Luft ist in Kapitel 3.2.1.3 beschrieben.

### 3.2.1.2 Kristalloberfläche

Die Oberfläche eines Halbleiter-Kristalls stellt eine Störung der Periodizität des Gitters dar, die zu zusätzlichen lokalen Oberflächenzuständen (intrinsische Oberflächenzustände) führt. Diese können auch innerhalb der Bandlücke liegen und je nach Energieniveau als Donatoren oder Akzeptoren wirken. Analoge Effekte treten durch Fehlstellen der Kristalloberfläche und Oberflächenadsorbate (adsorbatinduzierte Oberflächenzustände) auf.

Werden die Oberfläche (mit lokalen Oberflächenzuständen in der Bandlücke) und das Volumen des Kristalls entkoppelt voneinander betrachtet, liegen unterschiedliche Fermi-niveaus vor. Bei einer Kopplung findet ein Ladungsaustausch bzw. eine Umbesetzung zwischen den Oberflächenzuständen und den Volumenzuständen statt. Dies führt sowohl zu geladenen Oberflächenzuständen als auch zu einer entgegengesetzt geladenen Raumladungsschicht im Kristallvolumen unterhalb der Oberfläche (Doppelladungsschicht). Im thermodynamischen Gleichgewicht stellt sich durch diesen Ladungstransfer ein über den gesamten Kristall konstantes Fermi-niveau ein. Dies ist mit einer Verbiegung der Bandkanten in Richtung Oberfläche verbunden (Abb. 3.2).

Für die lokalen Oberflächenzustände in der Bandlücke sind unter Annahme eines n-Leiters zwei Situationen von Bedeutung:

- Akzeptorzustand unterhalb des Fermi-niveaus

Der Akzeptorzustand wird mit Elektronen aus dem Leitungsband besetzt. Dadurch verringert sich die Ladungsträgerdichte im Volumen und es entsteht eine Verarmungsrandschicht. Dies ist mit einer Absenkung des Fermi-niveaus bzw. mit einer Bandverbiegung nach oben verbunden.

- Donatorzustand oberhalb des Fermi-niveaus

Die Elektronen des Donatorzustands werden ins Leitungsband angeregt. Dadurch erhöht sich die Ladungsträgerdichte im Volumen und es entsteht eine Anreicherungsrandschicht. Dies ist mit einer Anhebung des Fermi-niveaus bzw. mit einer Bandverbiegung nach unten verbunden.

Liegen die lokalen Oberflächenzustände nicht innerhalb der Bandlücke, existiert keine Bandverbiegung. Dies ist beim  $\text{SnO}_2$  für die intrinsischen Oberflächenzustände einer reinen (110)-Oberfläche [Koh 89] sowie für Sauerstoff-Fehlstellen an der Kristalloberfläche [Koh 89] der Fall. Die Bandverbiegung beim  $\text{SnO}_2$  wird im Wesentlichen durch adsorbatinduzierte Oberflächenzustände von chemisorbiertem Sauerstoff bestimmt (siehe Kapitel 3.2.1.3) [Mad 89]. Bei  $\text{TiO}_2$  sind zudem Sauerstoff-Fehlstellen an der Kristalloberfläche von Bedeutung [Koh 89].

### 3.2.1.3 Adsorption

Bei der Adsorption von Gasen werden die schwächere Physisorption und die stärkere Chemisorption unterschieden.

#### *Physisorption*

Die Physisorption beschreibt eine schwächere Wechselwirkung des adsorbierten Moleküls mit der Oberfläche. Dabei liegt die Bindungsenergie pro Teilchen typischerweise unter 0,5 eV [Mad 89]. Für die Wechselwirkung sind insbesondere Van der Waals-Kräfte von Bedeutung. Bei der Physisorption bleiben die Struktur und die elektronischen Eigenschaften der Moleküle und der Oberfläche im Wesentlichen erhalten [Hen 91]. Aufgrund der schwachen Bindungsstärke tritt sie vorwiegend bei geringen Temperaturen auf. Daher ist die durch Physisorption verursachte Oberflächenbedeckung bei geringen Temperaturen hoch, während sie bei hohen Temperaturen gering ist. Die Physisorption eines Moleküls kann der Ausgangspunkt einer Chemisorption sein.

#### *Chemisorption*

Die Chemisorption beschreibt eine stärkere Wechselwirkung des adsorbierten Moleküls mit der Oberfläche. Dabei liegt die Bindungsenergie pro Teilchen typischerweise über 0,5 eV [Mad 89]. Die Chemisorption kann sowohl molekular als auch dissoziativ unter Aufwendung einer Aktivierungsenergie erfolgen. Auf Metalloberflächen bilden sich bevorzugt kovalente Bindungen mit dem chemisorbierten Molekül aus, während auf Halbleiteroberflächen überwiegend Ionenbindungen (Ionosorption) entstehen [Hen 91]. Dabei wird das Adsorbat ionisiert, indem Ladung aus dem Leitungsband extrahiert oder in das Leitungsband injiziert wird. Die Bindung erfolgt durch elektrostatische Kräfte.

#### *Adsorption von Sauerstoff*

Sauerstoff kann auf Metalloxidoberflächen ionosorbieren. Auf einer SnO<sub>2</sub>-Oberfläche existieren die Sauerstoffspezien O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup> und O<sup>2-</sup> [Koh 89]. Der gasförmige Sauerstoff wird zuerst als O<sub>2</sub><sup>-</sup> ionosorbiert. Dieses kann unter Aufnahme eines Elektrons zu zwei O<sup>-</sup> dissoziieren. Diese beiden Formen bilden den überwiegenden Teil der Adsorbate, wobei O<sup>-</sup> oberhalb von 180 °C dominiert [Koh 89]. O<sup>2-</sup> tritt nur in geringen Anteilen als Adsorbat auf, da es sehr instabil ist. Es benötigt zur Stabilisierung ein hohes Madelung-Potenzial, was z. B. durch den Einbau in das Oberflächengitter erreicht werden kann [Koh 89]. Von dort kann der eingebaute Sauerstoff in das Kristallvolumen diffundieren und Fehlstellen besetzen. Auf diese Weise kann sich bei ausreichender Temperatur (SnO<sub>2</sub>: 250 °C [Kru 98]) das thermodynamische Gleichgewicht zwischen dem Sauerstoffgehalt der Luft und den Fehlstellen im Kristallvolumen einstellen.

Ionosorbierter Sauerstoff entspricht einem Akzeptorzustand, der unterhalb des Fermineaus liegt. Durch die Besetzung des Akzeptorzustands mit Elektronen aus dem Leitungsband verringert sich die Ladungsträgerdichte im Volumen. Es bildet sich eine Verarmungsrandschicht, das Fermineau sinkt und die Bandkanten verbiegen sich nach oben. Die Bandverbiegung nimmt mit zunehmender Dichte des adsorbierten Sauerstoffs zu, bis das Akzeptorniveau die Höhe des Fermineaus erreicht hat (Abb. 3.2). Bei einer stärkeren Bandverbiegung liegt das Akzeptorniveau über dem Fermineau und wird nicht mehr vollständig besetzt. Dies ist gleichbedeutend damit, dass kein weiterer Sauerstoff ionosorbieren kann. Daher ist die maximale Sauerstoff-Ionosorption durch die Einstellung des Fermineaus auf das Akzeptorniveau bestimmt (Fermi-Level-Pinning). Voraussetzungen für das Fermi-Level-Pinning sind ein ausreichender Sauerstoffgehalt und ein Metalloxid mit vollständig oxidiertem Metallatom. Dieses könnte ansonsten oxidiert werden und ein Sauerstoffatom aufnehmen. Die beiden Voraussetzungen sind für SnO<sub>2</sub>-Sensoren in Luftatmosphäre erfüllt. Die maximale Bedeckung mit ionosorbiertem Sauerstoff liegt für SnO<sub>2</sub> bei  $10^{12} - 10^{13} / \text{cm}^2$  (Weisz-Limit), was etwa  $10^{-3}$  Monolagen entspricht [Koh 89]. Die daraus resultierende Bandverbiegung beträgt etwa 1 eV [Koh 89], die Größe der Verarmungsrandschicht 10 - 1 000 nm [Koh 89, Ulr 99].

#### 3.2.1.4 Sensorreaktion

Für die Sensorreaktion eines Gasmoleküls mit der Metalloxidoberfläche können im Wesentlichen drei verschiedene leitfähigkeitsbeeinflussende Mechanismen unterschieden werden. Dies sind die Ionosorption von Gasmolekülen, Oberflächenreaktionen der Gasmoleküle mit ionosorbiertem Sauerstoff und Oberflächenreaktionen mit Gittersauerstoff [Koh 89].

##### *Ionosorption*

Bei der in Kapitel 3.2.1.3 beschriebenen Ionosorption chemisorbieren die Gasmoleküle auf der Sensoroberfläche unter Beteiligung eines Ladungstransfers zwischen Molekül und Oberfläche. Dabei bilden sich Akzeptor- oder Donatorzustände.

Die Ionosorption eines Moleküls mit Akzeptorcharakter entspricht der in Kapitel 3.2.1.3 beschriebenen Ionosorption von Sauerstoff. Durch die Besetzung der Akzeptorzustände mit Elektronen aus dem Leitungsband und die daraus resultierende Verarmungsrandschicht verringert sich der Sensorleitwert. Voraussetzung ist eine hohe Elektronenaffinität des Gasmoleküls und damit ein Akzeptorniveau, das unterhalb den entsprechenden Zuständen des ionosorbierten Sauerstoffs liegt. Höher liegende Akzeptorniveaus werden aufgrund des Fermi-Level-Pinnings und des Weisz-Limits nicht besetzt (siehe Kapitel 3.2.1.3). Für die Ionosorption von Gasen mit tiefer liegenden Akzeptorniveaus folgt eine Absenkung des Fermineaus, die eine Reduzierung der Bedeckung mit ionosorbiertem Sauerstoff zur Folge

hat. Ein Beispiel für diesen Reaktionsmechanismus ist die (teilweise irreversible) Reaktion von SnO<sub>2</sub>-Sensoren mit SO<sub>2</sub> unter Ionosorption von Sulfatgruppen (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) [Kru 98].

Ionosorbiert ein Molekül mit Donatorcharakter werden Elektronen aus dem Donatorzustand in das Leitungsband injiziert. Die daraus resultierende Anreicherungsrandschicht erhöht den Sensorleitwert. Dieser Reaktionsmechanismus tritt z. B. bei der Ionosorption von atomarem Wasserstoff auf [Koh 89].

Ionosorbierte Moleküle bilden häufig den Ausgangspunkt für Reaktionen mit anderen adsorbierten Molekülen und/oder der Sensoroberfläche.

### ***Oberflächenreaktion mit ionosorbierten Sauerstoff***

Gasmoleküle können an der Oberfläche oxidiert werden, indem sie ionosorbierten Sauerstoff aufnehmen bzw. dieser während der Reaktion verbraucht wird. Dabei ist der als O<sup>-</sup> ionosorbierte Sauerstoff wesentlich reaktiver als die O<sub>2</sub><sup>-</sup>-Spezies [Koh 89]. Der Verbrauch des als Akzeptor wirkenden ionosorbierten Sauerstoffs ist mit einer Leitwerterhöhung verbunden. Voraussetzung dafür ist eine langsame Nachlieferung des Sauerstoffs aus der Luft, sodass sich im dynamischen Gleichgewicht eine unter dem Weisz-Limit liegende Sauerstoffbedeckung einstellt. Ein Beispiel für diesen Reaktionsmechanismus ist die Oxidation von Doppelbindungen in Kohlenwasserstoffen [Koh 89].

### ***Oberflächenreaktion mit ionosorbierten Gittersauerstoff***

Redox-Reaktionen zwischen Gasmolekülen und der Oberfläche können unter Beteiligung von Gittersauerstoff ablaufen.

Bei der Oxidation von Gasmolekülen kann Gittersauerstoff der Metalloxydoberfläche verbraucht werden. Oberflächenreaktionen dieser Art laufen meist in mehreren Schritten ab, an deren Anfang die Adsorption des Gasmoleküls steht. Bei den Reaktionen ist insbesondere exponierter Gittersauerstoff an Stufenversetzungen der Kristalloberfläche von Bedeutung [Koh 89]. Da Sauerstoff-Fehlstellen der Kristalloberfläche keine Zustände in der Bandlücke haben, ist diese Reaktion nicht direkt mit einer Leitwertänderung verbunden. Die Sauerstoff-Fehlstellen können allerdings in das Kristallvolumen diffundieren, wo sie als Donatoren wirken und den Leitwert erhöhen. Dazu ist eine Diffusionsstrecke von zwei Kristallebenen ausreichend [Koh 01a]. Voraussetzung ist eine genügend hohe Temperatur, bei der die Fehlstellen nicht eingefroren sind (SnO<sub>2</sub>: 250 °C [Kru 98]). Die Nachlieferung des Sauerstoffs aus dem thermodynamischen Gleichgewicht zwischen den Sauerstoff-Fehlstellen im Kristall und dem Sauerstoffgehalt der Luft kann für die Sensorreaktion als ausreichend langsam angesehen werden [Koh 89]. Der beschriebene Reaktionsmechanismus tritt z. B. bei der Reaktion von zwei ionosorbierten Wasserstoffatomen mit Gittersauerstoff zu Wasser auf [Koh 89].

Sauerstoffhaltige Gasmoleküle können an der Oberfläche reduziert werden und Sauerstoff in das Oberflächengitter einlagern. Dieser Sauerstoff kann wiederum in das Kristallvolumen diffundieren und dort eine Fehlstelle auffüllen. Die Reduzierung der als Donator wirkenden Sauerstoff-Fehlstellen im Kristallvolumen äußert sich in einer Leitwerterhöhung. Die Randbedingungen entsprechen den oben beschriebenen. Die Einlagerung von Sauerstoff in das Kristallgitter ist z. B. ein Reaktionsschritt der Oberflächenreaktion von Essigsäure auf  $\text{SnO}_2$  [Koh 89].

### ***Reaktionen organischer Verbindungen***

Die Reaktion von organischen Verbindungen auf Metalloxidoberflächen läuft im Allgemeinen in mehreren Schritten ab. In [Koh 89] sind die Reaktionsmechanismen auf  $\text{SnO}_2$ -Oberflächen ausführlich untersucht und diskutiert. Im Folgenden werden einige Mechanismen näher beschrieben.

Viele organische Verbindungen adsorbieren dissoziativ unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms und Bildung einer Alkoxy-Gruppe. So adsorbiert Methan als Methyl-Gruppe auf einem Sauerstoffatom des Oberflächengitters. Ethanol dissoziiert unter Abspaltung des Wasserstoffatoms der Hydroxy-Gruppe und adsorbiert auf einem Zinnatom. In beiden Fällen ist ein Kohlenstoffatom über ein Sauerstoffatom mit einem Zinnatom verbunden (Abb. 3.3). Anschließend laufen je nach Adsorbat, Metalloxid, Oberflächenstruktur und Umgebungsbedingungen (z. B. Temperatur, Sauerstoffgehalt) unterschiedliche Reaktionsmechanismen ab. Typische Reaktionswege verschiedener organischer Verbindungen sind in Abb. 3.4 schematisch dargestellt.

Die desorbierenden Reaktionsprodukte sind

- Produkte der vollständigen Oxidation zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$   
Die organische Verbindung wird komplett zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oxidiert. Dabei werden ionosorbierter Sauerstoff und Gittersauerstoff verbraucht und der Leitwert erhöht.
- Produkte der partiellen Oxidation zum Redoxpartner  
Die organische Verbindung wird partiell oxidiert, sodass eine andere organische Verbindung entsteht. Ein Beispiel ist die Oberflächenreaktion von Ethanol zu Acetaldehyd unter Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen (siehe Kapitel 3.1). Diese können mit ionosorbiertem Sauerstoff oder Gittersauerstoff zu Wasser reagieren. Auf diese Weise erhöht sich der Leitwert.
- sonstige Reaktionsprodukte  
Bei Oberflächenreaktionen können auch oxidierbare Produkte entstehen, die keine Redoxpartner sind (z. B.  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ). Der Einfluss auf die Leitfähigkeit hängt von individuellen Reaktionen ab.

Für mehrstufige Reaktionsschritte ist die komplette Redoxbilanz ausschlaggebend. Aus Sicht der Moleküle (organische Verbindungen) ist die Oxidationszahl der Kohlenstoffatome entscheidend (siehe Kapitel 3.1). Ein organisches Molekül wird meistens unter Abgabe von Wasserstoff oder Aufnahme von Sauerstoff oxidiert. Bei Betrachtung der Kristalloberfläche ist es von Bedeutung, ob Sauerstoff entfernt oder zugefügt wurde. Der Reduktionsprozess der Oberfläche erfolgt meistens durch Entfernen von adsorbiertem Sauerstoff oder Gittersauerstoff. Da zwei adsorbierte Wasserstoffatome mit ionosorbiertem Sauerstoff oder Gittersauerstoff zu Wasser reagieren können, sind beide Betrachtungsweisen konsistent.

### 3.2.1.5 Polykristalline Schichten

Als sensitive Schicht von Halbleiter-Gassensoren werden in der Regel keine Einkristalle, sondern polykristalline Strukturen mit einem hohen Oberfläche / Volumen-Verhältnis eingesetzt. Da die Sensorreaktionen überwiegend auf der Oberfläche ablaufen (siehe Kapitel 3.2.1.4), ist eine höhere Empfindlichkeit der polykristallinen Struktur plausibel. Die Struktur besteht aus Einzelkristalliten (Körnern), die je nach Präparation mehr oder weniger stark versintert sind. Dabei werden Korngrenzen mit punkt- oder flächenförmigen Kontaktstellen von einer Versinterung ohne gemeinsame Grenzfläche unterschieden. Für diese beiden Fälle gelten unterschiedliche Mechanismen des Ladungstransports.

#### *Thermoionische Emission über Schottky-Barrieren*

Körner mit punkt- oder flächenförmigen Kontaktstellen weisen unter Luftatmosphäre auf beiden Seiten der Korngrenze eine Verarmungsrandschicht und eine entsprechende Bandverbiegung auf (Abb. 3.5). Die beidseitige Bandverbiegung stellt eine Potenzienschwelle des elektrischen Ladungstransports dar (Doppel-Schottky-Barriere). Die Höhe der Potenzienschwelle wird für SnO<sub>2</sub>-Sensoren durch die Ionosorption von Sauerstoff bestimmt (siehe Kapitel 3.2.1.2 und 3.2.1.3) und liegt bei etwa 1 eV [Koh 89].

Der Ladungstransport über die Doppel-Schottky-Barriere findet hauptsächlich über thermoionische Emission statt [Ulr 99]. Ein Ladungstransport über den Tunneleffekt ist ebenfalls denkbar. Dieser Mechanismus ist allerdings nur bei hochdotierten Materialien von Bedeutung und kann für SnO<sub>2</sub>-Sensoren vernachlässigt werden [Ulr 99]. Für den Fall der thermoionischen Emission ist die Leitfähigkeit

$$G \propto n_B \times \sqrt{\frac{1}{T}} \times \exp\left(-\frac{qV_B}{k_B T}\right) \times A = n_D \times \sqrt{\frac{1}{T}} \times A \quad [\text{Ulr 99}] \quad (3.3).$$

(G = Leitfähigkeit,  $n_B$  = Ladungsträgerdichte im Kristallvolumen,  $n_D$  = Ladungsträgerdichte in der Verarmungsrandschicht,  $V_B$  = Potenzialbarriere, T = Temperatur, q = Elementarladung,  $k_B$  = Boltzmannkonstante, A = Größe der Kontaktfläche)

Die Leitfähigkeit in Glg (3.3) stellt nur den Schottky-Kontakt dar. Dabei ist der Widerstand im Kornvolumen nicht berücksichtigt. Aufgrund des geringeren Widerstands des Kornvolumens, wird die Gesamtleitfähigkeit im Wesentlichen vom Schottky-Kontakt bestimmt [Kru 98].

Durch die Reaktion von reduzierenden Gasen mit ionosorbiertem Sauerstoff werden die Breite der Verarmungsrandschicht und die Höhe der Potenzialbarriere verringert. Auf diese Weise erhöht sich die elektrische Leitfähigkeit. Da eine exponentielle Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Barrierenhöhe vorliegt, können Gase, die eine entsprechende Oberflächenreaktion hervorrufen, mit hoher Empfindlichkeit nachgewiesen werden. Die stärksten Empfindlichkeiten liegen demnach bei hohen Barrieren also bei stark verarmten Randschichten vor.

### ***Ohmsche Leitfähigkeit über Neck-modulierte Übergänge***

Sind Körner stark miteinander versintert, liegt eine materielle Verbindung (Neck) vor. Der Neck stellt einen verengten Querschnitt dar, durch den eine ohmsche Leitung stattfinden kann. Als Modell können in einem Korn zwei Bereiche unterschiedlicher Ladungsträgerdichte definiert werden. Diese sind das Kristallvolumen mit gasunabhängiger Ladungsträgerdichte ( $n_B$ ) und die Verarmungsrandschicht mit gasmodulierter Ladungsträgerdichte ( $n_D$ ). Dabei wird der räumliche Übergang zwischen beiden Bereichen vernachlässigt. Darauf basierend können für die Neck-modulierten Übergänge zwei Zustände unterschieden werden.

#### **- Offener Neck**

Bei einem offenen Neck stehen sowohl die Kristallvolumina als auch die Verarmungsrandschichten der beiden Körner miteinander in Kontakt (Abb. 3.6). Die Leitfähigkeit wird sowohl durch die Verarmungsrandschicht (D) als auch durch das Kristallvolumen (B) bestimmt. Dabei sind jeweils Ladungsträgerdichte ( $n$ ), Beweglichkeit ( $\mu$ ) und Kontaktfläche (A) von Bedeutung. Die Leitfähigkeit (G) ist:

$$G \propto q n_B \mu_B A_B + q n_D \mu_D A_D \quad [\text{Ulr 99}] \quad (3.4)$$

#### **- Geschlossener Neck**

Bei einem geschlossenen Neck stehen aufgrund von schwacher Versinterung oder großer Verarmungsrandschicht nur die Verarmungsrandschichten der beiden Körner miteinander in Kontakt (Abb. 3.6). Die Kristallvolumina sind jeweils isoliert und tragen nicht zur Leitfähigkeit bei. Die Leitfähigkeit wird ausschließlich durch die Parameter der Verarmungsrandschicht also den zweiten Term in Glg (3.4) bestimmt.

Als Extremfall können die Körner jeweils so klein sein, dass sie komplett an Ladungsträgern verarmt sind. Dabei entspricht die Ladungsträgerdichte im Kristallvolumen der Dichte in der Verarmungsrandschicht. In diesem Fall liegt keine Bandverbiegung mehr vor (Flachbandfall). Zudem spielen Unterschiede im dem Grad der Versinterung keine Rolle.

Die Gasetektion bei Körnern mit Neck-modulierten Übergängen basiert allgemein auf der Veränderung der Ladungsträgerdichte in der Verarmungsrandschicht ( $n_D$ ) sowie der Größe der Verarmungsrandschicht. Letzteres äußert sich in einer Variation der Kontaktflächen (Verarmungsrandschicht  $A_D$ , Kristallvolumen  $A_B$ ) zwischen den Körnern.

In [Ulr 99] sind die Effekte der thermoionischen Emission und der ohmschen Leitfähigkeit für verschiedene Korngrößen und Gaskonzentrationen quantitativ beschrieben und hinsichtlich einer Modellierung des Leitfähigkeitsverhaltens polykristalliner Gassensoren diskutiert. Allgemein steigt für beide Mechanismen die Empfindlichkeit mit kleineren Körnern [Ulr 99].

### 3.2.1.6 Metall-Halbleiter-Kontakt

Wird ein Halbleiter mit einem Metall in Kontakt gebracht, tritt ein Ladungsaustausch zwischen beiden Materialien auf. Liegt das ursprüngliche Fermi-niveau des Halbleiters über dem des Metalls, fließen Elektronen aus dem Leitungsband des Halbleiters in das Metall. Dies führt einer Verarmungsrandschicht des Halbleiters. Im thermodynamischen Gleichgewicht stellt sich ein über beide Materialien konstantes Fermi-niveau ein, was im Bereich der Verarmungsrandschicht mit einer Bandverbiegung nach oben verbunden ist.

Ein Metall-Halbleiter-Kontakt liegt bei Halbleiter-Gassensoren an den Metallelektroden zum Auslesen des elektrischen Widerstands vor. Meist werden zwei Elektroden eingesetzt, an die eine elektrische Spannung angelegt wird. Dabei zeigt der Metall-Halbleiter-Kontakt eine nichtlineare Strom-Spannungskennlinie. Auf der Seite des positiven Potentials wird die Bandverbiegung reduziert und es fließt ein erhöhter Strom. Das negative Potential erhöht dagegen die Bandverbiegung und senkt den Strom. Die entsprechende Potenzialbarriere kann einen relevanten Anteil der Gesamtleitfähigkeit ausmachen.

Durch die Ionosorption von Gasen am Metall-Halbleiter-Kontakt entstehen zusätzliche Grenzflächenzustände. Diese führen zu einer Veränderung der Bandverbiegung und damit zu einer Leitfähigkeitsänderung. Analog dem Schottky-Kontakt der Korn-Korn-Übergänge (siehe Kapitel 3.2.1.5) liegen bei hohen Barrieren also bei stark verarmten Randschichten die stärksten Empfindlichkeiten vor. Dieser Mechanismus ist z. B. bei der Detektion von  $\text{NO}_2$  mit  $\text{SnO}_2$ -Sensoren relevant und kann für bestimmte Elektrodenstrukturen (z. B. Interdigitalstruktur) und Elektrodenmaterialien (z. B. Platin) dominierend sein [Wei 95].

### 3.2.1.7 Katalysatoren

Katalysatoren werden eingesetzt, um durch Veränderung von Reaktionsgeschwindigkeiten ein dynamisches Gleichgewicht zu ändern und damit die Selektivität von Sensoren zu modifizieren. Dazu werden hauptsächlich Edelmetalle (z. B. Pd, Pt, Au) und Metalloxide (z. B.  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) eingesetzt [Mad 89]. Die Katalysatoren befinden sich meist in Form von Clustern auf der Kornoberfläche. Es finden im Wesentlichen zwei unterschiedliche Mechanismen statt.

#### *Spill-Over-Mechanismus*

Beim Spill-Over-Mechanismus erhöht der Katalysator die Reaktionsgeschwindigkeit der dissoziativen Adsorption von Gasmolekülen. Dabei erfolgt die dissoziative Adsorption auf dem Katalysator. Die getrennten Adsorbate gleiten anschließend auf die halbleitende Sensorschicht (Spill-Over) und rufen dort die Sensorreaktion hervor. Dieser Mechanismus wird bei der Reaktion von Wasserstoff [Mad 89] und Kohlenwasserstoffen [Koh 01a] (siehe Kapitel 3.2.1.4) auf Pd-dotiertem  $\text{SnO}_2$ , das auf diese Verbindungen eine höhere Empfindlichkeit als reines  $\text{SnO}_2$  zeigt, angenommen.

#### *Ferminiveau-Steuerungs-Mechanismus*

Bei der Ferminiveau-Steuerung stellen Edelmetallcluster auf der Kornoberfläche einen Metall-Halbleiter-Kontakt dar, der zu einer Verarmungsrandschicht im Korn führt. Dies lässt sich als tiefliegender Akzeptorzustand der Oberfläche beschreiben. Ist der Katalysator über das gesamte Korn fein verteilt, bildet sich eine durchgehende Verarmungsrandschicht. Diese wird durch das Ferminiveau des Katalysators bestimmt. Die höher liegenden Akzeptorzustände von ionosorbiertem Sauerstoff sind aufgrund des Fermi-Level-Pinnings und des Weisz-Limits (siehe Kapitel 3.2.1.4) nicht besetzt [Mad 89]. Damit tragen sie nicht zur Sensorreaktion bei. Die Sensorreaktion wird vielmehr durch diejenigen Reaktionen bestimmt, die das Ferminiveau des Katalysators ändern. So kann z. B. die Adsorption von Wasserstoff auf einem Pd-Cluster dessen Ferminiveau verändern, was wiederum die Bandverbiegung verändert und als Leitfähigkeitsänderung gemessen werden kann [Mad 89]. Ähnliche Mechanismen treten auch bei Metalloxid-Katalysatoren auf [Mad 89].

### 3.2.2 Phthalocyanine

Phthalocyanine sind eine Gruppe von organischen Halbleitern, die sowohl eine metallfreie Struktur als auch eine Struktur mit zentralem Metallatom haben können. Ihr Aufbau ist ähnlich den Porphyrinen, zu denen z. B. Chlorophyll oder Häm (Bestandteil des Hämoglobins) gehören. Phthalocyanine selbst kommen in der Natur nicht vor [Sap 79]. Im industriellen Bereich werden sie insbesondere als Farbstoffe eingesetzt. Die Farbtöne reichen vom rotstichigen blau bis zum gelbstichigen grün [Sad 79]. Cu-Pc dient z. B. als blaue Druckfarbe [Sap 79]. Des Weiteren können Phthalocyanine als organische Halbleiterbauelemente [Schl 01], katalytische Schichten [Sap 79] oder Gassensoren [Wri 89, Sad 92] eingesetzt werden. Für die Gassensorik können die Veränderung der optischen Eigenschaften, die Massenzunahme oder die Veränderung der halbleitenden Eigenschaften gemessen werden [Schü 94]. Im Folgenden werden die wesentlichen Eigenschaften der Phthalocyanine näher beschrieben.

#### 3.2.2.1 Phthalocyanin-Molekül

Alle Phthalocyanine leiten sich von dem metallfreien Phthalocyanin-Grundkörper (H<sub>2</sub>-Pc) ab (Abb. 3.7). Er besteht aus 4 Benzo-Pyrrol-Einheiten (3,4-Benzopyrrol = 3,4-Indol), deren Pyrrol-Glieder über ein Stickstoffatom miteinander verknüpft sind (Azobrücke). Die Molekularformel des H<sub>2</sub>-Pc ist „H<sub>2</sub> [C<sub>8</sub> H<sub>4</sub> N<sub>2</sub>]<sub>4</sub>“ bei einer Molekularmasse von 514,55. In Metall-Phthalocyaninen (Me-Pc) sind die Wasserstoffatome, die mit dem Pyrrol-Stickstoff verbunden sind, durch ein Metallatom (Zentralatom) substituiert. Solche Metallatome sind z. B. Cu, Co, Ni, Zn, Mn, Fe oder Pb. Die Phthalocyanine können durch Substituenten an den einzelnen Benzolringen modifiziert sein.

Die meisten unsubstituierten Phthalocyanin-Moleküle sind planar (Ausnahme: Pb-Pc [Wri 89]). Viele ihrer Eigenschaften sind gekennzeichnet durch das delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem. Da im Phthalocyanin-Molekül Kohlenstoff- und Stickstoffatome (Heteroatome) vertreten sind, ist die Elektronendichte nicht homogen. So ist die Elektronendichte an den Stickstoffatomen erhöht [Wri 89]. In Tabelle 3.1 ist die berechnete Ladungsverteilung [Wri 89] an den Atomen eines Cu-Pc-Moleküls dargestellt.

Atom	N <sub>1</sub> (Pyrrol)	N <sub>2</sub> (Brücke)	C <sub>1</sub> (Pyrrol)	C <sub>2</sub> (Pyrrol + Benzol)	C <sub>3</sub> (Benzol)	C <sub>4</sub> (Benzol)	Cu
Ladung	- 1,151	- 1,196	- 0,918	- 0,909	- 1,032	- 1,041	+ 0,334

**Tabelle 3.1:**

*Ladungsverteilung der delokalisierten  $\pi$ -Elektronen an den Atomen eines Cu-Pc-Moleküls [Wri 89]. Ladung in Einheiten der Elementarladung. Die Position der Stickstoff- und Kohlenstoffatome ist in Abb. 3.7 dargestellt.*

Metall-Phthalocyanine zeichnen sich durch ihre für organische Verbindungen hohe thermische und chemische Stabilität aus. Die Moleküle sind in Luft bis über 500 °C stabil und gegenüber starken Säuren wie Schwefelsäure und Flusssäure beständig [Sap 79].

Im Folgenden wird ausschließlich unsubstituiertes Cu-Pc (Abb. 3.8) betrachtet.

### 3.2.2.2 Kristallstruktur Kupfer-Phthalocyanin

Aufgrund von Van der Waals-Wechselwirkungen ordnen sich Cu-Pc-Moleküle in eindimensionalen Stapeln an. Dabei wird die Stapelachse durch die einzelnen Zentralatome gebildet. Die Molekülebenen sind gegen die Stapelachse gekippt und nicht senkrecht zu ihr ausgerichtet (Abb. 3.9).

Im kristallinen Zustand sind mehrere Stapel zu einem monoklinen Gitter angeordnet. Für Cu-Pc sind 8 verschiedene kristalline Modifikationen bekannt [Sad 92]. Diese unterscheiden sich im Winkel zwischen der Stapelachse und der Molekülnormalen, in der Anordnung der Stapel zueinander und in den Gitterabständen. Die wichtigsten Modifikationen sind  $\alpha$ -Cu-Pc und  $\beta$ -Cu-Pc. Beide liegen in einer Fischgrätenstruktur vor (Abb. 3.9). Der wesentliche Unterschied beider Modifikationen ist der Winkel zwischen der Stapelachse und der Molekülnormalen, der bei  $\alpha$ -Cu-Pc 25 ° und bei  $\beta$ -Cu-Pc 45 ° beträgt (Abb. 3.9). Die jeweiligen kristallographischen Parameter sind in Tabelle 3.2 dargestellt.

	a	b	c	$\beta$	Abstand Molekülflächen *	Winkel zwischen Molekülnormalen und Stapelachse **
$\alpha$ -Cu-Pc	25,9 Å	3,8 Å	23,9 Å	90,4 °	3,43 Å	25 °
$\beta$ -Cu-Pc	19,9 Å	4,8 Å	14,6 Å	120,6 °	3,39 Å	45 °

\* berechnet nach Daten aus [Sad 89], \*\* [Wri 89]

#### **Tabelle 3.2:**

*Kristallographische Parameter von  $\alpha$ -Cu-Pc und  $\beta$ -Cu-Pc [Sad 89].*

Die thermodynamisch stabilste Phase des Cu-Pc ist die  $\beta$ -Modifikation [Wri 89]. Bei der Sublimation auf einem Substrat, das Raumtemperatur hat, entsteht jedoch in den meisten Fällen  $\alpha$ -Cu-Pc [Wri 89]. Dieses kann durch Erhitzen auf 150 °C in das stabilere  $\beta$ -Cu-Pc umgewandelt werden [Wri 89].

Oberhalb von 280 °C tritt eine Sublimation des  $\beta$ -Cu-Pc mit einer Veränderung des Schichtleitwerts auf [Schü 94, Lau 87]. Im Langzeitbetrieb einer gassensitiven Schicht wird dieser Effekt schon ab 200 °C beobachtet [Kel 95].

### 3.2.2.3 Elektronische Eigenschaften von Phthalocyaninen

Der Leitfähigkeitsmechanismus in Phthalocyaninen kann durch die Modelle der flachen Bänder und der Hoppingleitfähigkeit beschrieben werden [Schü 94]. Zur quantitativen Beschreibung wird überwiegend Hoppingleitfähigkeit angenommen [Sad 92, Schl 02]. Für eine qualitative Beschreibung wird aufgrund seiner Einfachheit häufig das Bandmodell bevorzugt, obwohl die Modellvoraussetzungen nicht generell als erfüllt anzunehmen sind. Das Bandmodell wird im Folgenden näher vorgestellt.

In freien organischen Molekülen sind für Elektronenübergänge zwei Orbitale von wesentlicher Bedeutung:

- HOMO (highest occupied molecule orbital) ist das energetisch höchste besetzte Molekülorbital. Von diesem Orbital aus wird ein Elektron ins Vakuum ionisiert. Die dafür erforderliche Energie ist die Ionisationsenergie ( $I_g$ )
- LUMO (lowest unoccupied molecule orbital) ist das energetisch niedrigste unbesetzte Molekülorbital. Ein aus dem Vakuum eingefangenes Elektron besetzt dieses Orbital. Die dabei freiwerdende Energie bzw. die Energiedifferenz zwischen LUMO und dem Vakuum ist die Elektronenaffinität ( $A_g$ )

Im Molekülkristall sind die einzelnen Moleküle durch Van der Waals-Wechselwirkungen miteinander verbunden. Analog zu anorganischen Halbleitern resultiert die Überlappung der Molekülorbitale in einer Bandaufspaltung. Die Überlappung ist aufgrund der relativ großen Molekülabstände ( $\beta$ -Cu-Pc: 3,4 Å [Sad 92]) gering, sodass nur eine geringe Bandaufspaltung also flache Bänder entstehen. Die Molekülorbitale HOMO und LUMO gehen im Kristall in ein flaches Valenzband und ein flaches Leitungsband über. Deren Breite liegt typischerweise im Bereich von 0,1 eV [Wri 95], der Bandabstand im Bereich von 2 - 4 eV [Sad 92, Wri 95].

Für die Beschreibung des Ladungstransportes sind zusätzlich Polarisierungseffekte zu berücksichtigen [Wri 89, Sad 92]. Dies wird im Folgenden näher beschrieben.

Intrinsische Ladungsträger in Phthalocyaninen und anderen organischen Halbleitern entstehen dadurch, dass ein thermisch angeregtes Elektron eines neutralen Moleküls auf ein neutrales Nachbarmolekül übergeht. Auf diese Weise entstehen zwei ionisierte Moleküle mit einem negativen Elektron bzw. einem positiven Loch. Dabei können zwei Zustände unterschieden werden. In einem Zustand bilden zwei benachbarte ionisierte Moleküle einen Charge-Transfer-Komplex (siehe unten), der ein gebundenes Elektronen-Loch-Paar darstellt. Im anderen Zustand können sich beide Ladungsträger unabhängig voneinander im Kristall bewegen\*:




---

\* Treffen die beiden Ladungsträger wieder aufeinander, können sie rekombinieren.

Die beiden Ladungsträger bzw. ionisierten Moleküle treten jeweils mit ihrer Kristallumgebung in Wechselwirkung, indem sie diese polarisieren. Dies resultiert in einer Gitterverzerrung, die wiederum die ionisierten Moleküle stabilisiert.

Die Energie zur Erzeugung der beiden Ladungsträger ( $E_g$ ) ist die Differenz zwischen der Ionisationsenergie eines Kristallmoleküls ( $I_c$ ) und der freiwerdenden Elektronenaffinität beim Einfang des Elektrons durch ein benachbartes Kristallmolekül ( $A_c$ ). Die Ionisationsenergie eines Kristallmoleküls ( $I_c$ ) ist gegenüber der eines freien Moleküls ( $I_g$ ) geringer, da das resultierende positive Molekülion bzw. Loch durch die Polarisationsenergie ( $P_h$ ) stabilisiert wird. Entsprechend ist die Elektronenaffinität eines Kristallmoleküls ( $A_c$ ) gegenüber der eines freien Moleküls ( $A_g$ ) um die Polarisationsenergie des negativen Molekülions bzw. Elektrons ( $P_e$ ) erhöht.

$$E_g = I_c - A_c = (I_g - P_h) - (A_g + P_e) = I_g - A_g - P_h - P_e \quad [\text{Wri 89}] \quad (3.6)$$

Die Aktivierungsenergie zur thermischen Generierung von Ladungsträgern kann als Bandlücke zwischen einem Leitungsband und einem Valenzband angesehen werden. Die beiden Bänder werden durch die Ionisationsenergie bzw. die Elektronenaffinität der Kristallmoleküle bestimmt. Sie unterscheiden sich von der Lage der freien Molekülorbitale HOMO und LUMO durch die jeweilige Polarisationsenergie von Elektronen und Löchern, was zu einer kleineren Bandlücke im Kristall führt. Ein entsprechendes Energieschema ist in Abb. 3.10 dargestellt.

Extrinsische Ladungsträger in Phthalocyaninen und anderen organischen Halbleitern entstehen, wenn eingelagerte Fremdmoleküle oder Adsorbate als Donator oder Akzeptor wirken. In diesen Fällen können sich Charge-Transfer-Komplexe mit einem Kristallmolekül ausbilden [Sad 92]. Dabei geht das Elektron eines Donators mit geringer Ionisationsenergie (hoch liegendes Valenzband bzw. HOMO) zum Akzeptor mit hoher Elektronenaffinität (tief liegendes Leitungsband bzw. LUMO). Die Bildungsenergie des Charge-Transfer-Komplexes ( $E_{CT}$ ) ist die Differenz zwischen der Ionisationsenergie des Donators und der Elektronenaffinität des Akzeptors unter Berücksichtigung der Polarisationsenergie des Elektron-Loch-Paares im Molekülkristall ( $P_{eh}$ ) und der Coulomb-Energie des Elektrons im Feld des Lochs ( $V$ ).

$$E_{CT} = I_{g,D} - A_{g,A} - P_{eh}(r) - V(r) \quad [\text{Lüe 01}] \quad (3.7)$$

Für die Bewegung eines oder beider Ladungsträger im Molekülkristall wird der Abstand zwischen den Ladungen sehr groß ( $r \rightarrow \infty$ ). Dabei geht die Coulomb-Energie gegen 0 und die Polarisationsenergie des Elektron-Loch-Paares gegen die Summe der beiden Polarisationsenergien von Elektron und Loch. Dies entspricht der thermischen Generierung intrinsischer Ladungsträger in Glg (3.6).

Im Bändermodell lassen sich Fremdmoleküle und Adsorbate, die Charge-Transfer-Komplexe ausbilden, als Donator- bzw. Akzeptorzustände in der Bandlücke bzw. im Gap zwischen HOMO und LUMO beschreiben. Daraus resultiert eine geringere Aktivierungsenergie zur Generierung von Ladungsträgern und damit eine höhere Ladungsträgerdichte. Für Adsorbate entspricht dies einer Form von Ionosorption [Sad 92].

Eine Beschreibung der Zustände in der Bandlücke ist sehr komplex, da durch Fremdatome bzw. Adsorbate andere Polarisationsenergien vorliegen. Beispielsweise wirken Sauerstoff-Adsorbate auf Phthalocyanin-Molekülen als Akzeptor ( $O_2^-$ ), der die Aktivierungsenergie zur Generierung von Löchern senkt. Dies wird in [Wri 89] als Volumeneffekt beschrieben und aufgrund ähnlicher Elektronenaffinitäten von Sauerstoff und Phthalocyanin-Molekülen auf eine erhöhte Polarisationsenergie zurückgeführt. Für Adsorbate auf Oberflächenplätzen des Molekülkristalls liegen wiederum andere Bedingungen vor, da die entsprechenden Ionen nicht von allen Richtungen stabilisiert werden.

Die Ladungsträger im Molekülkristall sind im Allgemeinen relativ stark lokalisiert [Sad 92]. In diesem Fall kann der Ladungstransport über einen Hoppingmechanismus beschrieben werden [Sad 92]. Dabei benötigen die Elektronen eine Aktivierungsenergie, um zum nächsten Molekül zu gelangen. Dies wird durch eine thermisch aktivierte Beweglichkeit beschrieben. Die Beweglichkeiten liegen typischerweise unter  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und damit um einen Faktor 1 000 unter denen des Siliziums [Schü 94].

Zur Leitfähigkeit tragen sowohl eine thermisch aktivierte Generierung von Ladungsträgern als auch eine thermisch aktivierte Beweglichkeit bei. Dies lässt sich bei dotierten Filmen näherungsweise durch eine einzelne Aktivierungsenergie für den Halbleitungsmechanismus beschreiben [Wri 89].

#### **3.2.2.4 Sensorreaktion von Gasen auf Phthalocyanin-Schichten**

Für die Sensorreaktion eines Gasmoleküls mit einer Phthalocyanin-Schicht können im Wesentlichen vier verschiedene leitfähigkeitsbeeinflussende Mechanismen unterschieden werden. Dies sind die Bildung von Charge-Transfer-Komplexen (entspricht Ionosorption von Gasmolekülen), Oberflächenreaktionen der Gasmoleküle mit ionosorbiertem Sauerstoff, die Oxidation der Phthalocyanin-Moleküle und Einlagerungen der Gasmoleküle in das Kristallvolumen unter Veränderung der Gitterabstände. Diese sind im Folgenden dargestellt.

##### ***Charge-Transfer-Komplexe / Ionosorption***

Das Prinzip der Charge-Transfer-Komplexe ist in Kapitel 3.2.2.3 beschrieben. Sie bilden sich zwischen einem Donator mit geringer Ionisationsenergie und einem Akzeptor mit hoher Elektronenaffinität aus. Dabei können Phthalocyanine sowohl als Donator als auch als Akzeptor wirken [Wri 89]. Charge-Transfer-Komplexe zwischen Pc-Molekülen und einem Adsorbat stellen eine Form der Ionosorption dar [Sad 92].

	Vakuum	O <sub>2</sub> (700 Torr)	NO (500 Torr)	NO <sub>2</sub> (500 Torr)	NH <sub>3</sub> (700 Torr)
Aktivierungsenergie	0,89 eV	0,65 eV	0,24 eV	0,10 eV	1,01 eV

**Tabelle 3.3:**

*Aktivierungsenergie für den Halbleitungsmechanismus (p-Leitung) von Cu-Pc-Dünnschichten bei Angebot von Gasen in einer Vakuumkammer [Wri 89].*

Sauerstoff geht mit Pc-Molekülen der Kristalloberfläche und des Kristallvolumens Charge-Transfer-Komplexe ein. Dabei wirkt er als Akzeptor bzw. ionosorbiert als O<sub>2</sub><sup>-</sup> [Wri 89]. Auf diese Weise wird die Aktivierungsenergie zur Erzeugung positiver Ladungsträger gesenkt. Die sauerstoffinduzierten Ladungsträger stellen in gereinigten unsubstituierten Phthalocyaninen im Allgemeinen die überwiegende Zahl der extrinsischen Ladungsträger. Diese Phthalocyanine sind in Luftatmosphäre p-leitend, unabhängig des Leitungsmechanismus im Vakuum [Wri 89]. Elektronenreiche Substituenten [Schl 01] oder starke Verunreinigungen [Schü 94] der Phthalocyanine können auch in Luftatmosphäre n-Leitung hervorrufen. Im Folgenden wird ausschließlich Kupfer-Phthalocyanin mit p-leitendem Verhalten im UHV und in Luftatmosphäre betrachtet.

Gase mit einer höheren Elektronenaffinität als Sauerstoff (und vergleichbarer Polarisationsenergie, siehe Kapitel 3.2.2.3) können ebenfalls als Akzeptor Charge-Transfer-Komplexe mit Cu-Pc eingehen. Zu diesen gehören unter anderem NO, NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> (siehe Tabelle 3.3). Dies führt zu einer Reduzierung der Aktivierungsenergie zur Erzeugung positiver Ladungsträger und damit zu einer Leitwerterhöhung (siehe Tabelle 3.4). Im Temperaturverlauf der Empfindlichkeiten zeigt sich jeweils ein Maximum [Schü 94]. Dies ist darin begründet, dass bei geringen Temperaturen nicht genügend thermische Energie zur Verfügung steht, um den Charge-Transfer-Komplex zu bilden bzw. die Ladungsträger zu generieren, während bei hohen Temperaturen der Charge-Transfer-Komplex zerfällt bzw. die Gase desorbieren [Schü 94].

Die höchsten Leitwerterhöhungen der genannten Gase ruft NO<sub>2</sub> hervor [Schü 94]. Im Gegensatz zum Sauerstoff reagiert es vorwiegend an der Oberfläche der Cu-Pc-Kristallite [Schü 94]. Die gesättigte Oberflächenbedeckung entspricht etwa 1 NO<sub>2</sub>-Molekül / Cu-Pc-Oberflächenmolekül [Schü 94]. Dabei gibt es zwei verschiedene Adsorptionsplätze [Schü 94].

	Cu-Pc	O <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	CO
I <sub>g</sub>	7,4 eV	12,1 eV	9,2 eV	9,9 eV	12,3 eV	10,5 eV	14,0 eV
A <sub>g</sub>	0,6 eV	0,7 eV	0,9 eV	2,3 eV	2,8 eV	< 0	< 0

**Tabelle 3.4:**

*Ionisationsenergien (I<sub>g</sub>) und Elektronenaffinitäten (A<sub>g</sub>) vom freien Cu-Pc-Molekül und verschiedenen Gasen [Sad 89].*

Ein Teil der  $\text{NO}_2$ -Moleküle wird reversibel adsorbiert und verursacht große Leitwertänderungen. Dies wird einem Adsorptionsprozess am  $\pi$ -Elektronensystem der Cu-Pc-Moleküle zugeordnet (entspricht Charge-Transfer-Komplex). Ein anderer Mechanismus wird als Adsorption auf dem Zentralatom interpretiert. Dieser ruft vergleichsweise geringe Leitwertänderungen hervor und die entsprechenden  $\text{NO}_2$ -Moleküle desorbieren erst bei Temperaturen, die oberhalb der Zersetzungstemperatur des Cu-Pc liegen. Die Besetzung dieser Adsorptionsplätze ist konzentrationsabhängig und nicht dosisabhängig. Das bedeutet, dass ein längeres  $\text{NO}_2$ -Angebot der gleichen Konzentration zu keiner zusätzlichen Besetzung dieser Plätze führt. Dagegen werden die Plätze bei einem kurzen Gasangebot höherer Konzentration irreversibel besetzt, was sich in einer irreversiblen Leitwertänderung äußert. Daher werden Cu-Pc-Sensoren zur Erhöhung der Langzeitstabilität mit hohen  $\text{NO}_2$ -Konzentration vorbehandelt (Konditionierung).

Gase mit einer geringen Ionisationsenergie und/oder hoher Polarisationsenergie (siehe Kapitel 3.2.2.3) können als Donator Charge-Transfer-Komplexe mit Cu-Pc eingehen. Dabei werden positive Ladungsträger aus dem Valenzband entfernt und der Leitwert gesenkt. Dies ist gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Aktivierungsenergie zur Erzeugung positiver Ladungsträger.

Einige Gase wie z. B. CO und  $\text{H}_2$  bilden gar keine Charge-Transfer-Komplexe mit Cu-Pc [Wri 89].

Der Einfluss von Charge-Transfer-Komplexen bzw. adsorbierten Gasen auf die Leitfähigkeit wird von Volumeneffekten, Oberflächeneffekten, Effekten an Korngrenzen und Effekten am Metall-Halbleiter-Kontakt zwischen Phthalocyanin und Elektrodenmaterial bestimmt [Wri 89]. Daher werden die gassensitiven Eigenschaften auch von der Morphologie der Schicht (Korngröße, Porosität, Kristallorientierung relativ zum Substrat bzw. relativ zur Elektrode) und dem Elektrodenmaterial beeinflusst [Wri 89, Schü 94].

Eine ausführliche Beschreibung des Einflusses von adsorbierten Gasen auf die elektrischen Eigenschaften von Phthalocyaninen ist in [Wri 89] und [Sad 92] gegeben.

### ***Reaktion mit ionosorbiertem Sauerstoff***

Gasmoleküle können mit ionosorbiertem Sauerstoff ( $\text{O}_2^-$ ) reagieren und diesen von der Phthalocyanin-Schicht entfernen. Auf diese Weise wird dessen Akzeptor-Wirkung rückgängig gemacht und der Leitwert gesenkt. Dieser Mechanismus wird bei der Reaktion von Wasserstoff auf Phthalocyanin-Schichten vermutet [Wri 89]. Eine Palladium-Dotierung von Cu-Pc-Schichten ruft den in Kapitel 3.2.1.7 beschriebenen Spill-Over-Effekt hervor [Uwi 95, Schü 94]. Dabei wird der Wasserstoff auf einem Palladium-Cluster dissoziativ adsorbiert. Der atomare Wasserstoff gleitet daraufhin auf die Phthalocyanin-Oberfläche und reagiert dort mit ionosorbiertem Sauerstoff zu Wasser. Durch die höhere Reaktivität des

atomaren Wasserstoffs ist die Empfindlichkeit der Pd-dotierten Cu-Pc-Schichten auf Wasserstoff gegenüber undotierten Cu-Pc-Schichten erhöht.

### ***Irreversible Oxidation der Phthalocyanin-Moleküle***

Starke Oxidationsmittel können die einzelnen Phthalocyanin-Moleküle irreversibel oxidieren. Ozonkonzentrationen von 100 ppb führen zur Oxidation einer Cu-Pc-Dünnschicht [Schü 94]. Dies äußert sich in einer irreversiblen Leitwertsenkung, einer Reduzierung der Empfindlichkeit und einer Entfärbung der Schicht [Schü 94]. Die Effekte verstärken sich mit zunehmender Ozondosis. Vergleichbare Effekte treten für andere Metall-Phthalocyanine (z. B. Fe-Pc, Pb-Pc) auch bei hohen  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen ( $> 1000$  ppm) auf [Wri 89, Schü 94]. Eine korrespondierende Reduktion von Phthalocyaninen ist unter nasschemischen Bedingungen möglich [Sap 79].

### ***Einlagerung von Gasmolekülen in das Kristallvolumen***

Gasmoleküle können sich im Kristallvolumen zwischen den einzelnen Phthalocyanin-Molekülen eines Stapels einlagern und die Gitterabstände vergrößern [Schü 94, Fie 01]. Dies verringert die Beweglichkeit der Elektronen im Kristall und damit die elektrische Leitfähigkeit. Dieser Mechanismus des Aufquellens der Schicht tritt bei hohen Konzentrationen ( $> 1000$  ppm) organischer Verbindungen auf [Fie 01].

## 4 Experimentelles

4.1 HRGC/SOMMSA-System.....	68
4.1.1 Gaschromatograph.....	68
4.1.1.1 Prinzip der Gaschromatographie.....	68
4.1.1.2 Gaschromatograph CP 3800.....	70
4.1.2 Massenspektrometer.....	72
4.1.2.1 Prinzip der Massenspektrometrie.....	72
4.1.2.2 Ion Trap-Massenspektrometer Saturn 2000.....	75
4.1.3 Gassensoren.....	79
4.1.3.1 Adaption Gassensoren.....	79
4.1.3.2 Hardware Gassensoren.....	80
4.1.4 Anreicherungsverfahren.....	81
4.1.4.1 Interne Festphasenanreicherung mit Kryofalle (SPT).....	81
4.1.4.2 Externe Festphasenanreicherung.....	84
4.1.4.3 Festphasenmikroextraktion (SPME).....	85
4.1.4.4 Autosampler.....	87
4.2 FTIR-Spektrometer.....	88
4.3 Sensorpräparation.....	89
4.3.1 Substrate.....	89
4.3.2 Präparation.....	90
4.3.3 Konditionierung.....	92
4.4 Versuchsdurchführung.....	93
4.4.1 Durchführung der Schwelbrandversuche.....	93
4.4.2 Probennahme und Anreicherung.....	94
4.4.2.1 Probennahme Gasbehälter ohne Anreicherung.....	94
4.4.2.2 Probennahme Gasbehälter mit interner Festphasenanreicherung (SPT).....	94
4.4.2.3 Probennahme Silicagel mit Flüssigextraktion.....	95
4.4.2.4 Probennahme Glasgefäß mit SPME-Anreicherung.....	96
4.4.2.5 Probennahme gasdichte Spritze.....	96
4.4.2.6 Probennahme Headspace-Messung mit temperierter Autosamplerspritze.....	97
4.4.2.7 Probennahme HPLC-Analyse.....	97
4.4.2.8 Probennahme FTIR-Analyse.....	97
4.4.3 Messung von Teststandards.....	98
4.4.4 Einstellungen der HRGC/SOMMSA-Messungen.....	99
4.4.4.1 Einstellungen Gaschromatograph.....	99
4.4.4.2 Einstellungen Ion Trap-Massenspektrometer.....	101
4.4.4.3 Einstellungen Sensoren.....	102
4.4.4.4 Einstellungen Probenaufgabe.....	102

## 4 Experimentelles

### 4.1 HRGC/SOMMSA-System

Der apparative Aufbau des HRGC/SOMMSA-Systems besteht aus der Kopplung eines Gaschromatographen mit einem Sensorarray und einem Massenspektrometer als Referenzdetektor (Abb. 4.1). Dazu wurden die Gassensoren an ein GC/MS-System (Saturn 2000, Fa. Varian) adaptiert. Im Folgenden werden der Gaschromatograph, das Massenspektrometer, die Ankopplung und Hardware der Gassensoren sowie die Vorrichtungen zur Probennahme und Anreicherung näher beschrieben.

#### 4.1.1 Gaschromatographie

##### 4.1.1.1 Prinzip der Gaschromatographie

Die Gaschromatographie ist eine Methode zur Trennung der einzelnen Komponenten eines gasförmigen Gemisches. Dabei kann die Probe als Gas, als verdampfbare Flüssigkeit oder als desorbierbare Phase vorliegen. In der Kapillar-Gaschromatographie basiert die Trennung darauf, dass das Gasgemisch in einem Trägergasstrom (mobile Phase) eine innenwandbeschichtete Kapillarsäule durchläuft und molekülspezifische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten und der Innenwandbeschichtung (stationäre Phase) zu unterschiedlichen Laufzeiten (Retentionszeit) führen. Als stationäre Phase werden meistens Polymere eingesetzt. Die Wechselwirkung basiert darauf, dass sich Gase in Polymeren lösen. Dabei stellt sich ein molekülspezifischer Verteilungskoeffizient zwischen Gasphase und gelöster Phase ein. Beim Transport des Gasgemisches durch die Säule haben die einzelnen Komponenten eine spezifische Verweilzeit in der stationären Phase. Dadurch ergibt sich eine spezifische Retentionszeit, sodass die einzelnen Komponenten nacheinander aus der Säule austreten (Elution) und von einem Detektor zeitlich getrennt nachgewiesen werden. Das Chromatogramm stellt die Auftragung der Intensität des Detektorsignals gegen die Zeit dar.

Da der Verteilungskoeffizient der Löslichkeit temperaturabhängig ist, werden die Retentionszeiten von der Säulentemperatur beeinflusst. Bei einer höheren Temperatur ist der Anteil der gelösten Phase reduziert und die Retentionszeit verkürzt. Zur Optimierung von Trennleistung und Zeitdauer wird in der Regel ein rampenförmiges Temperaturprogramm gefahren. Dabei kann der Retentionszeit eine Elutionstemperatur zugeordnet werden.

Die Retentionszeiten werden von der jeweiligen Säule beeinflusst. Dabei sind das Material der stationären Phase, die Dicke der stationären Phase, der Säulendurchmesser und die Säulenlänge von Bedeutung.

Die verschiedenen stationären Phasen unterscheiden sich im Wesentlichen in ihrer Polarität. Für die Trennung auf unpolaren Säulen ist die Flüchtigkeit der Komponenten von großer

Bedeutung. Auf polaren Säulen spielt zusätzlich deren Polarität eine Rolle. Im Allgemeinen werden unpolare Komponenten besser auf unpolaren Säulen getrennt, während für polare Komponenten polare Säulen besser geeignet sind.

Die stationären Phasen sind in unterschiedlichen Filmdicken im Bereich zwischen 0,1 - 5  $\mu\text{m}$  erhältlich [Var 00a]. In dickeren Filmen können sich mehr Gasmoleküle lösen. Sie haben dadurch eine höhere Kapazität, sodass Überladungseffekte (siehe unten) erst bei größeren Probenmengen auftreten. Mit dickeren Filmen lassen sich leichter flüchtige Komponenten besser trennen, während für schwerer flüchtige Komponenten die Retentionszeiten sehr lange bzw. die Elutionstemperaturen sehr hoch werden [Var 00a].

Kapillarsäulen haben einen Innendurchmesser von 0,1 - 0,53 mm [Var 00a]. Dünne Säulen zeichnen sich durch eine höhere Trennleistung aus, während dickere Säulen eine höhere Kapazität haben [Var 00a]. Zudem bestehen Unterschiede im Bereich des geeigneten Trägergasflusses und des dafür benötigten Vordrucks. So kann in GC/MS-Systemen nur dann eine Säule mit 0,53 mm Innendurchmesser eingesetzt werden, wenn vor der Vakuumkammer des MS-Detektors ein zusätzlicher Restriktor (Säule mit geringem Innendurchmesser) eingebaut ist. Ansonsten übersteigt allein der durch den Unterdruck hervorgerufene Fluss den für das MS festgelegten Höchstwert (siehe Kapitel 4.1.2.2).

Die Säulen stehen meist im Längenbereich von 10 - 60 m zur Verfügung [Var 00a]. Am häufigsten werden Säulen mit mittlerer Länge (25 oder 30 m) eingesetzt [Var 00a]. Längere Säulen werden verwendet, wenn die Trennleistung nicht ausreichend ist [Var 00a]. Kürzere Säulen dienen für die Aufnahme von Chromatogrammen mit kurzer Messzeit.

Die Trennleistung einer Säule hängt vom Fluss des Trägergases ab. Für die Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichtes ist eine gewisse Zeit erforderlich, sodass bei zu großen Flüssen die Trennleistung geringer wird. Mit abnehmendem Fluss nimmt dagegen die Diffusionsbreite der Peaks zu. Daher gibt es für jede Säulengeometrie ein tränergasspezifisches Optimum. Zu hohe Flüsse beeinträchtigen die Trennleistung weniger als zu geringe Flüsse [Var 99].

Typische Peakbreiten liegen je nach Säule, Peakeingangsbreite und Retentionszeit (siehe Diffusionsbreite) in der Größenordnung von 1 - 10 s [Var 99]. Die Peaks haben im Allgemeinen einen symmetrischen Verlauf [Var 99]. Asymmetrische Peaks stellen Störungen dar, die zu Peaküberlagerungen (Coelutionen) führen können. Es werden Ausläufer vor dem Peak (Fronting) und nach dem Peak (Tailing) unterschieden. Der Effekt des Frontings tritt z. B. bei der Überladung der Säule auf. Dabei reicht die Kapazität der stationären Phase nicht aus, um die dem Verteilungskoeffizienten entsprechende Probenmenge zu lösen. Dieser Teil der Moleküle läuft im Trägergasstrom weiter und eluiert früher. Vergleichbare Effekte können auch bei einer für die zu messende Komponente ungeeigneten Polarität der Säule auftreten [Var 99].

#### 4.1.1.2 Gaschromatograph CP 3800

Der Aufbau des Gaschromatographen unterteilt sich in das Einlasssystem, den Säulenofen, die Säule und den Eluatstromteiler am Säulenausgang.

##### *Einlasssystem*

Der verwendete Gaschromatograph hat zwei verschiedene Einlasssysteme. Dies ist zum einen ein beheizbarer Injektor und zum anderen ein Gaseinlasssystem für die Anreicherung über eine interne Festphasenanreicherungs-Einheit (Sample Preconcentration Trap, SPT). Beide Einlasssysteme haben eine unabhängige Trägergasversorgung. Im Folgenden wird der Aufbau des Injektors dargestellt. Die SPT ist in Kapitel 4.1.4.1 beschrieben.

Es wird ein Injektor des Typs 1079 eingesetzt. Am oberen Ende des Injektors befindet sich die Einlassöffnung für eine Spritze. Die Spritze durchsticht ein Septum und injiziert die Probe in das Volumen eines Injektorliners, dessen unteres Ende mit der Säule verbunden ist.

Der Injektor ist bis 450 °C beheizbar. Damit können flüssige Proben verdampft oder adsorbierte Proben desorbiert werden. Zusätzlich kann der Injektor mit flüssigem Stickstoff auf bis zu -99 °C gekühlt werden. Auf diese Weise werden die zu analysierenden Komponenten eines Gasgemisches im Injektor eingefroren und damit angereichert. Nach dem Erhitzen treten sie innerhalb kurzer Zeit auf die Säule, sodass die Peakeingangsbreite gegenüber einer direkten Injektion verkürzt ist (Kryofocussierung). Dieses Verfahren wird üblicherweise für die Injektion von Gasproben mit großen Volumina eingesetzt. Die Aufheizgeschwindigkeit ist zwischen 1 °C/min und 200 °C/min einstellbar.

Innerhalb des Injektors wird die Probe dem Trägergas zugeführt. Als Trägergas ist Helium 5.0 durch den MS-Detektor fest vorgegeben (siehe Kapitel 4.1.1.2). Die mit dem Trägergas gemischte Probe kann entweder vollständig (Splitlos-Modus) oder nur zu einem definierten Anteil (Split-Modus) auf die Säule gebracht werden. Der Split-Modus wird insbesondere bei flüssigen Proben mit mittlerer und hoher Konzentration eingesetzt, um weniger Lösungsmittel auf die Säule zu bringen und einen schärferen von den Signalpeaks getrennten Lösungsmittelpeak zu erhalten [Var 99]. Geringe Konzentrationen werden vorwiegend im Splitlos-Modus gemessen [Var 99]. Dabei kann nach einer gewissen Zeit eine Splitöffnung erfolgen, um Lösungsmittelreste aus dem Injektor herauszuspülen und ein nachlaufendes Lösungsmittelsignal (Tailing) zu vermeiden [Var 99].

### ***Säule und Säulenofen***

Die in den Injektor eingebrachte Probe wird mit einem Trägergasstrom durch die Säule geleitet. Dabei wird mittels eines elektronischen Flussreglers ein konstanter Fluss eingestellt. Der entsprechende Vordruck wird aus den Daten der Säulenlänge, des Säulendurchmessers, des Enddrucks (Atmosphärendruck, Vakuum) und der Säulentemperatur berechnet. Während des Temperaturprogramms wird der entsprechende Vordruck automatisch angepasst.

Der Säulenofen kann Temperaturen im Bereich von  $-99\text{ °C}$  bis  $+450\text{ °C}$  einstellen und Rampen von  $0,1\text{ °C/min}$  bis  $100\text{ °C/min}$  fahren. Der untere Temperaturbereich wird durch eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff ermöglicht. Dadurch kann eine Kryofocussierung auf der Säule bzw. auf einer Vorsäule (siehe Kapitel 4.1.4.1) erfolgen. Die Kühlvorrichtung ermöglicht zudem Säulentemperaturen unterhalb von  $35\text{ °C}$ , sodass leichtflüchtige Verbindungen besser getrennt werden können. Der Temperaturbereich wird in der Regel nicht durch den Säulenofen, sondern durch die Stabilität der Säule begrenzt.

Als Säule wurde eine Fused Silica Kapillarsäule vom Typ CP-Sil 8 für Amine mit einer Filmdicke von  $1\text{ }\mu\text{m}$ , einem Säuleninnendurchmesser von  $0,53\text{ mm}$  und einer Säulenlänge von  $30\text{ m}$  (Maximaltemperatur:  $315\text{ °C}$ , isotherm) eingesetzt. Es wurde eine stationäre Phase mit geringer Polarität gewählt. Die Polarität entspricht der einer stationären Phase aus  $95\%$  Dimethyl-( $5\%$ )-Diphenyl-Polysiloxan (Typbezeichnung je nach Hersteller, z. B. CP-Sil 8, DB 5, HP 5) und kann als Universalpolarität für eine unbekannte Probenzusammensetzung angesehen werden [Var 99]. Es wurde eine auf Amine optimierte Säule verwendet, da Kupfer-Phthalocyanin-Sensoren auf diese Verbindungen sehr stark reagieren (siehe Kapitel 4.3.3) und entsprechende HRGC/SOMMSA-Messungen optional durchführbar sein sollen.

Die anderen Säulenparameter wurden durch die Randbedingungen der Ankopplung von Sensoren festgelegt. Da Gassensoren geringere Empfindlichkeiten als GC-Detektoren haben können, werden für entsprechende HRGC/SOMMSA-Messungen größere Probenmengen benötigt. Dies erfordert eine Säule mit hoher Kapazität. Eine weitere Randbedingung ist das relativ große Totvolumen des Sensorblocks ( $2\text{ ml}$ ), das zur Einstellung ausreichender Gaswechselzeiten einen relativ großen Fluss erfordert. Ein zusätzlicher Gasstrom in das Sensorgehäuse (Make-Up-Gas) steigert die Gaswechselzeiten, verdünnt aber gleichzeitig die Probe. Daher wird ein gegenüber herkömmlichen GC-Applikationen erhöhter Trägergasfluss ( $5\text{ ml/min}$ ) verwendet. Für die Randbedingungen der hohen Kapazität und des hohen Flusses wurde der größte Säulendurchmesser und die dafür maximale Filmdicke ausgewählt\*. Als Säulenlänge haben sich  $30\text{ m}$  als ausreichend erwiesen.

---

\* Eine hohe Säulenkapazität erhöht bei der Messung von Proben mit stark unterschiedlichen Konzentrationen den Dynamikbereich. Der größere Säulendurchmesser ermöglicht zudem die Injektion von großvolumigen Gasproben (einige ml) ohne Kryofocussierung.

### ***Eluatstromteiler***

Am Säulenausgang befindet sich ein fester Eluatstromteiler (desaktivierte Verschraubungsverbindung mit geringem Totvolumen), der den Fluss auf zwei Leitungen aufteilt, die zum Massenspektrometer (MS) und zum Sensorblock führen. Beide Leitungen sind unbelegte Methyl-desaktivierte Kapillarsäulen. Die Leitung zum MS hat einen Innendurchmesser von 0,1 mm und eine Länge von 1,5 m, die Leitung zum Sensorblock einen Innendurchmesser von 0,32 mm und einer Länge von 1 m. Die geometrischen Daten sind so gewählt, dass bei einem Gesamtfluss von 5 ml/min ein Überdruck am Knotenpunkt vorliegt und der Fluss zwischen MS und Sensorblock im Verhältnis 1 : 4 aufgeteilt wird.

Damit ist die Randbedingung des MS mit einem Maximalfluss von 1,5 ml/min (siehe Kapitel 4.1.2.2) erfüllt. Der entsprechende Fluss wird über eine auf 200 °C beheizte Transferleitung ins MS geführt. Die Zuleitung zum Sensorblock ist in Kapitel 4.1.3.1 beschrieben.

Die für die Messungen gewählten Einstellungen des Gaschromatographen sind in Kapitel 4.4.4 zusammengestellt.

## **4.1.2 Massenspektrometer**

### **4.1.2.1 Prinzip der Massenspektrometrie**

#### ***Massenspektrum der Elektronenstoßionisation (EI)***

Zur Aufnahme der Massenspektren von Molekülen werden diese ionisiert. Bei der Elektronenstoßionisation werden die Moleküle im Vakuum ( $< 10^{-5}$  mbar) mit Elektronen hoher Energie beschossen. Dabei laufen im Wesentlichen folgende Reaktionen ab [Var 01]:



Die Hauptreaktionen sind in Glg (4.1) und Glg (4.2) dargestellt. In Glg (4.1) wird durch den Stoß zwischen Reaktand-Elektron und Molekül ein Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital entfernt. Dies kann entweder durch direkte Ionisation oder über den Zwischenschritt der Anregung in einen Elektronenzustand oberhalb des Ionisationspotenzials mit anschließender Autoionisation erfolgen [Var 01]. In beiden Fällen entsteht ein positives

Molekülradikalion. Die Mindestenergie der Reaktand-Elektronen entspricht der Ionisationsenergie des Moleküls. Diese liegt für die meisten Verbindungen im Bereich von 10 eV [Var 01]. Ab einer Energie von 15 - 20 eV ist die Überschussenergie ausreichend hoch, um Zerfallsreaktionen des Molekülradikalions auszulösen [Var 01]. Dabei können leichte und starke Fragmentierungen auftreten. Bei leichten Fragmentierungen werden nur einzelne Molekülteile (z. B. funktionelle Gruppen) abgespalten, während bei starken Fragmentierungen das Molekülgerüst zerstört und stabilisierte Ionen gebildet werden [Var 01]. Fragmentierungen können auch direkt mit dem Ionisationsprozess verbunden sein (siehe Glg (4.2)).

Bei hohen Überschussenergien ist es möglich, dass ein zweites Elektron aus einem tieferliegenden Orbital entfernt wird (siehe Glg (4.3)). Dieser Effekt ist nur bei Molekülen mit hoher Elektronendichte (z. B. polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Heteroaromate) von signifikanter Intensität [Var 01]. Im Allgemeinen kann von einer einfachen Ladung der Ionen ausgegangen werden.

Der Einfang eines Elektrons in ein nichtbesetztes Molekülorbital mit der Bildung von negativen Molekülradikationen kann ebenfalls auftreten (siehe Glg (4.4)). Die entsprechende Intensität liegt allerdings um 3 bis 5 Größenordnungen unter denen der positiven Ionen und kann daher vernachlässigt werden [Var 01].

Ionisations- und/oder Fragmentierungsreaktionen können zudem durch Stöße mit Molekülen und Ionen hervorgerufen werden. Bei unbekannter Probenzusammensetzung sind dies schlecht reproduzierbare Prozesse. Aus diesem Grund wird die Elektronenstoßionisation mit geringen Probenmengen bzw. geringem Druck durchgeführt. Eine definierte Ionisation durch Stöße mit ionisierten Reaktandgasen wird für die chemische Ionisation genutzt. Dies ist eine niederenergetische Ionisation, die (möglichst) ohne Fragmentierungsreaktionen abläuft. Sie dient hauptsächlich zur Hauptmassenbestimmung der Moleküle. Im Folgenden wird jedoch ausschließlich Elektronenstoßionisation betrachtet.

Die Ausbeute an Gesamtionen nimmt mit der Elektronenenergie bis zu einem Plateau bei 50 - 60 eV zu [Var 01]. In Massenspektrometern, die als Detektor für die Chromatographie zum Einsatz kommen, ist eine Ionisationsenergie von 70 eV Standard [Var 01]. Dabei liegt die Ionenausbeute im Bereich von  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  [Var 01]. Beispielsweise werden bei der Elektronenstoßionisation von 1 pg einer Substanz mit der Molekularmasse 200 etwa 10 000 Ionen erzeugt.

Das Massenspektrum eines Moleküls enthält als charakteristische Größen

- Hauptmasse des Molekülions
- strukturspezifische Fragmente
- elementspezifische Isotopenzusammensetzung
- molekülspezifische Intensitätsverhältnisse

Die meisten Moleküle lassen sich anhand ihres charakteristischen Massenspektrums identifizieren. Dies kann mittels einer Erkennungssoftware mit Massenspektrenbibliothek oder mittels Verfahren der Strukturanalyse erfolgen. Die Grundlagen der Strukturanalyse sind in [McL 95] beschrieben.

### ***Massenspektrometer***

Massenspektrometer nutzen elektrische oder magnetische Felder, um die Flugbahn von Ionen gezielt abzulenken. Da die Ablenkung von der Feldamplitude und dem Verhältnis von Ionenmasse zu Ionenladung ( $m/z$ ) abhängt, können die Ionen bezüglich  $m/z$  separiert werden. Dazu gibt es verschiedene Prinzipien, wie zum Beispiel elektrische und magnetische Sektorfeld-Massenspektrometer, Time of Flight-Massenspektrometer, Quadrupol-Massenspektrometer und Ion Trap-Massenspektrometer. Im Bereich der Detektoren für die Gaschromatographie haben sich in kommerziellen Geräten Quadrupol- und Ion Trap-Geräte durchgesetzt, da sie der Anforderung als preisgünstiges Tischgerät bei ausreichenden Leistungsdaten für den Massenbereich (bis 1 000  $m/z$ ) und die Auflösung (1  $m/z$ ) am besten genügen. Beide Prinzipien werden im Folgenden dargestellt.

### ***Quadrupol-Massenspektrometer***

Quadrupol-Geräte bestehen aus 4 zylinderförmigen oder hyperbolischen Stabelektroden, die kreisförmig angeordnet sind (Abb. 4.2). Zwischen den Elektroden wird ein elektrisches Quadrupolfeld erzeugt. Im Quadrupolfeld sind ein statisches elektrisches Feld und ein hochfrequentes Wechselfeld im MHz-Bereich überlagert. Die ionisierten Teilchen werden als Ionenstrahl in die Längsachse des Feldes eingeschossen. Durch das Quadrupolfeld werden die Ionen zu Schwingungsbewegungen senkrecht zur Längsachse angeregt. Die Felder sind so gewählt, dass nur Ionen mit einem bestimmten Verhältnis von  $m/z$  die komplette Längsachse bis zum Detektor durchlaufen (Stabilitätsprinzip). Alle anderen Ionen haben instabile Bahnen, die das Quadrupolfeld vor dem Erreichen des Detektors verlassen. Die detektierte Masse wird durch die Größe des statischen Feldes und die Amplitude des Wechselfeldes bestimmt. Diese werden zur Aufnahme des Massenspektrums rampenförmig verändert.

### ***Ion Trap-Massenspektrometer***

Ion Trap-Geräte (Ionenfalle, Paul-Falle) bestehen aus 3 hyperbolischen Elektroden, die in Form von zwei Polelektroden und einer mittleren Ringelektrode angeordnet sind (Abb. 4.3). Dies entspricht einer Anordnung von Quadrupol-Elektroden, deren Längsachse zu einem Kreis zusammengeführt ist. An die Ringelektrode wird ein hochfrequentes Wechselfeld im MHz-Bereich (ohne statischen Anteil) angelegt. Dieses erzeugt zwischen den Elektroden ein dreidimensionales Quadrupolfeld. In diesem Bereich findet die Ionisation statt. Die gebildeten Ionen werden im Quadrupolfeld zu dreidimensionalen Schwingungsbewegungen angeregt.

Dabei wird die Ionenfalle im Instabilitätsmodus betrieben. Dies bedeutet, dass alle Ionen oberhalb eines bestimmten Wertes von  $m/z$  stabile Bahnen durchlaufen. Ionen mit einem geringeren Verhältnis von  $m/z$  haben instabile Bahnen und fallen aus der Ionenfalle zum Detektor. Der Grenzwert für eine stabile Bahn wird durch die Amplitude des Wechselfeldes bestimmt. Durch eine rampenförmige Erhöhung der Amplitude fallen die einzelnen Ionen dem Masse / Ladungs-Verhältnis nach aus der Ionenfalle und ergeben somit das Massenspektrum.

Der wesentliche Unterschied zum Quadrupol-Massenspektrometer ist, dass die Ionen innerhalb der Ionenfalle ionisiert werden und dort bis zur Detektion verbleiben. Dadurch bestehen Unterschiede bei definierten Mehrfachionisationen und bei einer chemischen Ionisation (Ionisation durch Stöße mit ionisierten Reaktandgasmolekülen). Die Ionenfalle hat den Vorteil, dass dafür nur die Software-Einstellungen geändert werden müssen. Dagegen wird in Quadrupol-Massenspektrometern zusätzliche Hardware benötigt. Eine definierte Zweifachionisation in Quadrupol-Geräten erfordert eine Kammer für die zweite Ionisation sowie eine zweite Separationsstrecke. Für eine chemische Ionisation wird in Quadrupol-Geräten ein anderer Druck und damit einen Umbau am Einlasssystem\* benötigt.

#### 4.1.2.2 Ion Trap-Massenspektrometer Saturn 2000

Der Massendetektor des verwendeten GC/MS-Systems Saturn 2000 der Firma Varian ist ein Ion Trap-Massenspektrometer. Damit können Massenspektren von 10 - 650 AMU aufgenommen werden. Die Auflösung beträgt 1 AMU, wobei einer Massenzahl 6 DAC-Werte zugeordnet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Ionenfalle ausschließlich im Modus der Elektronenstoßionisation betrieben. Die folgende Beschreibung bezieht sich nur auf die dabei relevanten Teile und Funktionen. Die entsprechenden Informationen sind aus [Var 99] zusammengefasst.

#### *Aufbau*

Der schematische Aufbau des verwendeten Ion Trap-Massenspektrometers ist in Abb. 4.3 dargestellt. Oberhalb der oberen Polelektrode befindet sich das Filament zur Erzeugung der Elektronen für die Elektronenstoßionisation. Das Filament besteht aus einem elektrisch geheizten Rhenium-Draht, der durch Glühemission einen definierten Elektronenstrom emittiert. Von dort gelangen die Elektronen über eine Linse zu einer rohrförmigen Gate-Elektrode, die in die obere Polkappe eingelagert ist. Die Gate-Elektrode steuert den Durchlass der Elektronen in die Ionenfalle. Liegt eine negative Spannung (- 150 V) an, werden die Elektronen abgestoßen und das Gate damit geschlossen. Zur Öffnung des Gate

---

\* Die chemische Ionisation hat eine geringere Ausbeute als die Elektronenstoßionisation und benötigt daher eine größere Probenmenge. Bei der Ionenfalle wird dies durch eine längere Ionisationszeit realisiert, während Quadrupol-Geräte einen höheren Partialdruck benötigen. Dafür ist ein Umbau erforderlich.

wird eine positive Spannung (+ 150 V) angelegt. Diese beschleunigt die Elektronen in die Ionenfalle. Dort haben die Elektronen eine mittlere Energie von 70 eV. Die Dauer der Öffnung bzw. die Ionisationszeit hängt von der Konzentration des Analyten ab (siehe Ionenspeicherung und Scanfunktion).

Die Ionenfalle besteht aus zwei Polelektroden und einer mittleren Ringelektrode. Alle drei Elektroden haben eine rotationssymmetrische hyperbolische Form. Zur Isolierung dienen zwei Abstandshalter aus Quarzglas. Der Raum zwischen den Elektroden bildet die Kammer der Ionenfalle.

Der Analyt wird durch eine Öffnung im Quarzglas-Isolator zwischen der oberen Polelektrode und der mittleren Ringelektrode in die Ionenfalle geleitet. Das Trägergas Helium und der Bereich des Flusses von 0,75 - 1,5 ml/min sind durch die Betriebsweise der Ionenfalle fest vorgegeben (siehe Ionenspeicherung und Scanfunktion). Der durch das GC und die Eluatstromteilung eingestellte Fluss beträgt 1 ml/min (siehe Kapitel 4.1.1.2). Durch diesen Fluss und die gleichzeitige Evakuierung der Kammer (Turbopumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe) stellt sich ein Druck von etwa  $10^{-3}$  mbar ein. Zur Vermeidung von Kondensation wird die Ionenfalle auf 180 °C geheizt.

In der Kammer findet nach der Ionisation die Speicherung und Separation nach  $m/z$  statt. Dazu wird ein dreidimensionales Quadrupolfeld erzeugt, in dem die gespeicherten Ionen stabile Bahnen durchlaufen (siehe Ionenspeicherung und Scanfunktion). Ionen unterhalb eines bestimmten Wertes für  $m/z$  haben instabile Bahnen. Diese treten dann entweder durch eine der sieben Öffnungen in der unteren Polkappe aus oder werden an der oberen geerdeten Polkappe neutralisiert.

Die nach unten austretenden Ionen gelangen zu einem Elektronen-Multiplier. Dieser arbeitet als Konversionsdynode, die bei Stößen mit energiereichen Teilchen Elektronen freisetzt. Der Elektronen-Multiplier besteht aus einem Glasträger mit einer Oberflächenbeschichtung auf PbO-Basis und hat die Form einer trichterförmigen Röhre. Das obere Ende liegt auf einem negativen Potenzial im kV-Bereich (-0,8 kV bis -3,0 kV). Dadurch werden die aus der Ionenfalle austretenden positiven Ionen elektrostatisch angezogen. Wenn die Ionen auf die Oberfläche des Multipliers treffen, schlagen sie Elektronen heraus. Diese Elektronen werden zur Anode, die hinter dem Trichterausgang sitzt, beschleunigt. Aufgrund der Trichterform treffen die Elektronen auf die Oberfläche und schlagen weitere Ionen heraus. So entsteht eine Kaskade, deren Verstärkungsfaktor  $10^5$  beträgt. Die auf die Anode treffenden Elektronen werden von einem Elektrometer gemessen.

### ***Ionenspeicherung und Scanfunktion***

Nach der Elektronenstoßionisation bewegen sich die Ionen in einem dreidimensionalen Quadrupolfeld. Dieses wird dadurch erzeugt, dass an die Ringelektrode eine hochfrequente Wechselspannung (RF-Spannung) mit einer Frequenz von 1,05 MHz und einer variierbaren Amplitude von 0 - 6 750 V angelegt wird. Zum Zeitpunkt der Ionisation ist die Spannungsamplitude klein. Das entsprechende Quadrupolfeld führt bei Ionen mit hohem  $m/z$  zu stabilen Schwingungsbewegungen in der Mitte der Ionenfalle. Ionen mit geringerem  $m/z$  haben eine Flugbahn mit größerer axialer Schwingungsamplitude. Unterhalb eines bestimmten Wertes für  $m/z$  steigt die axiale Schwingungsamplitude so stark an, dass die entsprechenden Ionen keine stabile Flugbahn mehr haben und aus der Ionenfalle austreten. Der Grenzwert für diejenigen Werte von  $m/z$ , bei dem die Ionen eine stabile Flugbahn haben, wird durch die Amplitude der Wechselspannung bestimmt. Mit zunehmender Spannungsamplitude vergrößert sich die axiale Schwingungsamplitude aller Ionen und damit auch der Grenzwert (Abb. 4.4). Wird die Spannungsamplitude rampenförmig erhöht, fallen die einzelnen Ionen dem Wert von  $m/z$  nach aus der Ionenfalle.

Zur Optimierung des Ionenauswurfs ist zwischen den beiden Polelektroden ein zusätzliches Wechselfeld angelegt. Dieses als axiale Modulation bezeichnete Feld hat eine Frequenz von 485 kHz und eine gerätespezifische Amplitude im Bereich von 2 - 6  $V_{pp}$  (hier 4,2  $V_{pp}$ ). Das Feld tritt mit den Ionen, die im Quadrupolfeld eine instabile Flugbahn haben, in Resonanz und beschleunigt deren Auswurf aus der Ionenfalle. Dies ist mit einer verbesserten Auflösung des Massenspektrums verbunden.

Durch Störungen der stabilen Flugbahnen können einzelne Ionen zu früh oder zu spät aus der Ionenfalle entfernt werden. Dies führt zu einer schlechteren Massenauflösung und zu einer geringeren Empfindlichkeit. Typische Störungen sind die elektrostatische Abstoßung gleichgeladener Ionen, Stöße mit schweren neutralen Molekülen und Unregelmäßigkeiten des Quadrupolfeldes in Elektrodennähe durch Ungenauigkeiten in der hyperbolischen Elektrodenstruktur.

Zudem kann bei hohen Analytkonzentrationen oder langen Speicherzeiten der Effekt auftreten, dass Stöße zwischen Ionen und nachströmenden Analytmolekülen zu unerwünschten Ionisations- und Fragmentierungsreaktionen führen. Stöße mit den Heliumatomen des Trägergases sind aufgrund deren chemischer Inaktivität und geringer Masse kein Problem. Die Ionenfalle ist so optimiert, dass bei einem Partialdruck von  $10^{-3}$  mbar Helium die Flugbahn von Ionen mit hohem  $m/z$  stabilisiert und die Auflösung verbessert wird (Helium Damping). Aus diesem Grund ist Helium als Trägergas mit einem Fluss von 0,75 - 1,5 ml/min fest vorgegeben.

Um die oben beschriebenen Störeffekte zu reduzieren, wird der Massenbereich nicht auf einmal gescannt. Stattdessen erfolgt ein Prescan sowie bis zu sechs verschiedene Scansegmente mit unterschiedlichen Massenbereichen (Abb. 4.5).

Der Prescan wird durchgeführt, um die Ionisationszeit der Scanssegmente zu optimieren. Aufgrund der Ladungsabstoßung gleichartiger Ionen ist die Kapazität der Ionenfalle begrenzt. Daher besteht bei einer konstanten Ionisationszeit nur ein geringer Dynamikbereich zwischen einer Unterschreitung der Nachweisgrenze und einer Überladung der Ionenfalle. Aus diesem Grund wird die Ionisationszeit der Ionenzahl angepasst. Dazu wird in einem Prescan mit fester Ionisationszeit der gesamte Massenbereich unaufgelöst durchfahren und das entsprechende Summensignal aller Ionen aufgenommen. Anhand dieses Signals wird die Ionisationszeit zur Erzeugung einer konstanten einstellbaren Ionenzahl (**Target TIC**) berechnet. Allerdings ist die Ionisationszeit auf einen Bereich zwischen 10  $\mu\text{s}$  und 65 ms (Maximalwert der Einstellungen) begrenzt, sodass für sehr geringe und sehr hohe Konzentrationen auch geringere bzw. höhere Ionenzahlen vorliegen. Überladungseffekte können bei Ionisationszeiten unter 100  $\mu\text{s}$  bzw. Signalen im Mcount-Bereich auftreten.

Mit der durch den Prescan festgelegten Ionisationszeit wird das Massenspektrum aufgenommen. Dies erfolgt in kleineren Segmenten, um eine kürzere Scanzeit zu ermöglichen und damit die oben beschriebenen Molekül-Ionen-Reaktionen zu vermeiden. Zwischen den Segmenten wird die Ionenfalle jeweils entleert.

Der prinzipielle Ablauf eines Scans ist in allen Segmenten inklusive des Prescans gleich. Zu Beginn des Scans ist das Quadrupolfeld ausgeschaltet. Nach 2 ms schaltet es sich mit einstellbarer Spannungsamplitude ein. Dieser Wert wird **Storage Level** genannt und legt fest, welche  $m/z$  während der Ionisation gespeichert werden. Nach der Ionisation wird die Spannungsamplitude auf den Wert gefahren, der dem geringsten zu scannenden Masse / Ladungs-Verhältnis entspricht (**Low Mass** für Scanssegment bzw. **Background Mass** für Prescan). Daraufhin wird die Spannungsamplitude bis auf den Wert für das oberste zu scannende Masse / Ladungs-Verhältnis rampenförmig erhöht (**High Mass** bzw. **RF Dump Value**) und die ausgeworfenen Ionen detektiert. Dabei beträgt die Scanrate 5 600 AMU/s (nur Scanssegment, Prescan ohne definierte Scanrate). Anschließend schaltet sich das Quadrupolfeld aus und die Ionenfalle wird vollständig entleert.

Dieser Vorgang wird für jedes einzelne Segment durchlaufen. Ein kompletter Durchlauf wird Mikroscan genannt und ist in Abb. 4.5 dargestellt. Die Dauer eines Mikroscans liegt je nach Bereich und Segmentzahl im Bereich von wenigen Zehntelsekunden. Erlaubt die Scanrate im Chromatogramm die Durchführung mehrerer Mikroscans, werden diese zu einem Datenpunkt gemittelt.

Im Chromatogramm können die Intensitäten aller Massenzahlen (Reconstructed Ion Chromatogram, RIC), einer einzelnen Massenzahl (Massenspur) und ausgewählter Massenzahlen sowie die Ionisationszeit aufgetragen werden.

Die Software bietet die Möglichkeit, Substanzen durch einen Vergleich mit Referenzspektren zu identifizieren. Dazu wird das Massenspektrum einer bestimmten Retentionszeit mit den Spektren der NIST Massenspektren-Bibliothek 1998 (107 886 Spektren) oder einer selbst

angelegten Bibliothek verglichen. Der Algorithmus der Spektrensuche läuft in zwei Stufen ab. In einer Versuche werden die Massenspektren der Probe und der Bibliotheksspektren auf signifikante Massenzahlen mit den Kriterien hoher Intensität und möglichst hoher Massenzahl reduziert. Ohne Berücksichtigung der Intensitäten werden bis zu 8 000 Bibliotheksspektren für eine Mustererkennung ausgewählt. Die Mustererkennung berücksichtigt, wie gut das Bibliotheksspektrum in dem gemessenen Spektrum (Fit) und wie gut das gemessene Spektrum im Bibliotheksspektrum enthalten ist (Reverse Fit). Aus den Daten wird die Wahrscheinlichkeit für eine Übereinstimmung berechnet. Die 100 Verbindungen mit der besten Übereinstimmung der Wahrscheinlichkeit, des Fits oder des Reverse Fits werden vorgeschlagen.

Zusätzlich ermöglicht die Software eine automatische Quantifizierung anhand von Referenzdaten zum Massenspektrum, der Retentionszeit und den Peakfläche / Mengen-Verhältnissen von Ein- oder Mehrpunktkalibrationen. Quantifizierungen wurden in dieser Arbeit nicht vorgenommen.

Die für die Messungen gewählten Einstellungen des Ion Trap-Massenspektrometers sind in Kapitel 4.4.4 zusammengestellt.

### **4.1.3 Gassensoren**

#### **4.1.3.1 Adaption Gassensoren**

Wie in Kapitel 4.1.1.2 beschrieben wird der Analytfluss des Gaschromatographen am Säulenende zwischen Sensor- und Massenspektrometer-Zuleitung aufgeteilt. Nach der Teilung läuft der Analyt mit einem Fluss von 4 ml/min in einer unbelegten Säule durch eine beheizbare Injektorbasis aus dem Säulenofen heraus zu einem Sensorblock. Der Sensorblock ist direkt auf die Injektorbasis aufgeschraubt. Diese kann auf Temperaturen von 50 °C bis 150 °C geheizt werden, um Kondensationseffekte zu vermeiden. Der untere Temperaturbereich wird benötigt, wenn die Gassensoren im Sensorblock bei geringen Temperaturen betrieben werden.

Der Sensorblock (Abb. 4.6) ist ein Messinggehäuse für bis zu 6 Sensoren (4 oben und 2 unten). Er hat eine untere Öffnung für den Gaseinlass, zwei seitliche Öffnungen für eine externe Gaszuleitung (Make-Up-Gas) und eine obere Öffnung für den Gasauslass. Das Totvolumen des Sensorblocks (Sensorkammer) beträgt 2 ml.

Die Säulenzuleitung läuft durch ein Septum zwischen Injektorbasis und Sensorblock und durch die untere Sensorblocköffnung in die Kammer. Das Säulenende ist optional am Eingang der Kammer oder in Höhe der externen Gaszuleitung positioniert.

Durch die beiden gegenüberliegenden externen Gasleitungen wird synthetische Luft mit einer rel. Feuchte von 66 % und einem Fluss von 15 ml/min in die Kammer geleitet. Dies dient der Zufuhr von Sauerstoff und Feuchte, die für die Funktion von Halbleiter-Gassensoren relevant sind (siehe Kapitel 3.2). Zudem wirkt die synthetische Luft als Make-Up-Gas zur Steigerung der Gaswechselzeiten. Zusammen mit dem Trägergasfluss aus der Säule stellt sich in der Kammer ein Sauerstoffgehalt von 16 %, eine relative Feuchte von 50 %, ein Gesamtfluss von 19 ml/min und eine einfache Gaswechselzeit von 6 s ein. Optional besteht die Möglichkeit ein Hintergrundgas anzubieten.

Am oberen Ende der Sensorkammer befindet sich eine Teflonschraube mit einer Bohrung (Durchmesser 2 mm) für den Gasauslass. Die Teflonschraube dient als Prallplatte, um Verwirbelungen und damit eine homogene Konzentrationsverteilung innerhalb der Kammer zu erreichen.

Untersuchungen zum Konzentrationsverlauf im Sensorgehäuse während der Elution einer Substanz sowie Untersuchungen zur Optimierung des Make-Up-Gasflusses sind in [Fre 98] bzw. [Hei 00] beschrieben.

#### 4.1.3.2 Hardware Gassensoren

Die Hardware der Gassensoren umfasst die Einstellung der Sensortemperatur, die Messung des Sensorwiderstandes und die Datenaufnahme.

Zur Einstellung der Betriebstemperatur werden die Sensoren elektrisch geheizt. Die Heizspannung liegt je nach Temperatur, Heizwiderstand und Substrat zwischen 1,5 V und 6 V. Bei fester Heizspannung wird die Betriebstemperatur u. a. von der Temperatur der Injektorbasis und dem Gasfluss in den Sensorblock beeinflusst. Aus diesem Grund wird die Betriebstemperatur über eine elektronische Temperaturregelschaltung eingestellt. Diese nutzt die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der Platin-Heizbahn (Dickschicht-Sensoren auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat) oder eines Gold-Temperaturfühlers (Dünnschicht-Sensoren auf Silizium-Substrat). Der Heizwiderstand befindet sich in einer Brückenschaltung (Abb. 4.7), die dann abgeglichen ist, wenn der jeweilige Widerstand einen der Solltemperatur entsprechenden Sollwert erreicht hat. Ist die Temperatur zu niedrig, steuert die Spannungsdifferenz beider Brückenarme über einen Operationsverstärker mit nachgeschaltetem Transistor die Heizleistung höher. Die Einstellung des Sollwiderstandes erfolgt durch ein Potentiometer im zweiten Brückenarm.

Die Messung des Sensorwiderstandes erfolgt aufgrund der nichtlinearen Strom-Spannungskennlinie von Halbleiter-Gassensoren (siehe Kapitel 3.2.1.5) mit einer Konstantspannungsschaltung. Diese Schaltung (Abb. 4.8) entspricht einem invertierenden Verstärker, bei dem sich der Sensorwiderstand ( $R_s$ ) vor dem negativen Eingang des Operationsverstärkers befindet. Der positive Eingang des Operationsverstärkers liegt auf Masse, sodass über dem Sensorwiderstand die konstante Eingangsspannung als Messspannung ( $U_m$ ) abfällt. Mit dem

Referenzwiderstand im Rückkopplungszweig ( $R_{\text{ref}}$ ) wird der Verstärkungsfaktor der Schaltung bestimmt. Die Ausgangsspannung des Verstärkers dient als Sensorsignal ( $U_s$ ). Damit errechnet sich der Sensorwiderstand ( $R_s$ ) bzw. der Sensorleitwert ( $G_s$ ) zu

$$G_s = \frac{1}{R_s} = -\frac{U_s}{U_m \cdot R_{\text{ref}}} \quad (4.5).$$

Die Datenaufnahme erfolgt über eine 16 bit PCI-A/D-Karte (16 Eingänge) mit einem Personalcomputer. Die entsprechende Software wurde im Institut für Angewandte Physik von Herrn Imhof und Herrn Skiera entwickelt.

Die für die Messungen gewählten Einstellungen der Sensoransteuerung und Datenaufnahme sind in Kapitel 4.4.4 dargestellt.

#### 4.1.4 Anreicherungsverfahren

##### 4.1.4.1 Interne Festphasenanreicherung mit Kryofalle (SPT)

In den Gaschromatographen CP 3800 ist eine interne Festphasenanreicherungs-Einheit (Sample Preconcentration Trap, SPT) mit Kryofalle und thermischer Desorptionsvorrichtung integriert. Bei der Festphasenanreicherung durchläuft die Gasprobe eine mit Adsorbermaterial gepackte SPT-Leitung. Die Analytmoleküle adsorbieren und werden von den nicht-adsorbierenden Hauptbestandteilen der Luft (Stickstoff und Sauerstoff) abgetrennt. Mit zunehmendem Probenvolumen erhöht sich die Menge der adsorbierten Analytmoleküle, die auf diese Weise angereichert werden. Die SPT kann zusätzlich mit flüssigem Stickstoff auf bis zu  $-185\text{ °C}$  gekühlt werden. Eine leichte Kühlung des Adsorbermaterials im Temperaturbereich zwischen  $0\text{ °C}$  und  $20\text{ °C}$  verbessert die Anreicherung von leichter flüchtigen Verbindungen, indem gegenüber Raumtemperatur größere Mengen adsorbieren können und das Durchbruchvolumen (Analytvolumen, ab dem weniger als 95 % der Moleküle adsorbieren) erhöht wird. Mit einer starken Kühlung auf bis zu  $-185\text{ °C}$  kann die SPT als Kryofalle genutzt werden, um die Analytmoleküle über Kondensation oder Ausfrieren anzureichern. Dabei wird statt eines Adsorbermaterials eine Packung mit desaktivierten Glasperlen eingesetzt. Durch Erhitzen der SPT auf bis zu  $450\text{ °C}$  desorbieren bzw. verdampfen die angereicherten Analytmoleküle, gelangen in den Trägergasstrom des GC und werden auf die Säule geleitet. Die Desorptionstemperatur wird im Allgemeinen durch die thermische Stabilität des Packungsmaterials begrenzt.

Als SPT-Packung wird ein dreistufiger Adsorber aus

- |                    |  |          |
|--------------------|--|----------|
| - Tenax GR         | Applikationsbereich Kohlenwasserstoffe: C5-C26 | [Sup 03] |
| - Carboxpack B     | Applikationsbereich Kohlenwasserstoffe: C5-C12 | [Sup 98] |
| - Carbosieve S-III | Applikationsbereich Kohlenwasserstoffe: C2-C5  | [Sup 98] |

eingesetzt. Die obere Grenze der Desorptionstemperatur wird durch Tenax GR bestimmt und beträgt 350 °C [Sup 03]. Diese Maximaltemperatur gilt nur unter Ausschluss von Sauerstoff [Bet 01].

Die SPT hat zwei Zuleitungen, um eine Gasprobe auf den Adsorber zu bringen. Die erste Zuleitung dient zur Probenaufgabe mit einem einstellbaren Fluss für eine einstellbare Zeit. Der Fluss wird durch einen Massendurchflussregler hinter dem Probenausgang eingestellt. Dieser kann sowohl mit dem Vordruck eines Überdruckbehälters als auch mit dem Unterdruck einer nachgeschalteten Ansaugpumpe arbeiten. Mit einem Zweiwege-Ventil (Ventil 2) kann die Zuleitung geöffnet und geschlossen werden. Diese Zuleitung dient zur Aufgabe der anzureichernden Probe. Typische Anreicherungs volumina liegen im Bereich von 30 ml - 1 l [Bet 01].

Die zweite Zuleitung ermöglicht das Angebot einer hochkonzentrierten Probe mit einem definierten Volumen von 250 µl (Surrogat-Probe). Dies kann z. B. für die Zugabe eines internen Standards dienen. Dabei wird die Surrogat-Probe durch eine Gasdosierschleife geleitet. Deren definiertes Volumen wird durch Umschalten der Gaswege (siehe unten) auf den Adsorber gebracht. Die Befüllung der Gasdosierschleife erfordert keinen definierten Fluss, sondern nur die Gewährleistung einer ausreichenden Gaswechselzeit. Dazu wird mittels eines Nadelventils ein Fluss von ca. 20 ml/min bei 0,4 bar Überdruck eingestellt. Mit einem Zweiwege-Ventil (Ventil 3) kann die Zuleitung der Surrogat-Probe geöffnet und geschlossen werden.

Während der Desorption durchläuft der Trägergasstrom das Adsorbermaterial und führt die desorbierenden Analytmoleküle auf die Säule. Der Fluss lässt sich mittels eines elektronischen Flussreglers auf einen konstanten von der Ofentemperatur unabhängigen Wert einstellen (siehe Kapitel 4.1.1.2). Der Trägergasstrom der SPT ist unabhängig von dem Trägergasstrom des Injektors. In dieser Arbeit ist je nach Probennahmeverfahren nur einer der beiden Trägergasströme an die Säule angeschlossen.

Der Ablauf einer SPT-Messung unterteilt sich in eine Standby-Phase, eine Phase der Zugabe des internen Standards, eine Adsorptionsphase, eine Spülphase und eine Desorptionsphase. Die Flussrichtungen von Trägergas, Probe und Surrogat-Probe werden während den einzelnen Phasen geändert. Dazu dient ein pneumatisch gesteuertes 10-Port-Ventil (Ventil 1). Dieses hat 10 Eingänge und schaltet zwischen einer Verbindung mit dem linken benachbarten Eingang und einer Verbindung mit dem rechten benachbarten Eingang. In den Software-Einstellungen werden die beiden Ventilpositionen mit „trap“ und „desorb“ bezeichnet. Das Schema der Gaszuleitungen und Ventilanschlüsse der SPT ist in Abb. 4.9, die Ventileinstellungen der einzelnen Phasen in Tabelle 4.1 dargestellt. Der Ablauf der einzelnen Phasen wird im Folgenden näher beschrieben.

Funktion	Ventil 1 10-Port-Ventil	Ventil 2 Probe	Ventil 3 Surrogat-Probe
Standby	desorb	off	off
interner Standard	desorb	off	on
Adsorption	trap	on	off
Spülen	desorb	off	off
Desorption	desorb	off	off

**Table 4.1:**

*Ventilstellungen während den einzelnen Phasen einer SPT-Messung.*

### Standby-Phase

In der Standby-Phase ist das 10-Port-Ventil auf „desorb“ geschaltet. Dabei wird das Trägergas durch den unbeladenen Adsorber auf die GC-Säule geleitet. Zu dieser Zeit hat der Adsorber seine Standby-Temperatur. Der Probeneingang ist durch das 10-Port-Ventil direkt mit dem Probenauspuff verbunden. Die entsprechende Leitung ist durch das Probenventil geschlossen. Des Weiteren verbindet das 10-Port-Ventil den Eingang der Surrogat-Probe über die Gasdosierschleife mit dem Surrogat-Auspuff. Das Ventil der Surrogat-Probe ist geschlossen, sodass kein Surrogat-Fluss auftritt.

### Befüllung Gasdosierschleife mit internem Standard

Bei der Befüllung der Gasdosierschleife ist das Ventil der Surrogat-Probe geöffnet. Die Einstellungen des 10-Port-Ventils und des Probenventils entsprechen denen der Standby-Phase. Dadurch strömt die Surrogat-Probe aus einem Überdruckbehälter durch die Gasdosierschleife zum Auspuff.

### Adsorptionsphase

In der Adsorptionsphase ist das 10-Port-Ventil auf „trap“ geschaltet, das Probenventil geöffnet und der Adsorber auf seiner Adsorptionstemperatur. Auf diese Weise wird die Probe durch den Adsorber zum Auspuff geleitet. Dabei durchläuft der Probenfluss die Gasdosierschleife, in der sich der interne Standard befindet, sodass dieser mit auf den Adsorber gebracht wird. Währenddessen wird der Trägergasfluss direkt auf die Säule geführt. Der Eingang der Surrogat-Probe ist durch das 10-Port-Ventil direkt mit dem Surrogat-Auspuff verbunden. Die entsprechende Leitung ist durch das Ventil der Surrogat-Probe geschlossen.

### Spülphase

Die Ventileinstellungen der Spülphase entsprechen denen der Standby-Phase. Der Unterschied besteht darin, dass der Adsorber beladen ist und sich auf Adsorptionstemperatur befindet. Das Trägergas durchläuft den Adsorber in entgegengesetzter Flussrichtung der Adsorption und spült die nichtadsorbierten Komponenten aus den Leitungen und Adsorberzwischenräumen auf die Säule. Dieser Vorgang ist erforderlich, um den Sauerstoff auf dem Adsorber zu entfernen und dessen Zersetzung bei hohen Desorptionstemperaturen zu vermeiden [Bet 01]. Die Ventile der Probe und der Surrogat-Probe sind geschlossen, sodass keine entsprechenden Flüsse auftreten.

### Desorptionsphase

In der Desorptionsphase entsprechen die Ventilstellungen denen der Standby-Phase und der Spülphase. In dieser Zeit wird der Adsorber mit einer Rate von 40 °C/s [Var 97] auf seine Desorptionstemperatur erhitzt. Die adsorbierten Moleküle desorbieren und gelangen mit dem Trägergasstrom in umgekehrter Flussrichtung zur Adsorption auf die Säule.

Da die angereicherten Moleküle nicht spontan, sondern mit einer bestimmten Rate desorbieren, können die Peakeingangsbreiten gegenüber anderen Probennahmeverfahren erhöht sein. Um dies zu vermeiden, besteht die Möglichkeit der Kryofocussierung im Säulenofen. Dazu ragen etwa 20 cm der SPT-Ausgangsleitung in Form einer deaktivierten  $1/16$ “ Ultrimetalleitung in den Säulenofen hinein. Dies entspricht einer Vorsäule, in der die Kryofocussierung stattfinden kann, ohne die stationäre Phase der Trennsäule zu beschädigen.

Wird bei den SPT-Messungen kein interner Standard zugesetzt, dient synthetische Luft oder ein Inertgas als Surrogat-Probe. Auf diese Weise kann die Gasdosierschleife, die während der Adsorptionsphase von der anzureichernden Probe durchlaufen wird, bei jeder Messung gespült werden.

Die SPT-Einstellungen während den Messungen sind in Kapitel 4.4.4 und Anhang D beschrieben.

#### **4.1.4.2 Externe Festphasenanreicherung**

Das Prinzip der externen Festphasenanreicherung auf Adsorberröhrchen entspricht dem der in Kapitel 4.1.4.1 beschriebenen Sample Preconcentration Trap (SPT). Die adsorbierten Moleküle können wie in der SPT thermisch desorbiert oder mit einem Lösungsmittel extrahiert werden. Für Letzteres wird das Adsorbentmaterial aus dem Röhrchen entfernt, in ein Lösungsmittel gebracht und im Ultraschallbad extrahiert. Die flüssige Probe mit den extrahierten Analyten kann direkt in den Gaschromatographen injiziert werden. Für die

Messung mehrerer Proben kann der in Kapitel 4.1.4.4 beschriebene Autosampler eingesetzt werden.

In dieser Arbeit wurden auf Silicagel basierende Probennahmeröhrchen für organische Verbindungen und Amine (Fa. Dräger, Typ ADS, 300 mg Adsorbermaterial) eingesetzt. Die Röhrchen bestehen aus einer Sammelschicht zur Probennahme und einer Kontrollschicht zur Überprüfung von Durchbrucheffekten.

#### 4.1.4.3 Festphasenmikroextraktion (SPME)

Die Festphasenmikroextraktion (Solid Phase Microextraction, SPME) basiert auf der Anreicherung der Analytmoleküle auf einer polymer-beschichteten Fused-Silica-Faser mit anschließender thermischer Desorption im Injektor eines Gaschromatographen. Die Faser befindet sich zum mechanischen Schutz innerhalb eines Faserhalters (Abb. 4.10). An dessen unterem Ende sitzt eine Kanüle, mit der ein Septum durchstoßen werden kann. Der Faserhalter hat einen Stempel, der mit dem oberen Faserende verbunden ist, sodass die Faser zur Probennahme und zur Desorption ausgefahren werden kann. Der ausgefahrene Teil der Faser hat eine Länge von etwa 1 cm. Es können sowohl gasförmige als auch wässrige Proben (< 5 % Lösungsmittel [Sup 02]) untersucht werden. Im Folgenden werden nur gasförmige Proben betrachtet.

Die SPME-Faser ist auf der Außenseite mit einem Polymer beschichtet. In diesem können sich Moleküle lösen. Die Bedingungen entsprechen denen der stationären Phase einer gaschromatographischen Säule ohne Trägergasstrom (siehe Kapitel 4.1.1.1). In beiden Fällen stellt sich ein molekulspezifisches Gleichgewicht zwischen Gasphase und gelöster Phase ein. Die Menge der gelösten Moleküle ( $n$ ) ist in weiten Bereichen proportional zur Gaskonzentration ( $c_0$ ). Zudem hängt die aufgenommene Menge vom Verteilungskoeffizient ( $K_{f,s}$ ), der Filmdicke bzw. dem Filmvolumen ( $V_f$ ) und dem Probenvolumen ( $V_s$ ) ab:

$$n = \frac{c_0 K_{f,s} V_f}{K_{f,s} V_f + V_s} V_s \quad [\text{Sup 99}] \quad (4.6)$$

Die Verteilungskoeffizienten und damit die Menge der aufgenommenen Analytmoleküle steigt im Allgemeinen mit zunehmendem Molekulargewicht und Siedepunkt der Moleküle [Sup 99]. Da sich die sehr leichtflüchtigen Hauptbestandteile der Luft (Stickstoff und Sauerstoff) nur in sehr geringen Mengen lösen, werden die Analytmoleküle im Polymer angereichert. Die Verteilungskoeffizienten von schwerer flüchtigen Verbindungen können so groß sein, dass die Konzentration im Probenvolumen signifikant reduziert wird. Daher geht das Probenvolumen mit ein. Für sehr große Volumina, wie es z. B. bei der direkten Probennahme in einem Raum der Fall ist, ist das Volumen ohne Bedeutung.

Die Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts ist abhängig vom Analytmolekül, der Faserbeschichtung und der Temperatur. Typischerweise erfolgt die Gleichgewichtseinstellung

nach 2 - 30 min [Sup 99]. Bei fester Anreicherungszeit sind SPME-Messungen auch ohne Gleichgewichtseinstellung reproduzierbar [Sup 99].

Des Weiteren ist die Probentemperatur von Bedeutung, da die Verteilungskoeffizienten temperaturabhängig sind. Bei hohen Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung der Gasphase. Auf diese Weise werden die im Polymer gelösten Moleküle desorbiert. Typische Anreicherungstemperaturen liegen zwischen 40 °C und 60 °C, typische Desorptionstemperaturen 30 °C unter der Maximaltemperatur der Faser [Sup 02].

Die Desorption erfolgt unmittelbar nach der Probennahme, da die im Polymer gelösten Moleküle in reiner Luftatmosphäre wieder entweichen. Daher ist ein definierter Zeitrahmen zwischen Adsorption und Desorption von zentraler Bedeutung.

Die Selektivität der SPME-Anreicherung kann durch die Faserbeschichtung und die Filmdicke variiert werden. Die Faser-Materialien unterscheiden sich im Wesentlichen in der Polarität. Unpolare Verbindungen lassen sich besser auf einer unpolaren Faser anreichern, während für polare Verbindungen polare Fasern besser geeignet sind. Die Schichtdicke liegt typischerweise im Bereich von 5 µm bis 100 µm [Sup 02]. Sie beeinflusst die Menge der gelösten Analytmoleküle sowie die Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts. Für leichter flüchtige Verbindungen mit geringen Verteilungskoeffizienten werden dicke Filme bevorzugt, da diese eine größere Probenmenge aufnehmen [Sup 99]. Zudem treten während des Transports von der Probennahme zum Injektor geringere Verluste auf [Sup 99]. Dagegen werden schwerer flüchtige Verbindungen mit hohen Verteilungskoeffizienten vorrangig auf dünnen Filmen angereichert, um die Desorptionszeit und damit die Peakeingangsbreite im GC zu reduzieren [Sup 99].

Neben den Polymer-Fasern gibt es bifunktionale Fasern, in denen ein Adsorbiermaterial in Form von Partikeln in das Polymer eingelagert ist. Für diese Art der Anreicherung sind sowohl Löslichkeitsprozesse als auch Adsorptionsprozesse von Bedeutung. Anreicherungen mit bifunktionalen Fasern zeichnen sich gegenüber Polymer-Fasern durch eine höhere Empfindlichkeit aus [Sup 02]. Dagegen sind die Kapazität und der Dynamikbereich begrenzt [Sup 02].

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Polydimethylsiloxan-Faser (PDMS-Faser) mit einer Schichtdicke von 100 µm eingesetzt. Diese unpolare Faser gilt als Standard-Faser für Messungen mit unbekannter Probenzusammensetzung [Sup 02]. Die Maximaltemperatur der Faser beträgt 280 °C. Die SPME-Einheit ist in einen Autosampler mit integriertem Headspaceofen eingebaut (siehe Kapitel 4.1.4.4). Auf diese Weise kann die Probennahme bei definierten Temperaturen und mit definierten Zeitabläufen durchgeführt werden. Dies erhöht die Reproduzierbarkeit der Messungen. Die Einstellungen der SPME-Messungen sind in Kapitel 4.4.4 beschrieben.

#### 4.1.4.4 Autosampler

Der Gaschromatograph CP 3800 ist mit einem Autosampler des Typs Combi PAL der Firma CTC Analytics ausgestattet (Abb. 4.11). Dieser ermöglicht die automatische Messung mehrerer Proben hintereinander. Den Kern des Autosamplers bilden die Injektionseinheit und ein programmierbarer x-y-Tisch. In die Injektionseinheit können Einsätze mit

- Spritze für die Flüssiginjektion (10 µl Spritze, optional 2 µl Spritze - 500 µl Spritze)
- Spritze für die Gasinjektion (1 ml Spritze, optional 1 ml Spritze - 5 ml Spritze)
- SPME-Faserhalter

eingebaut werden.

Am unteren Ende der Injektionseinheit befindet sich eine Magnethalterung. Mit dieser können Probengläschen (Vials), die einen Deckel mit Septumabschluss und einen magnetisierbaren Deckelrand haben, transportiert und gemessen werden. Für diese Vials stehen zwei Tablettständer zur Verfügung. Der eine Tablettständer hat 98 Plätze für 2 ml Vials, der andere 32 Plätze für 10 ml und 20 ml Vials. Die Vials eines Tablettständers können in numerischer Reihenfolge des Platzes nacheinander gemessen werden. Die Programmierung erlaubt, dass alle Messungen bis zu 98 mal wiederholt werden können.

Zur Probenaufbereitung ist ein Headspaceofen mit integriertem Schüttler für bis zu sechs Vials integriert. Damit können Proben zwischen 35 °C und 200 °C temperiert und mit 250 bis 750 Umdrehungen pro Minute geschüttelt und damit homogenisiert werden. Die entsprechenden Zeiten sind einstellbar.

Die Einstellungen sowie einzelnen Vorrichtungen sind spezifisch für das jeweilige Injektionsverfahren. Bei Flüssiginjektionen sind unter anderem das Probenvolumen, die Anzahl der Vorspülzyklen mit der Probe, das nach der Flüssigprobe eingezogene Luftvolumen, die Befüllungsgeschwindigkeit und die Injektionsgeschwindigkeit einstellbar. Zudem kann eine Reinigungsprozedur durchgeführt werden. Dazu steht eine Waschstation mit zwei Lösungsmitteln zur Verfügung.

Für eine Probennahme mit Gasinjektion besteht die Möglichkeit, die Spritze zwischen 35 °C und 150 °C zu temperieren. Als Reinigungsprozedur wird die Spritze mit Helium 5.0 gespült.

In Messungen mit einer SPME-Anreicherung betreffen die relevantesten Einstellungen die Anreicherungsphase. Dabei können die Anreicherungstemperatur im Headspaceofen, die Stabilisierungszeit der Vials zur Temperatureinstellung, die Anreicherungszeit und die Faserhöhe eingestellt werden. Die Faserkonditionierung findet im Injektor statt.

## 4.2 FTIR-Spektrometer

Für die Messung von anorganischen Schwelgaskomponenten wie z. B: CO und CO<sub>2</sub> wurde ein portables Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR) mit einem photoakustischen Detektor (FTIR-Gasanalysator 1301, Fa. Brüel & Kjaer) eingesetzt. Das Verfahren basiert auf der Anregung von Molekülschwingungen durch die charakteristische Absorption von elektromagnetischer Strahlung im infraroten Bereich. Durch Stöße mit anderen Molekülen findet eine Relaxation statt, wobei sich die kinetische Energie der Gasteilchen erhöht. In einer abgeschlossenen Messkammer führt dies zu einer Temperatur- und Druckerhöhung. Die einfallende IR-Strahlung wird durch ein Interferometer moduliert, sodass Druckfluktuationen entstehen, die mit Mikrofonen gemessen werden können. Das photoakustische Signal des Interferogramms wird durch Fourier-Transformation in ein photoakustisches Spektrum umgewandelt. Unter Miteinbeziehung der Signale eines IR-Intensitätsdetektors wird das zur Konzentration proportionale Absorbanz-Spektrum (Extinktions-Spektrum) errechnet.

Voraussetzung für die Anregung von Molekülschwingungen durch IR-Absorption (IR-Aktivität) ist ein mit der Molekülschwingung oszillierendes Dipolmoment, an das die Strahlung ankoppelt. Daher können zweiatomige symmetrische Moleküle wie N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub> prinzipbedingt nicht gemessen werden.

Der FTIR-Gasanalysator 1301 ist portabel und hat eine integrierte Ansaugvorrichtung für Gasproben. Mit dem Gerät können Spektren im Wellenzahlbereich von 600 cm<sup>-1</sup> - 4000 cm<sup>-1</sup> (Wellenlängenbereich 2,5 µm - 16,7 µm) mit einer Auflösung von 15 cm<sup>-1</sup> (optional 10 cm<sup>-1</sup>) aufgenommen werden. Die Nachweisgrenze liegt je nach Gasmolekül im Bereich von 1 ppm - 100 ppm. Eine ausführliche Darstellung des Gerätes ist in [Ebe 96] und [Uwi 99] gegeben.

## 4.3 Sensorpräparation

Es wurden SnO<sub>2</sub>-Dickschichten, Cu-Pc-Dickschichten mit und ohne Palladium-Dotierung sowie Cu-Pc-Dünnschichten präpariert. Die Dickschichten wurden auf einzelne Keramiksubstrate aufgebracht, die Cu-Pc-Dünnschichten auf einen 4“-Wafer mit mehreren Siliziumsubstraten aufgedampft. Die einzelnen Substrate, die jeweilige Präparationsmethode sowie die Vorbehandlung mit Gasen (Konditionierung) werden im Folgenden näher beschrieben.

### 4.3.1 Substrate

Die Sensorsubstrate bestehen aus einem nichtleitenden Substratträger, einer Dünnschicht-Elektrodenstruktur zum Auslesen der Sensorsignale und einer Widerstandsheizbahn zur Einstellung der Betriebstemperatur. Als Elektrodenstruktur wird eine Standardstruktur (SS) mit zwei großflächigen Elektroden oder eine Interdigitalstruktur (IDS), bei der zwei kammförmige Elektroden ineinandergreifen (Abb. 3.1, Abb. 4.12), verwendet. Mit der Interdigitalstruktur wird bei gleichem spezifischen Widerstand der Sensorschicht ein geringerer Sensorwiderstand gemessen. Auf diese Weise ist für Schichten mit einem hohen spezifischen Widerstand ein geringerer Messaufwand erforderlich, als es zum Auslesen hochohmiger Signale der Fall ist. Im Folgenden werden die Substrate der einzelnen Sensoren beschrieben.

#### ***Keramiksubstrat mit Standard-Elektrodenstruktur für SnO<sub>2</sub>-Dickschicht-Sensoren***

Für SnO<sub>2</sub>-Dickschicht-Sensoren mit Standard-Elektrodenstruktur wurden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrate mit einer Fläche von 3 x 3 mm<sup>2</sup> verwendet (Fa. UST, Geschwenda). Auf dem Substrat sind die Heizbahn und die Elektrodenstruktur in Form einer 2 µm dicken strukturierten Platinschicht aufgebracht (Abb. 4.12). Die Heizbahn befindet sich in der Mitte des Substrats und ist mit einer Isolierungsschicht abgedeckt. Außen liegen zwei großflächige Elektroden mit einem Abstand von etwa 2,4 mm.

#### ***Keramiksubstrat mit Interdigitalstruktur-Elektroden für SnO<sub>2</sub>-Dickschicht-Sensoren***

Für SnO<sub>2</sub>-Dickschicht-Sensoren mit Interdigitalstruktur-Elektroden wurden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrate mit einer Fläche von 3 x 3 mm<sup>2</sup> verwendet (Fa. UST, Geschwenda). Auf dem Substrat sind die Heizbahn und die Elektrodenstruktur in Form einer 2 µm dicken strukturierten Platinschicht aufgebracht (Abb. 4.12). Die Heizbahn befindet sich am äußeren Rand und ist mit einer Isolierungsschicht abgedeckt. In der Mitte liegen die Interdigitalstruktur-Elektroden. Die einzelnen Elektrodenfinger haben eine Breite von 20 µm und eine Länge von 1 340 µm. Der Kontaktabstand zum benachbarten Elektrodenfinger der anderen Elektrode beträgt 25 µm. Die gesamte Struktur hat ein Längen / Breiten-Verhältnis von 2 239 : 1.

### ***Keramiksubstrat mit Interdigitalstruktur-Elektroden für Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren***

Für Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren mit Interdigitalstruktur-Elektroden wurden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrate mit einer Gesamtfläche von  $4 \times 6 \text{ mm}^2$  und einer Sensorfläche von  $4 \times 4 \text{ mm}^2$  verwendet (Fa. UST, Geschwenda). Das Substrat besteht aus zwei aufeinander geklebten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen. Auf dem unteren Plättchen sind eine Heizbahn und ein Widerstands-Temperaturfühler (Pt 100) in Form einer jeweils  $2 \mu\text{m}$  dicken strukturierten Platinschicht aufgebracht. Die Plättchen sind so verbunden, dass die Heizbahn und der Temperaturfühler zwischen den beiden Plättchen liegen. Auf dem oberen Plättchen ist die Interdigitalstruktur in Form einer  $2 \mu\text{m}$  dicken strukturierten Platinschicht aufgebracht. Die Breite der Elektrodenfinger und die Kontaktabstände betragen jeweils  $30 \mu\text{m}$ . Die gesamte Struktur hat ein Längen / Breiten-Verhältnis von  $4\ 300 : 1$ .

### ***Siliziumsubstrat mit Interdigitalstruktur-Elektroden für Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren***

Für Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren mit Interdigitalstruktur-Elektroden wurden Siliziumsubstrate mit einer Gesamtfläche von  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  und einer Sensorfläche von  $0,65 \times 0,65 \text{ mm}^2$  verwendet. Das Substrat wurde im Rahmen des BMFT-Projekts KombiSens (Förderkennzeichen 13MV0288/5) in Zusammenarbeit des Instituts für Angewandte Physik der Universität Gießen mit dem Fraunhofer Institut für Mikroelektronische Schaltungen und Systeme in Duisburg (FhG-IMS Duisburg) entwickelt und im FhG-IMS Duisburg gefertigt.

Auf dem Substrat sind mit jeweils  $200 \text{ nm}$  Dicke eine Heizbahn aus hochdotiertem polykristallinem Silizium, ein Widerstands-Temperaturfühler aus Gold und eine Elektrodenstruktur aus Gold aufgebracht (Abb. 4.12). Die Heizbahn befindet sich unterhalb der Elektrodenstruktur und ist mit einer  $\text{SiO}_2$ -Isolationsschicht abgedeckt. Die Elektrodenstruktur ist in die  $\text{SiO}_2$ -Isolationsschicht versenkt, sodass sich nur eine geringe Stufenhöhe von  $10 \text{ nm}$  (statt  $200 \text{ nm}$ ) ergibt. Dies ermöglicht auch bei dünnen Sensorschichten ( $< 100 \text{ nm}$ ) eine kontinuierliche Bedeckung ohne Risse an den Elektrodenstufen. Die Breite der Elektrodenfinger und die Kontaktabstände betragen jeweils  $2 \mu\text{m}$ . Die gesamte Struktur hat ein Längen / Breiten-Verhältnis von  $52\ 000 : 1$ .

Die Fertigung der Siliziumsubstrate erfolgte auf einem  $4''$ -Wafer mit 925 Elementen.

#### **4.3.2 Präparation**

Die Präparation der Dickschichten erfolgte auf einzelnen Keramiksubstraten, die der Cu-Pc-Dünnschichten auf einen  $4''$ -Wafer mit mehreren Siliziumsubstraten. Die Keramiksubstrate wurden vor der Präparation für jeweils 10 Minuten mit Aceton, Iso-Propanol und bidestilliertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt.

### ***SnO<sub>2</sub>-Dickschicht-Sensoren***

Die Präparation der SnO<sub>2</sub>-Schichten erfolgte durch das Aufbringen einer Suspension. Dazu wurde eine Suspension aus 300 mg SnO<sub>2</sub> (Fa. Merck, 99 %) und 3 ml bidestilliertem Wasser hergestellt und durch manuelles Schütteln homogenisiert. Anschließend wurden mit einer Mikropipette jeweils 3 µl der Suspension entnommen und auf das entsprechende Keramiksubstrat aufgebracht. Danach trocknete die Suspension für 12 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend wurde die Schicht unter synthetischer Luft mit 50 % relativer Feuchte getempert. Dazu wurde eine elektrische Heizspannung angelegt und die Substrattemperatur stufenweise erhöht:

0 V → 2 V (150 °C) mit 0,1 V / 10 min  
2 V → 6 V (550 °C) mit 0,2 V / 10 min  
6 V (550 °C) für 60 min

Die Erhöhung der Heizspannung erfolgte im unteren Temperaturbereich langsamer, um das restliche Wasser langsam zu verdampfen und die Gefahr der Rissbildung zu reduzieren.

### ***Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren***

Die Präparation der Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren erfolgte in Form eines Aufpressverfahrens. Dieses in [Uwi 95] entwickelte Verfahren wurde dem Aufbringen einer Suspension vorgezogen, da letzteres Verfahren nach [Uwi 95] und [Schü 94] keine ausreichende Haftung gewährleistet.

Als Ausgangsmaterial wurde zweifach sublimiertes Cu-Pc (Fa. BASF) verwendet. Dieses wurde mit einem Glasmörser zerstoßen, um die bis zu 3 mm langen Cu-Pc-Kristallnadeln zu zerkleinern. Auf diese Weise wird die maximale Länge der Kristallnadeln unter 150 µm gebracht [Schü 94]. Anschließend wurde das Cu-Pc in eine Miniaturpresse aus Edelstahl gebracht. Diese besteht aus einem einschraubbaren Edelstahlstempel und einer schmalen Öffnung am unteren Ende. Damit wurde das Cu-Pc zu einer Art Bleistiftmine gepresst und auf das Keramiksubstrat aufgerieben. Nach der Präparation wurde die Schicht getempert. Dazu wurde sie an Luft für 30 min bei 180 °C elektrisch geheizt.

### ***Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren mit Palladium-Dotierung***

Die Präparation der Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren mit Palladium-Dotierung erfolgte analog den reinen Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren mit dem Aufpressverfahren. Dazu wurde zweifach sublimiertes Cu-Pc (Fa. BASF) mit einem Glasmörser zerstoßen. Diesem wurden 6 Gew.% Palladium in Form von Palladium(II)-Acetat (Fa. Fluka, Reinheit 99 %, Pd-Anteil 47 Gew.%) zugesetzt. Anschließend wurde eine Suspension mit Aceton hergestellt und im Ultraschallbad gemischt. Danach wurde die Cu-Pc/Pd-Acetat-Mischung bei 50 °C getrocknet. Die Mischung

wurde anschließend für 5 Minuten auf 200 °C gebracht. Dabei zersetzt sich das Palladium-Acetat in der Art, sodass die organischen Bestandteile entweichen und eine Cu-Pc/Pd-Mischung zurückbleibt. Diese wurde erneut mit dem Glasmörser zerstoßen, in die Miniaturpresse gebracht, gepresst und auf das Keramiksubstrat aufgerieben. Nach der Präparation wurde die Schicht getempert. Dazu wurde sie an Luft für 30 min bei 180 °C elektrisch geheizt. Die Präparation der Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren mit Palladium-Dotierung wurde von Herrn Uwira vom Institut für Angewandte Physik der Universität Gießen durchgeführt.

### ***Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren***

Die Präparation der Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren erfolgte mittels Vakuum-Sublimation. Dabei wurde zweifach sublimiertes Cu-Pc (Fa. BASF) auf einen 4"-Wafer mit 925 Sensorelementen aufgedampft. Anschließend wurden die einzelnen Sensoren des Wafers gesockelt und kontaktiert. Nach der Präparation wurde die Schicht getempert. Dazu wurde sie an Luft für 30 min bei 180 °C elektrisch geheizt.

Die Sensoren wurden im Rahmen des BMFT-Projektes KombiSens (Förderkennzeichen 13MV0288/5) von Herrn Schütze, Herrn Uwira und Herrn Diehl vom Institut für Angewandte Physik der Universität Gießen in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut für Mikroelektronische Schaltungen und Systeme in Duisburg (FhG-IMS Duisburg) hergestellt. Eine ausführliche Beschreibung des Präparationsvorgangs ist in [Schü 94] gegeben.

### **4.3.3 Konditionierung**

Nach der Präparation wurden alle Sensoren mit Gasangeboten konditioniert. Dazu wurden

- 100 ppm NO<sub>2</sub> (1. Angebot)
- 100 ppm CO
- 40 ppm Diethylamin
- 100 ppm NO<sub>2</sub> (2. Angebot)
- Gasemissionen von Buchenholzschnelbränden (siehe Kapitel 4.4.2.2, CO-Gehalt 700 ppm)

für etwa 5 s in das in Kapitel 4.1.3.1 beschriebene Sensorgehäuse gebracht. Dabei reagieren SnO<sub>2</sub>-Sensoren auf CO, Diethylamin und die Buchenholzschnelgase mit Leitwerterhöhung, während NO<sub>2</sub> eine Leitwertsenkung hervorruft. Alle Cu-Pc-Sensoren reagieren auf Diethylamin und die Buchenholzschnelgase mit einer Leitwertsenkung und auf NO<sub>2</sub> mit einer Leitwerterhöhung. Auf CO zeigen sie die Cu-Pc-Sensoren keine signifikante Reaktion.

## 4.4 Versuchsdurchführung

### 4.4.1 Durchführung der Schwelbrandversuche

#### *Holzschwelbrand*

Es wurden Buchenholz- und Fichtenholzstücke der Größe  $3,5 \times 1,5 \times 0,5 \text{ cm}^3$  und einem Gewicht von 4,9 g bzw. 2,9 g bei  $600 \text{ °C}$  verschwelt. Die Buchenholzstücke stammten von einem gedämpften Holzstamm, die Fichtenholzstücke von einer Transportpalette. Die Verschwelungstemperatur wurde in Anlehnung an das Testfeuer TF2 „Pyrolyseschwelbrand“ (Holzschwelbrand Buchenholz) nach EN54 Teil 9 [Lin 98, DIN 84] gewählt.

Zur Verschwelung wird die Oberfläche eines Keramikdrahtnetzes mittels eines 800 Watt Infrarotbrenners (Typ Power Cube IRB 2 der Firma Johanna Otto GmbH) mit zwischengelagerter Ceranplatte auf  $600 \text{ °C}$  erhitzt. Anschließend wird ein Holzstück aufgelegt. Der Schwelvorgang beginnt nach ca. 20 s und endet nach ca. 5 min. Dabei kommt es zu keiner offenen Flamme. Die Buchenholzstücke verschwelen vollständig zu Koks, während die Fichtenholzstücke sich während der Verschwelung an der Unterseite wölben und aufgrund des geringeren Kontaktes zur Heizfläche nur zu ca. 80 % verschwelen.

#### *Baumwollschwelbrand*

Es wurden Baumwoll-Lunten mit einem Durchmesser von 3 mm selbstständig verschwelt.

Zur Verschwelung wird die Lunte mit einer offenen Flamme entzündet und nach 10 s ausgeblasen. Anschließend schwelt die Baumwoll-Lunte selbstständig mit geringer Rauchentwicklung weiter.

#### *Braunkohlenschwelbrand*

Es wurde Braunkohlenstaub von rheinischer Braunkohle verschwelt. Aufgrund der geringen Rauchentwicklung bei einer selbstständigen Braunkohlenverschwelung im Labormaßstab, wurde eine Verschwelung unter elektrischer Heizleistung gewählt.

Zur Verschwelung werden 10 g Braunkohlenstaub in ein Glasgefäß (5 ml,  $3,5 \text{ cm}$  Durchmesser) gebracht, elektrisch für 5 s mit 12 Watt gezündet und anschließend bei einer Heizleistung von 7 Watt verschwelt.

### ***Gasemissionen erhitzter Kaffeebohnen***

Es wurden ungeröstete Kaffeebohnen in ein 20 ml Probengläschen (Vial) gefüllt, mit einem Deckel mit Septumabschluss gasdicht verschlossen und im Headspaceofen des Autosamplers (siehe Kapitel 4.1.4.4) für 20 min auf 200 °C erhitzt. Die Messungen wurden von Frau Felde und Frau Schlicht vom Institut für Angewandte Physik der Universität Gießen im Rahmen des BMBF-Projektes SPAN (Förderkennzeichen 16SV1075/0) durchgeführt.

## **4.4.2 Probennahme und Anreicherung**

### **4.4.2.1 Probennahme Gasbehälter ohne Anreicherung**

Die Rauchgasproben wurden mit einer Gasmaus gezogen, über eine gasdichte Spritze entnommen und in den Gaschromatographen injiziert.

Für diese Methode werden die Rauchgase ca. 5 cm oberhalb der Brandlast über einen Teflon-Partikelfilter (Porengröße 10 µm) und einen 20 cm langen PFA-Schlauch in eine Gasmaus mittels einer Pumpe angesaugt. Die Gasmaus hat ein Volumen von 1 Liter und steht unter Raumtemperatur. Für die Messungen der Holzschwelgase erfolgt die Ansaugung mit einem Fluss von 1 000 ml/min für 4 Minuten. Die Baumwoll- und Braunkohlenschwelgase, die eine geringere Rauchentwicklung aufweisen, werden mit einem Fluss von 250 ml/min für 4 Minuten angesaugt.

Aus der Gasmaus werden durch ein Septum 10 ml der Probe mit einer gasdichten Spritze entnommen und über den Injektor des Gaschromatographen auf die Säule gebracht.

Optional wird die Gasmaus während der Ansaugung und der Probenentnahme mit gasdichter Spritze mittels eines Infrarotbrenners auf eine mittlere Temperatur von etwa 80 °C geheizt.

Parallele Messungen des CO- und CO<sub>2</sub>-Gehalts der Rauchgasprobe werden mit einem Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR) durchgeführt. Dabei werden 140 ml der Rauchgasprobe direkt aus der Gasmaus in das FTIR gesaugt (siehe Kapitel 4.4.2.8).

### **4.4.2.2 Probennahme Gasbehälter mit interner Festphasenanreicherung (SPT)**

Die Rauchgasproben wurden mit einem Edelstahlbehälter gezogen, auf einer internen Festphasenanreicherungs-Einheit (Sample Preconcentration Trap, SPT) des Gaschromatographen adsorbiert, thermisch desorbiert und über eine interne Ventilschaltung auf die Säule gegeben. Es wurde ein dreistufiger Adsorber aus Tenax GR, Carbo-pack B und Carbo-sieve S-III eingesetzt. Der Aufbau der SPT und der Ablauf der Messungen sind in Kapitel 4.1.4.3 ausführlich beschrieben.

Für diese Methode werden die Rauchgase ca. 5 cm oberhalb der Brandlast über einen Teflon-Partikelfilter (Porengröße 10  $\mu\text{m}$ ) und einen 20 cm langen PFA-Schlauch in einen evakuierten Edelstahlbehälter gesaugt. Der Edelstahlbehälter ist durch Silanisierung desaktiviert, hat ein Volumen von 1 Liter und steht unter Raumtemperatur. Die Ansaugung erfolgt innerhalb von 20 s. Anschließend wird der Edelstahlbehälter mit 2 bar synthetischer Luft aufgedrückt.

Für die Anreicherungsprozedur wird der Edelstahlbehälter an das Leitungs- und Ventilsystem der SPT angeschlossen. Am Surrogat-Anschluss (siehe Kapitel 4.1.4.3) befindet sich eine Druckgasflasche mit synthetischer Luft. In der Adsorptionsphase wird die unter Überdruck stehende Probe über den optional gekühlten Adsorber und einen Massendurchflussregler, der den Adsorptionsfluss auf 25 ml/min regelt, zum Auspuff geleitet. Das angereicherte Probenvolumen beträgt je nach Messung 75 ml oder 150 ml. Nach der Adsorptionsphase folgt eine Spülphase, in der das Trägergas des Gaschromatographen mit einem Fluss von 5 ml/min durch das kalte Adsorbersystem geleitet wird (entgegengesetzte Richtung der Adsorption) und die nichtadsorbierten Komponenten im Leitungssystem und in den Zwischenräumen des Adsorbers auf die Säule bringt. Anschließend folgt die Desorptionsphase, in der das Adsorbentmaterial auf 180 °C geheizt wird und die angereicherten Komponenten desorbieren. Diese werden im Trägergas des Gaschromatographen analog der Spülphase auf die Säule geleitet. In einer Vorsäule werden die Komponenten optional kryofocussiert.

Parallele Messungen des CO- und CO<sub>2</sub>-Gehalts der Rauchgasprobe werden mit einem Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR) durchgeführt. Dazu wird mit dem unter Überdruck stehenden Edelstahlbehälter ein Probennahmebeutel (Tedlar) befüllt. Aus diesem werden 140 ml der Rauchgasprobe in das FTIR gesaugt.

Die Konditionierung der Sensoren mit Buchenholzschwelgasen (siehe Kapitel 4.3.3) wird ebenfalls über einen Tedlarbeutel durchgeführt.

#### **4.4.2.3 Probennahme Silicagel mit Flüssigextraktion**

Die Rauchgasproben wurden über einen externen Silicagel-Adsorber angereichert, flüssig extrahiert und als extrahierte Probe flüssig injiziert. Dabei werden auf Silicagel basierende Probennahmeröhrchen der Firma Dräger (Typ ADS, 300 mg Adsorbentmaterial) für organische Verbindungen und Amine eingesetzt. Die Röhrchen bestehen aus einer Sammelschicht zur Anreicherung und einer Kontrollschicht zur Überprüfung von Durchbrucheffekten.

Für diese Methode werden die Rauchgase ca. 5 cm oberhalb der Brandlast direkt durch das Adsorberröhrchen mittels einer Pumpe mit einem Fluss von 650 ml/min angesaugt. Das angereicherte Probenvolumen beträgt je nach Messung 3,25 l, 6,5 l oder 13 l. Nach der Probennahme werden beide Silicagel-Schichten aus dem Röhrchen entfernt und mit je 5 ml Lösungsmittel für 60 min im Ultraschallbad extrahiert. Als Lösungsmittel werden optional

Methanol und Methanol mit 5 % Kaliumhydroxid eingesetzt. Aus der extrahierten flüssigen Probe werden je nach Messung 1 - 3 µl entnommen und über den heißen Injektor auf die Säule gebracht.

#### **4.4.2.4 Probennahme Glasgefäß mit SPME-Anreicherung**

Die Rauchgasproben wurden direkt aus dem Rauchgas mit einem Probengläschen (Vial) gezogen, auf einer Festphasenmikroextraktions-Faser (SPME-Faser) angereichert und im heißen Injektor des Gaschromatographen desorbiert. Als Faser wurde eine unpolare Polydimethylsiloxan-Faser (PDMS) mit 100 µm Schichtdicke eingesetzt.

Für diese Methode werden Vials (Volumen 20 ml, Durchmesser 23 mm, Höhe 75 mm) für 30 s in die Strömungsfahnen der Rauchgase gehalten und anschließend mit einem Septumdeckel gasdicht verschlossen.

Die Anreicherungsprozedur wird mit Hilfe eines Autosamplers durchgeführt, der die Vials aus einem Tablettständer entnimmt und die aufeinanderfolgenden Vorgänge der Temperierung, Anreicherung und Desorption automatisch steuert (siehe Kapitel 4.1.4.3 und Kapitel 4.1.4.4). Die Anreicherungstemperatur beträgt je nach Messung Raumtemperatur, 80 °C oder 120 °C. Für geheizte Proben wird das Vial in den Headspaceofen gebracht und für 10 Minuten stabilisiert. Zur Anreicherung durchsticht die Kanüle der SPME-Einheit das Gefäßseptum. Die SPME-Faser wird etwa 1 cm ausgefahren (Position 22,0 mm unterhalb des Septums) und verbleibt dort für die eingestellte Anreicherungsdauer, die je nach Messung 30 min oder 90 min beträgt. Nach Beendigung der Anreicherungszeit wird die Faser in den heißen Injektor des Gaschromatographen gebracht, wo die Komponenten desorbieren und auf die Säule gelangen. Zur Konditionierung verbleibt die Faser während des gesamten GC-Laufs im heißen Injektor.

Optional werden aus dem Vial 3 ml der Rauchgasprobe mit einer gasdichten Spritze entnommen und ohne Anreicherung injiziert. Damit sollen Effizienz und Selektivität der SPME-Anreicherung bewertet werden.

#### **4.4.2.5 Probennahme gasdichte Spritze**

Die Rauchgasproben wurden direkt aus dem Rauchgas mit einer gasdichten Spritze entnommen und in den Gaschromatographen injiziert.

Für diese Methode werden die Rauchgase ca. 1 cm oberhalb der Brandlast mit einer kalten gasdichten Spritze entnommen. Dabei werden 10 ml der Probe innerhalb von 5 s gezogen. Die Probe wird anschließend über den heißen Injektor des Gaschromatographen auf die Säule gebracht.

Optional wird die Methode im gleichen Zeitablauf ohne das Aufziehen der Spritze durchgeführt. Damit sollen Kondensationseffekte auf der kalten Spritzennadel bewertet werden.

#### **4.4.2.6 Probennahme Headspace-Messung mit temperierter Autosamplerspritze**

Zur Messung der Gasemissionen erhitzter Kaffeebohnen wurden diese in ein Probengläschen (Vial) gefüllt, gasdicht mit einem Septumdeckel verschlossen und im Headspaceofen für 20 min auf 200 °C erhitzt (siehe Kapitel 4.4.1). Anschließend wurde mit einer auf 150 °C geheizten Autosamplerspritze (siehe Kapitel 4.3.3) 1 ml der Probe entnommen und über den heißen Injektor auf die Säule gegeben.

#### **4.4.2.7 Probennahme HPLC-Analyse**

Die Rauchgase von Buchenholzschnitzbränden wurden vom Institut für Umweltanalytik und Geotechnik UEG GmbH in Wetzlar hinsichtlich dem Auftreten organischer Säuren und leichtflüchtiger Aldehyde mittels High Performance Liquid Chromatography (HPLC) analysiert.

Dazu wurden die Rauchgase über einen externen Silicagel-Adsorber bzw. einen externen Silicagel-Adsorber mit Derivatisierungsmittel angereichert. Die Probennahmebedingungen entsprechen denen der in Kapitel 4.4.2.4 beschriebenen Probennahme auf Silicagel mit Flüssigextraktion. Zur Abdeckung eines größeren Dynamikbereiches wurden jeweils 1 l, 5 l und 20 l der Rauchgasprobe angereichert. Die Adsorberröhrchen werden flüssig extrahiert und das Extrakt mittels HPLC, einem unselektiven Detektor und Referenzstandards analysiert.

#### **4.4.2.8 Probennahme FTIR-Analyse**

Die Probennahme der Rauchgase zur Analyse mit dem Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR) erfolgte mit einer Gasmaus analog den in Kapitel 4.4.2.1 beschriebenen Bedingungen.

Anschließend wird die Gasmaus an die interne Ansaugvorrichtung des FTIR angeschlossen und geöffnet. Im Probennahmezyklus des FTIR werden bei einer Spülzeit der Gaswege von 5 s etwa 300 ml der Gasprobe durch die 3 ml große Messkammer gesaugt. Das Infrarot-Spektrum wird im Bereich von  $600\text{ cm}^{-1}$  -  $4000\text{ cm}^{-1}$  ( $16,6\text{ }\mu\text{m}$  -  $2,5\text{ }\mu\text{m}$ ) mit einer Auflösung von  $15\text{ cm}^{-1}$  bei einer Mittelung über 8 Scans aufgenommen. Zur quantitativen Auswertung der Signale werden die Intensitäten identifizierter Absorptionsbanden mit denen entsprechender Referenzspektren verglichen. Im Falle von Überlagerungen mehrerer Banden werden Maximalwerte angegeben.

#### 4.4.3 Messung von Teststandards

Die Messung von Teststandards dient zur Kontrolle der Retentionszeiten, der Massenspektren und der Sensorreaktion auf einzelne definierte chemische Substanzen. Dabei werden Konzentrationen gewählt, die oberhalb denen in den jeweiligen Rauchgasproben liegen.

##### *Standardlösungen zur Identifizierung von Rauchgaskomponenten*

Reinsubstanzen aus den als Rauchgaskomponenten identifizierten Stoffgruppen der

- 2-Methoxy-Phenole (Guaiacole) mit Kohlenwasserstoffrest
- 2,6-Dimethoxy-Phenole (Syringole) mit Kohlenwasserstoffrest
- sonstige Methoxy-Phenole (Guaiacole und Syringole)
- Dihydroxy-Benzole
- Cyclopentene
- Furane und Pyrane
- leichtflüchtigen Schwelgaskomponenten

wurden in Konzentrationen von 1 - 10 mg pro 100 ml Methanol gelöst und mit einem Volumen von 1 µl flüssig in den GC injiziert. Die Auflistung der einzelnen Substanzen mit den entsprechenden MS-Signalen ist in Tabelle 5.17 dargestellt.

##### *Standardlösung mit organischen Lösungsmitteln*

Ein flüssiges Gemisch aus 20 verschiedenen Lösungsmitteln aus den Stoffgruppen der

- Alkohole
- Methoxy-Alkohole
- Ketone
- Ester

mit jeweils 5 Vol.% wurde mit einem Volumen von 5 µl in den Gasraum eines mit 5 l synthetischer Luft befüllten Probenbeutels (Tedlar) injiziert und bei Raumtemperatur verdampft. Anschließend wurde der Tedlarbeutel an das Leitungs-, Ventil- und Pumpsystem der internen SPT des GC/MS Saturn 2000 angeschlossen. Analog dem in Kapitel 4.4.2.2 beschriebenen Ablauf wurden 25 ml der Probe angereichert, thermisch desorbiert und auf die Säule gebracht. Die Auflistung der einzelnen Substanzen mit den entsprechenden MS-Signalen ist in Tabelle 5.18 dargestellt.

### ***Standardlösungen von Einzelsubstanzen zur Charakterisierung der Sensorreaktion***

Standardlösungen mit einzelnen Substanzen werden für Untersuchungen zur Sensitivität von Sensoren und zur Temperaturabhängigkeit der Sensorreaktion angeboten. Dazu werden die Reinsubstanzen in Methanol gelöst. Die Konzentrationen bzw. die angebotenen Probenmengen sind verschieden und an die jeweilige Sensitivität der entsprechenden Sensoren angepasst. Die einzelnen Standards sind in folgender Tabelle dargestellt.

<b>Substanz</b>	<b>Konzentration Standard</b>	<b>Injektionsvolumen</b>	<b>Probenmenge</b>
2-Methoxy-Phenol, 4-Methyl (4-Methyl-Guaiacol)	10 mg / 100 ml (9.2 µl / 100 ml)	1,8 µl	180 ng
2,6-Dimethoxy-Phenol, 4-Methyl (4-Methyl-Syringol)	10 mg / 100 ml (9.2 µl / 100 ml)	1,8 µl	180 ng
1,2-Dihydroxy-Benzol (Catechol)	0,9 mg / 100 ml	2,0 µl	18 ng
1,3-Dihydroxy-Benzol (Resorcinol)	9 mg / 100 ml	2,0 µl	180 ng
1,4-Dihydroxy-Benzol (Hydrochinon)	0,45 mg / 100 ml	1,0 µl	4,5 ng

***Tabelle 4.2:***

*Standardlösungen und Injektionsvolumina einzelner in Methanol gelöster Verbindungen zur Charakterisierung der Sensorreaktion.*

#### **4.4.4 Einstellungen der HRGC/SOMMSA-Messungen**

Die wesentlichen Einstellungen des Gaschromatographen, des Massenspektrometers, der Sensoren sowie der Probennahme- und Anreicherungsverfahren sind im Folgenden dargestellt.

##### **4.4.4.1 Einstellungen Gaschromatograph**

Die Einstellungen des Gaschromatographen umfassen die Parameter der Säule, des Trägergasstroms, der Injektion und des Temperaturprogramms.

Im Rahmen der Messung von Schwelgasen wurden zwei verschiedene Temperaturprogramme angewendet. Sie unterscheiden sich in der Starttemperatur bei gleicher Rampengeschwindigkeit. Im ersten Programm ist die Starttemperatur 0 °C und wird für 2 min isotherm gehalten, während im zweiten Programm die Starttemperatur 40 °C für 22 min isotherm gehalten wird.

Anschließend wird die Temperatur jeweils mit 2 °C/min bis auf 200 °C (8 min isotherm) und mit 20 °C/min weiter auf 240 °C (8 min isotherm) erhöht. Nach 22 min sind beide Programme auf 40 °C und verlaufen identisch weiter.

Mit der Starttemperatur 0 °C lassen sich leichter flüchtige Verbindungen besser auflösen. Dieses Temperaturprogramm erfordert allerdings eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff (LN<sub>2</sub>). Messungen, bei denen die leichter flüchtigen Verbindungen nur eine geringe Bedeutung haben, werden mit dem anderen Temperaturprogramm durchgeführt, da bei einer Starttemperatur von 40 °C keine LN<sub>2</sub>-Kühlung benötigt wird. Für die Temperaturerhöhung ist eine flache Rampe gewählt, damit die Chromatogrammpeaks einen größeren zeitlichen Abstand haben und die Signale der relativ trägen Sensoren besser getrennt werden.

Teststandards mit Einzelsubstanzen wurden mit einem kürzeren Temperaturprogramm gemessen. Bei diesem ist die Starttemperatur 40 °C. Die Temperatur wird sofort mit 5 °C/min bis auf 200 °C und anschließend mit 20 °C/min weiter auf 240 °C (6 min isotherm) erhöht.

Der GC-Injektor wurde für Gasinjektionen (Gasbehältermessung ohne Anreicherung, Probennahme gasdichte Spritze), Flüssiginjektionen (Silicagelanreicherung mit Flüssigextraktion, Referenzstandards) und SPME-Desorptionen genutzt. Da die zu qualifizierenden Sensoren z. T. geringe Empfindlichkeiten aufweisen, erfolgt die Injektion splitlos. Die Injektor-Einstellungen sind für alle drei Injektionsarten gleich gewählt. Die Parameter der Probenaufgabe über die interne Festphasenanreicherungs-Einheit (Sample Preconcentration Trap, SPT) sind in unter „Einstellungen Probenaufgabe“ beschrieben. Die Einstellungen des Gaschromatographen sind im einzelnen:

### ***Säule***

Stationäre Phase	CP-SIL8 CB für Amine, Fa. Varian
Länge	30 m
Innendurchmesser	0,53 mm
Filmdicke	1 µm
Maximaltemperatur	315 °C
empfohlene Höchsttemperatur	275 °C

### ***Trägergas***

Trägergas	Helium 5.0
Fluss	5 ml/min, entspricht 38 cm/s
Eluatstromteilung MS : Sensorblock	1 : 4

### ***Injektor***

Injektionsart	splitlos, nach 2 min Splitspülung im Verhältnis 1 : 30
Injektortemperatur	220°C
Injektionsvolumen	→ siehe Einstellungen Probenaufgabe

**Temperaturprogramm**

Temperaturprogramm 1	0 °C (2 min) → 2 °C/min → 200 °C (8 min) → 20 °C/min → 240 °C (8 min) Messdauer 120 min
Temperaturprogramm 2	40 °C (22 min) → 2 °C/min → 200 °C (8 min) → 20 °C/min → 240 °C (8 min) Messdauer 120 min
Temperaturprogramm 3	40 °C (0 min) → 5 °C/min → 200 °C (0 min) → 20 °C/min → 240 °C (6 min) Messdauer 40 min

**4.4.4.2 Einstellungen Ion Trap-Massenspektrometer**

Im Folgenden sind die in Kapitel 4.1.2.2 beschriebenen Parameter des Massenspektrometers dargestellt. In Abhängigkeit des Untersuchungsziels wird zwischen drei aufgenommen Massenbereichen variiert. Standardmäßig werden die Massenspektren im Bereich 34 - 650 AMU aufgenommen. Der Massenbereich 25 - 650 AMU wird zur besseren Identifikation einzelner Verbindungen mit der MS-Datenbank gewählt, während der Massenbereich 16 - 650 AMU nur zur Darstellung des Wassersignals dient. Die Einstellungen im einzelnen sind:

**Prescan**

Prescan Ionisationszeit	100 µs
Background Mass	33 AMU, 24 AMU bzw. 15 AMU
Dump Value	650 AMU

**Ionisation**

Target TIC	20 000 Ionen
maximale Ionisationszeit	25 ms

**Massenscan**

Low Mass	34 AMU, 25 AMU bzw. 16 AMU
High Mass	650 AMU
Massenbereich Segment 1	10 - 99 AMU
Massenbereich Segment 2	100 - 249 AMU
Massenbereich Segment 3	250 - 399 AMU
Massenbereich Segment 4	400 - 650 AMU
Storage Level 1. Segment	30 AMU, 22 AMU bzw. 10 AMU
Storage Level 2. - 4. Segment	35 AMU

***Gesamtscan***

Scanrate	1 Scan/s
Anzahl Mikroskans	3

**4.4.4.3 Einstellungen Sensoren**

Im Folgenden sind die Parameter des Sensorblocks inklusive Gaszuleitung sowie der Einstellungen zur Messung der Sensorleitwerte dargestellt. Des Weiteren ist der Temperaturbereich, in dem die einzelnen Sensoren untersucht wurden (siehe Kapitel 5.4.2), angegeben. Die Einstellungen im einzelnen sind:

***Sensorblock***

Sensorblocktemperatur	150 °C, optional 50 °C - 150 °C (siehe Kapitel 5.2.2)
Volumen Sensorblock	2 ml
Analytfluss durch Sensorblock	4 ml /min
Make-Up-Gas	syn. Luft mit 66 % r. F.
Make-Up-Gasfluss	15 ml / min

***Leitwertmessung***

Messverfahren	Konstantspannungs-Messung
Messspannung	0,5 V
Aufnahmefrequenz	1 Hz

***Sensortemperatur***

SnO <sub>2</sub>	270 °C, optional 165 °C - 330 °C
Cu-Pc-Dünnschicht	100 °C, optional 80 °C - 145 °C
Cu-Pc-Dickschicht	145 °C, optional 80 °C - 145 °C
Cu-Pc-Dickschicht / Pd	160 °C, optional 80 °C - 160 °C

**4.4.4.4 Einstellungen Probenaufgabe**

Im Folgenden sind die Parameter der einzelnen Probennahme- und Anreicherungsverfahren beschrieben. Verschiedene Parameter sind bei der Methodenentwicklung variiert worden. Die nur dabei eingestellten Werte sind unter „optional“ dargestellt.

***Probennahme Gasbehälter ohne Anreicherung***

Injektionsvolumen	10 ml
Temperatur Gasbehälter	Raumtemperatur, optional 80 °C

***Probennahme Gasbehälter mit interner Festphasenanreicherung (SPT)***

Adsorbiermaterial	Tenax GR, Carbopack B, Carbosieve S-III
Standby-Temperatur	50 °C
Surrogat-Eingang	synthetische Luft
Anreicherungsfluss	25 ml/min
Anreicherungsdauer	3 min oder 6 min
Anreicherungsvolumen	75 ml oder 150 ml
Adsorptionstemperatur	30 °C, optional 5 °C
Dauer Spülphase	30 min, optional 2 min
Ofentemperatur Spülphase	200 °C, optional Starttemperatur
Fluss Desorption	5 ml/min
Desorptionstemperatur	180 °C
Kryofocussierung	keine, optional Vorsäule bei -20 °C
Zeitablauf	→ siehe Anhang D

***Probennahme Silicagel mit Flüssigextraktion***

Adsorbiermaterial	Silicagelbasis, Typ ADS
Adsorbiermenge	300 mg
Anreicherungsvolumen	3,25 l, 6,5 l oder 13 l
Extraktionsmittel	Methanol, optional Methanol mit 5 % KOH
Injektionsvolumen	1 - 3 µl

***Probennahme Glasgefäß mit SPME-Anreicherung***

Glasgefäß	20 ml, Ø = 23 mm, h = 75 mm
Faser	Polydimethylsiloxan (PDMS)
Filmdicke	100 µm

---

Anreicherungstemperatur	80 °C, optional Raumtemperatur, 120 °C
Stabilisierungszeit	10 min
Eindringtiefe Kanüle	22,0 mm
Anreicherungsdauer	30 min, optional 90 min
Desorptionstemperatur	220 °C (→ siehe Injektor)
Desorptionszeit	komplette GC/MS-Messung

***Probennahme gasdichte Spritze***

Injektionsvolumen	10 ml, optional 0 ml
-------------------	----------------------

## 5 Ergebnisse

5.1 Methodenentwicklung von Probennahme- und Anreicherungsverfahren.....	106
5.1.0 Klassifizierung der MS-Chromatogramme von Buchenholzschwelgasen zur Beschreibung von Selektivitäten.....	107
5.1.1 Probennahme Gasbehälter ohne Anreicherung.....	108
5.1.2 Probennahme Gasbehälter mit interner Festphasenanreicherung (SPT).....	111
5.1.3 Probennahme Silicagel mit Flüssigextraktion.....	114
5.1.4 Probennahme Glasgefäß mit SPME-Anreicherung.....	116
5.1.5 Probennahme gasdichte Spritze.....	119
5.2 Korrelation von Sensor- und MS-Signalen.....	120
5.2.1 Korrelation der Retentionszeiten von Sensor- und MS-Signalen.....	120
5.2.2 Einfluss des Sensorgehäuses auf Retentionszeit des Sensorsignals.....	122
5.2.3 Sensitivitäten.....	124
5.3 Gasemissionen Schwelbrände.....	125
5.3.1 Rauchgase Buchenholzschwelbrand.....	125
5.3.1.1 Analytische Untersuchungen.....	125
5.3.1.1.1 GC/MS-Analyse.....	125
5.3.1.1.2 HPLC-Analyse.....	132
5.3.1.1.3 FTIR-Analyse.....	132
5.3.1.2 Reaktion Gassensoren auf Rauchgaskomponenten.....	133
5.3.1.2.1 SnO <sub>2</sub> -Sensoren.....	133
5.3.1.2.2 Kupfer-Phthalocyanin-Dünnschicht-Sensoren.....	140
5.3.1.2.3 Kupfer-Phthalocyanin-Dickschicht-Sensoren.....	145
5.3.1.2.4 Kupfer-Phthalocyanin-Dickschicht-Sensoren mit Palladium-Dotierung.....	146
5.3.2 Rauchgase Fichtenholzschwelbrand.....	148
5.3.2.1 GC/MS-Analyse.....	148
5.3.2.2 Reaktion Gassensoren auf Rauchgaskomponenten.....	149
5.3.3 Rauchgase Baumwollschwelbrand.....	152
5.3.3.1 GC/MS-Analyse.....	152
5.3.3.2 Reaktion Gassensoren auf Rauchgaskomponenten.....	153
5.3.4 Rauchgase Braunkohlenschwelbrand.....	155
5.3.4.1 GC/MS-Analyse.....	155
5.3.4.2 Reaktion Gassensoren auf Rauchgaskomponenten.....	156
5.3.5 Gasemissionen erhitzter Kaffeebohnen.....	158
5.3.5.1 GC/MS-Analyse.....	158
5.3.5.2 Reaktion Gassensoren auf Gasemissionen erhitzter Kaffeebohnen.....	158
5.4 Sensorreaktion Einzelkomponenten.....	160
5.4.1 Sensorreaktion auf Einzelkomponenten von Schwelgasen.....	160
5.4.2 Temperaturabhängigkeit der Sensorreaktionen.....	163

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Methodenentwicklung von Probennahme- und Anreicherungsverfahren

Die in Kapitel 4.4.2 beschriebenen Probennahme- und Anreicherungsverfahren wurden für die Applikation der Buchenholzschwelgase (siehe Kapitel 4.4.1) untersucht und optimiert. In diesem Kapitel werden methodisch relevante Parameter sowie die Selektivitäten der einzelnen Verfahren dargestellt. Eine schematische Aufstellung der einzelnen Verfahren ist in Abb. 5.1 gegeben, wobei die in Kapitel 5.3 eingesetzten Probennahme- und Anreicherungsverfahren zur Sensorqualifizierung mittels HRGC/SOMMSA-Messungen hervorgehoben sind.

Die Untersuchungen zur Methodenentwicklung wurden mit den in Kapitel 4.4.4.1 und 4.4.4.2 beschriebenen GC/MS-Einstellungen durchgeführt, wobei je nach Untersuchungsziel die Starttemperatur des GC-Ofens (0 °C oder 40 °C) und die unterste aufgenommene Massenzahl (34, 25 oder 16) variiert wurden. Standardmäßig wurden die Massenspektren im Bereich 34 - 650 AMU aufgenommen. Der Massenbereich 25 - 650 AMU wurde zur besseren Identifikation einzelner Verbindungen mit der MS-Datenbank gewählt, während der Massenbereich 16 - 650 AMU nur zur Darstellung des Wassersignals diente. Die Starttemperatur des GC-Ofens ist bei den einzelnen Untersuchungen angegeben.

Zur Darstellung der Selektivitäten der einzelnen Probennahme- und Anreicherungsverfahren werden verschiedene Daten der MS-Chromatogramme zusammengestellt. Dazu gehören die maximalen Intensitäten in der Darstellung des Totalionenstroms sowie der erste und der letzte signifikante aufgelöste Peak. Dabei werden diejenigen Peaks als signifikant bezeichnet, die in der Darstellung des Totalionenstroms vom Massenbereich 34 - 650 AMU ein Signal größer 1 ke aufweisen. Zudem werden relativ zur ungeheizten Gasbehältermessung ohne Anreicherung (Kapitel 5.1.1) qualitative Vergleiche zu den Intensitäten der leichtflüchtigen Komponenten im Elutionsbereich bis 60 °C und der schwerflüchtigen Komponenten im Elutionsbereich ab 120 °C gezogen. Dabei wird für den Bereich der leichtflüchtigen Komponenten die Identifikationsmöglichkeit mit einer Erkennungssoftware mit MS-Datenbank berücksichtigt. Im Bereich der schwerflüchtigen Komponenten ist das Auftreten von Substanzen aus den Stoffklassen der Methoxy-Phenole (Guaiacole und Syringole), Dihydroxy-Benzole und Kohlenhydrat-Verbindungen von Bedeutung. In diesem Zusammenhang wird eine Substanz als nicht nachweisbar bezeichnet, wenn sie unter den vorgegebenen GC/MS-Einstellungen bei bekannter Retentionszeit nicht in der Darstellung der Massenspur ihrer intensivsten Massenzahl zu sehen ist.

### 5.1.0 Klassifizierung der MS-Chromatogramme von Buchenholzschwelgasen zur Beschreibung von Selektivitäten

Zur Beschreibung der Selektivitäten von Probennahme- und Anreicherungsverfahren bei der Messung von Buchenholzschwelgasen werden die entsprechenden MS-Chromatogramme durch eine Aufstellung der in diesem Zusammenhang wichtigsten Substanzen und Stoffklassen klassifiziert. Die chemischen Struktur der entsprechenden Substanzen ist in Anhang B dargestellt. Eine ausführliche Zusammenstellung der einzelnen mittels MS-Datenbank oder Literaturdaten identifizierten Komponenten ist in Kapitel 5.3.1.1.1 gegeben.

Das MS-Chromatogramm der Buchenholzschwelgase teilt sich auf in einen nichtaufgelösten Startpeak, die chromatographisch getrennten Peaks der organischen Rauchgaskomponenten und einen nichtaufgelösten Endpeak. Im nichtaufgelösten Startpeak sind u. a. anorganische Rauchgaskomponenten (z. B. CO, CO<sub>2</sub>) und niedermolekulare organische Verbindungen (z. B. Methan) vertreten. Die chromatographisch getrennten Substanzen werden zur Beschreibung der Selektivitäten entweder in Bereiche der Elutionstemperaturen oder in leichtflüchtige, mittelflüchtige und schwerflüchtige Komponenten eingeteilt.

Als leichtflüchtige Komponenten werden Substanzen definiert, die im MS-Chromatogramm bei einer Starttemperatur des GC-Ofens von 0 °C bis zu einer Retentionszeit von 32 min bzw. bis zu einer Elutionstemperatur von 60 °C auftreten. Die Grenze wird durch Furfural, das bei einer Temperatur von 59 °C eluiert, bestimmt. Die intensivsten Substanzen in diesem Bereich sind unabhängig vom Probennahmeverfahren

- Essigsäure                                      Elutionstemperatur ca. 25 °C (Endwert, konzentrationsabhängig)
- Hydroxy-Aceton                                Elutionstemperatur 29 °C
- Furfural    Elutionstemperatur 59 °C.

Als mittelflüchtige Komponenten werden Substanzen definiert, die im MS-Chromatogramm bei einer Starttemperatur des GC-Ofens von 0 °C im Retentionszeitbereich zwischen 32 min und 52 min auftreten bzw. im Temperaturbereich zwischen 60 °C und 100 °C eluieren. Substanzen, die in diesem Bereich unabhängig von Probennahmeverfahren mit deutlichen Signalen auftreten sind

- Furanmethanol                                Elutionstemperatur 63 °C
- Methyl-Cyclopentenolon                    Elutionstemperatur 91 °C.

Als schwerflüchtige Komponenten werden Substanzen definiert, die im Chromatogramm bei einer Starttemperatur des GC-Ofens von 0 °C ab einer Retentionszeit von 52 min bzw. ab Elutionstemperaturen von 100 °C auftreten. Die Grenze wird durch 2-Methoxy-Phenol (Guaiacol), das bei einer Temperatur von 101 °C eluiert, bestimmt. Die intensivsten Substanzen in diesem Bereich gehören zur Gruppe der Methoxy-Phenole. Dabei sind insbesondere 2-Methoxy-Phenole (Guaiacole) und 2,6-Dimethoxy-Phenole (Syringole) mit Alkyl- und Alkenylresten von Bedeutung.

Guaiacole = 2-Methoxy-Phenole	Elutions- temperatur	Syringole = 2,6-Dimethoxy-Phenole	Elutions- temperatur
Guaiacol	101 °C	Syringol	138 °C
4-Methyl-Guaiacol	116 °C	4-Methyl-Syringol	150 °C
4-Ethyl-Guaiacol	128 °C	4-Ethyl-Syringol	159 °C
4-Vinyl-Guaiacol	133 °C	4-Vinyl-Syringol	164 °C
4-(2-Propenyl)-Guaiacol	138 °C	4-(2-Propenyl)-Syringol	168 °C
4-Propyl-Guaiacol	140 °C	4-Propyl-Syringol	169 °C
<i>cis</i> -4-(1-Propenyl)-Guaiacol	145 °C	<i>cis</i> -4-(1-Propenyl)-Syringol	174 °C
<i>trans</i> -4-(1-Propenyl)-Guaiacol	151 °C	<i>trans</i> -4-(1-Propenyl)-Syringol	179 °C

**Table 5.1:**

*Aufstellung der in Buchenholzschwelgasen auftretenden Guaiacol- und Syringol-Verbindungen mit KW-Rest inkl. Elutionstemperatur (Starttemperatur GC-Ofen 0 °C).*

Die Intensitäten der in der Tabelle genannten Methoxy-Phenole mit KW-Rest können zur Bewertung von Kondensationseffekten herangezogen werden, indem das letzte Methoxy-Phenol mit einem MS-Signal (Totalionenstrom) größer 1 ke benannt wird. Für die Bewertung von Kondensationseffekten ist zudem das Auftreten von Dihydroxy-Benzolen und Kohlenhydrat-Verbindungen von Bedeutung. Die intensivsten Komponenten dieser Gruppen sind

- Catechol (1,2 Dihydroxy-Benzol) Elutionstemperatur 116 °C
- Methoxy-Catechol Elutionstemperatur 126 °C
- Hydrochinon (1,2 Dihydroxy-Benzol) Elutionstemperatur 128 °C
  
- 1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-Glucopyranose Elutionstemperatur 119 °C
- Levoglucosan (1,6-Anhydro- $\beta$ -D-Glucopyranose) Elutionstemperatur 156 °C.

Für die beiden Kohlenhydrat-Verbindungen ist anzumerken, dass sie anhand von Vorschlägen der MS-Datenbank NIST'98 und anhand von Literaturdaten zu Holzpyrolyseprodukten [Fai 91a, Fai 91b] ermittelt wurden. Eine Kontrollmessung mit Referenzsubstanzen fand aufgrund fehlender Verfügbarkeit nicht statt, so dass die Identifizierung nicht eindeutig ist. Es ist allerdings als sehr wahrscheinlich anzusehen, dass diese Substanzen zur Gruppe der Kohlenhydrat-Verbindungen gehören. Daher können sie zur Beschreibung der Selektivität von Probennahme- und Anreicherungsverfahren herangezogen werden.

### 5.1.1 Probennahme Gasbehälter ohne Anreicherung

Für die Probennahme mit einem Gasbehälter ohne Anreicherung wurde die Selektivität des Verfahrens sowie der Einfluss von Kondensationseffekten untersucht. Dazu wurden Probenahmen mit ungeheizter und geheizter Gasmaus verglichen.

### ***Darstellung der Selektivitäten bei ungeheiztem Gasbehälter***

Zur Untersuchung der Selektivitäten der Probennahmeverfahren wurden die GC/MS-Messungen bei einer Starttemperatur des GC-Ofen von 0 °C durchgeführt.

Die Chromatogramme der Messungen mit ungeheiztem Gasbehälter teilen sich auf in einen nichtaufgelösten Startpeak von etwa 150 kc, chromatographisch getrennte Peaks der organischen Rauchgaskomponenten mit Spitzensignalen bis 60 kc (Essigsäure, Hydroxy-Aceton, Furfural) und einen nichtaufgelösten Endpeak von etwa 4 kc. Im nichtaufgelösten Startpeak befinden sich unter anderem anorganische Rauchgaskomponenten, insbesondere CO<sub>2</sub>. Wasser, das bei Standardmessungen massenspektrometrisch ausgeblendet wird, eluiert bis zu einer Retentionszeit von 3,7 min bzw. einer Elutionstemperatur von 3 °C. Als erste chromatographisch getrennte organische Rauchgaskomponente tritt bei einer Elutionstemperatur von 7 °C das von der MS-Datenbank identifizierte Acrolein auf\*. Schwerflüchtige Verbindungen sind nur mit geringer Intensität vorhanden. So ist Syringol (138 °C) im MS-Chromatogramm die letzte Substanz mit einem Signal größer 1 kc. Die schwerer flüchtigen Verbindungen der in Kapitel 5.1.0 aufgeführten Methoxy-Phenol-Reihe mit Kohlenwasserstoffrest (KW-Rest) können jedoch bis inkl. des *trans*-4-(1-Propenyl)-Syringol (179 °C) in den entsprechenden Massenspurdarstellungen des MS-Chromatogramms detektiert werden. Aus der Stoffgruppe der Dihydroxy-Benzole tritt nur Catechol im Spurenbereich auf, während Kohlenhydrat-Verbindungen mit den gewählten Einstellungen gar nicht nachgewiesen werden. Eine Zusammenstellung der Selektivitäten im Vergleich zu den anderen Probennahme- und Anreicherungsverfahren ist in Tabelle 5.2 gegeben.

### ***Kondensatbildung***

Am Partikelfilter und im Anfangsbereich der Schlauchleitung lagert sich nach der Probenahme ein bräunliches schwerflüchtiges Kondensat ab, das nach kaltem Rauch riecht. Bei der Probennahme mit einer ungeheizten Gasmaus sind die Wände beschlagen, während sie bei geheizter Gasmaus klar bleiben.

### ***Einfluss von Kondensationseffekten auf MS-Chromatogramm***

Zur Untersuchung des Einflusses von Kondensationseffekten wurde die Probennahme von Buchenholzschwelgasen mit einer bei ca. 80 °C geheizten Gasmaus durchgeführt und mit den Messungen mit ungeheizter Gasmaus verglichen. Als Starttemperatur des GC-Ofens wurde jeweils 0 °C gewählt.

---

\* Zur Datenbank-Identifizierung des Acroleins muss die Messung mit einer zusätzlichen Kryofocussierung im Injektor durchgeführt werden, da ansonsten Überlagerungen mit den Ausläufern des Startpeaks ( $m/z = 44$ , CO<sub>2</sub>) Fehlinterpretationen verursachen.

Verfahren	intensivste Signale* (RIC)	erstes Signal (> 1 kc)	letztes Signal (> 1 kc)	Intensität 4-(1-Propenyl)-Sy (t)* (m/z = 194)	Dihydroxy-Benzole	Kohlenhydrat-Verbindungen
Gasbehälter ohne Anreicherung (ungeheizt)	Essigsäure, Furfural, Hydroxy-Aceton (60 kc)	Acrolein (7 °C)	Syringol (138 °C)	0,03 kc	nur Catechol im Spurenbereich	keine
Gasbehälter ohne Anreicherung (geheizt)	Essigsäure, Furfural, Hydroxy-Aceton (150 kc)	Acrolein (7 °C)	Syringyl-Aceton (187 °C)	1,30 kc	vorhanden	vorhanden
Gasbehälter mit SPT-Anreicherung	Furfural (1200 kc)	Acrolein (5 °C)	unbekannt (133 °C)	-	keine	keine
Silicagel mit Flüssigextraktion (3,25 l)	Essigsäure (20 kc)	Essigsäure (25 °C) / (40 °C)**	4-(1-Propenyl)-Sy (t) (180 °C)	0,35 kc	vorhanden mit geringer Intensität	vorhanden mit geringer Intensität
Silicagel mit Flüssigextraktion (6,5 l)	Syringol (80 kc)	Essigsäure (25 °C) / (40 °C)**	Syringyl-Aceton (187 °C)	1,84 kc	vorhanden	vorhanden
Glasgefäß mit SPME-Anreicherung (80 °C)	Syringol (220 kc)	Aceton (8 °C)	unbekannt (195 °C)	14,43 kc	z. T. vorhanden	z. T. vorhanden
Glasgefäß mit SPME-Anreicherung (25 °C)	Syringol (120 kc)	Aceton (8 °C)	4-(1-Propenyl)-Sy (t) (179 °C)	0,15 kc	z. T. vorhanden mit geringer Intensität	z. T. vorhanden
direkte Probennahme gasdichte Spritze	Syringol 4-(1-Propenyl)-Sy (t) (400 kc)	Acrolein*** (7 °C)	Sinapaldehyd (209 °C)	45,74 kc	vorhanden mit hoher Intensität	vorhanden mit hoher Intensität

\* Exemplarische Messungen

\*\* Messungen im allgemeinen bei einer Starttemperatur des GC-Ofens von 40 °C durchgeführt, Essigsäure ist für beide Starttemperaturen das erste Signal

\*\*\* Messungen nur bei einer Starttemperatur des GC-Ofens von 40 °C durchgeführt, Acrolein als erstes Signal angegeben wegen Parallelität zur Gasbehältermessung ohne Anreicherung

**Tabelle 5.2:**

*Zusammenstellung verschiedener Selektivitätsmerkmale im MS-Chromatogramm der Buchenholzschwelgase bei Anwendung verschiedener Probennahme- und Anreicherungsverfahren.*

Die MS-Chromatogramme der Probennahme mit geheiztem Gasbehälter unterscheiden sich von denen mit ungeheiztem Gasbehälter im Wesentlichen durch höhere Signalintensitäten und zusätzliche Komponenten im Bereich der schwerflüchtigen Verbindungen mit Elutionstemperaturen höher 115 °C (Abb. 5.2). So treten alle Substanzen der in Kapitel 5.1.0 aufgeführten Methoxy-Phenol-Reihe mit KW-Rest, sowie einige Dihydroxy-Benzole (z. B. Catechol, Methoxy-Catechol, Hydrochinon) und Kohlenhydrat-Verbindungen (z. B. 1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-Glucopyranose, Levoglucosan) mit signifikanten Signalen größer 1 ke auf. Das letzte signifikante Signal eluiert bei 187 °C (Syringyl-Aceton = 1-(3,5-Dimethoxy-4-Hydroxy-Phenyl)-2-Propanon), während bei ungeheiztem Gasbehälter Syringol mit einer Elutionstemperatur von 138 °C die letzte Komponente entsprechender Signalthöhe ist. Eine Zusammenstellung der Selektivitäten im Vergleich zu den anderen Probennahme- und Anreicherungsverfahren ist in Tabelle 5.2 gegeben.

Die Intensitätsverhältnisse der schwerflüchtigen Verbindungen sind bei diesem Aufbau des Probennahmeverfahrens mit geheizter Gasmaus starken Schwankungen unterworfen, sodass zur Messung schwerflüchtiger Komponenten keine Optimierung dieses Verfahrens erfolgte, sondern die in den Kapiteln 5.1.3, 5.1.4 und 5.1.5 beschriebenen Anreicherungsverfahren untersucht wurden.

### **5.1.2 Probennahme Gasbehälter mit interner Festphasenanreicherung (SPT)**

Für die in Adsorptionsphase, Spülphase und Desorptionsphase unterteilte Anreicherungsprozedur (siehe Kapitel 4.1.4.1 und 4.4.2.2) wurden die Parameter Adsorptionstemperatur und Dauer der Spülphase sowie die Option einer Kryofocussierung nach der thermischen Desorption untersucht. Die Selektivität des Verfahrens ist im Vergleich zur ungeheizten Gasbehältermessung ohne Anreicherung (Kapitel 5.1.1) dargestellt.

#### ***Adsorptionstemperatur***

Es wurden Adsorptionstemperaturen ( $T_{ad}$ ) von 30 °C und 5 °C bei einer Starttemperatur des GC-Ofens von 0 °C ausgewählt. Dabei zeigen alle chromatographisch getrennten Peaks vergleichbare Signalintensitäten. Nur im Bereich des nichtaufgelösten Startpeaks treten bei einer Adsorptionstemperatur von 5 °C erhöhte Signale auf. Des Weiteren wird bei  $T_{ad} = 5$  °C Wasser angereichert. Eine Verdopplung des Probenvolumens von 75 ml auf 150 ml führt dabei zu einer Erhöhung des Wassersignals, während bei  $T_{ad} = 30$  °C das Wassersignal für beide Probenvolumina konstant ist. Für alle weiteren Messungen wird eine Adsorptionstemperatur von 30 °C gewählt.

#### ***Spülphase***

In der Spülphase der Anreicherungsprozedur werden nichtadsorbierte Probenreste aus den Leitungen und den Poren des Adsorbers auf die Säule gebracht. Dies betrifft z. B. die

anorganischen Rauchgase. Zudem ist die Spülphase für das Wassersignal von zentraler Bedeutung. Wasser wird auf der für die Messung organischer Komponenten eingesetzten relativ unpolaren Säule (CP-SIL 8 für Amine) schlecht getrennt. Dies zeigt sich in einem Fronting-Verhalten mit sehr großer Peakbreite. Bei einer Adsorptionstemperatur von 30 °C, einer Starttemperatur des GC-Ofens von 0 °C und einem Verzicht auf die Spülphase liegt die Peakbreite des Wassers bei etwa 10 min und überlagert andere Rauchgaskomponenten. Ein höherer Wassergehalt führt zu einem in Richtung längerer Retentionszeit verbreiterten Peak (Abb. 5.3).

Bei diesen SPT-Einstellungen beeinflusst der Endwert der Retentionszeit des Wassers die Retentionszeiten einiger organischer Rauchgaskomponenten. Essigsäure und Hydroxy-Aceton eluieren bei den durchgeführten Messungen nach dem Wasser und verschieben sich bei zunehmendem Wassergehalt in Richtung längerer Retentionszeit (Abb. 5.3). Die meisten anderen Komponenten werden dagegen unabhängig ihrer Retentionszeit nicht vom Wassergehalt beeinflusst.

Durch einen zwischengeschalteten Spülvorgang von 30 min bei einer Ofentemperatur von 200 °C wird das Wasser vor der Thermodesorption eluiert. Somit wird das Chromatogramm der desorbierten Komponenten nicht vom Wassergehalt der Probe beeinflusst. Zudem treten am Sensor alle organischen Rauchgaskomponenten mit dem gleichen Wassergehalt auf. Die wasserunabhängigen Retentionszeiten verändern sich durch diese Spülphase nur geringfügig.

In folgender Tabelle ist für Wasser und einige exemplarische Rauchgaskomponenten die Retentionszeit nach der Thermodesorption bei unterschiedlichem Wassergehalt dargestellt. (I) bezeichnet Messungen ohne Spülphase bei verschiedenen Wasserkonzentrationen (a, b, c), während (II) Messungen mit einer zwischengeschalteten Spülphase von 30 min bei einer Ofentemperatur von 200 °C beschreibt.

	Retentionszeiten					
	Wasser*	Diacetyl	Benzol	Essigsäure*	Hydroxy-Aceton	Furfural
I a	<b>11,14 min</b>	8,19 min	12,45 min	<b>17,66 min</b>	<b>17,84 min</b>	27,85 min
I b	<b>13,62 min</b>	8,15 min	12,40 min	<b>18,66 min</b>	<b>19,05 min</b>	27,75 min
I c	<b>17,40 min</b>	8,19 min	12,41 min	<b>21,35 min</b>	<b>21,65 min</b>	27,84 min
II		7,41 min	11,79 min	<b>12,87 min</b>	<b>12,97 min</b>	27,16 min

\* Retentionszeitbestimmung bei Fronting durch letzten Wert vor dem signifikanten Signalabfall

**Tabelle 5.3:**

*Retentionszeit verschiedener Schwelgaskomponenten von Buchenholzschelbränden in Abhängigkeit des Wassergehaltes bei der Gasbehälterprobennahme mit SPT-Anreicherung:*

*I Messungen ohne Spülphase mit verschiedenen Wasserkonzentrationen*

*II Messung mit Spülphase.*

### ***Kryofocussierung***

Es wurde untersucht, ob die thermische Desorption bei dem dreistufigen Adsorber zu einer Peakverbreiterung führt, die eine zusätzliche Kryofocussierung in der Vorsäule erfordert. Als Temperatur der Kryofocussierung wurde  $-20\text{ °C}$  eingestellt. Die Kryofocussierung erfolgte über einen Zeitraum von 2:30 Minuten.

Messungen bei einer Starttemperatur des GC-Ofens von  $0\text{ °C}$  zeigen durch die Kryofocussierung keine signifikanten Veränderungen in der Peakbreite. In Messungen mit einer Starttemperatur des GC-Ofens von  $40\text{ °C}$  reduziert die Kryofocussierung die Peakbreite. Die höhere Starttemperatur führt ohne Kryofocussierung zu einer Peakverbreiterung um bis zu einem Faktor 3. Diese wird durch die Kryofocussierung wieder kompensiert. In allen weiteren Messungen wird die Kryofocussierung nur bei einer Starttemperatur des GC-Ofens von  $40\text{ °C}$  angewendet.

### ***Darstellung der Selektivitäten***

Zur Untersuchung der Selektivitäten der Gasbehältermessung mit SPT-Anreicherung wurde die Messung von Buchenholzschwelgasen mit den oben beschriebenen SPT-Einstellungen ( $T_{\text{ad}} = 30\text{ °C}$ , Spülphase, keine Kryofocussierung) bei einer Starttemperatur des GC-Ofens von  $0\text{ °C}$  durchgeführt und mit der ungeheizten Gasbehältermessung ohne Anreicherung (Kapitel 5.1.1) verglichen.

Die SPT-Anreicherung der Gasbehälter-Probennahme äußert sich insbesondere in der höheren Signalintensität. So liegen die Spitzensignale der organischen Rauchgaskomponenten bei einer Anreicherung von 150 ml Probe bei 1 200 kc (Furfural), während sie ohne Anreicherung etwa 60 kc betragen. Signifikante Verluste entstehen nur im Bereich des unaufgelösten Startpeaks mit den anorganischen Rauchgaskomponenten. Aus dem Bereich der leichtflüchtigen Komponenten ist die erste chromatographisch getrennte Substanz analog den Messungen ohne Anreicherung Acrolein. Allgemein können leichtflüchtige Verbindungen durch die SPT-Anreicherung und die damit verbundene höhere Signalintensität besser mit der MS-Datenbank identifiziert werden. Schwerflüchtige Verbindungen sind gegenüber den Messungen ohne Anreicherung noch schwächer vertreten. So ist 4-Ethyl-Guaiacol die letzte nachweisbare Substanz der in Kapitel 5.1.0 aufgeführten Methoxy-Phenol-Reihe mit KW-Rest. Aus den Stoffgruppen der Dihydroxy-Benzole und der Kohlenhydrat-Verbindungen werden mit den gewählten Einstellungen gar keine Substanzen detektiert. Ein weiterer Unterschied zur Messung ohne Anreicherung liegt in den um ca. 1 - 2 Minuten früheren Retentionszeiten bzw. 2 - 4 °C tieferen Elutionstemperaturen. Eine Zusammenstellung der Selektivitäten im Vergleich zu den anderen Probennahme- und Anreicherungsverfahren ist in Tabelle 5.2 gegeben.

### 5.1.3 Probennahme Silicagel mit Flüssigextraktion

Für die Probennahme mit einem Silicagel-Adsorber und anschließender Flüssigextraktion wurden der Einfluss des Extraktionsmittels und das Durchbruchverhalten der Adsorbenschicht untersucht. Die Selektivität des Verfahrens ist im Vergleich zur ungeheizten Gasbehältermessung ohne Anreicherung (Kapitel 5.1.1) dargestellt.

#### *Temperaturprogramm / Starttemperatur GC-Ofen*

In den Messungen mit einer Starttemperatur des GC-Ofens von 0 °C und den gewählten Einstellungen des GC/MS und der Flüssiginjektion treten vor einem Peak ein oder zwei signalschwächere Vorläuferpeaks der gleichen Substanz auf. Dies führt zu vermehrten Peaküberlagerungen mit anderen Rauchgaskomponenten und damit zu Fehlinterpretationen bei der Identifizierung mit der MS-Datenbank. Bei einer Starttemperatur des GC-Ofens von 40 °C ist dieser Effekt nur minimal. Aus diesem Grund wurde auf eine Optimierung der Injektionsparameter verzichtet und alle weiteren Messungen wurden mit einer Starttemperatur des GC-Ofens von 40 °C durchgeführt.

#### *Extraktionsmittel*

Als Extraktionsmittel wurden Methanol und Methanol mit 5 Gew.% Kaliumhydroxid (KOH) untersucht. Beide Extraktionsflüssigkeiten der angereicherten Buchenholzschwelgase (13 Liter) haben je nach Rauchgaskonzentration eine gelbliche bis dunkelbraune Farbe und den Geruch kalten Rauchs. Dabei ist die Farbe der mit reinem Methanol extrahierten Probe deutlich heller. Das MS-Chromatogramm dieser Probe zeigt im Vergleich zur KOH-Zugabe deutlich höhere Intensitäten im Bereich der leichtflüchtigen Komponenten (z. B. Essigsäure, Hydroxy-Aceton, Furfural). Die Intensitäten der Methoxy-Phenole sind in beiden Extraktionsmitteln vergleichbar. Nur im Bereich des nichtaufgelösten Endpeaks (schwerflüchtige Komponenten mit Elutionstemperaturen größer 220 °C) wird durch KOH-Zugabe ein höheres Signal (Faktor 5) erzielt. Einzelne Komponenten sind dabei nicht identifizierbar. Da die KOH-Zugabe keine Verbesserung bei der Extraktion der im Chromatogramm getrennten Rauchgaskomponenten liefert, wird die Extraktion in allen weiteren Messungen mit reinem Methanol durchgeführt.

#### *Durchbruchverhalten des Silicageladsorbers*

Es wurde untersucht, in welchem Umfang Durchbrucherscheinungen des Silicageladsorbers auftreten. Dazu wurden Probenröhrchen mit 3,25 Liter (Verschmelzung von 1 Holzstück, Anreicherungsdauer 5 Minuten), 6,5 Liter (2 Holzstücke, 10 Minuten) und 13 Liter (4 Holzstücke, 20 Minuten) Rauchgas von Buchenholzschwelbränden beladen. Die Sammelschichten und Kontrollschichten wurden mit Methanol extrahiert. Von der extrahierten Probe wurde 1 µl injiziert und mit einer Starttemperatur des GC-Ofens von 40 °C gemessen.

Die Spitzensignale der MS-Chromatogramme erhöhen sich mit zunehmender Beladung der Sammelschicht von 20 kc (Essigsäure) auf 80 kc (Syringol) und 200 kc (Syringol). Dabei zeigen vorwiegend schwerflüchtige Komponenten mit Elutionstemperaturen größer 115 °C erhöhte Signalintensitäten. Dagegen treten bei leichtflüchtigen Komponenten wie z. B. Essigsäure, Hydroxy-Aceton oder Furfural mit zunehmender Beladung Sättigungseffekte oder geringere Signalintensitäten auf (siehe Tabelle 5.4).

In der Kontrollschicht der Probe mit 3,25 Liter Rauchgas sind nur Essigsäure, Hydroxy-Aceton, Furfural und Guaiacol in signifikanten Mengen enthalten. Andere Rauchgaskomponenten treten nur in Spurenbereichen mit Signalen kleiner 1 kc auf. Dagegen sind bei einer Beladung mit 6,5 Liter Rauchgas nahezu alle Rauchgaskomponenten mit einer Elutionstemperatur unter 135 °C sowohl in der Sammelschicht als auch in der Kontrollschicht vertreten. Dabei haben einige leichtflüchtige Komponenten wie Essigsäure, Hydroxy-Aceton oder Furfural in der Kontrollschicht höhere Signalintensitäten als in der Sammelschicht. Die folgende Tabelle zeigt die Signalhöhen der Sammel- und Kontrollschichten für einige exemplarische Rauchgaskomponenten.

Rauchgas-komponente	Elutions-temperatur	3,25 Liter		6,5 Liter	
		Sammel-schicht	Kontroll-schicht	Sammel-schicht	Kontroll-schicht
Essigsäure	40 °C *	18.3 kc	25.0 kc	7.7 kc	35.4 kc
Hydroxy-Aceton	40 °C *	15.4 kc	11.1 kc	3.8 kc	39.6 kc
Furfural (m/z = 95 + 96)**	45 °C	4.9 kc (1.19 kc)	5.6 kc (1.78 kc)	2.0 kc (0.49 kc)	5.2 kc (2.88 kc)
Guaiacol	100 °C	3.7 kc	1.2 kc	3.4 kc	9.3 kc
4-Ethyl-Guaiacol	129 °C	1.9 kc	-	5.0 kc	5.1 kc
Syringol	138 °C	11.3 kc	-	81.5 kc	0.5 kc
4-Ethyl-Syringol	160 °C	3.0 kc	-	20.7 kc	-

\* Temperaturprogramm des GC-Ofens beginnt bei 40 °C für eine Dauer von 22 Minuten

\*\* Signal in der entsprechenden Massenspur-Darstellung des MS-Chromatogramms

#### ***Tabelle 5.4:***

*Exemplarische Signalintensitäten verschiedener Schwelgaskomponenten von Buchenholz-schwelbränden in der Sammel- und Kontrollschicht von Silicagel-Röhrchen mit unterschiedlicher Beladung.*

In allen weiteren Messungen, in denen die Intensitätsverhältnisse der Rauchgaskomponenten von Bedeutung sind, wird der Silicagel-Adsorber mit 3,25 Liter Rauchgas beladen. Steht dagegen die Untersuchung schwerflüchtiger Komponenten im Vordergrund, werden die Messungen mit 6,5 Liter Probenvolumen durchgeführt und die dabei auftretenden Durchbrucherscheinungen der leicht- und mittelflüchtigen Komponenten toleriert.

### ***Darstellung der Selektivitäten***

Zur Untersuchung der Selektivitäten der Silicagelanreicherung mit Flüssigextraktion wurde die Messung von Buchenholzschwelgasen mit den oben beschriebenen Einstellungen (Starttemperatur des GC-Ofens 40 °C, Extraktionsmittel Methanol, Probenvolumen 3,25 l, Injektionsvolumen 1 µl) durchgeführt und mit der in Kapitel 5.1.1 beschriebenen ungeheizten Gasbehältermessung ohne Anreicherung (o. A.) verglichen.

Im MS-Chromatogramm der extrahierten Probe treten verfahrensbedingt das Lösungsmittel Methanol, das bis zu einer Retentionszeit von 2,9 min eluiert, sowie verschiedene Silizium-Verbindungen auf. Die erste chromatographisch getrennte Rauchgaskomponente nach dem Methanolpeak ist unabhängig von der Starttemperatur des GC-Ofens Essigsäure. Rauchgaskomponenten mit kürzeren Retentionszeiten sind im Gegensatz zur ungeheizten Gasbehältermessung (o. A.) nicht vorhanden. Nachfolgende Komponenten aus dem Bereich der leichtflüchtigen Verbindungen werden dagegen mit vergleichbaren Intensitäten detektiert. Deren Identifikation mit der MS-Datenbank ist jedoch aufgrund zweier Randbedingungen erschwert. Zum einen führt die Starttemperatur des GC-Ofens von 40 °C zu vermehrten Peaküberlagerungen im Bereich der leichtflüchtigen Verbindungen. Zum anderen ist der aufgenommene Massenbereich durch das Ausblenden des Methanolsignals (Molmasse = 32 AMU) auf  $m/z \geq 34$  begrenzt, sodass geringere Massenzahlen bei der Datenbank-Identifikation nicht berücksichtigt werden können.

Aus dem Bereich der schwerflüchtigen Verbindungen werden gegenüber der ungeheizten Gasbehältermessung (o. A.) insbesondere ab Elutionstemperaturen größer 115 °C deutlich höhere Signalintensitäten sowie zusätzliche Komponenten gemessen. So kann über die Silicagelanreicherung *trans*-4-(1-Propenyl)-Syringol, das die schwerflüchtigste Substanz aus der in Kapitel 5.1.0 aufgeführten Methoxy-Phenol-Reihe mit KW-Rest ist, signifikant nachgewiesen werden. Zudem treten verschiedene Dihydroxy-Benzole und Kohlenhydrat-Verbindungen auf. Dies haben allerdings geringe Intensitäten kleiner 1 kc. Höhere Intensitäten dieser Verbindungen werden durch eine stärkere Beladung mit 6,5 Liter Probenvolumen erzielt. Dabei sind jedoch leicht- und mittelflüchtige Verbindungen aufgrund von Durchbrucherscheinungen unterrepräsentiert. Eine Zusammenstellung der Selektivitäten im Vergleich zu den anderen Probennahme- und Anreicherungsverfahren ist in Tabelle 5.2 gegeben.

#### **5.1.4 Probennahme Glasgefäß mit SPME-Anreicherung**

Für das Anreicherungsverfahren mit Festphasenmikroextraktion (SPME) wurde sowohl das Probennahmeverfahren mit einem Probengläschen (Vial) als auch die Parameter der SPME-Anreicherung (Anreicherungstemperatur, Anreicherungszeit) untersucht. Die Selektivität des Verfahrens ist im Vergleich zur Gasbehältermessung ohne Anreicherung (Kapitel 5.1.1) dargestellt.

### ***Probennahme mittels Glasgefäß***

Das in Kapitel 4.4.2.4 beschriebene Verfahren der Probennahme mit einem Probengläschen (20 ml Vial) wird der in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Probennahme mit einem Gasbehälter ohne Anreicherung (o. A.) gegenübergestellt. Dazu wurden aus dem Vial 3 ml Probenvolumen mit einer gasdichten Spritze entnommen und untersucht. Dabei wurde das Vial sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 80 °C gemessen. Die Ergebnisse wurden mit den Gasbehältermessungen (o. A.), in denen 10 ml Probenvolumen entnommen werden, verglichen.

Das MS-Chromatogramm der Probe in dem bei Raumtemperatur gemessenen Vial entspricht im Wesentlichen dem MS-Chromatogramm der ungeheizten Gasbehältermessung (o. A.) bei geringerer Signalintensität. Die letzte nachweisbare Substanz der in Kapitel 5.1.0 aufgeführten Methoxy-Phenol-Reihe mit KW-Rest ist 4-Methyl-Guaiacol. Durch Erwärmung des Vials auf 80 °C treten zusätzlich alle schwerer flüchtigen Methoxy-Phenole mit KW-Rest sowie einige Dihydroxy-Benzole und Kohlenhydrat-Verbindungen auf. Dies entspricht den Messungen mit geheiztem Gasbehälter (o. A.). Allerdings sind in dem bei 80 °C temperierten Vial einige schwerer flüchtige Dihydroxy-Benzole (z. B. Hydrochinon) und Kohlenhydrat-Verbindungen (z. B. Levoglucosan), die in Messungen mit geheiztem Gasbehälter (o. A.) auftreten, nicht nachweisbar.

### ***Anreicherungstemperatur und Anreicherungsdauer***

Für die SPME-Anreicherungsphase wurden Anreicherungstemperaturen bzw. Temperaturen des Vials von 25 °C (Raumtemperatur), 80 °C und 120 °C sowie Anreicherungszeiten von 30 min und 90 min untersucht. Die Messungen wurden jeweils bei einer Starttemperatur des GC-Ofens von 40 °C durchgeführt und mit der direkten Probenentnahme aus dem Vial (siehe oben) verglichen.

Bei einer Anreicherungstemperatur ( $T_{ad}$ ) von 25 °C zeigt das MS-Chromatogramm der SPME-Anreicherung im Vergleich zur direkten Probenentnahme deutlich stärkere Signale, insbesondere bei den schwerflüchtigen Verbindungen im Elutionsbereich größer 100 °C (Abb. 5.4). So können alle Substanzen aus der in Kapitel 5.1.0 aufgeführten Methoxy-Phenol-Reihe mit KW-Rest signifikant nachgewiesen werden. Dabei gehört *trans*-4-(1-Propenyl)-Guaiacol mit einer Elutionstemperatur von 151 °C zu den intensivsten Signalen, während bei der direkten Probenentnahme 4-Methyl-Guaiacol mit einer Elutionstemperatur von 116 °C das letzte nachweisbare Methoxy-Phenol mit KW-Rest ist.

Die Erhöhung der Anreicherungstemperatur auf 80 °C führt bei Verbindungen mit Elutionstemperaturen kleiner 135 °C zu geringeren Signalen (Faktor 2 - 5). Dagegen treten ab Elutionstemperaturen größer 135 °C höhere Signale und zusätzliche Komponenten auf. So gehören alle in Kapitel 5.1.0 aufgeführten Methoxy-Phenole mit KW-Rest inkl. des bei 179 °C eluierenden *trans*-4-(1-Propenyl)-Syringol zu den intensivsten Signalen (Abb. 5.4).

Messungen mit einer Anreicherungstemperatur von 120 °C zeigen im Vergleich zur Anreicherung bei 80 °C die gleichen Komponenten bei durchgehend geringeren Intensitäten. Aufgrund der höchsten Anzahl an nachweisbaren Rauchgaskomponenten wird für alle weiteren Messungen eine Anreicherungstemperatur von 80 °C gewählt.

Bei dieser Anreicherungstemperatur ist eine Anreicherungszeit von 30 min ausreichend. Eine längere Anreicherungszeit von 90 Minuten zeigt keine signifikante Signalerhöhung.

Die Signalreduzierung bei zweimaligem Messen eines einzelnen Vials mittels SPME-Anreicherung ist anhand der in Kapitel 5.1.0 aufgeführten Methoxy-Phenole mit KW-Rest bestimmt worden. Für eine Anreicherungstemperatur von 25 °C liegt die durchschnittliche Signalreduzierung bei 25 %, für eine Anreicherungstemperatur von 80 °C bei 35 %.

### ***Darstellung der Selektivitäten***

Zur Untersuchung der Selektivitäten der Glasgefäß-Probennahme mit SPME-Anreicherung wurde die Messung von Buchenholzschwelgasen mit den oben beschriebenen Einstellungen (Anreicherungstemperatur 80 °C, Anreicherungsdauer 30 min) bei einer Starttemperatur des GC-Ofens von 0 °C durchgeführt und mit der in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Gasbehältermessung ohne Anreicherung (o. A.) verglichen.

Die Unterschiede der Glasgefäß-Probennahme mit SPME-Anreicherung zur ungeheizten Gasbehältermessung (o. A.) entsprechen im Wesentlichen den Unterschieden zur direkten Probenentnahme aus einem Vial, das unter Raumtemperatur steht. Während leichtflüchtige Komponenten ähnliche Signalintensitäten aufweisen, treten schwerflüchtige Komponenten insbesondere im Elutionsbereich größer 125 °C um bis zu zwei Größenordnungen intensiver bzw. zusätzlich auf. So gehören alle in Kapitel 5.1.0 aufgeführten Methoxy-Phenole mit KW-Rest inkl. des bei 179 °C eluierenden *trans*-4-(1-Propenyl)-Syringol zu den intensivsten Signalen. Zudem können einige Dihydroxy-Benzole (z. B. Catechol, Methoxy-Catechol) und Kohlenhydrat-Verbindungen (z. B. 1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-Glucopyranose) mit signifikanten Signalen größer 1 kc gemessen werden. Allerdings gibt aus diesen Stoffgruppen einige Substanzen (z. B. Hydrochinon, Levoglucosan), die in geheizten Gasbehältermessungen (o. A.) mit hoher Intensität auftreten, während sie bei der Glasgefäß-Probennahme mit SPME-Anreicherung nur an der Nachweisgrenze oder gar nicht detektierbar sind. Unterrepräsentiert ist zudem der Startpeak (inkl. CO<sub>2</sub>), dessen Signalintensität im Bereich der organischen Komponenten liegt. Zusätzliche Signale in Form von Silizium-Verbindungen können verfahrensbedingt als Ausgasungen der SPME-Faser auftreten. Eine Zusammenstellung der Selektivitäten im Vergleich zu den anderen Probennahme- und Anreicherungsverfahren ist in Tabelle 5.2 gegeben.

### 5.1.5 Probennahme gasdichte Spritze

Für das Verfahren der direkten Probennahme mit einer gasdichten Spritze wurde der Anteil von gasförmigen und kondensierten bzw. adsorbierten Bestandteilen der Probe untersucht. Die Selektivität des Verfahrens ist im Vergleich zur ungeheizten Gasbehältermessung ohne Anreicherung (Kapitel 5.1.1) dargestellt.

#### *Anteil gasförmiger und kondensierter Bestandteile*

Zur Untersuchung des Anteils von gasförmigen und kondensierten bzw. adsorbierten Bestandteilen bei der direkten Probennahme mit gasdichter Spritze wurden die Messungen dieses Verfahrens mit der Messung des Kondensats auf der Spritzennadel sowie den ungeheizten Gasbehältermessungen ohne Anreicherung (o. A.) verglichen. Als Starttemperatur des GC-Ofens wurde jeweils 40 °C gewählt.

Dabei zeigt sich, dass das MS-Chromatogramm der direkten Probennahme mit gasdichter Spritze im Bereich der leichtflüchtigen Komponenten mit Elutionstemperaturen bis 60 °C im Wesentlichen dem MS-Chromatogramm der ungeheizten Gasbehältermessung (o. A.) entspricht (Abb. 5.5). In diesem Bereich treten im Kondensat der Spritzennadel nur einige Komponenten wie z. B. Essigsäure, Hydroxy-Aceton oder Furfural mit geringerer Intensität auf. Ab Elutionstemperaturen von 80 °C wird das MS-Chromatogramm der direkten Probennahme mit gasdichter Spritze von der Rauchgaszusammensetzung im Kondensat der Spritzennadel dominiert (Abb. 5.5). Die Anteile der ungeheizten Gasbehältermessung (o. A.) sind bei den schwerflüchtigen Komponenten mit Elutionstemperaturen größer 120 °C nicht relevant.

#### *Darstellung der Selektivitäten*

Zur Untersuchung der Selektivitäten der direkten Probennahme mit einer gasdichten Spritze wurde die Messung von Buchenholzschwelgasen bei einer Starttemperatur des GC-Ofens 40 °C durchgeführt und mit der in Kapitel 5.1.1 beschriebenen ungeheizten Gasbehältermessung ohne Anreicherung (o. A.) verglichen.

Wie unter „Anteil gasförmiger und kondensierter Bestandteile“ beschrieben stimmen die MS-Chromatogramme beider Probennahmeverfahren im Bereich der leichtflüchtigen Komponenten überein. Mittelflüchtige Verbindungen werden mit der direkten Probennahme mit gasdichter Spritze mit höheren Signalintensitäten gemessen und im Bereich der schwerflüchtigen Komponenten mit Elutionstemperaturen größer 120 °C treten um bis zu drei Größenordnungen intensivere bzw. zusätzliche Signale auf. So gehören alle in Kapitel 5.1.0 aufgeführten Methoxy-Phenole mit KW-Rest inkl. des bei 179 °C eluierenden *trans*-4-(1-Propenyl)-Syringol, wie auch einige Dihydroxy-Benzole und Kohlenhydrat-Verbindungen zu den intensivsten Signalen. Es gibt keine Stoffgruppe, die im Vergleich zur ungeheizten Gasbehältermessung (o. A.) signifikant unterrepräsentiert ist. Allerdings ist die Reproduzierbarkeit der Intensitätsverhältnisse im MS-Chromatogramm gegenüber den

anderen Probennahme- und Anreicherungsverfahren stärkeren Schwankungen unterworfen (Abb. 5.6, Abb. 5.7). Eine Zusammenstellung der Selektivitäten im Vergleich zu den anderen Probennahme- und Anreicherungsverfahren ist in Tabelle 5.2 gegeben.

## 5.2 Korrelation von Sensor- und MS-Signalen

Anhand von Teststandards wurde untersucht, inwieweit die Signale im Chromatogramm der Sensoren den Signalen des Massenspektrometers zugeordnet werden können. Dies umfasst zum einen die Korrelation der Sensorsignale mit den Retentionszeiten der entsprechenden MS-Peaks. Dabei werden schwerflüchtige Verbindungen und der Einfluss von Parametern des Sensorgehäuses gesondert betrachtet. Zum anderen wurden die Empfindlichkeiten der Sensoren und des Massenspektrometers auf ausgewählte Teststandards verglichen. Als Teststandards dienten jeweils Substanzen, die in Buchenholzschwelgasen auftreten und bei den jeweiligen Sensoren eine Reaktion hervorrufen (siehe Kapitel 5.3.1.2 und Kapitel 5.4).

### 5.2.1 Korrelation der Retentionszeiten von Sensor- und MS-Signalen

Es wurde untersucht, inwieweit aus den Signalen im Sensor-Chromatogramm auf die Retentionszeiten der entsprechenden Signale des Massenspektrometers geschlossen werden kann. Dabei wurden Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren getrennt von SnO<sub>2</sub>-Sensoren und Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren (mit und ohne Palladium-Dotierung) betrachtet, da sie deutlich längere Ansprechzeiten aufweisen.

#### *SnO<sub>2</sub>-Sensoren und Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren*

Der Vergleich von Signalen im Sensor-Chromatogramm mit den entsprechenden Signalen im MS-Chromatogramm wurde anhand der Reaktion eines SnO<sub>2</sub>-Sensors mit Interdigitalstruktur-Elektroden (270 °C) auf einen Teststandard mit sieben verschiedenen Guaiacol-Verbindungen (siehe Kapitel 4.4.3, Tabelle 5.17) quantitativ untersucht. SnO<sub>2</sub>-Sensoren mit Standard-Elektrodenstruktur, Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren und Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren mit Palladium-Dotierung zeigen qualitativ das gleiche Ansprechverhalten, sodass die Ergebnisse übertragen werden können.

Das Chromatogramm des Guaiacol-Standards weist bei den Peaks des Massenspektrometers Halbwertsbreiten von etwa 8 s auf. Die relativen Leitwertänderungen der SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensoren sind mit Halbwertsbreiten im Bereich von 2 - 3 min (T<sub>90</sub>-Breiten von ca. 40 s) deutlich träger und zum Vergleich mit den Retentionszeiten im MS-Chromatogramm nur bedingt geeignet (Abb. 5.8). Stattdessen werden zur Retentionszeitbestimmung die Signalanstiegsmaxima also die Maxima der zeitlichen Ableitung der Sensorleitwerte\* herangezogen. In dieser Darstellung

---

\* Glättung der Sensorleitwerte durch Entfernen aller Fourier-Komponenten mit Frequenzen größer 0,05 Hz mittels des Programms Origin 5.0.

Substanzen	Retentionszeit MS	Retentionszeit Sensor	Zeitdifferenz	Zeitdifferenz relativ
Guaiacol	51,332 min	51,350 min	1,1 s	0,04 %
4-Methyl-Guaiacol	59,541 min	59,517 min	-1,4 s	-0,04 %
4-Ethyl-Guaiacol	65,620 min	65,600 min	-1,2 s	-0,03 %
4-(2-Propenyl)-Guaiacol	70,954 min	70,950 min	-0,2 s	-0,01 %
4-Propyl-Guaiacol	71,594 min	71,617 min	1,4 s	0,03 %
<i>cis</i> -4-(1-Propenyl)-Guaiacol	74,257 min	74,300 min	2,6 s	0,06 %
<i>trans</i> -4-(1-Propenyl)-Guaiacol	77,101 min	77,117 min	1,0 s	0,02 %

**Tabelle 5.5:**

*Teststandard aus sieben Guaiacol-Verbindungen mit KW-Rest mit den Retentionszeiten des MS-Chromatogramms und den über die Signalanstiegsmaxima ermittelten Retentionszeiten des Sensor-Chromatogramms eines SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensors.*

haben die Peaks der Sensor-Chromatogramme Halbwertsbreiten von ca. 20 s (Abb. 5.8) und die Peakmaxima zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Retentionszeiten im MS-Chromatogramm. Die Abweichungen liegen für die sieben Guaiacol-Verbindungen unter 3 s bzw. 0,1 % (siehe Tabelle 5.5).

Diese Art der Retentionszeitbestimmung kann auch bei geringeren Sensortemperaturen eingesetzt werden. Wird der SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensor bei 165 °C betrieben, beträgt die maximale Abweichung für die sieben Guaiacol-Verbindungen 11 s bzw. 0,2 %. Dies ist für eine Zuordnung im Chromatogramm von Schwelgasen noch akzeptabel.

Sensor-Chromatogramme von SnO<sub>2</sub>\_SS-Sensoren, Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren und Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren mit Palladium-Dotierung können ebenfalls über die Signalanstiegsmaxima ausgewertet werden. Bei Angebot entsprechender Standardsubstanzen ergeben sich vergleichbare Genauigkeiten in der Retentionszeitbestimmung.

### ***Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren***

Zum Vergleich der Signale im Sensor-Chromatogramm der Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren mit den entsprechenden Signalen im MS-Chromatogramm wurde die Reaktion eines bei 100 °C betriebenen Sensors auf einen Teststandard mit Hydrochinon, Methyl-Hydrochinon und Methoxy-Hydrochinon (je 0,17 mg / 100 ml, siehe Kapitel 4.4.3) quantitativ untersucht.

Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren haben wesentlich längere Ansprech- und Abklingzeiten als die SnO<sub>2</sub>- und Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren (mit und ohne Palladium-Dotierung). Das Maximum der relativen Leitwertänderung tritt erst einige Minuten nach dem MS-Signal auf und die Abklingzeiten liegen im Bereich von einigen zehn Minuten. So reagieren die Sensoren auf das

Angebot des Hydrochinon-Standards mit einem dreistufigen Abfall des Signals. Dessen Maximum der relativen Leitwertänderung tritt etwa 7 min nach der Elution der letzten Komponente im MS-Chromatogramm auf (Abb. 5.9). Eine Bestimmung der Retentionszeiten über die Signalanstiegsmaxima ergibt im Vergleich zu den Signalen des Massenspektrometers und der schnelleren Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren (siehe oben) eine Verzögerung von etwa 1 min und ist daher nur bedingt zur Auswertung geeignet. Stattdessen werden die Wendepunktmaxima also die Maxima der zweiten zeitlichen Ableitung der geglätteten Sensorleitwerte zur Auswertung herangezogen (Glättung durch Entfernen aller Fourier-Komponenten mit Frequenzen größer  $0,01 \text{ Hz}^*$ ). In dieser Darstellung haben die Peaks der Sensor-Chromatogramme bei den angebotenen Standardsubstanzen Halbwertsbreiten um 100 s (Abb. 5.9) und zeigen eine akzeptable Übereinstimmung mit den Retentionszeiten des MS-Chromatogramms.

Die Abweichungen der drei Substanzen liegen im Bereich von 8 s - 14 s bzw. 0,2 % - 0,3 % Verzögerung (siehe Tabelle 5.6). Diese Verzögerung entspricht für die drei gemessenen Hydrochinon-Verbindungen in etwa den Ergebnissen des  $\text{SnO}_2$ \_IDS-Sensors. Untersuchungen zum Ursprung dieser Verzögerung sind in Kapitel 5.2.2 beschrieben. Größere Abweichungen der Retentionszeitbestimmung können bei dieser Auswertung auftreten, wenn die Leitwertsenkungen durch zusätzliche Signale in Form von Leitwerterhöhungen also Signale in Gegenrichtung überlagert sind. Daher wird die Signifikanz von Signalen der Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren in der Leitwertdarstellung des Sensor-Chromatogramms bestimmt.

Substanzen	Retentionszeit MS	Retentionszeit Sensor	Zeitdifferenz	Zeitdifferenz relativ
Hydrochinon	66,835 min	66,967 min	8 s	0,20 %
Methyl-Hydrochinon	71,630 min	71,834 min	12 s	0,28 %
Methoxy-Hydrochinon	75,019 min	75,250 min	14 s	0,31 %

**Tabelle 5.6:**

*Teststandard aus drei Hydrochinon-Verbindungen mit den Retentionszeiten des MS-Chromatogramms und den über die Wendepunktmaxima ermittelten Retentionszeiten des Sensor-Chromatogramms eines Cu-Pc-Dünnschicht-Sensors.*

### 5.2.2 Einfluss des Sensorgehäuses auf Retentionszeit des Sensorsignals

Das Temperaturprogramm des Gaschromatographen zur Untersuchung von Schwelgasen hat eine maximale Temperatur von  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  (Kapitel 4.4.4), während die Basisplatte des Sensorgehäuses nur bis maximal  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  geheizt werden kann (Kapitel 4.1.3.1). Es wurde untersucht, inwieweit bei schwerflüchtigen Substanzen mit Elutionstemperaturen oberhalb der Sensorbasistemperatur Verzögerungen des Sensorsignals auftreten und ob dabei die Position des Sensors im Gehäuse von Bedeutung ist.

\* Durchführung der Glättung mittels des Programms Origin 5.0.

Für die Untersuchungen wurden verschiedene Teststandards mit Einzelsubstanzen bei unterschiedlichen Sensorbasistemperaturen gemessen. Zudem wurde die Säule optional am Eingang der Sensorkammer (Pos. 1) oder in Höhe der Luftzufuhr (Pos. 2) positioniert (Abb. 5.10). Die Sensoren befanden sich in Höhe der Luftzufuhr im Hauptkanal (A: Cu-Pc-Dickschicht, 140 °C), 1 cm oberhalb der Luftzufuhr im Hauptkanal (B: Cu-Pc-Dickschicht, 140 °C) und 1 cm oberhalb der Luftzufuhr im Seitenkanal (C: SnO<sub>2</sub>\_IDS, 270 °C) (Abb. 5.10). Als Teststandard wurden vier Guaiacol-Verbindungen mit Elutionstemperaturen von 127 °C - 179 °C sowie zwei hochpolare Hydrochinon-Verbindungen mit Elutionstemperaturen von 127 °C und 144 °C gemessen. Aus den Sensor-Chromatogrammen wurden die Retentionszeiten nach dem in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Verfahren ausgewertet.

Die Verzögerungen des Sensorsignals relativ zur Retentionszeit des MS-Detektors sind für die einzelnen Substanzen und Positionierungen in Tabelle 5.7 dargestellt. Die Messungen der Guaiacol-Verbindungen zeigen, dass bei Substanzen mit höheren Elutionstemperaturen im Sensor-Chromatogramm verstärkte Verzögerungen der Retentionszeiten und verbreiterte Signalpeaks auftreten. Noch größere Effekte dieser Art weisen die hochpolaren Hydrochinone trotz z. T. geringerer Elutionstemperatur auf. So zeigt Hydrochinon, dass zusammen mit 4-Ethyl-Guaiacol die geringste Elutionstemperatur der untersuchten Substanzen hat, die stärksten Effekte.

Temperatur Sensorbasis	Position Säule	Position Sensor	Verzögerung Retentionszeit					
			4-Ethyl- Guaiacol (127 °C) *	4-Methyl- Syringol (150 °C) *	4-(2-Propenyl)- Syringol (168 °C)	<i>trans</i> -4-(1-Propenyl)- Syringol (179 °C) *	Methoxy- Hydrochinon (144 °C)	Hydrochinon (127 °C)
80 °C	1	C	5 s	56 s	94 s	410 s <sup>**</sup>	308 s	573 s
120 °C	1	C	2 s	9 s	24 s	50 s	58 s	
150 °C	1	C	2 s	5 s	15 s	31 s	35 s	41 s
150 °C	2	C	0 s	2 s	5 s	13 s	17 s	24 s
150 °C	2	B	***	1 s	6 s	16 s	6 s	4 s
150 °C	2	A	***	0 s	5 s	10 s	11 s	2 s

\* Teststandard entspricht einer mit Silicagel angereicherten Schwelgasprobe von Buchenholz, in der die entsprechenden Sensorsignale und Substanzen eindeutig identifiziert sind (siehe Kapitel 5.3.1.2)

\*\* Zuordnung Peak ↔ Substanz nicht eindeutig, da Sensorsignal an der Nachweisgrenze

\*\*\* Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren reagieren nicht auf 4-Ethyl-Guaiacol (siehe Kapitel 5.4)

### **Tabelle 5.7:**

*Verzögerung der Retentionszeit im Sensor-Chromatogramm in Abhängigkeit der Sensorbasistemperatur, der Säulenposition, der Sensorposition und der Testsubstanzen unterschiedlicher Flüchtigkeit und Polarität.*

Die Verzögerungen der Sensorsignale werden durch Erhöhung der Sensorbasistemperatur reduziert. Zudem ist die Säulenpositionierung am Eingang der Sensorkammer (Pos. 1) gegenüber der Positionierung in Höhe der Luftzufuhr (Pos. 2) zu bevorzugen. Die Sensorposition hat bei den Guaiacol-Verbindungen keine signifikante Bedeutung. Dagegen werden bei Angebot der Hydrochinone bei dem im Nebenzweig sitzenden Sensor (C) größere Verzögerungen gemessen als bei den Sensoren im Hauptkanal (A, B). Die unterschiedlichen Höhenpositionen im Hauptkanal (A, B) haben auch bei der Messung von Hydrochinonen keinen signifikanten Einfluss.

Für die ausgewählten Substanzen (maximale Elutionstemperatur 179 °C) lassen sich durch die Wahl der maximalen Sensorbasistemperatur von 150 °C, einer Säulenposition am Eingang der Sensorkammer und einer Sensorposition im Hauptkanal die Verzögerungen der Sensorreaktion auf 16 s, bei einer Sensorposition im Nebenzweig auf 24 s begrenzen.

### 5.2.3 Sensitivitäten

Die Empfindlichkeiten von SnO<sub>2</sub>-Sensoren mit Interdigitalstruktur-Elektroden (270 °C) auf 4-Methyl-Guaiacol und 4-Methyl-Syringol sowie von Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren (120 °C) und Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren (120 °C) auf Hydrochinon wurden mit der Empfindlichkeit des Massenspektrometers verglichen. Dabei wurde das Massenspektrometer unter den in Kapitel 4.4.4.2 beschriebenen Standardeinstellungen betrieben und nicht bezüglich hoher Empfindlichkeit optimiert. Zur Variation der Signalintensitäten wurden unterschiedliche Volumina der entsprechenden Standardlösungen injiziert.

SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensoren reagieren auf 0,2 ng 4-Methyl-Syringol empfindlicher als das Massenspektrometer in der Darstellung des Totalionenstroms (RIC, Reconstructed Ion Chromatogram), während die Empfindlichkeit auf 0,2 ng 4-Methyl-Guaiacol vergleichbar ist. Das Massenspektrometer kann die Substanzen jedoch in der MS-Darstellung der jeweils intensivsten Massenspur mit höherer Empfindlichkeit detektieren (Abb. 5.11). Die entsprechenden Signal / Rausch-Verhältnisse sind Tabelle 5.8 dargestellt.

	SnO <sub>2</sub> _IDS-Sensor (270 °C)	Massenspektrometer (RIC)	Massenspektrometer (Massenspur)
4-Methyl-Guaiacol (0,2 ng)	S/N = 3	S/N = 4	S/N = 28
4-Methyl-Syringol (0,2 ng)	S/N = 3	-	S/N = 26

**Tabelle 5.8:**

*Signal / Rausch-Verhältnisse der Signale eines SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensors (270 °C) und des Massenspektrometers in den Darstellungen des Totalionenstroms (RIC) und der jeweils intensivsten Massenspur bei Angebot von je 0,2 ng 4-Methyl-Guaiacol ( $m/z = 138$ ) und 4-Methyl-Syringol ( $m/z = 168$ ).*

Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren und Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren reagieren auf Hydrochinon ebenfalls empfindlicher als das Massenspektrometer in der Darstellung des Totalionenstroms. Dabei ist die Empfindlichkeit beider Cu-Pc-Sensortypen vergleichbar der Empfindlichkeit des Massenspektrometers in der Darstellung der intensivsten Massenspur ( $m/z = 110$ ).

Ein exemplarischer Konzentrationsverlauf der Sensorsignale ist in Abb. 5.12 für verschiedene Hydrochinon-Konzentrationen dargestellt. Dabei sind die relativen Widerstandsänderungen eines Cu-Pc-Dünnschicht-Sensors und eines Cu-Pc-Dickschicht-Sensors sowie die relativen Leitwertänderungen eines  $\text{SnO}_2$ \_IDS-Sensors gegen die Signalhöhe der MS-Peaks in der Massenspur-Darstellung bei  $m/z = 110$  aufgetragen.

## **5.3 Gasemissionen Schwelbrände**

Es wurden Gasemissionen von Buchenholz-, Fichtenholz-, Baumwoll- und Braunkohlenschwelgasen sowie von erhitzten ungerösteten Kaffeebohnen untersucht. Dazu wurden sowohl analytische Untersuchungen als auch Untersuchungen zur Sensorreaktion verschiedener Typen von Zinndioxid- und Kupfer-Phthalocyanin-Sensoren durchgeführt.

### **5.3.1 Rauchgase Buchenholzsowelbrand**

#### **5.3.1.1 Analytische Untersuchungen**

Die Zusammensetzung der organischen Rauchgaskomponenten von Buchenholzsowelgasen wurde mittels GC/MS-Messungen qualitativ untersucht. Zum Nachweis von verschiedenen leichtflüchtigen organischen und anorganischen Rauchgaskomponenten wurden Messungen mittels HPLC (High Performance Liquid Chromatography) und FTIR-Spektroskopie durchgeführt.

##### **5.3.1.1.1 GC/MS-Analyse**

Zur Analyse der Rauchgase von Buchenholzsowelbränden wurden die Messungen von zwei verschiedenen Probennahmeverfahren untersucht. Die erste Probe wurde mittels eines ungeheizten Gasbehälters gezogen und über die interne SPT des GC/MS angereichert. Dieses Verfahren berücksichtigt primär leicht- und mittelflüchtige Substanzen (siehe Kapitel 5.1.2). Die zweite Probennahme erfolgte über Silicagelanreicherung mit Methanolextraktion und beinhaltet zudem schwerflüchtige Verbindungen, während einige leicht- und mittelflüchtige Verbindungen unterrepräsentiert sind oder nicht identifiziert werden können (siehe Kapitel 5.1.3). Die Identifikation der Komponenten erfolgte mit einer Erkennungssoftware mit der MS-Datenbank NIST'98 (siehe Kapitel 4.1.2.2). Einige Dimethoxy-Phenol-Verbindungen, die nicht in der Datenbank enthalten sind, wurden mit Hilfe von Literaturdaten

identifiziert. Ein Teil der Substanzen wurden über die Messung entsprechender Teststandards kontrolliert.\*

Unter Zusammenfassung beider Probennahmeverfahren wurden in den Rauchgasen der Buchenholzschelbrände insbesondere aliphatische Ketone, Aromate, Cyclopentene, Furane, Phenole, Methoxy-Phenole, Dimethoxy-Phenole und Kohlenhydrat-Verbindungen identifiziert. Die einzelnen Substanzen mit Signalen größer 50 kc (Gasbehälter / SPT) bzw. 1 kc (Silicagel) sind in den Tabellen 5.9 und 5.10 dargestellt. Die Tabellen enthalten die Retentionszeiten, die Elutionstemperaturen, die Signalhöhen, den Namen der identifizierten Komponenten, die Übereinstimmungsquote mit dem Datenbankspektrum, Anmerkungen zur Identifikation (z. B. Auswertung an Peakausläufern bei Peaküberlagerungen, Identifikation durch Literaturdaten) sowie eine Zuordnung der Substanz zu den folgenden Stoffgruppen:

- I aliphatische Verbindungen mit Carbonyl-Gruppe  
(Ketone, Aldehyde, organische Säuren)
- II aromatische Kohlenwasserstoffe  
(monoaromatische Verbindungen mit Kohlenwasserstoffrest, PAK)
- III zyklische nichtaromatische Verbindungen  
(Cyclopentene, Cyclopentane, Cyclohexene, Cyclohexane)
- IV heterozyklische Sauerstoff-Verbindungen  
(Furane, Benzofurane, Pyrane, Benzopyrane)
- Va Phenole
- Vb Dihydroxy-Benzole
- VI a Guaiacole mit Kohlenwasserstoffrest  
(2-Methoxy-Phenole, 4- Kohlenwasserstoffrest)
- VI b Syringole mit Kohlenwasserstoffrest  
(2,6-Dimethoxy-Phenole, 4- Kohlenwasserstoffrest)
- VI c sonstige Methoxy-Phenole und Dimethoxy-Phenole  
(Isomere, Verbindungen mit Carbonyl- oder Hydroxy-Gruppe in Restgruppe)
- VII Kohlenhydrat-Verbindungen
- VIII sonstige Verbindungen  
(Alkane, Alkene, Alkohole, organische Stickstoff- und Schwefel-Verbindungen  
sonstige aromatische Komponenten mit Hydroxy- und Carbonyl-Gruppe)
- ? unbekannt

Als unbekannt werden Substanzen definiert, deren Übereinstimmungsquote mit den Datenbankspektren kleiner 20 % ist, deren Identifikationsvorschläge über die einzelnen Datenpunkte des Peaks schwankt oder deren Identifikationsvorschlag aufgrund von Retentionszeiten oder Probenzusammensetzung nicht plausibel ist. Methodisch bedingte Signale, wie z. B. Silizium-Verbindungen im Extrakt der Silicagel-Anreicherung sind nicht berücksichtigt.

---

\* Es wurden vorwiegend diejenigen Substanzen kontrolliert, die in einem der Sensor-Chromatogramme eine Leitwertänderung hervorgerufen haben.

**Tabelle 5.9:**

GC/MS-Analyse der Rauchgase von Buchenholzschwelbränden über Gasbehälter-Probenahme mit SPT-Anreicherung (Anreicherungsvolumen 150 ml, Starttemperatur GC-Ofen 0 °C). Darstellung aller Komponenten mit MS-Signalen des Totalionenstroms größer 50 kc und Elutionstemperaturen kleiner 100 °C.

Nr.	t [min]	T [°C]	Signal [kc]	Substanz	P %	K	G
1	4.396	4.79	484.5	Acrolein	80.5		I
2	4.611	5.22	527.8	Aceton Furan	43.6	(Z,S)	I
	4.594	5.19			44.3	(S)	IV
	4.643	5.29					
3	4.970	5.94	639.7	unbekannt			?
4	6.011	8.02	91.5	Essigsäure-Methyl-Ester	72.4		VIII
5	7.931	11.86	354.9	2,5-Dihydro-Furan unbekannt	38.0	(Z)	IV
	7.913	11.83					?
	7.945	11.89					
6	8.176	12.35	291.4	2,3-Dihydro-Furan	25.7	(Z)	IV
7	8.954	13.91	259.6	3-Buten-2-on	47.7		I
8	9.427	14.85	435.8	2,3-Butandion = Diacetyl	34.9		I
9	9.588	15.18	234.0	2-Butanon = Methyl-Ethyl-Keton	60.4		I
10	9.737	15.47	244.7	2-Methyl-Furan	<b>K</b>		IV
11	10.599	17.20	339.9	unbekannt			?
12	12.290	20.58	58.1	1,3-Cyclohexadien	49.2		III
13	13.511	23.02	265.7 *	2-Butenal (E)	20.8		I
14	13.791	23.58	233.5 *	Benzol	32.3		II
15	13.971	23.94	261.0 *	unbekannt			?
16	14.891	25.78	999.1	Essigsäure	<b>K</b>		I
17	14.973	25.95	468.0	Hydroxy-Aceton	<b>K</b>		I
18	15.153	26.31	235.4	unbekannt, evtl. aliphatisches Keton			?
19	15.836	27.67	51.2	5-Methyl-2,3-Dihydro-Furan	21.4		IV
20	16.307	28.61	108.0	3,4-Dihydro-(2H)Pyran unbekannt	60.8	(S)	IV
	16.325	28.65					?
	16.340	28.68					
21	16.519	29.04	58.3	3-Methyl-2-Butanon	62.6		I
22	17.297	30.59	53.9	2-Ethyl-Furan unbekannt, evtl. aliphatisches Keton	70.7	(S)	IV
	17.265	30.53					?
	17.297	30.59					
23	17.527	31.05	229.4	2,3-Pentandion	79.8		I
24	17.786	31.57	113.3	2,5-Dimethyl-Furan	88.2		IV
25	18.195	32.39	281.6	unbekannt			?
26	20.908	37.82	91.4	3-Penten-2-on	28.8		I
27	22.138	40.28	80.5	unbekannt			?
28	22.916	41.83	184.6	Toluol	26.4		II
29	23.401	42.80	63.8	unbekannt			?
30	23.596	43.19	254.2	1-Hydroxy-2-Butanon	59.9		I
31	23.728	43.46	211.0	1-Penten-3-on	44.3		I
32	24.133	44.27	382.2	unbekannt			?
33	24.918	45.84	522.0	unbekannt			?

34	25.310	46.62	163.1	Cyclopentanon	21.2		III
35	25.815	47.63	597.3	unbekannt			?
36	27.633	51.27	72.3	Furaldehyd-Isomer (DB (2): 3-Furaldehyd)	59.9		IV
37	29.156	54.31	1230.7	2-Cyclopenten-1-on Furfural	<b>K</b> <b>K</b>		III
	29.006	54.01					IV
	29.170	54.34					
38	31.356	58.71	366.4	Ethylbenzol Furanmethanol unbekannt	51.3 <b>K</b>	(S)	II
	31.324	58.65					IV
	31.374	58.75					?
	31.432	58.86					
39	32.106	60.21	95.8	unbekannt, evtl. Furanon Xylol-Isomer (DB: m-Xylol) Xylol-Isomer (DB: o-Xylol)	24.4 22.3		?
	32.106	60.21					II
	32.138	60.28					II
	32.235	60.47					
40	32.463	60.93	339.5	1-Acetyloxy-2-Propanon	54.3		I
41	33.356	62.71	134.7	2-Cyclopenten-1,4-dion unbekannt	88.1	(S)	III
	33.338	62.68					?
	33.370	62.74					
42	34.067	64.13	103.3	Styrol Xylol-Isomer (DB: p-Xylol)	31.1 21.3	(S) (Z,S)	II
	34.035	64.07					II
	34.100	64.20					
43	34.180	64.36	73.6	unbekannt, evtl. aliphatisches Keton			?
44	35.309	66.62	177.2	Methyl-Cyclopentenon-Isomer (DB: 2-Cyclopenten-1-on, 2-Methyl)	71.7		III
45	35.750	67.50	95.4	2-Acetyl-Furan	85.9		IV
46	35.946	67.89	486.3	2(5H)Furanon	<b>K</b>		IV
47	36.030	68.06	440.8	Butyrolacton = Dihydro-2(3H)Furanon	53.5		IV
48	37.196	70.39	117.8	1,2-Cyclopentandion ↔ Cyclopentenolon	21.5	(2)	III
49	37.651	71.30	51.4	unbekannt			?
50	38.103	72.21	62.0	2(5H)Furanon, 5-Methyl	38.9		IV
51	40.192	76.38	195.4	5-Methyl-Furfural	91.7		IV
52	40.336	76.67	126.1	unbekannt			?
53	40.434	76.87	108.7	Methyl-Cyclopentenon-Isomer (DB: 2-Cyclopenten-1-on, 3-Methyl)	48.7		III
54	40.598	77.20	117.4	1-Acetyloxy-2-Butanon	44.3		I
55	41.201	78.40	75.4	2(5H)Furanon, 3-Methyl	58.8		IV
56	41.803	79.61	199.1	Phenol	26.8	(2)	Va
57	42.143	80.29	90.5	4(1H)Pyrimidinon, 6-Methyl	50.0		VIII
58	42.876	81.75	58.7	Benzofuran	43.6		IV
59	46.227	88.45	78.7	2-Cyclopenten-1-on, 2,3-Dimethyl	<b>K</b>		III
60	47.021	90.04	61.2	unbekannt			?
61	47.656	91.31	115.0	Methyl-Phenol-Isomer	39.7		Va
62	49.526	95.05	51.7	Methyl-Phenol-Isomer	23.1		Va
63	50.195	96.39	344.3	Guaiacol	<b>K</b>		VIa
64	51.795	99.59	67.9	unbekannt, evtl. Phenol Cinnamaldehyd = 3-Phenyl-2-Propenal	21.4 22.3	(S)	?
	51.745	99.49					VIII
	51.844	99.69					

**Tabelle 5.10:**

GC/MS-Analyse der Rauchgase von Buchenholzschnelbränden über Silicagelanreicherung mit Methanolextraktion (Anreicherungsvolumen 6,5 Liter, Injektion 1 µl, Starttemperatur GC-Ofen 40 °C). Darstellung aller Komponenten mit MS-Signalen des Totalionenstroms größer 1 kc.

Nr.	t [min]	T [°C]	Signal [kc]	Substanz	P %	K	G
1	4.593	40.00	7.7	Essigsäure	K		I
	6.013	40.00	5.3	Silizium-Verbindung			
2	7.013	40.00	3.8	Hydroxy-Aceton	K		I
3	17.468	40.00	1.6	unbekannt			?
4	24.362	44.72	2.0	2-Cyclopenten-1-on Furfural	K K		III
	24.207	44.41					IV
	24.395	44.79					
5	28.326	52.65	1.8	unbekannt, evtl. aliphatisches Keton			?
6	29.963	55.93	7.1	1-Acetyloxy 2-Propanon	54.3	(Z)	I
7	34.348	64.70	1.6	Methyl-Cyclopentenon-Isomer (DB(2): 2-Cyclopenten-1-on, 2-Methyl)	58.6		III
8	34.783	65.57	3.5	2(5H)Furanon	K		IV
9	35.020	66.04	6.2	unbekannt			?
10	36.610	69.22	2.0	1,2-Cyclopentandion ↔ Cyclopentenolon	31.0	(Z)	III
11	37.092	70.18	1.1	unbekannt, evtl. aliphatisches Keton			?
12	38.107	72.21	2.9	2(5H)Furanon, 5-Methyl unbekannt	38.9	(Z)	IV
	38.061	72.12					?
	38.107	72.21					
13	40.843	77.69	4.3	5-Methyl-Furfural Methyl-Cyclopentenon-Isomer (DB: 2-Cyclopenten-1-on, 3-Methyl)	79.5 23.1		IV
	40.728	77.46					III
	40.843	77.69					
14	41.143	78.29	1.6	1-Acetyloxy 2-Butanon	34.4		I
15	41.838	79.68	1.4	2(5H)Furanon, 3-Methyl	66.3		IV
16	43.055	82.11	2.5	4(1H)-Pyrimidinon, 6-Methyl	24.3		VIII
17	44.178	84.36	1.9	2-Furanon, 2,5-Dihydro-3,5-Dimethyl	54.6		IV
18	44.538	85.08	1.6	4-Hydroxy-5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on		(L)	IV
19	44.974	85.95	1.8	unbekannt			?
20	46.661	89.32	7.4	1,2-Cyclopentandion, 3-Methyl ↔ Methyl-Cyclopentenolon	K		III
21	47.692	91.38	2.7	2-Cyclopenten-1-on, 2,3-Dimethyl	K		III
22	48.160	92.32	1.8	unbekannt, evtl. Furanon			?
23	48.628	93.26	1.8	unbekannt			?
24	51.234	98.47	2.3	Methyl-Phenol-Isomer	23.1		V a
25	51.688	99.38	1.0	unbekannt, evtl. Cyclopentandion			?
26	52.123	100.25	3.4	Guaiacol	K		VI a
27	52.804	101.61	37.7	unbekannt	51.1		?
28	54.505	105.01	1.2	1,2-Cyclopentandion, 3-Ethyl ↔ Ethyl-Cyclopentenolon	54.6		III
29	55.477	106.95	5.3	unbekannt, evtl. Furan unbekannt			?
	55.413	106.83					?
	55.477	106.95					
30	56.800	109.60	1.0	Propyl-Cyclopentendion-Isomer (DB: 4-Cyclopenten-1,3-dion, 4-Propyl)	63.5		III

31	57.175	110.35	1.0	unbekannt			?
32	57.801	111.60	4.3	unbekannt, evtl. Furan / Pyran			?
33	57.898	111.80	4.1	unbekannt, evtl. Furan / Pyran			?
34	60.041	116.08	8.2	unbekannt, evtl. Furan / Pyran			?
35	60.219	116.44	7.4	4-Methyl-Guaiacol 1,2-Dihydroxy-Benzol = Catechol	<b>K</b>		VI a
	60.219	116.44			<b>K</b>		V b
	60.344	116.69					
36	62.001	120.00	6.5	1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -d-Glucopyranose	84.5		VII
37	62.783	121.57	4.0	unbekannt Hydroxymethyl-Furfural	<b>K</b>		?
	62.736	121.47					IV
	62.815	121.63					
38	63.048	122.10	6.3	2,3-Anhydro-d-Galactosan	21.7		VII
39	63.631	123.26	1.4	Dimethoxy-Toluol-Isomer	30.7		VIII
40	64.099	124.20	1.1	unbekannt			?
41	64.520	125.04	1.9	unbekannt, evtl. Kohlenhydrat-Verbindung			?
42	64.955	125.91	1.0	Methyl-Dihydroxybenzol-Isomer (DB: 1,2-Dihydroxy-Benzol, 4-Methyl) 1,2-Dihydroxy-Benzol, 3-Methoxy = Methoxy-Catechol	28.8	(S)	V b
	64.969	125.94			<b>K</b>		V b
	65.002	126.00					
43	65.160	126.32	1.9	unbekannt, evtl. Kohlenhydrat-Verbindung			?
44	66.299	128.60	4.9	4-Ethyl-Guaiacol	<b>K</b>		VI a
45	67.875	131.75	2.0	unbekannt, evtl. Kohlenhydrat-Verbindung			?
46	68.530	133.06	1.4	Hydroxy-Benzaldehyd-Isomer (DB: p-Hydroxy-Benzaldehyd) 5-Acetoxy-Methyl-Furfural	25.5	(Z,S)	V a
	68.465	132.93			44.3	(S)	IV
	68.577	133.15					
47	68.843	133.69	5.1	4-Vinyl-Guaiacol	63.8		VI a
48	69.373	134.75	1.3	unbekannt			?
49	70.874	137.75	2.0	1,4-Dihydroxy-Benzol, 2-Methyl = Methyl-Hydrochinon	<b>K</b>		V b
50	71.209	138.42	81.5	Syringol	<b>K</b>		VI b
51	71.591	139.18	5.5	4-(2-Propenyl)-Guaiacol	<b>K</b>		VI a
52	72.249	140.50	1.3	4-Propyl-Guaiacol	<b>K</b>		VI a
53	74.465	144.93	2.7	3-Methoxy-4-Hydroxy-Benzaldehyd = 4-Formyl-Guaiacol = Vanillin	<b>K</b>		VI c
54	74.936	145.87	2.1	4-(1-Propenyl)-Guaiacol (c)	<b>K</b>		VI a
55	75.871	147.74	1.1	unbekannt			?
56	77.251	150.50	51.2	4-Methyl-Syringol	<b>K</b>		VI b
57	77.699	151.40	17.4	4-(1-Propenyl)-Guaiacol (t)	<b>K</b>		VI a
58	78.048	152.10	2.7	2-(3-Methoxy-4-Hydroxy-Phenyl)-Ethanal = Homovanillin		(L)	VI c
59	81.912	159.82	20.7	4-Ethyl-Syringol		(L)	VI b
60	82.261	160.52	4.0	1-(3-Methoxy-4-Hydroxy-Phenyl)-2-Propanon = 4-(2-Propanon)-Guaiacol = Guaiacyl-Aceton	42.2		VI c
61	84.375	164.75	16.1	4-Vinyl-Syringol		(L)	VI b
62	86.366	168.73	5.9	4-(2-Propenyl)-Syringol	<b>K</b>		VI b
63	86.760	169.52	3.1	4-Propyl-Syringol		(L)	VI b
64	89.182	174.36	2.8	4-(1-Propenyl)-Syringol (c)	83.2	(I, L)	VI b
65	89.796	175.59	1.4	3,5-Dimethoxy-4-Hydroxy-Benzaldehyd = 4-Formyl-Syringol = Syringaldehyd	<b>K</b>		VI c
66	92.093	180.19	20.4	4-(1-Propenyl)-Syringol (t)	89.0	(I, L)	VI b
67	95.436	186.87	1.3	1-(3,5-Dimethoxy-4-Hydroxy-Phenyl)-2-Propanon = 4-(2-Propanon)-Syringol = Syringyl-Aceton	23.1	(I, L)	VI c

Nr.	Nummer des Peaks SPT: Signale > 50 kc in der MS-Darstellung des Totalionenstroms Silicagel: Signale > 1 kc in der MS-Darstellung des Totalionenstroms Überlagerte Peaks sind unter einer gemeinsamen Nummer zusammengefasst
t	Retentionszeit der Komponenten SPT: Retentionszeit nach thermischer Desorption
T	Elutionstemperatur
Signal	Signalthöhe des MS-Peaks in der Darstellung des Totalionenstroms (* Überlagerung mit anderem breiten Peak, z. B. Essigsäure)
Substanz	Name der identifizierten Komponenten
P %	P % Übereinstimmungsquote der mit Spektren der NIST-Datenbank ( <i>kursiv</i> : siehe Kommentar Z) <b>K</b> Identifikation mit Kontrollsubstanz (evtl. anderes Probennahmeverfahren)
K	Kommentar zur Identifikation mit Referenzspektren I Datenbank-Identifikation eines Isomers S Auswertung des Massenspektrums an Peakausläufer L Identifikation mit Literaturdaten 2 2. Datenbankvorschlag, da 1. Vorschlag unrealistisch Z Auswertung anhand anderer Messung, die höhere Signale oder geringere Überlagerungen aufweist
G	Stoffgruppe I aliphatische Verbindungen mit Carbonyl-Gruppe II aromatische Kohlenwasserstoffe III zyklische nichtaromatische Verbindungen IV heterozyklische Sauerstoff-Verbindungen Va Phenole Vb Dihydroxy-Benzole VIa Guaiacole mit KW-Rest VIb Syringole mit KW-Rest VIc sonstige Methoxy-Phenole und Dimethoxy-Phenole VII Kohlenhydrat-Verbindungen VIII sonstige Verbindungen ? unbekannt, wenn - Übereinstimmungsquote < 20 % - Identifikationsvorschlag über einzelne Datenpunkte des Peaks schwankt - Identifikationsvorschlag unrealistisch

Die Verteilung der Komponenten auf die einzelnen Stoffklassen ist für die beiden Probennahmeverfahren in folgender Tabelle dargestellt:

Gruppe *	I	II	III	IV	V a	V b	VI a	VI b	VI c	VII	VIII	?
Gasbag / SPT	15	7	8	18	3		1				3	21
Silicagel	4		8	9	2	4	8	8	5	2	2	23

\* Im Fall von Peaküberlagerungen sind alle signifikanten Komponenten berücksichtigt.

### 5.3.1.1.2 HPLC-Analyse

Die Rauchgase von Buchenholzschwelbränden wurden von dem Institut für Umweltanalytik und Geotechnik UEG GmbH in Wetzlar mittels HPLC-Analyse (High Performance Liquid Chromatography) bezüglich organischer Säuren und leichtflüchtiger Aldehyde untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 5.11 dargestellt. Neben den in der Tabelle dargestellten Substanzen sind in der Probe weitere Carbonyl-Verbindungen geringerer Konzentration enthalten. Eine Identifikation dieser Komponenten ist aufgrund des unselektiven HPLC-Detektors nicht möglich.

organische Säuren	Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]	Konzentration [ppm]
Ameisensäure	35 mg/m <sup>3</sup>	18 ppm
Essigsäure	218 mg/m <sup>3</sup>	87 ppm

leichtflüchtige Aldehyde	Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ]	Konzentration [ppm]
Formaldehyd	15 mg/m <sup>3</sup>	12 ppm
Acetaldehyd	21 mg/m <sup>3</sup>	11 ppm
Propionaldehyd *	-	-

\* Bestimmungsgrenze Propionaldehyd: 0,588 mg/m<sup>3</sup>

#### ***Tabelle 5.11:***

*HPLC-Analyse von organischen Säuren und leichtflüchtigen Aldehyden in den Rauchgasen von Buchenholzschwelbränden (externe Festphasenanreicherung).*

### 5.3.1.1.3 FTIR-Analyse

Im Infrarot-Spektrum der Rauchgase von Buchenholzschwelbränden können CO, CO<sub>2</sub> und Methan eindeutig identifiziert werden. Des Weiteren treten Absorptionsbanden im Bereich von 1000 cm<sup>-1</sup>, 1700 cm<sup>-1</sup>, 2950 cm<sup>-1</sup> und 3500 cm<sup>-1</sup> auf. Diese können Gruppenschwingungen von Hydroxy-Gruppen (-COH), Carbonyl-Gruppen (-C=O), gesättigten Kohlenwasserstoffen (-CH) und ungesättigten Kohlenwasserstoffen zugeordnet werden (Abb. 5.13). Unter Berücksichtigung der Banden substanzspezifischer

Gerüstschwingungen ( $1100\text{ cm}^{-1}$  -  $1350\text{ cm}^{-1}$ ) lässt sich ein Teil der Signalpeaks auf Methanol und Essigsäure zurückführen. Eine quantitative Auswertung des Spektrums ist in Tabelle 5.12 dargestellt. Dabei stellen die Werte für Methan, Methanol und Essigsäure aufgrund von Überlagerungen mit anderen unbekanntem Substanzen Maximalwerte dar.

Substanz	Konzentration	Spektralbereich für Auswertung
CO <sub>2</sub>	1555 ppm	$2320 - 2375\text{ cm}^{-1}$
CO	716 ppm	$2090 - 2200\text{ cm}^{-1}$
Methan	$\leq 260\text{ ppm}^*$	$3005 - 3025\text{ cm}^{-1}$ **
Methanol	$\leq 180\text{ ppm}^*$	$1045 - 1065\text{ cm}^{-1}$
Essigsäure	$\leq 109\text{ ppm}^*$	$1270 - 1310\text{ cm}^{-1}$ , $3005 - 3025\text{ cm}^{-1}$ **

\* Maximalwerte aufgrund von Überlagerungen mit unbekanntem Substanzen

\*\* Signale von Methan und Essigsäure sind gegenseitig verrechnet

**Tabelle 5.12:**

*FTIR-Analyse von Buchenholzschwelgasen (ungeheizte Gasbehältermessung).*

### 5.3.1.2 Reaktion Gassensoren auf Rauchgaskomponenten

Die Reaktion verschiedener Typen von Gassensoren auf einzelne gaschromatographisch getrennte Rauchgaskomponenten von Buchenholzschwelbränden wurde mittels des in Kapitel 4.1 beschriebenen modifizierten HRGC/SOMMSA-Verfahrens mit MS-Detektor untersucht. Dabei wurden die in Kapitel 4.4.2 beschriebenen und in Kapitel 5.1 dargestellten Probennahme- und Anreicherungsverfahren (Abb. 5.1) angewendet. Es wurden ein SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Interdigitalstruktur-Elektroden (SnO<sub>2</sub>\_IDS), ein SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Standard-elektroden-Struktur (SnO<sub>2</sub>\_SS), zwei Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren, zwei Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren und ein Cu-Pc-Dickschicht-Sensor mit Palladium-Dotierung untersucht. Die Bestimmung der Retentionszeiten aus den Sensor-Chromatogrammen erfolgte analog der Darstellung in Kapitel 5.2.1, die Identifizierung von Substanzen aus dem MS-Chromatogramm analog Kapitel 5.3.1.1.1. Zur Kontrolle der Sensorreaktion wurden Teststandards mit einzelnen identifizierten Substanzen bzw. Substanzen identifizierter Stoffgruppen angeboten.

#### 5.3.1.2.1 SnO<sub>2</sub>-Sensoren

##### *SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Interdigitalstruktur-Elektroden (270 °C)*

In den Sensor-Chromatogrammen der Buchenholzschwelgase treten je nach Konzentration und Probennahmeverfahren ca. 10 - 60 signifikante Signale in Form von Leitwerterhöhungen auf. Die Signalrichtung entspricht dabei dem Direktangebot von Buchenholzschwelgasen. Bei der Darstellung sensorrelevanter Komponenten werden Probennahmeverfahren mit und ohne Berücksichtigung kondensierender Substanzen unterschieden.

### Probennahmeverfahren ohne Berücksichtigung kondensierender Substanzen

Die Proben wurden mit einem ungeheizten Gasbehälter gesammelt und sowohl direkt als auch über eine SPT-Anreicherung gemessen. Dabei sind die bei Raumtemperatur kondensierenden Rauchgaskomponenten unterrepräsentiert (siehe Kapitel 5.1).

Messungen ohne Anreicherung zeigen trotz geringer Intensitäten im MS-Chromatogramm signifikante Sensorreaktionen (Abb. 5.14). Für Messungen mit einer Starttemperatur des GC-Ofens von 0 °C sind alle Sensorsignale mit Werten der Signalanstiegsmaxima größer 0,2 µS/s sowie die zugeordneten Substanzen in Tabelle 5.13 dargestellt. Dabei sind Substanzen bzw. Stoffklassen, deren Sensorreaktion mit Teststandards überprüft ist, mit S bzw. SK gekennzeichnet.

Der SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensor reagiert auf den Startpeak aus leichtflüchtigen nichtgetrennten Substanzen sowie auf Hydroxy-Aceton, Furanmethanol, eine anhand von Literaturdaten [Fai 91a, Fai 91b] als 4-Hydroxy-5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on identifizierte Substanz und je 5 Guaiacol- und Syringol-Verbindungen mit KW-Rest. Dabei zeigt der Startpeak, der u. a. das vom Massenspektrometer ausgeblendete CO beinhaltet, das intensivste Sensorsignal. Für die anderen Komponenten liegen die Signalintensitäten des Sensors jeweils in der gleichen Größenordnung, obwohl die schwerer flüchtigen Guaiacol- und Syringol-Verbindungen mit KW-Rest im MS-Chromatogramm mit geringen Intensitäten kleiner 1 kc auftreten und nur in der Massenspur-Darstellung des MS zu identifizieren sind (siehe Abb. 5.14). Diese Empfindlichkeit entspricht den Kontrollmessungen der Sensorreaktion auf Teststandards mit Guaiacol- und Syringol-Verbindungen mit KW-Rest (siehe Kapitel 5.2.3).

Messungen mit einer Anreicherung über die interne SPT (150 ml Probenvolumen) zeigen bei höheren Konzentrationen und einer Signalgrenze von 2 µS/s zusätzliche Sensorreaktionen auf

- Hydroxy-Acetaldehyd	DB (S):	48,6 %	keine Kontrolle
- 1-Hydroxy-2-Butanon	DB:	59,9 %	Kontrolle: Stoffklasse
- Methyl-Phenol-Isomer	DB:	39,7 %	keine Kontrolle
- Dimethyl-Phenol-Isomer	DB (S):	26,3 %	keine Kontrolle

sowie einige nicht identifizierte Komponenten. Dagegen treten keine Signale von schwerer flüchtigen Methoxy-Phenolen als 4-Ethyl-Guaiacol auf.

Eine Aufteilung der sensorrelevanten Substanzen in die in Kapitel 5.3.1.1.1 definierten Stoffklassen ist für beide Probennahme- und Anreicherungsverfahren in folgender Tabelle dargestellt:

Probennahme- verfahren	Grenze [µS/s]	I	II	III	IV	V a	V b	VI a	VI b	VI c	VII	VIII	?
Gasbag	0,2	1			2			5	5				
SPT	2,0	3			1	2		3					8

Nr.	Retentionszeit Sensor [min] (Starttemperatur GC-Ofen 0 °C)	Elutionstemperatur [°C] (Starttemperatur GC-Ofen 0 °C)	Signal Sensor [ $\mu$ S/s]	Substanz	Retentionszeit MS [min]	$\Delta t$ (S;MS) [s]	Signal MS [kc]	Kommentar Identifizierung	Kontrolle Sensorreaktion
0	2,40	0,8	1,96	Startpeak					
1	16,75	29,5	0,29	Hydroxy-Aceton	16,741	0,5	59,0	K	S
2	33,42	62,8	0,36	Furanmethanol	33,429	-0,7	10,4	K	S
3	45,70	87,4	0,25	4-Hydroxy-5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on	45,623	4,6	0,7	L	-
4	52,42	100,8	0,34	Guaiacol	52,414	0,2	9,7	K	S
5	60,10	116,2	1,02	4-Methyl-Guaiacol	60,074	1,6	4,4	K	S
6	65,98	128,0	0,99	4-Ethyl-Guaiacol	66,003	-1,2	1,2	K	S
7	68,53	133,1	0,83	4-Vinyl-Guaiacol	68,512	1,3	0,8	DB 41,0 %	SK
8	70,90	137,8	0,53	Syringol	70,852	2,9	1,2	K	S
9	76,87	149,7	0,19	4-Methyl-Syringol	76,861	0,3	0,6	K	S
10	77,35	150,7	0,53	4-(1-Propenyl)-Guaiacol (t)	77,282	4,1	0,5	K	S
11	81,63	159,3	0,33	4-Ethyl-Syringol	81,494	8,4	0,3	L	SK
12	84,03	164,1	0,21	4-Vinyl-Syringol	83,942	5,5	0,2	L	SK
13	92,10	180,2	0,22	4-(1-Propenyl)-Syringol (t)	91,652	26,9	0,3	DB (I,S) 89,0 %	SK

K: Identifikation mit Kontrollsubstanz, DB #%: Identifikation mit MS-Datenbank mit Angabe der Übereinstimmungsquote, (I) Datenbank-Identifikation eines Isomers, (S) Auswertung des Massenspektrums an Peakausläufer, L: Identifikation mit Literaturdaten, S: Kontrollmessung der Sensorreaktion mit Substanz, SK: Kontrollmessung der Sensorreaktion mit Substanzklasse

**Tabelle 5.13:**

*Darstellung der sensorrelevanten Komponenten eines SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensors (270 °C) bei Angebot von Buchenholzschwelgasen mittels ungeheizter Gasbehältermessung ohne Anreicherung (Injektion 10  $\mu$ l, Starttemperatur GC-Ofen 0 °C). Werte der Signalanstiegsmaxima größer 0,2  $\mu$ S/s.*

### Probennahmeverfahren mit Berücksichtigung kondensierender Substanzen

Die Proben wurden mittels Silicagelanreicherung mit Methanolextraktion, direkter Probennahme mit einer gasdichten Spritze und einer Probennahme im Glasgefäß mit temperierter SPME-Anreicherung gesammelt und gemessen. Dabei werden im Gegensatz zur ungeheizten Gasbehältermessung die bei Raumtemperatur kondensierenden Komponenten mit erfasst (siehe Kapitel 5.1).

In Messungen mittels Silicagelanreicherung wird das Sensor-Chromatogramm von schwerflüchtigen Substanzen mit Elutionstemperaturen größer 115 °C dominiert (Abb. 5.15). Für Messungen mit 3,25 l Probenvolumen (Durchbruchverhalten gering analog Kapitel 5.1.3), 1 µl Injektionsvolumen und einer Starttemperatur des GC-Ofens von 40 °C sind alle Sensorsignale mit Werten der Signalanstiegsmaxima größer 0,2 µS/s sowie die zugeordneten Substanzen in Tabelle 5.14 dargestellt. Dabei sind Substanzen oder Stoffklassen, deren Sensorreaktion mit Teststandards überprüft ist, mit S bzw. SK gekennzeichnet.

Nr.	Retentionszeit Sensor [min] (Starttemperatur GC-Ofen 40 °C)	Elutionstemperatur [°C] (Starttemperatur GC-Ofen 40 °C)	Signal Sensor [µS/s]	Substanz	Retentionszeit MS [min]	$\Delta t$ (S;MS) [s]	Signal MS [kc]	Kommentar Identifizierung	Kontrolle Sensorreaktion
0	2,55	1,1	50,92	Lösungsmittel (Methanol)					
1	44,57	85,1	0,33	4-Hydroxy-5,6-Dihydro- (2H)-Pyran-2-on	44,586	-1,2	0,7	L	-
2	60,27	116,5	0,90	4-Methyl-Guaiacol	60,232	2,1	3,8	K	S
a				Catechol	60,372	-6,3		K	S
3	65,03	126,1	0,24	Methyl-Dihydroxy-Benzol (DB: Methyl-Catechol)	64,991	2,5	0,4	DB 19,4 %	SK
b				Methoxy-Catechol	65,020	0,8		K	S
4	66,32	128,6	1,19	4-Ethyl-Guaiacol	66,302	0,9	1,9	K	S
5	68,88	133,8	1,40	4-Vinyl-Guaiacol	68,843	2,4	1,6	DB 38,8 %	SK
6									
a	71,27	138,5	1,75	Syringol	71,221	2,7	11,3	K	S
b	71,67	139,3	0,37	4-(2-Propenyl)-Guaiacol	71,578	5,3	2,3	K	S

7	75,00	146,0	0,44	4-(1-Propenyl)-Guaiacol (c)	74,948	3,1	0,2	K	S
8	77,30	150,6	1,45	4-Methyl-Syringol	77,258	2,5	5,0	K	S
9	77,77	151,5	2,20	4-(1-Propenyl)-Guaiacol (t)	77,697	4,2	2,9	K	S
10	82,02	160,0	2,71	4-Ethyl-Syringol	81,908	6,5	3,0	L	SK
11	84,52	165,0	2,72	4-Vinyl-Syringol	84,388	7,7	2,8	L	SK
12									
a	86,52	169,0	0,54	4-(2-Propenyl)-Syringol	86,354	9,8	1,4	K	S
b	86,83	169,7	0,31	4-Propyl-Syringol	86,728	6,3	0,7	L	SK
13	89,45	174,9	0,28	4-(1-Propenyl)-Syringol (c)	89,176	16,4	0,9	DB (I) 73,0 %	SK
14	92,42	180,8	1,24	4-(1-Propenyl)-Syringol (t)	92,092	19,5	4,0	DB (I) 88,9 %	SK

K: Identifikation mit Kontrollsubstanz, DB #%: Identifikation mit MS-Datenbank mit Angabe der Übereinstimmungsquote, (I) Datenbank-Identifikation eines Isomers, (S) Auswertung des Massenspektrums an Peakausläufer, L: Identifikation mit Literaturdaten, S: Kontrollmessung der Sensorreaktion mit Substanz, SK: Kontrollmessung der Sensorreaktion mit Substanzklasse

#### **Tabelle 5.14:**

*Darstellung der sensorrelevanten Komponenten eines SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensors (IDS, 270 °C) bei Angebot von Buchenholzschwelgasen mittels Silicagelanreicherung mit Methanolextraktion (Anreicherungsvolumen 3,25 Liter, Injektion 1 µl, Starttemperatur GC-Ofen 40 °C). Werte der Signalanstiegsmaxima größer 0,2 µS/s.*

Der SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensor reagiert fast ausschließlich auf Guaiacol- und Syringol-Verbindungen mit KW-Rest sowie auf einige Dihydroxy-Benzol-Verbindungen. Ansonsten treten mit der entsprechenden Signalhöhe nur Signale des Lösungsmittels und einer anhand von Literaturdaten [Fai 91a, Fai 91b] als 4-Hydroxy-5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on identifizierten Substanz auf. Die intensivsten Sensorsignale werden von den Guaiacol- und Syringol-Verbindungen mit KW-Rest hervorgerufen. Diese treten im MS-Chromatogramm mit vergleichbaren Intensitäten wie die leicht- und mittelflüchtigen Substanzen auf (Abb. 5.15).

Messungen mit den beiden anderen Anreicherungsverfahren, die kondensierende Substanzen berücksichtigen, zeigen vergleichbare Ergebnisse der Sensorreaktion. Durch die direkte Probennahme mit gasdichter Spitze werden im Vergleich zur oben beschriebenen Silicagelanreicherung höhere Konzentrationen erzielt. Bei einer Signalgrenze von 1 µS/s treten zusätzlich zu den Substanzen der Silicagelanreicherung

- |                          |                                   |
|--------------------------|-----------------------------------|
| - Hydroxy-Aceton         | Kontrolle: Substanz               |
| - Furanmethanol          | Kontrolle: Substanz               |
| - Dimethyl-Phenol-Isomer | DB (S): 32,2 %<br>keine Kontrolle |

sowie eine nicht identifizierte Komponente auf. Deren Retentionszeit beträgt bei einer Starttemperatur des GC-Ofens von 0 °C 10,6 min (Elutionstemperatur 17 °C) und bei einer Starttemperatur von 40 °C 3,8 min (Elutionstemperatur 40 °C isotherm). Der Retentions-

zeitbereich deutet auf das vom Massenspektrometer ausgeblendete und bei Gasbehältermessungen mit SPT-Anreicherung als sensorrelevant interpretierte Hydroxy-Acetaldehyd ( $m/z = 31$ : 100 %,  $m/z = 60$ : 7 %) hin.

Das Sensor-Chromatogramm wird auch bei der direkten Probennahme mit gasdichter Spitze von Guaiacol- und Syringol-Verbindungen mit KW-Rest und einigen Dihydroxy-Benzolen dominiert (Abb. 5.16). Dabei werden die intensivsten Sensorsignale von den Syringolen und den Dihydroxy-Benzolen hervorgerufen. Diese übertreffen im Gegensatz zur ungeheizten Gasbehältermessung ohne Anreicherung das Signal des Startpeaks, der leichtflüchtige nichtgetrennte Substanzen wie z. B. CO enthält. Die Dominanz dieser Verbindungen spiegelt sich bei diesem Probennahmeverfahren auch im MS-Chromatogramm wieder (Abb. 5.16).

Messungen über temperierte SPME-Anreicherung zeigen ebenfalls höhere Intensitäten und eine größere Anzahl an detektierten Substanzen als die Silicagelanreicherung. Bei einer Signalgrenze von 0,2  $\mu\text{S/s}$  sind analog der Probennahme mit gasdichter Spritze zusätzlich Hydroxy-Aceton, Furanmethanol, verschiedene Methyl- und Dimethyl-Phenole sowie eine nicht identifizierbare Substanz, deren Retentionszeit von 9,5 min (Elutionstemperatur 15 °C) bei einer Starttemperatur des GC-Ofens von 0 °C auf das vom Massenspektrometer ausgeblendete Hydroxy-Acetaldehyd hindeutet, vertreten. Dihydroxy-Benzole sind dagegen stark unterbewertet. Das Sensor-Chromatogramm wird auch hier von den Guaiacol- und Syringol-Verbindungen mit KW-Rest dominiert, die im MS-Chromatogramm ebenfalls die intensivsten Signale aufweisen.

Eine Aufteilung der sensorrelevanten Substanzen in die in Kapitel 5.3.1.1.1 definierten Stoffklassen ist für die drei dargestellten Probennahme- und Anreicherungsverfahren in folgender Tabelle dargestellt:

Probennahmeverfahren	Grenze [ $\mu\text{S/s}$ ]	I	II	III	IV	V a	V b	VI a	VI b	VI c	VII	VIII	?
Silicagel	0,2				1		3	6	8				
Spritze	1,0	1			2	1	4	7	8	1			1*
SPME	0,2	1			2	3	1	8	7	1			1*

\* inkl. Substanz, die auf Hydroxy-Acetaldehyd hindeutet

Unter Berücksichtigung aller drei dargestellten Probennahme- und Anreicherungsverfahren, die kondensierende Substanzen berücksichtigt, reagiert der  $\text{SnO}_2$ \_IDS-Sensor bei Angebot von Buchenholzschwelgasen primär auf Guaiacol- und Syringol-Verbindungen mit KW-Rest. Die Sensorrelevanz der Dihydroxy-Benzole ist stark abhängig von dem verwendeten Verfahren. Bei der Probennahme mit gasdichter Spritze rufen Dihydroxy-Benzole mit die intensivsten Signale hervor, während sie bei der temperierten SPME-Anreicherung nur eine geringe Sensorrelevanz haben. Aus dem Bereich der leicht- und mittelflüchtigen Verbindungen sind analog der ungeheizten Gasbehältermessung (siehe oben) Hydroxy-Aceton, Furanmethanol und eine anhand von Literaturdaten [Fai 91a, Fai 91b] als 4-Hydroxy-

5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on identifizierte Substanz von Bedeutung. Bei höheren Konzentration treten zudem Methyl- und Dimethyl-Phenole auf.

Unter Verwendung höherer Beladungen bei der Silicagelanreicherung (6,5 l) bzw. geringer Signalgrenzen bei den anderen Verfahren können in den Buchenholzschwelgasen noch weitere sensorrelevante Substanzen wie z. B.

- |   |                     |
|---|---------------------|
| - 1-(3-Methoxy-4-Hydroxy-Phenyl)-Ethanon<br>= 4-Acetyl-Guaiacol = Acetovanillon | Kontrolle: Substanz |
| - Methyl-Cyclopentenolon ↔ 3-Methyl-1,2-Cyclopentandion                         | Kontrolle: Substanz |
| - Ethyl-Cyclopentenolon ↔ 3-Ethyl-1,2-Cyclopentandion                           | Kontrolle: Substanz |
| - Hydroxymethyl-Furfural  | Kontrolle: Substanz |

identifiziert werden.

Alle identifizierten sensorrelevanten Komponenten besitzen eine oder mehrere Hydroxy-Gruppen.

### ***SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Standard-Elektrodenstruktur (270 °C)***

Der SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Standard-Elektrodenstruktur (SnO<sub>2</sub>\_SS) reagiert bei Angebot von Buchenholzschwelgasen analog dem SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Interdigitalstruktur-Elektroden (SnO<sub>2</sub>\_IDS) im Wesentlichen auf Guaiacol- und Syringol-Verbindungen mit KW-Rest sowie auf Dihydroxy-Benzole, wenn die entsprechenden Probennahme- und Anreicherungsverfahren eingesetzt werden. Im Folgenden werden nur die relevanten Unterschiede beider SnO<sub>2</sub>-Sensortypen dargestellt.

Der größte Unterschied besteht in der höheren Empfindlichkeit des SnO<sub>2</sub>\_SS-Sensors auf Komponenten im Bereich der leicht- und mittelflüchtigen Substanzen (Abb. 5.14, Abb. 5.17). So reagiert der SnO<sub>2</sub>\_SS-Sensor wesentlich stärker auf Hydroxy-Aceton, das in allen Probennahmeverfahren eines der intensivsten Sensorsignale hervorruft. Zudem reagiert der SnO<sub>2</sub>\_SS-Sensor zusätzlich auf einige nichtidentifizierte Komponenten. Bei der Probennahme mit ungeheiztem Gasbehälter ohne Anreicherung mit einer Starttemperatur des GC-Ofens von 0 °C und einer Grenze der Signalanstiegsmaxima von 0,05 µS/s sind dies drei Substanzen bei den Retentionszeiten 10,0 min (Elutionstemperatur 16 °C), 24,4 min (45 °C) und 25,8 min (48 °C). Dabei deutet der Retentionszeitbereich der ersten Komponente auf das vom Massenspektrometer ausgeblendete und bei Gasbehältermessungen mit SPT-Anreicherung als sensorrelevant interpretierte Hydroxy-Acetaldehyd hin. Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden SnO<sub>2</sub>-Sensortypen liegt in der geringeren Empfindlichkeit des SnO<sub>2</sub>\_SS-Sensors auf den Startpeak, der leichtflüchtige nichtgetrennte Substanzen wie z. B. CO enthält.

Messungen mit Silicagelanreicherung zeigen qualitativ die gleichen Ergebnisse. Dabei reagiert der SnO<sub>2</sub>\_SS-Sensor wesentlich schwächer auf den Methanolpeak.

Ein Vergleich der Empfindlichkeiten beider SnO<sub>2</sub>-Sensortypen ist in (Abb. 5.18) sowie in folgender Tabelle mit der Aufteilung der jeweiligen sensorrelevanten Substanzen in die in Kapitel 5.3.1.1.1 definierten Stoffklassen dargestellt:

Probennahme- verfahren	Grenze [μS/s]	I	II	III	IV	V a	V b	VI a	VI b	VI c	VII	VIII	?
Gasbag IDS	0,2	1			2			5	5				
Gasbag S	0,05	1			2			6	3				3*
Silicagel IDS	0,2				1		3	6	8				
Silicagel S	0,05	1			1		4	6	8				2

\* inkl. Substanz, die auf Hydroxy-Acetaldehyd hindeutet

### 5.3.1.2.2 Kupfer-Phthalocyanin-Dünnschicht-Sensoren

Die Reaktion der Kupfer-Phthalocyanin-Dünnschicht-Sensoren auf Rauchgaskomponenten von Buchenholzschwelbränden wurde bei den Sensortemperaturen 80 °C, 100 °C und 135 °C unter Anwendung verschiedener Probennahme- und Anreicherungsverfahren untersucht. In den Sensor-Chromatogrammen sind je nach Verfahren und Sensortemperatur nur wenige oder gar keine signifikanten Signale vorhanden. Als Signale treten sowohl Leitwertsenkungen als auch Leitwerterhöhungen auf. Bei Betriebstemperaturen von 80 °C und 100 °C entspricht der überwiegende Teil der Sensorsignale einer Leitwertsenkung und damit der Signalrichtung des Direktangebotes von Buchenholzschwelgasen. Bei der Darstellung sensorrelevanter Komponenten werden Probennahmeverfahren mit und ohne Berücksichtigung kondensierender Substanzen unterschieden.

#### *Probennahmeverfahren ohne Berücksichtigung kondensierender Substanzen*

Die Proben wurden mit einem ungeheizten Gasbehälter gesammelt und sowohl direkt als auch über eine SPT-Anreicherung gemessen. Dabei sind die bei Raumtemperatur kondensierenden Rauchgaskomponenten unterrepräsentiert (siehe Kapitel 5.1).

Messungen ohne Anreicherung zeigen bei Sensortemperaturen von 100 °C keine signifikante Reaktion der Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren.

Sensorsignale treten erst bei Angebot höherer Konzentrationen durch Anreicherung der Probe über die interne SPT (150 ml Probenvolumen, MS-Spitzensignalverstärkung um Faktor 20) auf. Dabei reagieren die Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren mit einem einzelnen Signal in Form einer Leitwertsenkung. Dieses Signal kann der Schwelgaskomponente

- Ameisensäure

Kontrolle: Substanz

zugeordnet werden. Die Signalintensität der Ameisensäure im MS-Chromatogramm beträgt 30 kc und ist um einen Faktor 40 kleiner als die Intensität des Spitzensignals. Ameisensäure gehört nicht zu den 68 intensivsten Signalen des entsprechenden MS-Chromatogramms (siehe Tabelle 5.9, Kapitel 5.3.1.1.1).

Eine weitere Leitwertsenkung tritt in der Spülphase der SPT-Anreicherungsprozedur auf, in der nichtadsorbierte Komponenten aus den Poren und Leitungen auf die bei 200 °C geheizte Säule gebracht werden (siehe Kapitel 5.1.2).

### ***Probennahmeverfahren mit Berücksichtigung kondensierender Substanzen***

Die Proben wurden mittels Silicagelanreicherung mit Methanolextraktion, direkter Probennahme mit einer gasdichten Spritze und einer Probennahme im Glasgefäß mit temperierter SPME-Anreicherung gesammelt und gemessen. Dabei werden im Gegensatz zur ungeheizten Gasbehältermessung die bei Raumtemperatur kondensierenden Komponenten mit erfasst (siehe Kapitel 5.1).

Messungen mit SPME-Anreicherung (Anreicherungstemperatur 80 °C) zeigen bei einer Sensortemperatur von 100 °C keine signifikante Reaktion der Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren. Nur im Retentionszeitbereich um 70 min (Elutionstemperatur 136 °C) gibt es schwache Leitwertsenkungen an der Nachweisgrenze der Sensoren.

Bei der Silicagelanreicherung und der direkten Probennahme mit gasdichter Spritze treten dagegen deutliche Sensorreaktionen im Retentionszeitbereich von 60 min - 80 min (116 °C - 156 °C) auf, wobei die direkte Probennahme mit gasdichter Spritze stärkere Signale hervorruft. Die Signale zeichnen sich durch einen sehr langsamen Signalarückgang im Bereich von einigen zehn Minuten, durch zum Teil mehrstufige Änderungen des Leitwertes und durch zum Teil gegenläufige Signalrichtungen aus. Dadurch lassen sich insbesondere bei schwachen Signalintensitäten nur ungenaue Werte für die Retentionszeiten bestimmen (siehe Kapitel 5.2.1).

Die Zuordnung sensorrelevanter Verbindungen sowie die Methodik der Zuordnung wird für die Sensortemperaturen 80 °C, 100 °C und 135 °C unterschieden. Dazu werden Messungen mit einer Silicagelanreicherung von 6,5 l Probenvolumen (Durchbruchverhalten siehe Kapitel 5.1.3), 1 µl Injektionsvolumen und einer Starttemperatur des GC-Ofens von 40 °C durchgeführt.

### Sensortemperatur 80 °C

Die bei 80 °C betriebenen Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren zeigen in der Leitwertdarstellung der Sensor-Chromatogramme zwei signifikante Leitwertsenkungen. Davon ist das erste Signal auf das Lösungsmittel Methanol zurückzuführen. Der zweite Abfall des Leitwertes umfasst den Retentionszeitbereich von 65 min - 75 min (126 °C - 146 °C) (Abb. 5.19). Dabei ist insbesondere zu Beginn des Signals nicht eindeutig zu erkennen, in wievielen Stufen der Abfall erfolgt bzw. zu welchen Retentionszeiten die Stufen auftreten.

Zur Identifizierung sensorrelevanter Verbindungen werden die Signale des MS-Chromatogramms im Retentionszeitbereich von 60 min - 75 min mit den entsprechenden Signalen einer Messung verglichen, in denen die Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren keine Reaktion zeigen. Dazu wird eine Messung mit SPME-Anreicherung (siehe oben) herangezogen.

Die MS-Chromatogramme beider Probennahmeverfahren unterscheiden sich im Retentionszeitbereich von 60 min - 75 min dadurch, dass bei der SPME-Anreicherung verschiedene Dihydroxy-Benzole, Hydroxy-Furane und Kohlenhydrat-Verbindungen unterbewertet oder gar nicht vertreten sind. Von mehreren Teststandards mit Komponenten dieser Stoffgruppen reagieren Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren nur bei Angebot von 1,4-Dihydroxy-Benzol-Verbindungen (Hydrochinone) in Form von Leitwertsenkungen (siehe Kapitel 5.4). Im MS-Chromatogramm der Silicagelanreicherung können aus dieser Stoffgruppe

- Hydrochinon	Retentionszeit	66,5 min (129 °C)
	MS-Signal (m/z = 110)	340 c
- Methyl-Hydrochinon	Retentionszeit	71,4 min (139 °C)
	MS-Signal (m/z = 124)	180 c

identifiziert werden. Diese rufen trotz vergleichsweise geringer Intensität im MS-Chromatogramm (Abb. 5.20, Abb. 5.21) entsprechende Sensorsignale hervor.

1,2-Dihydroxy-Benzol-Verbindungen (Catechole), die ebenfalls in der Probe auftreten und auf deren Teststandards Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren mit Leitwerterhöhungen reagieren, können bei einer Sensortemperatur von 80 °C nicht signifikant detektiert werden.

### Sensortemperatur 100 °C

Die bei 100 °C betriebenen Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren zeigen in der Leitwertdarstellung der Sensor-Chromatogramme neben dem Lösungsmittelsignal drei signifikante Leitwertsenkungen und eine Leitwerterhöhung (Abb. 5.19). Dabei haben die Leitwertänderungen im Vergleich zu den Messungen bei einer Sensortemperatur von 80 °C schärfere Übergänge. Dies ermöglicht eine Bestimmung der Retentionszeiten nach dem in Kapitel 5.2.1 dargestellten Verfahren der Auswertung von Wendepunktmaxima (Abb. 5.20). Die Bestim-

mung eines signifikanten Signals erfolgt in der Leitwertdarstellung des Sensor-Chromatogramms, da in den Transientendarstellungen ansteigende Leitwertsenkungen von rückläufigen Leitwerterhöhungen nur schwer unterschieden werden können.

Die signifikanten Signale sowie die zugeordneten Substanzen sind in Tabelle 5.15 dargestellt. Dabei sind Substanzen oder Stoffklassen, deren Sensorreaktion mit Teststandards überprüft ist, mit S bzw. SK gekennzeichnet.

Die bei 100 °C betriebenen Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren reagieren bei Angebot von Buchenholzwelgasen auf zwei Hydrochinon-Verbindungen (1,4-Dihydroxy-Benzol-Verbindungen) und eine nichtidentifizierte Substanz mit Leitwertsenkung, während Catechol (1,2-Dihydroxy-Benzol) eine Leitwerterhöhung hervorruft. Die stärkste Reaktion geht von den beiden Hydrochinon-Verbindungen aus. Diese weisen im MS-Chromatogramm vergleichsweise geringe Intensitäten auf (Abb. 5.20).

Nr.	Retentionszeit Sensor [min] (Starttemperatur GC-Ofen 40 °C)	Elutionstemperatur [°C] (Starttemperatur GC-Ofen 40 °C)	Signal Sensor [nS/s <sup>2</sup> ] (Wendepunktmaximum)	Substanz	Retentionszeit MS [min]	$\Delta t$ (S;MS) [s]	Signal MS [kc] (Massenspurdarstellung)	Kommentar Identifizierung	Kontrolle Sensorreaktion
0	2,00	0,0	- 101,8	Lösungsmittel (Methanol)				K	S
1	60,73	117,5	+ 31,1	Catechol (1,2-Dihydroxy-Benzol)	60,949	- 13	1,39 (110)	K	S
2	66,73	129,5	- 41,2	Hydrochinon (1,4-Dihydroxy-Benzol)	66,493	14	0,31 (110)	K	S
3	71,33	138,7	- 42,9	Methyl-Hydrochinon	71,394	- 4	0,17 (124)	K	S
4	92,03	180,1	- 14,8	unbekannt				-	-

K: Identifikation mit Kontrollsubstanz, DB #%: Identifikation mit MS-Datenbank mit Angabe der Übereinstimmungsquote, (I) Datenbank-Identifikation eines Isomers, (S) Auswertung des Massenspektrums an Peakausläufer, L: Identifikation mit Literaturdaten, S: Kontrollmessung der Sensorreaktion mit Substanz, SK: Kontrollmessung der Sensorreaktion mit Substanzklasse

**Table 5.15:**

*Darstellung der sensorrelevanten Komponenten eines Cu-Pc-Dünnschicht-Sensors (100 °C) bei Angebot von Buchenholzwelgasen mittels Silicagelanreicherung mit Methanol-extraktion (Anreicherungsvolumen 6,5 Liter, Injektion 1 µl, Starttemperatur GC-Ofen 40 °C).*

Unter Berücksichtigung der geringen Intensitäten im MS-Chromatogramm sowie der Abweichungen bei der Retentionszeitbestimmung (bis zu +/- 15 s) ist für eine eindeutige Zuordnung der sensorrelevanten Komponenten die Kenntnis der hohen Selektivität von Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren auf Hydrochinone (1,4-Dihydroxy-Benzole) und Catechole (1,2-Dihydroxy-Benzole) von wesentlicher Bedeutung (siehe „Sensortemperatur 80 °C“, Kapitel 5.4).

Messungen der Buchenholzschwelgase mit der direkten Probennahme mit gasdichter Spritze (Starttemperatur GC-Ofen 40 °C) zeigen im Vergleich zur Silicagelanreicherung höhere Intensitäten der MS-Peaks von Dihydroxy-Benzolen sowie stärkere Sensorsignale. Dabei reagieren die Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren zusätzlich auf

- Methoxy-Hydrochinon

Kontrolle: Substanz,

das bei einer Retentionszeit von 73,7 min bzw. 143 °C eluiert.

#### Sensortemperatur 135 °C

Die bei 135 °C betriebenen Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren zeigen in der Leitwertdarstellung der Sensor-Chromatogramme neben dem Lösungsmittelsignal mehrere signifikante Leitwertsenkungen und Leitwerterhöhungen im Retentionszeitbereich von 60 min - 80 min (116 °C - 156 °C), wobei die Signale der Leitwerterhöhungen überwiegen (Abb. 5.19). Analog zu den Messungen bei einer Sensortemperatur von 100 °C werden die signifikanten Signale in der Leitwertdarstellung bestimmt. Die Retentionszeiten werden wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben über die Wendepunktmaxima ausgewertet (Abb. 5.21). Die entsprechenden Signale sowie die zugeordneten Substanzen sind in Tabelle 5.16 dargestellt. Dabei sind Substanzen oder Stoffklassen, deren Sensorreaktion mit Teststandards überprüft ist, mit S bzw. SK gekennzeichnet.

Die bei 135 °C betriebenen Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren reagieren bei Angebot von Buchenholzschwelgasen auf drei Catechol-Verbindungen (1,2-Dihydroxy-Benzol-Verbindungen) mit Leitwerterhöhung, während zwei Hydrochinon-Verbindungen (1,4-Dihydroxy-Benzol-Verbindungen) Leitwertsenkungen hervorrufen. Davon zeigt Catechol das intensivste Sensorsignal.

Zudem treten einige weitere weniger intensive Signale auf, deren Retentionszeit aufgrund der wechselnden Signalrichtungen und der geringen Intensitäten nur ungenau zu bestimmen ist. Die entsprechenden Retentionszeitbereiche deuten unter Berücksichtigung der hohen Selektivität von Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren auf Hydrochinone und Catechole auf Reaktionen von Ethyl-Catechol (Leitwerterhöhung), Methoxy-Hydrochinon (Leitwertsenkung) und die bei einer Sensortemperatur von 100 °C als sensorrelevant eingestufte nichtidentifizierte Substanz Nr. 4 (Leitwertsenkung) hin.

Nr.	Retentionszeit Sensor [min] (Starttemperatur GC-Ofen 40 °C)	Elutionstemperatur [°C] (Starttemperatur GC-Ofen 40 °C)	Substanz	Retentionszeit MS [min]	$\Delta t$ (S;MS) [s]	Signal MS [kc] (Massenspurdarstellung)	Kommentar Identifizierung	Kontrolle Sensorreaktion
0	2,02	0,0	Lösungsmittel (Methanol)				K	S
1	60,87	117,7	Catechol	61,200	- 20	1,89 (110)	K	S
2	65,35	126,7	Methyl-Catechol (Isomer)	65,746	- 24	0,63 (124)	DB (S) 31,9 %	SK
			Methoxy-Catechol	65,806	- 27	1,32 (140)	K	S
3	66,92	129,8	Hydrochinon	66,748	10	0,35 (110)	K	S
4	68,48	133,0	Methyl-Catechol (Isomer)	67,809	41	0,30 (124)	DB 45,7 %	SK
5	71,23	138,5	Methyl-Hydrochinon	71,600	- 22	0,17 (124)	K	S

K: Identifikation mit Kontrollsubstanz, DB #%: Identifikation mit MS-Datenbank mit Angabe der Übereinstimmungsquote, (I) Datenbank-Identifikation eines Isomers, (S) Auswertung des Massenspektrums an Peakausläufer, L: Identifikation mit Literaturdaten, S: Kontrollmessung der Sensorreaktion mit Substanz, SK: Kontrollmessung der Sensorreaktion mit Substanzklasse

#### **Tabelle 5.16:**

*Darstellung der sensorrelevanten Komponenten eines Cu-Pc-Dünnschicht-Sensors (135 °C) bei Angebot von Buchenholzschwelgasen mittels Silicagelanreicherung mit Methanolextraktion (Anreicherungs-volumen 6,5 Liter, Injektion 1 µl, Starttemperatur GC-Ofen 40 °C).*

#### **5.3.1.2.3 Kupfer-Phthalocyanin-Dickschicht-Sensoren**

Es wurden Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren untersucht, die bei 145 °C betrieben wurden. Für die Untersuchungen der Rauchgase von Buchenholzschwelbränden bezüglich sensorrelevanter Komponenten wurden Messungen mit Silicagelanreicherung und Methanolextraktion durchgeführt. Als Messparameter wurden dabei 6,5 l Probenvolumen (Durchbruchverhalten siehe Kapitel 5.1.3), 1 µl Injektionsvolumen sowie eine Starttemperatur des GC-Ofens von 40 °C gewählt.

In den Sensor-Chromatogrammen der Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren treten alle signifikanten Signale in Form von Leitwertsenkungen auf, was der Signalrichtung des Direktangebotes von Buchenholzschwelgasen entspricht.

Bezüglich Intensität und Häufigkeit der Signale werden die Sensor-Chromatogramme der Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren von Leitwertsenkungen im Bereich der Elutionstemperatur größer 115 °C dominiert. Diese Signale übertreffen z. T. das Signal des Lösungsmittels Methanol (Abb. 5.22). Die Leitwertsenkungen können jeweils Substanzen aus dem Bereich der Dihydroxy-Benzol-Verbindungen und Syringol-Verbindungen mit KW-Rest zugeordnet werden. Auf Teststandards der entsprechenden Substanzklassen ist die Sensorreaktion ebenfalls positiv. Die sensorrelevanten Komponenten bei einem Grenzwert der Signalanstiegsmaxima von - 0,2 nS/s sind

- Lösungsmittel Methanol		Kontrolle: Substanz
- Hydroxy-Aceton		keine Kontrolle
- Cyclopentenolon ↔ 1,2-Cyclopentandion	DB (S): 37,6 %	keine Kontrolle
- 4-Hydroxy-5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on	(L)	keine Kontrolle
- 5 x Dihydroxy-Benzole		Kontrolle: Stoffklasse
- 6 x Syringole mit KW-Rest		Kontrolle: Stoffklasse

sowie zwei nichtidentifizierte Komponenten bei den Retentionszeiten 50,5 min (Elutions-temperatur 97 °C) und 72,5 min (141 °C).

Keine signifikante Sensorreaktion wird von den im MS-Chromatogramm auftretenden Guaiacol-Verbindungen und Syringol (2,6-Dimethoxy-Phenol) hervorgerufen.

Eine Aufteilung der sensorrelevanten Substanzen in die in Kapitel 5.3.1.1.1 definierten Stoffklassen ist für eine Signalgrenze von - 0,2 nS/s in folgender Tabelle dargestellt:

Probennahme- verfahren	Grenze [nS/s]	I	II	III	IV	V a	V b	VI a	VI b	VI c	VII	VIII	?
Silicagel	- 0,2	1		1	1		5		6				2

#### 5.3.1.2.4 Kupfer-Phthalocyanin-Dickschicht-Sensoren mit Palladium-Dotierung

Es wurden Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren mit Palladium-Dotierung (Cu-Pc/Pd-Sensoren) untersucht, die bei 165 °C betrieben wurden. Für die Untersuchungen der Rauchgase von Buchenholzschwelbränden bezüglich sensorrelevanter Komponenten wurden Messungen mit Silicagelanreicherung und Methanolextraktion sowie ungeheizte Gasbehältermessungen mit SPT-Anreicherung durchgeführt. Als Messparameter wurden bei der Silicagelanreicherung 6,5 l Probenvolumen (Durchbruchverhalten siehe Kapitel 5.1.3), 3 µl Injektionsvolumen und eine Starttemperatur des GC-Ofens von 40 °C gewählt, bei der SPT-Anreicherung 150 ml Probenvolumen und eine Starttemperatur des GC-Ofens von 0 °C.

In den Sensor-Chromatogrammen des Cu-Pc/Pd-Sensors treten alle signifikanten Signale in Form von Leitwertsenkungen auf, was der Signalrichtung des Direktangebotes von Buchenholzschwelgasen entspricht.

In Messungen mit Silicagelanreicherung sind die Intensitäten und Häufigkeiten der Signale der organischen Rauchgaskomponenten über das gesamte Sensor-Chromatogramm gleich verteilt (Abb. 5.23). Am häufigsten treten Reaktionen auf Syringol-Verbindungen mit KW-Rest und Dihydroxy-Benzol-Verbindungen auf. Die sensorrelevanten Komponenten bei einem Grenzwert der Signalanstiegsmaxima von  $-0,1$  nS/s sind

- Lösungsmittel Methanol		Kontrolle: Substanz
- 4 x Syringole mit KW-Rest		Kontrolle: Stoffklasse
- 3 x Dihydroxy-Benzole		Kontrolle: Stoffklasse
- Hydroxy-Aceton		Kontrolle: Substanz
- Cyclopentenolon $\leftrightarrow$ 1,2-Cyclopentandion	DB (S): 38,0 %	Kontrolle: Stoffklasse
- Methyl-Cyclopentenolon $\leftrightarrow$ 3-Methyl-1,2-Cyclopentandion		Kontrolle: Substanz
- 4-Hydroxy-5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on	(L)	keine Kontrolle

sowie einige nichtidentifizierte Verbindungen.

Messungen mit SPT-Anreicherung, bei denen bei Raumtemperatur kondensierenden Substanzen stark unterbewertet sind (siehe Kapitel 5.1), zeigen eine andere Zusammensetzung der sensorrelevanten Komponenten. So treten verfahrensbedingt keine Reaktionen auf Dihydroxy-Benzol- und Syringol-Verbindungen, sondern vielmehr auf aliphatische Hydroxy-Carbonyl-Verbindungen und Guaiacol-Verbindungen mit KW-Rest auf. Dabei rufen die aliphatischen Hydroxy-Carbonyl-Verbindungen die intensivsten Signale hervor. Die einzelnen sensorrelevanten Komponenten bei einem Grenzwert der Signalanstiegsmaxima von  $-0,1$  nS/s sind

- Ameisensäure		Kontrolle: Substanz
- Hydroxy-Acetaldehyd	DB (S): 59,9 %	keine Kontrolle
- Hydroxy-Aceton		Kontrolle: Substanz
- 1-Hydroxy-2-Butanon	DB: 59,9 %	Kontrolle: Stoffklasse
- Cyclopentenolon $\leftrightarrow$ 1,2-Cyclopentandion	DB (S): 41,8 %	Kontrolle: Stoffklasse
- Guaiacol		Kontrolle: Substanz
- 4-Methyl-Guaiacol		Kontrolle: Substanz

sowie einige nichtidentifizierte Verbindungen.

Eine Aufteilung der sensorrelevanten Substanzen in die in Kapitel 5.3.1.1.1 definierten Stoffklassen ist für die beiden Anreicherungsverfahren bei einer Signalgrenze von - 0,1 nS/s in folgender Tabelle dargestellt:

Sensor	Grenze [nS/s]*	I	II	III	IV	V a	V b	VI a	VI b	VI c	VII	VIII	?
Silicagel	- 0,1	1		2	1		3		4				5**
SPT	- 0,1	4		1				2					2

\* Glättung durch Entfernen aller Fourier-Komponenten mit Frequenzen größer 0,02 Hz statt 0,05 Hz

\*\* inkl. Substanz, die auf Hydroxy-Acetaldehyd hindeutet

### 5.3.2 Rauchgase Fichtenholzsowelbrand

Die Untersuchungen der Rauchgase von Fichtenholzsowelbränden wurden mit den in Kapitel 4.4.2 und Kapitel 5.1 beschriebenen Probennahme- und Anreicherungsverfahren der ungeheizten Gasbehältermessung ohne Anreicherung (o. A.), der Silicagelanreicherung mit Methanolextraktion (6,5 l Probenvolumen, 1 µl Injektionsvolumen), der Glasgefäßprobennahme mit temperierter (Anreicherungstemperatur 80 °C) und untemperierter (Anreicherung bei Raumtemperatur) SPME-Anreicherung sowie der direkten Probennahme mit gasdichter Spritze durchgeführt.

#### 5.3.2.1 GC/MS-Analyse

Bei der GC/MS-Analyse von Fichtenholzsowelgasen wurden Messungen mit den oben genannten Probennahme- und Anreicherungsverfahren durchgeführt und mit den entsprechenden Messungen von Buchenholzsowelgasen verglichen.

Fichtenholzsowelbrände zeigen im Vergleich zu den Buchenholzsowelbränden eine schwächere Rauchentwicklung und damit geringere Gaskonzentrationen bzw. geringere Signalintensitäten. Die mittels FTIR-Analyse bestimmte CO-Konzentration bei ungeheizten Gasbehältermessungen (o. A.) ist in Fichtenholzsowelgasen um einen Faktor 3 geringer, während die Intensitäten im MS-Chromatogramm um etwa einen Faktor 5 geringer sind. Bei der SPME-Anreicherung sind die Intensitäten im MS-Chromatogramm etwa um einen Faktor 2 geringer, während sie bei der Silicagelanreicherung und der direkten Probennahme mit gasdichter Spritze vergleichbar sind.

Der wesentliche Unterschied zwischen den Sowelgasen beider Holzarten ist, dass in den Fichtenholzsowelgasen keine Dimethoxy-Phenol-Verbindungen (Syringole) auftreten (Abb. 5.24). In den MS-Chromatogrammen von Buchenholzsowelgasen weisen Syringole die intensivsten Signale auf, wenn das Probennahmeverfahren kondensierende Substanzen berücksichtigt.

Methoxy-Phenol-Verbindungen (Guaiacole) sind in den Schwelgasen beider Holzarten vertreten. Dabei haben Fichtenholzschwelgase einen höheren Anteil an Guaiacolen mit Carbonyl- oder Hydroxy-Gruppe im para-Substituenten. So liegen bei der SPME-Anreicherung (Anreicherungstemperatur 80 °C) die MS-Peaks von 4-Formyl-Guaiacol (Vanillin, 3-Methoxy-4-Hydroxy-Benzaldehyd) und 4-Formyl-Syringol (Syringaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-Hydroxy-Benzaldehyd) in vergleichbaren Intensitäten wie die MS-Peaks von 4-Ethyl- und 4-Vinyl-Guaiacol vor. Dagegen sind sie in Buchenholzschwelgasen mit deutlich geringeren Intensitäten vertreten (Abb. 5.24).

Des Weiteren unterscheidet sich die Zusammensetzung der Fichtenholzschwelgase von denen der Buchenholzschwelgase durch das fehlende Methoxy-Catechol.

Im Bereich der leicht- und mittelflüchtigen Verbindungen mit Elutionstemperaturen kleiner 120 °C gibt es keine wesentlichen Unterschiede in den Chromatogrammen beider Holzschwelgase (Abb. 5.25). Nur bei der untemperierten SPME-Anreicherung (Anreicherung bei Raumtemperatur) sind in Fichtenholzschwelgasen zusätzlich Terpene wie  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen und Limonen von der MS-Datenbank identifiziert worden.

### 5.3.2.2 Reaktion Gassensoren auf Rauchgaskomponenten

Die Reaktion verschiedener Typen von Gassensoren auf einzelne gaschromatographisch getrennte Rauchgaskomponenten von Fichtenholzschwelbränden wurde mittels des in Kapitel 4.1 beschriebenen modifizierten HRGC/SOMMSA-Verfahrens mit MS-Detektor untersucht. Dabei wurden Messungen mit den oben genannten Probennahme- und Anreicherungsverfahren durchgeführt. Es wurden ein SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Interdigitalstruktur-Elektroden (SnO<sub>2</sub>\_IDS), ein SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Standardelektroden-Struktur (SnO<sub>2</sub>\_SS), und ein Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren untersucht. Die Spezifikationen entsprechen denen der Buchenholzschwelbrände in Kapitel 5.3.1.2.

#### *SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Interdigitalstruktur-Elektroden (270 °C)*

In den Sensor-Chromatogrammen der Fichtenholzschwelgase treten je nach Konzentration und Probennahmeverfahren ca. 10 - 40 signifikante Signale in Form von Leitwerterhöhungen auf. Die Signalrichtung entspricht dabei dem Direktangebot von Fichtenholzschwelgasen.

Bei den Probennahmeverfahren der ungeheizten Gasbehältermessung (o. A.), der Silicagelanreicherung und der SPME-Anreicherung werden die Sensor-Chromatogramme bezüglich ihrer Intensität und Häufigkeit von den Guaiacol-Verbindungen mit KW-Rest dominiert (Abb. 5.26), wobei Start- und Lösungsmittelsignale ausgenommen sind. In den ungeheizten Gasbehältermessungen (o. A.) sind sie die einzigen organischen Komponenten, die Signalhöhen größer 0,2  $\mu$ S/s aufweisen. Die Signalintensitäten entsprechen dabei denen des Startsignals, das u. a. das vom Massenspektrometer ausgeblendete CO beinhaltet.

In Messungen mit einer direkten Probennahme mit gasdichter Spritze sind neben den Guaiacol-Verbindungen mit KW-Rest noch Dihydroxy-Benzole und Furanmethanol von Bedeutung.

Unter Berücksichtigung aller Probennahme- und Anreicherungsverfahren sowie der weniger intensiven Sensorsignale reagiert der SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensor bei Angebot von Fichtenholzschwelgasen auf

- Guaiacole mit KW-Rest	Kontrolle: Stoffklasse
- sonstige Methoxy-Phenol-Verbindungen (Carbonyl-Gruppe, Hydroxy-Gruppe, Methoxy-Phenol-Isomere)	Kontrolle: Stoffklasse
- Dihydroxy-Benzole	Kontrolle: Stoffklasse
- Methyl- und Dimethyl-Phenole	keine Kontrolle
- Hydroxy-Aceton	Kontrolle: Substanz
- Furanmethanol	Kontrolle: Substanz
- 4-Hydroxy-5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on	keine Kontrolle

sowie einige nicht identifizierte Substanzen, von denen eine auf das vom Massenspektrometer ausgeblendete Hydroxy-Acetaldehyd hindeutet, welches bei der Messung von Buchenholzschwelgasen mit SPT-Anreicherung als sensorrelevant identifiziert wurde. Alle identifizierten sensorrelevanten Komponenten treten auch im MS-Chromatogramm der Buchenholzschwelgase auf. Dagegen liegen in Fichtenholzschwelgasen keine Dimethoxy-Phenol-Verbindungen (Syringole) vor.

Eine Aufteilung der sensorrelevanten Substanzen in die verschiedenen Probennahmeverfahren und in die in Kapitel 5.3.1.1.1 definierten Stoffklassen ist in folgender Tabelle dargestellt:

Probennahmeverfahren	Grenze [µS/s]	I	II	III	IV	V a	V b	VI a	VI b	VI c	VII	VIII	?
Gasbag	0,2							6					
Silicagel	0,2						1	8		3			2
Spritze	1,0	1			2	2	5	7		1			2*
SPME (80°C)	0,2				1	2		8		1			2*

\* inkl. Substanz, die auf Hydroxy-Acetaldehyd hindeutet

Bei der untemperierten SPME-Anreicherung (Anreicherung bei Raumtemperatur) treten unter Verwendung geringerer Signalgrenzen zudem Reaktionen auf Terpene wie  $\alpha$ -Pinen und  $\beta$ -Pinen (jeweils Identifikationsvorschlag MS-Datenbank, keine Kontrolle Teststandard) auf.

Alle identifizierten sensorrelevanten Komponenten mit Ausnahme der Terpene besitzen eine oder mehrere Hydroxy-Gruppen.

### ***SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Standard-Elektrodenstruktur (270 °C)***

Der SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Standard-Elektrodenstruktur (SnO<sub>2</sub>\_SS) reagiert bei Angebot von Fichtenholzwelgasen analog dem SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Interdigitalstruktur-Elektroden (SnO<sub>2</sub>\_IDS) im Wesentlichen auf Guaiacol-Verbindungen mit KW-Rest sowie auf Dihydroxy-Benzole, wenn die entsprechenden Probennahme- und Anreicherungsverfahren eingesetzt werden. Im Folgenden werden nur die relevanten Unterschiede beider SnO<sub>2</sub>-Sensortypen dargestellt.

Der größte Unterschied besteht in der höheren Empfindlichkeit des SnO<sub>2</sub>\_SS-Sensors auf Hydroxy-Aceton und eine nichtidentifizierte Substanz, deren Retentionszeitbereich auf das vom Massenspektrometer ausgeblendete Hydroxy-Acetaldehyd hindeutet, welches bei der Messung von Buchenholzwelgasen mit SPT-Anreicherung als sensorrelevant identifiziert wurde. Beide Substanzen rufen bei den Probennahmeverfahren der ungeheizten Gasbehältermessung (o. A.) und der direkten Probennahme mit gasdichter Spritze mit die intensivsten Sensorsignale hervor.

Des Weiteren zeigt der SnO<sub>2</sub>\_SS-Sensor eine geringere Empfindlichkeit auf Guaiacole mit Carbonyl- bzw. Hydroxy-Gruppe im para-Substituenten. Geringere Empfindlichkeiten des SnO<sub>2</sub>\_SS-Sensors liegen zudem beim Startpeak einer Gasbehältermessung (o. A.) und beim Lösungsmittelpeak (Methanolpeak) einer Silicagelanreicherung vor.

Ein Vergleich der Empfindlichkeiten beider Sensoren ist in folgender Tabelle mit der Aufteilung der jeweiligen sensorrelevanten Substanzen in die in Kapitel 5.3.1.1.1 definierten Stoffklassen dargestellt:

Probennahmeverfahren	Grenze [μS/s]	I	II	III	IV	V a	V b	VI a	VI b	VI c	VII	VIII	?
Gasbag IDS	0,2							6					
Gasbag S	0,05	1						5					2*
Silicagel IDS	0,2						1	8		3			2
Silicagel S	0,05	1					2	8					3

\* inkl. Substanz, die auf Hydroxy-Acetaldehyd hindeutet

### ***Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren (100 °C)***

Der bei 100 °C betriebene Cu-Pc-Dünnschicht-Sensor zeigen beim Angebot von Fichtenholzwelgasen im Wesentlichen die gleichen Reaktionen wie in den Messungen von Buchenholzwelgasen. Signifikante Sensorsignale wurden nur bei den Probennahmeverfahren der Silicagelanreicherung und der direkten Probennahme mit gasdichter Spritze nachgewiesen. Dabei sind Leitwerterhöhungen auf 1,2-Dihydroxy-Benzole (Catechole) und Leitwertsenkungen auf 1,4-Dihydroxy-Benzole (Hydrochinone) zurückzuführen. Im speziellen können bei der direkten Probennahme mit gasdichter Spritze

- Catechol	Leitwerterhöhung	Kontrolle: Substanz
- Hydrochinon	Leitwertsenkung	Kontrolle: Substanz
- Methyl-Hydrochinon	Leitwertsenkung	Kontrolle: Substanz
- Methoxy-Hydrochinon	Leitwertsenkung	Kontrolle: Substanz

als sensorrelevante Komponenten eindeutig zugeordnet werden. Bei der ungeheizten Gasbehältermessung (o. A.) und der SPME-Anreicherung treten keine signifikanten Signale des Cu-Pc-Dünnschicht-Sensors auf.

### 5.3.3 Rauchgase Baumwollschwelbrand

Die Untersuchungen der Rauchgase von Baumwollschwelbränden wurden mit den in Kapitel 4.4.2 und Kapitel 5.1 beschriebenen Probennahme- und Anreicherungsverfahren der ungeheizten Gasbehältermessung ohne Anreicherung (o. A.), der Silicagelanreicherung mit Methanolextraktion (13 l Probenvolumen, 2 µl Injektionsvolumen) sowie der direkten Probennahme mit gasdichter Spritze durchgeführt.

#### 5.3.3.1 GC/MS-Analyse

Bei der GC/MS-Analyse von Fichtenholzschwelgasen wurden Messungen mit den oben genannten Probennahme- und Anreicherungsverfahren durchgeführt und mit den entsprechenden Messungen von Buchenholzschwelgasen verglichen.

Baumwollschwelbrände zeigen nach der in Kapitel 4.4.1 beschriebenen Verschmelzungsmethode eine deutlich schwächere Rauchentwicklung und damit geringere Gaskonzentrationen bzw. Signalintensitäten als Buchenholzschwelbrände. Die mittels FTIR-Analyse bestimmte CO-Konzentration bei ungeheizten Gasbehältermessungen (o. A.) ist in Baumwollschwelgasen um einen Faktor 6 geringer, während die Intensitäten im MS-Chromatogramm etwa um einen Faktor 8 geringer sind. Messungen mit den beiden anderen Probennahmeverfahren zeigen dagegen vergleichbare Signalintensitäten.

Im Bereich der leicht- und mittelflüchtigen Komponenten mit Elutionstemperaturen kleiner 120 °C ist die Zusammensetzung der MS-Chromatogramme von Baumwoll- und Buchenholzschwelgasen vergleichbar. Von den intensivsten MS-Peaks dieses Bereiches sind fast alle in beiden Proben enthalten und bei der direkten Probennahme mit gasdichter Spritze liegt im Elutionsbereich zwischen 40 °C und 100 °C eine ähnliche Intensitätsverteilung vor (Abb. 5.27). Zu den identifizierten Signalen gehören insbesondere Substanzen aus den Stoffklassen der aliphatischen Hydroxy-Ketone, der Furane, der Cyclopentene und der Phenole. Einer der wenigen Unterschiede in diesem Bereich besteht darin, dass in Baumwollschwelgasen die anhand von Literaturdaten [Fai 91a, Fai 91b] als 4-Hydroxy-5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on identifizierte Substanz nur im Spurenbereich auftritt.

Der Bereich der schwerflüchtigen Komponenten mit Elutionstemperaturen größer 120 °C zeigt dagegen große Unterschiede zwischen den MS-Chromatogrammen beider Schwelgase. In diesem Bereich treten in Baumwollschwelgasen deutlich weniger Substanzen auf. So sind bei der ungeheizten Gasbehältermessung (o. A.) und der Silicagelanreicherung keine MS-Peaks mit Intensitäten größer 1 ke vorhanden. Nur bei der direkten Probennahme mit gasdichter Spritze treten insbesondere Dihydroxy-Benzole, Kohlenhydrat-Verbindungen, Aromate und Phenole mit Carbonyl-Gruppe (z. B. Benzaldehyd, Cinnamaldehyd), Furane (z. B. Hydroxymethyl-Furfural) sowie mit geringeren Intensitäten auch einige Inden- und Benzofuran-Verbindungen auf. Diese Komponenten liegen auch in den Rauchgasen von Buchenholzschwelbränden vor. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass in den Baumwollschwelgasen keine Methoxy-Phenol-Verbindungen (Guaiacole) oder Dimethoxy-Phenol-Verbindungen (Syringole) vorkommen, während diese bei den Buchenholzschwelgasen den entsprechenden des MS-Chromatogramms dominieren.

### 5.3.3.2 Reaktion Gassensoren auf Rauchgaskomponenten

Die Reaktion verschiedener Typen von Gassensoren auf einzelne gaschromatographisch getrennte Rauchgaskomponenten von Baumwollschwelbränden wurde mittels des in Kapitel 4.1 beschriebenen modifizierten HRGC/SOMMSA-Verfahrens mit MS-Detektor untersucht. Dabei wurden Messungen mit den oben genannten Probennahme- und Anreicherungsverfahren durchgeführt. Es wurden ein SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Interdigitalstruktur-Elektroden (SnO<sub>2</sub>\_IDS), ein SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Standardelektroden-Struktur (SnO<sub>2</sub>\_SS), und ein Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren untersucht. Die Spezifikationen entsprechen denen der Buchenholzschwelbrände in Kapitel 5.3.1.2.

#### *SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Interdigitalstruktur-Elektroden (270 °C)*

In den Sensor-Chromatogrammen der Baumwollschwelgase treten je nach Konzentration und Probennahmeverfahren ca. 3 - 30 signifikante Signale in Form von Leitwerterhöhungen auf. Die Signalrichtung entspricht dabei dem Direktangebot von Baumwollschwelgasen.

In den Sensor-Chromatogrammen gibt es einzelne Komponenten, die aufgrund ihrer Intensität dominieren (Abb. 5.28). Dabei sind keine einzelnen Stoffgruppen von besonderer Bedeutung.

Bei der direkten Probennahme mit gasdichter Spritze werden die intensivsten Komponenten von

- |                  |  |
|------------------|--|
| - Startpeak      | beinhaltet das vom MS ausgeblendete CO                                     |
| - unbekannt      | Retentionszeit deutet auf das vom MS ausgeblendete Hydroxy-Acetaldehyd hin |
| - Hydroxy-Aceton | Kontrolle: Substanz  |
| - Furanmethanol  | Kontrolle: Substanz  |
| - Catechol       | Kontrolle: Substanz  |

hervorgerufen. Das stärkste Signal liefert dabei der Startpeak, dessen Intensität um einen Faktor 2 - 8 höher ist als die intensivsten Signale der getrennten organischen Komponenten. Ansonsten treten noch schwächere Reaktionen auf

- |   |                        |
|---|------------------------|
| - sonstige Dihydroxy-Benzole            | Kontrolle: Stoffklasse |
| - Phenole                               | keine Kontrolle        |
| - Cyclopentenolone                      | Kontrolle: Stoffklasse |
| - 4-Hydroxy-5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on | keine Kontrolle        |

sowie einige nicht identifizierte Substanzen auf.

Messungen mit Silicagelanreicherung (Starttemperatur GC-Ofen 40 °C) zeigen mit Ausnahme des Catechols die gleichen dominierenden Signale. Zudem treten zwei weitere nichtidentifizierte Komponenten mit den Retentionszeiten 15,1 min (Elutionstemperatur 26 °C) und 28,3 min (53 °C) auf.

In ungeheizten Gasbehältermessungen (o. A.) kann neben dem Startsignal nur Hydroxy-Aceton signifikant nachgewiesen werden.

Alle identifizierten sensorrelevanten Komponenten treten auch im MS-Chromatogramm der Buchenholzschwelgase auf. Eine Aufteilung der Substanzen in die verschiedenen Probennahmeverfahren und die in Kapitel 5.3.1.1.1 definierten Stoffklassen ist in folgender Tabelle dargestellt:

Probennahme- verfahren	Grenze [μS/s]	I	II	III	IV	V a	V b	VI a	VI b	VI c	VII	VIII	?
Gasbag	0,2	1											
Silicagel	0,2	1			1								3*
Spritze	1,0	1			1		1						1*
Spritze	0,2	1		2	2	3	3						9*

\* inkl. Substanz, die auf Hydroxy-Acetaldehyd hindeutet

### ***SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Standard-Elektrodenstruktur (270 °C)***

Der SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Standard-Elektrodenstruktur (SnO<sub>2</sub>\_SS) reagiert bei Angebot von Baumwollschwelgasen im Wesentlichen auf die gleichen Komponenten wie der SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Interdigitalstruktur-Elektroden (SnO<sub>2</sub>\_IDS).

Unterschiede bestehen in der höheren Empfindlichkeit des SnO<sub>2</sub>\_SS-Sensors auf Hydroxy-Aceton und die nichtidentifizierte Substanz, deren Retentionszeitbereich auf das vom Massenspektrometer ausgeblendete Hydroxy-Acetaldehyd hindeutet, welches bei der Messung von Buchenholzschwelgasen mit SPT-Anreicherung als sensorrelevant identifiziert wurde. Beide rufen in allen Probennahmeverfahren die deutlich stärksten Signale hervor (Abb. 5.28).

Ein weiterer Unterschied besteht in der geringeren Empfindlichkeit des SnO<sub>2</sub>\_SS-Sensors auf den Startpeak, der leichtflüchtige nichtgetrennte Substanzen wie z. B. CO enthält. So liegt bei der direkten Probennahme mit gasdichter Spritze das Intensitätsverhältnis zwischen Startpeak und Hydroxy-Aceton bei 1 : 8, während es beim SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensor 9 : 1 beträgt.

### ***Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren (100 °C)***

Der bei 100 °C betriebene Cu-Pc-Dünnschicht-Sensor zeigt bei Angebot von Baumwollschwelgasen ähnliche Reaktionen wie in den Messungen von Holzschwelgasen. Signifikante Sensorsignale wurden nur bei der direkten Probennahme mit gasdichter Spritze nachgewiesen. Dabei sind Leitwerterhöhungen auf 1,2-Dihydroxy-Benzole (Catechole) und Leitwertsenkungen auf 1,4-Dihydroxy-Benzole (Hydrochinone) zurückzuführen. Im speziellen können unter Berücksichtigung der hohen Selektivität von Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren auf diese Stoffgruppen

- Catechol	Leitwerterhöhung	Kontrolle: Substanz
- Hydrochinon	Leitwertsenkung	Kontrolle: Substanz
- Methyl-Hydrochinon	Leitwertsenkung	Kontrolle: Substanz

als sensorrelevante Komponenten identifiziert werden.

Messungen über Silicagelanreicherung weisen dagegen keine signifikanten Signale des Cu-Pc-Dünnschicht-Sensors auf und entsprechen damit den ungeheizten Gasbehältermessungen (o. A.).

## **5.3.4 Rauchgase Braunkohlenschwelbrand**

Die Untersuchungen der Rauchgase von Braunkohlenschwelbränden wurden mit den in Kapitel 4.4.2 und 5.1 beschriebenen Probennahme- und Anreicherungsverfahren der ungeheizten Gasbehältermessung ohne Anreicherung (o. A.) sowie der direkten Probennahme mit gasdichter Spritze durchgeführt.

### **5.3.4.1 GC/MS-Analyse**

Braunkohlenschwelbrände zeigen nach der in Kapitel 4.4.1 beschriebenen Verschmelzungsmethode eine geringere Rauchentwicklung als Buchenholzschwelbrände. Die mittels FTIR-Analyse bestimmte CO-Konzentration bei ungeheizten Gasbehältermessungen (o. A.) ist jedoch um einen Faktor 2 höher. Im MS-Chromatogramm liegen die Spitzensignale beider Schwelgase im gleichen Intensitätsbereich. Die direkte Probennahme mit gasdichter Spritze liefert im Vergleich zur ungeheizten Gasbehältermessung (o. A.) keine höheren Spitzensignale. Bei diesem Probennahmeverfahren liegen die Spitzensignale im MS-Chromatogramm der Braunkohlenschwelbrände um etwa eine Größenordnung unter denen der Buchenholzschwelgase.

Im MS-Chromatogramm der ungeheizten Gasbehältermessung (o. A.) von Braunkohlenschwelgasen treten überwiegend Signale von Aromaten und den homologen Alkan- und Alkenreihen auf. In Messungen mit der direkten Probennahme über eine gasdichte Spritze sind zusätzlich Phenole und leichter flüchtige Methoxy-Phenole (Guaiacole) in höheren Intensitäten enthalten. Ansonsten werden unter Zusammenfassung beider Probennahmeverfahren Furane (Furfural, Benzofuran), Cyclopentene (Methyl-Cyclopentenon), polyzyklische Verbindungen (Naphthalin, Benzofuran, Biphenyl), Stickstoff-Verbindungen (Benzonitril), Schwefel-Verbindungen (Thiophen) sowie Spuren von Dihydroxy-Benzolen (Catechol) von der MS-Datenbank identifiziert. Die intensivsten Signale werden jeweils von Benzol und Toluol hervorgerufen.

### 5.3.4.2 Reaktion Gassensoren auf Rauchgaskomponenten

Die Reaktion verschiedener Typen von Gassensoren auf einzelne gaschromatographisch getrennte Rauchgaskomponenten von Braunkohlenschwelbränden wurde mittels des in Kapitel 4.1 beschriebenen modifizierten HRGC/SOMMSA-Verfahrens mit MS-Detektor untersucht. Dabei wurden Messungen mit den oben genannten Probennahme- und Anreicherungsverfahren durchgeführt. Es wurden ein SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Interdigitalstruktur-Elektroden (SnO<sub>2</sub>\_IDS), ein SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Standardelektroden-Struktur (SnO<sub>2</sub>\_SS), und ein Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren untersucht. Die Spezifikationen entsprechen denen der Buchenholzschelbrände in Kapitel 5.3.1.2.

#### *SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Interdigitalstruktur-Elektroden (270 °C)*

In den Sensor-Chromatogrammen der Braunkohlenschwelgase treten je nach Konzentration und Probennahmeverfahren ca. 1 - 15 signifikante Signale in Form von Leitwerterhöhungen auf. Die Signalrichtung entspricht dabei dem Direktangebot von Braunkohlenschwelgasen.

In den Sensor-Chromatogrammen dominiert jeweils der Startpeak, der leichtflüchtige nichtgetrennte Substanzen wie z. B. CO enthält. Bei ungeheizten Gasbehältermessungen ohne Anreicherung (Starttemperatur GC-Ofen 0 °C) ist dieses Signal um einen Faktor 180 höher als das intensivste Signal der getrennten organischen Komponenten (Abb. 5.29). Von diesen rufen nur Guaiacol sowie zwei nichtidentifizierte Substanzen bei den Retentionszeiten 23,6 min (Elutionstemperatur 43 °C) und 30,2 min (56 °C) signifikante Signale hervor.

In Messungen mit der direkten Probennahme mit gasdichter Spritze sind die organischen Komponenten stärker vertreten. So ist der Startpeak nur um einen Faktor 4 höher als das intensivste Signal der getrennten organischen Komponenten (4-Methyl-Guaiacol). Zu den sensorrelevanten organischen Komponenten gehören

- Methyl-Phenole und Dimethyl-Phenole
- Guaiacole mit KW-Rest

keine Kontrolle

Kontrolle: Substanz

sowie einige nichtidentifizierte Substanzen mit Retentionszeiten größer 70 min (Elutionstemperaturen > 136 °C). Zudem tritt in der Leitwertdarstellung des Sensor-Chromatogramms ein kontinuierlicher Leitwertanstieg ohne Signalarückgang auf, der keiner Retentionszeit zugeordnet werden kann (Abb. 5.30). Dieser Effekt wird bei den ungeheizten Gasbehältermessungen (o. A.) nicht beobachtet.

Alle identifizierten sensorrelevanten Komponenten treten auch im MS-Chromatogramm der Buchenholzschwelgase auf. Eine Aufteilung der Substanzen in die verschiedenen Probenahmeverfahren und die in Kapitel 5.3.1.1.1 definierten Stoffklassen ist in folgender Tabelle dargestellt:

Probennahmeverfahren	Grenze [μS/s]	I	II	III	IV	V a	V b	VI a	VI b	VI c	VII	VIII	?
Gasbag	0,2							1					2
Spritze	1,0							2					
Spritze	0,2					3		6					4

### ***SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Standard-Elektrodenstruktur (270 °C)***

Der SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Standard-Elektrodenstruktur (SnO<sub>2</sub>\_SS) zeigt bei Angebot von Braunkohlenschwelgasen im Wesentlichen das gleiche Verhalten wie der SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Interdigitalstruktur-Elektroden (SnO<sub>2</sub>\_IDS).

Ein Unterschied besteht in der geringeren Empfindlichkeit des SnO<sub>2</sub>\_SS-Sensors auf den Startpeak, der leichtflüchtige nichtgetrennte Substanzen wie z. B. CO enthält. So liegt bei der direkten Probennahme mit gasdichter Spritze die Intensität des Startpeaks bei 75 % des intensivsten Signals der getrennten organischen Komponenten (4-Methyl-Guaiacol), während sie beim SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensor bei 400 % liegt. In ungeheizten Gehältermessungen (o. A.) ist der Startpeak allerdings das dominierende und einzig signifikante Signal des SnO<sub>2</sub>\_SS-Sensors.

Der kontinuierliche Leitwertanstieg ohne Signalarückgang bei der direkten Probennahme mit gasdichter Spritze tritt im Sensor-Chromatogramm beider SnO<sub>2</sub>-Sensortypen auf. Die schwache Rückläufigkeit der Leitwerterhöhungen ist beim SnO<sub>2</sub>\_SS-Sensor noch stärker ausgeprägt (Abb. 5.30).

### ***Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren (100 °C)***

Der Cu-Pc-Dünnschicht-Sensor zeigt beim Angebot von Braunkohlenschwelgasen mittels ungeheizter Gasbehältermessung (o. A.) und direkter Probennahme mit gasdichter Spritze keine signifikante Reaktion auf organische Rauchgaskomponenten.

### **5.3.5 Gasemissionen erhitzter Kaffeebohnen**

Die Gasemissionen von ungerösteten bei 200 °C temperierten Kaffeebohnen wurden mit dem in Kapitel 4.4.2.8 beschriebenen Probennahmeverfahren der Headspace-Messung mit temperierter Probenentnahme mittels Autosamplerspritze untersucht. Die Messungen wurden von Frau Felde und Frau Schlicht vom Institut für Angewandte Physik der Universität Gießen im Rahmen des BMBF-Projektes SPAN (Förderkennzeichen 16SV1075/0) durchgeführt.

#### **5.3.5.1 GC/MS-Analyse**

Im MS-Chromatogramm der Gasemissionen erhitzter ungerösteter Kaffeebohnen treten insbesondere aliphatische Ketone (z. B. Hydroxy-Aceton, 3-Hydroxy-2-Butanon, 1-Acetyloxy-2-Propanon), Furane (z. B. Furfural, Furanmethanol, Methyl-Furfural), organische Stickstoff-Verbindungen (z. B. Pyridin, Methyl-Pyrazin, Dimethyl-Pyrazin), Essigsäure und Koffein auf. Mit geringeren Signalintensitäten werden unter anderem auch Cyclopentene (Cyclopentenon), Methoxy-Phenole (4-Ethyl-Guaiacol, 4-Vinyl-Guaiacol), Phthalate (Dimethyl-Phthalat) und organische Stickstoff-Schwefel-Verbindungen (Methyl-Thiazol) von der MS-Datenbank identifiziert. Die intensivsten Signale werden von Essigsäure und Furanmethanol hervorgerufen.

#### **5.3.5.2 Reaktion Gassensoren auf Gasemissionen erhitzter Kaffeebohnen**

Die Reaktion verschiedener Typen von Gassensoren auf einzelne gaschromatographisch getrennte Gasemissionen erhitzter ungerösteter Kaffeebohnen wurde mittels des in Kapitel 4.1 beschriebenen modifizierten HRGC/SOMMSA-Verfahrens mit MS-Detektor untersucht. Dabei wurden Messungen mit dem oben genannten Probennahme- und Anreicherungsverfahren durchgeführt. Es wurden ein SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Interdigitalstruktur-Elektroden (SnO<sub>2</sub>\_IDS), ein SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Standardelektroden-Struktur (SnO<sub>2</sub>\_SS), und ein Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren untersucht. Die Spezifikationen entsprechen denen der Buchenholzschwelbrände in Kapitel 5.3.1.2.

### ***SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Interdigitalstruktur-Elektroden (270 °C)***

Im Sensor-Chromatogramm der Gasemissionen erhitzter ungerösteter Kaffeebohnen treten bei dem eingesetzten Probennahmeverfahren ca. 10 signifikante Signale in Form von Leitwerterhöhungen auf. Die Signalrichtung entspricht dabei dem Direktangebot der Gasemissionen.

Im Sensor-Chromatogrammen dominiert das Signal von Furanmethanol. Die Signalintensität ist dabei um einen Faktor 13 höher als das zweitintensivste Signal (Abb. 5.31). Zu den sensorrelevanten organischen Komponenten gehören

- Furanmethanol	Kontrolle: Substanz
- Hydroxy-Aceton	Kontrolle: Substanz
- 4-Ethyl-Guaiacol	Kontrolle: Substanz
- 4-Vinyl-Guaiacol	Kontrolle: Stoffklasse

sowie zwei nichtidentifizierte Substanzen bei den Elutionstemperaturen von 78 °C und 85 °C. Das Signal des Startpeaks ist bei dieser Messung nicht von Bedeutung.

Alle identifizierten sensorrelevanten Komponenten sind auch im MS-Chromatogramm der Buchenholzschwelgase vorhanden. Eine Aufteilung der Substanzen in die verschiedenen Probennahmeverfahren und die in Kapitel 5.3.1.1.1 definierten Stoffklassen ist in folgender Tabelle dargestellt:

Probennahmeverfahren	Grenze [µS/s]	I	II	III	IV	V a	V b	VI a	VI b	VI c	VII	VIII	?
Spritze	1,0	1			1			2					2

### ***SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Standard-Elektrodenstruktur (270 °C)***

Der SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Standard-Elektrodenstruktur (SnO<sub>2</sub>\_SS) reagiert bei Angebot der Gasemissionen erhitzter ungerösteter Kaffeebohnen im Wesentlichen auf die gleichen Komponenten wie der SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Interdigitalstruktur-Elektroden (SnO<sub>2</sub>\_IDS). Der wesentliche Unterschied besteht in der höheren Empfindlichkeit des SnO<sub>2</sub>\_SS-Sensors auf Hydroxy-Aceton, das zusammen mit Furanmethanol die dominierenden Signale im entsprechenden Sensor-Chromatogramm stellt (Abb. 5.31).

### ***Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren (100 °C)***

Der Cu-Pc-Dünnschicht-Sensor zeigt keine signifikante Reaktion bei Angebot der Gasemissionen erhitzter ungerösteter Kaffeebohnen bei der Headspace-Messung mit temperierter Probenentnahme mittels Autosamplerspritze.

## 5.4 Sensorreaktion Einzelkomponenten

### 5.4.1 Sensorreaktion auf Einzelkomponenten von Schwelgasen

Die Reaktion von SnO<sub>2</sub>-Sensoren mit Interdigitalstruktur-Elektroden (SnO<sub>2</sub>\_IDS), SnO<sub>2</sub>-Sensoren mit Standardelektroden-Struktur (SnO<sub>2</sub>\_SS), Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren, Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren und Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren mit Palladium-Dotierung (Cu-Pc/Pd) auf einzelne Schwelgaskomponenten wurde untersucht. Dazu wurden verschiedene Teststandards mit mehreren Komponenten einer Stoffgruppe gemessen. Diese sind Methoxy-Phenole mit KW-Rest (Guaiacole mit KW-Rest), Dimethoxy-Phenole mit KW-Rest (Syringole mit KW-Rest), sonstige Methoxy-Phenole, Dihydroxy-Benzole, Cyclopentene, Furane / Pyrane und eine Zusammenstellung verschiedener leichtflüchtiger Schwelgaskomponenten (siehe Kapitel 4.4.3 und Tabelle 5.17). Den SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensoren wurde zusätzlich ein Lösungsmittelstandard aus Alkoholen, Methoxy-Alkoholen, Ketonen und Estern angeboten (siehe Kapitel 4.4.3 und Tabelle 5.18). Für alle Typen von Cu-Pc-Sensoren sind die jeweiligen Reaktionen bei der Konditionierung mit Aminen und Stickoxiden miteinbezogen (Kapitel 4.3.3). Die GC/MS-Messungen wurden mit den in Kapitel 4.4 beschriebenen Einstellungen mit Temperaturprogramm 2 (Starttemperatur GC-Ofen 40 °C) durchgeführt. Die einzelnen Messergebnisse sind qualitativ in den Tabellen 5.17 und 5.18 dargestellt. Im Folgenden sind die Reaktionen der einzelnen Sensoren zusammengefasst.

#### *SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Interdigitalstruktur-Elektroden*

Für die Untersuchungen wurde ein SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Interdigitalstruktur-Elektroden (SnO<sub>2</sub>\_IDS) bei einer Temperatur von 270 °C betrieben. Alle signifikanten Sensorreaktionen der angebotenen Standardsubstanzen entsprechen einer Erhöhung des Leitwerts.

Der SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensor reagiert auf alle angebotenen Substanzen der Methoxy-Phenole (Guaiacole, Abb. 5.8) und Dimethoxy-Phenole (Syringole). Insbesondere Guaiacole und Syringole mit KW-Rest werden mit hoher Empfindlichkeit detektiert. So ist die Empfindlichkeit des SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensors auf 4-Methyl-Syringol höher als die des MS in der Darstellung des Totalionenstroms bei Standardeinstellungen (siehe Kapitel 5.2.3, Abb. 5.11). Im Vergleich dazu rufen Guaiacole und Syringole mit Carbonylgruppe im para-Substituenten (Vanillin = 4-Formyl-Guaiacol, Syringaldehyd = 4-Formyl-Syringol, Acetovanillon = 4-Acetyl-Guaiacol) schwächere Signale hervor.

Des Weiteren reagiert der SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensor auf alle untersuchten Dihydroxy-Benzole. Dabei werden 1,2-Dihydroxy-Benzole (Catechole) und 1,4-Dihydroxy-Benzole (Hydrochinone) mit höherer Empfindlichkeit detektiert als 1,3-Dihydroxy-Benzol (Resorcinol).

Aus den Stoffgruppen der Cyclopentene und Furane / Pyrane reagiert der Sensor nur auf diejenigen Substanzen, die eine Hydroxy-Gruppe enthalten.

Von den untersuchten Substanzen der leichtflüchtigen Schwelgaskomponenten führt nur das Angebot von Hydroxy-Aceton zu einer stärkeren Sensorreaktion. Essigsäure ruft nur in großen Mengen (MS-Signal: 800 kc) signifikante aber im Vergleich zu den anderen Substanzen geringe Signale hervor, während auf Toluol gar keine Reaktion auftritt.

Bei Angebot des Lösungsmittelstandards reagiert der Sensor auf alle Alkohole- und Methoxy-Alkohole. Ketone können nur im Bereich der Nachweisgrenze, Ester gar nicht detektiert werden.

Allgemein reagiert der Sensor auf alle Substanzen, die eine oder mehrere Hydroxy-Gruppen besitzen.

### ***SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Standard-Elektrodenstruktur***

Für die Untersuchungen wurde ein SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Standard-Elektrodenstruktur (SnO<sub>2</sub>\_SS) bei einer Temperatur von 270 °C betrieben. Alle signifikanten Sensorreaktionen der angebotenen Standardsubstanzen entsprechen einer Erhöhung des Leitwerts.

Die Selektivität des SnO<sub>2</sub>\_SS-Sensors stimmt im Wesentlichen mit der Selektivität des SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensors überein. Der größte Unterschied besteht in einer deutlich stärkeren Reaktion des SnO<sub>2</sub>\_SS-Sensors auf Hydroxy-Aceton. Weitere Unterschiede bestehen darin, dass die Reaktion auf Guaiacole und Syringole mit Carbonylgruppe im para-Substituenten sowie auf Resorcinol an der Nachweisgrenze liegt. Auf Guaiacole und Syringole mit KW-Rest sind die Empfindlichkeiten beider SnO<sub>2</sub>-Sensortypen vergleichbar. Das bedeutet, dass beim SnO<sub>2</sub>\_SS-Sensor innerhalb der Guaiacole und Syringole eine höhere Selektivität auf Verbindungen mit KW-Rest vorliegt bzw. innerhalb der Dihydroxy-Benzole eine höhere Selektivität auf Hydrochinone und Catechole.

### ***Kupfer-Phthalocyanin-Dünnschicht-Sensor***

Für die Untersuchungen wurden zwei Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren bei einer Temperatur von 85 °C betrieben.

Von allen angebotenen Substanzen der Teststandards reagieren die Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren nur auf Ameisensäure und Dihydroxy-Benzole. Das Angebot von Ameisensäure und 1,4-Dihydroxy-Benzol-Verbindungen wie Hydrochinon, Methyl-Hydrochinon und Methoxy-Hydrochinon führt zu einer Leitwertsenkung (Abb. 5.9). Dabei ist die Empfindlichkeit der Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren auf Hydrochinon höher als die des MS in der Darstellung des Totalionenstroms bei Standardeinstellungen (siehe Kapitel 5.2.3). 1,2-Dihydroxy-Benzole wie Catechol und Methoxy-Catechol rufen dagegen Leitwert-erhöhungen hervor. Auf 1,3-Dihydroxy-Benzol (Resorcinol) und Essigsäure zeigen die Sensoren keine signifikante Reaktion. Das gleiche gilt für alle untersuchten Guaiacole,

Syringole, Cyclopentene und Furane / Pyrane. Von den Komponenten, die für eine Sensor-konditionierung verwendet werden, führt das direkte Angebot von Ammoniak und Diethylamin zu Leitwertsenkungen, während  $\text{NO}_2$  Leitwerterhöhungen hervorruft.

### ***Kupfer-Phthalocyanin-Dickschicht-Sensor***

Für die Untersuchungen wurden zwei Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren bei einer Temperatur von 90 °C betrieben. Die Sensorreaktion wurde nur auf Dihydroxy-Benzole und einzelne Guaiacol- und Syringol-Verbindungen untersucht. Dabei entsprechen alle signifikanten Sensorreaktionen der angebotenen Standardsubstanzen einer Senkung des Leitwerts.

Die Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren reagieren sowohl auf 1,4-Dihydroxy-Benzole (Hydrochinone) als auch auf 1,2-Dihydroxy-Benzole (Catechole) mit einer Leitwertsenkung. Dabei ist die Empfindlichkeit der Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren auf Hydrochinon höher als die des MS in der Darstellung des Totalionenstroms bei Standardeinstellungen (siehe Kapitel 5.2.3). Auf 1,3-Dihydroxy-Benzol (Resorcinol) zeigt sich bei dieser Betriebstemperatur keine Reaktion (siehe Kapitel 5.4.2).

Leitwertsenkungen treten auch bei Angebot von 4-Methyl-Syringol auf, während 4-Methyl-Guaiacol keine signifikante Sensorreaktion hervorruft.

Von den Komponenten, die für eine Sensorkonditionierung verwendet werden, führt das direkte Angebot von Ammoniak und Diethylamin zu Leitwertsenkungen, während  $\text{NO}_2$  Leitwerterhöhungen hervorruft.

### ***Kupfer-Phthalocyanin-Dickschicht-Sensor mit Palladium-Dotierung***

Für die Untersuchungen wurde ein Cu-Pc-Dickschicht-Sensor mit Palladium-Dotierung (Cu-Pc/Pd) bei einer Temperatur von 160 °C betrieben. Alle signifikanten Sensorreaktionen der angebotenen Standardsubstanzen entsprechen einer Senkung des Leitwerts.

Der Cu-Pc/Pd-Sensor reagiert auf alle angebotenen Dihydroxy-Benzole unabhängig von der Position der beiden Hydroxy-Gruppen. Des Weiteren treten Leitwertsenkungen bei Angebot von Ameisensäure, allen Guaiacolen und Syringolen mit KW-Rest sowie von Cyclopenten und Furanen / Pyranen mit Hydroxy-Gruppe auf. Schwache Reaktionen an der Nachweisgrenze oder gar keine Reaktionen erfolgen bei Angebot von Essigsäure, Guaiacolen und Syringolen mit Carbonyl-Gruppe im para-Substituenten sowie von Cyclopenten und Furanen ohne Hydroxy-Gruppen.

Von den Komponenten, die für eine Sensorkonditionierung verwendet werden, führt das direkte Angebot von Ammoniak und Diethylamin zu Leitwertsenkungen, während  $\text{NO}_2$  Leitwerterhöhungen hervorruft.

### 5.4.2 Temperaturabhängigkeit der Sensorreaktionen

Ein SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Interdigitalstruktur-Elektroden, ein Cu-Pc-Dünnschicht-Sensor und ein Cu-Pc-Dickschicht-Sensor wurden mit den Kapitel 4.4.3 beschriebenen Teststandards der Einzelsubstanzen von Catechol, Resorcinol, Hydrochinon, 4-Methyl-Guaiacol und 4-Methyl-Syringol beaufschlagt. Dabei wurde die Sensorreaktion in Abhängigkeit von der Sensortemperatur untersucht. Für die GC/MS-Messungen wurden die in Kapitel 4.4 beschriebenen Einstellungen mit Temperaturprogramm 3 (Messdauer 40 min) gewählt.

#### *SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Interdigitalstruktur-Elektroden*

Die Substanzen 4-Methyl-Guaiacol, 4-Methyl-Syringol, Catechol, Resorcinol und Hydrochinon wurden einem SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensor bei den Betriebstemperaturen 165 °C, 220 °C, 270 °C und 330 °C angeboten. Der SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensor reagiert auf alle angebotenen Substanzen mit Leitwerterhöhung. Dabei steigt mit zunehmender Betriebstemperatur die Signalintensität auf 4-Methyl-Guaiacol, 4-Methyl-Syringol und Resorcinol an (Abb. 5.32). Signale von Catechol und Hydrochinon zeigen ein Intensitätsmaximum bei 270 °C.

#### *Kupfer-Phthalocyanin-Dünnschicht-Sensor*

Die Substanzen Catechol, Resorcinol, Hydrochinon, 4-Methyl-Guaiacol und 4-Methyl-Syringol wurden einem Cu-Pc-Dünnschicht-Sensor bei den Betriebstemperaturen 80 °C, 120 °C und 135 °C angeboten. Signifikante Sensorreaktionen werden nur durch Hydrochinon und Catechol hervorgerufen. Der Temperaturverlauf ist in Abb. 5.33 dargestellt. Auf Hydrochinon reagiert der Sensor mit einer Leitwertsenkung, deren Intensität mit zunehmender Sensortemperatur geringer wird. Catechol ruft dagegen eine Leitwerterhöhung hervor, die mit höheren Temperatur zunimmt.

#### *Kupfer-Phthalocyanin-Dickschicht-Sensor*

Die Substanzen Catechol, Resorcinol, Hydrochinon, 4-Methyl-Guaiacol und 4-Methyl-Syringol wurden einem Cu-Pc-Dickschicht-Sensor bei den Betriebstemperaturen 90 °C, 125 °C und 145 °C angeboten. Leitwertsenkungen werden durch Hydrochinon, Catechol, 4-Methyl-Syringol sowie bei den Sensortemperaturen 125 °C und 145 °C auch durch Resorcinol hervorgerufen. Keine signifikanten Signale treten bei Angebot von 4-Methyl-Guaiacol auf. Der Temperaturverlauf der einzelnen Komponenten ist in Abb. 5.34 dargestellt. Bei zunehmender Sensortemperatur steigt die Signalintensität der Reaktion auf 4-Methyl-Syringol und Resorcinol an, während sie bei Hydrochinon abnimmt. Für Catechol tritt kein signifikanter Temperaturverlauf auf.

Substanzen	MS [kc]	SnO <sub>2</sub> IDS	SnO <sub>2</sub> SS	Cu-Pc dünn	Cu-Pc dick	Cu-Pc Pd
------------	------------	-------------------------	------------------------	---------------	---------------	-------------

2-Methoxy-Phenole mit KW-Rest							
Guaiacol	Gu	327	++	++	-		+
4-Methyl-Guaiacol	Gu-CH <sub>3</sub>	691	+++	+++	-	+	+
4-Ethyl-Guaiacol	Gu-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	639	+++	++	-		+
4-(2-Propenyl)-Guaiacol *	Gu-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	702	+++	++	-		+
4-Propyl-Guaiacol *	Gu-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	522	+++	++	-		+
4-(1-Propenyl)-Guaiacol (c)	Gu-CH=CH-CH <sub>3</sub> (c)	53	++	+	-		+
4-(1-Propenyl)-Guaiacol (t)	Gu-CH=CH-CH <sub>3</sub> (t)	609	+++	+++	-		+

\* Überlagerung zweier Komponenten, die beide Sensorreaktion hervorrufen

2,6-Dimethoxy-Phenole mit KW-Rest							
Syringol	Sy	267	+++	++	-		+
4-Methyl-Syringol	Sy-CH <sub>3</sub>	345	+++	+++	-	+	+
4-(2-Propenyl)-Syringol	Sy-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	1720	+++	+++	-		+

sonstige Methoxy-Phenole							
3,5-Dimethoxy-4-Hydroxy-Benzylalkohol = Vanillyl-Alkohol	Gu-CH <sub>2</sub> OH	22	+	o	-		o
4-Acetyl-Guaiacol = Acetovanillon	Gu-C(=O)-CH <sub>3</sub>	202	+	o	-	-	o
4-Formyl-Syringol = Syringaldehyd	Sy-C(=O)H	30	+	o	-	o	-

Dihydroxy-Benzole							
Catechol	1,2-Dihydroxy-Benzol-H	46	++	++	+	+	+
Methoxy-Catechol	1,2-Dihydroxy-Benzol-OCH <sub>3</sub>	18	++	++	+	+	+
Hydrochinon	1,4-Dihydroxy-Benzol-H	12	++	++	+	+	+
Methyl-Hydrochinon	1,4-Dihydroxy-Benzol-CH <sub>3</sub>	10	+	++	+	+	o
Methoxy-Hydrochinon	1,4-Dihydroxy-Benzol-OCH <sub>3</sub>	47	++	+++	+	+	+
Resorcinol	1,3-Dihydroxy-Benzol-H	63	+	o	-	-	+

Cyclopentene							
Cyclopentenon	2-Cyclopenten(1)on	81	o	o	-		-
Dimethyl-Cyclopentenon	2-Cyclopenten(1)on, 2,3-Dimethyl	76	-	-	-		-
Methyl-Cyclopentenolon	2-Cyclopenten(1)on, 2-Hydroxy, 3-Methyl	197	+	+	-		+
Ethyl-Cyclopentenolon	2-Cyclopenten(1)on, 2-Hydroxy, 3-Ethyl	262	+	++	-		+

Substanzen	MS	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	Cu-Pc	Cu-Pc	Cu-Pc
	[kc]	IDS	SS	dünn	dick	Pd

Furane / Pyrane						
Furfural	2-Furaldehyd	161	-	-	-	-
Furanmethanol	2-Furanmethanol	227	+++	+++	-	o
Alleton	(2H)-Furan(3)on, 4-Hydroxy, 2,5-Dimethyl	32	++	+++	-	+
Hydroxymethyl-Furfural	2-Furaldehyd, 5-(Hydroxymethyl)	262	++	+	-	+
Maltol	(4H)-Pyran(4)on, 3-Hydroxy, 2-Methyl	147	+	o	-	+

leichtflüchtige Schwelgaskomponenten						
Ameisensäure		126	+		+	+
Essigsäure		896	+		-	-
Hydroxy-Aceton	1-Hydroxy, 2-Propanon	208	+	+++	-	+
Toluol		3007	-			

**Tabelle 5.17:***Reaktion der Sensoren*

- SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Interdigitalstruktur-Elektroden (270 °C)
  - SnO<sub>2</sub>-Sensor mit Standard-Elektrodenstruktur (270 °C)
  - Kupfer-Phthalocyanin-Dünnschicht-Sensor (85 °C)
  - Kupfer-Phthalocyanin-Dickschicht-Sensor (90 °C)
  - Kupfer-Phthalocyanin-Dickschicht-Sensor mit Palladium-Dotierung (140 °C)
- auf das Angebot der Standardlösungen verschiedener organischer Schwelgaskomponenten in Methanol.

*Bewertung der SnO<sub>2</sub>-Sensortypen:*

- +++ *sehr starke Reaktion*  $\Delta G/G > 75 \%$
- ++ *starke Reaktion*  $15 \% < \Delta G/G < 75 \%$
- + *deutliche Reaktion*  $2,5 \% < \Delta G/G < 15 \%$
- o *schwache Reaktion*  $\Delta G/G < 2,5 \%$
- *keine signifikante Reaktion*

*Bewertung Cu-Pc-Sensortypen:*

- + *deutliche Reaktion*
- o *schwache Reaktion an der Nachweisgrenze*
- *keine signifikante Reaktion*

<b>Alkohole</b>	MS [kc]	SnO <sub>2</sub> (IDS)
Ethanol	516	+
Iso-Propanol	2424	+
1-Propanol	1826	+
Iso-Butanol	2541	+

<b>Methoxy-Alkohole</b>	MS [kc]	SnO <sub>2</sub> (IDS)
1-Methoxy-2-Propanol	3118	+
2-Ethoxy-Ethanol	1188	+
1-Ethoxy-Propanol	1170	o
3-Methoxy-1-Butanol	579	+
1-Methoxy-2-Propyl-Acetat	1401	+

<b>Ketone</b>	MS [kc]	SnO <sub>2</sub> (IDS)
Aceton	3137	-
2-Butanon	3121	o
Methyl-Isobutyl-Keton	3189	o

<b>Ester</b>	MS [kc]	SnO <sub>2</sub> (IDS)
Essigsäure-Methyl-Ester	2275	-
Essigsäure-Ethyl-Ester	4151	-
Essigsäure Methyl-Ethyl-Ester	3429	-
Essigsäure Propyl-Ester	2960	-

**Table 5.18:**

Reaction of SnO<sub>2</sub>-Sensors with Interdigitalstruktur-Electrodes (270 °C) on the offer of a standard with various solvents in the atmosphere with

- ++ *starke Reaktion*  $\Delta G/G > 15 \%$   
 + *deutliche Reaktion*  $2,5 \% < \Delta G/G < 15 \%$   
 o *schwache Reaktion*  $\Delta G/G < 2,5 \%$   
 - *keine signifikante Reaktion.*

## 6 Diskussion

6.1 Selektivität der Sensoren.....	168
6.1.1 Zinndioxid-Sensoren.....	168
6.1.2 Kupfer-Phthalocyanin-Sensoren.....	173
6.1.2.1 Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren.....	173
6.1.2.2 Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren mit und ohne Palladium-Dotierung.....	177
6.2 Methodenentwicklung und HRGC / SOMMSA-Verfahren.....	179
6.2.1 Massenspektrometer als Referenzdetektor.....	179
6.2.2 Korrelation der Retentionszeiten von Sensor- und MS-Chromatogramm.....	181
6.2.3 Methodik der Identifikation sensorrelevanter Komponenten.....	184
6.2.4 Probennahme- und Anreicherungsverfahren.....	185
6.2.4.1 Probennahme Gasbehälter ohne Anreicherung.....	186
6.2.4.2 Probennahme mit Festphasenanreicherung.....	186
Festphasenanreicherung mit thermischer Desorption.....	186
Festphasenanreicherung mit Flüssigextraktion.....	187
Festphasenmikroextraktion (SPME).....	188
6.2.4.3 Probennahme mit Kondensation.....	189
6.2.4.4 Nutzung selektiver Anreicherungsverfahren.....	190
6.2.4.5 Aggregatzustand organischer Rauchgaskomponenten und deren Bedeutung für Probennahmeverfahren und die Sensorpositionierung in Brandmeldern.....	190
6.2.4.6 Zusammenfassung Probennahme- und Anreicherungsverfahren.....	191
6.2.5 Selektivitäten der GC-Einstellungen.....	191
6.3 Sensorrelevante brandlastspezifische Rauchgaskomponenten.....	192
6.3.1 Zusammensetzung der Rauchgase von Buchenholzscharbränden.....	192
6.3.2 Ursprung sensorrelevanter Stoffgruppen.....	196
6.3.2.1 Methoxy-Phenole und Dimethoxy-Phenole.....	196
6.3.2.2 Dihydroxy-Benzole.....	197
6.3.3.3 Furanmethanol und Hydroxy-Aceton.....	199
6.3.3.4 4-Hydroxy-5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on.....	200
6.3.3 Leitgase für die Brand- und Brandlasterkennung.....	201
6.3.3.1 Methoxy-Phenole und Dimethoxy-Phenole als Leitgase für Holzschwelbrände.....	201
6.3.3.2 Dihydroxy-Benzole als Leitgase für Schwelbrände pflanzlicher Materialien.....	204
6.3.3.3 Leitgase für Verbrennungsprozesse verschiedener Brandlasten.....	206
6.3.4 Sensorqualifizierung für die Brandlasterkennung.....	208
6.3.5 Bezug von Brandgasen zu Lebensmittelaromen.....	211
6.3.6 Toxizität von Rauchgasen.....	213

## 6 Diskussion

### 6.1 Selektivität der Sensoren

#### 6.1.1 Zinndioxid-Sensoren

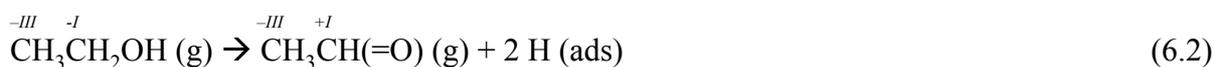
SnO<sub>2</sub>-Sensoren reagieren auf Rauchgase von Holzschwelbränden mit einer Leitwerterhöhung. Die Reaktion der SnO<sub>2</sub>-Sensoren im Chromatogramm der Holzschwelgase wird von Methoxy-Phenolen (Guaiacolen) und Dimethoxy-Phenolen (Syringolen) mit Kohlenwasserstoffrest (KW-Rest) dominiert. Unter Berücksichtigung von Substanzen, die bei Raumtemperatur kondensieren, sind zudem 1,2-Dihydroxy-Benzole (Catechole) und 1,4-Dihydroxy-Benzole (Hydrochinone) von Bedeutung. Alle identifizierten sensorrelevanten Komponenten besitzen eine oder mehrere Hydroxy-Gruppen.

Hohe Signale im Sensor-Chromatogramm können sowohl durch eine hohe Gaskonzentration als auch durch eine hohe Empfindlichkeit auf die jeweilige Substanz ausgelöst werden. Probennahmeverfahren bei denen Guaiacole und Syringole mit KW-Rest unterrepräsentiert sind (Abb. 5.14) sowie Messungen mit Teststandards zeigen, dass die starken Reaktionen im Sensor-Chromatogramm der Holzschwelgase insbesondere auf die hohe Sensitivität der SnO<sub>2</sub>-Sensoren auf aromatische Verbindungen mit Hydroxy-Gruppe zurückzuführen ist.

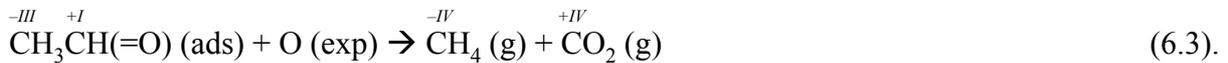
Der Reaktionsmechanismus der Hydroxy-Gruppe von Ethanol auf SnO<sub>2</sub>-Sensoren wurde in [Koh 89] und [Yam 92] eingehend untersucht. In [Koh 89] wurden Untersuchungen zu den Reaktionsmechanismen unter Ultrahochvakuum-Bedingungen mittels Thermodesorptions-Spektroskopie durchgeführt. Danach adsorbiert Ethanol zunächst molekular auf einem Zinnatom (Abb. 6.1). Darauf folgt eine Dissoziation des Wasserstoffatoms der Hydroxy-Gruppe unter Bildung einer adsorbierten Ethoxy-Gruppe und eines adsorbierten Wasserstoffatoms.



Die Weiterreaktion der adsorbierten Spezies kann auf mehreren Wegen erfolgen und ist dabei morphologieabhängig [Koh 89]. Für Leitwertänderungen sind vorwiegend Redox-Reaktionen, bei denen die Oxidationszahl der Kohlenstoffatome geändert wird (siehe Kapitel 3.1), relevant. Die katalytische Oxidation von Kohlenwasserstoffen an Metalloxiden erfolgt meist durch Abgabe von atomarem Wasserstoff oder Aufnahme von Gittersauerstoff bzw. adsorbiertem Sauerstoff [Mor 98]. Für die Reaktion von Ethanol auf SnO<sub>2</sub> ist diesbezüglich die Weiterreaktion der Ethoxy-Gruppe zu Acetaldehyd und einem adsorbierten Wasserstoffatom relevant [Koh 89]. Bei Desorption des Acetaldehyds entspricht die effektive Gesamtreaktion einer partiellen Oxidation des Ethanols zu Acetaldehyd unter Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen.



Acetaldehyd kann anstelle der beschriebenen Desorption auch weiteroxidiert werden. Die Reaktion setzt die Bildung eines Acetat-Adsorbates an einem exponierten Sauerstoffatom der polykristallinen SnO<sub>2</sub>-Oberfläche voraus (Abb. 6.1) [Koh 89]. Dieses Acetat kann über die Zwischenstufe eines Formats und unter Aufnahme des exponierten Sauerstoffatoms zu Methan und CO<sub>2</sub> oxidiert werden [Koh 89]. Die effektive Gesamtreaktion der Weiteroxidation von Acetaldehyd ist dabei



Andere Oberflächenreaktionen wie der Zerfall des Acetat-Adsorbates zu Methan und CO [Koh 89] oder die Reaktion des molekular adsorbierten Ethanol zu Ethen und Wasser [Koh 89] führen zu keiner effektiven Abgabe von Wasserstoff oder Aufnahme von Sauerstoff. Daher haben diese Reaktionen keinen großen Einfluss auf den Sensorleitwert [Kru 98].

In Luftatmosphäre konkurrieren als Hauptreaktionswege des Ethanol auf Metalloxid-Oberflächen die dissoziative Adsorption unter Bildung einer adsorbierten Ethoxy-Gruppe und eines adsorbierten Wasserstoffatoms und die molekulare Adsorption mit der Weiterreaktion zu Ethen und Wasser [Koh 89, Yam 92]. Dabei wird nur für den ersten Reaktionsweg eine Leitwertänderung erwartet. Der bevorzugte Reaktionsweg hängt nach Untersuchungen von Yamazoe et. al. von den Säure-Base-Eigenschaften der Sensoroberfläche ab [Yam 92]. In diesen Untersuchungen wurde die Oberfläche von SnO<sub>2</sub>-Sensoren durch einen Austausch des Metallatoms in den obersten Metalloxid-Schichten modifiziert. Für diese Sensoren wurde die Reaktion auf Ethanol unter Luftatmosphäre gemessen. Die resultierenden Ethanol-empfindlichkeiten wurden mit der Elektronegativität des ausgetauschten Metallatoms bzw. mit den Säure-Base-Eigenschaften der modifizierten Sensoroberfläche korreliert. Dabei zeigte sich, dass Sensoren mit stark basischer Metalloxidoberfläche, bei denen das ausgetauschte Metallatom eine geringe Elektronegativität hat, eine bis zu einer Größenordnung höhere Ethanolempfindlichkeit aufweisen. Dagegen haben Sensoren mit schwach basischer Metalloxidoberfläche, bei denen das ausgetauschte Metallatom eine hohe Elektronegativität hat, eine bis zu einer Größenordnung geringere Ethanolempfindlichkeit. Dies wird in [Yam 92] dadurch erklärt, dass auf basischen Sensoroberflächen primär die dissoziative Adsorption von Ethanol (Leitwerterhöhung) abläuft, während auf sauren Metalloxidoberflächen die Reaktion zu Ethen und Wasser (keine Leitwertänderung) bevorzugt ist.

Die in dieser Arbeit untersuchten SnO<sub>2</sub>-Sensoren haben eine sehr hohe Empfindlichkeit auf organische Verbindungen mit Hydroxy-Gruppen. Dies lässt unter Annahme eines zum Ethanol analogen Reaktionsmechanismus darauf schließen, dass die Sensoroberfläche eine ausreichend hohe Basizität hat, um eine dissoziative Adsorption bevorzugt ablaufen zu lassen.

Für den Reaktionsmechanismus von phenolischen Verbindungen auf SnO<sub>2</sub>-Sensoren können hinsichtlich der Hydroxy-Gruppe dem Ethanol analoge Effekte vermutet werden. In [Igl 97] wird die Reaktion von Phenol auf gepaarten Säure-Base-Plätzen der Oberfläche von Metalloxid-Katalysatoren diskutiert. Dabei wird bei Raumtemperatur eine dissoziative Adsorption unter Bildung einer adsorbierten Phenoxy-Gruppe und eines adsorbierten Wasser-

stoffatoms beschrieben. Metalloxid-Katalysatoren (häufig Mischoxide unter Beteiligung von CuO) können in Wasser gelöstes Phenol bei Temperaturen von 110 °C - 150 °C oxidativ zersetzen [Pin 97, For 99, Aky 98]. Dabei wird als erster Schritt die Adsorption des Phenols an einem Metallatom bei anschließender Dissoziation des Wasserstoffatoms der Hydroxy-Gruppe und der Bildung eines Phenoxy-Radikals [Pin 97, Lev 95] angenommen.

Die Weiterreaktion der Phenoxy-Gruppe bzw. des relativ stabilen Phenoxy-Radikals [Kaj 01, Kjä 01a] wird u. a. von der Wahl des Metalloxid-Katalysators und den Versuchsbedingungen beeinflusst, sodass keine Übertragbarkeit auf SnO<sub>2</sub>-Sensoren möglich ist.

Es lassen sich allerdings grundsätzliche Aussagen über den Einfluss der Substituenten einer phenolischen Verbindung auf die Oxidierbarkeit der Substanz treffen. So ist eine organische Verbindung um so leichter zu oxidieren, je elektronenreicher sie ist [Str 94]. Leicht oxidierbare Verbindungen benötigen nur geringe Aktivierungsenergien für entsprechende Oberflächenreaktionen, was sich bei geringen Sensortemperaturen in stärkeren Sensorsignalen äußern kann. So wurden in [Koh 01a] Sensorreaktionen auf heterozyklische Stickstoff-Verbindungen untersucht. Dabei zeigten Pt-dotierte ZnO-Sensoren bei geringen und mittleren Betriebstemperaturen geringere Signale auf Substanzen mit höherer Oxidationsenergie.

Eine Hydroxy-Gruppe als Substituent erhöht die Elektronendichte im Aromatring [Mor 87, Lin 90, Kaj 91], sodass Dihydroxy-Benzole nach [Str 94] relativ leicht zu oxidieren sein sollten. Die SnO<sub>2</sub>-Sensoren zeigen hohe Sensitivitäten auf 1,2-Dihydroxy-Benzole (Catechole) und 1,4-Dihydroxy-Benzole (Hydrochinone), während nur schwache Signale beim Angebot von 1,3-Dihydroxy-Benzol (Resorcinol) auftreten. Die Empfindlichkeit auf Resorcinol nimmt mit höheren Temperaturen zu, während sie bei Catechol und Hydrochinon ein Maximum aufweist.

1,2-Dihydroxy-Benzol (Catechol) und 1,4-Dihydroxy-Benzol (Hydrochinon) sind starke Reduktionsmittel, die an feuchter Luft autooxidieren und beide als fotografische Entwickler eingesetzt werden können [Bey 98]. Dabei findet eine partielle Oxidation unter Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen zu ortho-Chinon bzw. para-Chinon (Benzochinon) statt (siehe Kapitel 3.1). Dagegen bildet 1,3-Dihydroxy-Benzol (Resorcinol) bei der Oxidation kein entsprechendes meta-Chinon (kein existierendes Molekül [Chr 88]), sondern wird unter Zersetzung des Ringsystems oxidiert [Chr 88]. Diese Reaktion benötigt eine höhere Oxidationsenergie als die partiellen Oxidationen der beiden anderen Dihydroxy-Benzole. Das erklärt zum einen die geringere Empfindlichkeit der SnO<sub>2</sub>-Sensoren auf Resorcinol und zum anderen, dass diese Empfindlichkeit bei höheren Temperaturen unter Überwindung einer Aktivierungsenergie zunimmt.

Neben den Hydroxy-Gruppen erhöhen auch Methoxy-Gruppen die Elektronendichte im Aromatring [Mor 87, Lin 90, Kaj 91]. Dies steht im Einklang mit der hohen Empfindlichkeit von SnO<sub>2</sub>-Sensoren auf Methoxy-Phenole (Guaiacole) und Dimethoxy-Phenole (Syringole). Die partielle Oxidation von 2-Methoxy-Phenol (Guaiacol) führt unter Abspaltung der Methyl-Gruppe und eines Wasserstoffatoms zu ortho-Chinon, dem Oxidationsprodukt von Catechol.

Diese Reaktion wird beim abiotischen Abbau von Guaiacol an Fe(III)-Ionen oder Ferrihydrit ( $5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ ) im Boden vermutet [Pra 01b]. Eine vergleichbare Reaktion an der Sensoroberfläche ist aus sterischen Gründen denkbar, da bei einem Phenoxy-Adsorbat die benachbarte Methoxy-Gruppe mit der abzuspaltenden Methyl-Gruppe ebenfalls Kontakt zur Sensoroberfläche haben kann (Abb. 6.2).

Die Empfindlichkeit der  $\text{SnO}_2$ -Sensoren auf Methoxy-Phenole (Guaiacole) und Dimethoxy-Phenole (Syringole) wird vom para-Substituenten beeinflusst. So liegen bei gesättigten Alkyl- und ungesättigten Alkenyl-Substituenten starke Reaktionen vor, während die Empfindlichkeit bei Substituenten mit Carbonyl-Gruppe sowohl in Aldehyd- als auch in Keto-Stellung wesentlich geringer ist.

Die Substituenten unterscheiden sich in ihrem Einfluss auf die Elektronendichte im Aromatring. Dies wird durch die elektrophile Substitutionskonstante  $\sigma^+$  beschrieben. Diese ist in Tabelle 6.1 für verschiedene para-Substituenten von Phenolen bzw. Methoxy-Phenolen dargestellt. Substituenten mit Carbonyl-Gruppe reduzieren die Elektronendichte, während Alkyl-Substituenten sie erhöhen und Alkenyl-Substituenten nur einen geringen Einfluss haben.

Damit sind nach [Str 94] phenolische Verbindungen mit Carbonyl-Gruppe im para-Substituenten schwerer zu oxidieren. Berechnungen zur Dissoziationsenergie der O-H-Bindung in phenolischen Substanzen [Lin 90] zeigen, dass diese mit der elektrophilen Substitutionskonstanten ansteigt (Tabelle 6.1). Dies bedeutet, dass para-Substituenten mit Carbonyl-Gruppe die O-H-Bindung in Phenolen verstärken und damit eine dissoziative Adsorption auf der Sensoroberfläche erschweren. Unter Annahme einer Übertragbarkeit auf Methoxy-Phenole und Dimethoxy-Phenole kann dies die geringere Empfindlichkeit der  $\text{SnO}_2$ -Sensoren auf die Verbindungen mit Carbonyl-Gruppe im para-Substituenten erklären.

	$\sigma^+_{\text{para}}$		$D(\text{OH})_{\text{max}}$ [kcal/mol]	
-NH <sub>2</sub>	- 1,3	[Lin 90]	75,5	[Lin 90]
-OH	- 0,9	[Lin 90]	80,2	[Lin 90]
-OCH <sub>3</sub>	- 0,65	[Kaj 01]	$82,6 \pm 0,5$	[Lin 90]
-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	- 0,28	[Kaj 01]		
-CH <sub>3</sub>	- 0,26	[Kaj 01]	$86,1 \pm 0,5$	[Lin 90]
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	- 0,22	[Kaj 01]		
-H	0	[Kaj 01]	$88,2 \pm 0,3$	[Lin 90]
-CH=CH-CH <sub>3</sub>	0,04	[Kaj 01]		
-CH=CH <sub>2</sub>	0,07	[Kaj 01]		
-C(=O)CH <sub>3</sub>	0,57	[Kaj 01]	$90,3 \pm 0,5$	[Lin 90]
-C(=O)H	0,74	[Kaj 01]		
-NO <sub>2</sub>	0,74	[Kaj 01]	$94,2 \pm 1,4$	[Lin 90]

**Tabelle 6.1**

Literaturwerte der elektrophilen Substitutionskonstanten  $\sigma^+_{\text{para}}$  von para-substituierten Phenolen [Lin 90, Diagramm] bzw. 2-Methoxy-Phenolen [Kaj 01] sowie der entsprechenden maximalen Dissoziationsenergie der O-H-Bindung in Phenolen (berechnete Werte) [Lin 90].

Eine weitere Erklärung für die geringere Empfindlichkeit kann ein anderer Adsorptions- und damit Reaktionsmechanismus auf der Sensoroberfläche sein. So adsorbiert Benzaldehyd auf einer  $\text{SnO}_2$ -Oberfläche unter Bildung eines Carbonats (Abb. 6.2) [Yoo 98]. Dies ist auch für das entsprechende Methoxy-Phenol (Vanillin = 4-Formyl-Guaiacol) und Dimethoxy-Phenol (Syringaldehyd = 4-Formyl-Syringol) möglich. Eine partielle Oxidation zu ortho-Chinon, wie es bei der dissoziativen Adsorption der Hydroxy-Gruppe vermutet wurde, ist auf diese Weise unwahrscheinlich, da die entsprechenden Restgruppen nicht an der Adsorption beteiligt sind. Bei Oberflächenreaktionen von aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf  $\text{SnO}_2$  sind Acetat-Adsorbate wesentlich stabiler als Ethoxy-Adsorbate [Koh 89]. Unter Annahme einer Übertragbarkeit auf Adsorbate mit aromatischer Restgruppe benötigen die als Carbonat adsorbierten Phenole eine höhere Aktivierungsenergie zur Oxidation. Damit lässt dieser Reaktionsweg gegenüber der dissoziativen Adsorption der Hydroxy-Gruppe eine geringere Sensorempfindlichkeit bei geringen und mittleren Temperaturen erwarten.

Eine Übersicht der diskutierten Reaktionsmechanismen von Methoxy-Phenolen auf  $\text{SnO}_2$ -Oberflächen ist in Abb. 6.3 dargestellt.

Die hohe Selektivität der  $\text{SnO}_2$ -Sensoren auf organische Verbindungen mit Hydroxy-Gruppe beruht auch auf der geringen Empfindlichkeit auf Aldehyde, Ketone und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Diese Verbindungen werden auf Metalloxid-Oberflächen dadurch oxidiert, dass entsprechende Adsorbate ein Sauerstoffatom aufnehmen [Koh 89, Mor 98]. Voraussetzung für diesen Reaktionsmechanismus ist ein stark elektrophiler Sauerstoff, der ungesättigte Bindungen angreifen kann [Koh 89, Mor 98]. Gittersauerstoff hat insbesondere dann stark elektrophile Eigenschaften, wenn die Metalloxidoberfläche schwach basisch ist [Mor 98]. Auf stark basischen Metalloxidoberflächen werden Oxidationsreaktionen dieser Art unterdrückt [Mor 98]. Demzufolge werden organische Verbindungen auf entsprechenden Oxiden nur in geringem Maße vollständig zu  $\text{CO}_2$  oxidiert [Mor 98]. In Untersuchungen von Yamazoe et. al. [Ann 95] wurde die Empfindlichkeit von ZnO-Sensoren auf Aceton mit der katalytischen Aktivität der Aceton-Oxidation und den Säure-Base-Eigenschaften der Sensoroberfläche korreliert. Dazu wurde die Oberfläche von ZnO-Sensoren durch einen Austausch des Metallatoms in den obersten Metalloxid-Schichten modifiziert. Dabei zeigte sich, dass Sensoren mit stark basischer Metalloxidoberfläche, bei denen das ausgetauschte Metallatom eine geringe Elektronegativität hat, nur eine geringe Acetonempfindlichkeit aufweisen. Dagegen haben Sensoren mit schwach basischer Metalloxidoberfläche eine bis zu einer Größenordnung höhere Acetonempfindlichkeit. Die katalytische Aktivität der Aceton-Oxidation und die Acetonempfindlichkeit erhöhen sich mit höheren Betriebstemperaturen bis 500 °C.

Die geringe Betriebstemperatur der  $\text{SnO}_2$ -Sensoren (165 °C - 330 °C) sowie eine hohe Basizität der Sensoroberfläche sind eine mögliche Erklärung für die geringe Empfindlichkeit auf Aldehyde, Ketone und ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Dies steht im Einklang mit der hohen Empfindlichkeit auf organische Verbindungen mit Hydroxy-Gruppe, die ebenfalls auf eine hohe Basizität der Sensoroberfläche hindeutet.

## 6.1.2 Kupfer-Phthalocyanin-Sensoren

### 6.1.2.1 Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren

Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren reagieren auf Rauchgase von Holzschwelbränden mit einer Leitwertsenkung. Die Leitwertsenkungen im Sensor-Chromatogramm der Holzschwelgase sind fast ausschließlich auf 1,4-Dihydroxy-Benzole (Hydrochinone) zurückzuführen. Bei hohen Rauchgaskonzentrationen wird durch Ameisensäure ein weiteres Signal in Form einer Leitwertsenkung hervorgerufen. Zusätzlich treten im Sensor-Chromatogramm entgegengesetzte Leitwerterhöhungen auf, die von 1,2-Dihydroxy-Benzolen (Catecholen) herrühren. Deren Intensitäten nehmen mit höherer Temperatur deutlich zu. Auf 1,3-Dihydroxy-Benzol (Resorcinol), Methoxy-Phenole, Essigsäure sowie alle anderen in Tabelle 5.17 aufgeführten Substanzen zeigen die Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren keine signifikante Reaktion.

Sowohl die Hydrochinone als auch die Ameisensäure gehören zu den weniger intensiven Signalen im MS-Chromatogramm der Holzschwelgase. Dies zeigt die ausgesprochene Selektivität der Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren auf diese Verbindungen.

Die Signale der Ameisensäure unterscheiden sich von denen der Hydrochinone durch wesentlich kürzere Anstiegs- und Abklingzeiten. Bei Betriebstemperaturen von 100 °C betragen sie für Ameisensäure wenige Minuten, während sie für Hydrochinone im Bereich von einigen zehn Minuten bis wenigen Stunden liegen. Dies deutet auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen hin. In [Gra 99] wurde die Sensorreaktion von Aceton, Ethanol und Sauerstoff auf dem organischen n-Halbleiter MePTCDI (N,N'-Dimethyl-Perylen-3,4,9,10-biscarboximid) im Ultrahochvakuum untersucht. Dabei lagen die Ansprechzeiten der Signale von Aceton und Ethanol für Raumtemperatur bei etwa 10 Minuten, die des Sauerstoffs im Bereich von 3 Stunden. Die Unterschiede wurden dadurch erklärt, dass der Sauerstoff im Volumen des Halbleiters reagiert, während die beiden Lösungsmittel nur an der Festkörperoberfläche adsorbieren, was durch einen zweistufigen Prozess (molekulare Adsorption und Ionosorption) beschrieben werden konnte. Analoge Effekte wurden auch für Phthalocyanine gefunden [Schl 99]. So deuten die kürzeren Ansprechzeiten der Sensorsignale von Ameisensäure auf Oberflächenreaktionen hin.

In [Wri 89] ist beschrieben, dass Ameisensäure sowie andere organische und anorganische Säuren mit dem Brückenstickstoff des Phthalocyanin-Moleküls Komplexe bilden. Die Präferenz dieser Ankopplung kann dadurch erklärt werden, dass der Stickstoff mit seinem freien Elektronenpaar als Lewis-Base wirkt. Ameisensäure hat gegenüber den anderen Monocarbonsäuren eine exponierte Stellung, da die Aldehyd-Gruppe reduzierend wirken kann [Röm 89]. Dabei wird Ameisensäure ( $\text{HC(=O)OH}$ ) unter Aufnahme eines Sauerstoffatoms zu  $\text{CO}_2$  und Wasser oxidiert. Eine solche Reaktion mit adsorbiertem Sauerstoff ( $\text{O}_2^-$ ) führt bei den p-leitenden Cu-Pc-Sensoren zu einer Leitwertsenkung. Dieser Reaktionsmechanismus wird auch für die von Wasserstoff hervorgerufene Leitwertsenkung angenommen [Wri 89, Uwi 95].

Da Essigsäure und höhere Monocarbonsäuren keine reduzierend wirkende Aldehyd-Gruppe besitzen, können sie keine entsprechende Reaktion hervorrufen. Es gibt jedoch reduzierend wirkende Dicarbonsäuren wie z. B. Oxalsäure [Röm 91], für die eine zur Ameisensäure analoge Sensorreaktion zu erwarten ist.

Die Sensorreaktion auf Hydrochinone ist gegenüber der Sensorreaktion auf Ameisensäure wesentlich langsamer. Dies deutet auf einen Reaktionsmechanismus im Volumen des Cu-Pc hin. Allgemein ist bei der Reaktion von Phthalocyanin-Sensoren mit aromatischen Verbindungen eine Ankopplung an das  $\pi$ -Elektronensystem des Phthalocyanins zu erwarten [D'Am 00]. In [Fie 01] wurde die präferenzielle Anlagerung von Toluol an substituiertem Ni-Pc auf BAW-Sensoren (Bulk Acoustic Wave-Sensoren, Volumenwellen-Sensoren) nachgewiesen. Die Messungen lassen auf eine Einlagerung in die Ni-Pc-Stapel bei einer Stöchiometrie von 1 Toluol-Molekül zu 2 Ni-Pc-Molekülen schließen. Dabei wurde eine „Face-to-Face“-Anordnung mit einer Besetzung jedes zweiten Gitterplatzes diskutiert. Für die aromatischen Hydrochinone ist eine vergleichbare Einlagerung denkbar.

Die Sensorreaktion der Hydrochinone wird im Folgenden hinsichtlich der Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes sowie der Oxidation des Hydrochinons diskutiert.

Charge-Transfer-Komplexe bilden sich zwischen einem Elektronendonator mit geringer Ionisationsenergie und einem Elektronenakzeptor mit hoher Elektronenaffinität aus. Dabei wird die Ladung partiell übertragen. Die Komplexbildung zwischen Phthalocyanin-Kristallen und Gasen sowie deren Wirkung auf die elektrische Leitfähigkeit ist in den Kapiteln 3.2.2.3 und 3.2.2.4 beschrieben. Eine ausführlichere Darstellung ist in [Sad 92] gegeben.

Hydrochinon kann im Prinzip sowohl über die freien Elektronenpaare der beiden Sauerstoffatome als auch über das delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem Komplexe bilden. Unter der Annahme einer planaren „Face-to-Face“-Anordnung mit den Cu-Pc-Molekülen im Kristallvolumen erscheint eine Komplexbildung über das  $\pi$ -Elektronensystem ( $\pi$ -Komplex) wahrscheinlicher. Für diesen Mechanismus spricht unter Berücksichtigung der sehr empfindlichen Sensorreaktion die ausgesprochen starke Wirkung von Hydrochinon als  $\pi$ -Elektronendonator [Chr 90, Bey 98, Str 94]. Zusammen mit Benzochinon bildet es den Chinhydrin-Komplex, der eine Lehrbuchreaktion für Charge-Transfer-Komplexe darstellt [Chr 90, Bey 98, Str 94]. Dabei sind die Moleküle „Face-to-Face“ angeordnet (Abb. 6.4). Eine Komplexbildung des Hydrochinons als Elektronendonator mit Cu-Pc als Elektronenakzeptor ist denkbar, da Phthalocyanine in Charge-Transfer-Komplexen als Akzeptor wirken können [Wri 89]. Dies kann z. B. bei der thermischen Generierung intrinsischer Ladungsträger (siehe Kapitel 3.2.2.3) auftreten. Charge-Transfer-Komplexe zwischen Hydrochinon und Cu-Pc würden demzufolge Donatorzustände in der Bandlücke des Cu-Pc hervorrufen und damit positive Majoritätsladungsträger aus dem Valenzband entfernen. Dies würde analog den Messungen einer Leitwertsenkung entsprechen.

Zudem kann eine Einlagerung von Hydrochinon-Molekülen die Ladungsträgerbeweglichkeit verändern und auf diese Weise eine Leitwertänderung der Cu-Pc-Sensoren hervorrufen.

Substanz	Ionisationsenergie	Substanz	Ionisationsenergie
Hydrochinon	7,95 eV 7,95 eV * 8,00 eV *	Furan	8,89 eV
Catechol	8,18 eV *	Furfural	9,21 eV
Resorcinol	8,23 eV * 8,30 eV *	Pyrrol	8,20 eV
Methyl-Phenol	8,14 eV	Pyridin	9,32 eV
Phenol	8,50 eV 8,43 eV *	Aceton	9,69 eV
Methoxy-Benzol	8,22 eV	Ethanol	10,48 eV
Toluol	8,82 eV	Trimethylamin	7,82 eV
Benzol	9,25 eV	Triethylamin	7,50 eV

**Tabelle 6.2:**

*Ionisationsenergien für verschiedene organische Verbindungen in der Gasphase [Bas 02, Ger 99\*]. Für Hydrochinon und Resorcinol sind die Werte von je zwei Isomeren angegeben, die sich in der Ausrichtung des Wasserstoffs der Hydroxy-Gruppe unterscheiden.*

Unter den aromatischen Verbindungen besitzt Hydrochinon eine exponierte Stellung durch seine geringe Ionisationsenergie (Tabelle 6.2). Sie liegt unter denen der beiden anderen Dihydroxy-Benzole Catechol und Resorcinol [Ger 99] und deutlich unter denen des Phenols, der Benzol-Derivate und der Furan-Verbindungen [Bas 02]. Diese anderen aromatischen Verbindungen haben unter Umständen keine ausreichenden Donatoreigenschaften, um Charge-Transfer-Komplexe mit Cu-Pc als Elektronenakzeptor auszubilden und entsprechende Sensorreaktionen hervorzurufen. Dies ist aus dem Grunde denkbar, dass Cu-Pc ebenfalls ein elektronenreiches  $\pi$ -Elektronensystem besitzt und in der Komplexbildung mit oxidierenden Gasen wie z. B. O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO oder SO<sub>2</sub> als Elektronendonator wirken kann (siehe Kapitel 3.2.2.4) [Sad 92]. Bei der Ausbildung von Charge-Transfer-Komplexen mit Cu-Pc als Elektronenakzeptor ist neben der Ionisierungsenergie des Gasmoleküls auch die Polarisationsenergie im Komplex von Bedeutung (siehe Kapitel 3.2.2.3). Liegt eine hohe Polarisationsenergie vor, können auch Moleküle mit hoher Ionisationsenergie entsprechende Komplexe ausbilden.

Die Ionisationsenergien der aliphatischen Amine in Tabelle 6.2 [Bas 02] liegen unter denen des Hydrochinons. Unter der Annahme vergleichbarer Polarisationsenergien lässt dies ebenfalls eine Ausbildung von Charge-Transfer-Komplexen mit Cu-Pc als Elektronenakzeptor erwarten. Nach [Fie 01] lagern sich aliphatische Amine in den Zwischenräumen von substituierten Metall-Phthalocyaninen (inkl. Cu-Pc) präferenziell an. Die zu erwartenden Leitwertsenkungen sind bei der Konditionierung der Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren mit Diethylamin aufgetreten und wurden schon in [Ebe 96], [Koh 01b] und [D'Am 00] beschrieben.

Neben der molekularen Bindung in einem reversiblen Charge-Transfer-Komplex können organische Substanzen auch irreversibel an Cu-Pc oxidiert werden. So ist es möglich, Metall-Phthalocyanine wie Cu-Pc, Co-Pc und Fe-Pc als Katalysatoren für die Oxidation von Olefi-

nen, Alkoholen, Aldehyden oder Mercaptanen zu verwenden [Sap 79]. Hydrochinon ist ein starkes Reduktionsmittel, das an feuchter Luft zu para-Chinon (Benzochinon) autooxidieren kann [Bey 98]. An substituierten Metall-Phthalocyanin-Katalysatoren wird die Autooxidation von in Wasser gelöstem Hydrochinon mit Luftsauerstoff noch verstärkt [Vol 00].

Die partielle Oxidation von Hydrochinon zu Benzochinon findet unter Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen statt (siehe Kapitel 3.1). Atomarer Wasserstoff ist auf Cu-Pc-Schichten sehr reaktiv. So wird in [Uwi 95] die empfindliche Reaktion von Wasserstoff auf palladiumdotierten Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren darauf zurückgeführt, dass Wasserstoffmoleküle auf den Pd-Clustern in atomaren Wasserstoff dissoziieren [Uwi 95]. Die Sensorreaktion in Form einer Leitwertsenkung wird durch eine anschließende Reaktion des atomaren Wasserstoffs mit adsorbiertem Sauerstoff zu Wasser erklärt. Ein vergleichbarer Reaktionsmechanismus ist auch für eine Reaktion mit Hydrochinon denkbar.

Hydrochinon hat durch seine starke Wirkung als Oxidationsmittel mit der Fähigkeit zur Autooxidation [Bey 98] eine exponierte Stellung gegenüber Methoxy-Phenolen, Phenolen und Benzol-Derivaten. Dies kann mit der zweiten Hydroxy-Gruppe erklärt werden, die zu einer Erhöhung der Elektronendichte im Aromatring führt (Tabelle 6.1), was nach [Str 94] auf eine leichtere Oxidierbarkeit schließen lässt. Innerhalb der Dihydroxy-Benzole ist Resorcinol ein schlechteres Reduktionsmittel, da dessen Oxidation nicht zu einem entsprechenden meta-Chinon (kein existierendes Molekül [Chr 88]), sondern zu einem Zerfall des Ringsystems führt [Chr 88].

Dagegen gibt es zwischen Hydrochinon und Catechol hinsichtlich der Oxidierbarkeit keinen größeren Unterschied, der eine Erklärung für die unterschiedlichen bzw. entgegengesetzten Leitwertänderungen bei vergleichbaren Ansprechzeiten liefern kann. Unterschiede zwischen beiden Dihydroxy-Benzol-Isomeren können in den Einlagerungsgeometrien im Kristallvolumen des Cu-Pc bestehen. Zudem unterscheiden sie sich in der Stabilität und im Zerfallsprozess der zu para-Chinon bzw. ortho-Chinon oxidierten Spezies. So wird beim abiotischen Abbau von Hydrochinon an Fe(III)-Ionen oder Ferrihydrit ( $5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ ) im Boden nur eine partielle Oxidation zu para-Chinon beobachtet, während Catechol über ortho-Chinon und andere Zwischenprodukte komplett zu  $\text{CO}_2$  zersetzt wird [Pra 01b]. Unterschiedliche Sekundärreaktionen bei der Oxidation von Hydrochinon und Catechol sind daher eine mögliche Erklärung für die entgegengesetzte Sensorreaktion der Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren auf die beiden Dihydroxy-Benzol-Isomere. Die höhere Catechol-empfindlichkeit bei zunehmender Temperatur spricht für eine Sekundärreaktion, die durch Überwindung einer Aktivierungsenergie ausgelöst wird.

Sekundärreaktionen können auch bei der Leitwertsenkung auf Hydrochinon nicht ausgeschlossen werden, da bei der oxidativen Zersetzung von Chinonen auch reduzierend wirkende organische Säuren wie z. B. Ameisensäure und Oxalsäure entstehen können. Entsprechende Verbindungen wurden bei der katalytischen Oxidation von Chinonen (als Zwischenprodukte der Phenoloxidation) an Metalloxid-Katalysatoren nachgewiesen [For 99, Lev 95].

Eine Volumenreaktion des Hydrochinons auf Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren ist demnach sowohl als molekularer Charge-Transfer-Komplex, als auch durch Oxidationsreaktionen wie die partielle Oxidation zu Benzochinon oder Sekundärreaktionen von Oxidationszwischenprodukten wie Ameisensäure denkbar. Gegen Oxidationsreaktionen spricht, dass katalytisch aktivierte Oxidationsprozesse eher an der Oberfläche als im Volumen (speziell in den Zwischenräumen der Pc-Moleküle) zu erwarten sind. Dagegen liefern sie über den Effekt von Sekundärreaktionen eine Erklärungsmöglichkeit für die entgegengesetzten Signalrichtungen von Hydrochinon und Catechol.

Eine Übersicht der diskutierten Reaktionsmechanismen von Ameisensäure, Hydrochinon und Catechol auf Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren ist in Abb. 6.5 dargestellt.

### 6.1.2.2 Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren mit und ohne Palladium-Dotierung

Reine Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren reagieren auf Rauchgase von Holzschwelbränden mit einer Leitwertsenkung. Die Reaktionen im Sensor-Chromatogramm der Holzschwelgase unterscheiden sich deutlich von denen der Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren. So treten ausschließlich Leitwertsenkungen auf, die Bandbreite der detektierbaren Substanzen ist höher und die Ansprechzeiten mit Werten im Bereich der SnO<sub>2</sub>-Sensoren wesentlich schneller. Die primären Reaktionen im Sensor-Chromatogramm sind auf 1,2-Dihydroxy-Benzole (Catechole), 1,4-Dihydroxy-Benzole (Hydrochinone) und Dimethoxy-Phenole (Syringole) zurückzuführen. Zudem treten schwächere Signale von aliphatischen Verbindungen mit Hydroxy-Gruppe auf.

Messungen mit Teststandards zeigen, dass die starken Reaktionen der Dihydroxy-Benzole im Sensor-Chromatogramm auf der hohen Sensitivität der Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren beruhen. Dagegen hängt die hohe Signalintensität der Syringole mit den hohen Konzentrationen im Rauchgas zusammen, wobei sich die Empfindlichkeit mit zunehmender Temperatur erhöht. 2,6-Dimethoxy-Phenol ohne para-Substituent ist die einzige Syringol-Verbindung, die keine Reaktion hervorruft. Gleiches gilt für alle untersuchten Methoxy-Phenole (Guaiacole).

Die Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren unterscheiden sich in ihren gassensitiven Eigenschaften deutlich von den als Dünnschicht präparierten Sensoren (siehe Kapitel 6.1.2.1).

Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren mit Palladium-Dotierung (Cu-Pc/Pd) zeigen im Sensor-Chromatogramm der Holzschwelgase ebenfalls starke Leitwertsenkungen auf 1,2-Dihydroxy-Benzole (Catechole), 1,4-Dihydroxy-Benzole (Hydrochinone) und Dimethoxy-Phenole (Syringole). Zusätzlich reagieren sie auf Methoxy-Phenole und mehrere aliphatische Verbindungen mit Hydroxy-Gruppe. Messungen mit Teststandards zeigen keine ausgesprochene Selektivität der Cu-Pc/Pd-Sensoren. Die Ansprechzeiten aller Signale liegen bei wenigen Minuten und damit im Bereich der SnO<sub>2</sub>-Sensoren.

Die relativ kurzen Ansprechzeiten der Cu-Pc/Pd-Sensoren lassen keine Volumeneffekte vermuten. In [Uwi 95] wurden Sensoren der gleichen Präparationsweise hinsichtlich einer

Reaktion auf Wasserstoff untersucht. Dabei ist im Vergleich zu den undotierten Sensoren eine wesentlich höhere Wasserstoffempfindlichkeit (Leitwertsenkung) nachgewiesen worden. Dies wurde durch eine dissoziative Adsorption des Wasserstoffs auf den Pd-Clustern mit anschließender Migration des atomaren Wasserstoffs auf den Pc-Halbleiter (Spill-Over) und der dortigen Reaktion mit adsorbiertem Sauerstoff zu Wasser erklärt.

Die hohe Empfindlichkeit der Cu-Pc/Pd-Sensoren auf organische Verbindungen mit Hydroxy-Gruppe lässt ebenfalls Oxidationsreaktionen an Pd-Clustern vermuten. Dabei ist analog dem bei den SnO<sub>2</sub>-Sensoren beschriebenen Mechanismus eine dissoziative Adsorption der Hydroxy-Gruppe auf dem Metallatom in eine Alkoxy-Gruppe und atomaren Wasserstoff denkbar. Der atomare Wasserstoff könnte dann analog dem für die Wasserstoffdetektion beschriebenen Mechanismus mit adsorbiertem Sauerstoff reagieren und den Leitwert senken. Da sich die Pd-Cluster an der Sensoroberfläche befinden, steht dieser Mechanismus im Einklang mit den schnellen Ansprechzeiten.

Die Reaktionen der reinen Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren sind hinsichtlich der Empfindlichkeiten und Ansprechzeiten den palladiumdotierten Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren ähnlicher als den Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren. Das Kupfer-Phthalocyanin der präparierten Dick- und Dünnschicht-Sensoren ist gleichen Ursprungs. Da die Rohsubstanz zweifach sublimiert ist, sind die Reinheitsunterschiede aufgrund einer dritten Sublimation beim Aufdampfen der Dünnschichten als minimal einzustufen. Verunreinigungen der Dickschichten z. B. durch einen Abrieb bei der Präparation mit der Miniaturpresse aus Edelstahl (siehe Kapitel 4.3.2) sind nicht ganz auszuschließen.

Die Cu-Pc-Dickschicht- und Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren unterscheiden sich zudem durch das Material der Elektroden. Die Elektroden der Dünnschichten sind aus Gold, die der Dickschichten aus Platin. Unterschiede bestehen zum einen darin, dass sich zwischen den Goldelektroden und dem Pc-Halbleiter keine für den Sensorbetrieb relevante Verarmungsrandschicht ausbildet [Schü 94] und zum anderen durch die deutlich höhere katalytische Aktivität des Platins, die mit der des Palladiums vergleichbar ist [Hol 95]. Die kann dazu führen, dass Gase an den Platinelektroden reagieren. Die Sensorreaktion von NH<sub>3</sub> auf verschiedenen organischen Halbleitern ist für Gold- und Platinelektroden mit unterschiedlichem Signalverhalten gemessen worden [Gra 00, Schl 02].

Daher ist für die Sensorreaktion der reinen Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren eine katalytische Oxidation der organischen Verbindungen an den Platinelektroden, ähnlich den diskutierten Reaktionen auf dem Cu-Pc/Pd-Sensor denkbar. Da die Cu-Pc-Dickschichten sehr porös sind und dies eine schnelle Diffusion zu den Elektroden ermöglicht, ist dieser Effekt kein Widerspruch zu den relativ schnellen Ansprechzeiten der Sensoren.

Die hohe Empfindlichkeit der Sensoren auf Catechole und Hydrochinone lässt sich durch die leichte Oxidierbarkeit dieser Verbindungen erklären (siehe Kapitel 6.1.1). Da für die Pt-Elektroden der reinen Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren gegenüber den Pd-Clustern der Cu-Pc/Pd-Sensoren eine schlechtere katalytische Wirkung bzw. eine geringere Senkung der

Aktivierungsenergie plausibel ist, sind die geringeren Signale von schwerer oxidierbaren Substanzen erklärbar. So reagieren Syringole bei geringen Betriebstemperaturen nur mit einem schwachen Signal, das bei höheren Temperaturen stärker wird.

Die Unempfindlichkeit der Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren auf Guaiacole ist demnach mit einer schlechteren Oxidierbarkeit gegenüber den Syringolen zu erklären. Letzteres kann auf die zweite Methoxy-Gruppe der Syringole zurückgeführt werden. Diese verursacht eine Erhöhung der Elektronendichte im Aromatring [Mor 87, Lin 90, Kaj 91], was nach [Str 94] auf eine leichtere Oxidierbarkeit schließen lässt. Zudem bietet sie bei einer partiellen Oxidation zu ortho-Chinon (siehe Kapitel 6.1.1) einen zweiten Angriffspunkt der Oxidation bzw. der Abspaltung der CH<sub>3</sub>-Gruppe.

Die bei den Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren diskutierten Volumeneffekte sind für die Cu-Pc-Dickschichten ebenfalls zu erwarten. Diese Signale sind allerdings mit Ansprechzeiten im Bereich von einigen zehn Minuten bis wenigen Stunden sehr träge. Signale dieser Art wären im Sensor-Chromatogramm der Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren von schnelleren Signalen eines katalytisch aktivierten Effektes überlagert und bei einer Transientenauswertung nicht signifikant.

Eine Übersicht der diskutierten Reaktionsmechanismen von organischen Verbindungen mit Hydroxy-Gruppe auf Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren mit und ohne Palladium-Dotierung ist in Abb. 6.5 dargestellt.

## **6.2 Methodenentwicklung und HRGC / SOMMSA-Verfahren**

### **6.2.1 Massenspektrometer als Referenzdetektor**

Bei der Anwendung des HRGC/SOMMSA-Verfahrens zur Sensorqualifizierung (siehe Kapitel 2.1.2) wurde der Einsatz eines Ion-Trap-Massenspektrometers als Referenzdetektor untersucht. Bisherige Anwendungen des Verfahrens verwendeten zur Referenzmessung der Konzentrationen in der Regel einen Flammenionisations-Detektor (FID) [Hiv 95, Hof 97, Hur 85b]. Die Identifikation sensorrelevanter Komponenten wird in einer zusätzlichen GC/MS-Analyse durchgeführt [Hur 85b, Boc 00, Bec 00]. Durch die Verwendung eines Massenspektrometers als Referenzdetektor kann diese GC/MS-Analyse bei jeder einzelnen HRGC/SOMMSA-Messung erfolgen. Damit wird die Identifizierung sensorrelevanter Komponenten anhand derselben Probe durchgeführt, sodass keine zeitlichen Veränderungen der Zusammensetzung auftreten können. Zudem bedeutet die parallele GC/MS-Analyse eine erhebliche Einsparung von Messungen. Damit ist es u. a. einfacher, selektive Probennahme- und Anreicherungsverfahren bezüglich einer Identifikation sensorrelevanter Komponenten zu optimieren (siehe Kapitel 6.2.4).

Zur Untersuchung der Eignung als Referenzdetektor wurden die Empfindlichkeiten des Massenspektrometers und der zu qualifizierenden Sensoren verglichen. Da die Sensoren stark

stoffspezifische Empfindlichkeiten aufweisen, sind nur Substanzen mit hoher Sensorrelevanz herangezogen worden. Zum Vergleich der Empfindlichkeiten wurde jeweils das Signal / Rausch-Verhältnis (S/N) ausgewertet. Die gleiche Methode wurde in [Hof 97] zum Empfindlichkeitsvergleich von Sensor- und FID-Signal angewendet.

SnO<sub>2</sub>-Sensoren zeigen bei Angebot von 0,2 ng 4-Methyl-Syringol ein schwaches aber signifikantes Signal mit einem Signal / Rausch-Verhältnis von 3. Im Chromatogramm des Massenspektrometers mit der Darstellung des Totalionenstroms kann diese Substanz bei den gewählten Einstellungen nicht nachgewiesen werden. In der Massenspur-Darstellung der intensivsten Masse wird sie jedoch mit einem Signal / Rausch-Verhältnis von 26 deutlich detektiert. Auch im Falle von Hydrochinon-Angeboten reagieren Cu-Pc-Dickschicht- und Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren empfindlicher als das Massenspektrometer in der Darstellung des Totalionenstroms. In der Massenspur-Darstellung des MS liegt das Signal / Rausch-Verhältnis im Bereich der Sensorsignale. Durch Optimierung der Einstellungen und dem Einsatz von MS-Isoliertechniken kann die Empfindlichkeit des MS-Detektors noch weiter gesteigert werden. In jedem Fall reicht die Empfindlichkeit des Gerätes aus, um für bekannte sensorrelevante Komponenten ein quantitatives Referenzsignal zu liefern.

Damit übertrifft es die Eigenschaften des FID. In Untersuchungen [Hof 97] und [Bel 98] liegen die Signal / Rausch-Verhältnisse des FID z. T. um einen Faktor 10 unter denen der Sensoren, sodass bei Konzentrationen, die kleinen Sensorsignalen entsprechen, die Empfindlichkeit des FID nicht ausreichend ist. Für die meisten Komponenten sind Massenspektrometer gegenüber einem FID um einen Faktor 10 - 100 [Bet 02] empfindlicher. Durch die Anwendung von MS-Isoliertechniken können weitere Steigerungen um bis zu 4 Größenordnungen erreicht werden [Bet 02]. Zudem bieten die MS-Parameter der Massenspur-Darstellung und der Massenisolierung die Möglichkeit, überlagerte Peaks getrennt darzustellen. So können im Gegensatz zu FID-Signalen auch Veränderungen der quantitativen Zusammensetzung coeluerter Substanzen als Referenz gemessen werden.

Trotz der hohen Empfindlichkeit des Gerätes, ist die Bestimmung unbekannter sensorrelevanter Komponenten nicht immer gewährleistet. Da die Sensoren z. T. empfindlicher als die MS-Darstellung des Totalionenstroms sind, kann dem Sensorsignal unter Umständen kein MS-Peak zugeordnet werden. Dies gilt insbesondere für eine Coelution mit sensorinaktiven Komponenten höherer Konzentration. In diesem Fall können die Proben angereichert werden. Damit werden höhere Konzentrationen und bei selektiven Anreicherungsverfahren auch andere Konzentrationsverhältnisse erzielt (siehe Kapitel 6.2.4.4).

Einschränkungen bei der Verwendung des MS als Referenzdetektor bestehen gegenüber einem FID in der geringeren Flexibilität der gaschromatographischen Parameter. Da das Ion-Trap-Massenspektrometer Helium als Trägergas benötigt, können HRGC/SOMMSA-Untersuchungen mit der Verwendung von Luft als Trägergas [Bar 94, Kie 02] nicht durchgeführt werden. Der für die Sensorfunktion relevante Sauerstoff wird stattdessen über eine Öffnung des Sensorgehäuses zugeführt. Auf diese Weise sind auch verschiedene Luft-

feuchten und Hintergrundgase einstellbar. Eine Beeinflussung der Sensorreaktionen durch Helium kann aufgrund der fehlenden Reaktivität von Edelgasen ausgeschlossen werden.

Eine Einschränkung bei der Wahl des Trägergasflusses besteht darin, dass das Massenspektrometer einen Fluss im Bereich von 0,75 - 1,5 ml/min benötigt. Zudem führt der unterschiedliche Enddruck zwischen der MS-Seite (Vakuum) und der Sensorseite (Atmosphärendruck) dazu, dass sich nur bestimmte Kombinationen von Gesamtfluss und Splitverhältnis einstellen lassen. Die Berechnung dieser Kombinationen sowie der dafür erforderlichen Dimensionierung der jeweiligen Restriktor-Säulen (siehe Kapitel 4.1.3) kann mit der Software „HP-Flow-Calculator“ [Agi 01] für bis zu 3 Ausgänge durchgeführt werden.

Probleme durch Überladung oder Verschmutzung des MS-Detektors können unter Umständen auftreten, wenn für eine Sensorreaktion sehr hohe Konzentrationen erforderlich sind. Bei den hier untersuchten Sensoren und Gasproben ist dies jedoch unbedeutend.

Für eine Quantifizierung wird der FID häufig dem Massenspektrometer vorgezogen [Fai 90a], da das Signal eine bessere Linearität aufweist [Ing 99]. Dies lässt sich durch eine Mehrpunkt-Kalibrierung des MS-Signals kompensieren.

Zusammenfassend zeigt der Einsatz eines Massenspektrometers als Referenzdetektor gegenüber einem FID deutliche Vorteile in der Empfindlichkeit und der Möglichkeit, überlagerte Komponenten getrennt darzustellen. Zudem kann die Identifizierung sensorrelevanter Komponenten in jedem einzelnen Durchlauf erfolgen. Damit wird eine diesbezügliche Optimierung der Probennahme- und Anreicherungsverfahren sowie der gaschromatographischen und massenspektrometrischen Methoden ermöglicht. Die durch das Massenspektrometer eingeschränkte Flexibilität der gaschromatographischen Parameter stellt in der Anwendung des HRGC/SOMMSA-Verfahrens kein Problem dar, sodass die Nachteile nur im Kostenfaktor, der Einarbeitungszeit und dem Platzbedarf bestehen.

## 6.2.2 Korrelation der Retentionszeiten von Sensor- und MS-Chromatogramm

Zur Bestimmung sensorrelevanter Verbindungen werden die Retentionszeiten im Sensor-Chromatogramm mit denen des Massenspektrometers korreliert. Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich die Signalverläufe der Sensoren und des MS-Detektors unterscheiden. Bei Angebot eines Standards mit sieben Methoxy-Phenol-Verbindungen (Guaiacole) und den in Kapitel 4.4.4 beschriebenen Einstellungen beträgt die Halbwertsbreite der MS-Peaks etwa 10 s, während die Peakbreiten der SnO<sub>2</sub>-Sensoren für eine Betriebstemperatur von 270 °C bei 2 - 3 min (T<sub>90</sub>-Breiten 30 - 40 s) liegen. Dabei ist das Sensorsignal in Richtung längerer Retentionszeit verbreitert. Messungen in [Hof 97] und [Boc 00] zeigen mit T<sub>90</sub>-Breiten von 10 - 100 s bzw. Halbwertsbreiten von 50 - 100 s vergleichbare Werte. Die Unterschiede im Peakverlauf von Sensoren und MS-Detektor lassen sich durch Unterschiede in den Ansprechzeiten und dem konzentrationsabhängigen Signalverlauf erklären. Beim Massenspektrometer zeigt das Signal einen annähernd linearen Verlauf mit der Konzentration der

eluiierenden Komponente [Ing 99]. Die Peakfläche wird dann das Maß für detektierte Substanzmenge herangezogen. Halbleiter-Gassensoren weisen dagegen einen nichtlinearen Verlauf auf (siehe Kapitel 3.2.1.5). Des Weiteren haben sie z. T. deutlich länger Ansprechzeiten als das Massenspektrometer. Die Ansprechzeiten können je nach Sensortyp und Betriebstemperatur zwischen wenigen Sekunden einigen Minuten variieren [Bel 98]. Dies führt zu einem Peakverlauf, der in Richtung höherer Retentionszeiten verbreitert ist. Dabei können innerhalb des Chromatogramms eines Sensors größere Schwankungen der Peakbreite auftreten [Hof 97]. Dies lässt sich u. a. darauf zurückführen, dass das Ansprechverhalten von der Wechselwirkung der Sensoroberfläche mit der spezifischen Substanz sowie den zuvor angebotenen Substanzen abhängt [Bel 98].

Veränderungen der Sensortemperatur und der damit verbundenen Ansprechzeiten können in der Leitwertdarstellung der Sensorsignale zu einer deutlichen Verschiebung der Maxima führen (Abb. 6.6) [Schi 98]. Daher sind die Leitwertmaxima zur Bestimmung der Retentionszeiten nur bedingt geeignet. Stattdessen werden die Maxima der zeitlichen Leitwertänderung ausgewertet. Dies geht von der Annahme aus, dass die höchste Gaskonzentration den stärksten Signalanstieg des Sensors hervorruft. Mit diesem Verfahren werden sehr gute Übereinstimmungen zwischen den Retentionszeiten im Chromatogramm von SnO<sub>2</sub>- und Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren und denen des MS-Detektors erzielt. So betragen die Abweichungen im Falle von SnO<sub>2</sub>-Sensoren (270 °C) bei Angebot eines Guaiacol-Standards weniger als 3 s bzw. 0,1 %. Die Halbwertsbreiten liegen in dieser Darstellung bei etwa 20 s und damit nur einen Faktor 2 über denen des MS-Detektors. Auf diese Weise können auch Peakschultern mit ausreichender Genauigkeit ausgewertet werden (Abb. 5.8). Geringere Betriebstemperaturen der SnO<sub>2</sub>-Sensoren von 165 °C zeigen keine wesentliche Verbreiterung der entsprechenden Signalanstiegspeaks.

Chromatogramme von Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren, die ein sehr trägeres Ansprechverhalten mit Abklingzeiten von einigen zehn Minuten bis wenigen Stunden aufweisen, werden dagegen über die Maxima der zweiten zeitlichen Ableitung des Leitwerts (Wendepunktmaxima) ausgewertet. Dieses Verfahren ist mit dem der anderen Sensoren unter der Annahme konsistent, dass das Sensorsignal von Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren sehr träge ist und ein nahezu integrierendes Verhalten zeigt. Für die Retentionszeitbestimmung resultiert dies in einer zusätzlichen Ableitung. Die Transientenauswertung der Signale von Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren ist auch in anderen Anwendungen bekannt. In [Schü 94] wird für Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren eine lineare Abhängigkeit zwischen der Anfangssteigung der zeitlichen Leitwertänderung und der NO<sub>2</sub>-Konzentration nachgewiesen und das transiente Sensorsignal zur Auswertung schnell fluktuierender Konzentrationen herangezogen.

Mit der Auswertung der Wendepunktmaxima werden gute Übereinstimmungen zwischen den Retentionszeiten im Chromatogramm von Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren und denen des MS-Detektors erzielt. Für eine Sensortemperatur von 100 °C betragen die Abweichungen bei Angebot eines Standards aus drei verschiedenen 1,4-Dihydroxy-Benzol-Verbindungen (Hydrochinone) weniger als 15 s bzw. 0,5 %. Die Halbwertsbreiten liegen in dieser Darstellung bei etwa 100 s und damit um einen Faktor 5 über denen des MS-Detektors. Durch die

hohe Peakbreite ergeben sich Probleme bei der Retentionszeitbestimmung von sich überlagernden Signalen. Insbesondere wenn die Signale entgegengesetzte Richtungen aufweisen, kann nur schwer zwischen dem Anstieg einer Leitwerterhöhung und dem Abfall einer Leitwertsenkung unterschieden werden. In den untersuchten Schwelgasen konnte das Problem durch Kenntnis der hohen Selektivität von Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren auf Dihydroxy-Benzol-Verbindungen gelöst werden (siehe Kapitel 6.2.4.4). Signaltechnische Lösungsmöglichkeiten bestehen u. a. in der Approximation des dynamischen Sensorverhaltens. In [Bel 98] wurde eine modellfreie Beschreibung des dynamischen Verhaltens nichtlinearer Sensoren mit künstlichen neuronalen Netzen beschrieben. Damit wird neben der Retentionszeitbestimmung auch eine Quantifizierung des Signals ermöglicht.

Bei schwerflüchtigen Verbindungen, deren Elutionstemperatur oberhalb der Temperatur des Sensorblocks liegt, können unabhängig vom Auswerteverfahren Fehler in der Retentionszeitbestimmung auftreten. Bei diesen Komponenten tritt das Signal des Sensor-Chromatogramms verspätet und z. T. deutlich verbreitert auf. Polare Komponenten zeigen dabei stärkere Verzögerungen. Als Extremfall wurden bei einer Sensorblocktemperatur von 80 °C Retentionszeitverzögerungen von etwa 7 min bei Angebot von *trans*-4-(1-Propenyl)-Syringol (Elutionstemperatur 179 °C) bzw. nahezu 10 min bei Angebot von Hydrochinon (127 °C) gemessen. Durch die Erhöhung der Sensorblocktemperatur auf 150 °C und die Änderung der Säulenposition von der Mitte der Luftzufuhr hin zum Kammereingang (Abb. 5.10) kann diese Retentionszeitverschiebung auf unter 30 s reduziert werden.

Die Verzögerungen lassen sich durch Retentionseffekte innerhalb der Methyl-desaktivierten Sensorzuleitung erklären. Dabei treten sowohl Kondensations- als auch Adsorptionseffekte auf [Bet 02]. Die Methyl-Desaktivierung der Zuleitungssäule ist für unpolare Komponenten optimiert, sodass sich bei polaren Komponenten stärkere Trenneffekte zeigen [Bet 02]. Dies wird durch eine geringere Sensorblocktemperatur verstärkt. Geringere Temperaturen der Methyl-desaktivierten Sensorzuleitung entstehen auch durch die Zufuhr von kalter synthetischer Luft als Make-Up-Gas bzw. Sauerstoffzufuhr. Daher führt die Positionierung des Säulenendes in Höhe der Luftzufuhr gegenüber der Position am Kammereingang zu einer zusätzlichen Verzögerung.

Das Sensorgehäuse hat auf die Retentionszeitverzögerung nur bei stark polaren Komponenten einen Einfluss. So wird Hydrochinon von Sensoren im Seitenkanal (Abb. 5.10) um etwa 20 s später detektiert als von den Sensoren, die sich im Hauptstrom befinden. Da die weniger polaren Guaiacol-Verbindungen auch bei höheren Elutionstemperaturen keine signifikante Positionsabhängigkeit der Retentionszeit hervorrufen, können Kondensationseffekte im Gehäuse als Ursache weitestgehend ausgeschlossen werden. Somit lässt sich der Effekt auf Adsorptionseffekte im Seitenkanal des Messinggehäuses zurückführen.

Für die hier durchgeführten Schwelbranduntersuchungen hat sich die maximale Sensorblocktemperatur von 150 °C bei einer Säulenposition am Kammereingang als ausreichend erwiesen. Probleme können dann auftreten, wenn noch schwerer flüchtige Komponenten untersucht werden oder die Betriebstemperaturen der Sensoren keine entsprechende Sensor-

blocktemperatur zulassen. So konnten in [Hof 97] die nahe Raumtemperatur betriebenen SAW-Sensoren (Surface Acoustic Wave-Sensoren, Oberflächenwellen-Sensoren) nur in einem bei 60 °C geheizten Sensorblock untersucht werden.

Zusammenfassend zeigt die Auswertung der Signalanstiegsmaxima eine gute Übereinstimmung zwischen den Retentionszeiten im Chromatogramm der Sensoren und des MS-Detektors. Einschränkungen bestehen bei den sehr trägen Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren sowie bei hochpolaren und schwerflüchtigen Substanzen mit Elutionstemperaturen oberhalb der Sensorblocktemperatur. Auch aus diesem Grund erfordert die Identifikation sensorrelevanter Komponenten eine Kontrolle der Retentionszeit und der Sensorreaktion mit einem Teststandard (siehe 6.2.3).

### **6.2.3 Methodik der Identifikation sensorrelevanter Komponenten**

Die Methodik der Identifikation sensorrelevanter Substanzen wird am Beispiel der Rauchgase von Buchenholzschnelbränden diskutiert.

Im MS-Chromatogramm der Buchenholzschnelgase können Substanzen mit aromatischer Struktur wie Benzol-Derivate, Phenole und Methoxy-Phenole (Guaiacole) sehr gut über die MS-Datenbank identifiziert werden. Einige Dimethoxy-Phenole (Syringole) sind jedoch nicht in der entsprechenden NIST-Massenspektren-Bibliothek 1998 enthalten. Diese Verbindungen können durch den Vergleich mit Literaturdaten zu den Massenspektren und den Retentionsindices [Fai 90a, Fai 90b] sicher bestimmt werden. Aliphatische Verbindungen mit Carbonyl-Gruppe und Kohlenhydrat-Verbindungen werden anhand der MS-Datenbank nur sehr schlecht identifiziert. So liegt die Identifikationswahrscheinlichkeit von Hydroxy-Aceton z. T. unter 5 %, obwohl die Substanz eines der intensivsten Signale im MS-Chromatogramm aufweist. Die Massenspektren dieser Verbindungen zeigen im Gegensatz zu denen der aromatischen Strukturen nur eine geringe Intensität der Hauptmasse. Dies entspricht den Messungen von Brandrauchkomponenten in [Goe 97]. Dort wurde die Datenbank-Identifizierung von Estern, Aldehyden, Ketonen, organischen Säuren und aliphatischen Aminen aufgrund deren starker Fragmentierung als nicht ausreichend bewertet. Die stabileren Moleküle der Benzol-Derivate und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe konnten dagegen mit zufriedenstellender Sicherheit identifiziert werden, wobei die Identifizierung einzelner Isomere keine Relevanz hatte.

Die Identifikation der stark fragmentierten Verbindungen kann durch den Vergleich mit Literaturdaten zur Entstehung und der Kontrolle über Teststandards erfolgen. Diese Methode ist allerdings sehr aufwendig. Zudem basieren die Literaturdaten auf Chromatogrammen, die meistens auch nicht vollständig identifiziert sind. So wurden in Untersuchungen zu partikelgebundenen Rauchgaskomponenten in Kiefern- und Eichenholzfeuern nur 55 - 65 % der chromatographisch aufgelösten Komponenten identifiziert [Rog 98]. Da die Identifikation der Literaturdaten häufig auch aus Datenbank-Identifizierungen mit anschließender Kontrolle über Teststandards erfolgt, sind die stark fragmentierten Verbindungen dort ebenfalls

unterbewertet [Goe 97]. Bessere Ergebnisse werden nach [Goe 97] durch Strukturanalysen von erfahrenen Massenspektrometrikern erzielt.

Voraussetzung für eine sichere Identifikation ist in jedem Fall die Kontrollmessung mit Teststandards. Für das HRGC/SOMMSA-Verfahren ist neben der in der Gaschromatographie üblichen Kontrolle der Retentionszeit auch die Kontrolle der Sensorreaktion von zentraler Bedeutung. Auf diese Weise kann eine sensorrelevante Komponente auch bei Coelutionen bestimmt werden. Wenn keine Teststandards der entsprechenden Komponenten kommerziell erhältlich sind, wie es z. B. bei einigen Syringolen der Fall ist, ist die Reaktivitätskontrolle mit anderen Verbindungen der entsprechenden Stoffgruppe häufig ausreichend. Dies lässt sich dadurch begründen, dass die Sensorreaktion meist auf funktionelle Gruppen der Substanz zurückzuführen ist [Koh 00]. Allerdings wird die Sensorreaktion auch durch die Substituenten beeinflusst (siehe Kapitel 6.1.1).

Die Kenntnis der Sensorrelevanz auf eine Stoffgruppe lässt zudem Rückschlüsse auf weitere sensorrelevante Verbindungen mit gleicher funktioneller Gruppe zu. Dies ist z. B. bei der Reaktivität der Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren auf 1,4-Dihydroxy-Benzole (Hydrochinone) und 1,2-Dihydroxy-Benzole (Catechole) von Bedeutung. Diese Verbindungen treten im MS-Chromatogramm der Buchenholzschwelgase mit z. T. sehr geringen Intensitäten auf und sind häufig von intensiveren Peaks anderer Substanzen überlagert. Dadurch können sie nur in den entsprechenden Massenspur-Darstellungen des MS-Chromatogramms nachgewiesen werden. Eine Identifikation ohne die Kenntnis deren Existenz wäre nur schwer möglich, insbesondere unter Berücksichtigung der hohen Fehlerbreite in der Retentionszeitbestimmung von Signalen der Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren (siehe Kapitel 6.2.2).

Ein weitere Kontrollmöglichkeit der Identifikation besteht in der Bewertung, ob deren Auftreten im Brandrauch plausibel ist. Zu dieser Bewertung können Literaturdaten zur Struktur der Brandlast und zur Produktentstehung in Pyrolyse- oder Brandversuchen beitragen (siehe Kapitel 6.3.1 und 6.3.2).

Für die hier durchgeführten Schwelbranduntersuchungen konnten die wichtigsten sensorrelevanten Verbindungen eindeutig identifiziert werden, wobei die meisten dieser Verbindungen aromatische Strukturen und damit intensive Hauptmassen besitzen.

#### **6.2.4 Probennahme- und Anreicherungsverfahren**

Die Chromatogramme der Schwelgasproben werden von den jeweiligen Probennahme- und Anreicherungsverfahren beeinflusst. Die größten Unterschiede zwischen den Verfahren bestehen zum einen in der Erfassung von anorganischen Brandgasen und leichtflüchtigen organischen Komponenten und zum anderen im Nachweis schwerflüchtiger Komponenten, die bei Raumtemperatur kondensieren. Zudem ist die Polarität der Substanzen von Bedeutung. Im Folgenden werden die einzelnen Verfahren unter besonderer Berücksichtigung der HRGC/SOMMSA-Applikation diskutiert.

### 6.2.4.1 Probennahme Gasbehälter ohne Anreicherung

Die Probennahme über einen ungeheizten Gasbehälter zeigt eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Im Gegensatz zu den meisten Anreicherungsverfahren werden auch die anorganischen Brandgase gesammelt. Diese treten im Chromatogramm zusammen mit leichtflüchtigen organischen Komponenten (C1-C2) als ungetrennter Startpeak auf. Damit ist es möglich, die Sensorrelevanz der organischen Komponenten gegenüber der Sensorrelevanz der anorganischen Brandgase abzuschätzen. So ist im Sensor-Chromatogramm von Braunkohlenschwelgasen die Reaktion eines SnO<sub>2</sub>-Sensors mit Interdigitalstruktur-Elektroden (SnO<sub>2</sub>-IDS) auf den Startpeak um zwei Größenordnungen intensiver als die stärkste Reaktion auf eine getrennte organische Komponente. Dies zeigt, dass der Sensor für die Detektion der organischen Komponenten in Braunkohlenschwelgasen eher ungeeignet ist. Die Probennahme über einen Gasbehälter bietet bei einem Volumen von über einem Liter zudem die Möglichkeit, die anorganischen Brandgase mit anderen analytischen Verfahren wie z. B. der Infrarot-Spektroskopie zu quantifizieren.

Einschränkungen bei der Probennahme mit einem ungeheizten Gasbehälter bestehen in der Kondensation schwerflüchtiger und der Adsorption polarer Komponenten [Kjä 00]. Dies kann durch eine Probennahme mit geheiztem Gasbehälter und einer Probenentnahme mit vorgewärmter Spritze umgangen werden. Für reproduzierbare Messungen erfordert dies jedoch aufwendige Apparaturen und eine lange Einarbeitungszeit [Scha 02c]. Komfortabler ist die Probennahme mit einem evakuierten Headspaceglas (100 ml) und der temperierten Probenentnahme über einen Autosampler [Scha 02c], ähnlich den in Kapitel 4.4.2.6 beschriebenen Messungen der Kaffeeprobe. Allerdings können bei einer Entnahme von 10 ml Probenvolumen nur wenige Messungen einer einzelnen Probe erfolgen.

Eine weitere Einschränkung der ungeheizten Gasbehältermessung besteht in den z. T. zu geringen Konzentrationen. So wird bei Gasbehältermessungen von Baumwollschwelbränden nur ein einzelnes signifikantes Signal im Sensor-Chromatogramm von SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensoren gemessen. Aus Gründen der besseren Nachweisempfindlichkeit haben sich in der instrumentellen Analytik Anreicherungsverfahren durchgesetzt.

### 6.2.4.2 Probennahme mit Festphasenanreicherung

#### *Festphasenanreicherung mit thermischer Desorption*

Es wurden Untersuchungen mit der internen Anreicherungs- und Thermodesorptions-Einheit (Sample Preconcentration Trap, SPT) des GC/MS Saturn 2000 durchgeführt. Dabei wurde ein dreistufiger Adsorber aus Tenax GR, Carbotrap B und Carbosieve S-III eingesetzt. Die Proben wurden mit einem ungeheizten Gasbehälter gesammelt. Die Messungen der angereicherten Proben zeigen eine deutliche Signalverstärkung bei sehr guter Reproduzierbarkeit. Gegenüber den ungeheizten Gasbehältermessungen ohne Anreicherung zeigt sich für die organischen Komponenten mit mehr als 3 Kohlenstoffatomen nur eine geringe Diskrimi-

nierung der Zusammensetzung, was auf die unterschiedlichen Siedebereiche der drei Adsorbentmaterialien (siehe Kapitel 4.1.4.1) zurückzuführen ist.

Die Handhabung der SPT-Anreicherung erweist sich durch die Notwendigkeit eines Spülzyklusses zur Entfernung von adsorbiertem Wasser als aufwendig. Dies kann durch Entfernung der Carbon-Adsorber, die im Gegensatz zu Tenax TA Wasser anreichern [Föh 93], verbessert werden. Allerdings ist damit auch eine stärkere Diskriminierung der Zusammensetzung zu erwarten.

Eine Einschränkung der internen SPT besteht darin, dass die Zuleitungen ungeheizt sind und schwerflüchtige bei Raumtemperatur kondensierende Komponenten nicht gemessen werden können. Ein alternativer Aufbau besteht in der Verwendung eines mit Adsorbentmaterial befüllten Injektorliners [Kjä 00, Büc 99]. Dabei werden die Proben gasförmig injiziert, im Liner adsorbiert und durch Erhitzen des Injektors desorbiert und gemessen. Dies bietet zudem die Möglichkeit, vor der Desorption die Sensorreaktion auf nichtadsorbierende anorganische Brandgase zu erfassen. Für Vor-Ort-Messungen kann der Liner auch extern beladen werden [Kjä 01b]. Um Kontaminationen des Injektorblocks zu vermeiden [Büc 99], werden zur Thermodesorption häufig externe Einheiten verwendet [Föh 93, Mat 02b].

Allgemeine Einschränkungen der Thermodesorption bestehen bei schwerflüchtigen Verbindungen. In [Goe 97] wurde anhand von Brandgasen gezeigt, dass polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) bei der Festphasenanreicherung mit Thermodesorption unterbewertet sind. Diesbezüglich bessere Ergebnisse wurden mit Flüssigextraktionen erzielt. Des Weiteren besteht bei der Festphasenadsorption die Möglichkeit, dass Gaskomponenten auf dem Adsorbent chemisch reagieren. Dies wurde z. B. bei der Anreicherung von reaktiven Alkenen in Dieselabgasen beobachtet [Bar 95b, Bar 93], tritt allerdings nur bei wenigen organischen Verbindungen auf [Scha 02c].

### ***Festphasenanreicherung mit Flüssigextraktion***

Es wurden Untersuchungen zur Probennahme mit einem Silicagel-Adsorbent und anschließender Flüssigextraktion mittels Methanol durchgeführt. Aufgrund der großen Flüssigkeitsmenge ist das Verfahren für viele Messungen einer Probe und damit für die Charakterisierung und Optimierung vieler Sensoren geeignet. Dies wird durch die Möglichkeit der Nutzung eines Autosamplers noch gesteigert.

Das Verfahren ermöglicht insbesondere die Messung schwerflüchtiger bei Raumtemperatur kondensierender Substanzen. Dagegen sind leichtflüchtige Verbindungen aufgrund von Durchbrucherscheinungen unterbewertet. Dies wird bei höheren Probennahmetemperaturen noch verstärkt. In [Goe 97] wurde für einen Silicagel-Adsorbent die Wiederfindungsrate von Benzol untersucht. Dabei reduzierte sich die Wiederfindungsrate bei einer Temperaturerhöhung von 40 °C auf 60 °C von 100 % auf 70 %. Eine generelle Unterbewertung unpolarer aromatische Verbindungen liegt dabei nicht vor [Goe 97]. Zur Bewertung von Durchbruchs-

erscheinungen dient eine Abschätzung in [Haw 92, Har 92], die für die Probennahme mit Polyurethan-Adsorbentien aufgestellt wurde. Dabei wird eine Substanz, deren Verhältnis von Sammelschicht-Konzentration zu Kontrollschicht-Konzentration größer 2 : 1 ist, in einer Menge von mehr als 85 % der ursprünglichen Substanzmenge nachgewiesen.

Einschränkungen für die Sensorqualifizierung liegen bei diesem Verfahren im Auftreten von Silizium-Verbindungen, die aus dem Silicagel extrahiert werden. Diese Verbindungen können eine Vergiftung von Halbleiter-Gassensoren hervorrufen [Pra 97, Koh 01b]. Im Verlauf der hier durchgeführten Messungen sind jedoch keine signifikanten Veränderungen der gassensitiven Eigenschaften aufgetreten. Stärkeres Vergiftungspotenzial haben aufgrund der höheren Konzentration die Extraktionsmittel. Da Schwefel-Verbindungen auf SnO<sub>2</sub>-Sensoren irreversibel adsorbieren können [Lal 84], kann das in der Umweltanalytik übliche Verfahren der Aktivkohleanreicherung mit Schwefelkohlenstoffextraktion nicht eingesetzt werden. Auch halogenierte Lösungsmittel können in hoher Konzentration Vergiftungen von Edelmetall-Katalysatoren [Sta 95] und damit auch von edelmetalldotierten Sensoren bewirken. In den Messungen mit Methanol als Extraktionsmittel sind ab dem zweiten Angebot keine signifikanten Veränderungen der gassensitiven Eigenschaften aufgetreten. Allerdings kann das Sensorsignal des Lösungsmittels die Signale von leicht- und mittelflüchtigen Substanzen überlagern.

### ***Festphasenmikroextraktion (SPME)***

Ein lösungsmittelfreies Anreicherungsverfahren liefert die Festphasenmikroextraktion (SPME). Die Proben wurden mit einem ungeheizten Probengläschen (20ml Vial) gesammelt und mittels einer PDMS-Faser (Polydimethylsiloxan) mit einer Schichtdicke von 100 µm angereichert. Die Adsorption wurde bei 80 °C durchgeführt, um schwerflüchtige im Glasgefäß bei Raumtemperatur kondensierte Substanzen messen zu können. Die Anreicherungstemperatur liegt oberhalb der empfohlenen Temperatur von 40 - 60 °C [Sup 02], führt aber zu keinen wesentlichen Einschränkungen der Probennahme. In [Mol 00] wurde die Adsorption von Pyrolyseprodukten der Cellulose bei einer noch höheren Temperatur von 95 °C durchgeführt.

Die Probennahme mit der eingesetzten PDMS-Faser führt im Bereich der schwerflüchtigen Komponenten mit Elutionstemperaturen größer 120 °C zu einer starken Anreicherung der Methoxy-Phenole, während Dihydroxy-Benzole und Kohlenhydrat-Verbindungen gegenüber der Silicagelanreicherung unterbewertet sind. Dies ist dadurch zu erklären, dass die hochpolaren Dihydroxy-Benzole und Kohlenhydrat-Verbindungen auf der relativ unpolaren PDMS-Faser [Sup 99] schlechter angereichert werden. Polare Fasern wie z. B. Polyacrylat oder Carboxen zeigen diesbezüglich andere Selektivitäten [Sup 99]. So werden in [Mol 00] mehrere Dihydroxy-Benzole und Kohlenhydrat-Verbindungen aus der Cellulosepyrolyse mit einer polaren Carboxen/PDMS-Faser angereichert und gemessen. Diese unterschiedlichen Selektivitäten können auch zur Identifikation sensorrelevanter Komponenten genutzt werden (siehe Kapitel 6.2.4.4).

Der wesentliche Vorteil der SPME-Anreicherung liegt in der Lösungsmittelfreiheit, sodass im Sensor-Chromatogramm keine Überlagerungen auftreten. Zudem kann die thermische Desorption im Injektor ohne Umbau durchgeführt werden. Mit der Probennahme über Vials ist das Verfahren auch für den Autosampler geeignet. Dabei können allerdings nur wenige Messungen einer einzelnen Probe erfolgen.

Einige Fasern können aufgrund einer geringen Kapazität Einschränkungen bei der Charakterisierung von weniger empfindlichen Sensoren haben. Die hier verwendete PDMS-Faser mit einer Schichtdicke von 100 µm hat eine Linearität bis in den oberen ppm-Bereich [Sup 02], sodass dies in den hier durchgeführten Messungen nicht auftritt. Die für elektronische Nasen zufriedenstellende Kapazität von SPME-Fasern wurde schon in [Scha 00] bei der Anreicherung komplexer Gasgemische (Lebensmittelaromen) dargestellt.

#### 6.2.4.3 Probennahme mit Kondensation

Anreicherungen unter Ausnutzung von Kondensationseffekten wurden über die direkte Probennahme mit gasdichter Spritze durchgeführt. Die Probe setzt sich im Wesentlichen aus den unkondensierten Komponenten im Kolben und den an der Spritzennadel kondensierten Komponenten zusammen. Damit kann die Sensorrelevanz der bei Raumtemperatur kondensierenden Substanzen relativ zur Sensorrelevanz der anorganischen Brandgase abgeschätzt werden. Dabei sind die durch Kondensation angereicherten Substanzen überbewertet. Dies liefert für den Vergleich der Sensorrelevanz den entgegengesetzten Extremfall zur ungeheizten Gasbehältermessung ohne Anreicherung, bei der die schwerflüchtigen Komponenten unterbewertet sind.

Da die Kondensation nicht temperaturgeregelt und damit undefiniert erfolgt, ist die Reproduzierbarkeit der Messungen schlechter als bei den anderen dargestellten Probennahme- und Anreicherungsverfahren. Das Verfahren bietet aber eine schnelle und einfache Methode des Screenings schwerflüchtiger Komponenten. Dieses Screening wird häufig mit geheizter Spritze durchgeführt [Scha 02c]. In [Kjä 00] wurde die Aufheizung dadurch realisiert, dass die Spritze mehrmals mit heißen Rauchgasen eines Holzschwelbrandes aufgezogen wurde. Auf diese Weise ließen sich Methoxy-Phenole reproduzierbar bestimmen.

Definierte Anreicherungen mittels Kondensation können durch Ausfrieren in einer Kühlfalle durchgeführt werden. Dabei werden die bei Raumtemperatur gasförmigen Komponenten direkt gemessen, während die bei Raumtemperatur flüssigen Komponenten mit einem Lösungsmittel extrahiert werden [Goe 97]. Die Flüssigextraktion kann auch genutzt werden, um die auf einer Probennahmestrecke kondensierten Verbindungen zu erfassen. In [Goe 97] war dieses Verfahren Bestandteil der Probennahme von Rauchgasen offener Brände zum Nachweis polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe.

#### 6.2.4.4 Nutzung selektiver Anreicherungsverfahren

Die in Kapitel 6.2.4.2 beschriebenen Anreicherungsverfahren über Festphasenadsorption weisen je nach Art des Adsorbens unterschiedliche Selektivitäten auf. Diese beziehen sich z. B. auf Unterschiede zwischen polaren und unpolaren oder zwischen leicht- und schwerflüchtigen Verbindungen. Diese unterschiedlichen Selektivitäten können zur Identifikation sensorrelevanter Substanzen oder Stoffgruppen (siehe Kapitel 6.2.3) genutzt werden.

So reagieren Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren (80 °C) bei der Silicagelanreicherung von Buchenholzschwelgasen mit deutlichen Leitwertsenkungen im Sensor-Chromatogramm. Aufgrund der langen Ansprechzeiten und den damit verbundenen Signalüberlagerungen ist keine eindeutige Zuordnung der Retentionszeiten und damit keine Identifikation anhand entsprechender MS-Signale möglich. Die Anreicherung der gleichen Probe mit einer unpolaren SPME-Faser (PDMS, 100 µm) ruft im Gegensatz zur Silicagelanreicherung gar keine Reaktion der Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren hervor.

Anhand des Vergleichs der MS-Chromatogramme von Silicagel- und PDMS-Anreicherung lassen sich die relevantesten Selektivitätsunterschiede auf die beiden hochpolaren Stoffgruppen der Dihydroxy-Benzole und der Kohlenhydrat-Verbindungen einschränken. Durch anschließende Messungen mit den entsprechenden Teststandards kann gezeigt werden, dass die beschriebenen Leitwertsenkungen im Chromatogramm der Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren auf 1,4-Dihydroxy-Benzole (Hydrochinone) zurückzuführen sind, während 1,2-Dihydroxy-Benzole (Catechole) Leitwerterhöhungen hervorrufen.

Auf diese Weise können die unterschiedlichen Selektivitäten von Silicagel- und PDMS-Anreicherung zur Identifizierung sensorrelevanter Stoffgruppen beitragen. Analoge Ergebnisse sind beim Vergleich der Anreicherung mit verschiedenen polaren SPME-Fasern zu erwarten. So werden in [Mol 00] mehrere Dihydroxy-Benzole und Kohlenhydrat-Verbindungen aus der Cellulosepyrolyse mit einer polaren Carboxen / PDMS-Faser angereichert und gemessen. Das Prinzip der Selektivitätssteigerung durch den Einsatz von Anreicherungsverfahren wird auch in kommerziellen elektronischen Nasen genutzt [Mue 00].

#### 6.2.4.5 Aggregatzustand organischer Rauchgaskomponenten und deren Bedeutung für Probennahmeverfahren und die Sensorpositionierung in Brandmeldern

Die Rauchgaskomponenten eines Brandes können sowohl gasförmig, als auch flüssig im Kondensat oder an Partikeln gebunden vorliegen. So wurde in [Haw 88] und [Haw 89] gezeigt, dass in den Rauchgasen eines Holzofens einige Methoxy-Phenole (Guaiacole) und Dimethoxy-Phenole (Syringole) zum überwiegenden Teil an Partikeln gebunden vorliegen. Ein Probennahmeverfahren, das alle drei Phasen berücksichtigt, ist in [Goe 97] dargestellt. Die Probennahme durchläuft einen Partikelfilter, eine Kondensationsstrecke aus Quarzglas und einen Silicageladsorber. Alle Bestandteile werden jeweils mit einem Lösungsmittel extrahiert und einzeln untersucht.

Die Probennahme durch einen direkt im Rauchgas positionierten Adsorber umfasst dagegen die Sammlung aller drei Phasen in einem Schritt [Kjä 01b]. Eine getrennte Bewertung ist dabei nicht möglich. Eine vergleichbare Situation besteht bei offenliegenden Sensoren in Brandmeldern für Haushalts- und Büroanwendungen. Dort hat die Strömungsfahne des Rauchgases direkten Kontakt mit der Sensoroberfläche.

Dagegen werden bei der Probennahme mit einem ungeheizten Gasbehälter nur die gasförmigen Komponenten gemessen. Die schwerflüchtigen an der Behälterwand kondensierten Substanzen werden bei der Probenentnahme mit einer Spritze nicht erfasst. Rauchpartikel werden schon vor dem Gasbehälter über entsprechende Filter abgetrennt. Ähnliche Bedingungen liegen in Brandmeldern für raue Umgebungen vor, bei denen die Sensoren durch einen Sintermetallfilter geschützt sind. Durch den Sintermetallfilter werden größere Rauchpartikel gefiltert und schwerflüchtige Komponenten können an der porösen Filteroberfläche kondensieren oder adsorbieren. Dieser Einfluss wurde in [Koh 01b] bei der Detektion von Schwelbränden in Müllbunkern beobachtet, sodass die Geräte mit einer Ansaugung ausgestattet wurden.

#### **6.2.4.6 Zusammenfassung Probennahme- und Anreicherungsverfahren**

Die größten Unterschiede zwischen den einzelnen Probennahme- und Anreicherungsverfahren bestehen im Nachweis schwerflüchtiger bei Raumtemperatur kondensierender Komponenten. Die Sensorrelevanz dieser Verbindungen und damit die Eignung von Probennahmeverfahren ist von den Randbedingungen der Sensorpositionierung im Brandmelder abhängig. Im Hinblick auf die HRGC/SOMMSA-Anwendung sind Probennahmeverfahren, die einen Vergleich zwischen der Sensorreaktion auf die gaschromatographisch getrennten organischen Komponenten und der Reaktion auf die ungetrennten anorganischen Brandgase berücksichtigen, sinnvoll. Zudem kann die Selektivität von Anreicherungsverfahren zur Identifizierung sensorrelevanter Stoffgruppen genutzt werden. Dabei zeichnet sich die Festphasenmikroextraktion (SPME) durch die selektive Faserauswahl und das lösungsmittelfreie Prinzip aus.

#### **6.2.5 Selektivitäten der GC-Einstellungen**

Neben den Probennahme- und Anreicherungsverfahren können auch die Parameter des Gaschromatographen zu einer Selektivität von Stoffgruppen führen. So werden bei den für Standard-Screening-Messungen eingesetzten Säulen und den entsprechenden Temperaturprogrammen hochpolare [Nol 01], stark basische [Scha 02c] oder sehr schwerflüchtige [Eli 99] Komponenten nur schlecht erfasst. Stark polare Verbindungen werden schlecht getrennt und führen zu breiten Peaks, deren Maximalresponse z. T. sehr gering ist [Sim 99]. Die Problematik der stark basischen Verbindungen liegt in lokalen sauren Stellen innerhalb

des Leitungssystems, an denen irreversible Bindungen auftreten können [Scha 02c]. Eine Unterbewertung von sehr schwerflüchtigen Verbindungen liegt vor, wenn diese bei den üblichen Maximaltemperaturen des GC-Ofens von 310 °C nicht eluieren [Eli 99]. In [Mol 00] wird abgeschätzt, dass in Pyrolyseexperimenten nur etwa 25 % aller Zersetzungsprodukte von GC/MS-Systemen erfasst werden können. Dies steht im Einklang mit Untersuchungen zu partikelgebundenen Rauchgasen von Kiefern- und Eichenholzfeuern, bei denen nur 30 - 40 % aller Komponenten vom GC aufgelöst wurden [Rog 98].

In der instrumentellen Analytik wird eine verbesserte Detektion hochpolarer oder stark basischer Verbindungen durch eine Derivatisierung der Komponenten erzielt [Mol 00, Sim 99, Nol 01]. Da die Substanzen dabei chemisch verändert werden, ist dieses Verfahren zur Sensorqualifizierung ungeeignet. Ein weiteres übliches Verfahren zur Detektion hochpolarer und schwerflüchtiger Verbindungen in Pyrolyseuntersuchungen ist die High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [vHa 96]. Dabei wird als mobile Phase ein Lösungsmittel eingesetzt, sodass dieses analytische Verfahren für eine Sensorankopplung eher ungeeignet ist. Zur Messung stark basischer Komponenten wird dem Trägergasstrom häufig Ammoniak zugefügt, um die sauren Stellen abzusättigen [Scha 02c]. Auch dies kann bei einer Sensorankopplung zu Störsignalen führen.

So sind hochpolare, stark basische oder sehr schwerflüchtige Komponenten mit dem HRGC/SOMMSA-Verfahren nur eingeschränkt messbar. In den hier durchgeführten Schwelbranduntersuchungen konnten trotzdem hochpolare Dihydroxy-Benzole und einzelne Kohlenhydrat-Verbindungen detektiert werden. Stark basische Verbindungen wie z. B. aliphatische Amine wurden in Holzschwelgasen nicht nachgewiesen. Aufgrund der chemischen Struktur des Holzes ist deren Auftreten allerdings nicht zu erwarten (siehe Kapitel 6.3.1 und 6.3.2). Von den aus der Literatur bekannten Rauchgaskomponenten der Holzpyrolyse bzw. der Holzbrände wurden insbesondere schwerflüchtige partikelgebundene Verbindungen wie z. B. Methoxy-Phenol-Dimere [vHa 96] nicht nachgewiesen.

## **6.3 Sensorrelevante brandlastspezifische Rauchgaskomponenten**

### **6.3.1 Zusammensetzung der Rauchgase von Buchenholzschwelbränden**

Die Zusammensetzung der Rauchgase von Buchenholzschwelbränden ist mittels GC/MS-Analyse untersucht wurden. Dabei wurde ein Buchenholzstück mit einer Dicke von 10 mm in Anlehnung an das Testfeuer TF2 „Pyrolyseschwelbrand“ nach EN54 Teil 9 [Lin 98, DIN 84] bei 600 °C verschwelt. In den GC/MS-Analysen sind unter Zusammenfassung von zwei Anreicherungsverfahren (Probennahme Gasbehälter ohne Anreicherung und Probennahme Silicagel mit Flüssigextraktion) vorwiegend Substanzen aus den vier Stoffklassen

- 1) phenolische Verbindungen (Phenole, Dihydroxy-Benzole, Methoxy-Phenole, Dimethoxy-Phenole)
- 2) Sauerstoffheterozyklen (Furane und Pyrane)
- 3) aliphatische Verbindungen mit Carbonylgruppe (Ketone, Aldehyde, organische Säuren)
- 4) nichtaromatische zyklische Verbindungen (C5-Ringe)

aufgetreten. Da sich unter den nichtaromatischen zyklischen Verbindungen überwiegend Substanzen mit Carbonyl-Gruppe befinden, können die beiden letzten Gruppen als

3+4) nichtaromatische Verbindungen mit Carbonyl-Gruppe

zusammengefasst werden. Zusätzlich sind noch einige Benzol-Derivate und Kohlenhydrat-Verbindungen sowie einzelne nicht klassifizierte Substanzen identifiziert worden. Die Zusammensetzung der Schwelgase von Baumwolle stimmt mit der des Buchenholzes im Bereich der leicht- und mittelflüchtigen Komponenten mit Elutionstemperaturen kleiner 120 °C gut überein (Abb. 5.27). Daher werden hinsichtlich der Schwelgaszusammensetzung von Holz auch Literaturdaten zur thermischen Zersetzung von Baumwolle diskutiert.

Die Zusammensetzung der Buchenholzschwelgase entspricht im Wesentlichen den Literaturdaten zu den Gasemissionen der Pyrolyse [Ing 98, Nie 99, Ing 99], der oxidativen Pyrolyse [Gui 96] und der unvollständigen Verbrennung [Hur 85b] von Laubhölzern. In [Gui 99b] und [Gui 96] wurde aus der oxidativen Pyrolyse von Buchenholz bzw. Weinrebenholz (415 °C - 626 °C) Flüssigrauch gewonnen. Die darin enthaltenen Substanzen wurden ebenfalls überwiegend phenolischen Verbindungen wie Phenolen, Dihydroxy-Benzolen, Guaiacolen und Syringolen sowie Furanen und nichtaromatischen Verbindungen mit Carbonyl-Gruppe zugeordnet. Dabei gehört über die Hälfte der in [Gui 96] aufgeführten Einzelkomponenten zu den intensivsten Signalen der in dieser Arbeit aufgenommenen Chromatogramme von Buchenholzschwelgasen. Eine vergleichbare Zusammensetzung wird auch in den Untersuchungen von Ingemarsson et. al. zur Pyrolyse verschiedener Holzarten unter Stickstoffatmosphäre bei 550 °C [Ing 98, Nie 99, Ing 99] gefunden. Dabei treten alle oben genannten Stoffgruppen der Buchenholzschwelgase inklusive Benzol-Derivate und Kohlenhydrat-Verbindungen auf. In Schwelbranduntersuchungen von Hurst und Jones sind bei der Erhitzung von Holzstaub verschiedener Laubhölzer auf 230 °C nur wenige Komponenten nachgewiesen worden [Hur 85b]. Diese gehören aber wiederum zu den Phenolen (Methoxy-Phenol, Hydrochinon), den Furanen (Furfural und Furanmethanol), den nichtaromatischen Verbindungen mit Carbonyl-Gruppe (Essigsäure und Methylacrylat) sowie den Benzol-Derivaten (Benzol und Toluol).

In den dargestellten Literaturstellen sind zusätzlich zu den in dieser Arbeit identifizierten Komponenten noch Methanol [Ing 98, Nie 99, Hur 85b], einige leichtflüchtige Aldehyde [Gui 96, Gui 99b, Ing 98], verschiedene Ester [Gui 96, Gui 99b, Ing 98] sowie bei der Pyrolyse von Hölzern mit Rinde mehrere Terpene [Ing 98] aufgetreten.

Methanol, Formaldehyd und Acetaldehyd eluieren bei den in dieser Arbeit gewählten Einstellungen des GC-Ofens vor der ersten identifizierbaren Substanz Acrolein und werden

daher nicht erfasst. Das Auftreten dieser Verbindungen ist jedoch in FTIR- bzw. HPLC-Messungen nachgewiesen worden.

Aus dem Bereich der Ester wurde in den Buchenholzschwelgasen nur eine einzige Komponente nachgewiesen. Die Identifikation von Estern mit Hilfe von MS-Datenbanken ist aufgrund deren starker Fragmentierung bei der Elektronenstoß-Ionisation nicht ohne weiteres möglich (siehe Kapitel 6.3.3) [Goe 97]. Da etwa 30 % der Schwelgaskomponenten mit intensivem MS-Signal nicht ausreichend genau identifiziert werden konnten, sind die Ester-Verbindungen unter den identifizierten Substanzen vermutlich unterbewertet. Nach [Gui 99b] liegt ihr quantitativer Anteil bei der oxidativen Pyrolyse von Buchenholz bei etwa 2 %.

Terpene sind zwar nicht in den Schwelgasen von Buchenholz, aber in denen von Fichtenholz aufgetreten. Der Unterschied kann vor allem dadurch begründet werden, dass bei den Schwelbränden gedämpftes Buchenholz verwendet wurde. Bei dieser Behandlung unter Wasserdampf wird ein Großteil der Extraktstoffe und damit auch der Terpene extrahiert [Lex 90]. Zudem ist der Extraktstoffanteil von Buchenholz mit 0,3 - 0,9 % geringer als beim Fichtenholz mit 1,0 % - 2,0 % [Lex 90]. Die größten Extraktstoffanteile liegen ohnehin in der Baumrinde vor und entsprechen bei Fichtenholz etwa 6 % [Lex 90].

Während die Zusammensetzung der Buchenholzschwelgase den Literaturdaten zu Pyrolyse- und Schwelbrandversuchen im Wesentlichen entspricht, liegen bei offenen Bränden z. T. vollkommen andere Bedingungen vor. So wurden in den Rauchgasen eines Großfeuers von 580 kg Fichtenholz ausschließlich Benzol-Derivate und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) gefunden [Föh 82]. Die wesentlichen Unterschiede zwischen Pyrolyse, Schwelbrand und offenem Brand bestehen im Sauerstoffgehalt und der Temperatur. Damit wird auch die Chemie des Verbrennungsprozesses verändert. Informationen zu den veränderten Bildungsmechanismen können dabei temperaturabhängige Pyrolyseuntersuchungen liefern [Goe 97].

Bei der Pyrolyse werden die Biopolymere des Holzes zum großen Teil in die einzelnen Monomere zersetzt [Ale 96]. So besteht das Lignin aus Propyl-Phenol-Strukturen mit keiner, einer oder zwei Methoxy-Gruppen, deren Häufigkeitsverteilung von der Holzart abhängt [Pet 84]. Während der Pyrolyse bilden sich entsprechende Phenole, Methoxy-Phenole (Guaiacole) oder Dimethoxy-Phenole (Syringole), deren para-Substituenten bis zu drei Kohlenstoffatome aufweisen können [Mei 92]. Die Substituenten bestehen aus einem Alkyl-Rest, einem Alkenyl-Rest oder einem Rest mit Carbonyl-, Carboxyl oder Hydroxy-Gruppe [Mei 92]. Von Alen et. al. wurde die Temperaturabhängigkeit der Pyrolyse von Kiefernholz untersucht [Ale 96]. Dabei entstanden unter Pyrolysetemperaturen von 400 °C vorwiegend Guaiacole, unter denen die Verbindungen mit Carbonyl-Gruppe etwa 30 % ausmachten. Dihydroxy-Benzole und Benzol-Derivate sind bei dieser Temperatur nicht vertreten. Ab 600 °C reduziert sich der Anteil der Methoxy-Phenole mit Carbonyl-Gruppe bei gleichzeitiger Erhöhung des Phenol-Anteils und dem zusätzlichen Auftreten von Dihydroxy-Benzolen. Noch höhere Temperaturen von 800 °C und 1000 °C führen zu einer zunehmenden Reduzierung aller Methoxy-Phenole, während Benzol-Derivate in diesem Temperaturbereich

vermehrt nachgewiesen werden. Bei 1000 °C übersteigt der Anteil der Benzol-Derivate den der Methoxy-Phenole deutlich. Die Summe aller Methoxy-Phenole, Phenole, Dihydroxy-Benzole und Benzol-Derivate ist im gesamten Temperaturbereich in etwa konstant.

Dies lässt zum einem darauf schließen, dass sich bei Temperaturen von 600 °C Guaiacole mit Carbonyl-Gruppe in Phenole und Dihydroxy-Benzole umwandeln. Dies stimmt mit den bei 600 °C durchgeführten Untersuchungen zu Buchen- und Fichtenholzscharfbränden überein, wo nur ein geringer Anteil von Methoxy-Phenolen mit Carbonyl-Gruppe auftritt, aber unter Berücksichtigung von Kondensationseffekte einige Dihydroxy-Benzole nachgewiesen werden können.

Zum anderen zeigen die Untersuchungen von Alen et. al. die Umwandlung aller Methoxy-Phenole zu Benzol-Derivaten bei Temperaturen über 800 °C. Dies wurde in [Kjä 01a] in realen Testbränden bestätigt. In den Scharfbranduntersuchungen dieser Arbeit werden diese Temperaturen nicht erreicht, sodass primär phenolische Verbindungen und nur wenige Benzol-Derivate auftreten. Offene Brände erreichen dagegen höhere Temperaturen bis zu 950 °C [Goe 97]. In diesem Fall dominieren analog den Messungen in [Föh 92] die Benzol-Derivate.

Ab Temperaturen von 700 °C bilden sich in der Flamme zudem Benzol-Derivate und PAK, die über die Reaktion von Radikalfragmenten und nachfolgenden Dehydrierungsreaktionen entstehen [Goe 97]. So wurde anhand verschiedener Brandlasten gezeigt, dass nur bis zu Temperaturen von 400 °C die Produkte der offenen Verbrennung Rückschlüsse auf die chemische Struktur der Brandlast zulassen, während bei höheren Temperaturen vermehrt brandlastunabhängige Komponenten, wie z. B. PAK entstehen [Goe 97, Mer 86]. Bei Scharfvorgängen mit geringerer Temperatur wie z. B. Räucherprozessen sind die PAK-Anteile nur gering [Kjä 01a]. In den Rauchgasen der hier durchgeführten Holzschwarfbränden wurde unter den intensivsten Signalen im Chromatogramm keine einzige PAK-Verbindung identifiziert. Nur in Scharfbränden von Baumwolle wurden geringe Intensitäten von sauerstoffhaltigen zweikernigen PAK aus den Gruppen der Benzofurane und der Indenone gefunden.

Trotz der unterschiedlichen Verbrennungsbedingungen von offenen Bränden und Scharfbränden treten die oben genannten Hauptkomponenten der Buchenholzscharfgase auch im Rauch von offenen Feuern auf. So wurden im Rauch von Holzöfen und Kaminen Phenole, Dihydroxy-Benzole, Methoxy-Phenole und Dimethoxy-Phenole in großen Mengen nachgewiesen [Haw 92]. Erstickte offene Brände, die in [Kjä 00] zur Simulation von Holzöfen dienten, zeigten eine Summenkonzentration von Methoxy-Phenolen, die etwa 10 % der CO-Konzentration bzw. 1 % der CO<sub>2</sub>-Konzentration betrug. Die Summenkonzentration der Methoxy-Phenole lag in der gleichen Größenordnung wie die Konzentration der Kohlenhydrat-Verbindung Levoglucosan (1,6-Anhydro-β-D-Glucopyranose) [Kjä 00]. Partikelgebundenes Levoglucosan sowie 1,2-Dihydroxy-Benzol (Catechol) und mehrere Guaiacol- und Syringol-Verbindungen wurden von Simoneit et. al. im Rauchgas von Kaminen und Holzöfen sowie in der Atmosphärenluft nachgewiesen [Sim 99, Eli 99, Nol 01]. Dabei wurde der Levoglucosan-Ausstoß um das 400-fache höher eingestuft als der des PAK Benzo(a)pyren [Sim 99].

In den Rauchgasen von Holzöfen und Kaminen sind zudem größere Mengen von Furanen enthalten [Bar 96]. Allgemein werden in [Goe 97] aromatische Heterozyklen inklusive der Furan-Verbindungen als signifikante Stoffgruppe bei offenen Bränden aller Brandlasten bewertet [Goe 97]. So wurden Furan und Furfural z. B. bei offenen Bränden von Baumwolle nachgewiesen [Föh 92].

Aus der Gruppe der nichtaromatischen Verbindungen mit Carbonyl-Gruppe sind in offenen Bränden u. a. Formaldehyd und Acrolein vertreten, die zur toxischen Bewertung des Rauches von Holz- und Baumwollbränden herangezogen werden können [Buf 97].

Die Literaturdaten zu den Brandzersetzungsprodukten zeigen, dass die Zusammensetzung der Buchenholzschnelgase zwar im Wesentlichen denen der Pyrolyse entspricht, aber die relevanten Stoffgruppen auch bei einer offenen Verbrennung nachweisbar sind.

### 6.3.2 Ursprung sensorrelevanter Stoffgruppen

Im Chromatogramm der Buchenholzschnelgase ist die Reaktion der SnO<sub>2</sub>-Sensoren primär auf Methoxy-Phenole (Guaiacole) und Dimethoxy-Phenole (Syringole) mit Kohlenwasserstoffrest zurückzuführen. Zudem sind unter Berücksichtigung von Kondensationseffekten Dihydroxy-Benzole von Bedeutung. Ohne Berücksichtigung der kondensierenden Komponenten sind aus dem Bereich der leicht- und mittelflüchtigen Verbindungen insbesondere Hydroxy-Aceton, Furanmethanol und eine als 4-Hydroxy-5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on (Strukturformel siehe Anhang B) identifizierte Substanz sensorrelevant. Für Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren wurden fast ausschließlich Reaktionen auf 1,4-Dihydroxy-Benzole (Hydrochinone) und 1,2-Dihydroxy-Benzole (Catechole) nachgewiesen. Der Ursprung der jeweiligen Stoffklassen wird anhand von Literaturdaten und dem Auftreten bei anderen Brandlasten diskutiert.

#### 6.3.2.1 Methoxy-Phenole und Dimethoxy-Phenole

Methoxy-Phenole (Guaiacole) und Dimethoxy-Phenole (Syringole) sind die dominierenden Komponenten im SnO<sub>2</sub>-Sensor-Chromatogramm von Buchenholzschnelgasen. In Schnelgasen von Fichtenholz treten dagegen nur Guaiacole, aber keine Syringole auf, während Schnelgase von Baumwolle keine der beiden Stoffklassen enthalten. Braunkohlenschnelgase enthalten einige Guaiacole, die im Sensor-Chromatogramm von mäßiger Relevanz sind und die im MS-Chromatogramm nur geringe Signalintensitäten aufweisen.

Die Entstehung der Guaiacole und Syringole bei Holzschwelbränden kann auf die Zersetzung des Biopolymers Lignin zurückgeführt werden. Lignin besteht aus miteinander verknüpften Propyl-Phenol-Strukturen mit keiner, einer oder zwei Methoxy-Gruppen, die an den

benachbarten Positionen der phenolischen Hydroxy-Gruppe sitzen [Pet 84] (siehe Kapitel 2.2.1.3, Abb. 2.4). Die Häufigkeitsverteilung der drei Strukturtypen hängt von der Holzart ab [Pet 84]. So ist das Lignin von Laubhölzern wie Buche vorwiegend aus Methoxy-Phenol-Strukturen (Guaiacyl-Strukturen) und Dimethoxy-Phenol-Strukturen (Syringyl-Strukturen) aufgebaut, während das Lignin von Nadelhölzern wie Fichte fast ausschließlich Methoxy-Phenol-Strukturen (Guaiacyl-Strukturen) enthält [Pet 84]. Durch die Erhitzung des Lignins werden die relativ schwachen Bindungen zwischen den jeweiligen Phenylpropan-Elementen aufgebrochen und es entstehen einzelne Monomere der jeweiligen Guaiacyl- und Syringyl-Strukturen [Ale 96]. Die entsprechenden Guaiacole und Syringole wurden sowohl bei der Pyrolyse [Fai 90a, Fai 90b, Ale 96] als auch bei der Verbrennung von Holz [Haw 89, Kjä 98, Nol 01] nachgewiesen. In Pyrolyseuntersuchungen spiegelt die Häufigkeitsverteilung der Pyrolyseprodukte die entsprechende Verteilung im Lignin wieder [Mei 92]. Dadurch kann die unterschiedliche Schwelgaszusammensetzung von Buchenholz und Fichtenholz erklärt werden. Das Lignin beider Holzarten enthält zudem einen geringen Anteil an para-substituierten Phenol-Strukturen [Pet 84], deren Monomere in den Chromatogrammen beider Holzschwelgase in geringeren Intensitäten und Sensorrelevanz auftreten.

Zur Herstellung von Baumwolle wird das Lignin der Pflanze entfernt [Lex 90]. Aus diesem Grund werden in den Rauchgasen von schwelender Baumwolle keine Guaiacole oder Syringole nachgewiesen.

Braunkohle entsteht durch mikrobielle und chemische Zersetzung abgestorbener Hölzer [Kra 88]. Als Zwischenprodukt der mikrobiellen Zersetzung liegen Huminstoffe vor, in denen sowohl phenolische Hydroxy-Gruppen als auch Methoxy-Gruppen auftreten [Schm 81, Kle 02]. Dabei ist Guaiacol als monomeres Bestandteil nachweisbar [Pra 01a]. Da Braunkohle noch Huminstoffe enthält [Schm 81], kann auch in deren Struktur auf einen Anteil an Methoxy-Phenol-Monomeren geschlossen werden. So wurden beim Verbrennungsprozess mehrerer Kohlensorten verschiedene partikelgebundene Ligninphenole [Sim 98] nachgewiesen. Fünf Methoxy-Phenol-Verbindungen sind auch im Extrakt von Weichbraunkohle aufgetreten [Gri 01]. Bei der Extraktion werden zum einen adsorbierte und in den Poren eingeschlossene Komponenten (mobile Phase) freigesetzt [Wat 96] und zum anderen die leichteren Bindungen zwischen den Clustern aufgebrochen [Kra 88]. Da dies den Bedingungen der thermischen Zersetzung entspricht (siehe Kapitel 2.3.3.1), sind die extrahierten Methoxy-Phenol-Verbindungen auch im Rauchgas der Braunkohlenschwelbrände zu erwarten.

### 6.3.2.2 Dihydroxy-Benzole

In den Rauchgasen von Buchenholzschwelbränden sind unter Berücksichtigung von Kondensationseffekten nahezu alle Signale der Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren im Sensor-Chromatogramm auf Dihydroxy-Benzole in para- (Hydrochinone) und ortho-Position (Catechole) zurückzuführen. Auch bei SnO<sub>2</sub>-Sensoren rufen diese Verbindungen starke Reaktionen hervor. Die Ergebnisse lassen sich auf die Schwelgase von Fichtenholz und

Baumwolle übertragen. Keine Sensorrelevanz haben Dihydroxy-Benzole in Braunkohlenschwelgasen, wo sie im MS-Chromatogramm nur im Spurenbereich nachweisbar sind.

Die Entstehung von Hydrochinon bei der thermischen Erhitzung von Sägemehl verschiedener Laubhölzer wurde schon in [Hur 85b] beschrieben. Alle drei Dihydroxy-Benzol-Isomere (Catechol, Hydrochinon und Resorcinol) sowie mehrere Dihydroxy-Benzol-Derivate sind in den Rauchgasen von häuslichen Kaminfeuern unabhängig von der Holzart nachgewiesen worden [Scha 01, Fin 01, Fin 02]. Pyrolyseuntersuchungen der einzelnen Holzbestandteile zeigen die Entstehung von Catecholen bei der Pyrolyse von Lignin [Fai 90a, Fai 90b, Ale 96] sowie das Auftreten aller Dihydroxy-Benzole bei der Pyrolyse von Cellulose [Mol 00]. Dies erklärt das Auftreten dieser Komponenten sowohl in Holz- als auch in Baumwollschwelgasen.

Der Hauptursprung von Catechol wird in [Sim 99] der Ligninzersetzung zugeordnet. Dies wird dadurch begründet, dass das Konzentrationsverhältnis der partikelgebundenen Rauchgaskomponenten Catechol und Levoglucosan (1,6-Anhydro- $\beta$ -D-Glucopyranose) bei der Celluloseverbrennung 5 % ausmacht, während bei der Holzverbrennung beide Konzentrationen in der gleichen Größenordnung liegen. Der Unterschied wird auf die zusätzliche Zersetzung des Holzlignins zurückgeführt. Diese Hauptzuordnung der Catechole zum Lignin wird auch in Pyrolyseversuchen von Kiefernholz in [Ale 96] bestätigt. Anhand dieser Untersuchungen wird für Temperaturen größer 600 °C auf eine thermische Zersetzung von Methoxy-Phenolen mit Carbonyl-Gruppe in Catechole und Phenole geschlossen. Unter der Annahme, dass die Zersetzung von Methoxy-Phenolen in Catechole eine Umwandlung der Methoxy-Gruppe in eine Hydroxy-Gruppe einschließt, lässt das Auftreten von 3-Methoxy-Catechol einen Ursprung von Syringolen (Dimethoxy-Phenole) vermuten. Dies deckt sich mit den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen, bei denen in Buchenholzschwelgasen 3-Methoxy-Catechol mit hoher Intensität auftritt, während es in Fichtenholzschwelgasen nur im Spurenbereich gefunden wird. Dies weist auf eine primäre Entstehung durch Ligninzersetzung gegenüber der Cellulosezerersetzung hin.

Die cellulosebedingten Emissionen an Catecholen und Hydrochinonen in Baumwollschwelbränden sind aber dennoch ausreichend für eine Sensorrelevanz.

In den Rauchgasen von Braunkohlenschwelbränden reicht der Spurenanteil an Dihydroxy-Benzolen dagegen nicht aus, um entsprechende Sensorreaktionen hervorzurufen. Dihydroxy-Benzole sind analog zum Guaiacol Monomere der Huminstoffe [Pra 01a]. Sie entstehen durch mikrobielle Umwandlung des Lignins sowie als Stoffwechselprodukte des mikrobiellen Abbaus anderer Verbindungen [Pra 01a] wie z. B. verschiedene Kohlenwasserstoffe [Kle 02] und Cellulose [Web 02]. Allerdings werden die Dihydroxy-Benzole mit para- (Hydrochinone) und ortho-Stellung (Catechole) zu entsprechenden Benzochinonen mit Carbonyl- statt Hydroxy-Gruppe oxidiert (siehe Kapitel 3.1 und Kapitel 6.1) [Pra 01b, Kle 02, Web 02]. Dennoch sind bei der Pyrolyse von Glanzbraunkohle (subbituminöse Kohle) in [Bur 98] verschiedene Catechole aufgetreten, deren Ursprung in der Kohlenstruktur durch NMR-Untersuchungen bestätigt wurde. Dieser nicht vollständige Abbau der Catechole deckt sich mit den in dieser Arbeit nachgewiesenen Spurensignalen in den Braunkohlenschwelgasen.

### 6.3.3.3 Furanmethanol und Hydroxy-Aceton

SnO<sub>2</sub>-Sensoren zeigen in den ohne Berücksichtigung von Kondensationseffekten gezogenen Proben auch eine Sensorrelevanz auf leicht- und mittelflüchtige Komponenten. Dabei sind insbesondere Furanmethanol und Hydroxy-Aceton von Bedeutung. Dies trifft auch auf Schwelbrände von Fichtenholz und Baumwolle sowie die Gasemissionen von Kaffeebohnen zu. Nur in den Schwelgasen von Braunkohle treten diese Komponenten nicht auf.

Die Entstehung von Furanmethanol und Hydroxy-Aceton kann auf die Zersetzung der Cellulose und anderer Kohlenhydratpolymere zurückgeführt werden. Cellulose besteht aus miteinander verknüpften Anhydro-D-Glucopyranose-Einheiten, die bei der thermischen Erhitzung oberhalb von 300 °C in einzelne Monomere wie z. B. Levoglucosan (1,6-Anhydro-β-D-Glucopyranose) zerfallen [Sha 84]. Diese werden bei höheren Temperaturen ebenfalls zersetzt [Sha 84]. Dabei entstehen zum einen analog der sauren Hydrolyse von Levoglucosan zu Hydroxymethyl-Furfural [Sha 84] mehrere Furane und Pyrane, von denen in Pyrolyseuntersuchungen Furfural und Hydroxymethyl-Furfural die höchsten Konzentrationen aufweisen [Sha 84]. Furfural kann wiederum durch Hydrierungsreaktionen in Furanmethanol umgewandelt werden [Lex 90]. Die Entstehung von Furanmethanol wurde bei der Pyrolyse von Cellulose [Mol 00], der oxidativen Erhitzung von Holz [Hur 85b] und der Herstellung von Flüssigrauch [Gui 96, Gui 99b] nachgewiesen.

Als zweiter Reaktionsweg der Zersetzung von Levoglucosan entstehen ähnlich der basisch katalysierten Zersetzung von Kohlenhydraten kurzkettige Verbindungen mit Carbonyl- oder Carboxyl-Gruppen, zu denen auch Hydroxy-Aceton gehört [Sha 84]. Hydroxy-Aceton wurde in den Pyrolysegasen von Cellulose [Mol 00, Ale 96], Hemicellulosen (Glucomannan und Xylan) [Ale 96] sowie Holz [Nil 99] detektiert.

Da alle Holzarten sowie Baumwolle Cellulose enthalten, ist die Sensorrelevanz in den entsprechenden Schwelgasen plausibel.

Hydroxy-Aceton und Furanmethanol treten auch bei der thermischen Zersetzung anderer Kohlenhydratpolymere auf. So wurden diese beiden Komponenten in [Boc 00] anhand gaschromatographischer und sensorischer Untersuchungen als Leitgase für die Kaffeeröstung vorgeschlagen. Die entsprechende Sensorrelevanz wurde auch in den hier durchgeführten Untersuchungen zu den Gasemissionen erhitzter Kaffeebohnen beobachtet.

In den Schwelgasen von Braunkohle sind Hydroxy-Aceton und Furanmethanol nicht nachweisbar. Während der mikrobiellen Umwandlung abgestorbener Hölzer in Braunkohle werden die als Nährstoff dienenden Kohlenhydrat-Verbindungen komplett zersetzt [Web 02]. In der Kohle treten zwar Furanstrukturen auf, die aber meist Verbindungsstellen zwischen verschiedenen Clustern sind [Wat 96]. Dadurch sind sie bevorzugte Bruchstellen der thermischen Zersetzung [Kra 88, Wat 96] oder werden gemeinsam mit dem Cluster verflüchtigt. Die Intensitäten entsprechender Furanverbindungen können daher als sehr gering

eingestuft werden. Dies entspricht dem MS-Chromatogramm von Braunkohlenschwelgasen, wo aus dem Bereich der Furane nur Spuren von Furfural und Benzofuran nachgewiesen werden konnten.

#### 6.3.3.4 4-Hydroxy-5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on

In Schwelgasen von Buchen- und Fichtenholz zeigen SnO<sub>2</sub>-Sensoren auf die als 4-Hydroxy-5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on („Hydroxy-Pyranon“) identifizierte Substanz eine Sensorrelevanz, die mit Furanmethanol und Hydroxy-Aceton vergleichbar ist. Relativ dazu enthalten Baumwollschwelgase deutlich geringere Mengen an „Hydroxy-Pyranon“ (Abb. 5.27), die aber dennoch eine signifikante Sensorreaktion hervorrufen. Dagegen wird die Substanz in den Rauchgasen von Braunkohlenschwelbränden und den Gasemissionen erhitzter Kaffeebohnen gar nicht nachgewiesen.

Die Identifizierung von 4-Hydroxy-5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on wurde anhand des Vergleiches mit Literaturdaten zu den Massenspektren und Retentionszeiten der Holzpyrolyse in [Fai 91a] und [Fai 91b] vorgenommen. In der NIST-Massenspektren-Bibliothek 1998 ist diese Verbindung nicht enthalten. Die Problematik der eindeutigen Identifizierung und der fehlenden kommerziellen Verfügbarkeit von 4-Hydroxy-5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on wurde schon in [Gui 01] beschrieben. Dort wurde anhand einer Literaturrecherche zu Holzpyrolyseprodukten dargestellt, dass die gleiche Substanz je nach Autor als

4-Hydroxy-5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on

oder

1,5-Anhydro-4-Deoxypent-1-en-3-ulose (= 3-hydroxy-5,6-dihydro(2H)-pyran-4-on [Ale 96])

identifiziert wurde. Im Folgenden wird sie unabhängig von der Darstellung der Autoren als „Hydroxy-Pyranon“ bezeichnet.

Der Ursprung des „Hydroxy-Pyranons“ bei der thermischen Zersetzung von Holz wird im Wesentlichen dem Hemicellulose-Bestandteil Xylan zugeordnet [Gui 01]. Bei der Xylanpyrolyse mit Temperaturen bis 600 °C tritt die Substanz in großen Mengen auf [Ale 96] und kann als Leitgas für die thermische Xylanzerersetzung angesehen werden [Gui 01]. Dies erklärt den deutlich höheren „Hydroxy-Pyranon“-Anteil in Holzschwelgasen gegenüber der thermischen Zersetzung von Baumwolle, Kaffee und Braunkohle, die nur wenig bzw. gar keine Hemicellulose besitzen. Die aus Holz hergestellte Baumwolle enthält noch Reste der Hemicellulose [Lex 90], auf die der geringe „Hydroxy-Pyranon“-Anteil der entsprechenden Schwelgase zurückgeführt werden kann.

### 6.3.3 Leitgase für die Brand- und Brandlasterkennung

Die Bedingungen für eine Bewertung von Stoffen oder Stoffgruppen als Leitkomponenten für Rauchgase von Brandlasten sind ein universelles Auftreten, eine ausreichende Selektivität gegenüber anderen Emissionsquellen und die Möglichkeit der Detektion. Dabei sind Stoffgruppen im Allgemeinen besser geeignet als Einzelsubstanzen, deren Emissionen stärkeren Schwankungen unterworfen sind [Haw 92] und bei besonderen Randbedingungen unter Umständen gar nicht auftreten [Haw 89]. Des Weiteren ist die Entwicklung einer spezifischen Sensorik für Stoffgruppen einfacher zu realisieren als für Einzelsubstanzen. So konnten in [Koh 00] die Selektivitäten von Halbleiter-Gassensoren auf funktionelle Gruppen organischer Verbindungen gezielt optimiert werden.

Als Leitkomponenten für die Erkennung spezifischer Brandlasten eignen sich insbesondere Stoffgruppen, die bei geringen Temperaturen entstehen. Nach [Goe 97, Mer 86] sind bei Verbrennungstemperaturen von 400 °C die Rauchgaskomponenten einer Brandlast mit der ursprünglichen chemischen Struktur korreliert, was bei 900 °C nicht mehr zutrifft.

Eine definitive Bewertung von Störquellen hängt von der konkreten Aufgabenstellung und den Bedingungen vor Ort ab. Allgemein müssen insbesondere Emissionen aus Verbrennungsprozessen wie vor allem Kfz-Abgase [Lin 98] oder chemischen Quellen wie z. B. Lösungsmittel ausgeschlossen werden.

Für die Sensorik ist neben der Selektivität auch die Positionierung der Sensoren von Bedeutung. Während die Sensoren in Haushalts- und Bürobrandmeldern dem Rauchgas frei ausgesetzt sind, werden sie in Industrieanwendungen häufig mit einem Sintermetallfilter vor Staub und Spritzwasser geschützt [Koh 01]. Schwerflüchtige bei Raumtemperatur kondensierende Rauchgaskomponenten können an der porösen Filteroberfläche kondensieren, adsorbieren oder bei partikelgebundenen Verbindungen einfach gefiltert werden. So wurde in [Koh 01] festgestellt, dass Sintermetallfilter aus Messing die Konzentration sensorrelevanter Rauchgaskomponenten reduzieren können.

#### 6.3.3.1 Methoxy-Phenole und Dimethoxy-Phenole als Leitgase für Holzschwelbrände

Die Reaktion der SnO<sub>2</sub>-Sensoren im Chromatogramm von Holzschwelgasen wird von den ligninspezifischen Methoxy-Phenolen (Guaiacolen) und Dimethoxy-Phenolen (Syringolen) mit Kohlenwasserstoffrest (KW-Rest) dominiert. Die Guaiacyl-Struktur ist im Lignin aller Holzarten vertreten, während die Syringyl-Struktur nur in Laubhölzern auftritt [Pet 84]. So werden Guaiacole mit KW-Rest als Leitgase für Holzbrände diskutiert.

Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren reagieren auf Syringole mit KW-Rest (außer 2,6-Dimethoxy-Phenol), aber nicht auf die entsprechenden Guaiacol-Verbindungen. Daher schießt die Diskussion Syringole mit KW-Rest als Leitgase für spezifische Brände von Laubhölzern ein.

Die Entstehung von Guaiacolen und Syringolen mit KW-Rest wurde für die entsprechenden Holzarten sowohl bei der Pyrolyse [Fai 90a, Fai 90b, Ale 96] als auch bei der Verbrennung mit Schwelphase [Kjä 98, Nol 01, Nol 02] nachgewiesen und kann für Schwelbrände als universell angesehen werden. Pyrolyseuntersuchungen zeigen bei 600 °C eine Umwandlung von Guaiacolen mit Carbonyl-Gruppe in Phenole und Dihydroxy-Benzole [Ale 96]. Da die Guaiacol-Verbindungen mit Carbonyl-Gruppe für SnO<sub>2</sub>-Sensoren nur eine geringe Reaktivität haben, stellt diese Umwandlung keine Einschränkung bei der Bewertung der sensorrelevanten Methoxy-Phenole als Leitgase dar. Relevant ist dagegen die Umwandlung aller Methoxy-Phenole in Benzol-Derivate ab Temperaturen von 800 °C [Ale 96]. Dies ist vor allem bei offenen Bränden von Bedeutung, in denen z. T. gar keine Methoxy-Phenole nachgewiesen werden [Föh 92, Gör 97]. Die Eignung der Guaiacole mit KW-Rest zur Detektion von Holzbränden umfasst daher primär Schwelbrände analog dem bei 600 °C durchgeführten Testfeuer TF2 „Pyrolyseschwelbrand Holz“ nach EN54 Teil 9 [Lin 98, DIN 84].

Das brandlastspezifische Auftreten von Guaiacolen und Syringolen bezieht sich auf die thermische Zersetzung von Lignin. Lignin tritt außer in Bäumen auch in niederen Gewächsen auf, wo es gegenüber Hölzern meist höhere Anteile an p-Phenol-Strukturen enthält [Nol 01]. Die Zusammensetzung und der Ligningehalt können dabei sehr unterschiedlich sein. So treten bei Bränden von Waldgräsern dem Holz vergleichbare Emissionen an Guaiacolen und Syringolen auf, während die entsprechenden Emissionen von Heidekrautbränden um eine Größenordnung geringer sind [Kjä 00]. Moose und Farne enthalten gar kein Lignin [Kjä 00]. Als potenzielle Störgröße ist in diesem Zusammenhang insbesondere Tabakrauch relevant, dessen Lignin sowohl Guaiacyl- als auch Syringyl-Strukturen aufweist [Fra 00]. Im Zigarettenrauch werden verschiedene Guaiacole nachgewiesen, deren Anteile jedoch gegenüber anderen organischen Verbindungen gering sind [Sak 83]. Damit sind die ligninspezifischen Guaiacole hinsichtlich der Störgröße Tabakrauch noch günstiger zu bewerten als Zersetzungsprodukte der Cellulose. Zusätzlich zu den organischen Stoffen gibt es auch ligninbasierende Kunststoffe (z. B. Abroform<sup>®</sup>), deren Brände entsprechende Emissionen hervorrufen können.

Für die Bewertung von Methoxy-Phenolen mit KW-Rest als Leitgase für die Brandlasterkennung ist es von wesentlicher Bedeutung, dass andere Verbrennungsprozesse keine Störgrößen darstellen. In Untersuchungen von Simoneit et. al. wurden im Abgas von Diesel- und Benzinmotoren sowie von industriellen Ölbrennern keine Methoxy-Phenole nachgewiesen [Scha 99a, Scha 02a, Rog 97a]. Da die Untersuchungen dieser Arbeitsgruppe Holzbrände und die darin enthaltenen Methoxy-Phenole einschließen [Scha 01], kann eine methodische Nichtberücksichtigung dieser Komponenten ausgeschlossen werden.

Das Auftreten von Guaiacolen in den Gasemissionen erwärmter Kaffeebohnen weist darauf hin, dass aus dem Bereich der Kochprozesse Störquellen auftreten können. So wurden Guaiacol, 4-Vinyl-Guaiacol und Vanillin (4-Formyl-Guaiacol) im Aroma von Popcorn [But 97], und Reiskeksen [But99], sowie mehrere Guaiacole und Syringol im Aroma geräucherter Wurst [Che 99] nachgewiesen. Im Aroma von gegrilltem Fleisch, gebratenem

Gemüse und frittierten Kartoffeln sind dagegen keine Methoxy-Phenole detektiert worden [Scha 99b, Scha 02b]. Von den zitierten Untersuchungen gehörten Methoxy-Phenole nur bei der geräucherten Wurst zu den Hauptemissionen der Lebensmittel.

Methoxy-Phenole entstehen auch als Stoffwechselprodukte in mikrobiellen Prozessen. So ist z. B. Guaiacol ein Pheromon im Kot von Heuschreckenschwärmen [Dil 00]. In häuslichen Umgebungen sind die Gasemissionen mikrobieller Prozesse im Allgemeinen als gering einzustufen.

Da keine Störquellen von Kfz-Abgasen und nur geringe Einflüsse von Kochprozessen zu erwarten sind, können Guaiacole mit KW-Rest als potenzielle Leitgase für die Schwelbranderkennung von Holz und Syringole mit KW-Rest als potenzielle Leitgase für die Beteiligung von Laubhölzern angesehen werden. Eine definitive Bewertung hängt von der konkreten Aufgabenstellung vor Ort ab. Dabei ist insbesondere Zigarettenrauch zu berücksichtigen.

Die prinzipielle Eignung von Guaiacol als Leitgas für Holzschwelbrände wurde schon für Biosensoren auf der Basis intakter Antennenrezeptoren von Kartoffelkäfern beschrieben [Schr 01]. Zudem wurden Guaiacole und Syringole als Leitgase für die Bewertung der Gasemissionen von Holzöfen vorgeschlagen [Haw 89, Sim 99, Fin 01] inklusive der Option, die Holzart bzw. die entsprechende Ursprungsregion über den Anteil der Syringol-Verbindungen zu ermitteln [Haw 89]. In [Haw 92] wurde die Bestimmung der Holzofenemissionen einer Stadt anhand von Umgebungsluftmessungen der drei Komponenten Guaiacol, 4-Methyl-Guaiacol und 4-Ethyl-Guaiacol erfolgreich getestet. Dabei sind keine signifikanten Störquellen aufgetreten. Die Messung von Syringolen wurde nur als eingeschränkt sinnvoll bewertet, da eine partielle Umwandlung aller partikelgebundener Syringole mit KW-Rest in Syringole mit Carbonyl-Gruppe festgestellt wurde [Haw 92]. Für den Zeitrahmen einer Brandlasterkennung sollte dies jedoch keine Einschränkung darstellen.

Für die Bewertung als Leitgase für die Brandgasdetektion ist die Flüchtigkeit der Guaiacole und Syringole mit KW-Rest von Bedeutung. Messungen mit der Probennahme über einen ungeheizten Gasbehälter zeigen signifikante Signale aller Guaiacole und Syringole mit KW-Rest. Allerdings sind die Intensitäten gegenüber den Probennahmeverfahren, die bei Raumtemperatur kondensierende Komponenten berücksichtigen, unterbewertet. In Messungen über eine interne Anreicherung mit zusätzlicher ungeheizter Probennahmestrecke sind z. T. nur die drei Komponenten Guaiacol, 4-Methyl-Guaiacol und 4-Ethyl-Guaiacol vertreten.

Die Verteilung zwischen Gasphase und an Partikeln kondensierter Phase wurde von Hawthorne et. al. direkt oberhalb den Schornsteinen häuslicher Kamine untersucht [Haw 89]. Die drei obengenannten Guaiacole liegen immer primär in der Gasphase vor. Dabei beträgt der Dampfdruck der leichtflüchtigsten Komponente Guaiacol bei 25 °C 0,1 mbar [Mer 02a]. Eine etwa gleiche Verteilung zwischen beiden Phasen besteht zwei Guaiacol-Verbindungen (4-(2-Propenyl)-Guaiacol, 4-Propyl-Guaiacol), die mit den GC-Einstellungen dieser Arbeit bei etwa 140 °C eluieren. Zu den primär an Partikeln gebundene Komponenten gehören nur

zwei Guaiacole mit KW-Rest sowie die für die Sensorik weniger relevanten Guaiacole mit Carbonyl-Gruppe. Messungen der Atmosphärenluft [Haw 92] zeigen dagegen das primäre Auftreten aller Guaiacole mit KW-Rest in der Gasphase. Dieses Ergebnis, das sich mit Untersuchungen in [Scha 01] deckt, wird mit einer Ausgasung partikelgebundener Komponenten bei zunehmender Verdünnung begründet [Haw 92]. Da die Konzentrationen am Brandgasmelder ebenfalls verdünnt sind, kann dort von einer primären Gasphase der sensorrelevanten Guaiacole mit KW-Rest ausgegangen werden. Dies lässt auch einen Filterschutz der Senorelemente zu, wobei aufgrund der Polarität und der geringen Flüchtigkeit der Verbindungen Adsorptionseffekte berücksichtigt werden müssen.

Syringol-Verbindungen liegen mit Ausnahme des Syringol auch in Atmosphärenluft (Elutionstemperatur 140 °C) primär an Partikeln gebunden vor [Haw 92]. In [Scha 01] werden dennoch signifikante Anteile in der Gasphase nachgewiesen. Dies schließt die sensorische Detektion hinter einem Sintermetallfilter nicht aus, lässt aber deutliche Verluste der Intensität und damit der Empfindlichkeit vermuten.

### 6.3.3.2 Dihydroxy-Benzole als Leitgase für Schwelbrände pflanzlicher Materialien

Die Reaktion von Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren im Chromatogramm von Holz- und Baumwollschwelgasen ist fast ausschließlich auf Dihydroxy-Benzole in para- (Hydrochinone) und ortho-Position (Catechole) zurückzuführen. Auch für SnO<sub>2</sub>-Sensoren sind diese Komponenten von Bedeutung. Die Entstehung dieser Komponenten kann sowohl auf die thermische Zersetzung von Lignin als auch auf die von Cellulose und Hemicellulose zurückgeführt werden (siehe Kapitel 6.3.2). Aus diesem Grund werden Dihydroxy-Benzole als Leitgase für Brandlasten pflanzlichen Ursprungs inkl. Baumwolle und Papier diskutiert.

Dihydroxy-Benzole wurden in den Rauchgasen von Bränden verschiedener Holz- und Grasarten sowie von reiner Cellulose [Sim 99, Fin 01, Fin 02] nachgewiesen und können für Schwelbrände von Pflanzen als universell angesehen werden. Die Summenkonzentration im Rauch häuslicher Kamine liegt durchschnittlich um einen Faktor 4 unter denen der Guaiacole [Haw 89].

Die Entstehung von Dihydroxy-Benzolen beginnt bei geringen Temperaturen. So wurde Hydrochinon in Untersuchungen zur oxidativen Pyrolyse von Holzstaub schon bei 230 °C nachgewiesen [Hur 85b]. Pyrolyseuntersuchungen unter inerten Bedingungen zeigen bei 600 °C eine Umwandlung von Guaiacolen mit Carbonyl-Gruppe in Dihydroxy-Benzole [Ale 96], sodass bei diesen Temperaturen höhere Konzentrationen zu erwarten sind. Für noch höhere Temperaturen im Bereich von 800 - 1000 °C können sich Dihydroxy-Benzole in Aromate umwandeln und die Konzentration reduzieren [Ale 96]. Dabei sind sie zwar stabiler als Methoxy-Phenole [Ale 96], werden jedoch bei offenen Feuern nicht immer nachgewiesen [Goe 97]. Die Eignung der Dihydroxy-Benzole zur Detektion von Bränden pflanzlichen Ursprungs umfasst daher primär Schwelbrände analog den Testfeuern TF2 „Pyrolyseschwelbrand Holz“ und TF3 „Glimmschwelbrand Baumwolle“ nach EN54 Teil 9 [Lin 98, DIN 84].

Da Dihydroxy-Benzole in den Schwelgasen alle Pflanzenarten auftreten, schließt dies auch Tabakrauch mit ein. Dort sind sie die Hauptkomponenten der phenolischen Verbindungen [Sak 83]. Zusätzlich zu den organischen Stoffen gibt es auch phenol- und ligninbasierende Kunststoffe, deren Brände entsprechende Emissionen hervorrufen können.

Die Entstehung der Verbindungen aus der thermischen Zersetzung von Cellulose lässt auf Störquellen aus dem Bereich der Kochprozesse mit der thermischen Zersetzung lebensmittelspezifischer Kohlenhydrate schließen. Allerdings wurden von Simoneit et. al. keine Dihydroxy-Benzole in gegrilltem Fleisch, gebratenem Gemüse und fritierten Kartoffeln detektiert [Scha 99b, Scha 02b]. Da die Untersuchungen dieser Arbeitsgruppe Holzbrände und die darin enthaltenen Dihydroxy-Benzole einschließen [Scha 01], kann eine methodische Nichtberücksichtigung dieser Komponenten ausgeschlossen werden.

Gleiches gilt für entsprechende Untersuchungen zur Abgaszusammensetzung von Diesel- und Benzinmotoren sowie von industriellen Ölbrennern, wo keine Dihydroxy-Benzole nachgewiesen wurden [Scha 99a, Scha 02a, Rog 97a].

Als Störgröße außerhalb der Verbrennungsprozesse ist insbesondere die Nutzung von Hydrochinon und teilweise auch Catechol als Reduktionsmittel bei der Fotoentwicklung [Bey 98] von Bedeutung.

Zudem treten Dihydroxy-Benzole als Stoffwechselprodukte in mikrobiellen Prozessen auf. Sie entstehen z. B. in Huminstoffen beim mikrobiellen Abbau von Cellulose und Hemicellulose [Web 02]. Im menschlichen Körper ist Hydrochinon ein Stoffwechselprodukt von Benzol [Buf 97]. Auch verschiedene Enzyme wie z. B. das Coenzym Q (Ubiquinol) liegen im Gleichgewicht einer reduzierten Hydrochinon-Struktur und einer oxidierten Benzochinon-Struktur vor [Kjä 01b, Str 94]. In häuslichen Umgebungen sind die Gasemissionen mikrobieller Prozesse im Allgemeinen als gering einzustufen.

Da keine Störquellen von Kfz-Abgasen zu erwarten sind, können Dihydroxy-Benzole als potenzielle Leitgase für die Schwelbranderkennung von Pflanzenmaterial angesehen werden. Eine definitive Bewertung hängt von der konkreten Aufgabenstellung vor Ort ab. Dabei sind insbesondere Zigarettenrauch und die Anwesenheit von Hydrochinon als Fotoentwickler zu berücksichtigen.

Die prinzipielle Eignung von Catecholen und Hydrochinonen als Leitgase für Brände wurde schon in [Haw 88] hinsichtlich einer Bewertung der Gasemissionen von Holzöfen festgestellt. Catechol wurde auch in [Sim 99] als partikelgebundene Leitkomponente für die Rauchgase pflanzlicher Materialien benannt. Dabei wird es gemeinsam mit dem dort als Hauptleitkomponente bewerteten Levoglucosan (1,6-Anhydro- $\beta$ -D-Glucopyranose) in allen Bränden verschiedener Bäume und Gräser sowie in fast allen Aerosolen verschiedener Umgebungen nachgewiesen.

Für die Bewertung als Leitgase für die Brandgasdetektion ist die Flüchtigkeit der Dihydroxy-Benzole von Bedeutung. In Messungen mit der Probennahme über einen ungeheizten Gasbehälter sind keine Dihydroxy-Benzole enthalten. Auch bei der SPME-Anreicherung mit einer unpolaren Faser sind diese Verbindungen unterbewertet.

Diese Ergebnisse entsprechen den Untersuchungen von Hawthorne et. al. zur Verteilung von Catecholen zwischen Gasphase und an Partikeln kondensierter Phase direkt oberhalb den Schornsteinen häuslicher Kamine [Haw 89]. Dabei sind in nur 3 von 28 Proben gasförmige Catechole aufgetreten, während partikelgebundene Catechole in allen Proben enthalten waren. In [Scha 01] wurden dennoch signifikante Anteile von gasförmigen Dihydroxy-Benzolen nachgewiesen. Dies schließt die sensorische Detektion hinter einem Sintermetallfilter nicht komplett aus, lässt aber aufgrund der sehr hohen Polarität der Verbindungen starke Adsorptionseffekte und damit eine reduzierte Detektionsempfindlichkeit erwarten. Zudem ist nicht auszuschließen, dass die leicht oxidierbaren Hydrochinone und Catechole [Bey 98] an der Filteroberfläche zu den entsprechenden Chinonen umgewandelt werden. Für häusliche Brandmeldergehäuse ohne Filterschutz stellt dies keine Einschränkung dar.

### 6.3.3.3 Leitgase für Verbrennungsprozesse verschiedener Brandlasten

In [Goe 97] werden als Leitgase für offene Brände aller Brandlasten Benzol-Derivate und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) vorgeschlagen. Diese Komponenten treten zusammen mit Ruß bei allen Verbrennungsprozessen von Kohlenwasserstoffen auf [Goe 97]. Sie entstehen über einen Radikalbildungsprozess, der eine Temperatur von etwa 700 °C erfordert [Goe 97]. Dies schließt auch die Verbrennung fossiler Brennstoffe mit ein [Haw 88]. So werden diese Verbindungen in den Abgasen von Dieselmotoren [Scha 99a], Benzinmotoren [Scha 02a] und industriellen Ölbrennern [Rog 97a] nachgewiesen. Zudem treten sie im Haushaltsbereich auch in Spuren in gegrilltem Fleisch [Scha 99b] und in der Flamme von Kerzen auf [Fin 99]. Als Leitgase für eine Branderkennung sind Benzol-Derivate und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) aufgrund der Störgrößen nur bedingt geeignet.

Leitkomponenten für spezifische Brandlasten sind insbesondere in der Atmosphärenchemie relevant. In [Sim 99] wurde als Leitgas für Brände pflanzlichen Materials Levoglucosan (1,6-Anhydro- $\beta$ -D-Glucopyranose) vorgeschlagen. Es entsteht universell in allen Bränden, bei denen Cellulose thermisch zersetzt wird [Sim 99]. Die Levoglucosanemissionen umfassen in Holzbränden ca. 3 - 12 % der partikelgebundenen Gesamtemissionen [Fin 01]. Da Kohlenhydrate im Boden zersetzt werden, treten sie nicht in den Abgasen fossiler Brennstoffe wie Kohle [Sim 99] oder Kfz-Abgase auf [Scha 99a, Scha 02a]. Störquellen können in Kochprozessen durch die Zersetzung anderer Kohlenhydrat-Verbindungen mit Glucose-Einheiten auftreten. In [Sim 99] wird jedoch die Temperatur von Kochprozessen als nicht ausreichend hoch eingeschätzt, um größere Emissionen von Levoglucosan hervorzurufen. Bei der thermischen Zersetzung von Holz entsteht Levoglucosan vorwiegend ab einer Temperatur von 300 °C [Sha 84]. Die Selektivität gegenüber Kochprozessen bezieht sich explizit auf

Levoglucosan und andere Anhydrozucker. Für andere Kohlenhydrat-Verbindungen stellen sie durchaus eine Störquelle dar [Nol 01]. Trotz der Beschränkung auf eine einzelne Substanz kann Levoglucosan als potenzielles Leitgas für die Detektion von Bränden pflanzlicher Materialien angesehen werden. Levoglucosan tritt allerdings nahezu ausschließlich in der partikelgebundenen Phase auf [Scha 01], was auf den geringen Dampfdruck und die hohe Polarität zurückzuführen ist.

Zur Unterscheidung der Brände verschiedener Pflanzenarten werden in [Sim 99] Syringole als Leitgase für die Verbrennung von Laubhölzern sowie Diterpenoide wie Harzsäuren als entsprechende Leitgase bei Nadelhölzern vorgeschlagen. Während das selektive Auftreten der Syringole auf die Zusammensetzung des Lignins zurückzuführen ist (siehe oben), gehören die Diterpenoide zu denjenigen Extraktstoffen, die nicht in Laubbäumen und Gräsern auftreten [Rog 98, Sim 99, Fin 01]. Von diesen sind Harzsäuren in die höchsten Konzentrationen vertreten [Rog 98, Fin 01]. Die wichtigste Komponente ist dabei Dehydroabietic Acid (Abb. 6.7) [Sim 99], deren Anteil in Kiefernholz bei etwa 20 % des 2-Methoxy-Phenols (Guaiacol) liegt [Scha 01]. Die Eignung der Harzsäuren als Leitgase für die Nadelholzfeuerungen in häuslichen Kaminen und Öfen wurde in jahreszeitlichen Felduntersuchungen belegt [Rog 98]. Die Harzsäuren treten nahezu ausschließlich in der partikelgebundenen Phase auf [Rog 98]. Für die Verwendung von Extraktstoffen als Leitgase für die Branderkennung ist zu allgemein zu bedenken, dass Holz vor einer Verarbeitung häufig gedämpft wird und bei dieser Behandlung unter Wasserdampf ein Großteil der Extraktstoffe extrahiert wird [Lex 90].

Über die Zusammensetzung von emittierten Extraktstoffen können einzelne Pflanzenarten individuell nachgewiesen werden [Sim 98]. Es existieren zudem holzartspezifische Komponenten (Biomarker). So wurde in den Schwelgasen von Papier-Birke das Triterpenoid Betulin (Abb. 6.7) und in denen der Balsam-Tanne die zur Gruppe der Diterpenoide gehörenden Phytosterole Juvabione und Dihydrojuvabione (Abb. 6.7) selektiv nachgewiesen [Fin 01].

Durch Biomarker ist es auch möglich, Rauchgase von Braunkohle spezifisch zu detektieren [Sim 98]. Während mit n-Alkanen, n-Alkenen, Benzol-Derivaten, PAK und Phenol-Derivaten die Hauptkomponenten der Kohlenpyrolyse [Bur 98] auch in Kfz-Abgasen vorliegen [Scha 99a, Scha 02a] bzw. im Falle der Phenole aus den Benzol-Derivaten der Kfz-Abgase entstehen können [Haw 92], treten die Biomarker selektiv auf. Als Hauptleitgas für Emissionen der Braunkohlenverbrennung wird in [Sim 98] Ferruginol (Abb. 6.7) vorgeschlagen. Aus der Zusammensetzung aller Biomarker lässt sich nach [Sim 98] der Ursprung der Kohle bestimmen. Auf diese Weise können auch Abgase von Diesel- und Kfz-Motoren selektiv in der Atmosphäre bestimmt werden [Scha 99a, Scha 02a]. Die Anteile dieser Komponenten liegen jedoch je nach Verbrennungsprinzip des Motors um 3 - 6 Größenordnungen unter denen des Benzols [Scha 99a, Scha 02a].

### 6.3.4 Sensorqualifizierung für die Brandlasterkennung

Anhand des HRGC/SOMMSA-Verfahrens wurde die Reaktion verschiedener Halbleitersensoren auf die Rauchgase von Buchenholz-, Fichtenholz- und Baumwollschwelbränden untersucht. Dabei konnten die Signale der Sensor-Chromatogramme brandlastspezifischen Rauchgaskomponenten zugeordnet werden. Die Eignung des Verfahrens zur Qualifizierung von Sensoren für die Brandlastdetektion wird im Folgenden diskutiert.

Die Hauptmotivationen einer Brandlastdetektion sind insbesondere die Bewertung der Gefahrensituation und die Optimierung von Löschstrategien. So sind z. B. Brände von Chemikalienbehältern und Brände von Mobiliar hinsichtlich der Toxizität, der Explosionsgefahr und je nach Chemikalie auch des geeigneten Löschmittels unterschiedlich zu bewerten [Föh 93]. Die Erkennung von Brandlasten kann über die Detektion spezifischer Brandzersetzungsprodukte erfolgen. In [Goe 97, Mer 86] wurde anhand verschiedener Brandlasten gezeigt, dass die Rauchgaskomponenten der offenen Verbrennung bei 400 °C Rückschlüsse auf die chemische Struktur der Brandlast zulassen. Liegt die Verbrennungstemperatur bei 900 °C trifft dies jedoch nicht mehr zu [Goe 97, Mer 86]. Eine Zuordnung der Brandgaskomponenten zu den entsprechenden Brandlasten ist damit für Schwelbrände und offene Brände geringer Temperatur (z. B. im Anfangsstadium) prinzipiell möglich. Aber auch bei höheren Temperaturen entstehen in Bränden von chlorierten und stickstoffhaltigen Kunststoffen spezifische chlorierte Verbindungen (PVC-Brände vorwiegend HCl) bzw. spezifische organische Stickstoff-Verbindungen [Goe 97].

Die Detektion von Brandgasen zur automatischen Branderkennung ist in verschiedenen Applikationen von zunehmender Bedeutung [Koh 01b, Lin 99]. Nach Untersuchungen von Linden et. al. haben Brandgasmelder einen Vorteil bei der Detektion von Schwelbränden und scheinen damit für die Brandfrüherkennung besonders geeignet zu sein [Lin 99]. Da insbesondere unter diesen Bedingungen brandlastspezifische Komponenten entstehen, erscheint die Brandlasterkennung mit Gassensoren aussichtsreich. Die prinzipielle Eignung Brandlasten zu unterscheiden, wurde schon mit den auf Metalloxiden basierenden elektronischen Nasen SamDetect [Ked 99] und KAMINA [Har 01] gezeigt. Die Problematik der Sensorqualifizierung für eine Brandlasterkennung entspricht der Aromaerkennung im Lebensmittelbereich. In beiden Fällen sollen zustandsrelevante Leitsubstanzen oder Leitgruppen aus einem komplexen Gemisch organischer Verbindungen detektiert werden. Für die Applikation der Aromaerkennung wurde das HRGC/SOMMSA-Verfahren entwickelt [Hof 97], bei dem die Sensorreaktion auf die gaschromatographisch getrennten Einzelkomponenten charakterisiert und der Sensor diesbezüglich optimiert wird. Die Möglichkeit der Optimierung von Sensorelement und Betriebsbedingungen hinsichtlich der Selektivität auf bestimmte Stoffklassen wurde in [Koh 00] gezeigt. Aufgrund der methodischen Übereinstimmung beider Problemstellungen ist die Übertragung des HRGC/SOMMSA-Verfahrens auf die Brandlastdetektion sinnvoll. Ein ähnliches Verfahren wurde schon von Hurst und Jones zur Qualifizierung von Sensoren für die Brandfrüherkennung eingesetzt [Hur 85b].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit dem HRGC/SOMMSA-Verfahren Halbleiter-Gassensoren für die Detektion der Rauchgase von Buchenholz-, Fichtenholz- und Baumwollschwelbränden qualifiziert. Dabei wurde gezeigt, dass die Reaktion von SnO<sub>2</sub>-Sensoren im Chromatogramm der Schwelgase von Fichten- und Buchenholz primär auf spezifische Ligninzersetzungsprodukte (siehe Kapitel 6.3.2) aus der Gruppe der Methoxy-Phenole (Guaiacole) bei Nadelholz bzw. der Methoxy-Phenole (Guaiacole) und Dimethoxy-Phenole (Syringole) bei Laubholz zurückzuführen ist. Die anderen der über hundert organischen Komponenten rufen bei den entsprechenden Konzentrationsverhältnissen vergleichsweise geringe Sensorsignale hervor. Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren reagieren ebenfalls auf Syringol-Verbindungen (mit Ausnahme von 2,6-Dimethoxy-Phenol), jedoch nicht auf Guaiacol-Verbindungen. Damit können sie zu einer Unterscheidung der Schwelgase von Laub- und Nadelholz beitragen. Zudem sind Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren empfindlich auf Dihydroxy-Benzole in para- (Hydrochinone) und ortho-Position (Catechole). Diese entstehen sowohl bei der Lignin- als auch bei der Cellulosezersetzung (siehe Kapitel 6.3.2) und sind in Schwelgasen aller Pflanzenmaterialien und Celluloseprodukten wie z. B. Baumwolle enthalten. Auf diese Komponenten reagieren Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren wiederum selektiv. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

	Guaiacole (Holz)	Syringole (Laubholz)	Dihydroxy-Benzole (Pflanzen/Cellulose)	sonstige
SnO <sub>2</sub> -Dickschicht	++	++	o	o
Cu-Pc-Dickschicht	-	++	++	o
Cu-Pc-Dünnschicht	-	-	++ *	-

\* Reaktion auf Hydrochinone und Catechole in entgegengesetzte Signalrichtung, bei Betriebstemperatur 80 °C selektiv auf Hydrochinone

**Tabelle 6.3:**

*Sensorreaktion auf brandlastspezifische Stoffgruppen im Chromatogramm von Holzschwelgasen*  
 ++ dominierende Reaktion      o signifikante Reaktion      - keine Reaktion

Die Ergebnisse zeigen, dass die dominierenden Reaktionen im Sensor-Chromatogramm von Holzschwelbränden auf spezifische Zersetzungsprodukte von Holz, Laubholz bzw. Pflanzenmaterial zurückzuführen sind. Die unterschiedlichen Selektivitäten der drei Sensoren bieten die potenzielle Möglichkeit, Schwelbrände von Nadelholz, Laubholz und Celluloseprodukten wie z. B. Baumwolle spezifisch nachzuweisen.

Zur Verbesserung der Selektivität können Sensoren in einem Temperaturzyklus betrieben werden. Auf diese Weise lassen sich gasspezifische Adsorptions- und Desorptionsprozesse auf der Sensoroberfläche unterscheiden. Das Verfahren wurde von Eicker et. al. für die Messung von CO in Anwesenheit von Methan entwickelt [Eic 81]. Ein ähnliches Verfahren dient bei der Schwelbranderkennung in Bekohlungsanlagen zur selektiven CO-Detektion bei

variierendem Wasserstoffgehalt [Kel 96]. Die Übertragung auf organische Komponenten wurde in [Gra 02] realisiert. Dort konnten zwei per Temperaturzyklus betriebene Sensoren sechs verschiedene Lösungsmittel (Benzol, Iso-Pentan, Methanol, Diethyl-Ether, Methyl-tert-Butyl-Ether, Propylenoxid) bei variierender Luftfeuchte unterscheiden.

Die Qualifizierung von Halbleiter-Gassensoren, die ein Keramiksubstrat haben und mit einem Temperaturzyklus betrieben werden, ist über das HRGC/SOMMSA-Verfahren nicht möglich. Durch die Trägheit des Substrates werden nur Temperaturzyklen im Bereich von einigen 10 s erreicht [Kel 96, Gra 02], während die Halbwertsbreiten der Peaks im MS-Chromatogramm unter 10 s liegen. Mit Membransubstraten in Siliziumtechnologie lassen sich dagegen Temperaturzyklen im ms-Bereich erzielen [Sim 01]. Das Aufbringen von Metalloxid-Dickschichten auf Membransubstrate wird in den laufenden BMBF-Projekten QuickSpec [Qui 01] und Iessica [Ies 02] untersucht. Dies würde für Dickschicht-Sensoren eine Betriebsweise mit solchen Temperaturzyklen ermöglichen, die eine Sensor- und Zyklus-Qualifizierung über das HRGC/SOMMSA-Verfahren erlauben.

Die Sensorqualifizierung ist allerdings nur die erste Stufe der Entwicklung von elektronischen Nasen. In nachfolgenden Schritten muss die Reaktion der qualifizierten Sensoren beim Direktangebot der Rauchgase verschiedener Brandlasten untersucht und optimiert werden. Dabei sind Parameter wie z. B. die Verrechnung der Querempfindlichkeiten im Sensorarray, die Anwesenheit von Störgasen, der zeitliche Verlauf des Auftretens sensorrelevanter Rauchgaskomponenten, die Brandgasausbreitung in Strömungsfahnen oder die Positionierung der Sensoren relevant.

Das HRGC/SOMMSA-Verfahren ist dann wiederum hinsichtlich der Kalibrierung von Brandgasmeldern von Bedeutung. Kalibrierungen auf ein komplexes Gasgemisch können mit diesem Verfahren insbesondere für schwerflüchtige Verbindungen effizient durchgeführt werden [Hiv 95, Bec 00].

Die Kenntnis der sensorrelevanten Brandgase kann auch bei der Prüfung von Brandgasmeldern relevant sein. Im Rahmen der Prüfung bei der VdS Schadenverhütung GmbH in Köln wird die Stabilität der Sensorreaktion auf  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{NO}_2$  untersucht [Koh 01b]. Wenn das Sensorsystem auf keine dieser anorganischen Brandrauchkomponenten reagiert, kann der Hersteller ein entsprechendes Gas benennen [Koh 01b]. Dies ist z. B. bei reinen Cu-Pc-Sensoren von Bedeutung, da sie auf  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  nur sehr schwach [Schü 94] und auf  $\text{NO}_2$  mit einer Leitwerterhöhung reagieren [Schü 94], während Schwelgase von Braunkohle, Baumwolle und Holz Leitwertsenkungen hervorrufen [Schä 94]. Demzufolge erfordert die Prüfung ein zusätzliches Gas, das zu Leitwertsenkungen der Cu-Pc-Sensoren führt. Dies trifft insbesondere auf  $\text{NH}_3$  [vEw 80] und aliphatische Amine [Ebe 96, Koh 01b, D'Am 00] zu, deren Auftreten jedoch nicht für alle Brandlasten wie z. B. Baumwolle schlüssig ist. Daher ist z. B. die Kenntnis der Sensorrelevanz von Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren in Schwelgasen von Holz und Baumwolle auf Hydrochinon-Verbindungen und Ameisensäure von zentraler Bedeutung für deren Prüfbarkeit. Zudem ist in diesem speziellen Fall auch die Stabilität der Empfindlichkeit auf die in Gegenrichtung

reagierenden Catechol-Verbindungen relevant, da diese dem Ansprechsignal eines Brandfalles entgegenwirken.

Damit kann das HRGC/SOMMSA-Verfahren neben der Sensorqualifizierung als erstem Entwicklungsschritt zur spezifischen Brandlasterkennung auch für die Kalibrierung und Prüfung eines entsprechenden Brandgasmelders wichtige Informationen liefern.

### 6.3.5 Bezug von Brandgasen zu Lebensmittelaromen

Die methodische Analogie zwischen der Brandlasterkennung und der Zustandserkennung von Lebensmittelaromen wurde schon in Kapitel 6.3.4 diskutiert. Zusätzlich gibt es sensorrelevante Komponenten, die sowohl in den Rauchgasen organischer Brandlasten als auch in Lebensmittelaromen auftreten. So reagieren  $\text{SnO}_2$ -Sensoren im Chromatogramm von Baumwollschwelbränden unter anderem auf die thermischen Zersetzungsprodukte der Cellulose Furanmethanol und Hydroxy-Aceton. Diese Verbindungen sind auch in den Gasemissionen erhitzter Kaffeebohnen sensorrelevant. In [Boc 00] wurden Furanmethanol und Hydroxy-Aceton als Leitgase für die sensorische Überwachung der Kaffeeröstung mit  $\text{SnO}_2$ - und  $\text{WO}_3$ -Sensoren vorgeschlagen. Dabei ist die Entstehung von Furanmethanol direkt mit der Entstehung des aromarelevanten Furanthiol korreliert [Schi 02]. Da die Entstehung von Furanen und Hydroxy-Ketonen nicht auf Cellulose beschränkt ist, sondern auch bei der thermischen Zersetzung von Xylose und Glucomannan (Bestandteile der Hemicellulose) auftritt [Ale 96], sind diese Verbindungen auch in anderen Lebensmittelaromen zu erwarten. So treten Furanmethanol und Hydroxy-Aceton z. B. im Aroma von Popcorn [But 97], Reiskeksen [But 99], Honig [Per 02] und Bier [Wei 01] auf.

Eine umfassende Analogie zwischen Brandgasen und Lebensmittelaromen liegt bei Flüssigrauch vor. Dieser wird sowohl als Raucharoma als auch zur Konservierung von Wurst eingesetzt [Lef 02, Kjå 01a, Gui 98]. Flüssigrauch wird z. B. durch Erhitzen von Holzspänen und Einleiten des Rauches über einen Partikelfilter in destilliertes Wasser hergestellt [Gui 96]. Diese Bedingungen entsprechen analog den Holzschwelbränden einer oxidativen Pyrolyse. Daher besteht eine gute Übereinstimmung zwischen der Zusammensetzung von Flüssigrauch [Gui 96, Gui 99b] und der Zusammensetzung der Schwelgase. Die Unterschiede zwischen den beiden Zusammensetzungen beruhen im Wesentlichen auf einer anderen Art der Probennahme. So sind im Flüssigrauch zum einen leichtflüchtige Komponenten aufgrund von Ausgasung und zum anderen partikelgebundene schwerflüchtige Komponenten aufgrund der Filterung unterbewertet [Kjå 01b].

Die von den  $\text{SnO}_2$ -Sensoren detektierten Methoxy-Phenole (Guaiacole) und Dimethoxy-Phenole (Syringole) sind für den spezifischen Geruch des Flüssigrauchs [Gui 96, Lef 02] und damit auch für den spezifischen Geruch von Holzschwelbränden von wesentlicher Bedeutung. Zur Bewertung der organoleptischen Eigenschaften von Flüssigrauch werden die Komponenten in phenolische Verbindungen mit Ursprung im Lignin und Verbindungen mit

Carbonyl-Gruppe (aliphatische, nichtaromatische zyklische und Furan-Verbindungen mit Carbonyl-Gruppe) mit Ursprung in den Kohlenhydrat-Polymeren unterteilt [Gui 96].

Dabei bilden die phenolischen Komponenten den Kern des Rauchgeruchs [Lef 02, Gui 01]. So wird z. B. der Geruch des 2,6-Dimethoxy-Phenols (Syringol) als rauchig beschrieben [Lef 02]. Allgemein haben die phenolischen Komponenten rauchiges, scharfes oder kresolisches Aroma [Gui 96], wobei letzteres insbesondere auf die Kresole bzw. Methyl-Phenole ohne Methoxy-Gruppe zutrifft. Das Aroma der Komponenten mit Carbonyl-Gruppe ist dagegen süß, verbrannt oder karamelartig [Gui 96]. Cyclopentenolone haben z. B. den Geruch verbrannten Zuckers [Lef 02].

Für den typischen Rauchgeruch ist das Gemisch aller Komponenten von Bedeutung. So hat ein künstlicher Flüssigrauch, der überwiegend aus phenolischen Komponenten besteht, kein eindeutiges Raucharoma [Gui 98]. Dieses kann jedoch durch die Modifikation der Zusammensetzung konstruiert werden. Beispielsweise wird bei Zigarettenrauch, in dem nur wenige Methoxy-Phenole enthalten sind [Sak 83], aus einem phenolischen Aroma ein rauchiges, indem Cyclopentenolone zugesetzt werden [Elm 72]. Den dominierenden Anteil am Raucharoma bilden aber die phenolischen Verbindungen, die ihren Ursprung im Lignin haben [Lef 02, Gui 01].

Daher kann eine spezifische Detektion der Guaiacole und Syringole als Detektion des Brandgeruchs interpretiert werden. Für SnO<sub>2</sub>-Sensoren trifft dies im Besonderen zu, da sie primär auf Guaiacole und Syringole mit KW-Rest reagieren und nur eine geringe Sensorrelevanz auf die entsprechenden Verbindungen mit Carbonylgruppe zeigen, die wie z. B. Vanillin (4-Formyl-Guaiacol) keinen rauchigen Geruch haben.

Die Signale der SnO<sub>2</sub>-Sensoren weisen neben der Korrelation mit dem Rauchgeruch auch eine Korrelation mit der konservierenden Wirkung des Holzrauchs auf. Die antioxidantische Wirkung des Räucherprozesses und des Flüssigrauchs ist im Wesentlichen auf die Zersetzungsprodukte des Lignins zurückzuführen [Kjä 01a, Kjä 01b, Gui 98]. Die Wirkung basiert darauf, dass reaktive Sauerstoffradikale die phenolischen Verbindungen zu weniger reaktiven Phenoxy-Radikalen oxidieren und die Reaktivitätskette dadurch unterbrechen [Kjä 01a]. Durch Methoxy- oder Alkyl-Gruppen in para- und ortho-Position wird das Phenoxy-Radikal zusätzlich stabilisiert [Kjä 01a]. Syringole entsprechen diesem Kriterium durch die beiden Methoxy-Gruppen in ortho-Position und dem Substituenten in para-Position. Insbesondere die von den SnO<sub>2</sub>-Sensoren detektierten Syringole mit Kohlenwasserstoffrest werden als starke Antioxidantien bewertet [Kjä 01a]. Para-Substituenten mit Carbonyl-Gruppe reduzieren dagegen den Effekt [Kjä 01a], sodass die weniger sensorrelevanten Syringole auch eine geringere Wirkung als Antioxidantien haben.

### 6.3.6 Toxizität von Rauchgasen

Die sensorrelevanten Komponenten der Holzschwelgase sind auch im menschlichen Körper reaktiv und haben damit Einfluss auf die Gesundheit. So ruft Hydrochinon eine Sensibilisierung der Haut hervor und steht im Verdacht, krebserregend zu sein [Mer 02b]. Methoxy-Phenole (Guaiacole) und Dimethoxy-Phenole (Syringole) wirken als Antioxidantien (siehe Kapitel 6.3.5) und können damit gesundheitsfördernd wirken [Kjä 01a]. Auch wenn diese Substanzen nicht die für eine toxikologische Bewertung wesentlichen Rauchgaskomponenten sind und dies auch nicht Ziel der Untersuchungen war, soll der Bereich der Toxizität von Rauchgaskomponenten und deren Detektion im Folgenden diskutiert werden.

Für die Bewertung der Toxizität werden akute toxische Wirkungen und Langzeitwirkungen wie z. B. cancerogene und mutagene Effekte getrennt betrachtet [Buf 97]. Eine Abschätzung der akuten toxischen Wirkung kann über die Liste der Einsatztoleranzwerte (ETW) für Gefahrstoffeinsätze getroffen werden. Dort sind für 33 Komponenten Grenzwerte einer vierstündigen Exposition festgelegt (siehe Anhang C). Die Liste setzt sich überwiegend aus anorganischen sowie leichtflüchtigen organischen Substanzen zusammen. Sie wurde von der Vereinigung zur Förderung des deutschen Brandschutzes (vfdb) unter dem Hintergrund der Toxizität von Brandrauch erstellt. Da die Kombinationswirkung der verschiedenen Brandgase nicht abschätzbar ist, wurde die entsprechende Richtlinie auf Gefahrstoffeinsätze ohne Miteinbeziehung der Brände beschränkt [Buf 97]. In einer Literaturstudie von Buff und Greim [Buf 97] erfolgte die toxikologische Bewertung der ETW-Komponenten unter Berücksichtigung der quantitativen Emissionen bei Bränden. Dabei wurden die toxikologisch relevantesten Rauchgaskomponenten bestimmt. Demnach wird für eine Gefahrenabschätzung die Messung der vier Brandgase CO, HCN, HCl und Formaldehyd unter Berücksichtigung der entsprechenden ETW empfohlen. Zudem ist für bestimmte Brandlasten eine spezifische fünfte Komponente angegeben.

Als Vor-Ort-Messverfahren werden bisher vorwiegend Prüfröhrchen mit Farbumschlag eingesetzt [Föh 95, Gör 97]. Ausschlaggebend für die verbreitete Anwendung sind das gute Preis / Leistungs-Verhältnis [Goe 97] und die fehlenden Alternativen [Föh 95]. Von Buff und Greim werden die Prüfröhrchen bei einer Fehlertoleranz von 30 % als ausreichend angesehen [Buf 97]. Eine Alternative ist das an der TUUH Hamburg-Harburg entwickelte und von der Firma WMA Airsense Analysetechnik GmbH vertriebene Gefahrstoff-Detektoren-Array (GDA). Das GDA entspricht einer elektronischen Nase aus einem Ionenmobilitäts-Spektrometer (IMS), einem Photoionisations-Detektor (PID), einem elektrochemischen Sensor und zwei Halbleiter-Gassensoren [Mat 02a]. Mit dem Ionenmobilitäts-Spektrometer und dem PID können zusammen 27 Komponenten der ETW-Liste detektiert werden. Der elektrochemische Sensor dient zur Messung von Phosgen und Phosphin, die beiden Halbleiter-Gassensoren zur Messung von CO, Acrolein und Formaldehyd. Damit können 32 der 33 Komponenten nachgewiesen werden, wobei nur für Acrolein keine ausreichende Empfindlichkeit zur Einhaltung des ETW (0,2 ppm) besteht. Für die Messung von CO<sub>2</sub> als letzte fehlende Komponente ist ein optionaler Infrarot-Sensor verfügbar. Das Gerät ist speziell für Gefahrstoffeinsätze zur Einhaltung der ETW entwickelt worden.

Für die nach Buff und Greim vorgeschlagene toxikologische Bewertung von 4 bzw. 5 Rauchgasen erscheint das System zu aufwendig und zu teuer. Mit diesem Hintergrund wäre eine elektronische Nase für die Detektion von CO, HCN, HCl und Formaldehyd ausreichend. Elektrochemische Sensoren sind für alle vier Komponenten kommerziell erhältlich, wobei der Sensor für Formaldehyd ein Summensensor zur Messung mehrerer Kohlenwasserstoffe ist [Drä 02]. Halbleiter-Gassensoren zur Detektion von CO haben sich schon in Brandmeldeanlagen bewährt [Koh 01b, Lin 99]. Im Gefahrstoff-Detektoren-Array (GDA) werden sie auch zum Nachweis von Formaldehyd [Mat 02a] eingesetzt. Für HCl und HCN ist die Detektion mit SnO<sub>2</sub>-Sensoren [Har 01] bzw. mit Kupfer-Phthalocyanin-Sensoren [Mol 95] in der Literatur beschrieben. Dies zeigt, dass die Toxizitätsüberwachung der vier Komponenten mit einer elektronischen Nase aus Halbleiter-Gassensoren prinzipiell möglich ist. Eine optionale Brandlasterkennung würde zudem Hinweise liefern, welche zusätzlichen Komponenten, die nach Buff und Greim eine brandlastspezifische toxische Relevanz besitzen, überwacht werden sollten.

Für die Bewertung der akuten Toxizität sind auch Komponenten außerhalb der ETW-Liste relevant. Dazu gehören insbesondere die hochtoxischen polyhalogenierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane. Diese meist an Partikeln gebundenen Substanzen werden durch externe GC/MS-Analysen bestimmt [Goe 97]. Von der TUUH Hamburg-Harburg wurde ein mobiles GC/MS-System für die Gefahrstoffschnellanalyse bei Chemieunfällen und Bränden entwickelt [Mat 02b]. Es ist allerdings nicht für die Applikation der polyhalogenierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane ausgelegt [Mat 02b]. Nach Herstellerangaben lassen jedoch andere detektierbare organische Verbindungen Vermutungen über deren Existenz zu [Mat 02b]. Eine ähnliche Aufgabe könnte auch eine Brandlastdetektion liefern, da die Entstehung dieser Verbindungen halogenierte Brandlasten und bestimmte Randbedingungen wie z. B. die Anwesenheit von Kupfer voraussetzt [Gör 97, Len 96].

Langzeitwirkungen cancerogener und mutagener Rauchgaskomponenten sind ebenfalls von toxischer Bedeutung, wenn sie an Partikeln gebunden sind und die Umgebung kontaminieren. Zu diesen Komponenten gehören vor allem polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), die bei allen offenen Verbrennungsprozessen wie in Bränden oder in Kfz-Motoren entstehen [Goe 97]. Während die Zusammensetzung der partikelgebundenen Rauchgaskomponenten für die akute toxische Wirkung als weniger relevant eingestuft wird [Buf 97], ist sie für die Bewertung cancerogener und mutagener Risiken von großer Bedeutung. So ist das Lungenkrebsrisiko beim Einatmen von Partikeln aus Kfz-Abgasen um einen Faktor 10 höher als beim Einatmen von Rauchpartikeln häuslicher Holzverbrennungsöfen [Kjä 01a, Cup 94]. Die schädlicheren Kfz-Partikel haben gegenüber den Holzrauchpartikeln einen höheren Anteil an PAK. So wurden die partikelgebundenen PAK städtischer Umgebungsluft zum überwiegenden Teil auf Kfz-Abgase zurückgeführt, obwohl der Anteil der Partikel aus Holzverbrennungsöfen zum gleichen Zeitraum größer war [Haw 92]. Zwischen den verschiedenen PAK gibt es ebenfalls deutliche Unterschiede in der Wirkung. Die stärksten mutagenen Effekte von den an städtischen Partikeln (Los Angeles) gebundenen PAK sind auf Verbindungen ohne Seitenketten und Heteroatome zurückzuführen [Han 98].

Die Bewertung der Toxizität von Brandrauch hinsichtlich der Langzeitwirkungen erfordert daher die Bestimmung der PAK. Als Sensorik stehen zur Zeit nur immunologische Schnelltests zur Verfügung [Goe 97]. Eine Vor-Ort-Bestimmung der PAK wird durch das von der TUUH Hamburg-Harburg entwickelte mobiles GC/MS-System ermöglicht. Dabei werden die Rauchgase auf einem Festphasenadsorber angereichert und thermisch desorbiert [Mat 02b]. Mit diesem Gerät sind bei Versuchsbränden verschiedener Kunststoffe mehrere PAK nachgewiesen worden [Föh 93, Föh 95]. Nach Untersuchungen von [Goe 97] sind jedoch schwerere PAK durch das Probennahmeverfahren der Festphasenanreicherung mit thermischer Desorption prinzipbedingt unterbewertet. Daher besteht der Bedarf an einer entsprechenden Sensorik für PAK [Goe 97].

## 7 Schluss und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Zinndioxid-Sensoren ( $\text{SnO}_2$ -Sensoren) und Kupfer-Phthalocyanin-Sensoren (Cu-Pc-Sensoren) für die Detektion spezifischer organischer Rauchgaskomponenten von Buchenholz-, Fichtenholz- und Baumwollschwelbränden qualifiziert. Dazu wurde das für die Sensorqualifizierung zur Aromaerkennung im Lebensmittelbereich entwickelte HRGC/SOMMSA-Verfahren (High resolution gas chromatography / selective odorant measurement by multisensor array), das Gaschromatographie und Gassensorik koppelt, auf die Applikation der Erkennung von Brandlasten übertragen. Das Verfahren wurde durch die Verwendung eines Massenspektrometers (MS) als Referenzdetektor modifiziert. Durch Identifikationsvorschläge einer Software mit MS-Datenbank und Kontrollmessungen mit Referenzstandards konnten die meisten derjenigen Komponenten, die eine Sensorreaktion hervorrufen, identifiziert werden. Zur Identifizierung haben zudem Literaturdaten zu Pyrolyseprodukten und teilselektive Verfahren der Probenaufbereitung beigetragen.

Anhand des modifizierten HRGC/SOMMSA-Verfahrens war es möglich, Halbleiter-Gassensoren so zu qualifizieren, dass sie im Sensor-Chromatogramm primär auf brandlastspezifische Rauchgaskomponenten reagieren. So sind die Reaktionen der  $\text{SnO}_2$ -Sensoren im Chromatogramm von Holzschwelgasen zum überwiegenden Teil auf Zersetzungsprodukte des Lignins zurückzuführen. Für Buchenholzschwelgase sind dies entsprechend der chemischen Struktur des Laubholzlignins 2-Methoxy-Phenol-Derivate (Guaiacol-Derivate) und 2,6-Dimethoxy-Phenol-Derivate (Syringol-Derivate), während in Fichtenholzschwelgasen entsprechend der chemischen Struktur des Nadelholzlignins ausschließlich 2-Methoxy-Phenol-Derivate (Guaiacol-Derivate) auftreten. Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren mit geringer Betriebstemperatur ( $80^\circ\text{C}$ ) reagieren im Chromatogramm der Holzschwelgase selektiv auf 1,4-Dihydroxy-Benzol-Derivate (Hydrochinon-Derivate). Diese entstehen sowohl bei der thermischen Zersetzung von Lignin als auch bei der von Cellulose. Sie sind spezifische Produkte der thermischen Zersetzung von Pflanzen und Materialien pflanzlichen Ursprungs.

Guaiacol-Derivate treten auch in Lebensmittelaromen wie z. B. im Kaffeearoma [Büc 99] sowie in biologischen Prozessen wie z. B. als Pheromon im Kot von Heuschreckenschwärmen [Dil 00] auf. Dies trifft ebenfalls für einige der anderen Substanzen, die von den untersuchten Sensoren empfindlich nachgewiesen werden, zu. Für Anwendungen aus diesen Bereichen erscheint der Einsatz der entsprechenden  $\text{SnO}_2$ - und Cu-Pc-Sensoren ebenfalls aussichtsreich.

Die Selektivität von Cu-Pc-Sensoren konnte durch unterschiedliche Präparationsarten variiert werden. So reagieren Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren zusätzlich zu den Hydrochinon-Derivaten auch auf 1,2-Dihydroxy-Benzol-Derivate (Catechol-Derivate) und Syringol-Derivate. Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren mit Palladium-Dotierung sind zudem empfindlich auf Guaiacol-Derivate. Als Reaktionsmechanismen wurden Volumeneffekte, Oberflächeneffekte und Effekte an Metall-Halbleiter-Grenzflächen diskutiert. Weiterführende Untersuchungen zum Einfluss von Korngröße, Schichtdicke, Elektrodenmaterial und Dotierung können zum besseren Verständnis beitragen und damit eine gezielte Variation der Selektivität

ermöglichen. Letzteres kann auch durch Modifikationen des Phthalocyanin-Moleküls wie z. B. durch Variation der Substituenten erreicht werden [Fie 01, Schl 01]. Dabei lässt die Dickschicht-Präparation auch höhermolekulare Substituenten zu, die bei der Vakuum-Sublimation aufgrund eines zu geringen Dampfdrucks ausgeschlossen sind. Auf diese Weise können Phthalocyanin-Sensoren für verschiedene funktionelle Gruppen und damit auch für andere Brandlasten sowie andere Applikationen optimiert werden.

Für den Reaktionsmechanismus von Methoxy-Phenolen auf  $\text{SnO}_2$ -Oberflächen wurde in dieser Arbeit eine dissoziative Adsorption unter Bildung einer adsorbierten Phenoxy-Gruppe und eines adsorbierten Wasserstoffatoms diskutiert. Dieser Mechanismus entspricht dem der Hydroxy-Gruppe des Ethanol [Koh 89]. Die hohe Sensitivität und Selektivität der  $\text{SnO}_2$ -Sensoren auf organische Verbindungen mit Hydroxy-Gruppen steht im Einklang mit einer ausreichend hohen Basizität der Sensoroberfläche [Yam 92, Ann 95]. Für eine Verbesserung der Selektivität erscheint eine Oberflächenmodifikation der  $\text{SnO}_2$ -Sensoren durch Zugabe von Metalloxiden mit hoher Basizität aussichtsreich. In [Yam 92] konnte durch Zugabe von  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  oder  $\text{SrO}$  in den obersten Schichten der Oberfläche von  $\text{SnO}_2$ -Sensoren eine Steigerung der Ethanol-Empfindlichkeit erzielt werden. Eine entsprechende Modifikation von  $\text{ZnO}$ -Sensoren mit  $\text{WO}_3$  oder  $\text{MoO}_3$ , die eine Reduzierung der Oberflächen-Basizität bzw. einer Erhöhung der Oberflächen-Azidität bewirken, führte in [Ann 95] zu einer erhöhten Empfindlichkeit auf Aceton.

Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurden  $\text{SnO}_2$ -Sensoren mit Interdigitalstruktur-Elektroden und  $\text{SnO}_2$ -Sensoren mit Standard-Elektrodenstruktur eingesetzt. Die beiden Sensortypen unterscheiden sich ihrer Empfindlichkeit auf  $\text{CO}$ , Hydroxy-Aceton und Methanol bei vergleichbarer Empfindlichkeit auf Methoxy-Phenole. Daher kann eine Optimierung der Elektrodenstruktur möglicherweise die Selektivität auf aromatische Verbindungen mit Hydroxy-Gruppe verbessern.

Eine weitere Möglichkeit der Selektivitätssteigerung von Halbleiter-Gassensoren besteht durch die Betriebsweise einer zyklischen Änderung der Sensortemperatur. Dadurch lassen sich gasspezifische Adsorptions- und Desorptionsprozesse auf der Sensoroberfläche unterscheiden [Gra 02]. Für die Sensorqualifizierung ist eine Miteinbeziehung der Zyklusqualifizierung wünschenswert. Dies ist dies anhand des HRGC/SOMMSA-Verfahrens nicht möglich, wenn die gassensitiven Schichten auf einem Keramiksubstrat aufgebracht sind. Durch die thermische Trägheit des Keramiksubstrats liegt die übliche Dauer von Temperaturzyklen bei einigen 10 s [Kel 96, Gra 02] und damit über der Halbwertsbreite der Signalpeaks im MS-Chromatogramm ( $< 10$  s). Dagegen lassen sich mit Membransubstraten in Siliziumtechnologie Temperaturzyklen im ms-Bereich realisieren [Sim 01]. Das Aufbringen von Metalloxid-Dickschichten auf Membransubstrate wird in den laufenden BMBF-Projekten QuickSpec [Qui 01] und Iessica [Ies 02] untersucht. Dies würde für Dickschicht-Sensoren eine Betriebsweise mit solchen Temperaturzyklen ermöglichen, die eine Sensor- und Zyklusqualifizierung über das HRGC/SOMMSA-Verfahren erlauben.

Die Sensorqualifizierung ist der erste Schritt in der Entwicklung einer elektronischen Nase für die Brandlasterkennung. Für diese Applikation ist eine genaue Definition der zu unterscheidenden Brandlasten, des Brandverlaufs sowie der potenziellen Störgase erforderlich. Darauf basierend kann eine Sensorqualifizierung erfolgen. Anschließend müssen die Selektivität und das Ansprechverhalten der qualifizierten Sensoren beim Direktangebot der Rauchgase entsprechender Brände untersucht werden. Dabei sind als Parameter u. a. die Verrechnung der Signale im Sensorarray, die Rauchgasausbreitung in Strömungsfahnen, die Positionierung der Sensoren, der Einfluss von Umweltbedingungen (z. B. Temperatur, Luftfeuchte) und Langzeiteffekte relevant.

Das HRGC/SOMMSA-Verfahren kann wiederum für die Kalibrierung von Brandgasmeldern von Bedeutung sein, da komplexe Gasgemische mit schwerflüchtigen Komponenten einfach angeboten werden können.

Eine über die Brandlasterkennung hinausgehende Applikation der elektronischen Nasen in der Branddetektion ist die Erkennung des Brandzustandes. So kann z. B. die Erkennung des Brandtyps (offener Brand, Schwelbrand) oder die Bestimmung der Brandtemperatur dazu beitragen, die Gefahrensituation zu bewerten. Bei einem PVC-Brand ist es z. B. von Bedeutung, ob das PVC sich nur thermisch zersetzt oder offen brennt. Zudem wäre die Erkennung eines Brandzustandes, der die hochtoxischen polyhalogenierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane entstehen lässt, relevant [Goe 97]. Der methodische Lösungsansatz entspricht dabei der Brandlasterkennung, da ebenfalls spezifische Leitkomponenten in einem komplexen Rauchgas zu detektieren sind.

Für eine Brandlast- oder eine Brandzustandserkennung ist es von Bedeutung, dass die Querempfindlichkeiten auf unspezifische Rauchgaskomponenten wie z. B. CO, H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O möglichst gering sind. Um den Einfluss dieser Gase zu eliminieren, kann neben der Optimierung der Sensorelemente auch der Einsatz eines Systems mit Festphasenanreicherung und thermischer Desorptionseinheit sinnvoll sein. Ein solches System wurde von Grate et. al. für die Detektion toxischer organischer Phosphor- und Schwefelverbindungen entwickelt und hergestellt [Gra 93]. Einige leichtflüchtige Verbindungen wie CO und H<sub>2</sub> werden nicht angereichert und somit nicht gemessen. H<sub>2</sub>O wird über den zeitlichen Verlauf des Desorptionsvorgangs eliminiert [Gra 93].

## 8 Anhang

### Anhang A: Abkürzungen

#### Abkürzungsverzeichnis

Cu-Pc	Kupfer-Phthalocyanin
Cu-Pc/Pd	Kupfer-Phthalocyanin mit Palladium-Dotierung
EN	Elektronegativität
ETW	Einsatztoleranzwerte
FID	Flammenionisations-Detektor
FTIR	Fourier Transform Infrarot-Spektrometer
G	Leitwert
GC	Gaschromatograph
GC/MS	Gaschromatograph mit Massenspektrometer-Detektor
Gu	Guaiacol (2-Methoxy-Phenol)
HOMO	Highest Occupied Molecule Orbital
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (früher: High Pressure Liquid Chromatography)
HRGC/SOMMSA	High Resolution Gas Chromatography / Selective Odorant Measurement by Multisensor Array
IDS	Interdigitalstruktur-Elektroden
KW	Kohlenwasserstoffe
MS	Massenspektrometer
LN <sub>2</sub>	flüssiger Stickstoff
LUMO	Lowest Unoccupied Molecule Orbital
m/z	Verhältnis von Ionenmasse zu Ionenladung
OZ	Oxidationszahl
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
Pc	Phthalocyanin
PDMS	Polydimethylsiloxan
R	Widerstand
r. F.	relative Luftfeuchte
RIC	Reconstructed Ion Chromatogram, Darstellung des Massenspektrums als Totalionenstrom
SPME	Solid Phase Microextraction, Festphasenmikroextraktion
SPT	Sample Preconcentration Trap, interne Festphasenanreicherung des Gaschromatographen CP 3800
SS	Standard-Elektrodenstruktur
Sy	Syringol (2,6-Dimethoxy-Phenol)

## Abkürzungen in Tabellen zur Darstellung von Rauchgaskomponenten

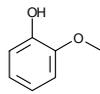
### Stoffgruppe

I	aliphatische Verbindungen mit Carbonyl-Gruppe
II	aromatische Kohlenwasserstoffe
III	zyklische nichtaromatische Verbindungen
IV	heterozyklische Sauerstoff-Verbindungen
Va	Phenole
Vb	Dihydroxy-Benzole
VIa	Guaiacole mit KW-Rest
VIb	Syringole mit KW-Rest
VIc	sonstige Methoxy-Phenole und Dimethoxy-Phenole
VII	Kohlenhydrat-Verbindungen
VIII	sonstige Verbindungen
?	unbekannt, wenn
	- Übereinstimmungsquote < 20 %
	- Identifikationsvorschlag über einzelne Datenpunkte des Peaks schwankt
	- Identifikationsvorschlag unrealistisch

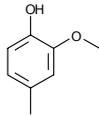
### Identifikation

K	Identifikation mit Kontrollsubstanz
DB # %	Identifikation mit MS-Datenbank mit Angabe der Übereinstimmungsquote
(I)	Identifikation eines Isomers
(S)	Auswertung an Peakausläufern
L	Identifikation mit Literaturdaten
S	Kontrollmessung der Sensorreaktion mit Substanz
SK	Kontrollmessung der Sensorreaktion mit Stoffklasse

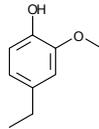
## Anhang B: Strukturformeln verschiedener Schwelgaskomponenten



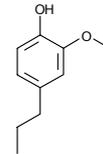
Guaiacol



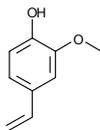
4-Methyl-Guaiacol



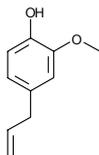
4-Ethyl-Guaiacol



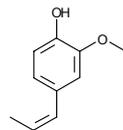
4-Propyl-Guaiacol



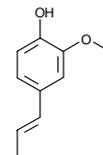
4-Vinyl-Guaiacol



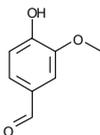
4-(2-Propenyl)-Guaiacol



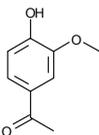
4-(1-Propenyl)-Guaiacol (c)



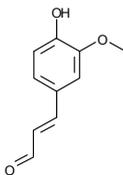
4-(1-Propenyl)-Guaiacol (t)



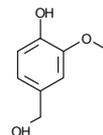
3-Methoxy-4-Hydroxy-  
Benzaldehyd  
(Vanillin)  
(4-Formyl-Guaiacol)



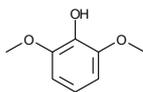
1-(3-Methoxy-4-Hydroxy-  
Phenyl)-Ethanon  
(Acetovanillon)  
(4-Acetyl-Guaiacol)



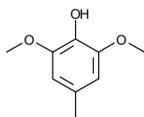
3-(3-Methoxy-4-Hydroxy-  
Phenyl)-2-Propenal  
(Coniferaldehyd)



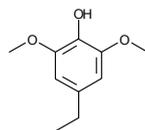
3-Methoxy-4-Hydroxy-  
Benzylalkohol  
(Vanillyl-Alkohol)



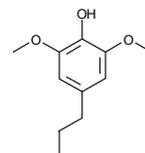
Syringol



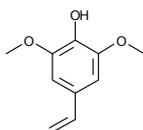
4-Methyl-Syringol



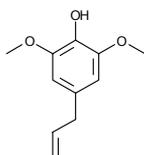
4-Ethyl-Syringol



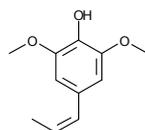
4-Propyl-Syringol



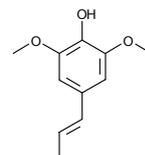
4-Vinyl-Syringol



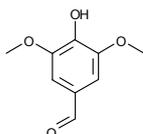
4-(2-Propenyl)-Syringol



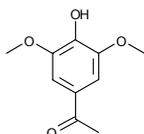
4-(1-Propenyl)-Syringol (c)



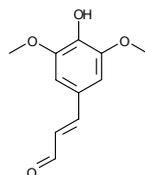
4-(1-Propenyl)-Syringol (t)



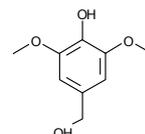
3,5-Dimethoxy-4-Hydroxy-  
Benzaldehyd  
(Syringaldehyd)  
(4-Formyl-Syringol)



1-(3,5-Dimethoxy-  
4-Hydroxy-Phenyl)-  
Ethanon  
(4-Acetyl-Syringol)



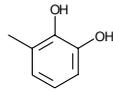
3-(3,5-Dimethoxy-4-Hydroxy-  
Phenyl)-2-Propenal  
(Sinapaldehyd)



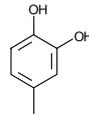
3,5-Dimethoxy-4-Hydroxy-  
Benzylalkohol



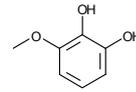
**1,2-Dihydroxy-Benzol**  
(Catechol)



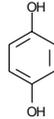
**3-Methyl-1,2-Dihydroxy-Benzol**  
(3-Methyl-Catechol)



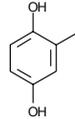
**4-Methyl-1,2-Dihydroxy-Benzol**  
(4-Methyl-Catechol)



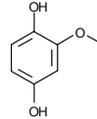
**3-Methoxy-1,2-Dihydroxy-Benzol**  
(3-Methoxy-Catechol)



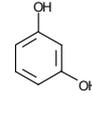
**1,4-Dihydroxy-Benzol**  
(Hydrochinon)



**Methyl-1,4-Dihydroxy-Benzol**  
(Methyl-Hydrochinon)



**Methoxy-1,4-Dihydroxy-Benzol**  
(Methoxy-Hydrochinon)



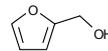
**1,3-Dihydroxy-Benzol**  
(Resorcinol)



**Furan**



**2-Furaldehyd**  
(Furfural)



**2-Furanmethanol**  
(Furanmethanol)



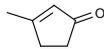
**5-(Hydroxy-Methyl)-2-Furaldehyd**  
(Hydroxy-Methyl-Furfural)



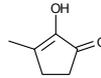
**2(5H)-Furanon**



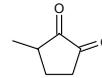
**4-Hydroxy-5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on**



**3-Methyl-2-Cyclopenten-1-on**



**2-Hydroxy-3-Methyl-2-Cyclopenten-1-on**  
(Methyl-Cyclopentenolon)



**3-Methyl-1,2-Cyclopentandion**



**Acetaldehyd**



**Hydroxy-Acetaldehyd**



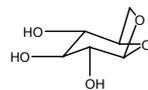
**Essigsäure**



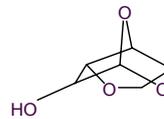
**1-Hydroxy-2-Propanon**  
(Hydroxy-Aceton)



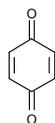
**2,3-Butandion**  
(Diacetyl)



**1,6-Anhydro-β-D-Glucopyranose**  
(Levogluconan)



**1,4:3,6-Dianhydro-α-D-Glucopyranose**



**para-Chinon**  
(Benzochinon)



**ortho-Chinon**

## Anhang C: Einsatztoleranzwerte

Einsatztoleranzwerte der vfdb für vierstündige Exposition ungeschützter Einsatzkräfte und der Bevölkerung bei Gefahrstoffeinsätzen, nach [Buf 97]

Substanz	Struktur	Einsatztoleranzwert [ppm]
Aceton	$\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_3$	500
Acrolein	$\text{CH}_2\text{=CH-C(=O)H}$	0,2
Acrylnitril	$\text{CH}_2\text{=CH-CN}$	20
Ammoniak	$\text{NH}_3$	50
Benzol	$\text{C}_6\text{H}_6$	20
Carbonylchlorid (Phosgen)	$\text{C(=O)Cl}_2$	0,1
Chlor	$\text{Cl}_2$	1
Chlorbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	100
Chlorwasserstoff	$\text{HCl}$	5
Chloreyan	$\text{ClCN}$	0,3
Cyanwasserstoff	$\text{HCN}$	5
Essigsäure	$\text{CH}_3\text{-C(=O)OH}$	20
Ethanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$	3 000
Fluorwasserstoff	$\text{HF}$	5
Formaldehyd	$\text{C(=O)H}_2$	1
n-Hexan	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	200
Hydrazin	$\text{N}_2\text{H}_4$	1
Kohlendioxid	$\text{CO}_2$	10 000
Kohlendisulfid (Schwefelkohlenstoff)	$\text{CS}_2$	10
Kohlenmonoxid	$\text{CO}$	100
Methanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	500
Phosphin	$\text{PH}_3$	0,5
Schwefeldioxid	$\text{SO}_2$	1
Schwefelwasserstoff	$\text{H}_2\text{S}$	10
Stickstoffdioxid	$\text{NO}_2$	1
Styrol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$	40
Tetrachlorethen	$\text{CCl}_2\text{=CCl}_2$	100
Toluol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$	100
Toluylen-Diisocyanat	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{N=C=O})_2\text{CH}_3$	0,02
1,1,1-Trichlorethan	$\text{CH}_3\text{-CCl}_3$	300
1,1,2-Trichlorethan	$\text{CH}_2\text{Cl-CHCl}_2$	25
Trichlorethen	$\text{CHCl=CCl}_2$	100
Vinylchlorid	$\text{CH}_2\text{=CHCl}$	100

## Anhang D: Einstellungen einer GC/MS-Messung mit SPT-Anreicherung

Einstellungen und Zeitablauf einer GC/MS-Messung mit Festphasenanreicherung über die interne SPT (Sample Preconcentration Trap)

Anreicherungsdauer: 6 min = 150 ml  
 interner Standard: keinen bzw. syn. Luft  
 Adsorptionstemperatur: 30 °C  
 Spülphase: 30 min  
 Kryofocussierung: keine  
 Starttemperatur GC-Ofen: 0 °C

Ventilstellung:

Time	Valve 1	Valve 2	Valve 3
initial	desorb	off	off
1.00 min	desorb	off	on
5.00 min	trap	on	off
11.00 min	desorb	off	off

SPT:

Temperature	Time hold	Time total
50 °C	1 min	1 min
30 °C	39 min	40 min
180 °C	60 min	100 min
50 °C	60 min	160 min

Ofen:

Temperatur	Heat-Rate	Time hold	Time total
50 °C		1 min	1 min
200 °C	30 °C / min	26 min	32 min
0 °C	50 °C / min	6 min	42 min
200 °C	2 °C / min	8 min	150 min
240 °C	20 °C / min	8 min	160 min

## 9 Literaturverzeichnis

- [Agi 01] Fa. Agilent  
HP-Flow-Calculator  
<http://www.chem.agilent.com/cag/servsup/usersoft/main.html>
- [Aky 98] J.F. Akyurtlu, A. Akyurtlu, S. Kovenklioglu  
Catalytic oxidation of phenol in aqueous solutions  
Catalysis Today 40 (1998) 343-352
- [Ale 96] R. Alen, E. Kuoppala, P. Oesch  
Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis  
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 36 (1996) 137-148
- [Ann 95] Y. Anno, T. Maekawa, J. Tamaki, Y. Asano, K. Hayashi, N. Miura, N. Yamazoe  
Zinc-oxide-based semiconductor sensors for detecting acetone and capronaldehyde in the vapour of consommé soup  
S&A B 24-25 (1995) 623-627
- [Arn 75] H. Arn, E. Städler, R. Rauscher  
The electroantennographic detector – a selective and sensitive tool in the gaschromatographic analysis of insect pheromons  
Z. Naturforsch. C 30, 722-725
- [Bar 94] N. Bârsan, R. Ionescu  
SnO<sub>2</sub> gas sensor as chromatographic detectors  
S&A B 19 (1994) 470-473
- [Bar 93] G. Barrefors  
In: Volatile Organic Compounds in the Environment (eds.: G. Leslie, R. Perry)  
Lonsdale Press, London, 1993, p.199
- [Bar 95a] G. Barrefors, G. Petterson  
Volatile hydrocarbons from domestic wood burning  
Chemosphere 30 (1995) 1551-1556
- [Bar 95b] G. Barrefors, G. Petersson  
Assessment by gas chromatography and gas chromatography - mass spectrometry of volatile hydrocarbons from biomass burning  
Journal of Chromatography A, 710 (1995) 71-77
- [Bar 96] G. Barrefors, S. Björkqvist, O. Ranäs, G. Petterson  
Gas chromatographic separation of volatile furans from birchwood smoke  
Journal of Chromatography A, 753 (1996) 151-155
- [Bas 02] Baseline-Mocon Inc.  
Ionizationpotentials  
<http://www.baselineindustries.com/ionizationpot.html>
- [Bec 00] F. Becker  
Aromadetektion mittels Halbleitersensoren am Beispiel von thermisch und oxidativ gealtertem Fritierfett  
Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2000
- [Bel 98] S. Beling, G. Bläser, J. Bock, L. Heinert, M. Traxler, D. Kohl  
Signal conditioning for semiconductor gas sensors being used as detectors in gas-chromatographs and similar applications  
S&A B 52 (1998) 15-22

- [Ber 92] Bergmann, Schäfer  
Lehrbuch der Experimentalphysik: 6. Festkörper (Hrsg.: W. Raith, H. Freyhardt)  
Walter de Gruyter, Berlin New York, 1992
- [Bet 01] V. Betz, Fa. Varian, Produktspezialist Chromatographie/Umweltanalytik  
persönliche Mitteilung, Juli 2001
- [Bet 02] V. Betz, Fa. Varian, Produktspezialist Chromatographie/Umweltanalytik  
persönliche Mitteilung, August 2002
- [Bey 98] H. Beyer, W. Walter  
Lehrbuch der Organischen Chemie  
S. Hirzel Verlag Stuttgart Leipzig, 1998
- [Ble 02] BLEI-INSTITUT Gesellschaft für Wohnraum und Umwelttoxikologie mbH  
Produktbeschreibung LEADchrom  
<http://www.blei-institut.de>
- [Boc 00] J. Bock  
Selektives und rekali­brierbares Sensorsystem zur Messung charakteristischer Verbindungen in  
Röstprozessen  
Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2000
- [Bou 01] A. Boularot  
CHROMSTAT: a link between the classical chromatography and the E-Nose approach  
Proceedings of Eurodeur-Airodeur 2001, Paris, France, July 19-21, 2001
- [Büc 99] M. Bücking  
Freisetzung von Aromastoffen in Gegenwart retardierender Substanzen aus dem Kaffeetrink  
Dissertation, Universität Hamburg, 1999
- [Buf 97] K. Buff, H. Greim  
Abschätzung der gesundheitlichen Folgen von Großbränden, Literaturstudie Teilbereich  
Toxikologie  
Zivilschutzforschung, Schriftenreihe der Schutzkommission beim Bundesminister des Inneren,  
Band 25 (Hrsg.: Bundesamt für Zivilschutz), Bonn, 1997
- [Bur 98] C.E. Burgess, H.H. Schobert  
Relationship of Coal Characteristics Determined by Pyrolysis / Gas Chromatography / Mass  
Spectrometry and Nuclear Magnetic Resonance to Liquefaction Reactivity and Product Combustion  
Energy & Fuels 12 (1998) 1212-1222
- [But 97] R.G. Buttery, L.C. Ling, D.J. Stern  
Studies on Popcorn Aroma and Flavor Volatiles  
J. Agric. Food Chem. 45 (1997) 837-843
- [But 99] R.G. Buttery, W.J. Orts, G.R. Takeoka, Y. Nam  
Volatile Flavor Components of Rice Cakes  
J. Agric. Food Chem. 47 (1999) 4353-4356
- [Cap 96] A. Cappiello, F. Mangani, F. Bruner, L. Bonfanti  
New approach to the characterization of pyrolysis coal products by gas chromatography – mass  
spectrometry  
Journal of Chromatography A 736 (1996) 185-194
- [Che 99] F.F.V. Chevance, L.J. Farmer  
Identification of Major Volatile Odor Compounds in Frankfurters  
J. Agric. Food Chem. 47 (1999) 5151-5160
- [Chr 88] H.R. Christen, F. Vögtle  
Organische Chemie – Von den Grundlagen zur Forschung, Band I  
Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main – Verlag Sauerländer AG, Aarau, 1988

- [Chr 90] H.R. Christen, F. Vögtle  
Organische Chemie – Von den Grundlagen zur Forschung, Band II  
Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main – Verlag Sauerländer AG, Aarau, 1990
- [CTC 99] Fa. CTC Analytics AG  
Combi PAL Operating Manual, 1999
- [Cup 94] L.T. Cupitt, W.G. Glenn, J. Lewtas  
Exposure and risk from ambient particle-bound pollution in an airshed dominated by residential wood combustion and mobile sources  
Environ. Health Persp. 102 (1994) 75-84
- [D'Am 00] A. D'Amico, C. Di Natale, R. Paolesse, A. Macagnano, A. Mantini  
Metalloporphyrins as basic material for volatile sensitive sensors  
Sensors and Actuators B 65 (2000) 209-215
- [Dil 00] R.J. Dillon, C.T. Vennard, A.K. Charnley  
Pheromones: Exploitation of gut bacteria in the locust  
Nature 403 (2000) 851
- [DIN 84] DIN EN 54 Teil 9: Bestandteile automatischer Brandmeldeanlagen, Erprobungstest, August 1984
- [Drä 02] Dräger Safety AG  
Produktbeschreibung Elektrochemische Sensoren  
[http://www.draeger.com/de/ST/Produkte/Gasmesstechnologie/StationaereMessgeraete/Sensoren/el\\_chem\\_sensors.jsp](http://www.draeger.com/de/ST/Produkte/Gasmesstechnologie/StationaereMessgeraete/Sensoren/el_chem_sensors.jsp)
- [Ebe 96] A. Eberheim  
Entwicklung von Verfahren zum empfindlichen Nachweis von Schadgasen in der Umgebungsluft  
Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1996
- [Eic 81] H. Eicker, H.J. Kartenberg, H. Jacob  
Untersuchung neuer Meßverfahren mit Metalloxidhalbleitern zur Überwachung von Kohlenoxid-Konzentrationen  
Technisches Messen 48 (1981) 421-430
- [Eli 99] V.O. Elias, B.R.T. Simoneit, A.S. Pereira, J.A. Cabral, J.N. Cardose  
Detecting of High Molecular Weight Organic Tracers in Vegetation Smoke Samples by High-Temperature Gas Chromatography-Mass Spectrometry  
Environ. Sci. Technol. 33 (1999) 2369-2376
- [Elm 72] H. Elmenhorst  
Nachweis von Methylcyclopentenolon und Äthylcyclopentenolon in Zigarettenrauch und Latakia tabak  
Beiträge zur Tabakforschung International 6 (1972) 205-209
- [Fal 77] J. Falbe (Hrsg.)  
Chemierohstoffe aus Kohle  
Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1977
- [Fai 90a] O. Faix, D. Meier, I. Fortmann  
Thermal degradation products of wood: Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of monomeric lignin derived products  
Holz als Roh- und Werkstoff 48 (1990) 281-285
- [Fai 90b] O. Faix, D. Meier, I. Fortmann  
Thermal degradation products of wood: A collection of electron impact (EI) mass spectra of monomeric lignin derived products  
Holz als Roh- und Werkstoff 48 (1990) 351-354

- [Fai 91a] O. Faix, I. Fortmann, J. Bremer, D. Meier  
Thermal degradation products of wood: Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of polysaccharide derived products  
Holz als Roh- und Werkstoff 49 (1991) 213-219
- [Fai 91b] O. Faix, I. Fortmann, J. Bremer, D. Meier  
Thermal degradation products of wood: A collection of electron impact (EI) mass spectra of polysaccharide derived products  
Holz als Roh- und Werkstoff 49 (1991) 299-304
- [Fie 01] C.H.P. Fietzek  
Präferenzielle Einlagerung flüchtiger organischer Verbindungen in polykristalline Phthalocyanin-Schichten: Mechanismus und Anwendung als chemischer Sensor  
Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 2001
- [Fin 99] P.M. Fine, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit  
Characterization of Fine Particle Emissions from Burning Church Candles  
Environ. Sci. Technol. 33 (1999) 2352-2362
- [Fin 01] P.M. Fine, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit  
Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from Fireplace Combustion of Woods Grown in the Northeastern United States  
Environmental Science Technology 35 (2001) 2665-2675
- [Fin 02] P.M. Fine, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit  
Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Woods Grown in the Southern United States  
Environmental Science Technology 36 (2002) 1442-1451
- [Föh 90] C.A. Föhl, P. Basmer  
Untersuchung der Löschverfahren und Löschmittel zur Bekämpfung von Bränden gefährlicher Güter  
Forschungsbericht Nr. 73  
Forschungsstelle für Brandschutztechnik an der Universität Karlsruhe (TH) 1990
- [Föh 92] C.A. Föhl, P. Basmer  
Untersuchung der Löschverfahren und Löschmittel zur Bekämpfung von Bränden gefährlicher Güter  
Forschungsbericht Nr. 81  
Forschungsstelle für Brandschutztechnik an der Universität Karlsruhe (TH) 1992
- [Föh 93] C.A. Föhl, P. Basmer  
Untersuchung der Löschverfahren und Löschmittel zur Bekämpfung von Bränden gefährlicher Güter  
Forschungsbericht Nr. 86  
Forschungsstelle für Brandschutztechnik an der Universität Karlsruhe (TH) 1993
- [Föh 95] C.A. Föhl, P. Basmer  
Untersuchung der Löschverfahren und Löschmittel zur Bekämpfung von Bränden gefährlicher Güter  
Forschungsbericht Nr. 96  
Forschungsstelle für Brandschutztechnik an der Universität Karlsruhe (TH) 1995
- [For 99] A. Fortuny, C. Bengoa, J. Font, F. Castells, A. Fabregat  
Water pollution abatement by catalytic wet air oxidation in a trickle bed reactor  
Catalysis Today 53 (1999) 107-114
- [Fra 00] R. Franke, C.M. McMichael, K. Meyer, A.M. Shirley, J.C. Cusumano, C. Chapple  
Modified lignin in tobacco and poplar plants over-expressing the Arabidopsis gene encoding ferulate 5-hydroxylase  
The Plant Journal 22 (2000) 223-234
- [Fre 98] A. Freiling  
Nachweis geruchsaktiver Gase mit Mehrsensoren-Systemen  
Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1998

- [Ger 99] M. Gerhards, C. Unterberg, S. Schumm  
Structure and vibrations of dihydroxybenzene cations and ionization potentials of dihydroxybenzenes studied by mass analyzed threshold ionization and infrared photoinduced Rydberg ionization spectroscopy as well as ab initio theory  
Journal of Chemical Physics 111 (1999) 7966-7975
- [Gig 00] H. Gygax  
Vortrag: Are sensor array systems ready to be used in an industrial process control environment ?  
7<sup>th</sup> International Symposium on „Olfaction and Electronic Nose 2000“  
Brighton, UK, July 20-24, 2000
- [Goe 97] R. Goertz  
Analytik und Systematisierung der organischen Brandinhaltsstoffe  
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1997
- [Gra 93] J.W. Grate, S.L. Rose-Pehrsson, M. Klusty, H. Wohltjen  
A smart sensor system for trace organic vapor detection using a temperature-controlled array of surface acoustic wave vapor sensors, automated preconcentrator tubes, and pattern recognition  
In: Proceedings of the symposium on chemical Sensors II, V. 93-7. (eds.: M. Butler, A. Ricco, N. Yamazoe) Electrochemical Society Inc., 1993, p. 597-608
- [Gra 99] H. Graaf, D. Schlettwein, N.I. Jaeger  
Redox reactions of acetone and ethanol with the surface of N,N'-dimethylperylene-3,4,9,10-biscarboximide (MePTCDI) thin films  
Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 1801-1806
- [Gra 00] H. Graaf  
Strukturabhängigkeit von Halbleitereigenschaften dünner Filme von Perylentetracarbonsäurediimiden und deren Beeinflussung durch Umgebungsgase  
Dissertation, Univesrsität Bremen, 2000
- [Gra 02] A. Gramm, A. Schütze, T. Rühl  
Identification of Organic Solvents by a Virtual Multisensor System with Hierarchical Classification  
Proceedings of the First IEEE International Conference on Sensors, June 11-14, Orlando, USA, 2002
- [Gri 01] G. Gryglewicz, P. Rutkowski  
Identifikation of Organic Sulfur Compounds in Supercritical Extracts from Polish Lignite  
Energy & Fuels 15 (2001) 8-13
- [Gui 96] M. D. Guillen, M.L. Ibargoitia  
Relationships between the Maximum Temperature Reached in the Smoke Generation Processes from *Vitis vinifera* L. Shoot Sawdust and Composition of the Aqueous Smoke Flavoring Preparations Obtained  
J. Agric. Food Chem. 44 (1996) 1302-1307
- [Gui 98] M. D. Guillen, M.L. Ibargoitia  
New Components with potential Antioxidant and Organoleptic Properties, Detected for the First Time in Liquid Smoke Flavoring Preparations  
J. Agric. Food Chem. 46 (1998) 1276-1285
- [Gui 99a] M.D. Guillen, M.J. Manzanos  
Extractable Components of the Aerial Parts of *Salvia lavandulifolia* and Composition of the Liquid Smoke Flavoring Obtained from Them  
J. Agric. Food Chem. 47 (1999) 3016-3027
- [Gui 99b] M. D. Guillen, M.L. Ibargoitia  
Influence of the Moisture Content on the Composition of the Liquid Smoke Produced in the Pyrolysis Process of *Fagus sylvatica* L. Wood  
J. Agric. Food Chem. 47 (1999) 4126-4136

- [Gui 01] M. D. Guillen, M.J. Manzanos, M.L. Ibargoitia  
Carbohydrate and Nitrogenated Compounds in Liquid Smoke Flavorings  
J. Agric. Food Chem. 49 (2001) 2395-2403
- [Gui 00a] M.D. Guillen, P. Sopelana, M.A. Partearroya  
Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Commercial Liquid Smoke Flavorings of Different Compositions by Gas Chromatography-Mass Spectrometry  
J. Agric. Food Chem. 48 (2000) 126-131
- [Han 98] M.P. Hannigan, G.R. Cass, B.W. Penman, C.L. Crespi, A.L. Lafleur, W.F. Busby, W.G. Thilly, B.R.T. Simoneit  
Bioassay-Directed Chemical Analysis of Los Angeles Airborne Particulate Matter Using a Human Cell Mutagenicity Assay  
Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 3502-3514
- [Har 92] K.M. Hart, L.M. Isabelle, J.F. Pankow  
Environ. Sci. Technol. 26 (1992) 1048-1052
- [Har 01] M. Harms, J. Goschnik, R.C. Young  
Early Detection and Distinction of Fire Gases with a Gas Sensor Microarray  
Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference on Automatic Fire Detection AUBE'01  
Gaithersburg, USA, March 25-28, 2001, 416-431
- [Haw 88] S.B. Hawthorne, D.J. Miller, R.M. Barkley, M.S. Krieger  
Identification of methoxylated phenols as candidate tracers for atmospheric wood smoke pollution  
Environ. Sci. Technol. 22 (1988) 1191-1196
- [Haw 89] S.B. Hawthorne, M.S. Krieger, D.J. Miller, M.B. Mathiason  
Collection and quantification of methoxylated phenol tracers for atmospheric pollution from residential wood stoves  
Environ. Sci. Technol. 23 (1989) 470-475
- [Haw 92] S.B. Hawthorne, D.J. Miller, J.J. Langenfeld, M.S. Krieger  
PM-10 High-Volume Collection and Quantification of Semi- and Nonvolatile Phenoles, Methoxylated Phenols, Alkanes, and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Winter Urban Air and their Relationship to Wood Smoke Emissions  
Environ. Sci. Technol. 26 (1992) 2251-2262
- [Hei 00] L. Heinert  
Systematische Struktur-Wechselwirkungs-Untersuchungen zwischen halbleitenden Metalloxidsensoren und Kohlenwasserstoffen  
Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2000
- [Hen 91] M. Henzler, W. Göpel  
Oberflächenphysik des Festkörpers  
B.G. Teubner, Stuttgart, 1991
- [Hiv 95] B. Hivert, M. Houmady, P. Mielle, G. Mauvais, J.M. Henrioud, D. Hauden  
A fast and reproducible method for gas sensor screening to flavour compounds  
S&A B 26-27 (1995) 242-245
- [Hof 97] T. Hofmann, P. Schieberle, C. Krummel, A. Freiling, J. Bock, L. Heinert, D. Kohl  
High resolution gas chromatography / selective odorant measurement by multisensor array (HRGC/SOMSA): a useful approach to standardise multisensor arrays for use in the detection of key food odorants  
S&A B 41 (1997) 81-87
- [Hol 95] A.F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg  
Lehrbuch der Anorganischen Chemie  
Walter de Gruyter, Berlin New York, 1995

- [Hur 85a] N.W. Hurst, T.A. Jones  
A Review of Products Evolved from Heated Coal, Wood and PVC  
Fire and Materials 9 (1985) 1-8
- [Hur 85b] N.W. Hurst, T.A. Jones  
Analysis of Gases Evolved from Heated Coal, Wood and PVC Conveyor Belt and their Effect on Zinc Oxide Single-crystal Semiconductor Gas Sensors  
Fire and Materials 9 (1985) 9-22
- [Ies 02] VDI/VDE-IT, Verbundfaltblatt Mikrosystemtechnik - BMBF-Projekt: Iessica  
Low Power- & Hochtemperatur-Gassensorik auf Siliziumcarbid/Silizium-Membranen  
<http://www.vdivde-it.de/mst/foerderung/verbuende/projekte2002.html>
- [Igl 97] E. Iglesia, D.G. Barton, J.A. Biscardi, M.J.L. Gines, S.L. Soled  
Bifunctional pathways in catalysis by solid acids and bases  
Catalysis Today 38 (1997) 339-360
- [Ing 98] A. Ingemarsson, U. Nilsson, M. Nilsson, J.R. Pedersen, J.O. Olsson  
Slow pyrolysis of spruce and pine samples studied with GC/MS and GC/FTIR/FID  
Chemosphere 36 (1998) 2879-2889
- [Ing 99] A. Ingemarsson, M. Nilsson, J.R. Pedersen, J.O. Olsson.  
Slow pyrolysis of willow (salix) studied with GC/MS and GC/FTIR/FID  
Chemosphere 39 (1999) 103-112
- [Kaj 01] T. Kajiyama, Y. Ohkatsu  
Effect of para-substituents of phenolic antioxidants  
Polymer Degradation and Stability 71 (2001) 445-452
- [Ked 99] H.J. Keding, L. Heckt, GF. Borcharding  
SamDetect – Ein intelligenter Brand- und Gefahrstoffsensor  
Proceedings der 11. Internationalen Konferenz über Automatische Branderkennung AUBE'99  
Duisburg, Deutschland, 16-18 März 1999, 226-236
- [Kel 95] Dr. J. Kelleter, Institut für Angewandte Physik, Justus-Liebig-Universität Gießen  
persönliche Mitteilung, 1995
- [Kel 96] J. Kelleter  
Künstliche Nase für gasförmige Emissionen aus unvollständiger Verbrennung  
Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1996
- [Kie 02] O. Kiesewetter, E. Kathe, S. Kittelmann, C. Fritz  
Einsatz von Halbleitersensoren in der Lebensmittelanalytik  
Tagungsband der 11. ITG/GMA-Fachtagung Sensoren und Mess-Systeme 2002, Ludwigsburg 11.-12. März 2002, 183-186
- [Kjä 98] J. Kjällstrand, O. Ramnäs, G. Petersson  
Gas chromatographic and mass spectrometric analysis of 36 lignin-related methoxyphenols from uncontrolled combustion of wood  
Journal of Chromatography A, 824 (1998) 205-210
- [Kjä 00] J. Kjällstrand, O. Ramnäs, G. Petersson  
Methoxyphenols from burning of Scandinavian forest plant materials  
Chemosphere 41 (2000) 735-741
- [Kjä 01a] J. Kjällstrand, G. Petersson  
Phenolic antioxidants in wood smoke  
The Science of the Total Environment 227 (2001) 69-75
- [Kjä 01b] J. Kjällstrand, G. Petersson  
Phenolic antioxidants in alder smoke during industrial meat curing  
Food Chemistry 74 (2001) 85-89

- [Kle 02] M. Kleber  
Organische Bodenkolloide  
Internetseite Dr. M. Kleber, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Bodenkunde und Pflanzenernährung  
<http://mlucom6.urz.uni-halle.de/~laagz/Einheit2hum.htm>
- [Koh 89] D. Kohl  
Surface Processes in the Detection of Reducing Gases with SnO<sub>2</sub>-based Devices  
Sensors and Actuators 18 (1989) 71-113
- [Koh 00] D. Kohl, L. Heinert, J. Bock, T. Hofmann, P. Schieberle  
Systematic studies on response of metal-oxide sensor surfaces to straight chain alkanes, alcohols, aldehydes, ketones, acids and esters using the SOMMSA approach  
S&A B 70 (2000) 43-50
- [Koh 01a] D. Kohl  
Function and application of gas sensors  
Journal of Physics D: Applied Physics 34 (2001) R125-R149
- [Koh 01b] D. Kohl, J. Kelleter, H. Petig  
Detection of Fires by Gas Sensors  
In: Sensors Update Volume 9 (eds.: H. Baltes, J. Hesse, J.G. Korvink)  
VCH-Verlag, Weinheim, 2001, 161-223
- [Koh 03] D. Kohl  
Electronic Noses  
In: Nanoelectronics and Information Technology - Advanced Electronic Materials and Novel Devices (ed.: R. Waser)  
Wiley-VCH, Berlin, 2003
- [Kra 88] M. Kramer  
Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Degradationsprodukten aus Steinkohle und ihre Beziehung zur chemischen Konstitution der Kohle  
Dissertation Universität GHS Essen, 1988
- [Kru 98] C. Krummel  
Charakterisierung der Oberflächenreaktionen von CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> auf Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1998
- [Lal 84] R. Lalauze, J.C. Le Thiesse, C. Pijolat, M. Soustelle  
SnO<sub>2</sub> Gas Sensor. Effect of SO<sub>2</sub> Treatment on the Electrical Properties of SnO<sub>2</sub>  
Solid State ionics 12 (1984) 453-457
- [Lau 87] H. Laurs, G. Heiland  
Electrical and optical properties of phthalocyanine films  
Thin Solid Films 149 (1987) 129
- [Lef 02] Leffingwell & Associates  
Smoke Flavor I. – The Flavor of Hardwood Smoke  
<http://www.leffingwell.com/smoke.htm>
- [Len 96] D. Lenoir, S. Leichsenring  
Konzepte und Methoden des Umweltschutzes: das Beispiel Dioxine  
Chem. unserer Zeit 30 (1996) 233-238
- [Len 99] K. Lenkeit, G. Golloch, A. Schumann  
Tsts Regarding the Suitability and use of Ion Mobility Spectrometers for Early Detection of Chemical Degradation Products  
Proceedings der 11. Internationalen Konferenz über Automatische Branderkennung AUBE'99  
Duisburg, Deutschland, 16-18 März 1999, 295-302

- [Lev 95] J. Levec, A. Pintar  
Catalytic oxidation of aqueous solutions of organics. An effective method for removal of toxic pollutants from waste water  
Catalysis Today 24 (1995) 51-58
- [Lex 90] Lexikon der Holztechnik  
Fachbuchverlag Leipzig, 1990
- [Lez 89] C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (eds.)  
Phthalocyanines: Properties and Applications, Volume 1  
VCH Verlag, Weinheim New York Basel Cambridge Tokyo, 1989
- [Lin 90] J. Lind, X. Shen, T.E. Eriksen, G. Merenyi  
The One-Electron Reduction Potential of 4-Substituted Phenoxy Radicals in Water  
J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 479-482
- [Lin 96] E. Lins  
Experimenteller Aufbau und Untersuchung eines Gassensorsystems zur Zustandserkennung  
Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1996
- [Lin 98] O. Linden  
Branderkennung durch Detektion brandspezifischer Gase – Untersuchung zum Ansprechverhalten von Gassensorsystemen  
Diplomarbeit, Bergische Universität Wuppertal, 1998
- [Lin 99] O. Linden, H. Hölemann  
Versuche zur Eignung von Gassensoren für die Brandmeldetechnik  
Proceedings der 11. Internationalen Konferenz über Automatische Branderkennung AUBE'99  
Duisburg, Deutschland, 16-18 März 1999, 122-139
- [Lüe 01] L. Lürer  
Über den Einfluss des Sauerstoffs auf die elektrische Leitfähigkeit und Photostabilität von dünnen Filmen  $\pi$ -konjugierter Verbindungen  
Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 2001
- [Luf 00] Abschlussbericht zum Unterauftrag des Technologieprogramms Lufo II  
Brandlastanalyse und Vorschläge zur Sensorauswahl  
Institut für Angewandte Physik, Justus-Liebig-Universität Gießen, 20.01.00
- [Mad 89] M.J. Madou, S.R. Morrison  
Chemical Sensing with Solid State Devices  
Academic Press Inc., San Diego, 1989
- [Mat 02a] G. Matz, T. Hunte, P. Rusch, A. Harder, A. Schillings, P. Rechenbach, R. Harig, W. Schröder  
Neue Techniken zur Gefahrstoff-Schnellanalyse bei Chemieunfällen und Bränden  
1. Teil: Gefahrstoff-Detektoren-Array (GDA) zur Detektion und Warnung  
Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 62 (2002) 203-207
- [Mat 02b] G. Matz, T. Hunte, P. Rusch, A. Harder, A. Schillings, P. Rechenbach, R. Harig, W. Schröder  
Neue Techniken zur Gefahrstoff-Schnellanalyse bei Chemieunfällen und Bränden  
2. Teil: Mobiles Gaschromatograf-Massenspektrometer-System zur schnellen Identifizierung und Quantifizierung von Gefahrstoffen  
Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 62 (2002) 327-331
- [McL 95] F. McLafferty, F. Turecek  
Interpretation von Massenspektren  
Spektrum Akademischer Verlag, 1995
- [Mei 92] D. Meier, O. Faix  
Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry  
In: Methods in Lignin Chemistry (eds.: S.Y. Lin, C.W. Dence),  
Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1992, 177-199

- [Mer 86] W. Merz, H.-J. Neu, M. Kuck, K. Winkler, S. Gorbach, H. Muffler  
Ein Verfahren zur Erzeugung und analytischen Charakterisierung von Brandgasen  
Fresenius Z. Anal. Chem. 325 (1996) 449-460
- [Mer 02a] ChemDAT – The Merck Chemical Databases  
<http://www.merck.de/english/services/chemdat/english/index.html>
- [Mer 02b] Merck Sicherheitsdatenblatt  
Hydrochinon zur Synthese, Artikelnummer 822333
- [Mol 95] C. Moleysson, M. Passard, J.P. Blanc, V. Battut, J.P. Germain, A. Pauly, V. Demarne, A. Grisel, C. Tiret, R. Planade  
Elaboration and tests of microelectronically designed gas sensors with phthalocyanine sensitive layers  
S&A B 26-27 (1995) 144-149
- [Mol 00] S.C. Moldoveanu  
Pyrolysis GC/MS, Present and Future (Recent Past and Present Needs)  
Proceedings of the 23<sup>rd</sup> International Symposium on Capillary Chromatography, Riva del Garda, Italy June 2-5, 2000  
[http://www.richrom.com/html/iocd\\_pl.html](http://www.richrom.com/html/iocd_pl.html)
- [Mor 87] C.E. Mortimer  
Chemie: Das Basiswissen der Chemie  
Georg Thieme Verlag Stuttgart New York, 1987
- [Mor 98] Y. Moro-oka  
Reactivities of active oxygen species and their roles in the catalytic oxidation of inactive hydrocarbon  
Catalysis Today 45 (1998) 3-12
- [Mue 00] W. Muenchmeyer, A. Walte, G. Matz  
Improving electronic noses using a trap and thermal desorption unit  
S&A B 69 (2000) 379-383
- [Nil 99] M. Nilsson, A. Ingemarsson, J.R. Pedersen, J.O. Olsson.  
Slow pyrolysis of willow (salix) studied with GC/MS and GC/FTIR/FID  
Chemosphere 38 (1999) 1469-1479
- [NIST 98] NIST Massenspektren-Bibliothek 1998
- [Nol 01] C.G. Nolte, J.J. Schauer, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit  
Highly Polar Organic Compounds Present in Wood Smoke and in the Ambient Atmosphere  
Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 1912-1919
- [Ort 95] Ortner, Hensler  
Beurteilung von Kunststoffbränden - Bei einer Störung des bestimmungsgemäßen Betriebs entstehende Stoffe nach den Anhängen II - IV der 12. BImSchV  
Publikationen des bayrischen Landesamtes für Umweltschutz, Az: 1/7-1515-21294  
<http://www.bayern.de/LFU/luft/ku-braende>
- [Pea 03/#] T.C. Pearce, S.S. Schiffman, H.T. Nagle, J.W. Gardner (eds.)  
Handbook of Machine Olfaction: Electronic Nose Technology, Chapter #  
Wiley-VCH, Weinheim, 2003
- [Per 02] R.A. Perez, C. Sanchez-Brunete, R.M Calvo, J.L. Tadeo  
Analysis of Volatiles from Spanish Honeys by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry  
J. Agric. Food Chem. 50 (2002) 2633-2637

- [Pet 84] R.C. Petterson  
The chemical composition of wood  
In: Chemistry of Solid Wood (ed.: R. Rowell), Adv. Chem. Series 207,  
American Chemical Society, Washington DC, 1984, 57-126
- [Pin 97] A. Pintar, G. Bercic, J. Levec  
Catalytic liquid-phase oxidation of aqueous phenol solutions in a trickle bed reactor  
Chemical Engineering Science 52 (1997) 4143-4153
- [Por 99] S. Porath  
Erzeugung von Chemierohstoffen aus Kukersit durch Pyrolyse  
Dissertation, Universität Hamburg, 1999
- [Pra 97] K.F.E. Pratt, D.E. Williams  
Self diagnostic gas sensitive resistors in sour gas applications  
S&A B 45 (1997) 147-153
- [Pra 01a] J. Pracht  
Abiotische frühdiagenetische Redoxprozesse mit Eisen  
Dissertation Universität Heidelberg 2001
- [Pra 01b] J. Pracht, J. Boenigk, M. Isenbeck-Schröter, F. Keppler, H.F. Schöler  
Abiotic Fe(III) induced mineralization of phenolic substances  
Chemosphere 44 (2001) 613-619
- [Qui 01] VDI/VDE-IT, Verbundfaltblatt Mikrosystemtechnik – BMBF-Projekt: QuickSpec  
Metalloxidsensoren mit schneller zyklischer Heizung für den Einsatz in spezifischen  
Luftgütesystemen  
<http://www.vdivde-it.de/mst/foerderung/verbuende/projekte2001.html>
- [Rog 97a] W. F. Rogge, L.M. Hildemann, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit  
Sources of Fine Organic Aerosol. 8. Boilers Burning No. 2 Distillate Fuel Oil  
Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 2731-2737
- [Rog 97b] W. F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit  
Sources of Fine Organic Aerosol. 7. Hot Asphalt Roofing Tar Pot Fumes  
Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 2726-2730
- [Rog 98] W. F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit  
Sources of Fine Organic Aerosol. 9.  
Pine, Oak and Synthetic Log Combustion in Residential Fireplaces  
Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 13-22
- [Röm 89] Römpf Chemie Lexikon Band 1 (Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz)  
Georg Thieme Verlag Stuttgart New York, 1989
- [Röm 91] Römpf Chemie Lexikon Band 4 (Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz)  
Georg Thieme Verlag Stuttgart New York, 1991
- [Ros 00] S.L. Rose-Pehrsson, R.E. Shaffer, S.J. Hart, F.W. Williams, D.T. Gottuk, B.D. Strehlen, S.A. Hill  
Multi-criteria fire detection systems using a probabilistic neural network  
S&A B 69 (2000) 325-335
- [Sad 92] Y. Sadaoka  
Organic Semiconductor Gas Sensors  
In: Gas Sensors (ed.: G. Sberveglieri)  
Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, 187-218
- [Sak 83] H. Sakuma, M. Kusama, S. Munakata, T. Ohsumi, S. Sugawara  
The Distribution of Cigarette Smoke Components between Mainstream and Sidestream Smoke:  
I. Acidic Components  
Beiträge zur Tabakforschung International 12 (1983) 63-71

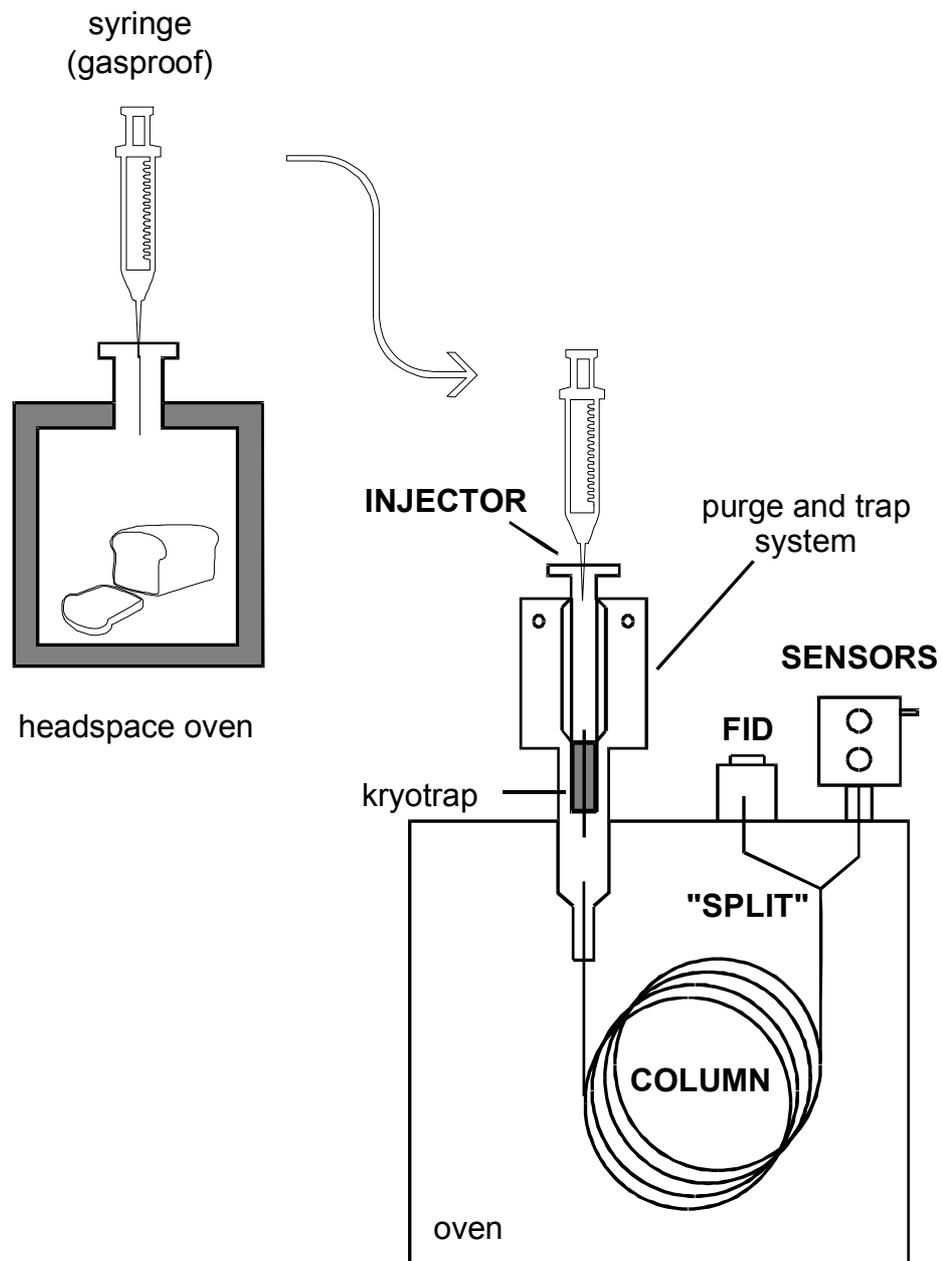
- [Sap 79] R. Sappok  
Phthalocyanine  
In: Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie, Band 18 (Hrsg.: E. Bartholome et. al.)  
Verlag Chemie Weinheim, Deerfield Beach, Basel, 1979
- [Scha 99a] J.J. Schauer, M.J. Kleeman, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit  
Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 2.  
C<sub>1</sub> through C<sub>30</sub> Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks  
Environ. Sci. Technol. 33 (1999) 1578-1587
- [Scha 99b] J.J. Schauer, M.J. Kleeman, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit  
Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 1.  
C<sub>1</sub> through C<sub>29</sub> Organic Compounds from Meat Charboiling  
Environ. Sci. Technol. 33 (1999) 1566-1577
- [Scha 00] E. Schaller  
Applications and Limits of „Electronic Noses“ in the Evaluation of Dairy Products  
Dissertation, ETH-Zürich, 2000
- [Scha 01] J.J. Schauer, M.J. Kleeman, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit  
Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3.  
C<sub>1</sub>-C<sub>29</sub> Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood  
Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 1716-1728
- [Scha 02a] J.J. Schauer, M.J. Kleeman, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit  
Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5.  
C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub> Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles  
Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 1169-1180
- [Scha 02b] J.J. Schauer, M.J. Kleeman, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit  
Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 4.  
C<sub>1</sub>-C<sub>27</sub> Organic Compounds from Cooking with Seed Oils  
Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 567-575
- [Scha 02c] Hr. Scharfenberger, Fa. Siegwerk GmbH, Laborleiter Analytik  
persönliche Mitteilung, Februar 2002
- [Schä 94] M. Schäfer  
Messungen in Gasgemischen mit Gassensorik und Infrarot-Spektroskopie  
Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1994
- [Schi 98] P. Schieberle, T. Hofmann, D. Kohl, C. Krummel, L. Heinert, J. Bock, M. Traxler  
High resolution gas chromatography – Selective odorant measurement by multisensor array  
A useful technique to develop tailor-made chemosensor arrays for food flavor analysis  
In: Flavor Analysis. Development in Isolation and Characterization (eds.: C.J. Mussinan, M.J. Morello) American Chemical Society, Washington DC, 1998, 359-374
- [Schi 02] P. Schieberle  
Vortrag: Können Chemosensoren riechen ?  
11. ITG/GMA-Fachtagung Sensoren und Mess-Systeme 2002, Ludwigsburg 11.-12. März 2002
- [Schl 99] D. Schlettwein, J.M. Meyer, N.I. Jaeger  
Intermolecular Interactions and Electrical Properties in Thin Films of  
Tetrapyridotetraazaporphyrinatozinc(II)  
J. Porph. Phthalocyanines 3 (1999) 611
- [Schl 01] D. Schlettwein  
Electronic properties of molecular organic semiconductor thin films  
In: Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials (ed.: H.S. Nalwa)  
Academic Press, San Diego, 2001

- [Schl 02] Priv.-Doz. Dr. D. Schlettwein, Physikalische Chemie 1, Universität Oldenburg  
persönliche Mitteilung, Dezember 2002
- [Schm 81] K.H. Schmidt, I. Romey  
Kohle – Erdöl – Erdgas: Chemie und Technik  
Vogel-Verlag Würzburg, 1981
- [Schr 00] F.W. Schreiber  
Perceived Air Quality: Investigation of the Non-Sensory Odor Assessment in Indoor Environments  
Dissertation, TU-Berlin, 2000
- [Schr 01] P. Schroth, M.J. Schöning, H. Lüth, B. Weißbecker, H.E. Hummel, S. Schütz  
Extending the capabilities of an antenna/chip biosensor by employing various insect species  
S&A B 78 (2001) 1-5
- [Schü 94] A. Schütze  
Präparation und Charakterisierung von Phthalocyanin-Schichten zum Nachweis oxidierender und  
reduzierender Gase  
Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1994
- [Schü 99] S. Schütz, B. Weißbecker, U.T. Koch, H.E. Hummel  
Detection of volatiles by diseased potato tubers using a biosensor on the basis of intact insect  
antenna  
Biosensors and Bioelectronics 14 (1999) 221-228
- [Sha 84] F. Shafizadeh  
The Chemistry of Pyrolysis and Combustion  
In: Chemistry of Solid Wood (ed.: R. Rowell), Adv. Chem. Series 207,  
American Chemical Society, Washington DC, 1984, 489-529
- [Sim 98] B.R.T. Simoneit  
Executive Summary of Final Report: Organic Tracers of Plant Classes in Biomass Combustion and  
Smoke in Aerosols  
EPA Grant Number: R823990  
<http://es.epa.gov/ncer/final/grants/95/chemistryair/simoneit.html>
- [Sim 99] B.R.T. Simoneit, J.J. Schauer, C.G. Nolte, D.R. Oros, V.O. Elias, M.P. Fraser, W.F. Rogge,  
G.R. Cass  
Levogluconan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles  
Atmospheric Environment 33 (1999) 173-182
- [Sim 01] I. Simon, N. Bârsan, M. Bauer, U. Weimar  
Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance  
S&A B 73 (2001) 1-26
- [Sta 95] E.A. Stadlbauer, G.N. Schrauzer, J. Eberheim, A. Eberheim  
Vortrag: Catalytic Decomposition of N<sub>2</sub>O  
1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, 17.-22.  
Dezember 1995
- [Ste 76] J.R. Stetter, D.R. Rutt, K.F. Blurton  
Portable Gas Chromatograph and Electrochemical Detector for Carbon Monoxide  
Analytical Chemistry 48 (1996) 924-925
- [Str 94] A. Streitwieser, C.H. Heathcock, E.M. Kosower  
Organische Chemie  
VCH Verlag Weinheim New York Basel Cambridge Tokyo, 1994
- [Sup 98] Fa. Supelco  
Katalog Chromatographie-Produkte für Analytik und Aufreinigung, 1998

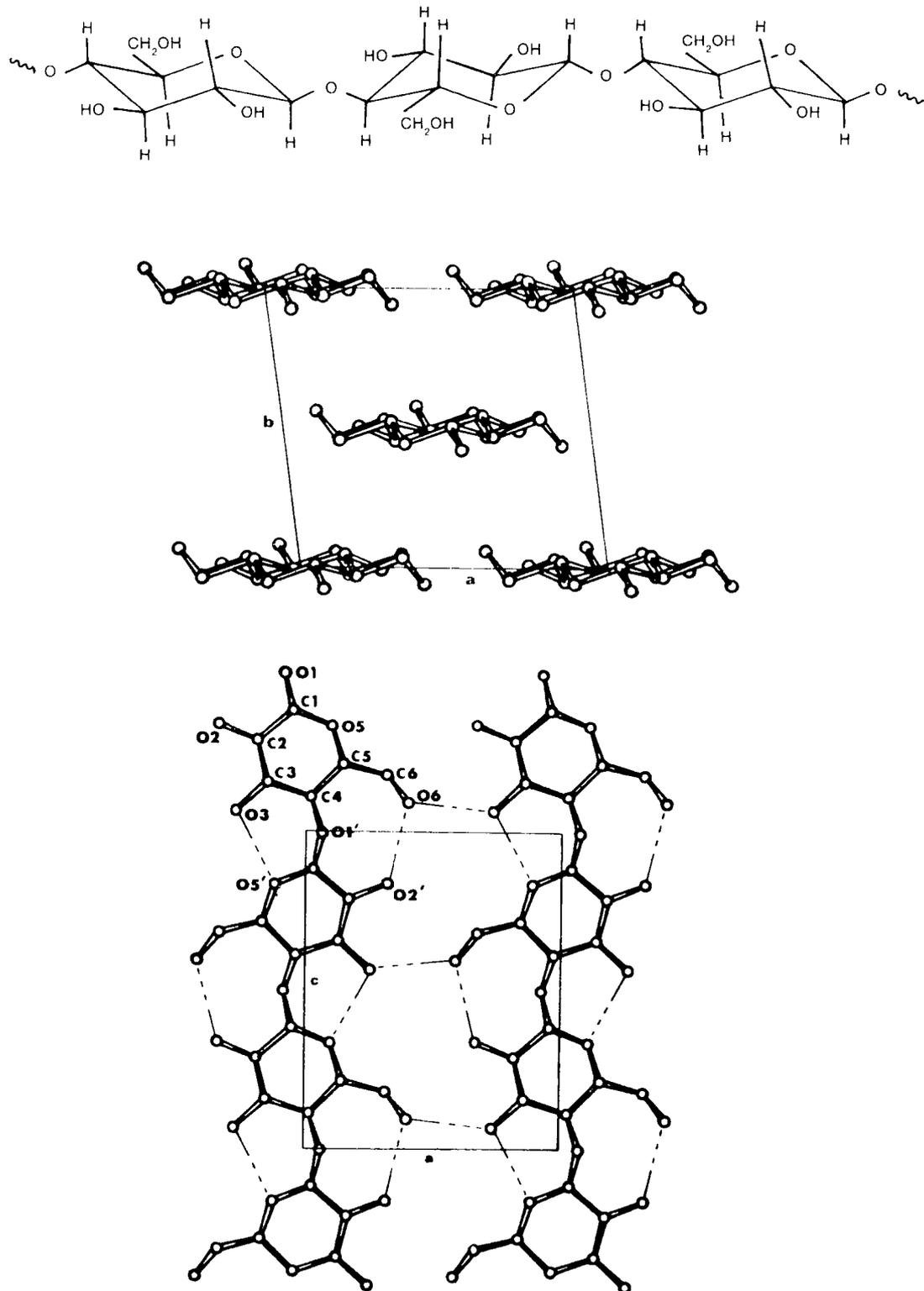
- [Sup 99] Supelco Bulletin 923A  
Solid Phase Microextraction: Theory and Optimization of Conditions, 1999
- [Sup 01b] Supelco Bulletin 928  
Solid Phase Microextraction Troubleshooting Guide, 2001
- [Sup 02] Fa. Supelco, SPME-Seminar, Sigma-Aldrich, Darmstadt, 13.03.02  
persönliche Mitteilung, März 2002
- [Sup 03] Fa. Supelco, Serviceauskunft  
persönliche Mitteilung, April 2003
- [Ulr 99] M. Ulrich  
Leitfähigkeitsmodell gassensitiver polykristalliner Metalloxidschichten unter Berücksichtigung von Percolationseffekten  
Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1999
- [UST 03] Fa. Umweltsensortechnik GmbH, Geschwenda  
<http://www.umweltsensortechnik.de>
- [Uwi 95] V. Uwira, A. Schütze, D. Kohl  
Detection of low hydrogen concentrations by a Cu-Pc-Sensor  
S&A B 26-27 (1995) 153-157
- [Uwi 99] V. Uwira  
Entwicklung eines Meßsystems für Umweltgase mit verbesserter Empfindlichkeit und Selektivität  
Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1999
- [Var 97] Fa. Varian Associates, Inc.  
Operator's Manual: Sample Preconcentration Trap (SPT), 1997
- [Var 99] Fa. Varian Deutschland GmbH  
Customer Manual: Saturn Training Course, 1999
- [Var 00a] Fa. Varian Inc.  
Katalog Chromatography & Spectroscopy Supplies, 2000
- [Var 00b] Fa. Varian Deutschland GmbH  
Model 3800, Custom Plumbing Diagramm, 2000
- [Var 01] Fa. Varian Deutschland GmbH und Prof. Dr. M. Oehme, Universität Basel, Schweiz  
Unterlagung zum Trainingskurs: Interpretation von Massenspektren - Grundlagen und praktische Anwendung, 3.-4. Mai 2001
- [vEw 80] R.L. van Ewyk, A.V. Chadwick, J.D. Wright  
Electron Donor-Acceptor Interactions and Surface Semiconductivity in Molecular Crystals as a Function of Ambient Gas  
J.C.S. Faraday I. 76 (1980) 2194-2205
- [vHa 96] E.R.E. van der Hage, J.J. Boon  
On-line Curie-point pyrolysis-high-performance liquid chromatographic-mass spectrometric analysis of lignin polymers  
Journal of Chromatography A, 736 (1996) 61-65
- [Vol 00] M.E. Vol'pin, G.N. Novodarova, N.Y. Krainova, V.P. Lapikova, A.A. Aver'yanov  
Redox and fungicidal properties of phthalocyanine metal complexes as related to active oxygen  
Journal of Inorganic Biochemistry 81 (2000) 285-292

- [Wat 96] M. Watt  
The Chemical Structure of Coal Tar and Char During Devolatilization  
M.S. Thesis, Department of Chemical Engineering, Brigham Young University 1996  
<http://www.et.byu.edu:8080/~tom/students/watt.html>
- [Web 02] J. Weber  
Definition of Soil Organic Matter  
Internetseite Fa. Humintech  
[http://www.humintech.de/049/articles/article\\_definition\\_of\\_soil\\_organic\\_matter.html](http://www.humintech.de/049/articles/article_definition_of_soil_organic_matter.html)
- [Wei 95] U. Weimar, W. Göpel  
A.c. measurements on tin oxide sensors to improve selectivities and sensitivities  
Sensors and Actuators B 26 (1995) 13-18
- [Wei 01] A. Wei, K. Mura, T. Shibamoto  
Antioxidative Activity of Volatile Chemicals Extracted from Beer  
J. Agric. Food Chem. 49 (2001) 4097-4101
- [Wil 96] P.T. Williams, S. Besler  
The Influence of Temperature and Heating Rate on the Slow Pyrolysis of Biomass  
Renewable Energy 7 (1996) 233-250
- [Wri 89] J.D. Wright  
Gas Adsorption on Phthalocyanines and its effects on electrical properties  
Progress in Surface Science 31 (1989) 1-60
- [Wri 95] J.D. Wright  
Molecular Crystals  
Cambridge University Press, Cambridge, 1995
- [Yam 92] N. Yamazoe, N. Miura  
New Approaches in the Design of Gas Sensors  
In: Gas Sensors (ed.: G. Sberveglieri)  
Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, 1-42
- [Yoo 98] J.S. Yoo  
Selective gas-phase oxidation at oxide nanoparticles on microporous materials  
Catalysis Today 41 (1998) 409-432





**Abb. 2.1:** Apparativer Aufbau des HRGC/SOMMSA-Systems am Beispiel der Messung von Lebensmittelaromen, modifiziert nach [Schi 98].



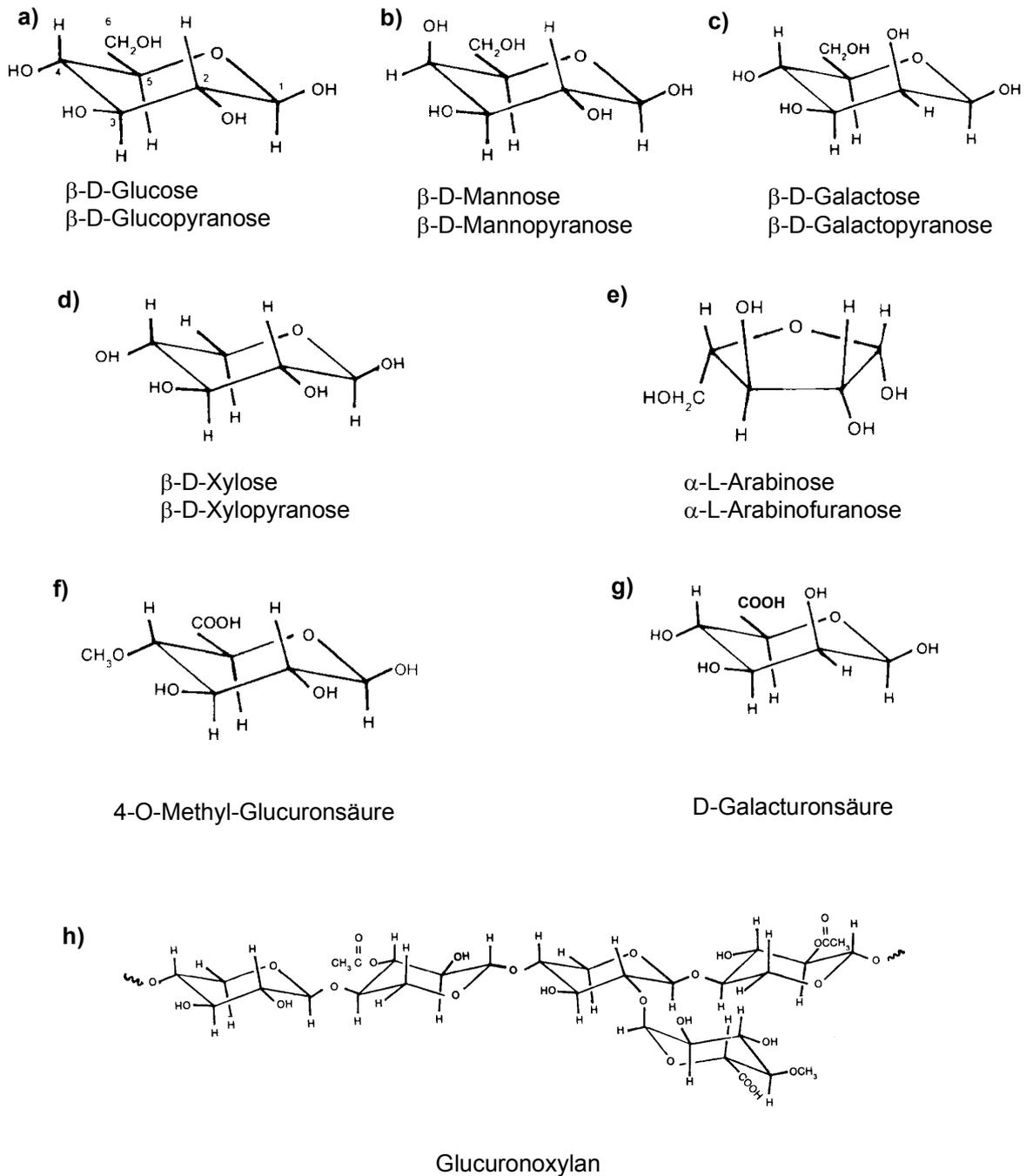
**Abb. 2.2:**

Cellulose:

Oben: Ausschnitt einer linearen Cellulose-Kette aus Anhydro-D-Glucopyranose-Einheiten [Pet 84].

Mitte: Axiale Projektion der Kristallstruktur von Cellulose [Pet 84].

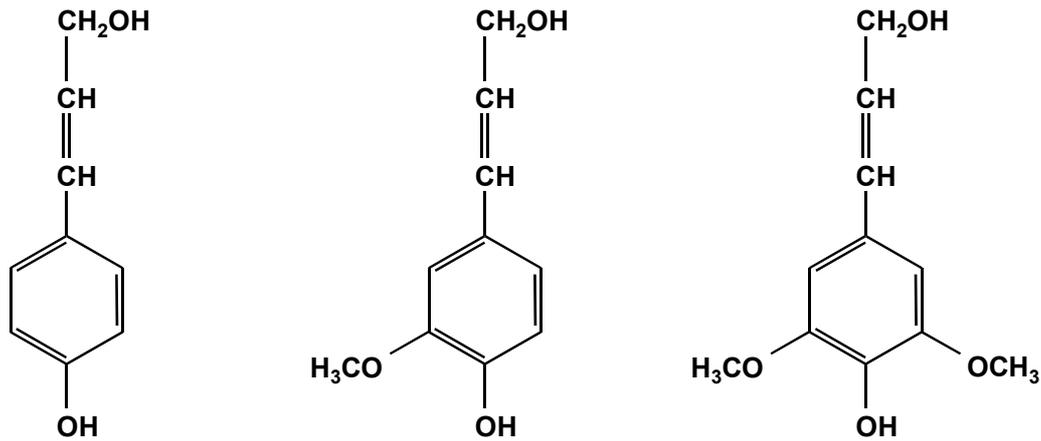
Unten: Planare Projektion der Kristallstruktur von Cellulose [Pet 84].

**Abb. 2.3:**

Bestandteile der Hemicellulose:

a) - g) Hauptmonomere der Hemicellulose (a) - f): [Pet 84], g): modifiziert nach [Pet 84].

h) Ausschnitt einer Polysaccharidkette des Glucuronoxylans aus D-Xylose-Resten, 4-O-Methyl-Glucuronsäure-Resten und Acetyl-Substituenten an den D-Xylose-Resten [Pet 84].

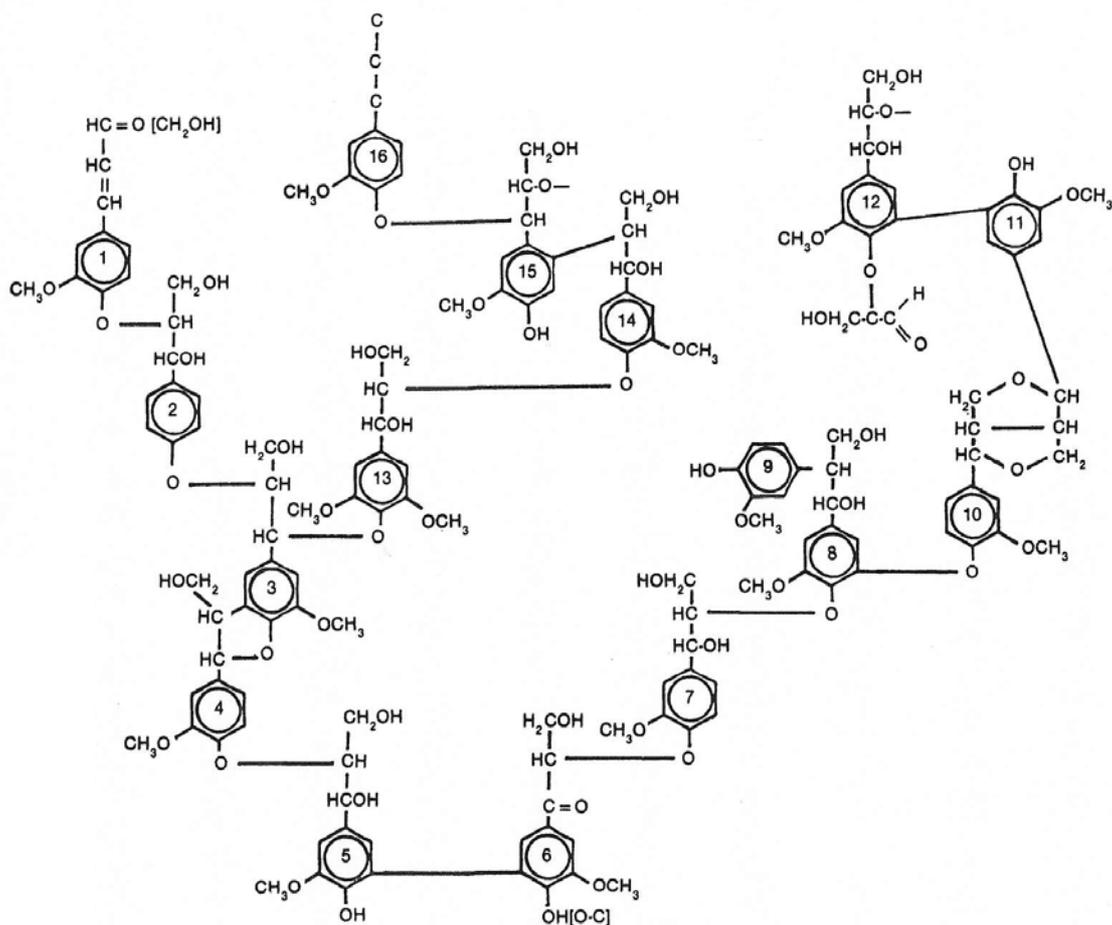
**Abb. 2.4:**

Vorläufersubstanzen der Biosynthese von Lignin (nach [Pet 84]):

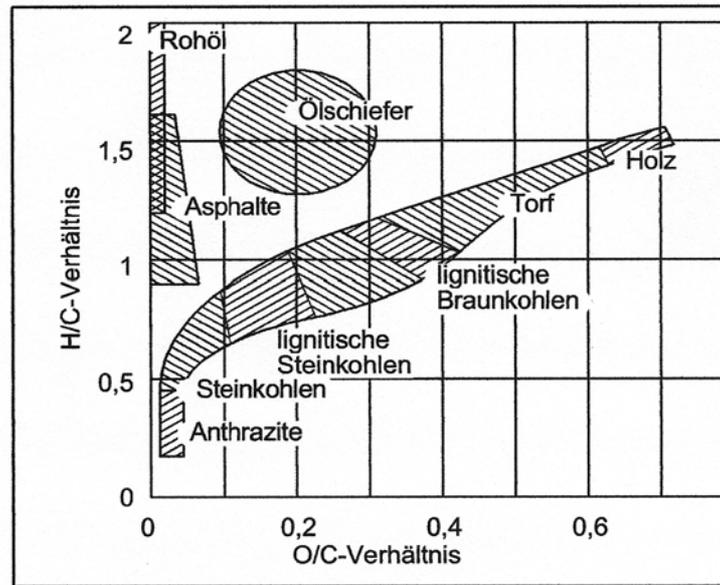
Links: p-Coumaryl-Alkohol (p-phenolische Struktur ohne Methoxy-Gruppe).

Mitte: Coniferyl-Alkohol (Guaiacyl-Struktur mit einer Methoxy-Gruppe).

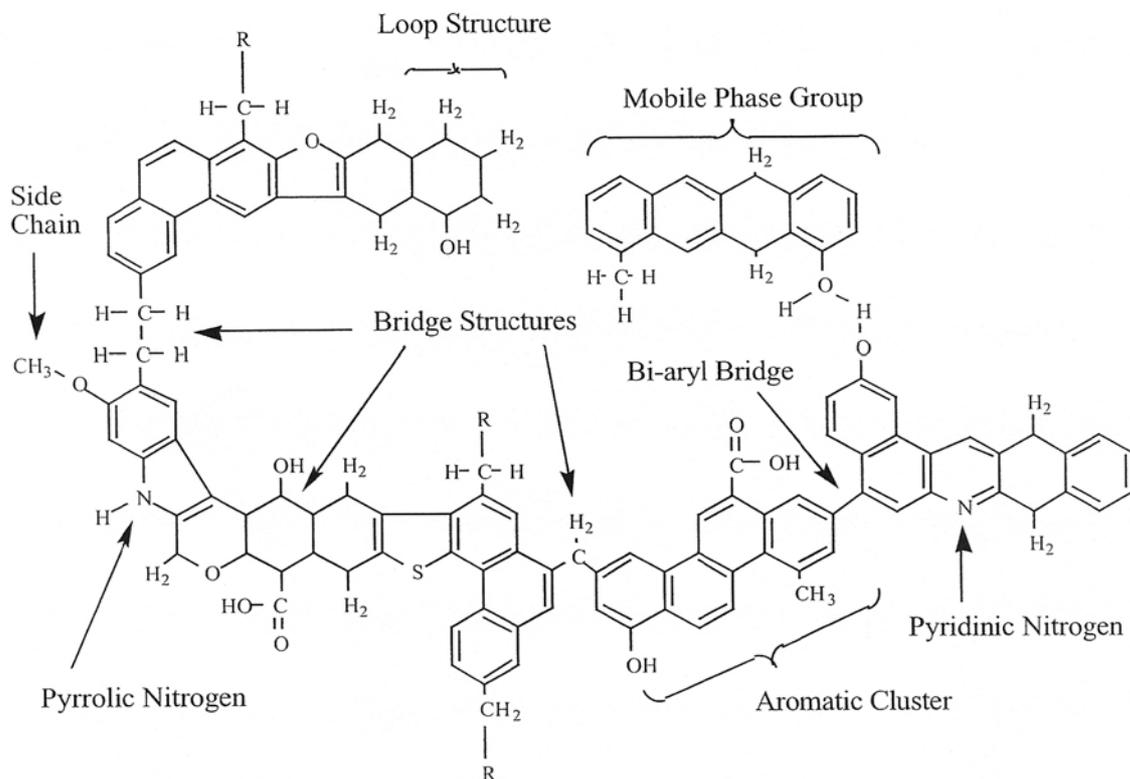
Rechts: Sinapyl-Alkohol (Syringyl-Struktur mit zwei Methoxy-Gruppen).

**Abb. 2.5:**

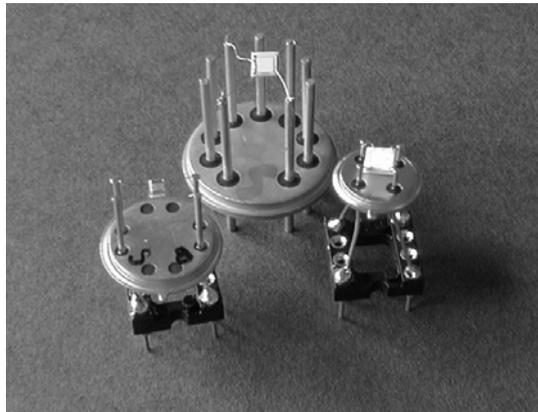
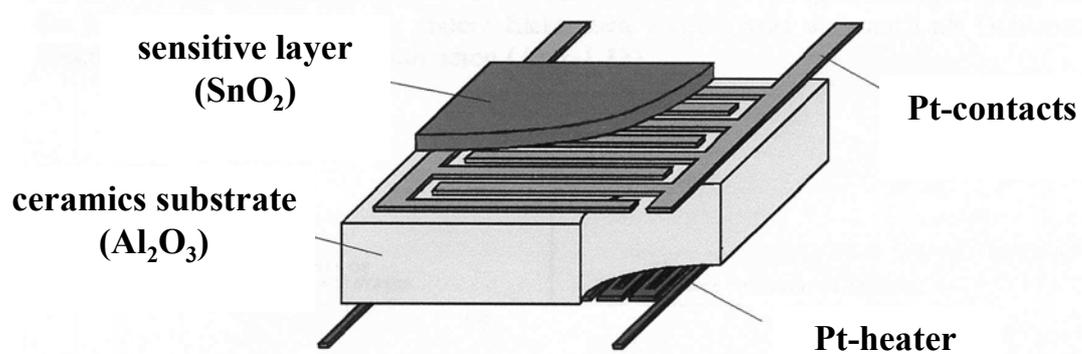
Hypothetische zweidimensionale Struktur eines Nadelholzlignins [Pet 84].

**Abb. 2.6:**

Stufen der Inkohlung mit typischen Verhältnissen der Anteile von Wasserstoff / Kohlenstoff und Sauerstoff / Kohlenstoff [Por 99].

**Abb. 2.7:**

Hypothetische Struktur eines Kohlenmakromoleküls mit 18 aromatischen Ringen, 1 nichtaromatischen Ring und 5 heterozyklischen Ringen [Wat 96]. Bitumenanteile nicht berücksichtigt.

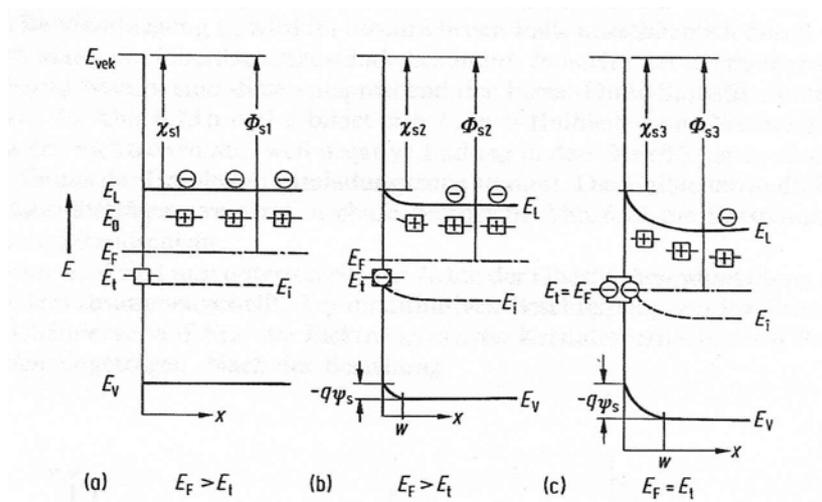
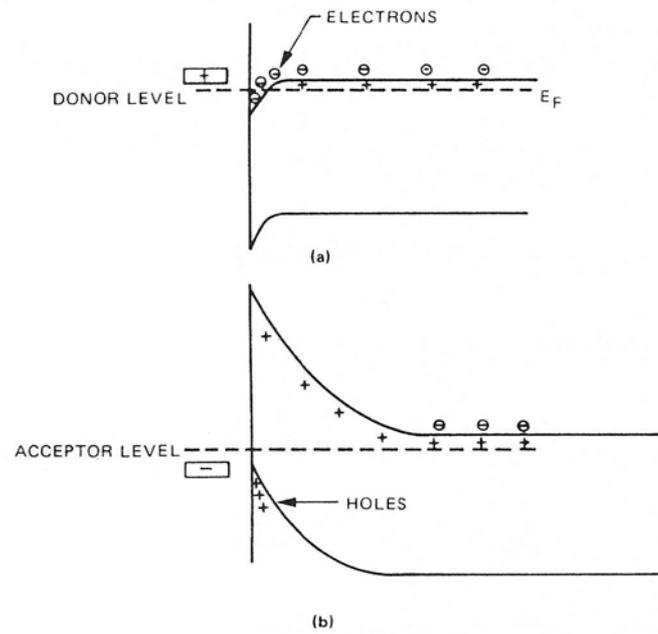


**Abb. 3.1:**

Halbleiter-Gassensoren:

Oben: Schematischer Aufbau, modifiziert nach [Bec 00, Lin 96].

Unten: Foto von Dünnschicht- (links) und Dickschicht-Sensoren (mitte, rechts).

**Abb. 3.2:**

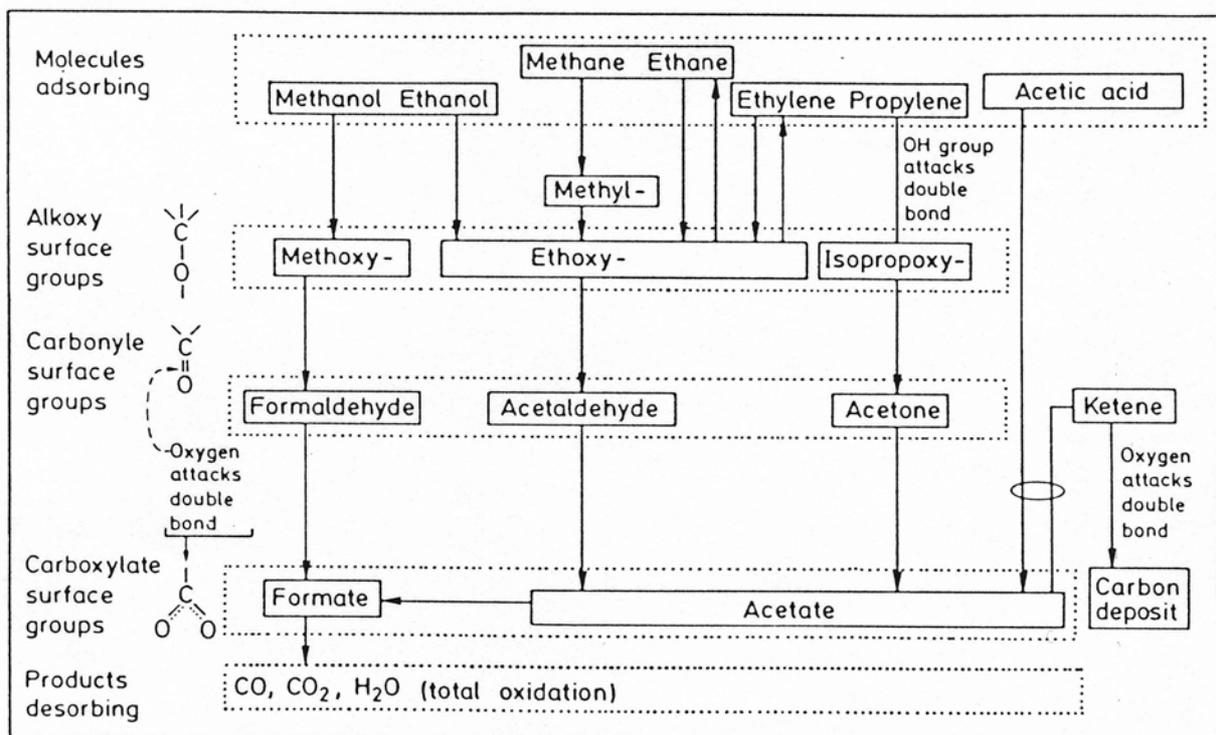
Bandschema von Halbleitern:

Oben: Bandverbiegung an der Oberfläche durch (a) Donator- und (b) Akzeptorzustände [Mad 89].

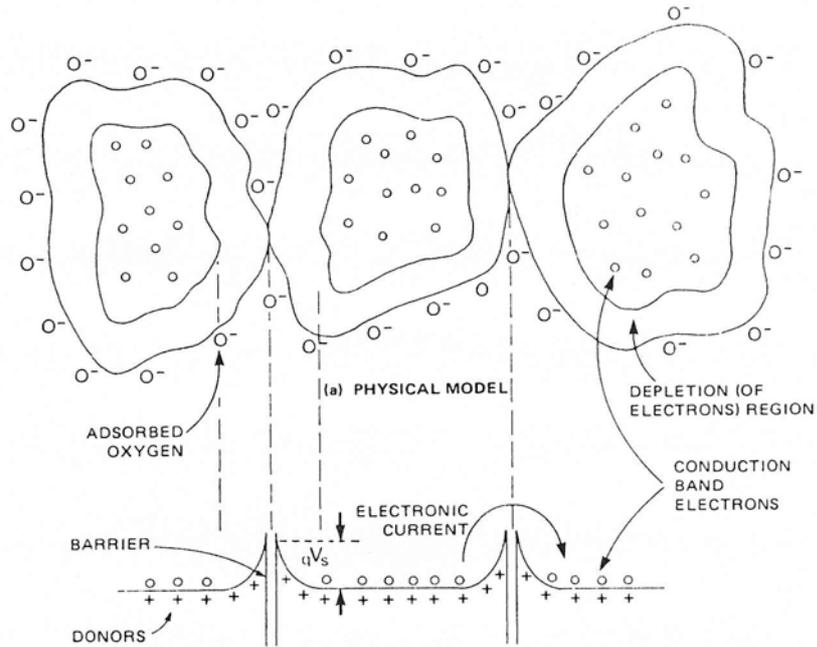
Unten: Fermi-Level-Pinning durch Sauerstoff-Adsorption [Ber 92].

**Abb. 3.3:**

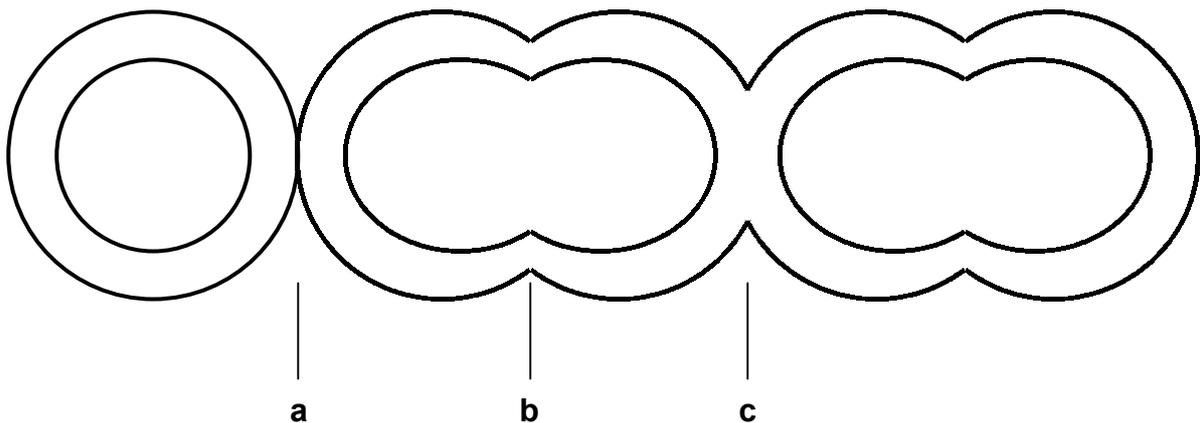
Adsorption von Methan (links) und Ethanol (rechts) auf einer  $\text{SnO}_2$ -Oberfläche [Koh 89].

**Abb. 3.4:**

Schematische Darstellung von Oberflächenreaktionen verschiedener organischer Verbindungen auf  $\text{SnO}_2$ -Oberflächen [Koh 89].

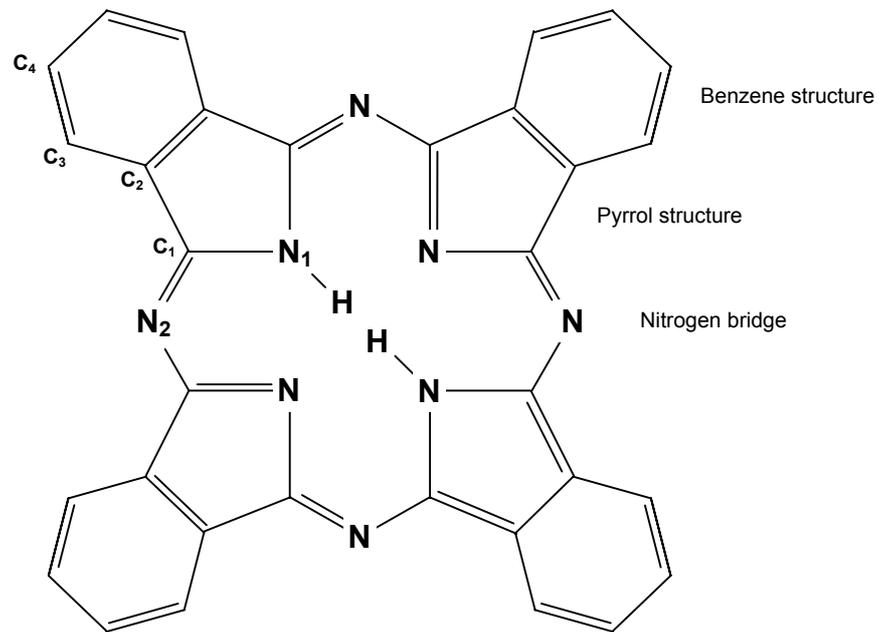
**Abb. 3.5:**

Verarmungsrandschicht und Bandverbiegung an den Korngrenzen von polykristallinem  $\text{SnO}_2$  unter Luftatmosphäre [Mad89].

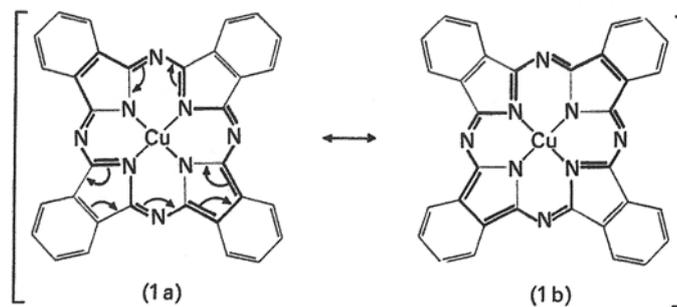
**Abb. 3.6:**

Kornübergänge:

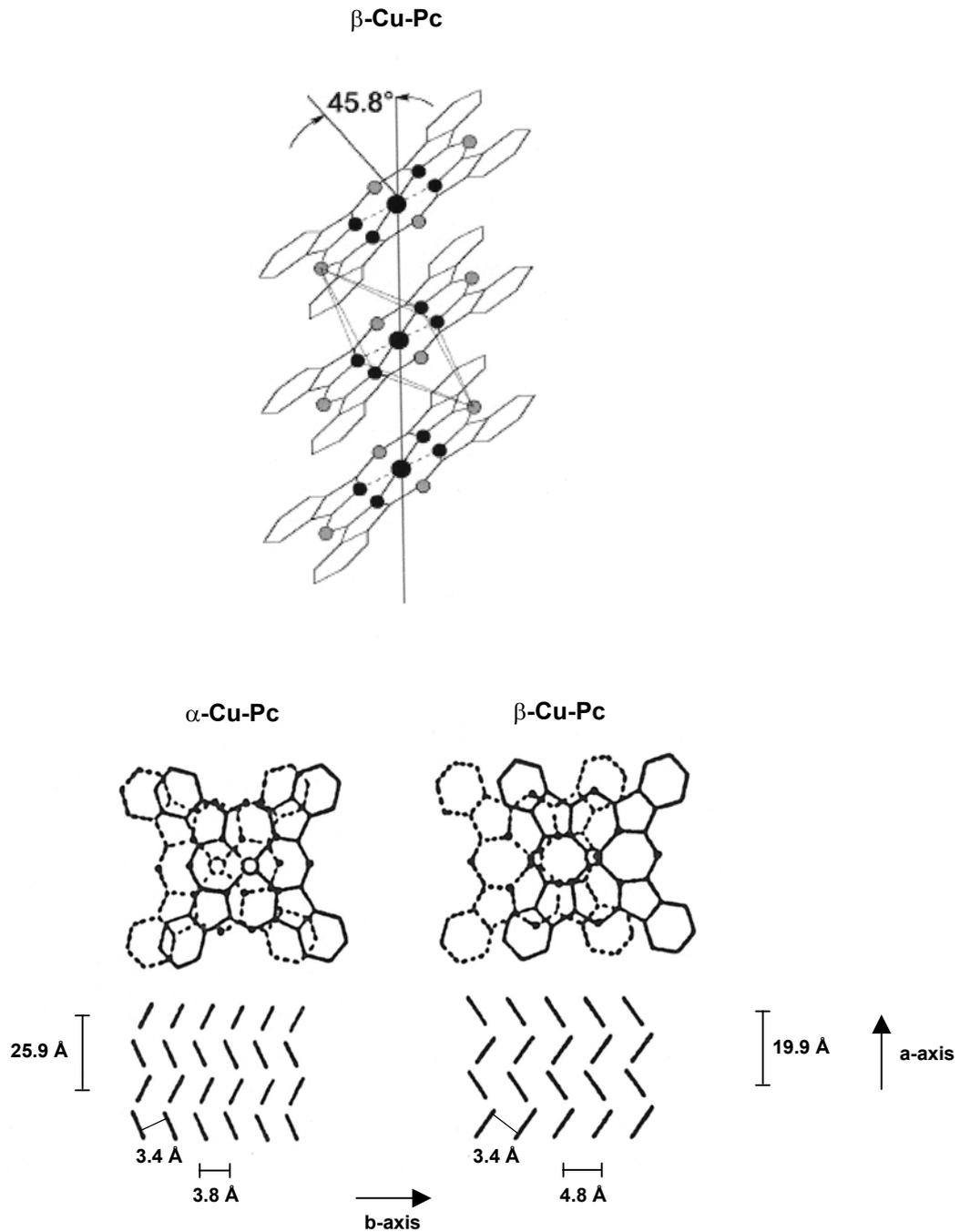
- Punkt- bzw. flächenförmige Kontaktstelle (Schottky-Barriere).
- Offener Neck-Übergang.
- Geschlossener Neck-Übergang.

**Abb. 3.7:**

Molekularstruktur des metallfreien Phthalocyanins ( $H_2\text{-Pc}$ ). Gezeigt ist eine mesomere Grenzstruktur des  $\pi$ -Elektronensystems, nach [Chr 90].

**Abb. 3.8:**

Molekularstruktur des Kupfer-Phthalocyanins [Chr 90].

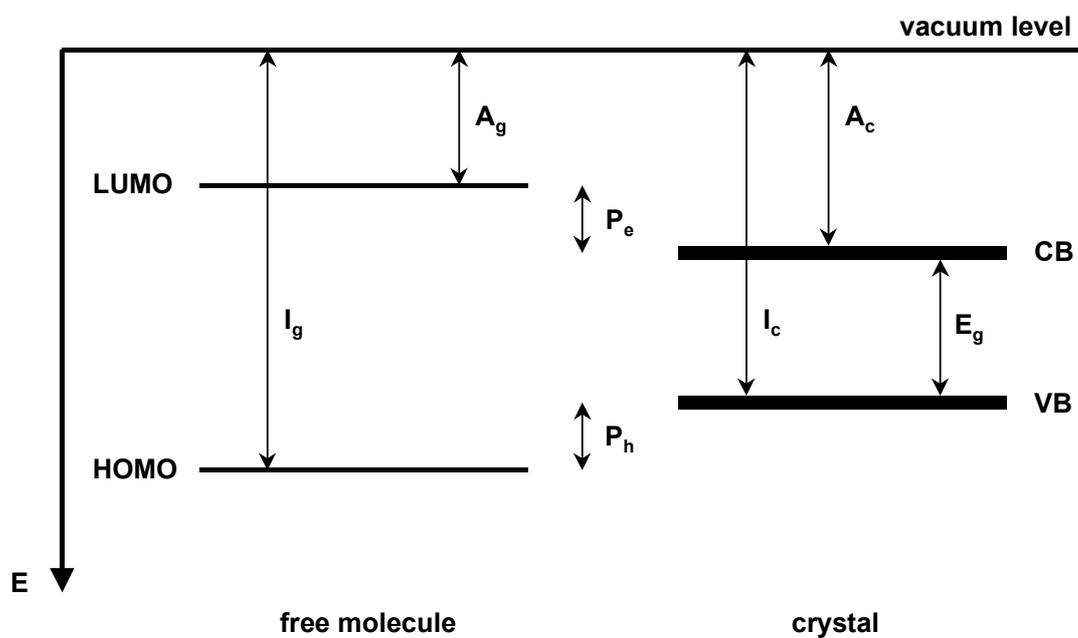
**Abb. 3.9:**

Fischgrätenstruktur von kristallinem Cu-Pc:

Oben: Stapelanordnung von Cu-Pc in  $\beta$ -Modifikation, Seitenansicht [Lüe 01, Lez 89].

Mitte: Stapelanordnung von Cu-Pc in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation, Ansicht auf Molekülebene [Sad 92].

Unten: Anordnung der Cu-Pc-Stapel im Kristall ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation), modifiziert nach [Sad 92].

**Abb. 3.10:**

Elektronische Niveaus von Elektronen im freien Molekül und im organischen Halbleiter.

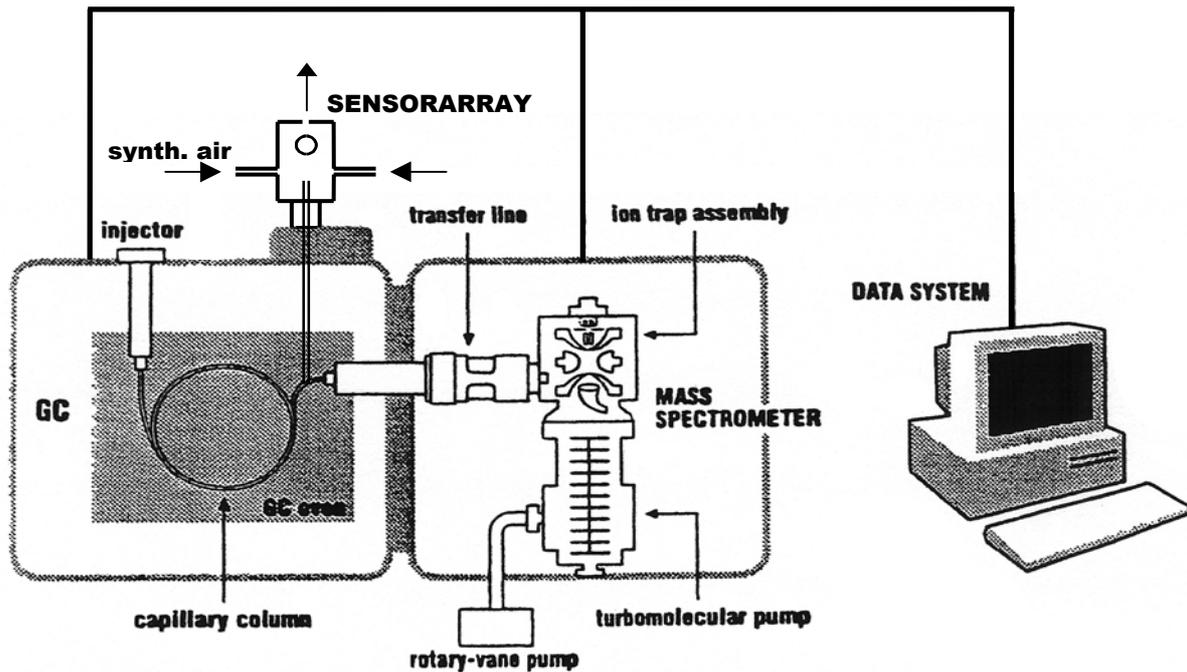


Abb. 4.1:

Apparativer Aufbau des HRGC/SOMMSA-Systems mit Gaschromatograph, Massenspektrometer und Sensorarray, modifiziert nach [Var 99].

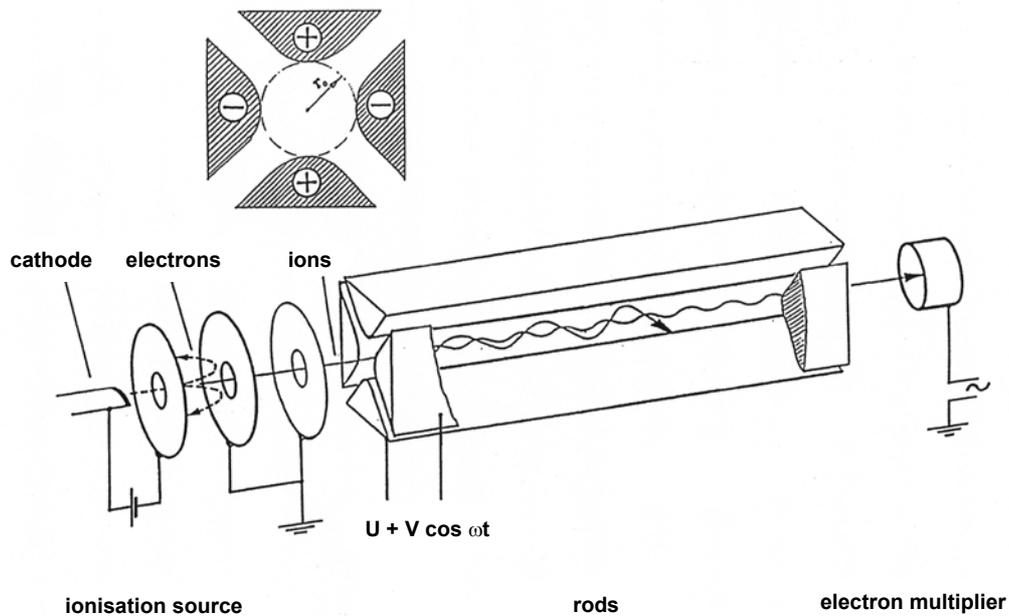
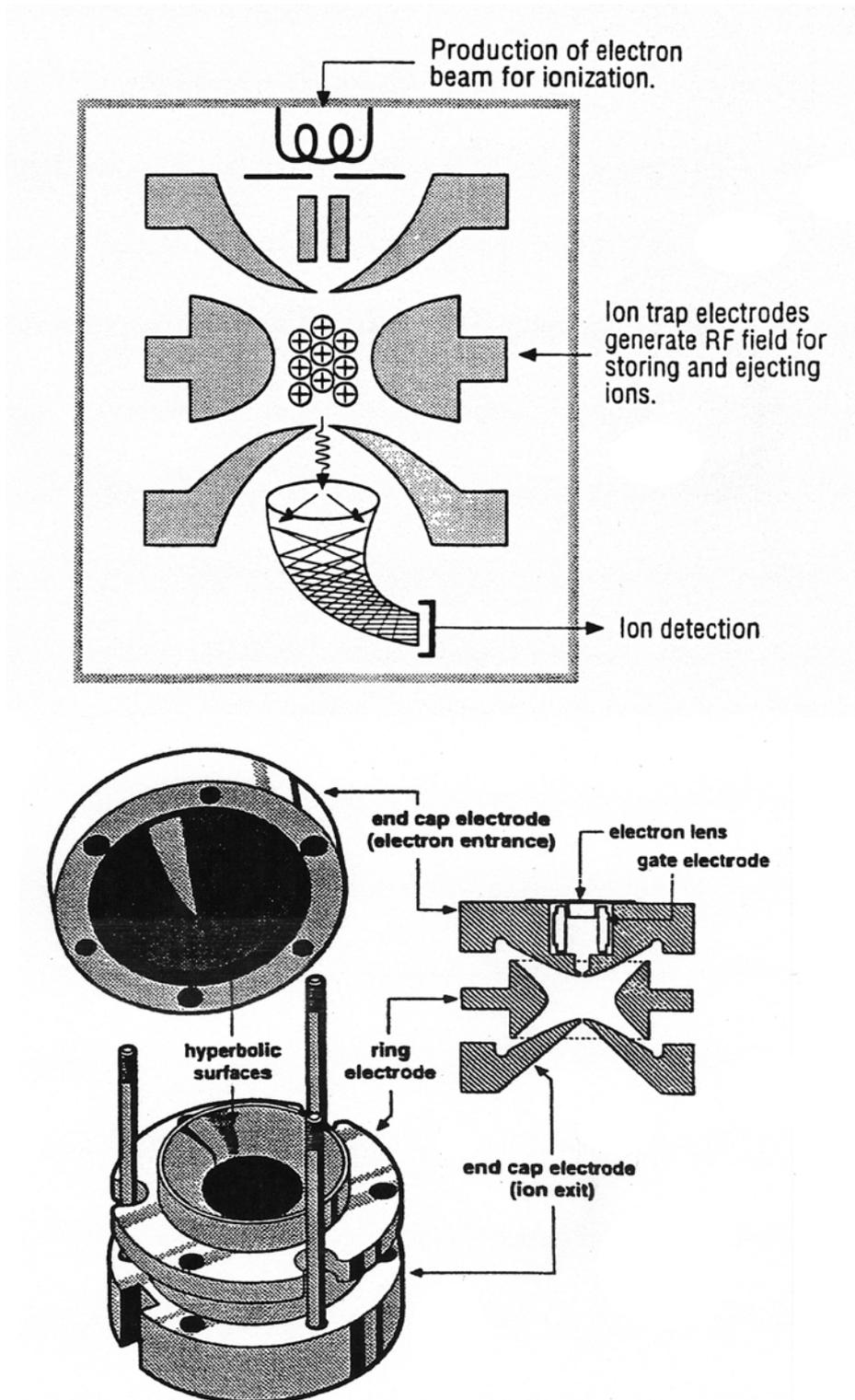


Abb. 4.2:

Schematischer Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers, modifiziert nach [Föh 92].



**Abb. 4.3:**  
Schematischer Aufbau des Ion Trap-Massenspektrometers Saturn 2000 [Var 99].

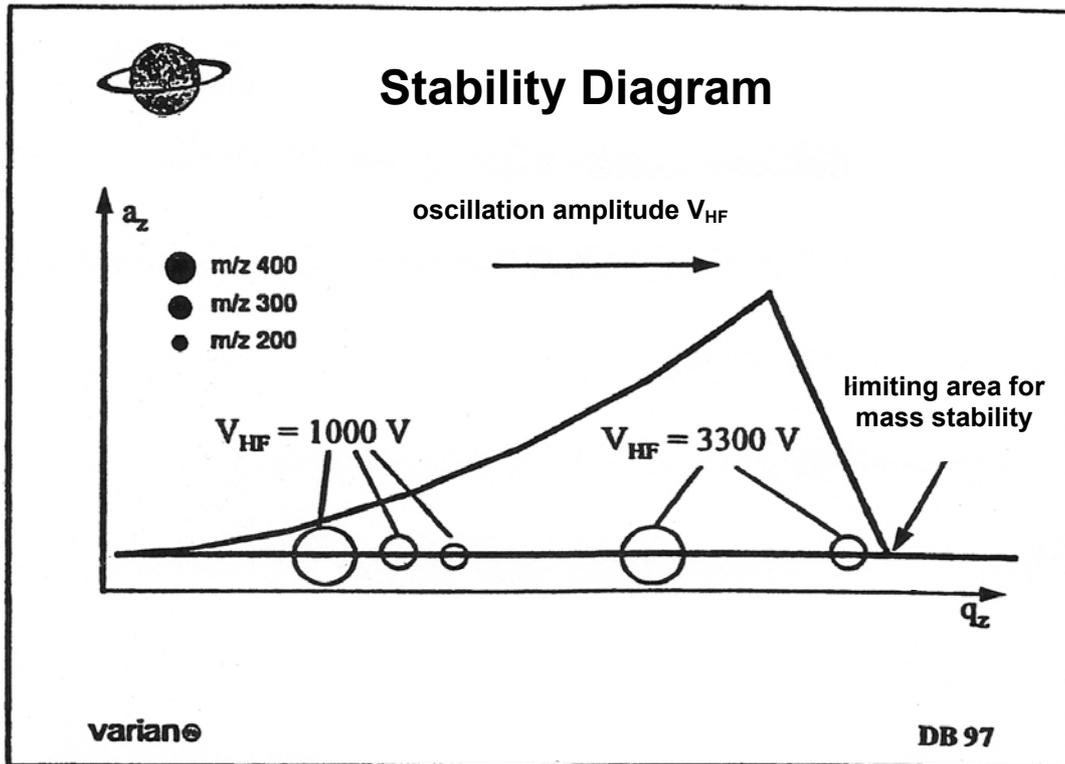


Abb. 4.4:

Stabilitätsdiagramm der Ionenfalle. Darstellung des Grenzwerts der axialen Schwingungsamplitude für eine stabile Flugbahn mit exemplarischen Beispielen für  $m/z$  und die Amplitude der RF-Spannung an der Ringelektrode ( $V_{HF}$ ), modifiziert nach [Var 99].

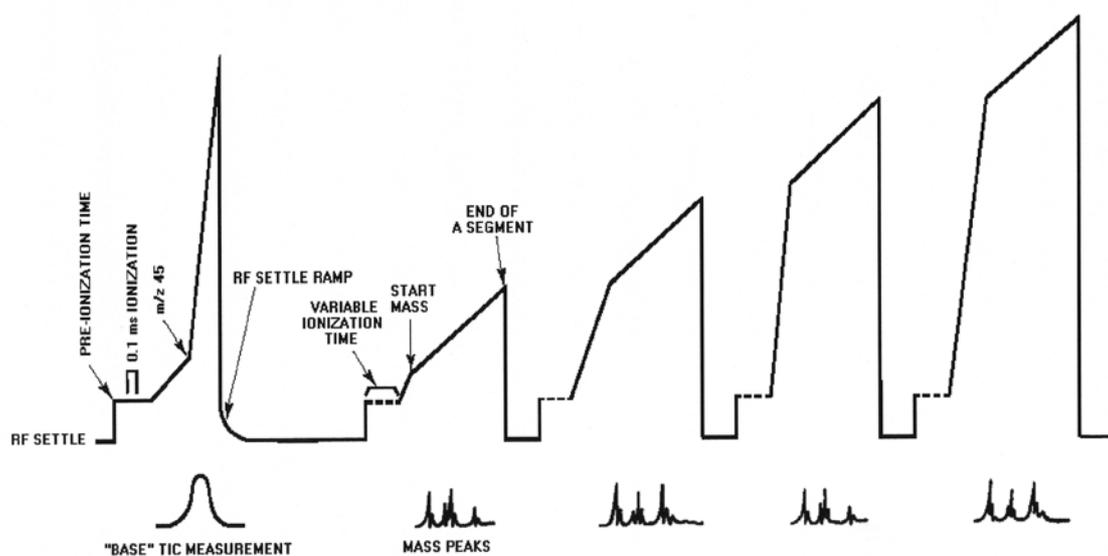
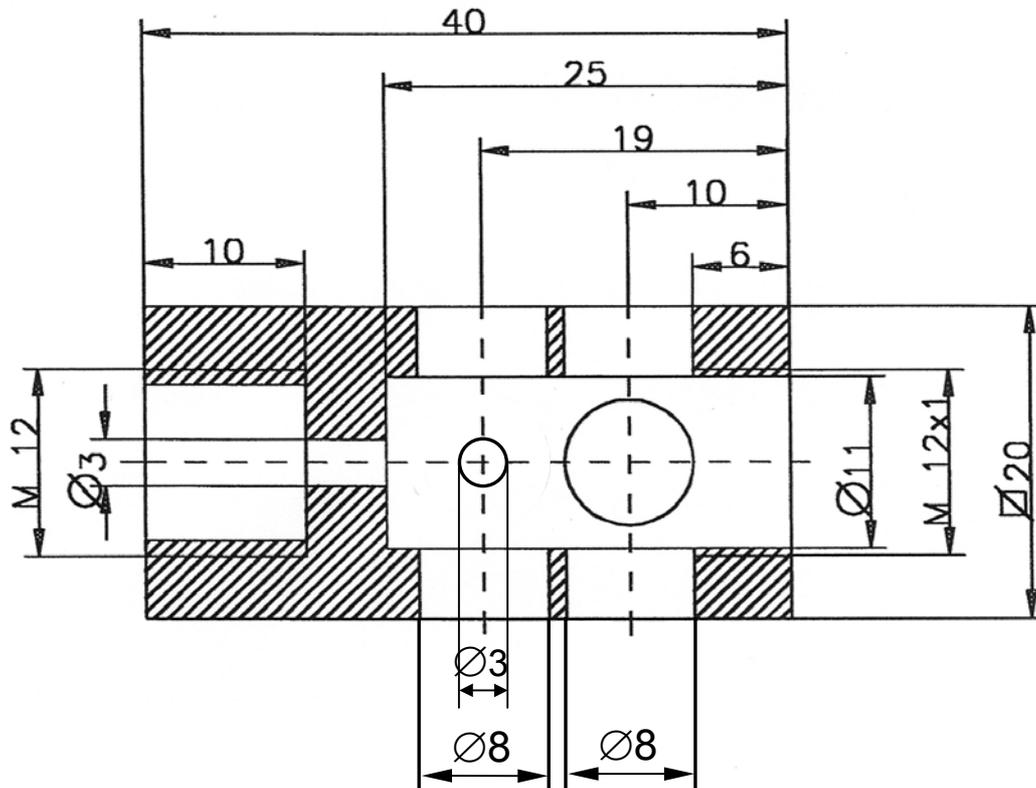


Abb. 4.5:

Scanfunktion des Ion Trap Massenspektrometers Saturn 2000 [Var 99].



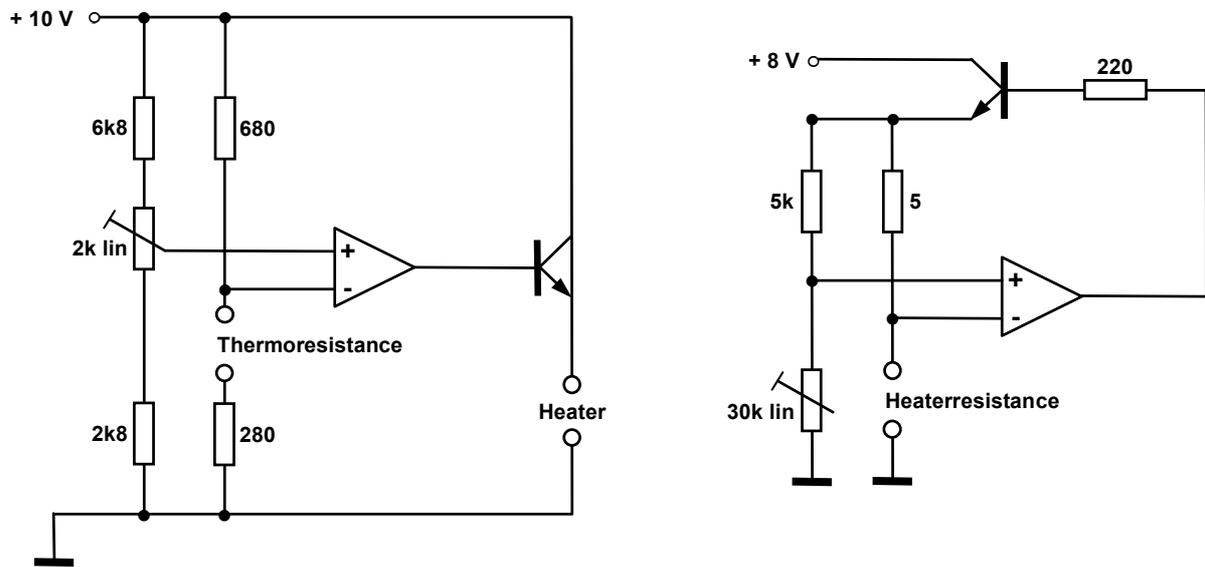
**Abb. 4.6:**

Sensorgehäuse für Messungen mit dem HRGC/SOMMSA-Verfahren:

Links: Gewinde für die Befestigung des Gehäuses auf der Injektorbasis und Gaseinlass.

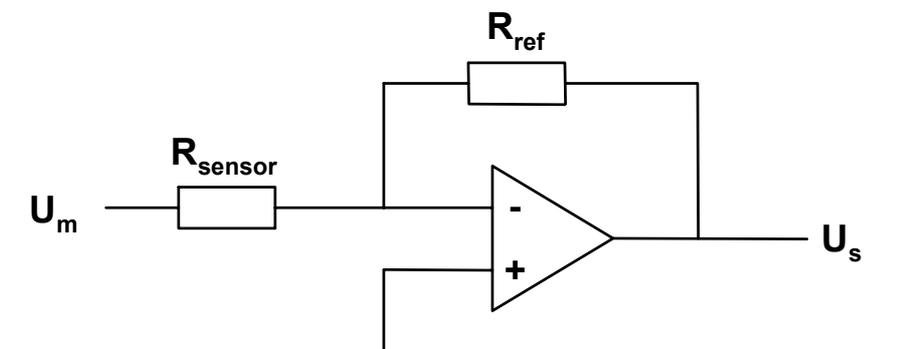
Mitte: Sensorkammer mit 6 Öffnungen für Sensoren und 2 Öffnungen für die Make-Up-Gas-Zufuhr.

Rechts: Gewinde für Teflonschraube mit Gasauslass.

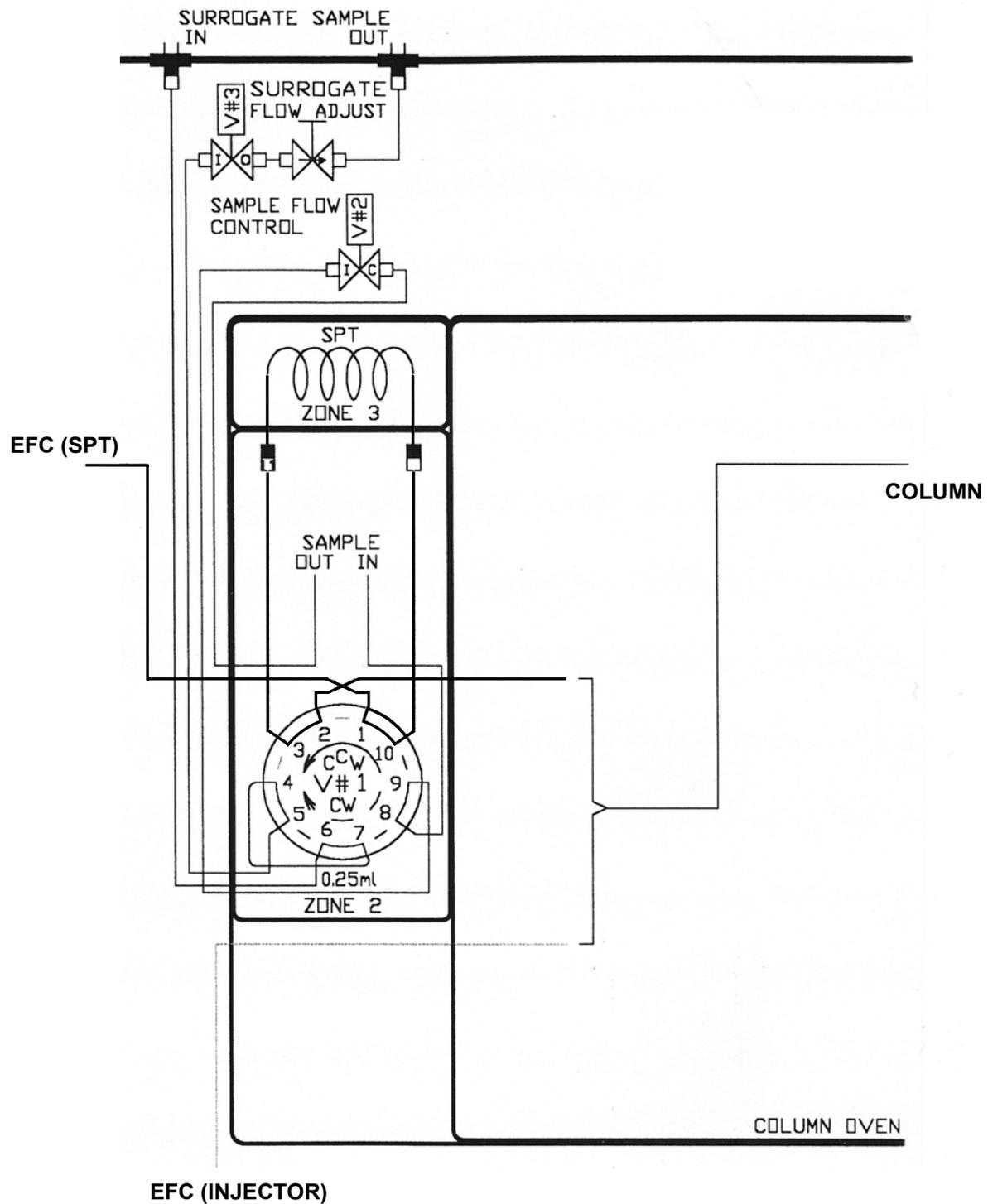
**Abb. 4.7:**

Links: Heizungsregelung für Cu-Pc-Dünnschicht-Sensoren.

Rechts: Heizungsregelung für SnO<sub>2</sub>- und Cu-Pc-Dickschicht-Sensoren.

**Abb. 4.8:**

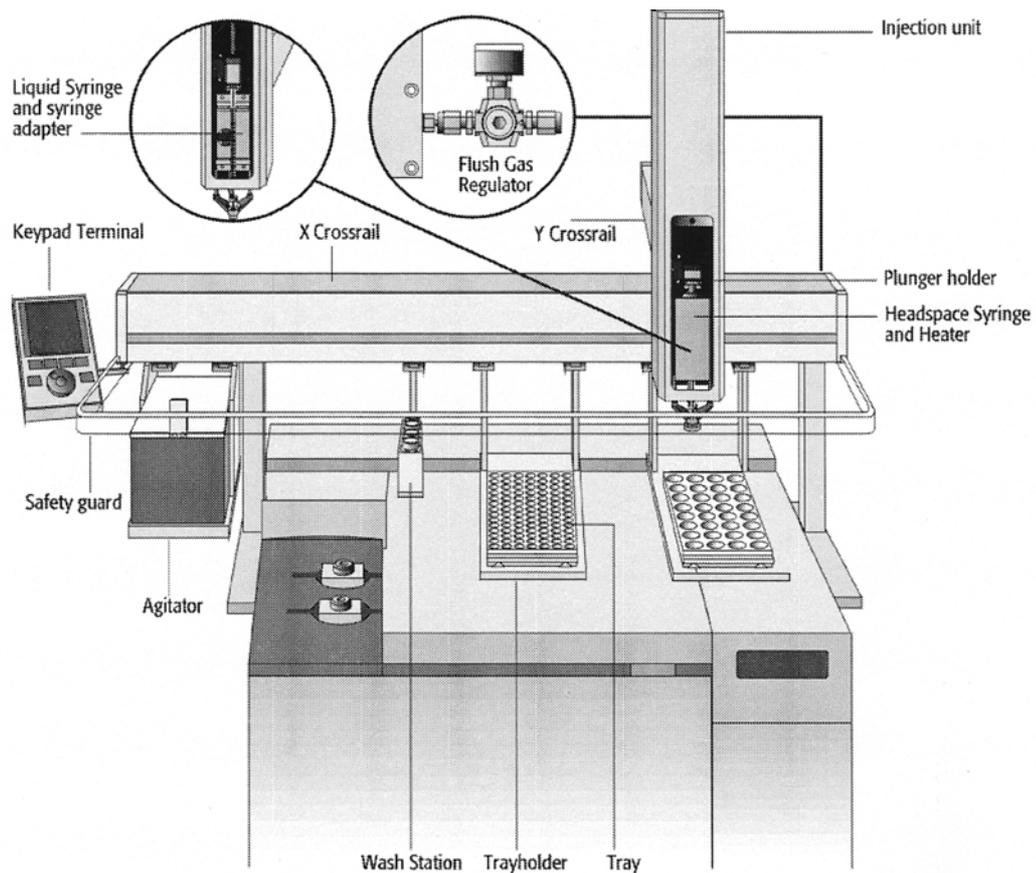
Konstantspannungsschaltung zum Auslesen des Sensorwiderstandes.



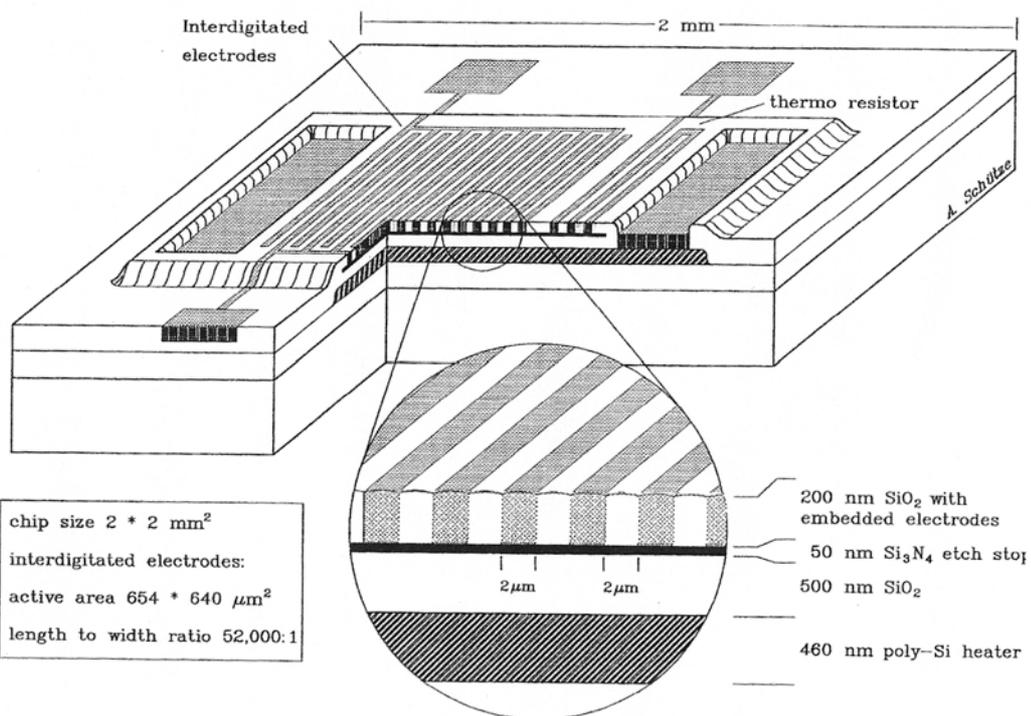
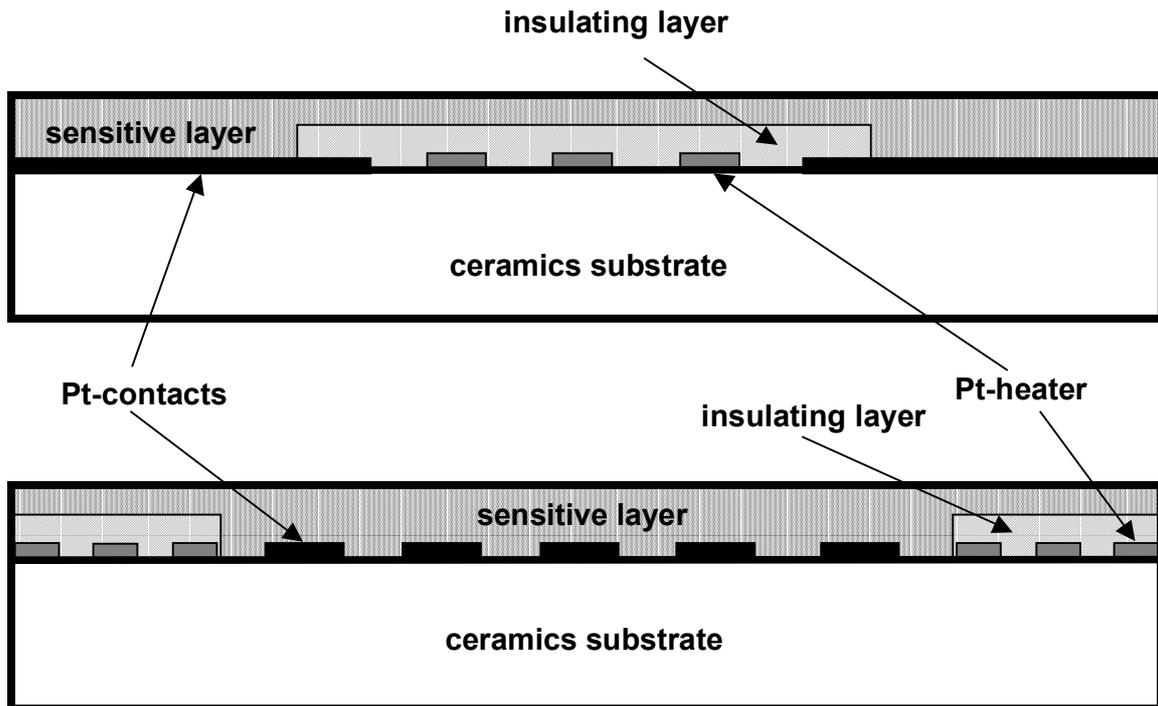
**Abb. 4.9:** Schematischer Aufbau der Gasleitungen und Ventilanschlüsse der Sample Preconcentration Trap (SPT) im Gaschromatograph CP 3800 des GC/MS-Systems Saturn 2000, modifiziert nach [Var 00b].



**Abb. 4.10:**  
SPME-Faserhalter mit ausgefahrener Faser [Sup 01b].



**Abb. 4.11:**  
Schematischer Aufbau des Combi PAL Autosamplers [CTC 99].



**Abb. 4.12:**

Schematischer Aufbau der Sensorsubstrate:

Oben: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrat mit Standard-Elektronenstruktur und Heizwiderstand, Fa. UST, nach [UST 03].

Mitte: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrat mit Interdigitalstruktur-Elektroden und Heizwiderstand, Fa. UST, nach [UST 03].

Unten: Si-Substrat mit Interdigitalstruktur-Elektroden, Heizbahn und Temperaturwiderstand, (Heizbahn unterhalb der Elektrodenstruktur), FhG-IMS Duisburg [Schü 94].

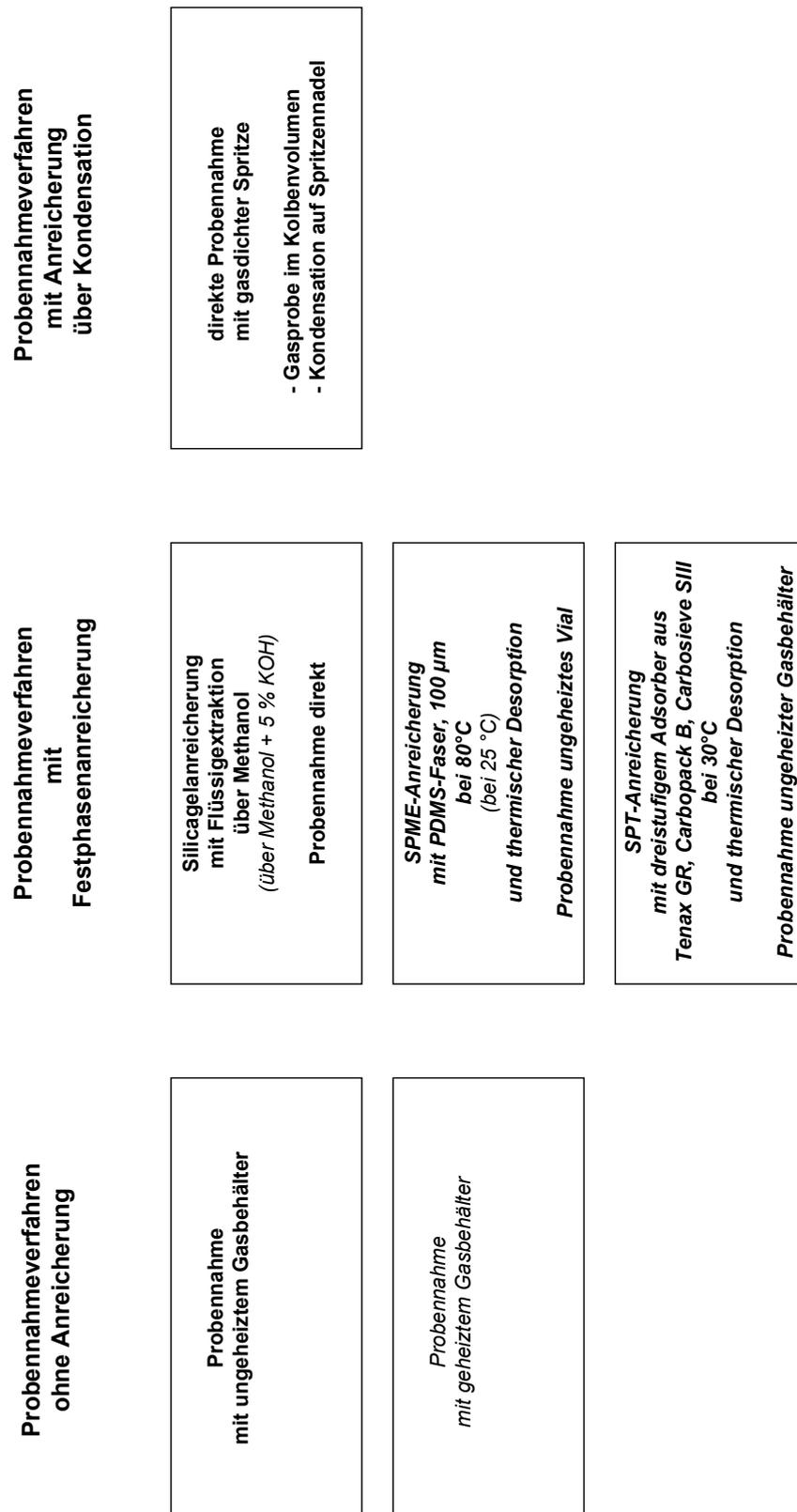
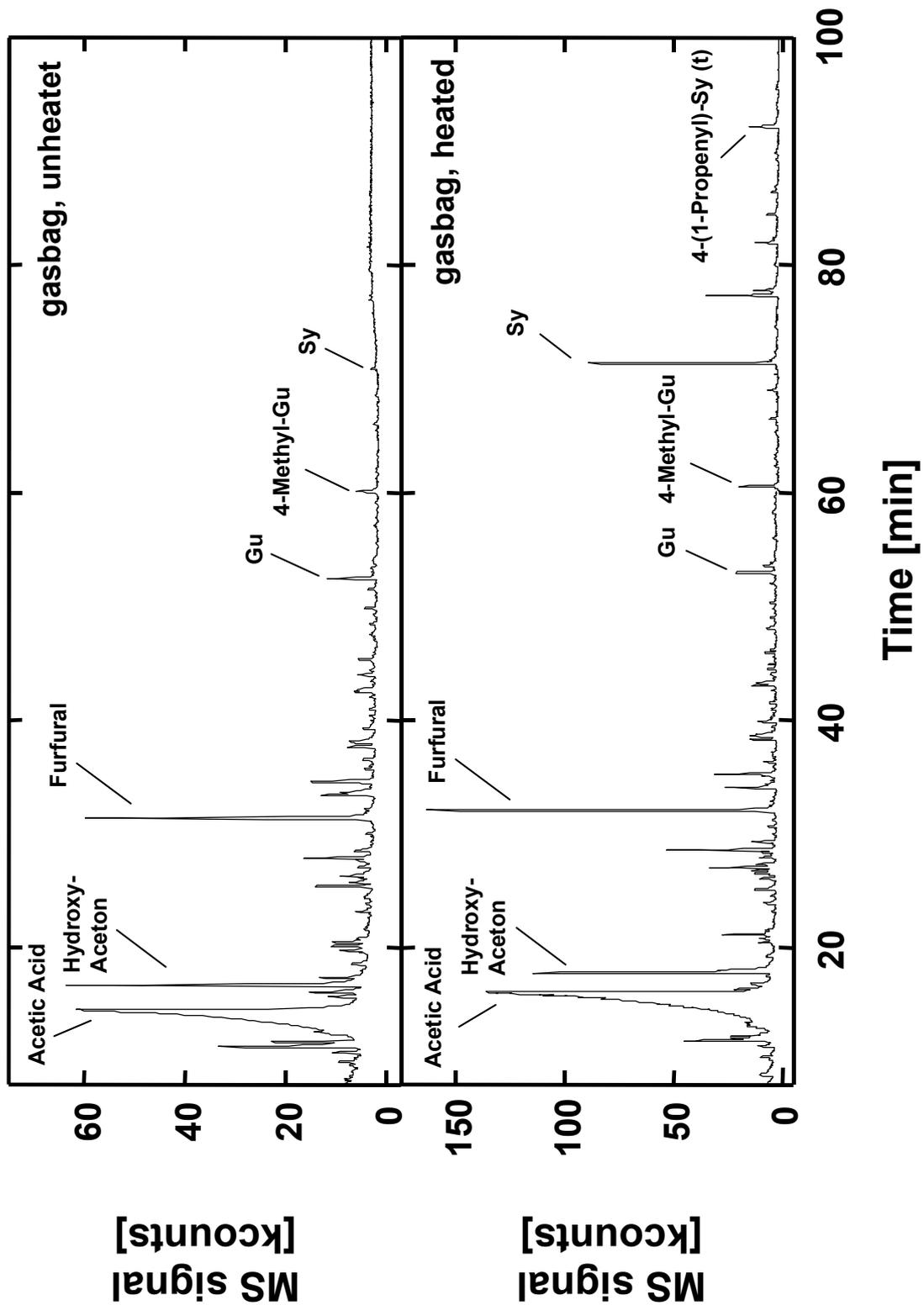


Abb. 5.1:

Schematische Darstellung der untersuchten Probennahme- und Anreicherungsverfahren. Die in den Untersuchungen der Schwelgase zur Sensorqualifizierung relevantesten Verfahren sind hervorgehoben.



**Abb. 5.2:**

MS-Chromatogramm ( $m/z = 34 - 650$ ) der Schwelgase von Buchenholz (Starttemperatur GC-Ofen  $0^\circ\text{C}$ ). Probennahme mit Gasbehälter ohne Anreicherung (Volumen 10 ml). Vergleich zwischen ungeheiztem und geheiztem ( $80^\circ\text{C}$ ) Gasbehälter.

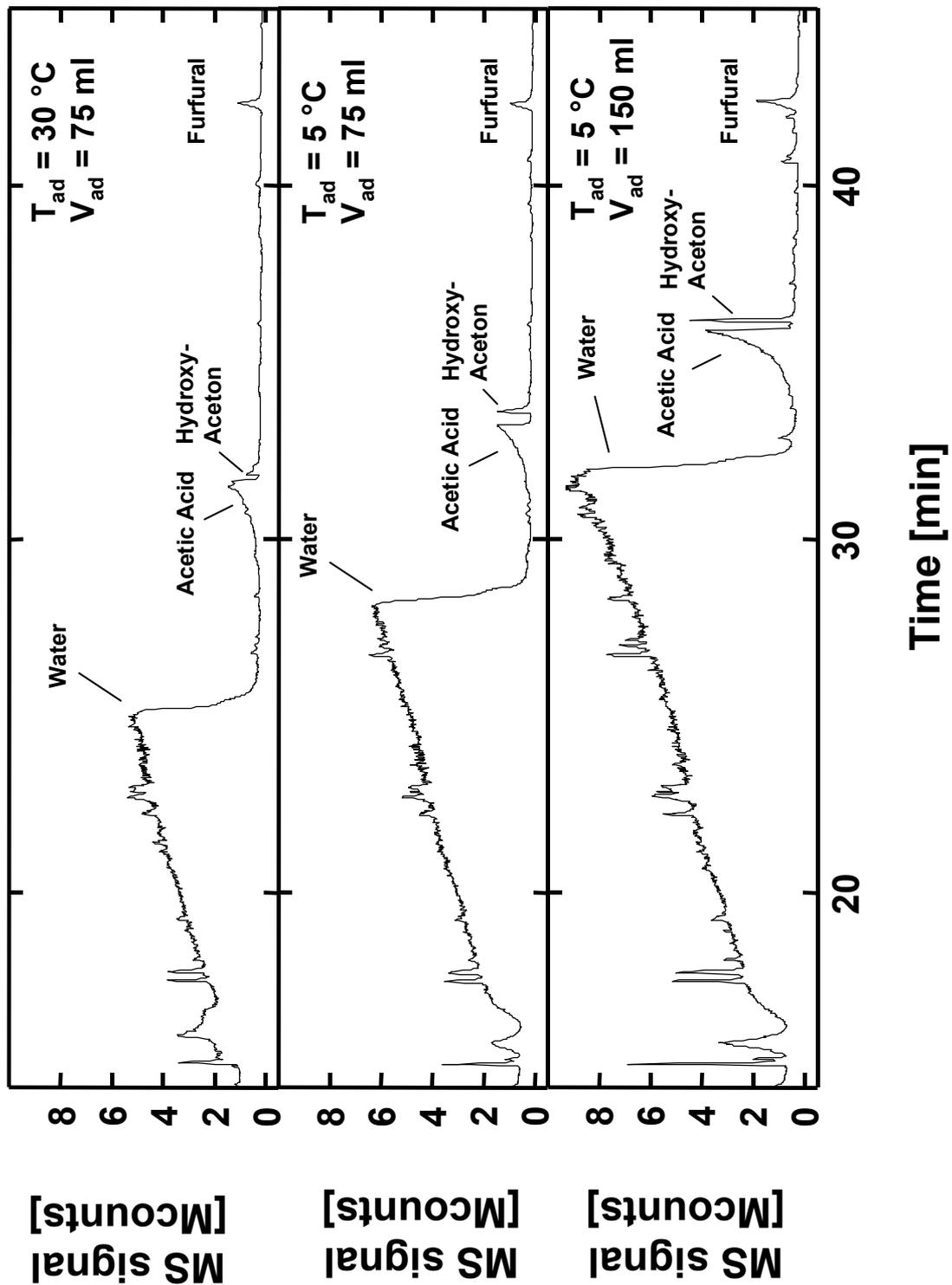


Abb. 5.3:

MS-Chromatogramm ( $m/z = 16 - 650$ ) der Schwelgase von Buchenholz (Starttemperatur GC-Ofen  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Probennahme mit ungeheiztem Gasbehälter und Festphasenanreicherung über die interne SPT (Sample Preconcentration Trap). Chromatogramm in Abhängigkeit der Adsorptionstemperatur ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und des Anreicherungsvolumens (75 ml, 150 ml).

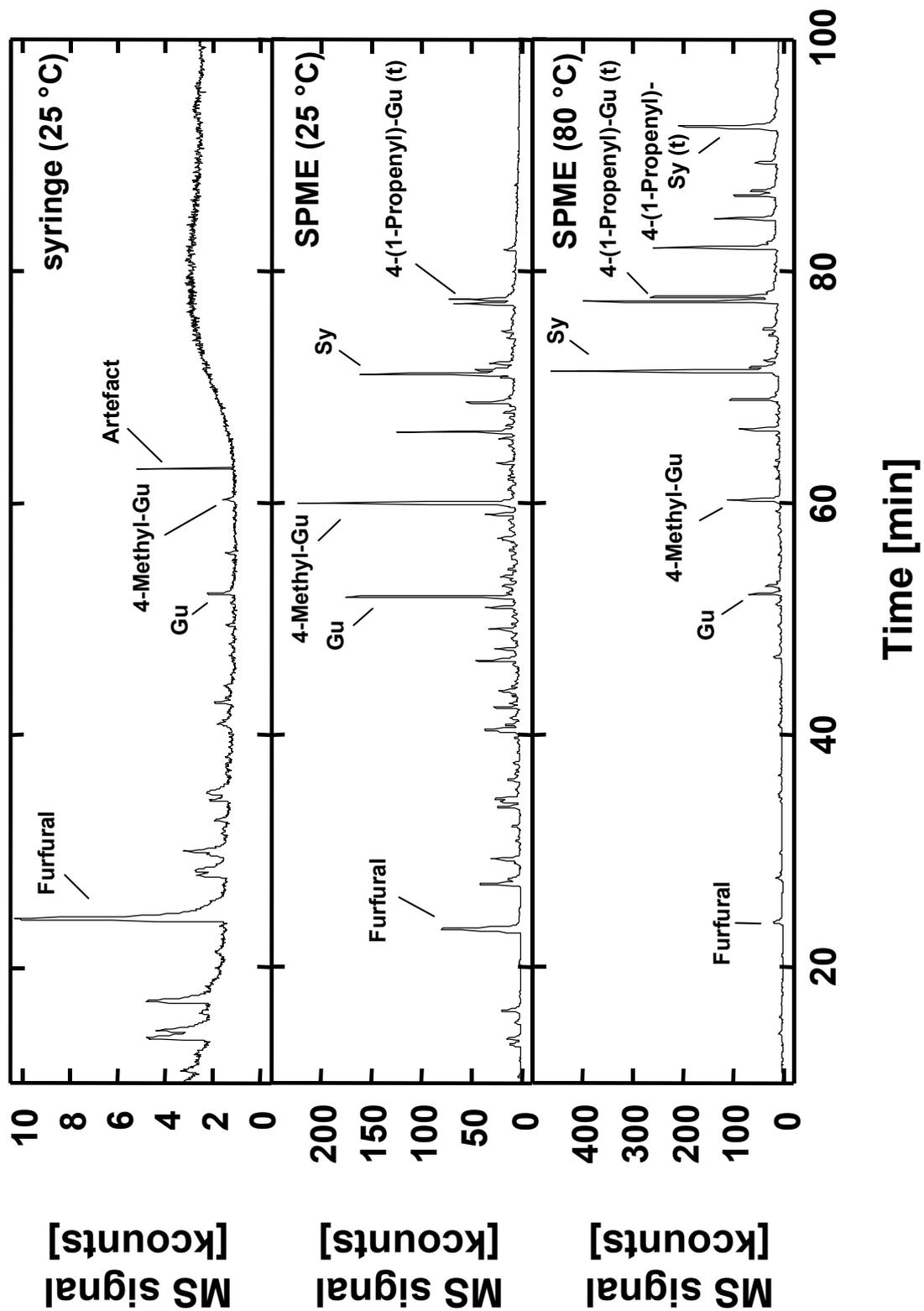


Abb. 5.4:

MS-Chromatogramm ( $m/z = 34 - 650$ ) der Schwelgase von Buchenholz (Starttemperatur GC-Ofen  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Probenahme mit ungeheiztem Glasgefäß und SPME-Anreicherung (PDMS-Faser,  $100\text{ }\mu\text{m}$ ). Vergleich zwischen Probenentnahme mit gasdichter Spritze bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Volumen  $3\text{ ml}$ ), SPME-Anreicherung bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  und SPME-Anreicherung bei  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

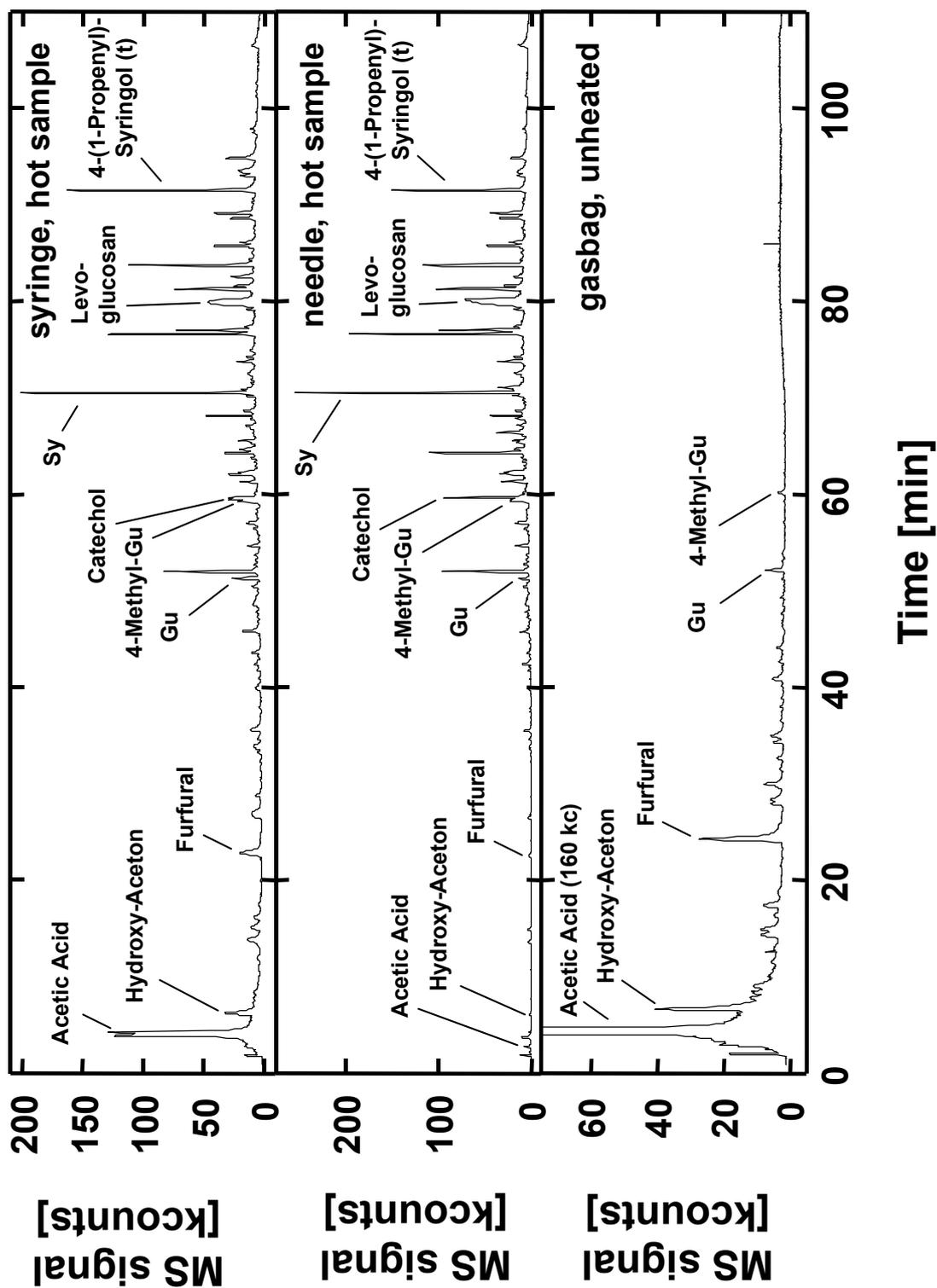
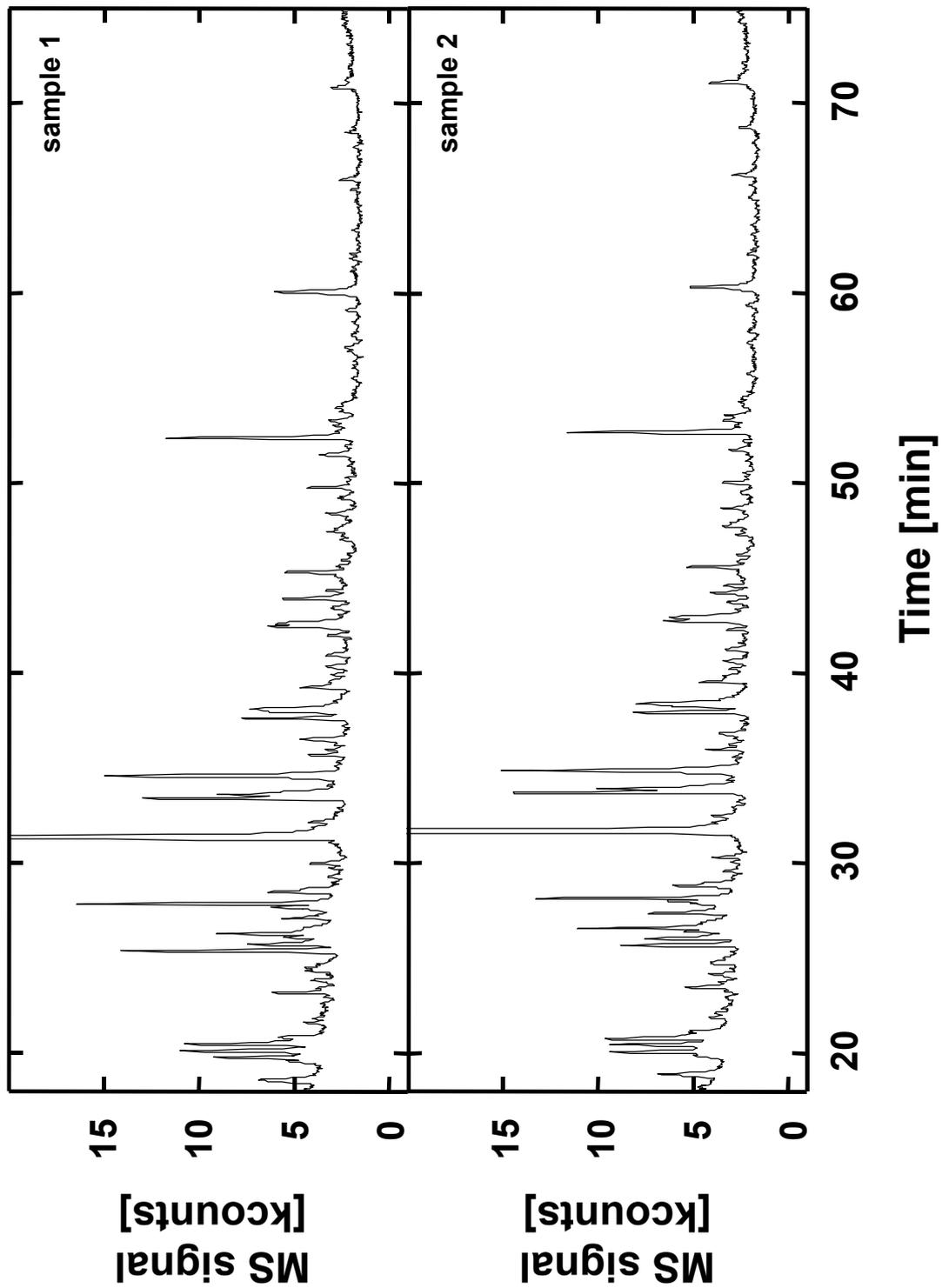
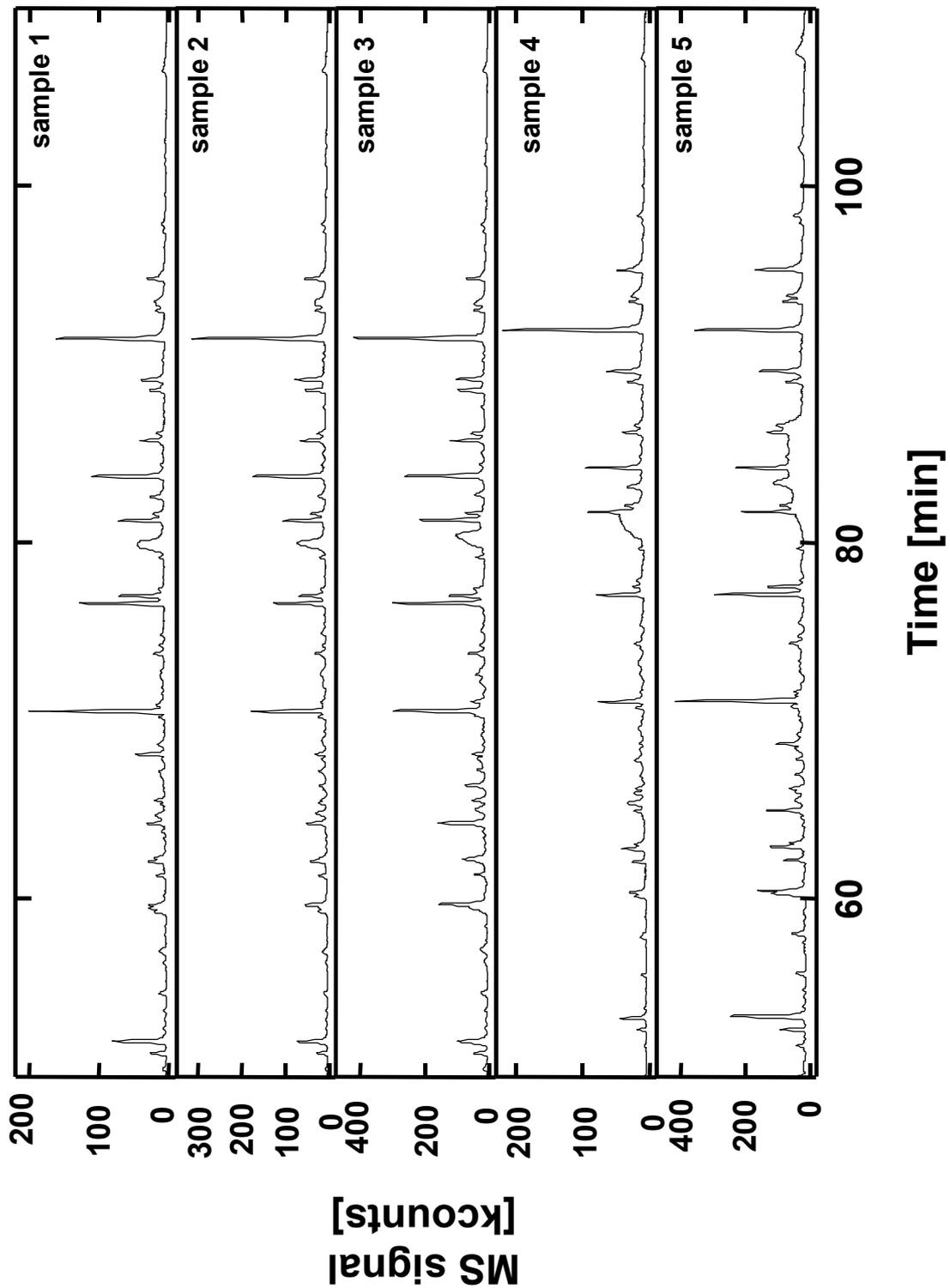


Abb. 5.5:

MS-Chromatogramm ( $m/z = 34 - 650$ ) der Schwelgase von Buchenholz (Starttemperatur GC-Ofen  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Direkte Probenahme mit gasdichter Spritze (Volumen 10 ml) im Vergleich zur Messung des Kondensats auf der Spritzennadel und der Probenahme mit ungeheiztem Gasbehälter ohne Anreicherung (Volumen 10 ml).

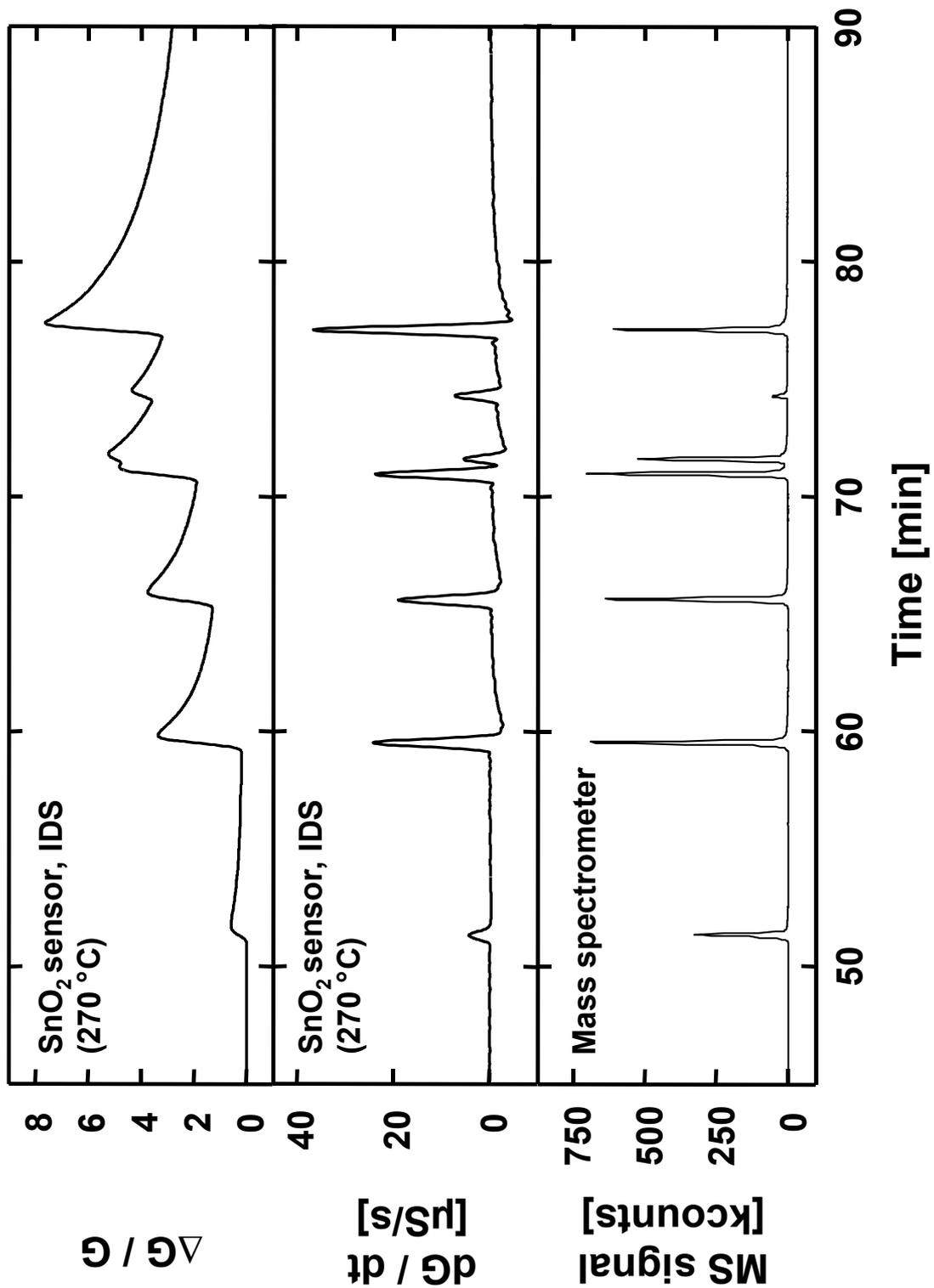


**Abb. 5.6:** MS-Chromatogramm ( $m/z = 34 - 650$ ) der Schwelgase von Buchenholz (Starttemperatur GC-Ofen  $0^\circ\text{C}$ ). Probennahme mit ungeheiztem Gasbehälter ohne Anreicherung (Volumen 10 ml). Darstellung von zwei gleichartigen Brandversuchen.



**Abb. 5.7:**

MS-Chromatogramm ( $m/z = 34 - 650$ ) der Schwelgase von Buchenholz (Starttemperatur GC-Ofen  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Direkte Probennahme mit gasdichter Spritze. Darstellung von fünf gleichartigen Brandversuchen (Volumen 10 ml).



**Abb. 5.8:**

Chromatogramm eines Teststandards mit 7 verschiedenen Guaiacolen (Guaiacol, 4-Methyl-Guaiacol, 4-Ethyl-Guaiacol, 4-(2-Propenyl)-Guaiacol, 4-Propyl-Guaiacol, *cis*-4-(1-Propenyl)-Guaiacol, *trans*-4-(1-Propenyl)-Guaiacol). Signale von Massenspektrometer ( $m/z = 34 - 650$ ) und  $\text{SnO}_2$ \_IDS-Sensor ( $270^\circ\text{C}$ ) in der Darstellung der relativen Leitwertänderung und der zeitlichen Ableitung des Leitwerts.

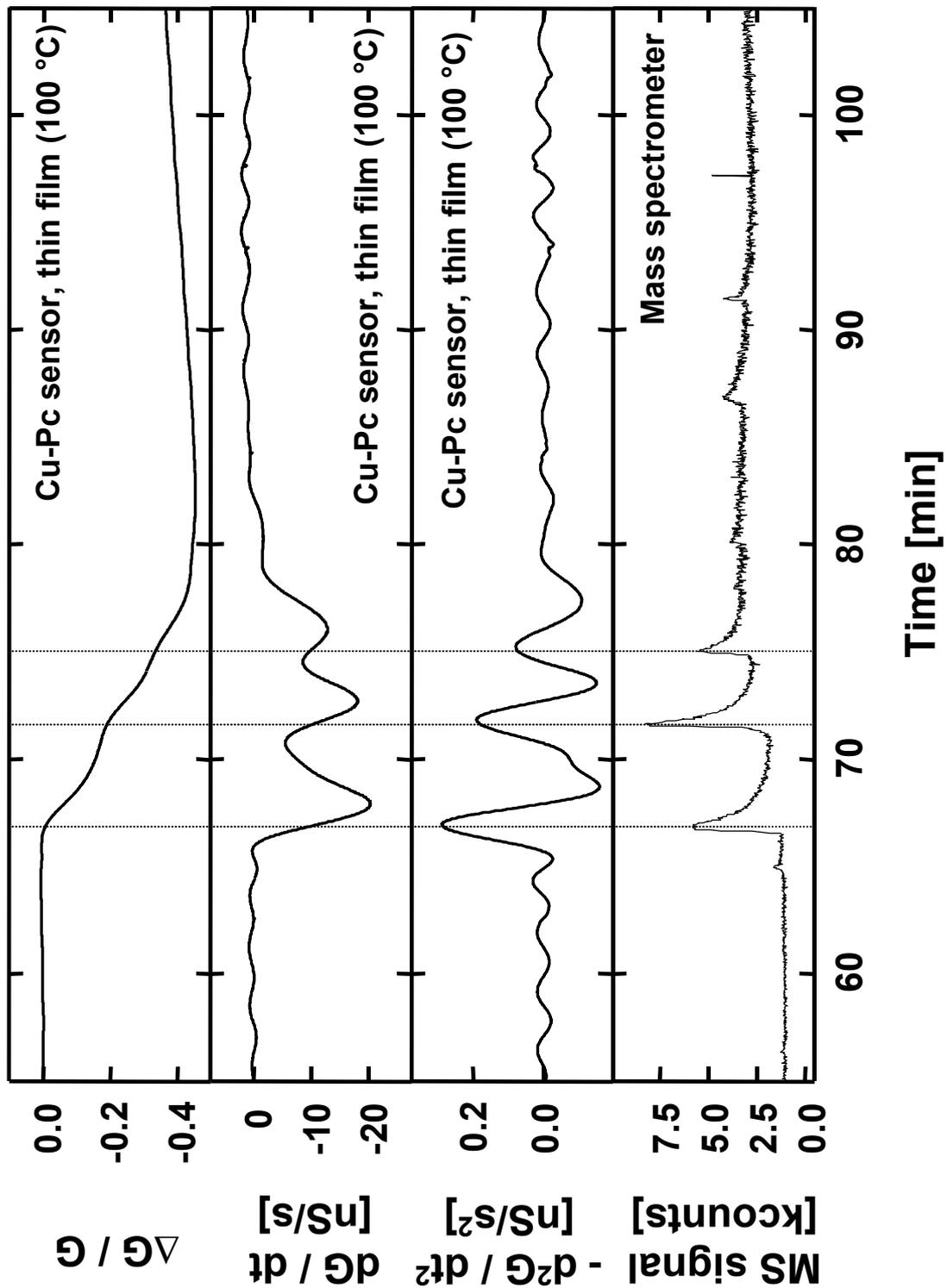
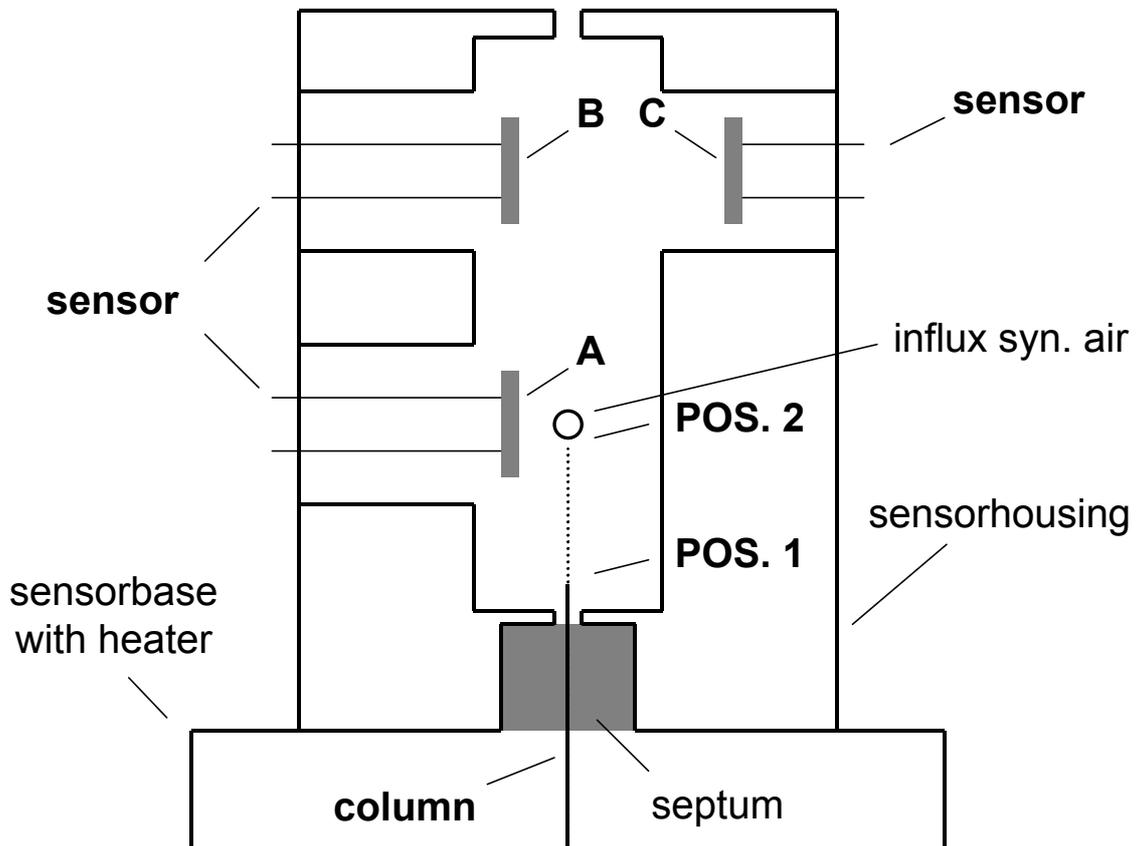


Abb. 5.9:

Chromatogramm eines Teststandards mit Hydrochinon, Methyl-Hydrochinon und Methoxy-Hydrochinon. Signale von Massenspektrometer ( $m/z = 34 - 650$ ) und Cu-Pc-Dünnschicht-Sensor ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) in der Darstellung der relativen Leitwertänderung, der ersten zeitlichen Ableitung des Leitwerts und der zweiten zeitlichen Ableitung des Leitwerts (Sensorsignale jeweils geglättet). Vertikale Linien entsprechen den Retentionszeiten der Substanzen.



**Abb. 5.10:**

Schematische Darstellung des Sensorgehäuses mit Sensorposition (A, B, C) und Säulenpositionierung (POS. 1, POS. 2).

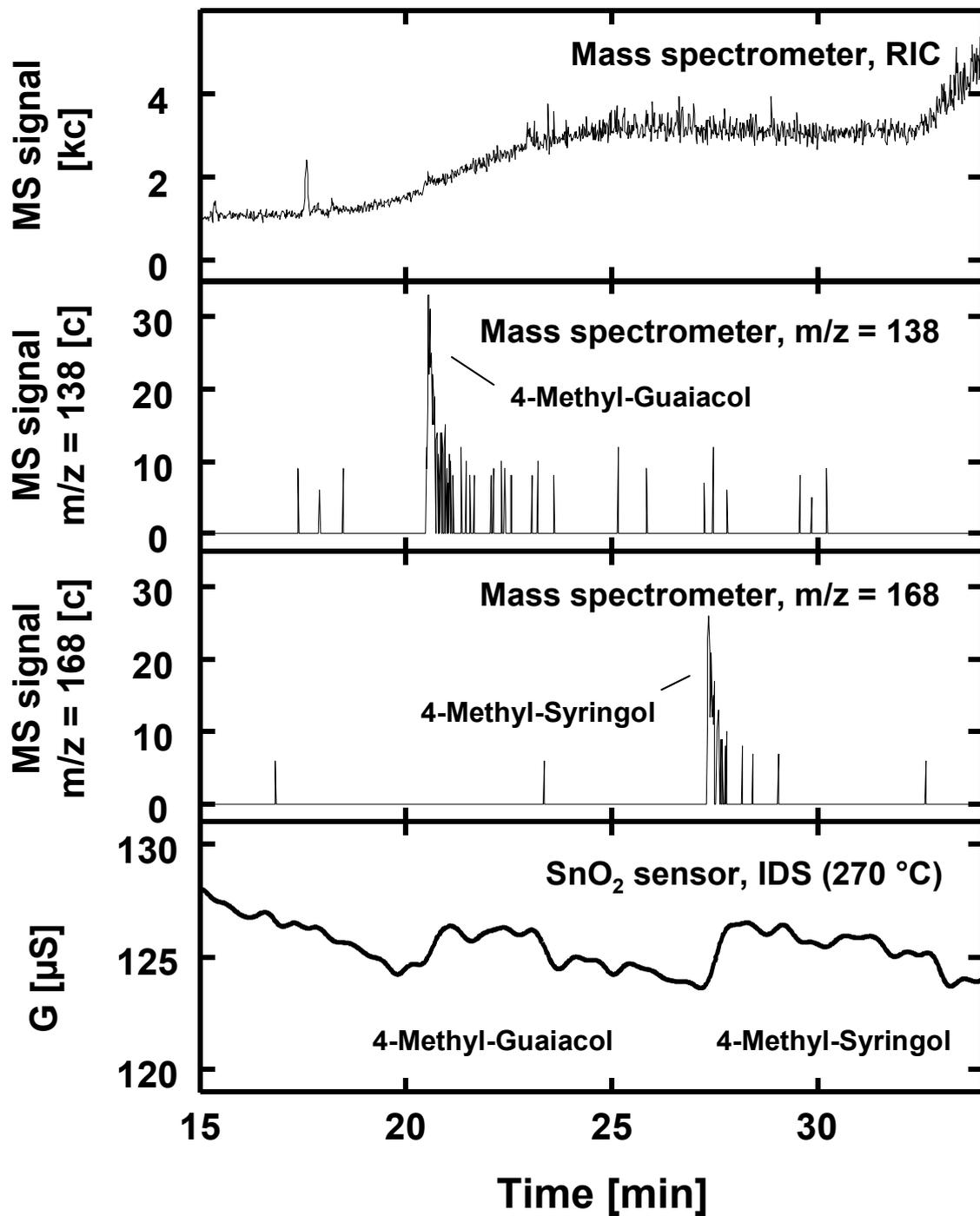


Abb. 5.11:

Chromatogramm von je 0,2 ng 4-Methyl-Guaiacol und 4-Methyl-Syringol. Signale von SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensor bei 270 °C (Signal geglättet) und Massenspektrometer in der Darstellung des Totalionenstroms (RIC, m/z = 34 - 650) und der jeweils intensivsten Massenspur (m/z = 138 bzw. m/z = 168).

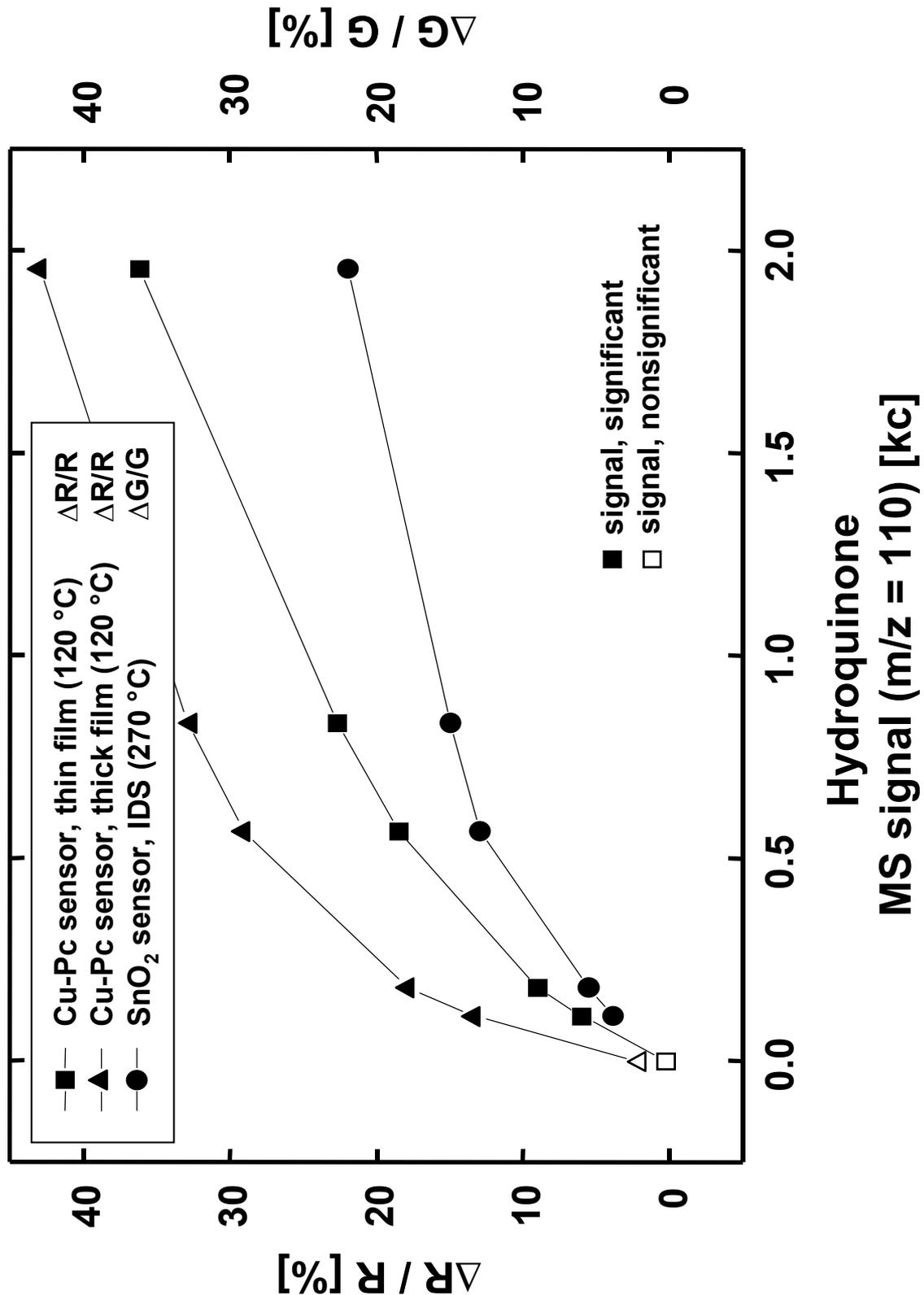
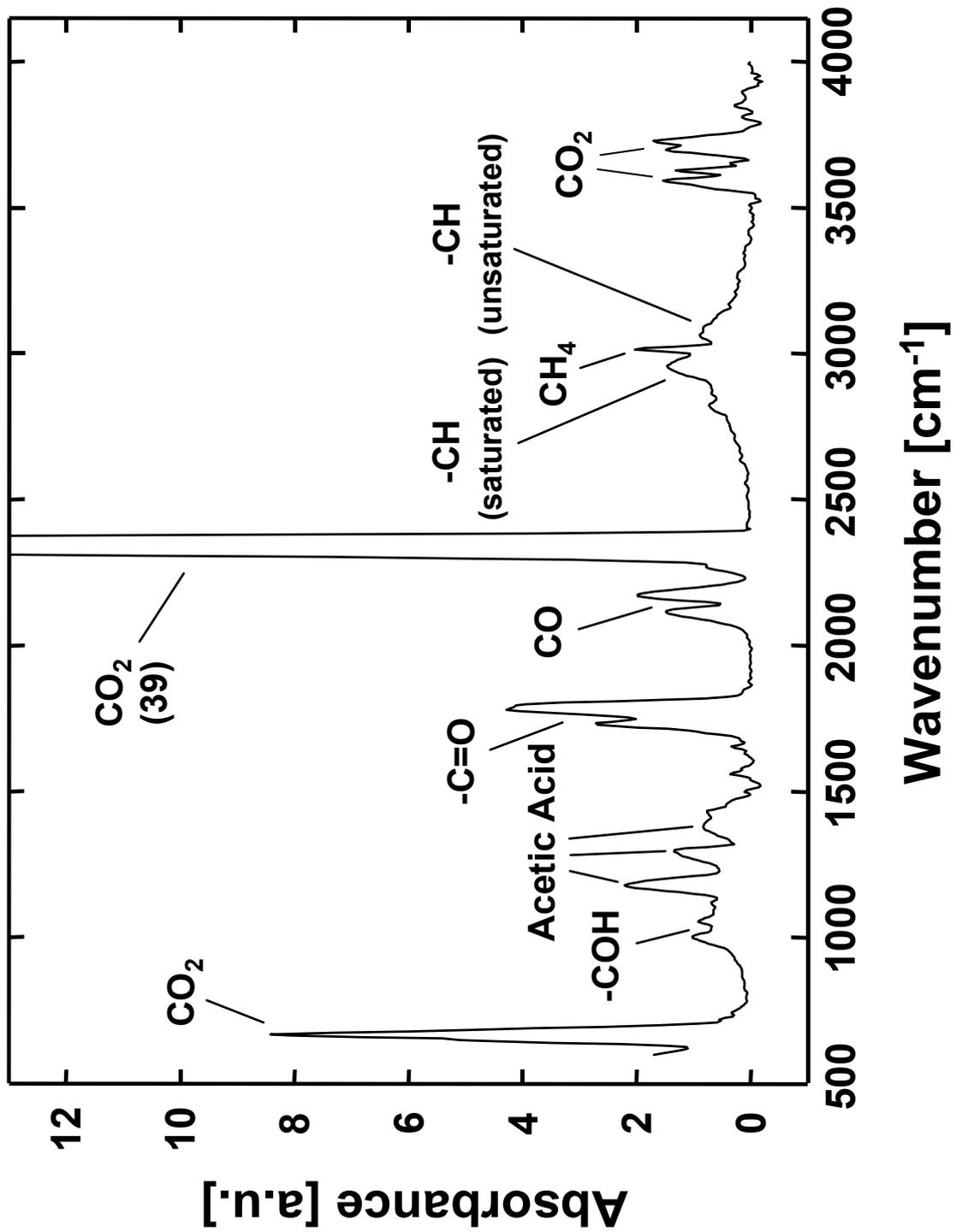


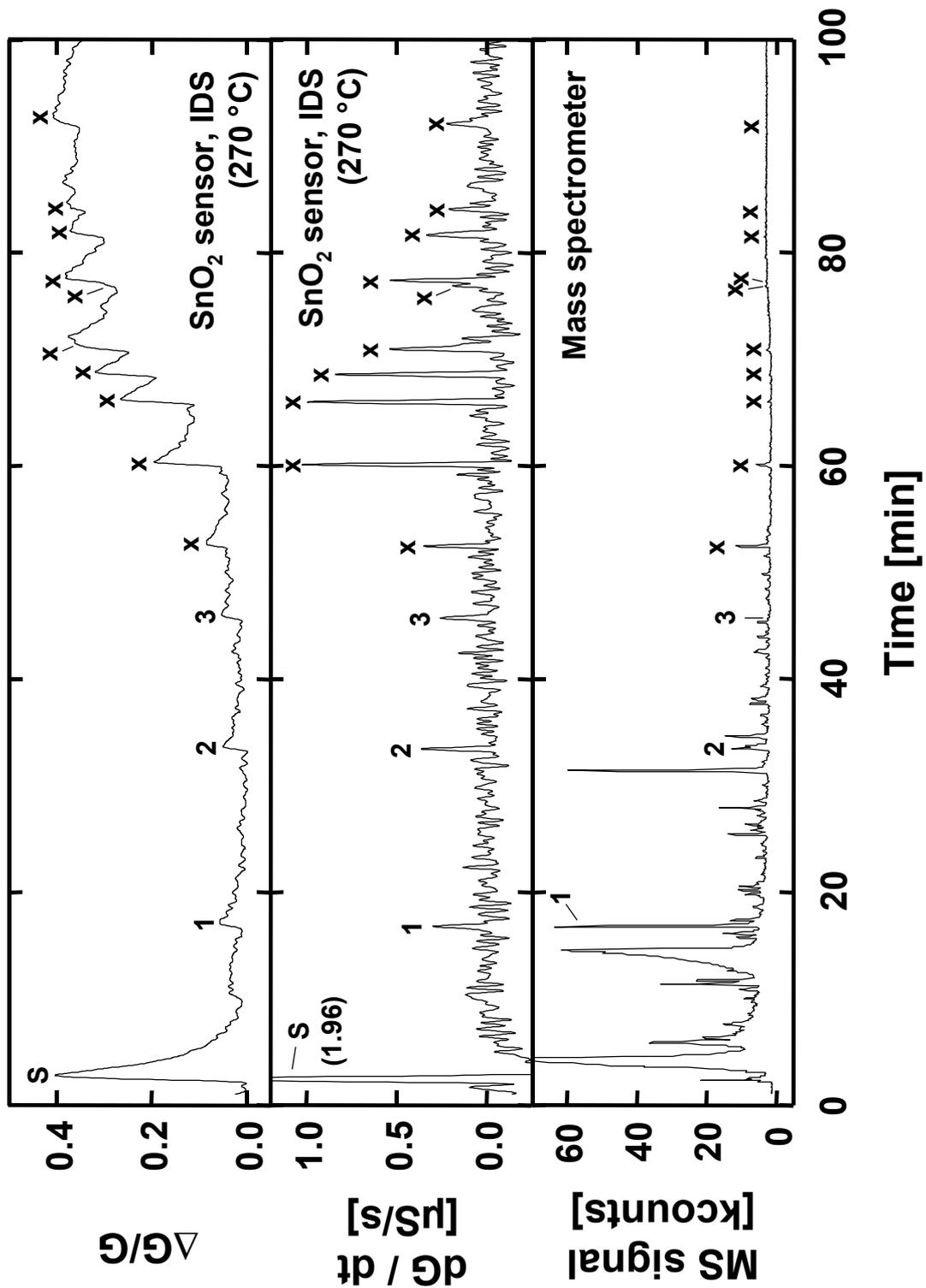
Abb. 5.12:

Konzentrationsabhängigkeit der relativen Widerstands- bzw. Leitwertänderung von Cu-Pc-Dünnschicht-Sensor (120 °C), Cu-Pc-Dickschicht-Sensor (120 °C) und SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensor (270 °C) im Sensor-Chromatogramm bei Angebot von Hydrochinon. Darstellung der Hydrochinon-Konzentration als Peakhöhe im MS-Chromatogramm der intensivsten Massenspur (m/z = 110).



**Abb. 5.13:**

FTIR-Spektrum der Schwelgase von Buchenholz. Probennahme mit ungeheiztem Gasbehälter ohne Anreicherung. Eindeutig identifizierte Komponenten und signifikante Gruppenschwingungen sind gekennzeichnet.



**Abb. 5.14:**

Chromatogramm der Schwelgase von Buchenholz (Starttemperatur GC-Ofen 0 °C). Probennahme mit ungeheiztem Gasbehälter ohne Anreicherung (Volumen 10 ml). Signale von SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensor (270 °C) und Massenspektrometer (m/z = 34 - 650). x: Guaiacole und Syringole mit KW-Rest, S: Startpeak, 1: Hydroxy-Aceton, 2: Furanmethanol, 3: 4-Hydroxy-5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on.

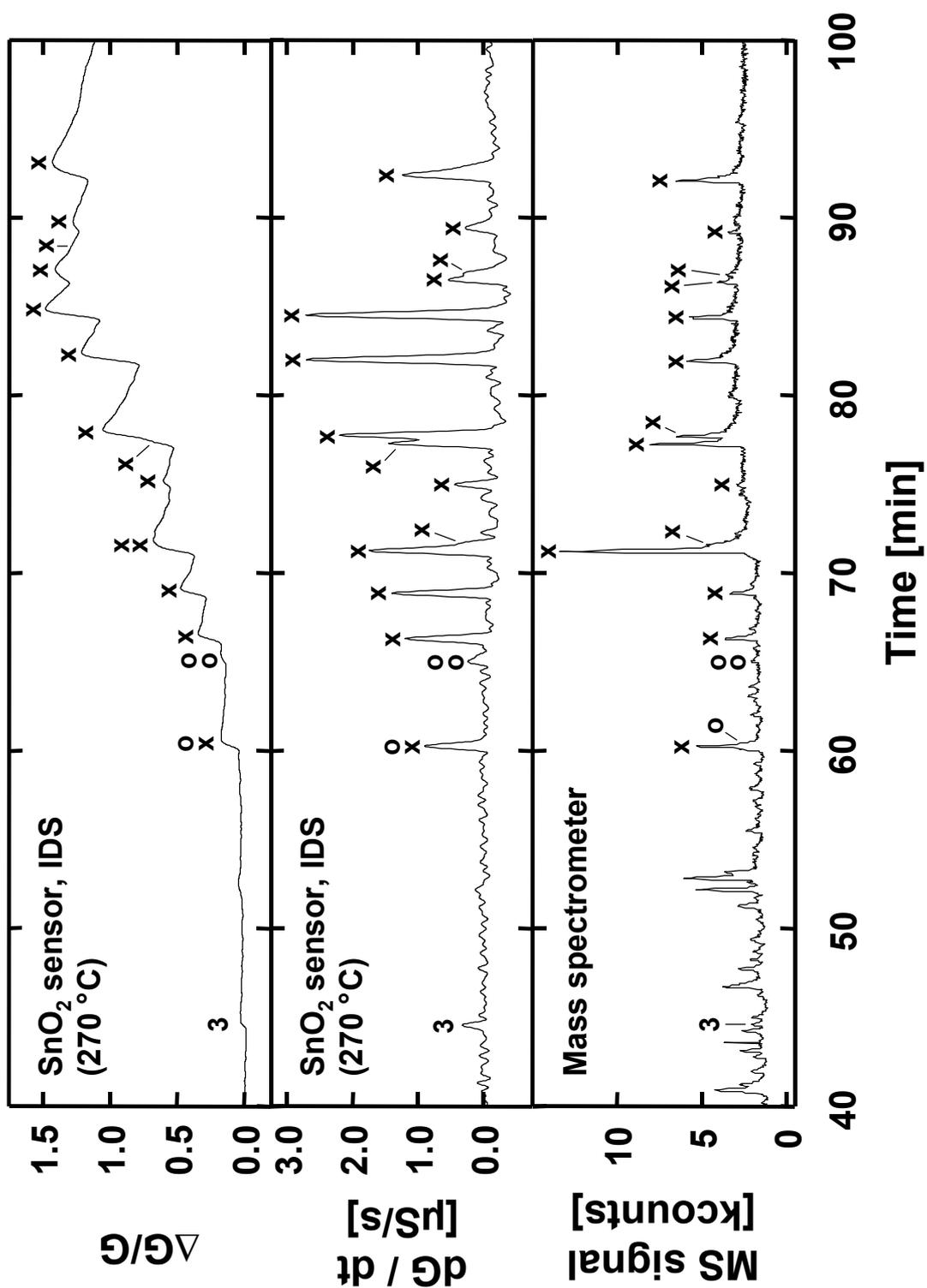


Abb. 5.15:

Chromatogramm der Schwelgase von Buchenholz (Starttemperatur GC-Ofen 40 °C). Probenahme mit Silicagel und Methanolextraktion (Probenvolumen 3,25 l, Injektionsvolumen 1  $\mu$ l). Signale von SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensor (270 °C) und Massenspektrometer ( $m/z = 34 - 650$ ). x: Guaiacole und Syringole mit KW-Rest, o: Dihydroxy-Benzole, 3: 4-Hydroxy-5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on.

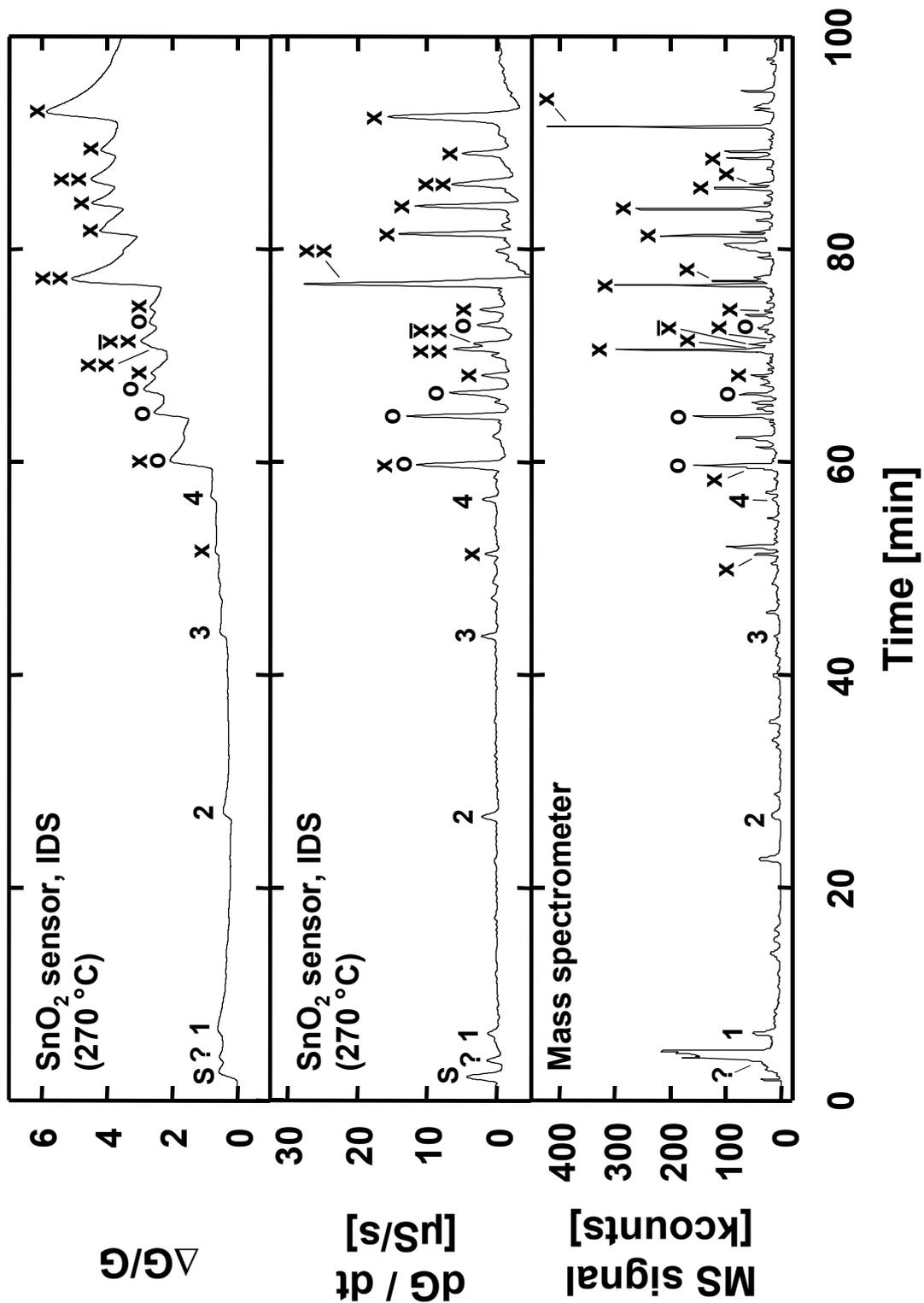


Abb. 5.16:

Chromatogramm der Schwelgase von Buchenholz (Starttemperatur GC-Ofen 40 °C). Direkte Probenahme mit gasdichter Spritze (Volumen 10 ml). Signale von SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensor (270 °C) und Massenspektrometer (m/z = 34 - 650). x: Guaiacole und Syringole mit KW-Rest,  $\bar{x}$ : sonstige Methoxy-Phenole, o: Dihydroxy-Benzole, S: Startpeak, 1: Hydroxy-Aceton, 2: Furanmethanol, 3: 4-Hydroxy-5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on, 4: Dimethyl-Phenol, ?: nicht eindeutig identifiziert.

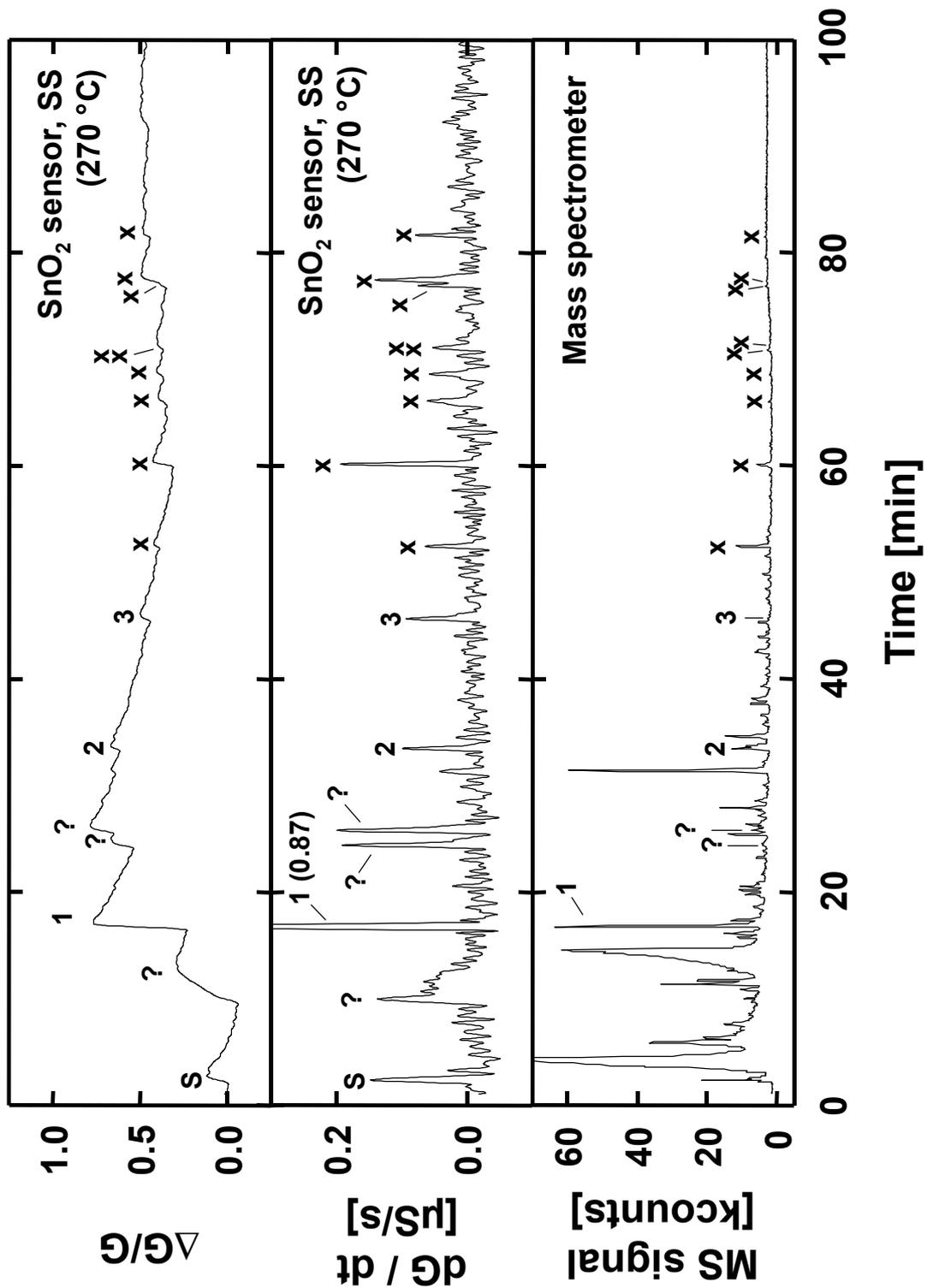


Abb. 5.17:

Chromatogramm der Schwelgase von Buchenholz (Starttemperatur GC-Ofen 0 °C). Probennahme mit ungeheiztem Gasbehälter ohne Anreicherung (Volumen 10 ml). Signale von SnO<sub>2</sub>\_SS-Sensor (270 °C) und Massenspektrometer ( $m/z = 34 - 650$ ). x: Guaiacole und Syringole mit KW-Rest, S: Startpeak, 1: Hydroxy-Aceton, 2: Furanmethanol, 3: 4-Hydroxy-5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on, ?: nicht eindeutig identifiziert.

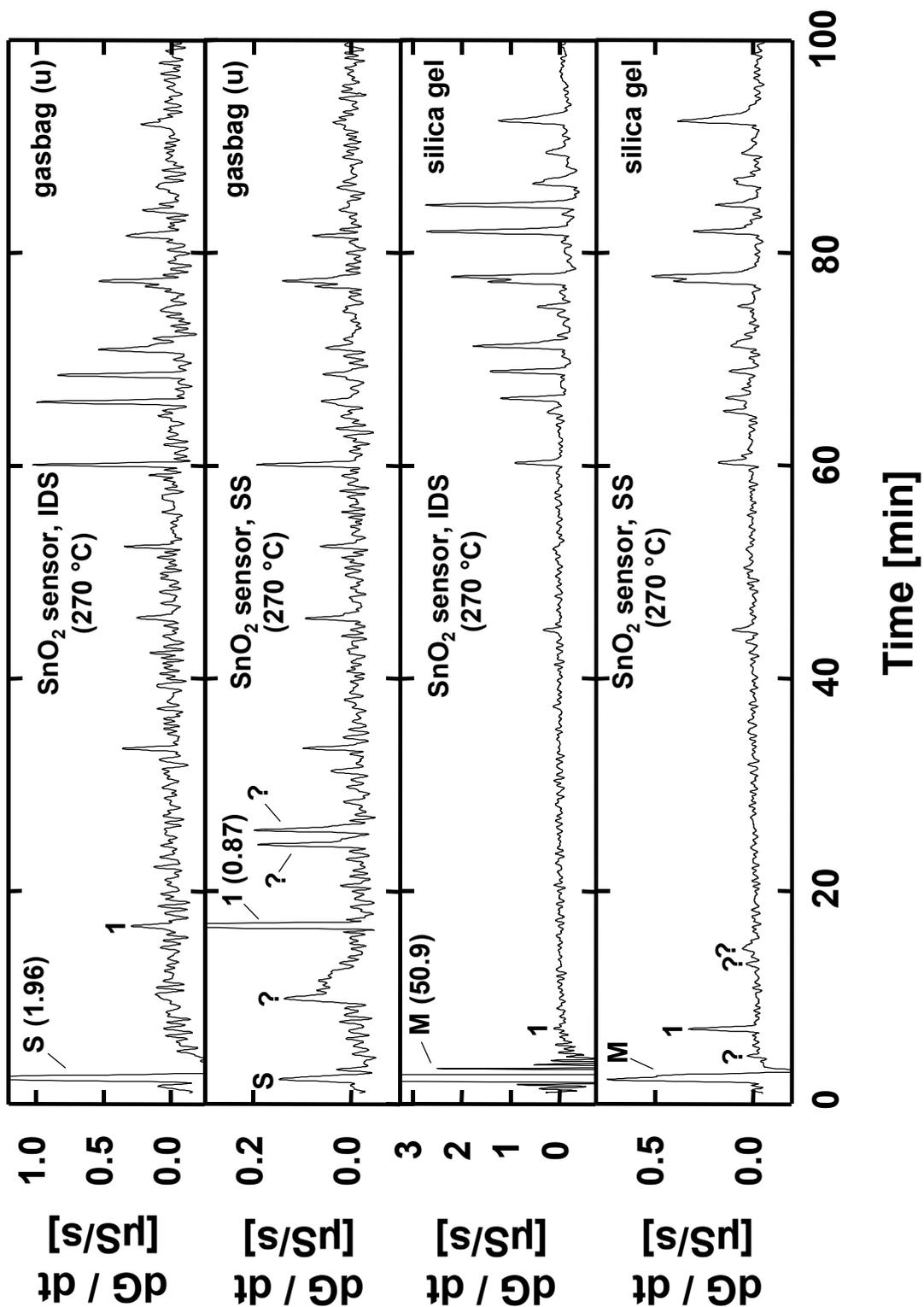
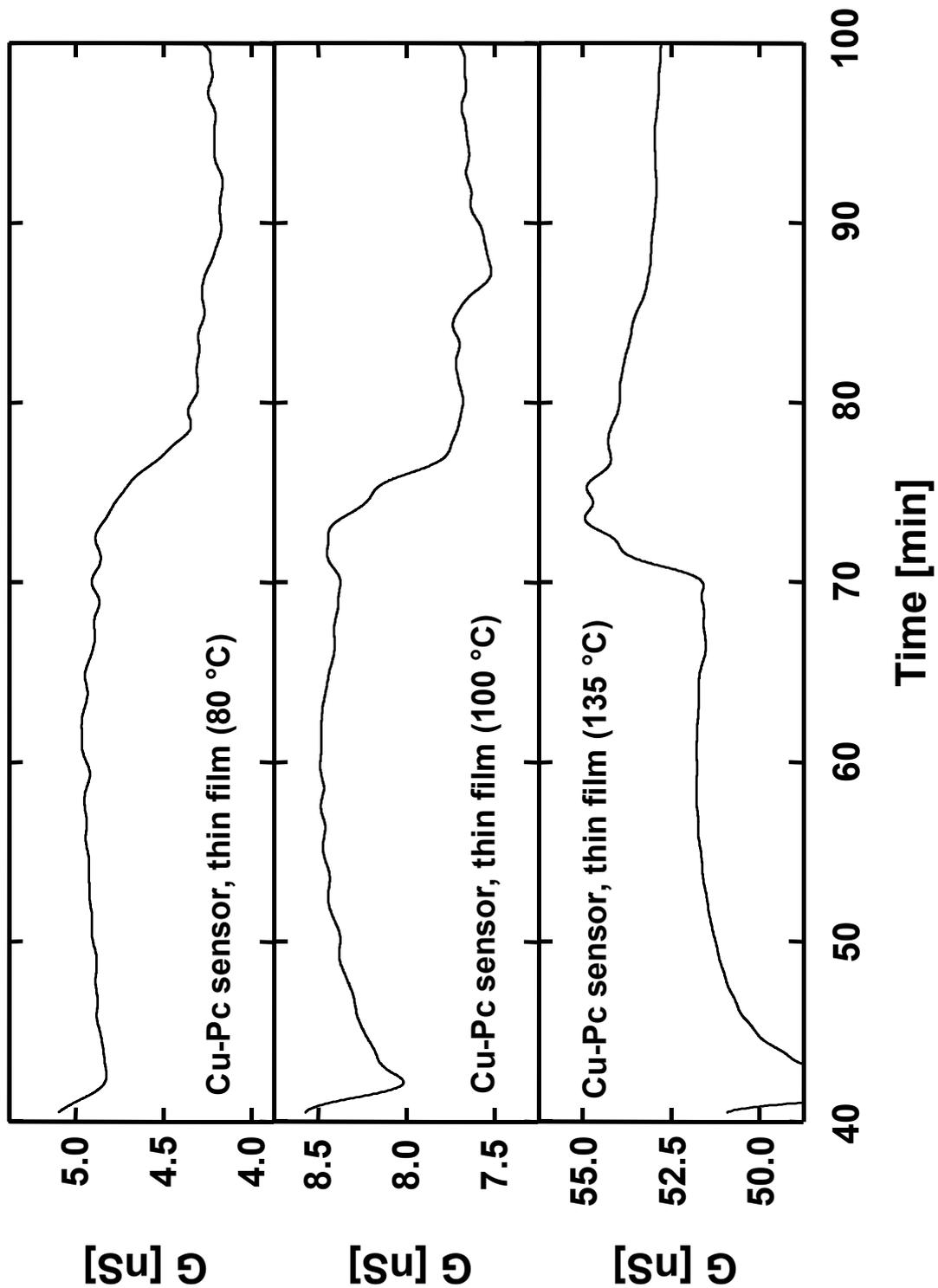
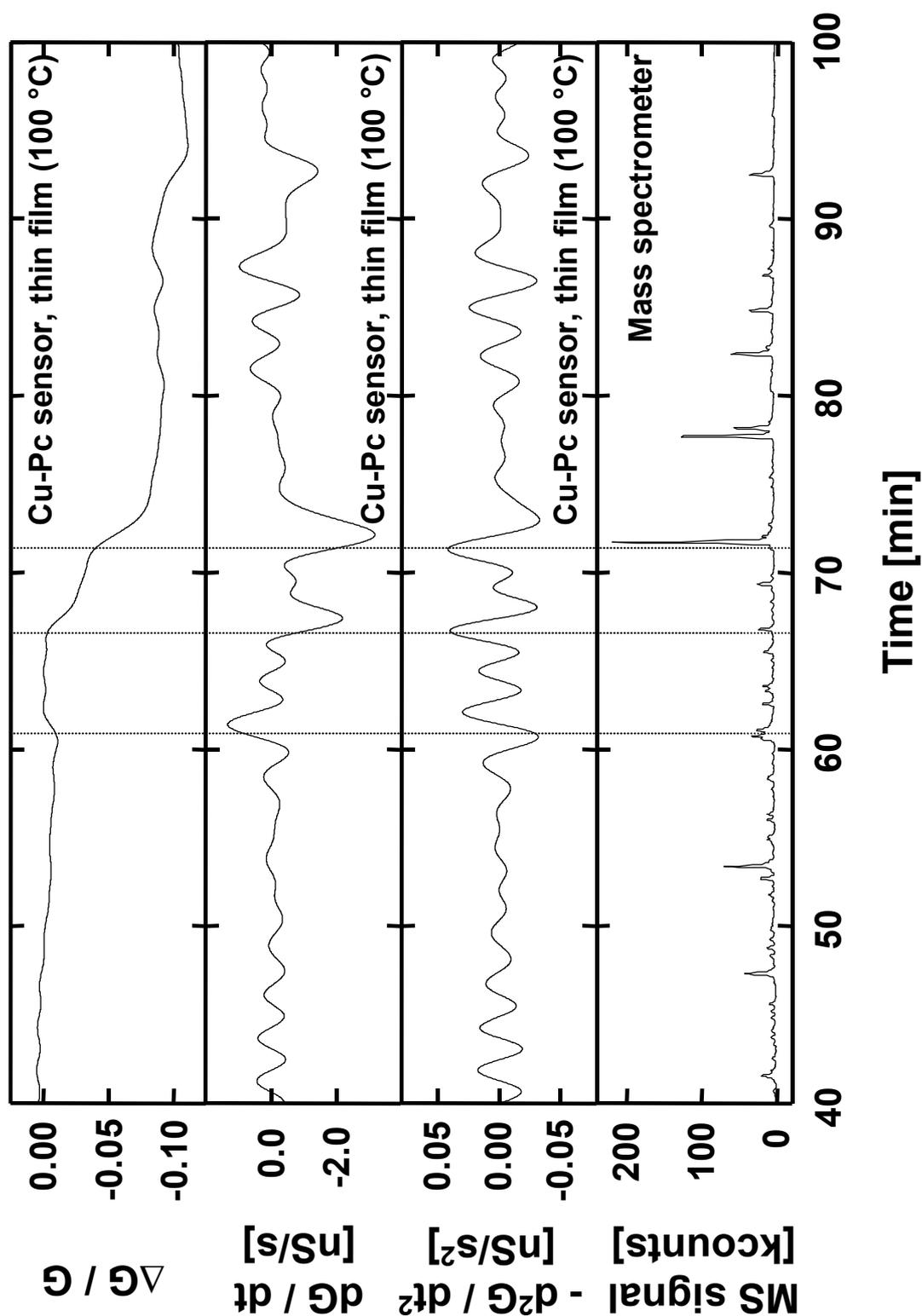


Abb. 5.18:

Chromatogramm der Schwelgase von Buchenholz. Vergleich der Signale von SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensor (270 °C) und SnO<sub>2</sub>\_SS-Sensor (270 °C). Probennahme mit ungeheiztem Gasbehälter ohne Anreicherung (Starttemperatur GC-Ofen 0 °C, Volumen 10 ml) und Probennahme mit Silicagel und Methanolextraktion (Starttemperatur GC-Ofen 40 °C, Probenvolumen 3,25 l, Injektionsvolumen 1 µl). S: Startpeak, M: Methanolpeak, 1: Hydroxy-Aceton, ?: nicht eindeutig identifiziert.

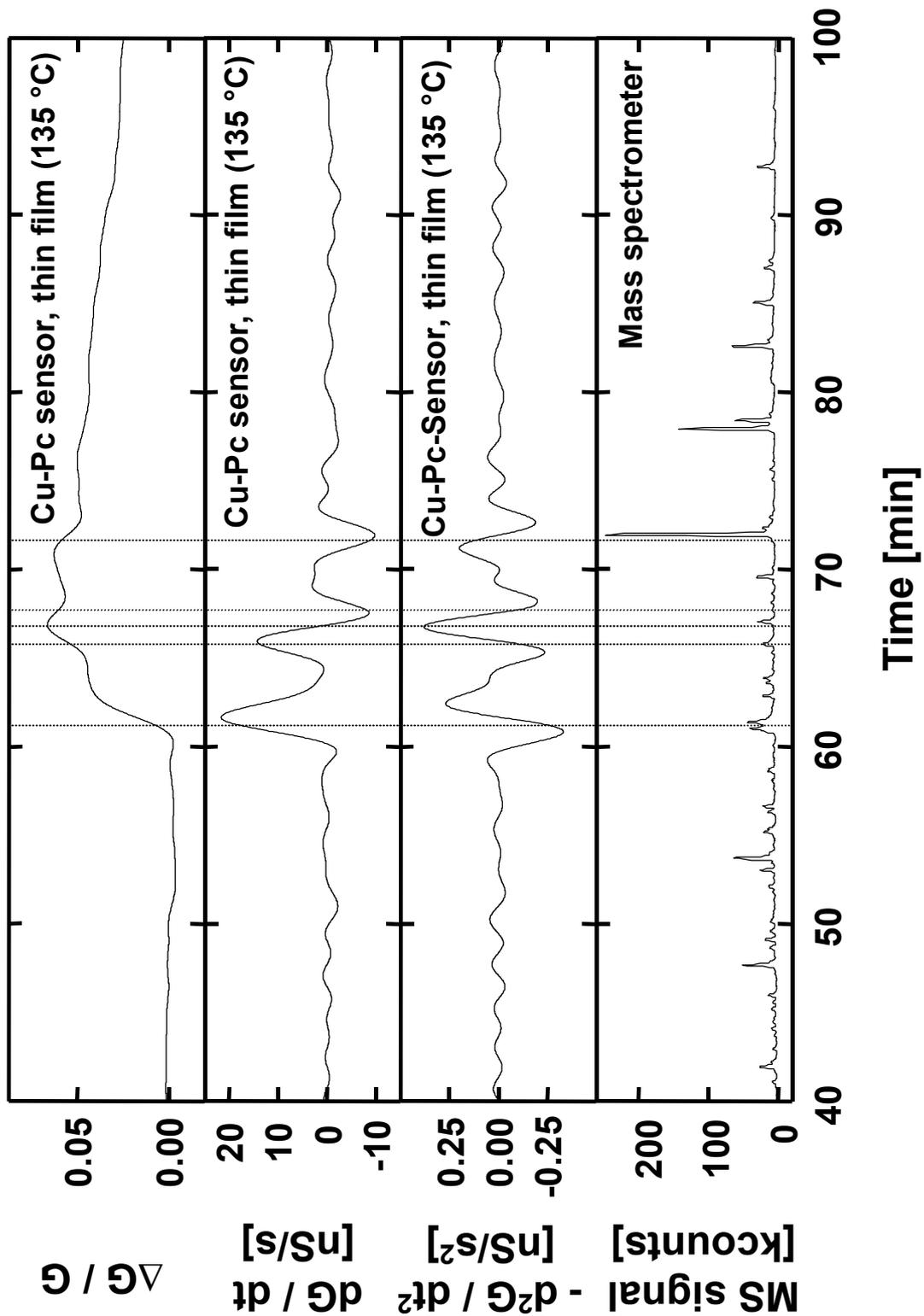
**Abb. 5.19:**

Chromatogramm der Schwelgase von Buchenholz (Starttemperatur GC-Ofen 40 °C). Signale eines Cu-Pc-Dünnschicht-Sensors bei 80 °C, 100 °C und 135 °C (Signale geglättet). Probenahme mit Silicagel und Methanolextraktion (Probenvolumen 6,5 l, Injektionsvolumen 1 µl).



**Abb. 5.20:**

Chromatogramm der Schwelgase von Buchenholz (Starttemperatur GC-Ofen 40 °C). Probennahme mit Silicagel und Methanolextraktion (Probenvolumen 6,5 l, Injektionsvolumen 1  $\mu$ l). Signale von Cu-Pc-Dünnschicht-Sensor bei 100 °C (Signale geglättet) und Massenspektrometer ( $m/z = 34 - 650$ ). Vertikale Linien entsprechen den Retentionszeiten von Catechol, Hydrochinon und Methyl-Hydrochinon.



**Abb. 5.21:**

Chromatogramm der Schwelgase von Buchenholz (Starttemperatur GC-Ofen 40 °C). Probennahme mit Silicagel und Methanolextraktion (Probenvolumen 6,5 l, Injektionsvolumen 1  $\mu$ l). Signale von Cu-Pc-Dünnschicht-Sensor bei 135 °C (Signale geglättet) und Massenspektrometer ( $m/z = 34 - 650$ ). Vertikale Linien entsprechen den Retentionszeiten von Catechol, Methyl- und Methoxy-Catechol, Hydrochinon, Methyl-Catechol (Isomer) und Methyl-Hydrochinon.

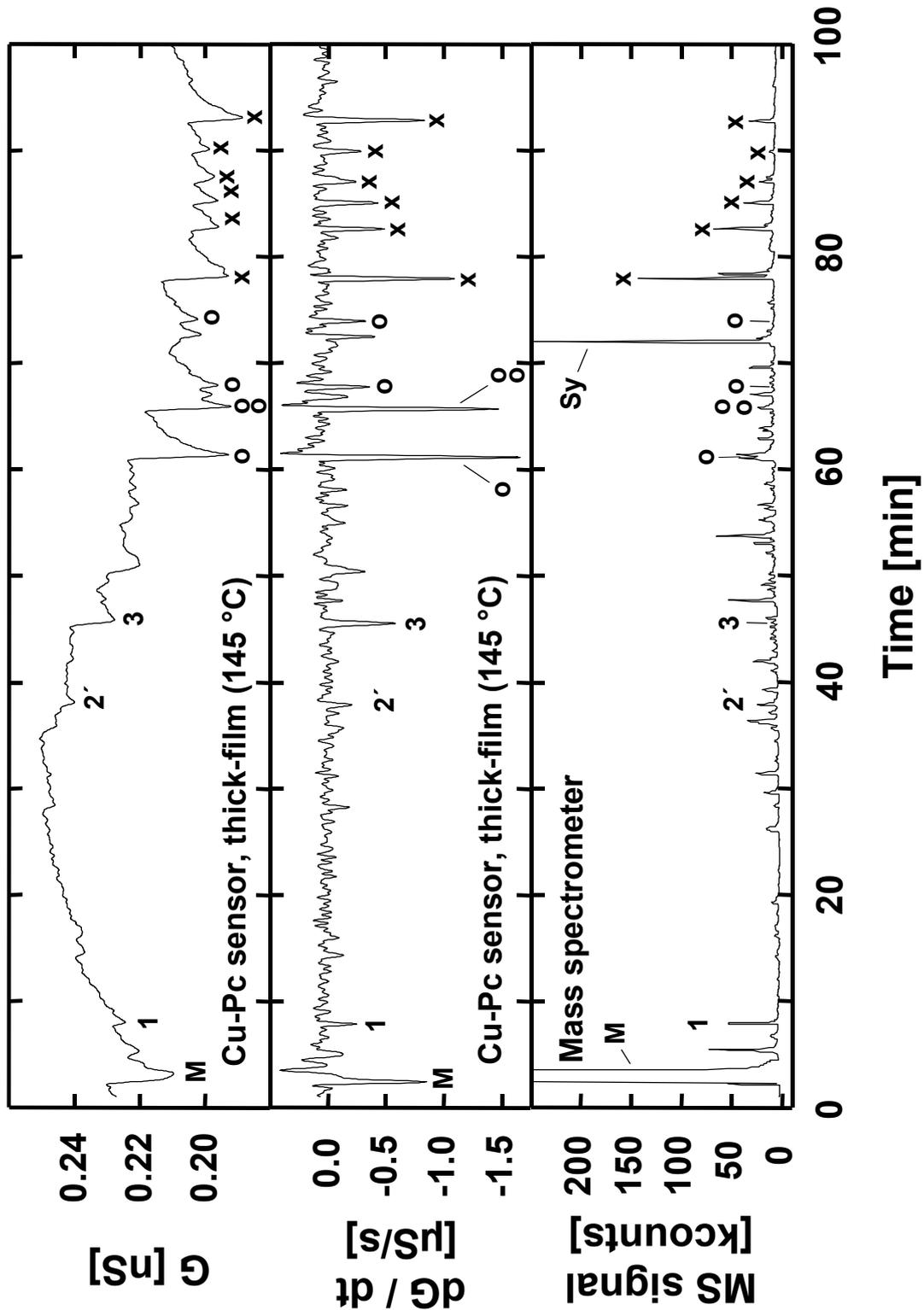


Abb. 5.22:

Chromatogramm der Schwelgase von Buchenholz (Starttemperatur GC-Ofen 40 °C). Probennahme mit Silicagel und Methanolextraktion (Probenvolumen 6,5 l, Injektionsvolumen 1 µl). Signale von Cu-Pc-Dickschicht-Sensor (145 °C) und Massenspektrometer ( $m/z = 34 - 650$ ). x: Syringole mit KW-Rest (ohne Syringol), Sy: Syringol, o: Dihydroxy-Benzole, M: Methanol-Peak, 1: Hydroxy-Aceton, 2': Cyclopentenolon, 3: 4-Hydroxy-5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on.

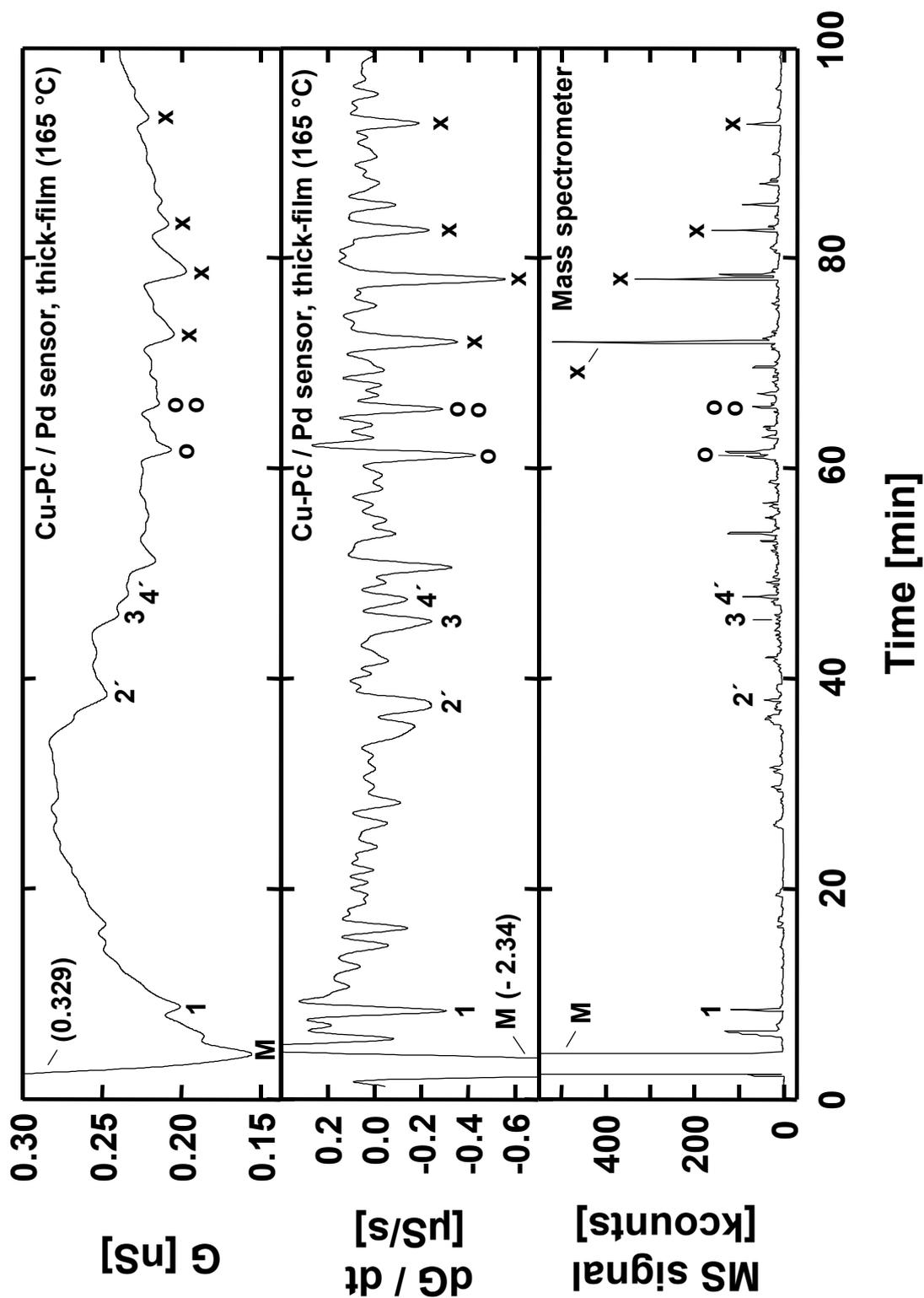
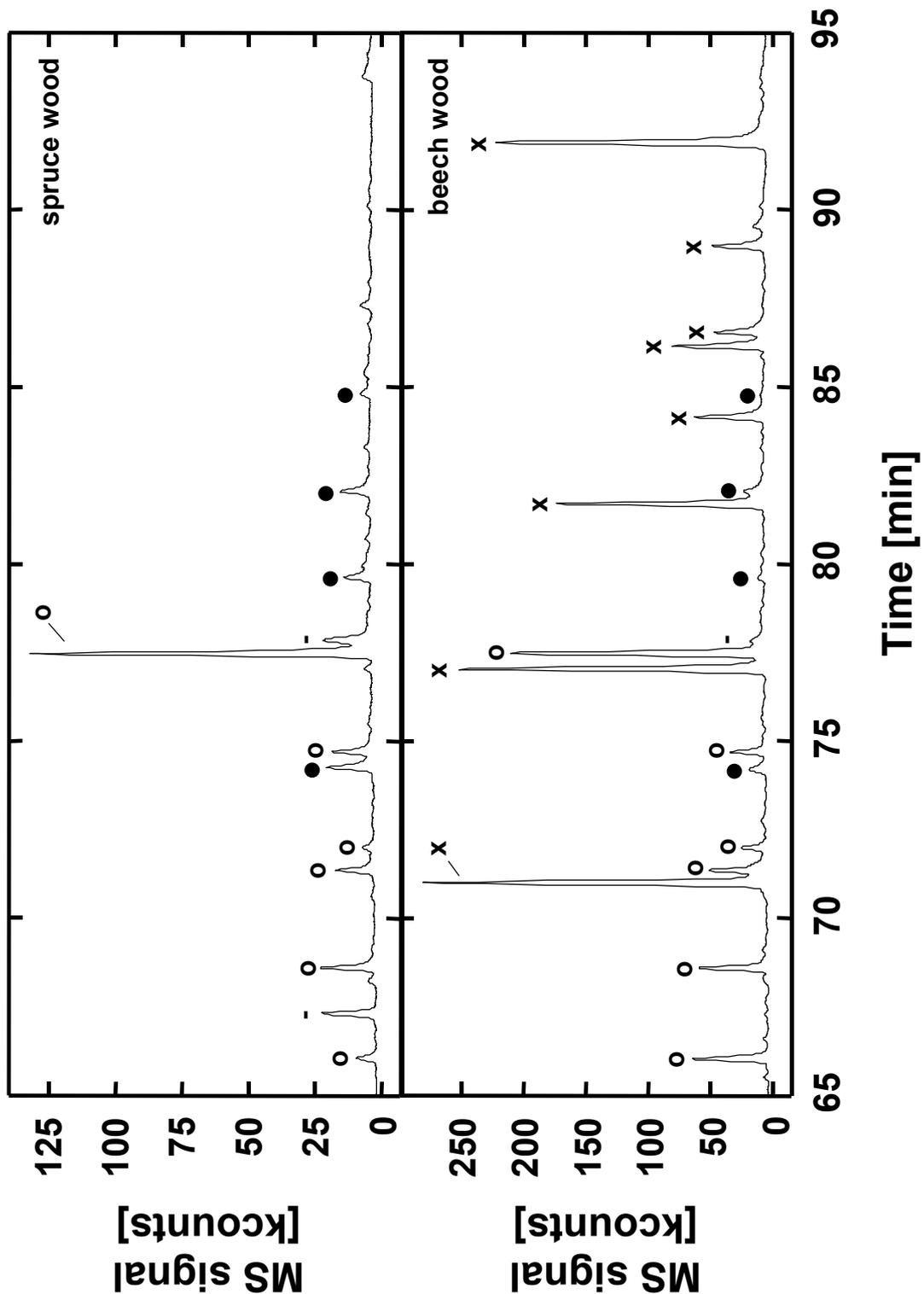


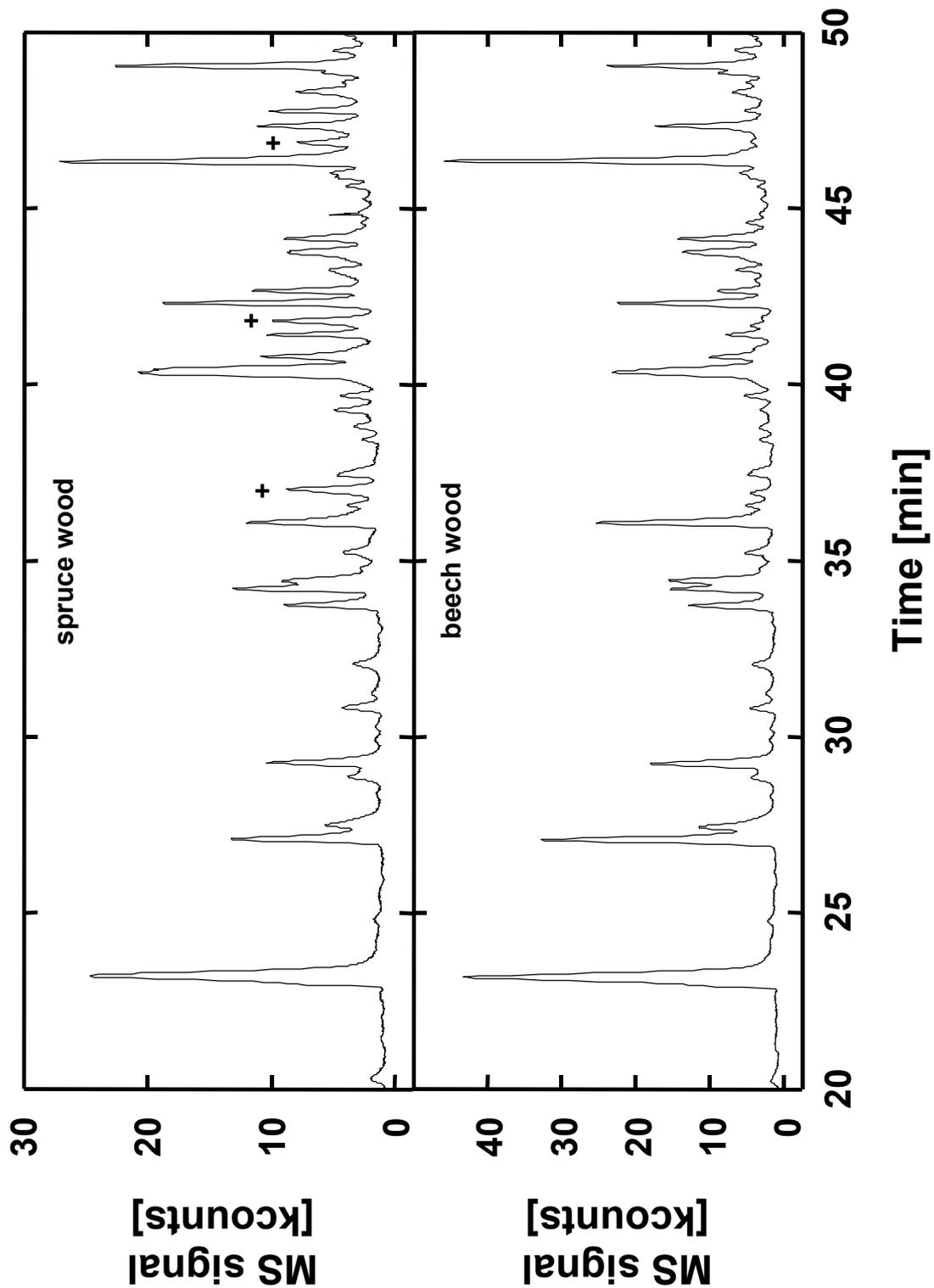
Abb. 5.23:

Chromatogramm der Schwelgase von Buchenholz (Starttemperatur GC-Ofen 40 °C). Probennahme mit Silicagel und Methanolextraktion (Probenvolumen 6,5 l, Injektionsvolumen 3 µl). Signale von Cu-Pc-Dickschicht-Sensor mit Palladium-Dotierung (165 °C) und Massenspektrometer ( $m/z = 34 - 650$ ). x: Syringole mit KW-Rest, o: Dihydroxy-Benzole, M: Methanol-Peak, 1: Hydroxy-Aceton, 2': Cyclopentenolon, 3: 4-Hydroxy-5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on, 4': Methyl-Cyclopentenolon.



**Abb. 5.24:**

Vergleich der MS-Chromatogramme (Starttemperatur GC-Ofen 40 °C,  $m/z = 34 - 650$ ) von Fichtenholz- und Buchenholzschwelgasen im Retentionszeitbereich von 65 min - 95 min (Elutionstemperaturen 126 °C - 186 °C). Probennahme mit ungeheiztem Glasgefäß und SPME-Anreicherung (PDMS-Faser, 100  $\mu\text{m}$ , Anreicherungstemperatur 80 °C). x: Syringole mit KW-Rest, o: Guaiacole mit KW-Rest, •: sonstige Guaiacole, -: Störpeak durch Ausgasung PDMS-Faser (Silizium-Verbindungen).



**Abb. 5.25:**

Vergleich der MS-Chromatogramme (Starttemperatur GC-Ofen 40 °C,  $m/z = 34 - 650$ ) von Fichtenholz- und Buchenholzschwelgasen im Retentionszeitbereich von 20 min - 50 min (Elutionstemperaturen 36 °C - 96 °C). Probenahme mit ungeheiztem Glasgefäß und SPME-Anreicherung (PDMS-Faser, 100  $\mu\text{m}$ , Anreicherungstemperatur 25 °C). +: Terpene.

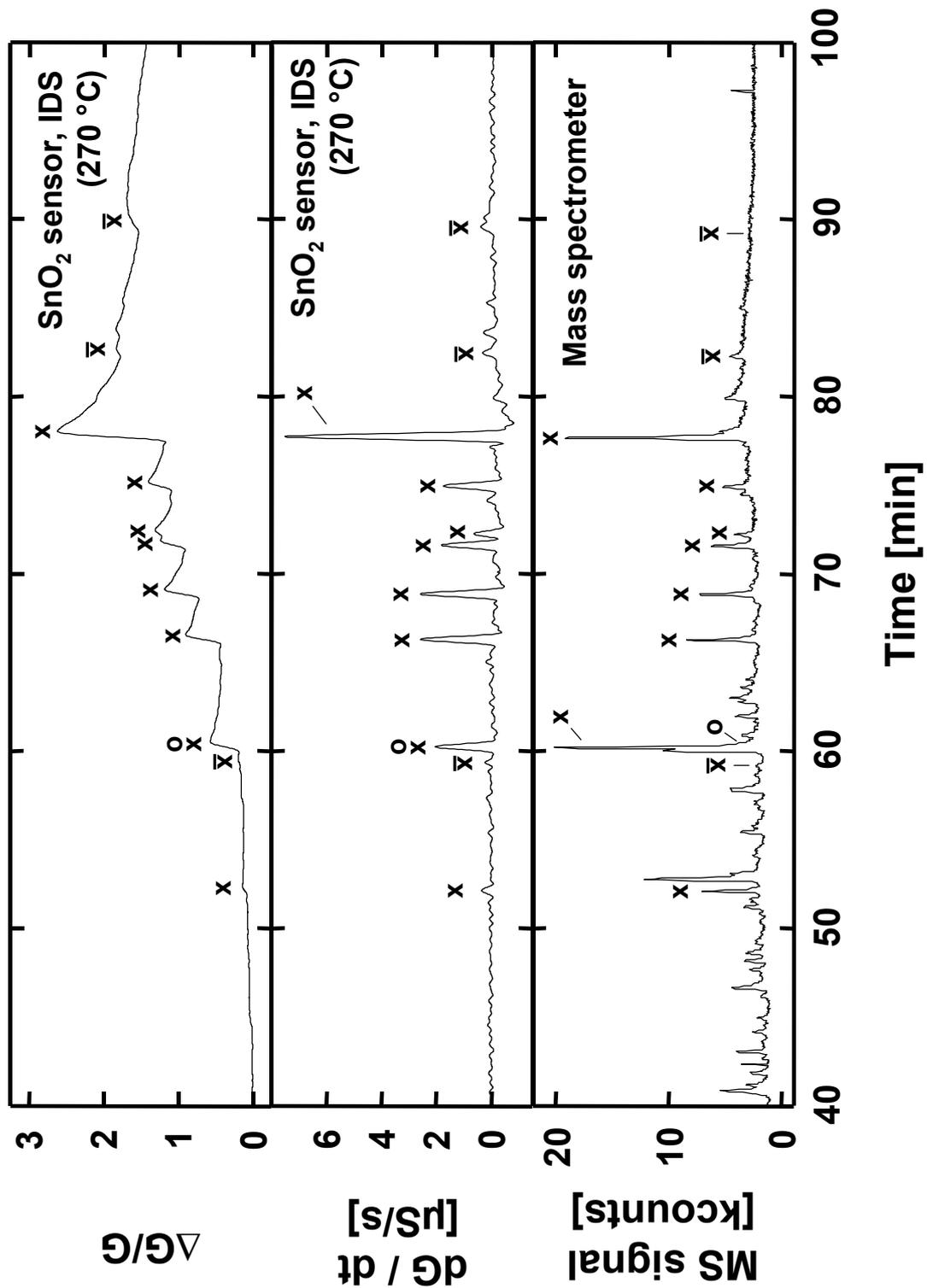
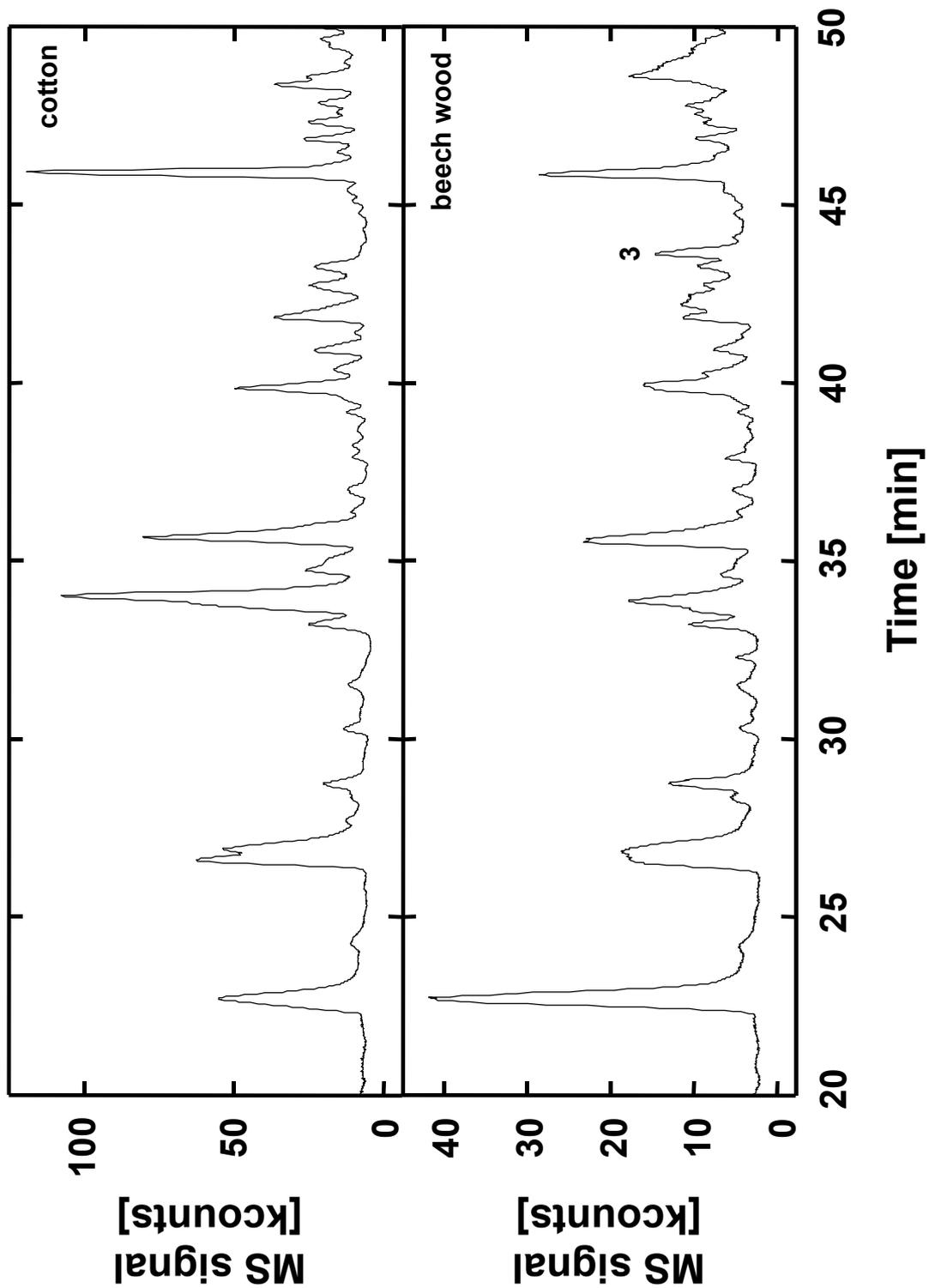


Abb. 5.26:

Chromatogramm der Schwelgase von Fichtenholz (Starttemperatur GC-Ofen 40 °C). Probennahme mit Silicagel und Methanolextraktion (Probenvolumen 6,5 l, Injektionsvolumen 1 μl). Signale von SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensor (270 °C) und Massenspektrometer ( $m/z = 34 - 650$ ). x: Guaiacole und Syringole mit KW-Rest,  $\bar{x}$ : sonstige Methoxy-Phenole, o: Dihydroxy-Benzole.



**Abb. 5.27:**

Vergleich der MS-Chromatogramme (Starttemperatur GC-Ofen 40 °C,  $m/z = 34 - 650$ ) von Baumwoll- und Buchenholzschwelgasen im Retentionszeitbereich von 20 min - 50 min (Elutionstemperaturen 36 °C - 96 °C). Direkte Probennahme mit gasdichter Spritze (Volumen 10 ml). 3: 4-Hydroxy-5,6-Dihydro-(2H)-Pyran-2-on.

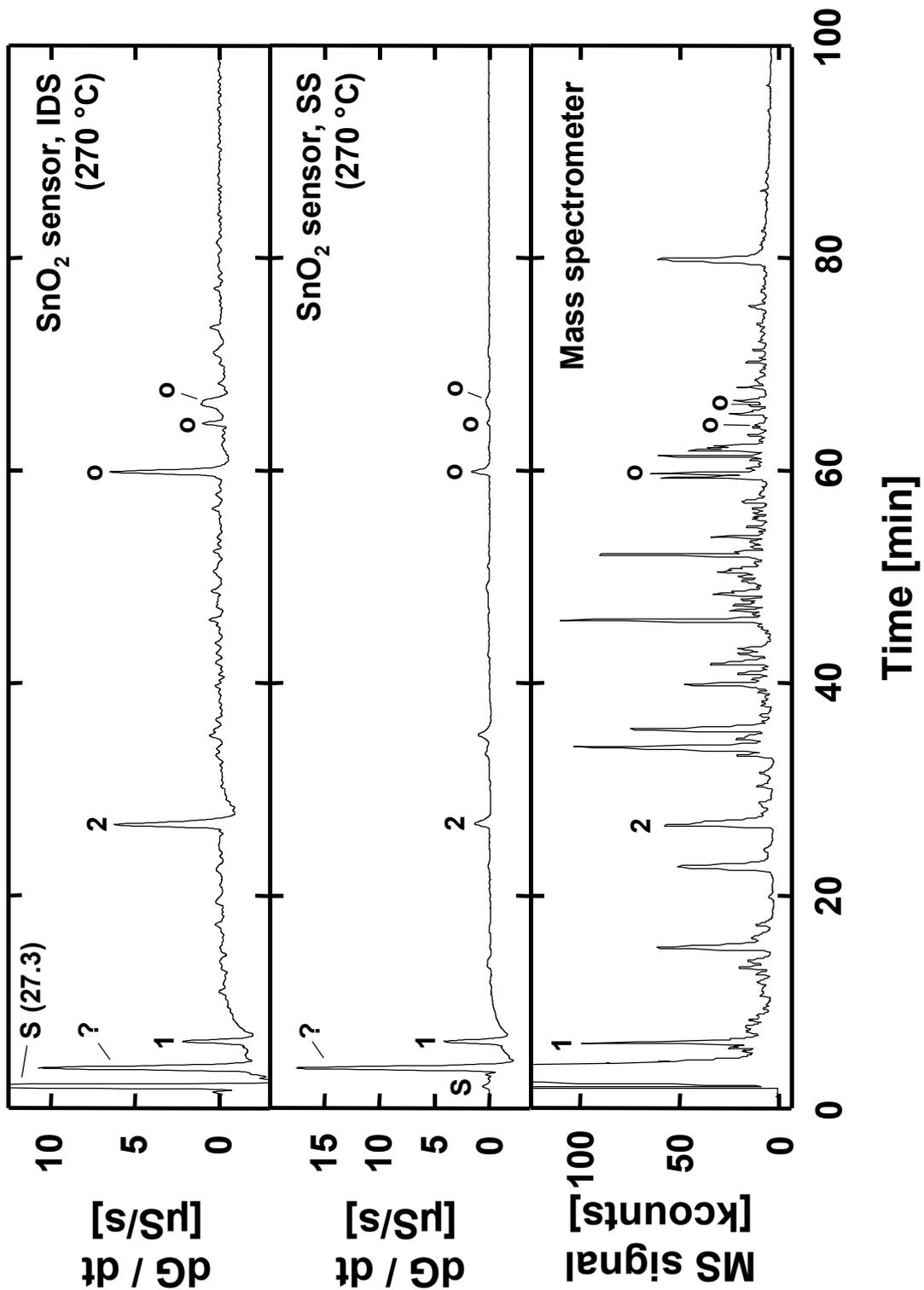
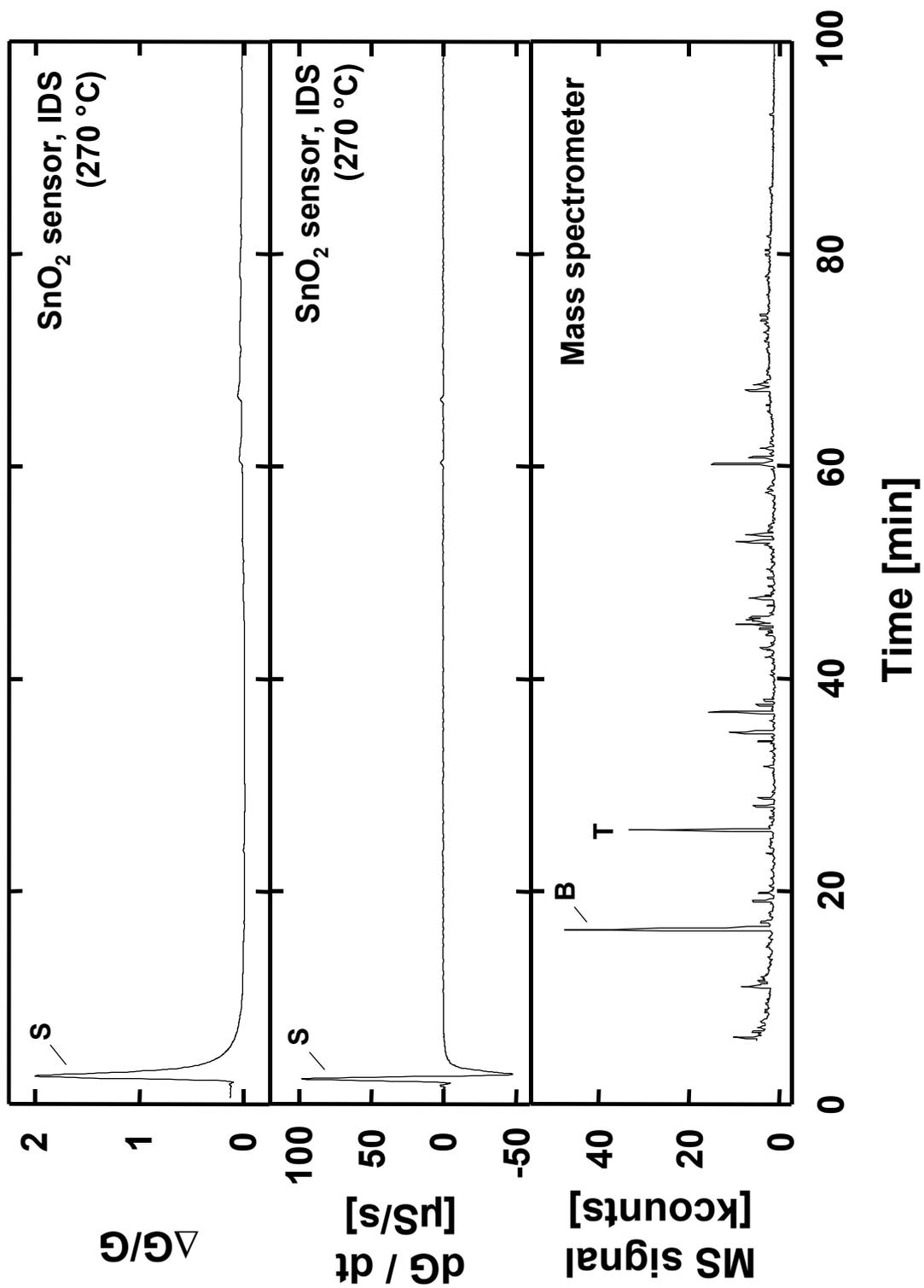
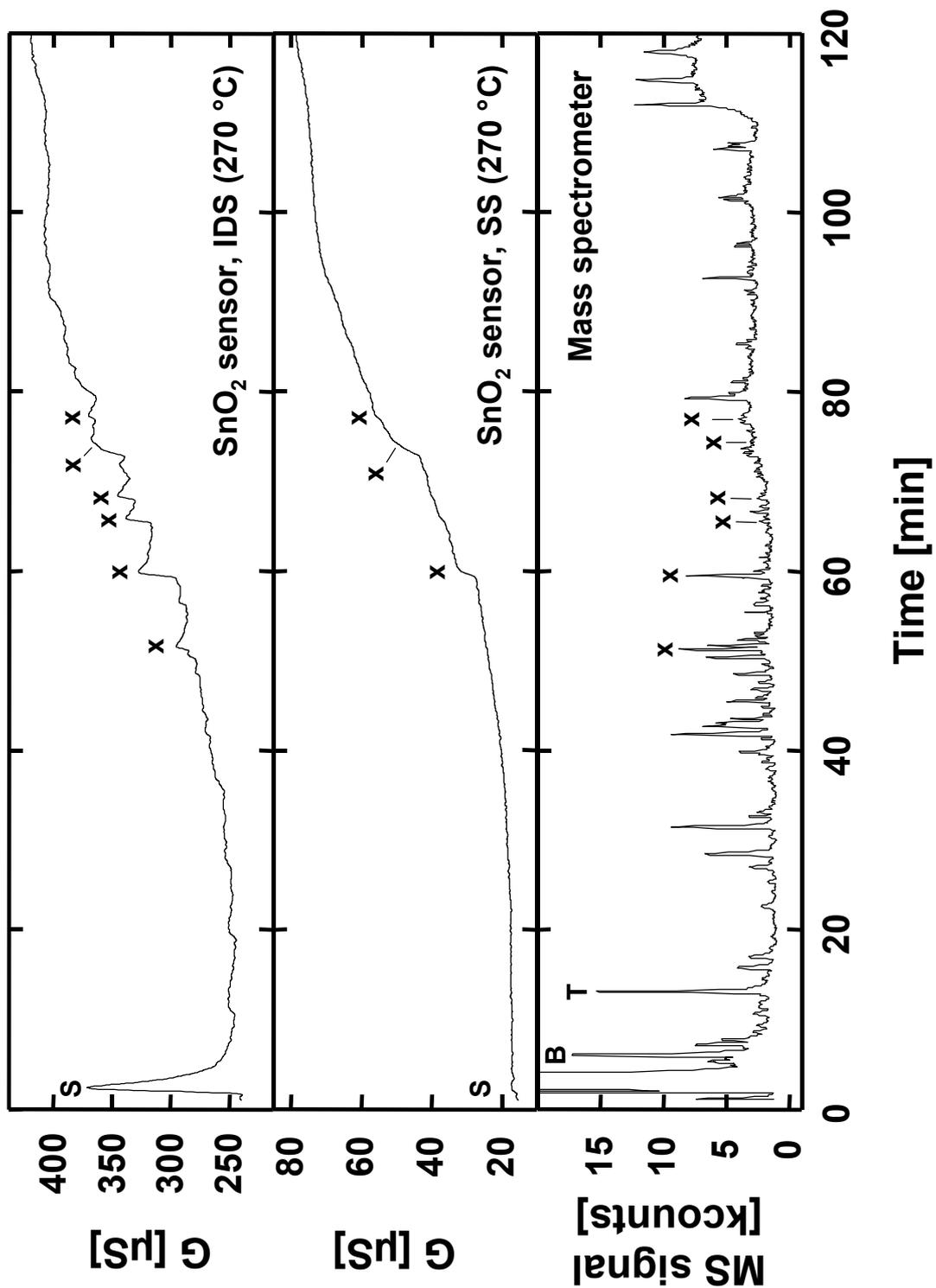


Abb. 5.28:

Chromatogramm der Schwelgase von Baumwolle (Starttemperatur GC-Ofen 40 °C). Direkte Probennahme mit gasdichter Spritze (Volumen 10 ml). Signale von SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensor (270 °C), SnO<sub>2</sub>\_SS-Sensor (270 °C) und Massenspektrometer ( $m/z = 34 - 650$ , ohne 44). o: Dihydroxy-Benzole, S: Startpeak, 1: Hydroxy-Aceton, 2: Furanmethanol, ?: nicht eindeutig identifiziert.

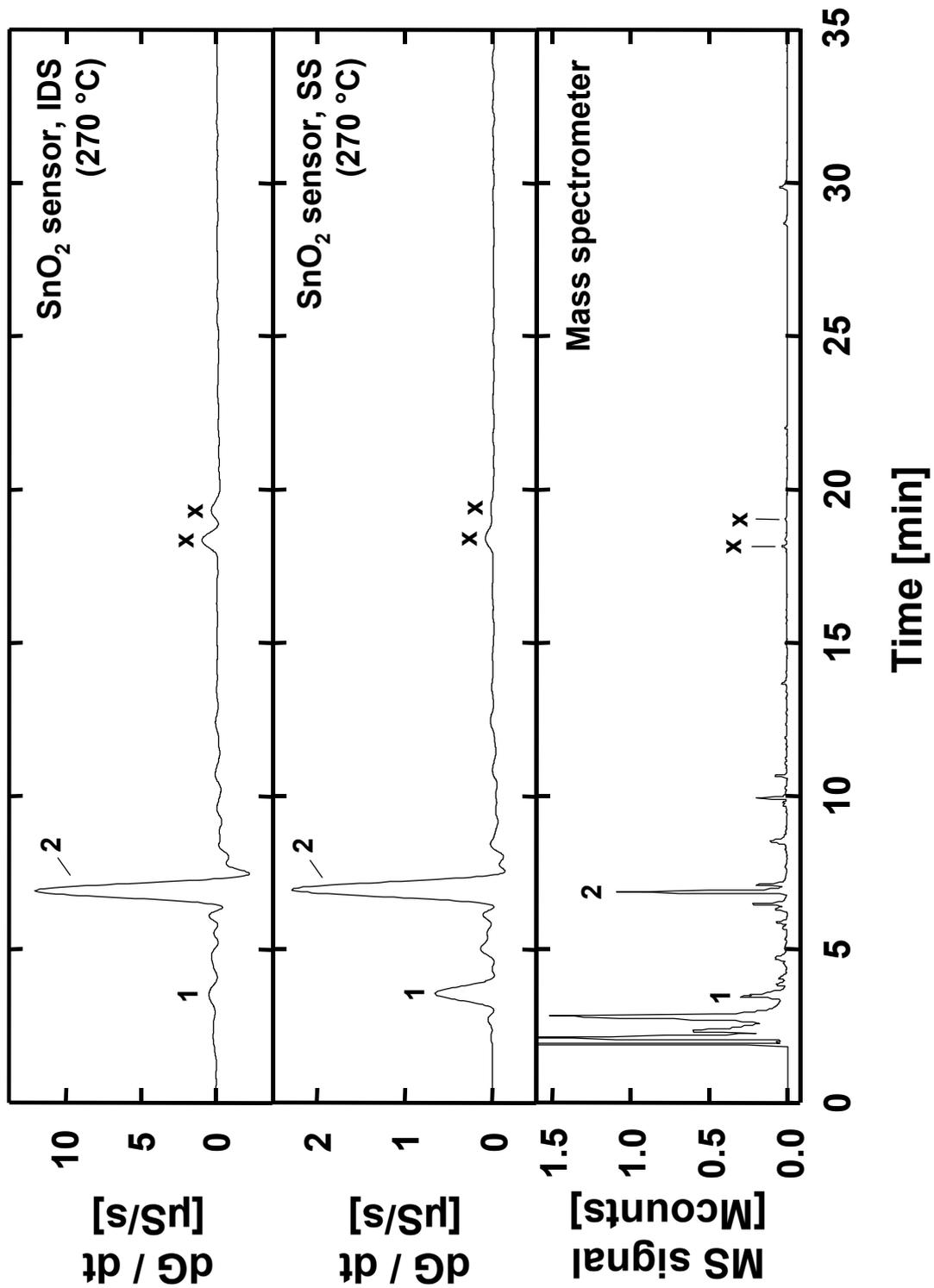
**Abb. 5.29:**

Chromatogramm der Schwelgase von Braunkohle (Starttemperatur GC-Ofen 0 °C). Probennahme mit ungeheiztem Gasbehälter ohne Anreicherung (Volumen 10 ml). Signale von SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensor (270 °C) und Massenspektrometer ( $m/z = 34 - 650$ , ohne 44). S: Startpeak, B: Benzol, T: Toluol.



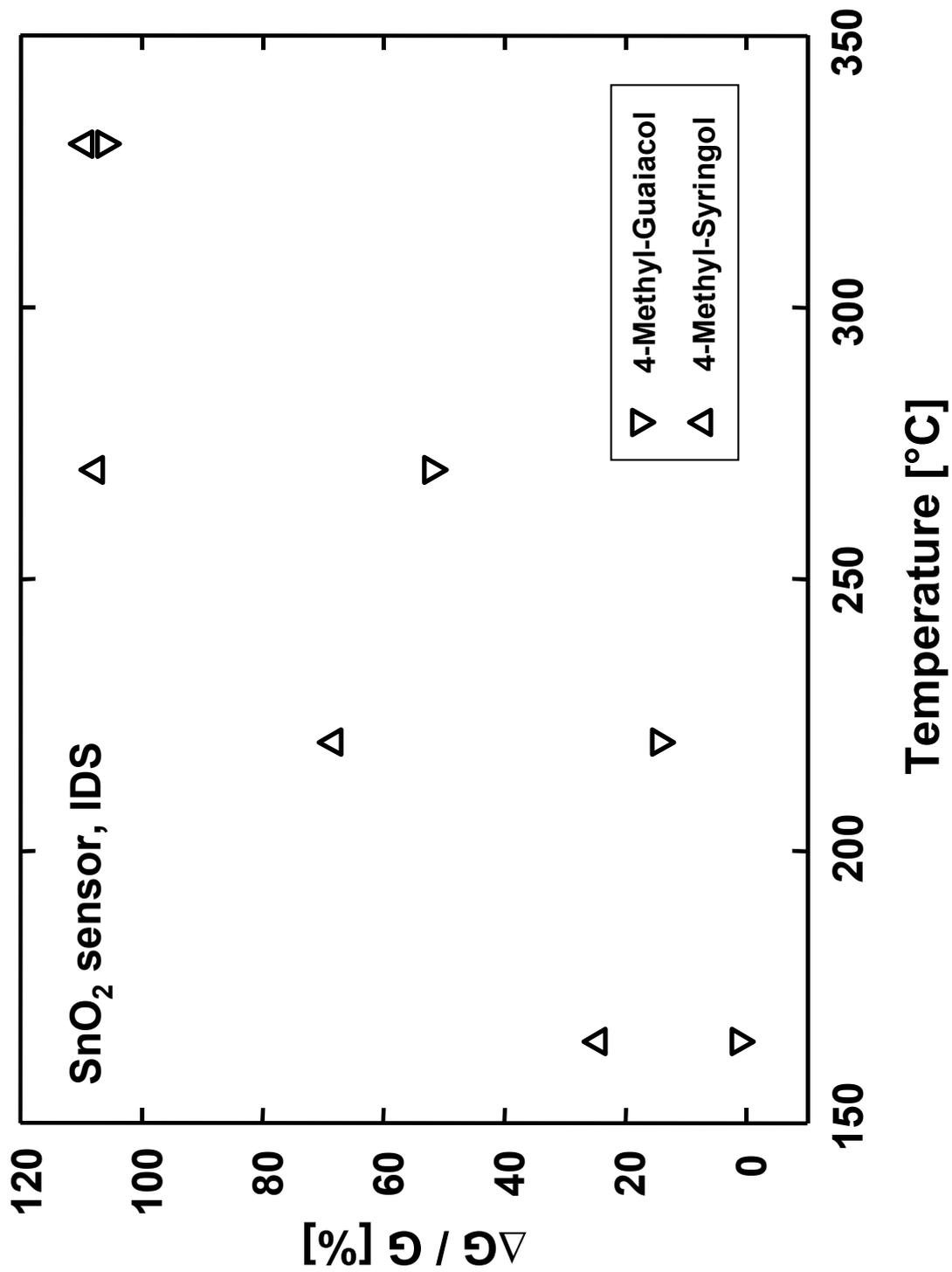
**Abb. 5.30:**

Chromatogramm der Schwelgase von Braunkohle (Starttemperatur GC-Ofen 40 °C). Direkte Probenahme mit gasdichter Spritze (Volumen 10 ml). Signale von SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensor (270 °C), SnO<sub>2</sub>\_SS-Sensor (270 °C) und Massenspektrometer ( $m/z = 34 - 650$ , ohne 44). x: Guaiacole mit KW-Rest, S: Startpeak, B: Benzol, T: Toluol.



**Abb. 5.31:**

Chromatogramm der Gasemissionen erhitzter Kaffeebohnen. Headspace-Probennahme mit temperierter Autosamplerspritze (1 ml). Signale von SnO<sub>2</sub>\_IDS-Sensor (270 °C), SnO<sub>2</sub>\_SS-Sensor (270 °C) und Massenspektrometer (m/z = 34 - 650). x: Guaiacole mit KW-Rest, 1: Hydroxy-Aceton, 2: Furanmethanol.



**Abb. 5.32:**

Temperaturabhängigkeit der relativen Leitwertänderung eines SnO<sub>2</sub>-Sensors\_IDS im Sensor-Chromatogramm bei Angebot von je 180 ng 4-Methyl-Guaiacol bzw. 180 ng 4-Methyl-Syringol. Angebot jeweils als Flüssiginjektion der in Methanol gelösten Substanz.

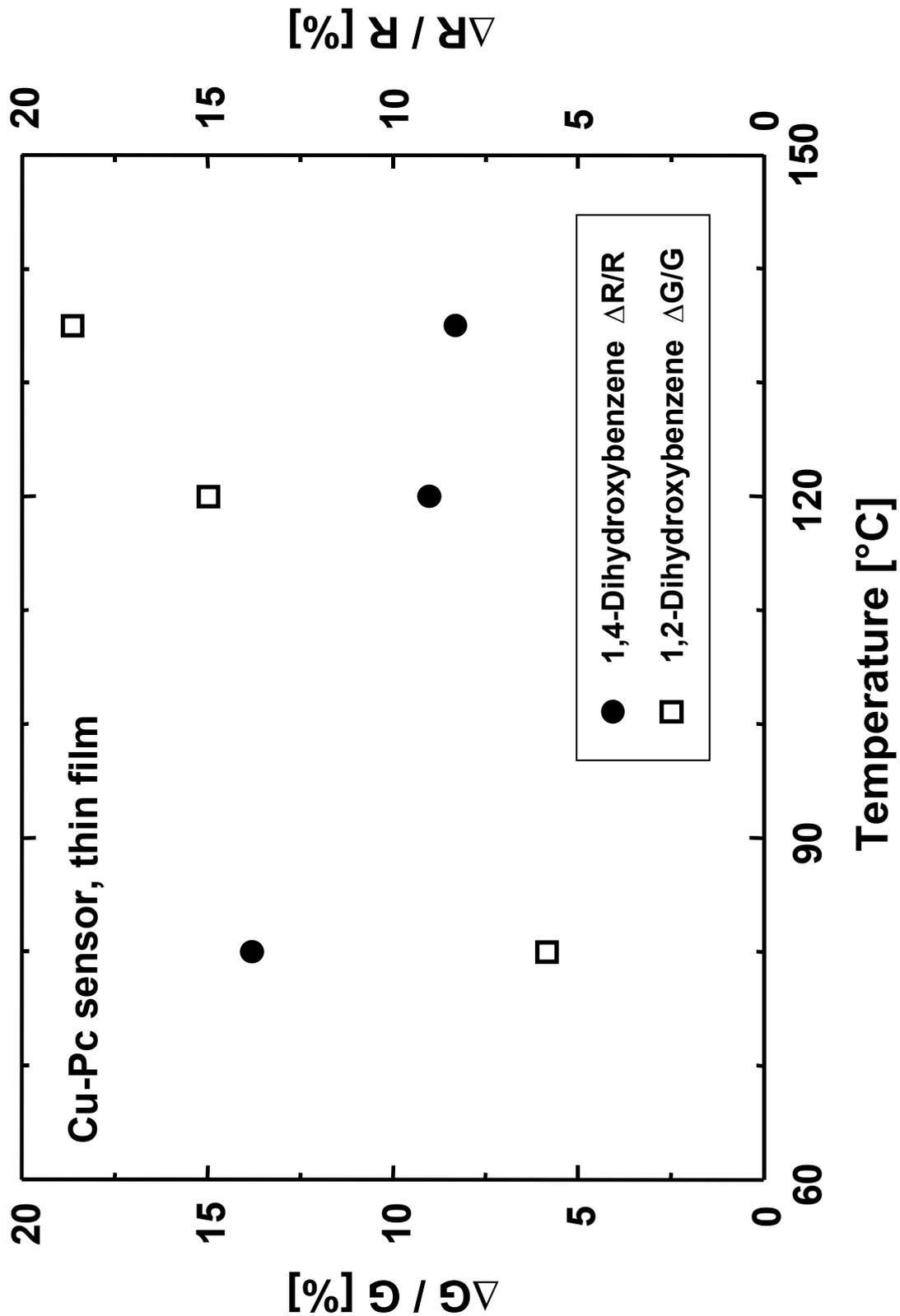
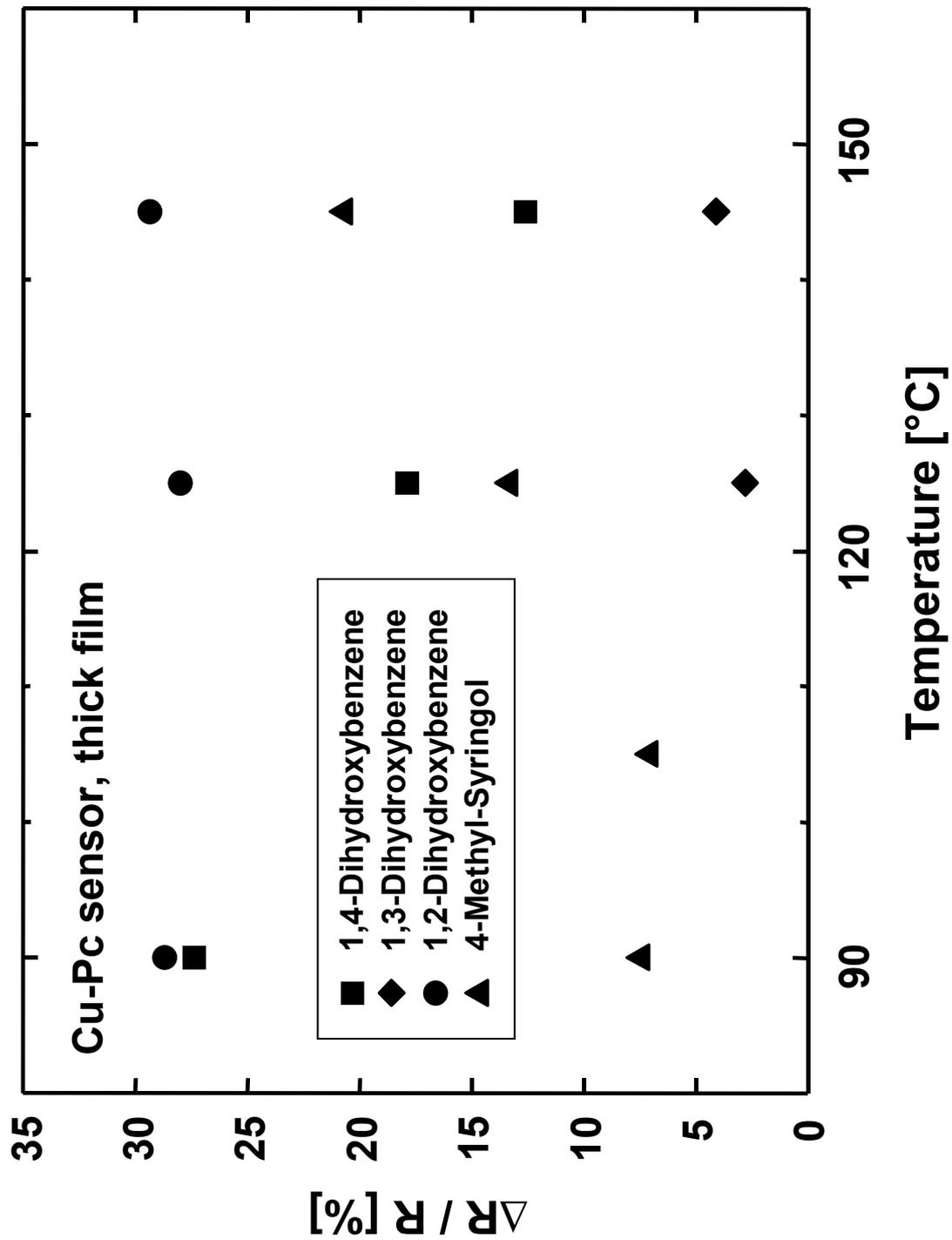


Abb. 5.33:

Temperaturabhängigkeit der relativen Leitwert- bzw. Widerstandsänderung eines Cu-Pc-Dünnschicht-Sensors im Sensor-Chromatogramm bei Angebot von je 18 ng 1,2-Dihydroxy-Benzol (Catechol) bzw. 4,5 ng 1,4-Dihydroxy-Benzol (Hydrochinon). Angebot jeweils als Flüssiginjektion der in Methanol gelösten Substanz.



**Abb. 5.34:**

Temperaturabhängigkeit der relativen Widerstandsänderung eines Cu-Pc-Dickschicht-Sensors im Sensor-Chromatogramm bei Angebot von je 18 ng 1,2-Dihydroxy-Benzol (Catechol), 180 ng 1,3-Dihydroxy-Benzol (Resorcinol), 4,5 ng 1,4-Dihydroxy-Benzol (Hydrochinon) bzw. 180 ng 4-Methyl-Syringol. Angebot jeweils als Flüssiginjektion der in Methanol gelösten Substanz.

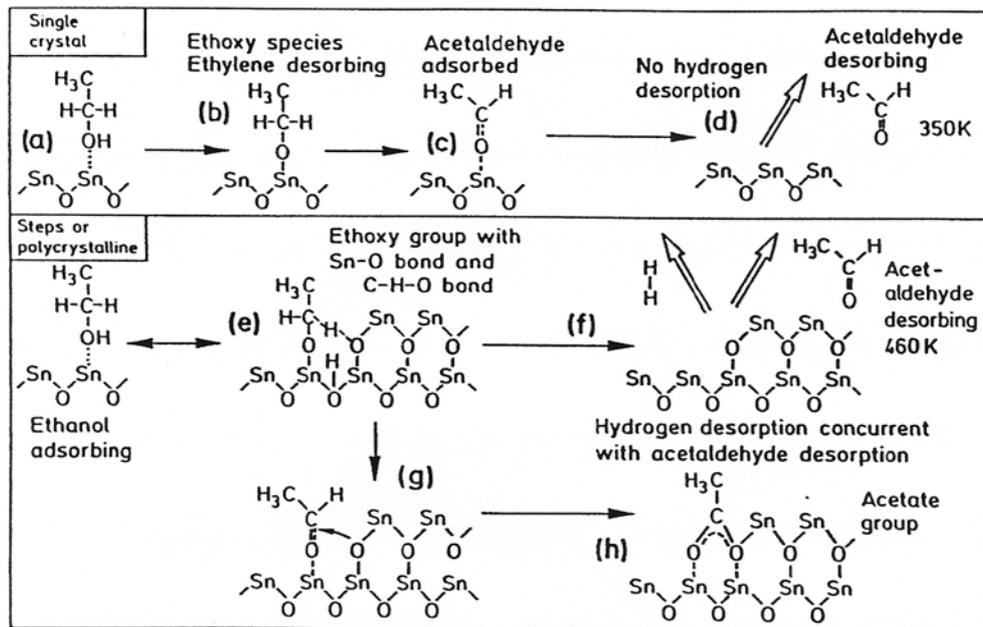


Abb. 6.1:

Adsorptionsmechanismus von Ethanol auf  $\text{SnO}_2$ -Oberflächen [Koh 89].

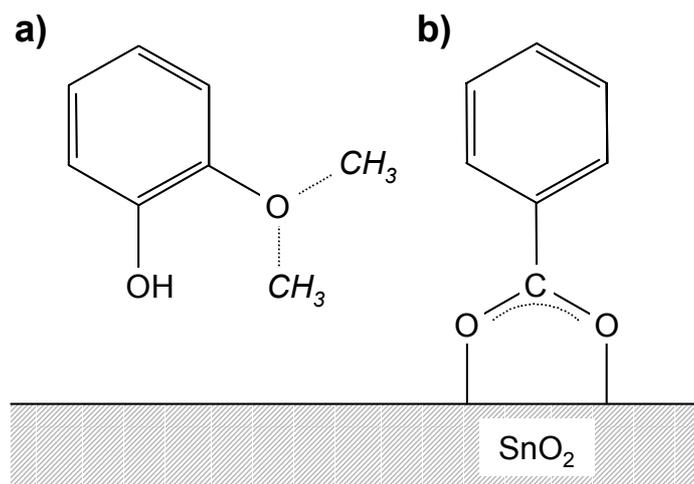
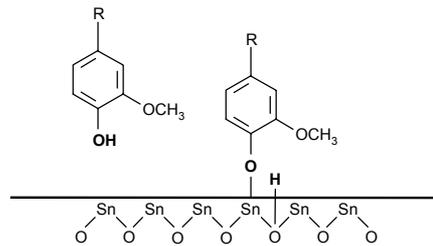


Abb. 6.2:

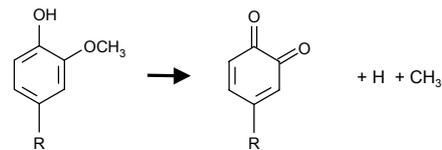
- a) Strukturformel von Guaiacol mit zwei Isomeren der Ausrichtung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe in der Methoxy-Gruppe (.....  $\text{CH}_3$ ).
- b) Adsorption von Benzaldehyd auf  $\text{SnO}_2$  über Bildung eines Carbonats, nach [Yoo 98].

**Diskussion der Reaktionsmechanismen von Methoxy-Phenolen auf SnO<sub>2</sub>-Sensoren**

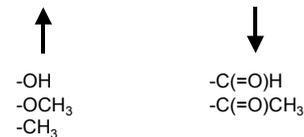
**Dissoziative Adsorption**



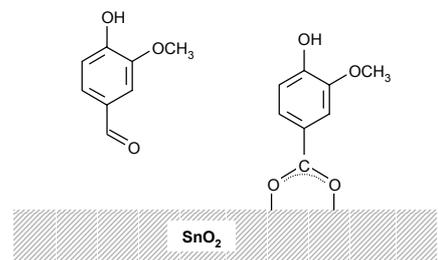
**Partielle Oxidation**



**Einfluss der Substituenten auf Elektronendichte im Aromatring auf Oxidierbarkeit der Verbindung auf Sensorempfindlichkeit**

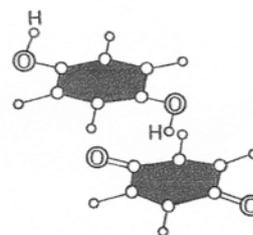
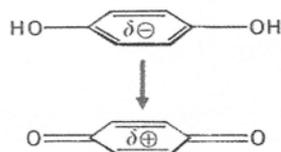


**Einfluss der Substituenten auf Adsorptionsmechanismus auf Sensorempfindlichkeit**



**Abb. 6.3:**

Schema der diskutierten Reaktionsmechanismen von Methoxy-Phenol-Verbindungen auf SnO<sub>2</sub>-Oberflächen.



**Abb. 6.4:**

Chinhydrone-Komplex aus Hydrochinon und Benzochinon:

Links: Donor-Akzeptor-Wechselwirkung [Chr 90].

Rechts: „Face-to-Face-Anordnung“ im Chinhydrone-Kristall [Chr 90].

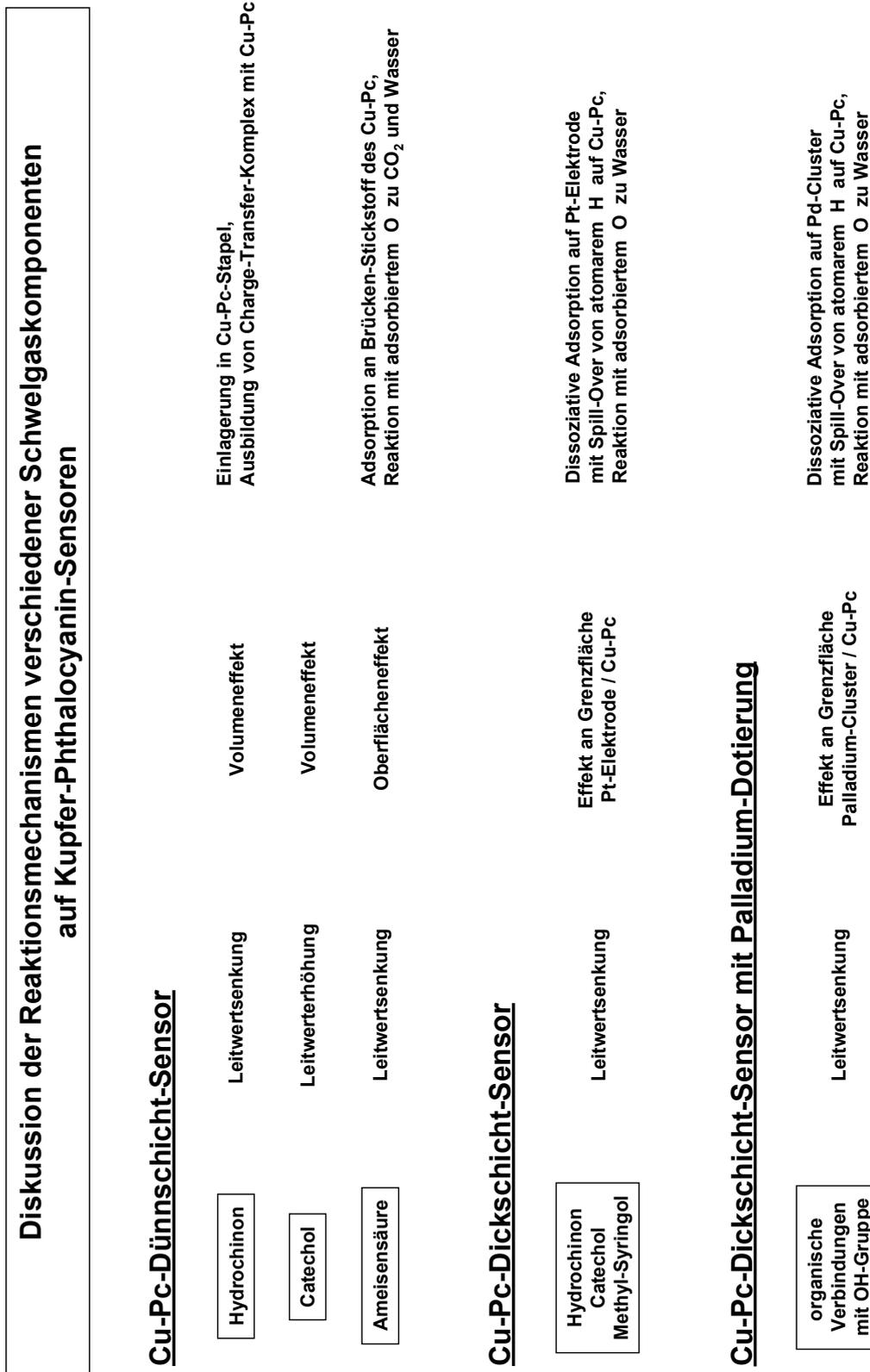
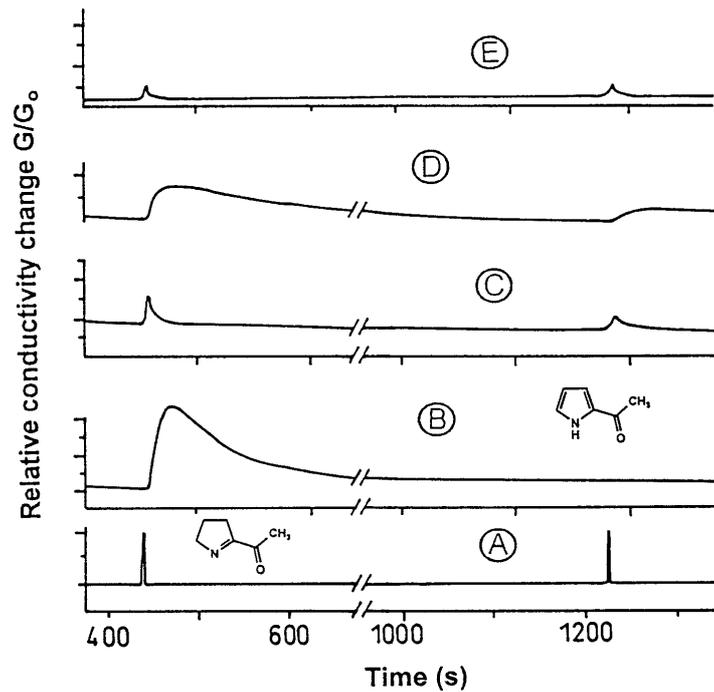
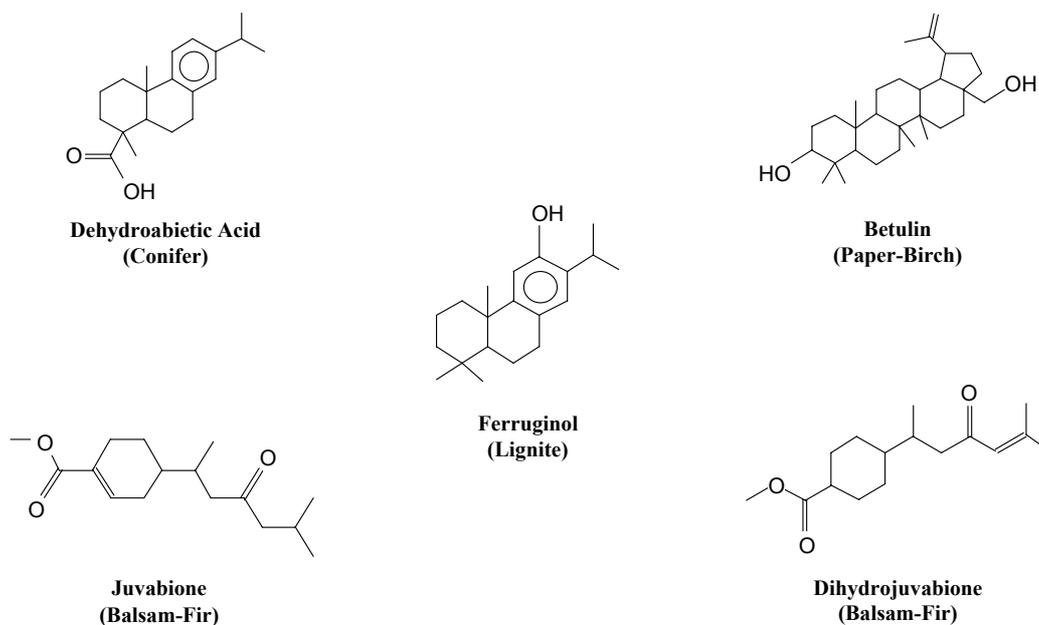


Abb. 6.5:

Schema der diskutierten Reaktionsmechanismen verschiedener sensorrelevanter Schwelgaskomponenten auf Cu-Pc-Sensoren unterschiedlicher Präparation.

**Abb. 6.6:**

Sensor-Chromatogramm eines Teststandards mit 2-Acetyl-1-Pyrrolin und 2-Acetylpyrrol. Signale von Flammenionisations-Detektor (A), ZnO-Sensor mit Pt-Dotierung bei 300 °C (B) und 450 °C (C) und ZnO-Sensor mit Pd-Dotierung bei 300 °C (D) und 450 °C (E) [Schi 98].

**Abb. 6.7:**

Strukturformeln [NIST 98] spezifischer terpenoider Biomarker für die Verbrennung von Nadelhölzern [Sim 99], Papier-Birke [Fin 01], Balsam-Tanne [Fin 01] und Braunkohle [Sim 98].





## **Danksagung**

Vor allem danke ich Herrn Prof. Dr. D. Kohl, der mich bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützte. Viele Hinweise und Diskussionen trugen zur erfolgreichen Fertigstellung bei. Außerdem möchte ich mich für die Vermittlung von Denkweisen und Kenntnissen bedanken, die mir bei der Bearbeitung von Verbundprojekten und Firmenaufträgen entscheidend geholfen haben.

Herrn Prof. Dr. P. Schieberle vom Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Universität München danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Schlettwein vom Institut für Reine und Angewandte Chemie der Universität Oldenburg danke ich für die Diskussionen und Anregungen zu den Phthalocyanin-Sensoren.

Herrn G. Scharfenberger von der Siegwirk Druckfarben AG sowie Herrn U. Köhler und Herrn V. Betz von der Varian Deutschland GmbH danke ich für die lebhaften Diskussionen zur Methodenentwicklung.

Volker Uwira, Carsten Diehl, Andreas Schütze, Natalia Felde, Stefanie Schlicht, Ralf Imhof, Daniel Skiera und Jens Häusler danke ich für ihre Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten zur Sensorpräparation, den GC/MS-Messungen und der Systemelektronik.

Der feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Angewandte Physik sei gedankt für die schnelle und zuverlässige Anfertigung aller in Auftrag gegebenen Teile.

Frau A. Gabriel danke ich herzlich für die tatkräftige Unterstützung bei der Bewältigung aller Verwaltungsangelegenheiten.

Schließlich gilt mein Dank allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Angewandte Physik für die gute Zusammenarbeit bei F&E-Projekten und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

