

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Probenauswahl

In dieser Arbeit wurden fünf verschiedene Absorbermaterialien auf Polyurethanbasis untersucht. Die Industrieproben werden im folgenden mit Absorber A bis E bezeichnet.

Der Absorber A lag in Form einer Pyramide mit einer Grundfläche von 15 x 15 cm und einer Höhe von 46 cm vor. In dieser Form wird sie als Teil der Absorberauskleidung in der EMV-Halle der Volkswagen AG in Wolfsburg verwendet. Die Proben mit der Bezeichnung Absorber B, C, D und E lagen in Form von Platten unterschiedlicher Stärke vor. Zusätzlich waren sie mit einem weißen bzw. blauen Farbanstrich versehen. Nach DIN 4102 werden diese Materialien bezüglich ihres Brandverhaltens in Baustoffklassen der Art A1, A2, B1, B2 und B3 eingeteilt. Dabei wird das Brandverhalten nicht nur nach der Art des Stoffes beurteilt, sondern auch von der Gestalt, der spezifischen Oberfläche, der Masse, dem Verbund mit anderen Stoffen, den Bindemitteln und der Verarbeitungstechnik. Zur genauen Einteilung dieser Stoffe kann hier nur auf die Literatur verwiesen werden <sup>[4]</sup>.

### 5.1.1 Ergebnisse der Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie

Die in Kapitel 4.1.1 beschriebene Differenzthermoanalyse wurde angewendet, um erste Informationen über das thermische Verhalten der einzelnen PUR-Absorber zu erhalten. Im Vordergrund standen die Ermittlungen der thermischen Stabilitäten und die Bestimmungen der Zersetzungstemperaturen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle Messungen unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Um die Bedingungen eines realen Brandes zu simulieren, wurden die Thermolysen unter synthetischer Luft als oxidative Atmosphäre durchgeführt, welche mit einem Volumenstrom von 4 l/h durch den Ofen geleitet wurde. Die Proben wurden einem linearen Temperaturprogramm von 20°C bis 1000°C mit einer Aufheizrate von 10°C/min unterworfen. Die Einwagen betragen jeweils 25 mg.

In den Abbildungen 5.1 bis 5.4 sind die Thermogramme der einzelnen Proben dargestellt. Die Bestimmung der Zersetzungstemperaturen erfolgte graphisch durch Anlegen der Tangenten an die TG-Kurve (s. Kapitel 4.1.1).

Die DTA-Signale weisen sowohl im unteren Temperaturbereich (20°C bis ca. 200°C) als auch im oberen Temperaturbereich (bis 700°C) deutliche Gemeinsamkeiten auf. So sind im unteren Temperaturbereich jeweils zwei endotherme Signale mit annähernd gleichen Temperaturen von 62°C-115°C vorhanden. Die zugehörigen TG-Kurven zeigen in diesem Bereich einen einsetzenden Massenverlust, der abgesehen von der Absorber-Probe B deutlich weniger als 10 % beträgt. Dieser Verlust ist auf entweichendes Wasser zurückzuführen, welches an der Oberfläche adsorbiert bzw. in den Poren des Schaumstoffes eingeschlossen war. Ab einer Temperatur von 200°C bis 225°C beginnt bei allen Proben eine rasch einsetzende Zersetzung, welche sich durch das starke Absinken der TG-Kurve und den exothermen Verlauf des DTA-Signals äußert. Anschließend erfolgt der weitere Abbau des Rückstandes weniger schnell. Diese Stufe des Abbaus ist von zwei weiteren exothermen Signalen oberhalb 480°C und mit Ausnahme des Absobers A auch oberhalb 600°C begleitet.

Auffallend ist, daß der Absorber A bereits bei 700°C rückstandslos zersetzt ist, während die anderen Absorber-Proben noch oberhalb 1000°C zwischen 20-30 % des ursprünglichen Gewichts aufweisen.

Die Absorber-Probe E, deren Thermogramm in Abbildung 5.5 dargestellt ist, weist zwar in dem gemessenen Temperaturbereich eine vergleichbare DTA-Kurve auf; der Massenverlust beträgt bis 1000°C jedoch nur 27 %. Dieses ist auf nicht oder nur sehr schwer verdampfbare Füllstoffe zurückzuführen.

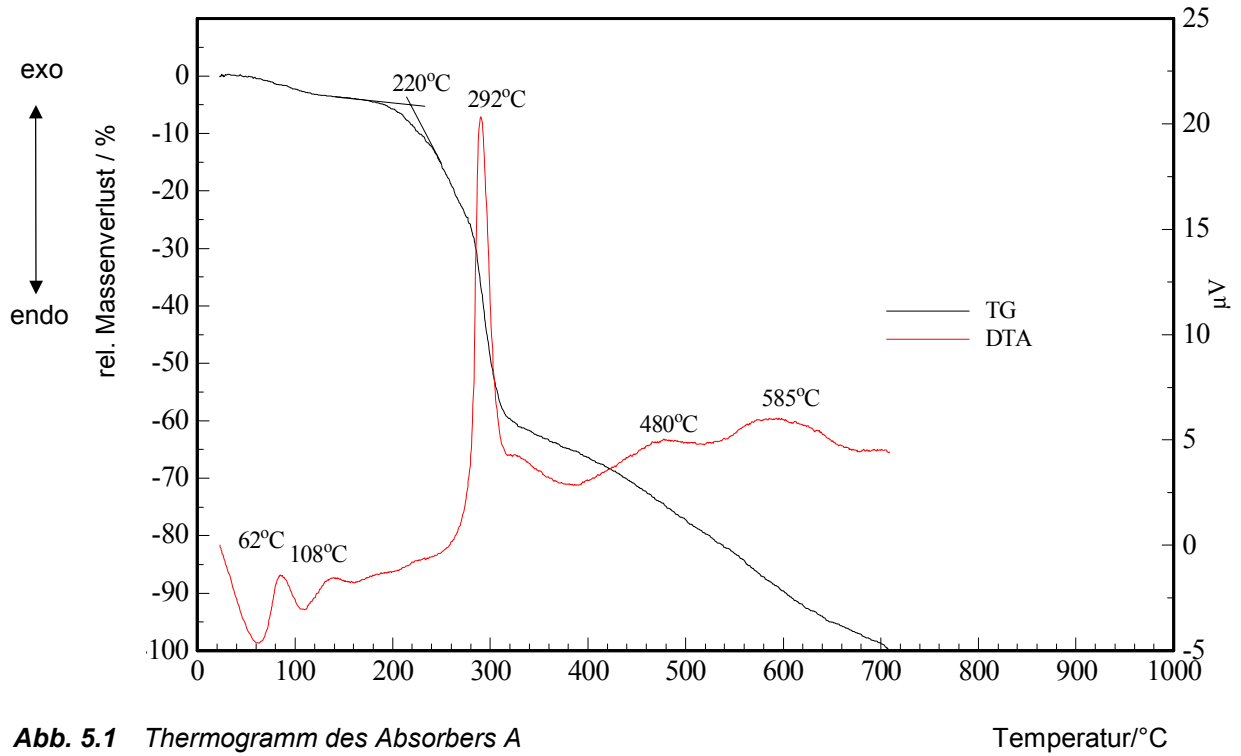


Abb. 5.1 Thermogramm des Absorbers A

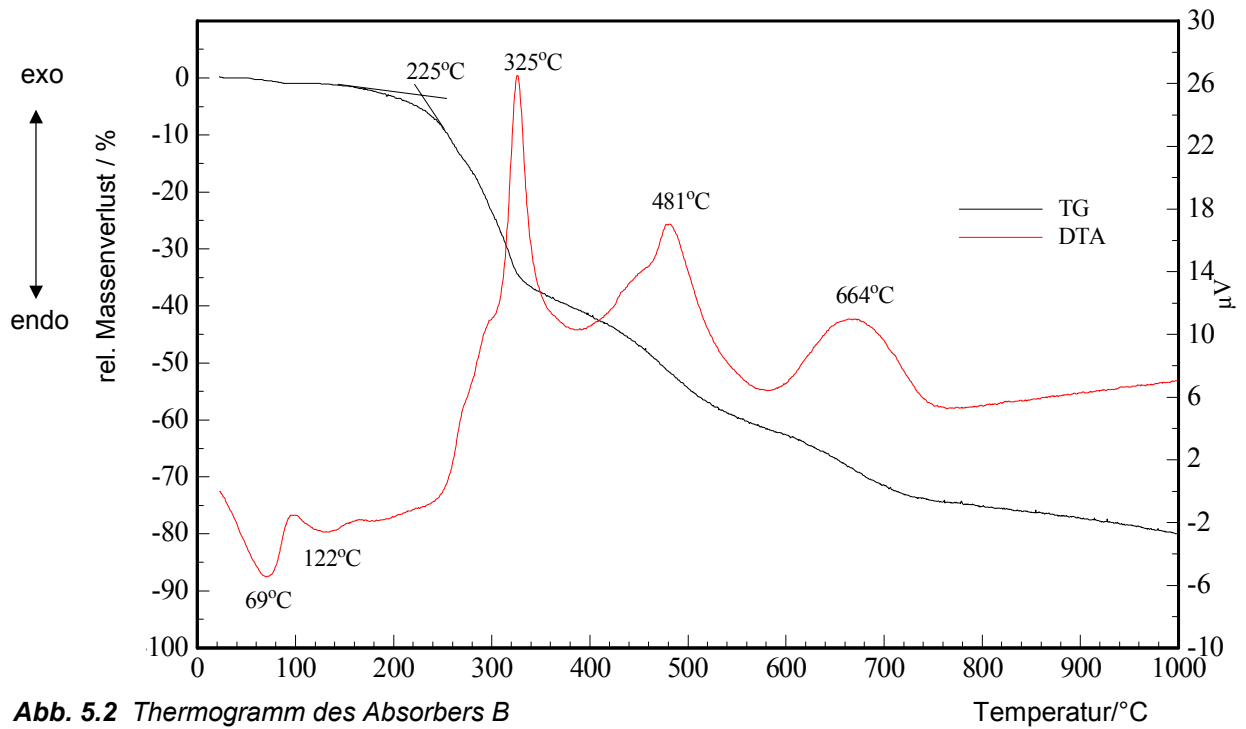


Abb. 5.2 Thermogramm des Absorbers B

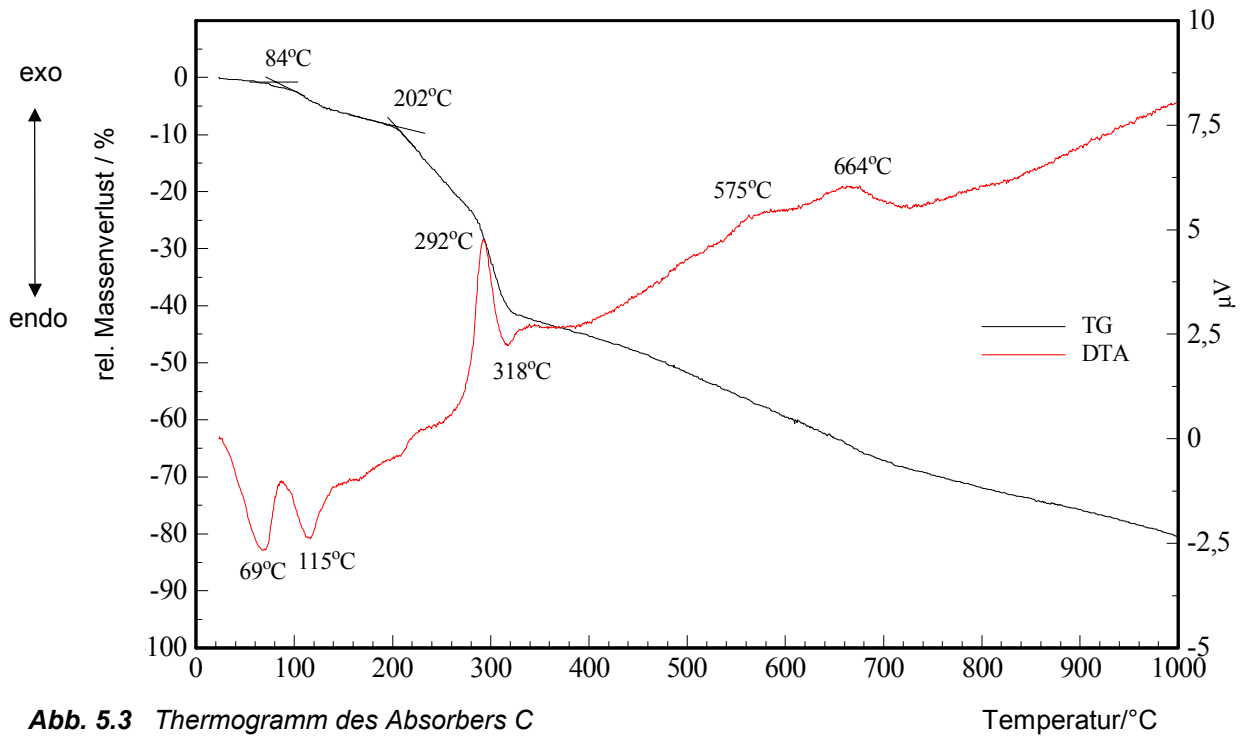


Abb. 5.3 Thermogramm des Absorbers C

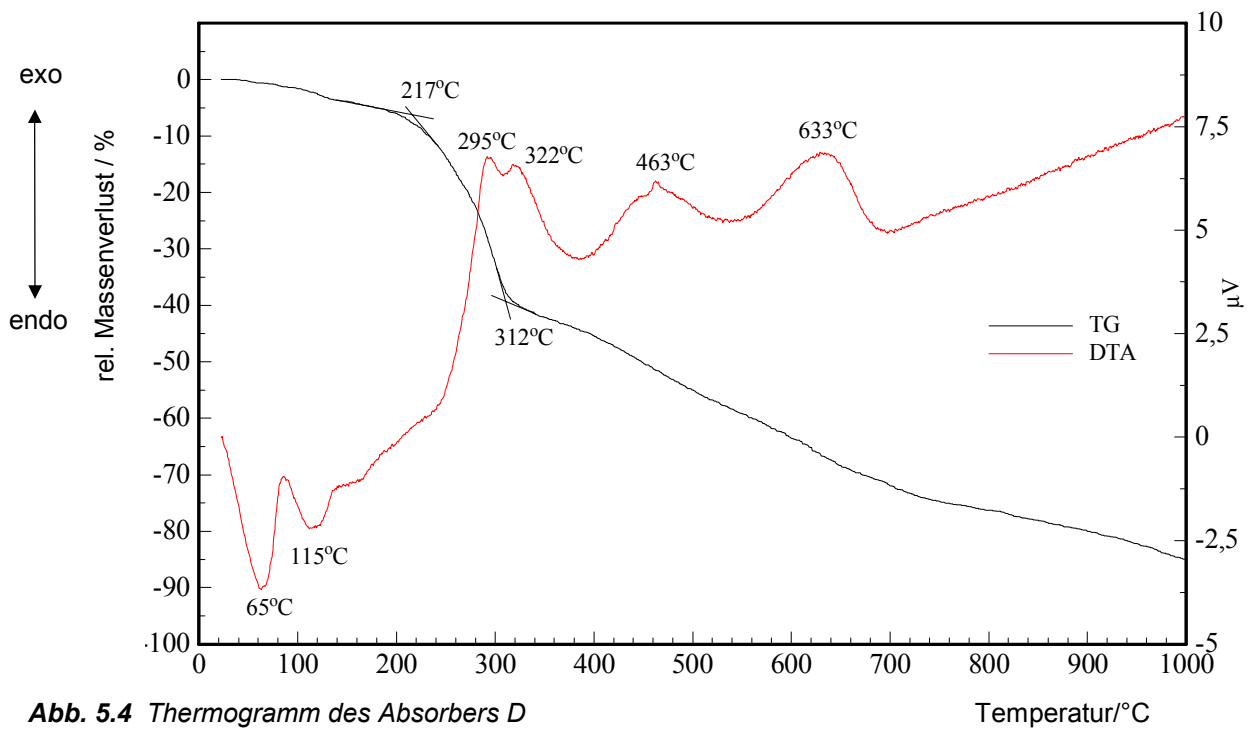


Abb. 5.4 Thermogramm des Absorbers D

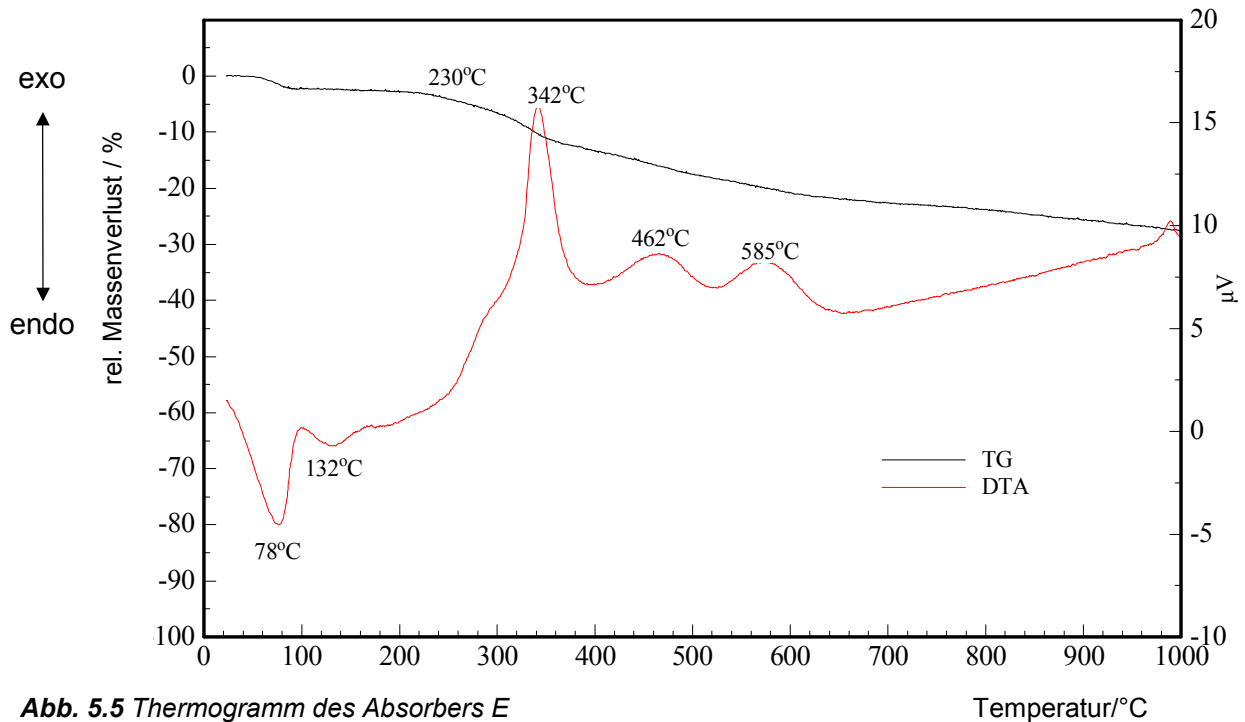


Abb. 5.5 Thermogramm des Absorbers E

Anhand dieser Thermogramme kann somit vorhergesagt werden, daß die untersuchten PUR-Absorber bis zu einer Temperatur von  $190^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$  in Luft stabil sind.

Oberhalb  $200^{\circ}\text{C}$  zersetzen sich die Schaumstoffe sehr schnell. In Abbildung 5.6 sind die TG-Kurven aller Absorber zusammenfassend aufgeführt. Ein deutlicher Unterschied in den Massenverlusten ist zwischen der Absorber-Probe A und der Absorber-Probe E zu sehen. Die Proben B, C und D zeigen annähernd gleiches thermogravimetrisches Verhalten.

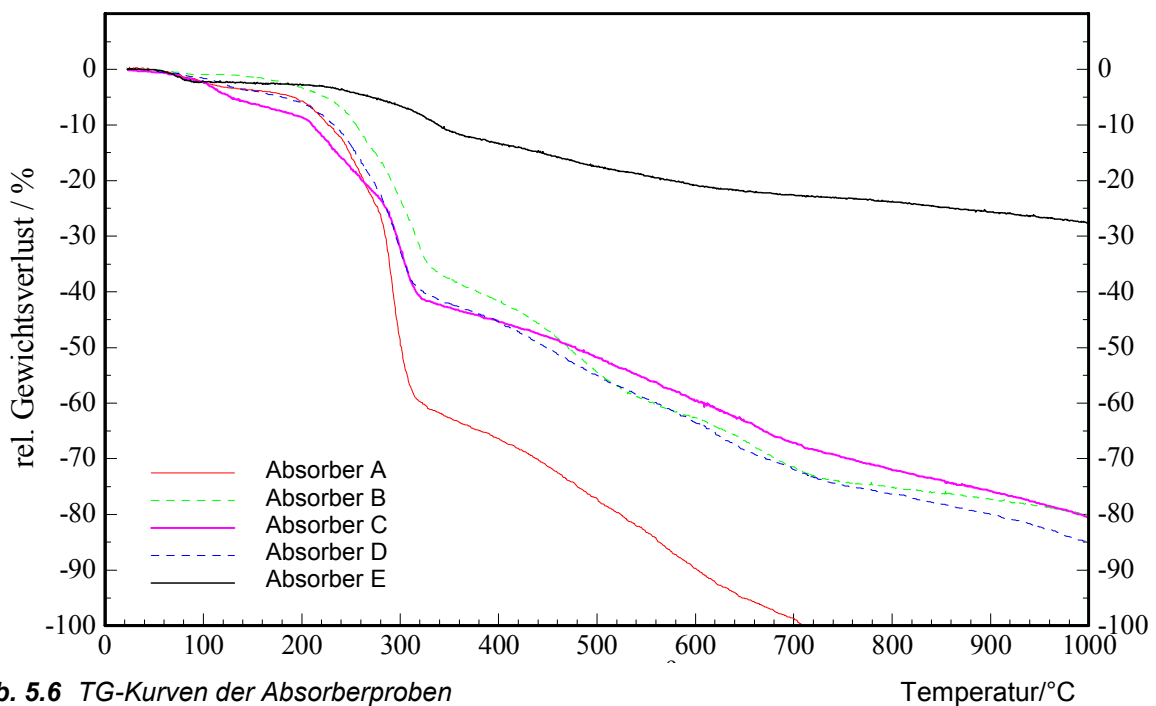


Abb. 5.6 TG-Kurven der Absorberproben

### 5.1.2 Ergebnisse der Pyrolyse-GC/MS

Zur Identifizierung der Zersetzungsprodukte, die nach den DTA-Messungen um 220°C entstehen müssen, wurden GC/MS-Messungen mit der unter 4.1.2 beschriebenen Kombination von Curie-Punkt Pyrolyse und GC/MS durchgeführt.

Zur Pyrolyse wurden Probenträger mit Curie-Temperaturen von 300°C gewählt. Die Probeneinwaagen betragen zwischen 1 und 3 mg. Zur Optimierung der chromatographischen Auftrennung wurde ein lineares Temperaturprogramm mit einer Aufheizrate von 5°C/min eingestellt.

Im Nachfolgenden sind zunächst die Chromatogramme der Absorbierschaumstoffe mit zugehöriger Peak-Identifizierung aufgeführt.

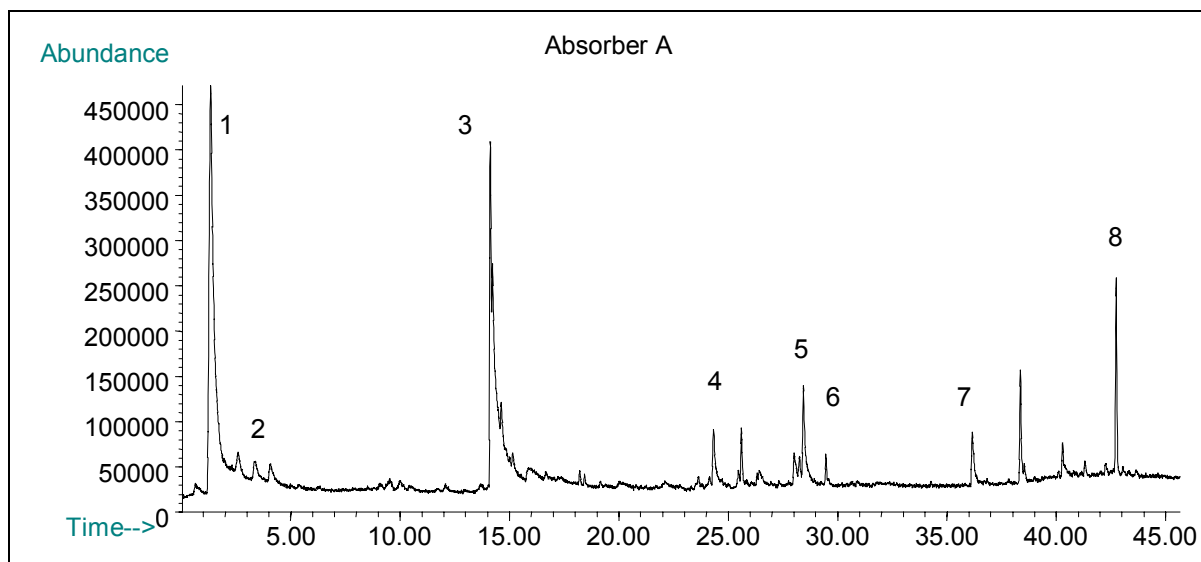


Abb. 5.7 Pyrolyse-GC/MS-Chromatogramm des Absorbers A

Tab. 5.1 Peakidentifikation des Absorbers A

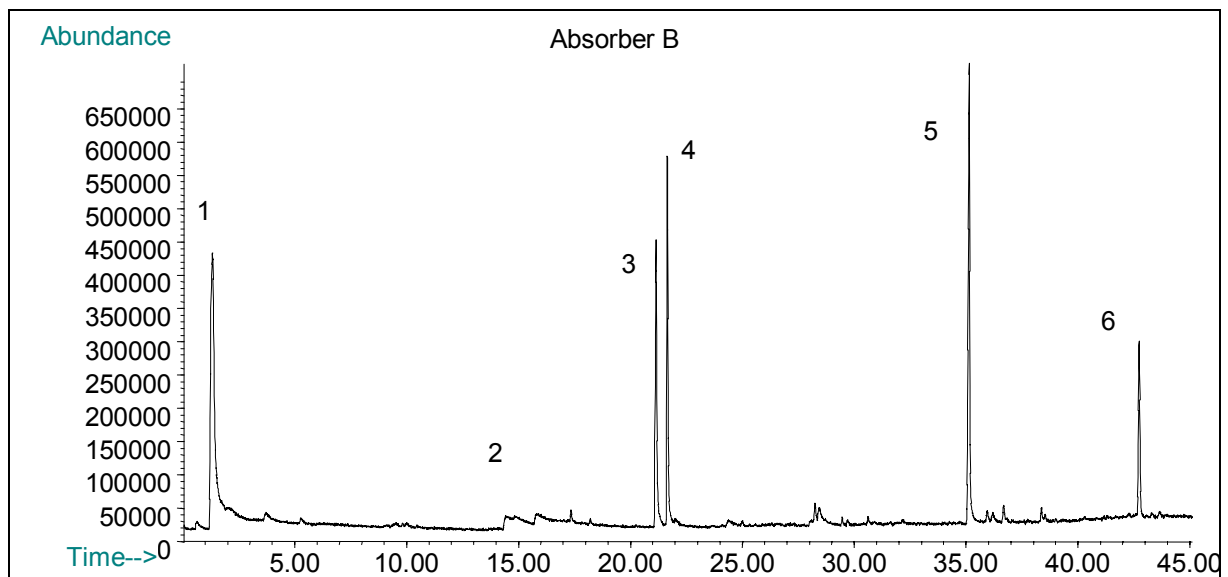
Peak Nr.	Retentionszeit /Min	Substanz
1	1,35	Kohlendioxid
2	3,37	2,2 Dimethyl-1-Propanamin
3	14,13	Toluendiisocyanat
4	24,33	Tetradecansäure
5	28,26	Hexadecansäure
6	28,45	Benzendicarbonsäuredibutylester
7	36,16	Triphenylphosphat
8	42,41	Squalen

Zur Identifizierung der Peaks wurde die Massenbibliothek Wiley (Auflage 1/88) herangezogen. Die Massenspektren der nachgewiesenen Substanzen sind im Anhang aufgeführt.

Die Pyrolyse der Absorber-Probe A zeigt, daß die Isocyanat-Komponente des Schaumstoffes Toluendiisocyanat ist. Die Polyol-Komponente konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

Das Chromatogramm der Absorber Probe B in Abb.5.8, zeigt im Gegensatz zum Chromatogramm der Probe A nur geringe Mengen an TDI an.

Eindeutig nachgewiesen wurde unter anderem das Flammschutzmittel 1,3 Dichlor-2 Propanolphosphat.

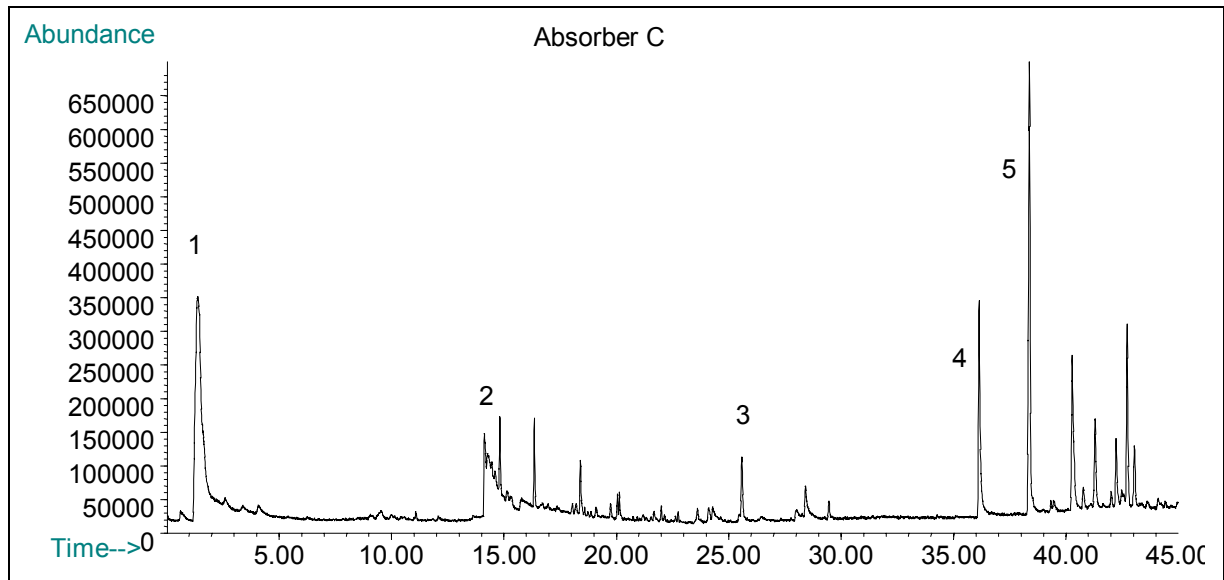


**Abb. 5.8** Pyrolyse-GC/MS-Chromatogramm des Absorbers B

**Tab. 5.2** Peakidentifikation des Absorbers B

Peak Nr.	Retentionszeit /Min	Substanz
1	1,33	Kohlendioxid
2	14,14	Toluendiisocyanat
3	21,15	m/z: 173
4	21,66	Tributylphosphat
5	35,15	1,3 Dichlor-2 Propanolphosphat
6	42,74	Squalen

Das Chromatogramm der Absorber-Probe C gibt ebenfalls die Isocyanat-Komponente TDI wieder. Im Bereich zwischen 35 und 45 Minuten Retentionszeit ist ein bestimmtes Peak-Muster zu erkennen, welches auch im Pyrolyse-Chromatogramm der Proben A und D (nachseitig aufgeführt), zu erkennen ist.



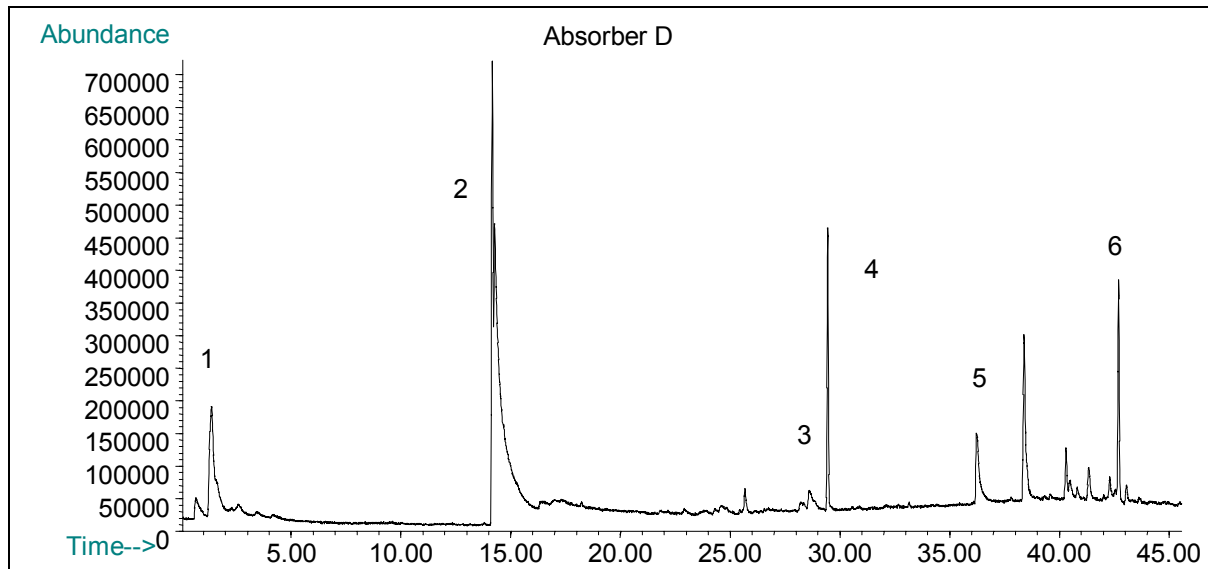
**Abb. 5.9** Pyrolyse-GC/MS-Chromatogramm des Absorbers C

**Tab. 5.3** Peakidentifikation des Absorbers C

Peak Nr.	Retentionszeit /Min	Substanz
1	1,39	Kohlendioxid
2	14,14	Toluendiisocyanat
3	28,41	Hexadecansäure
4	36,15	Triphenylphosphat
5	42,74	Squalen

Die Pyrolyse der Absorber-Probe D ergab den höchsten Gehalt an Toluendiisocyanat. Anhand des Peaks Nr.2 kann man erkennen, daß es sich um das handelsübliche 2,4 -2,6 Isomerengemisch mit einem Verhältnis von 35:65 % handelt. Dieses wurde durch Vergleichsmessungen und Integration der Peakflächen des reinen TDI bestätigt (s.Anhang).





**Abb. 5.10** Pyrolyse-GC/MS-Chromatogramm des Absorbers D

**Tab. 5.4** Peakidentifikation des Absorbers D

Peak Nr.	Retentionszeit /Min	Substanz
1	1.35	Kohlendioxid
2	14.15	Toluendiisocyanat
3	28.26	Hexadecansäure
4	29.45	Hexadecansäure-1-methyl-ethylester
5	36.22	Triphenylphosphat
6	42.68	Squalen

Die Anwesenheit von Tetradecansäure, Hexadecansäure, Hexadecansäure-1-methyl-ethylester und Squalen läßt vermuten, daß die Schaumstoffe als Polyolkomponente Rizinusöl enthielten. Eine Vergleichsmessung mit handelsüblichen Rizinusöl ergab ebenfalls die obengenannten Komponenten.

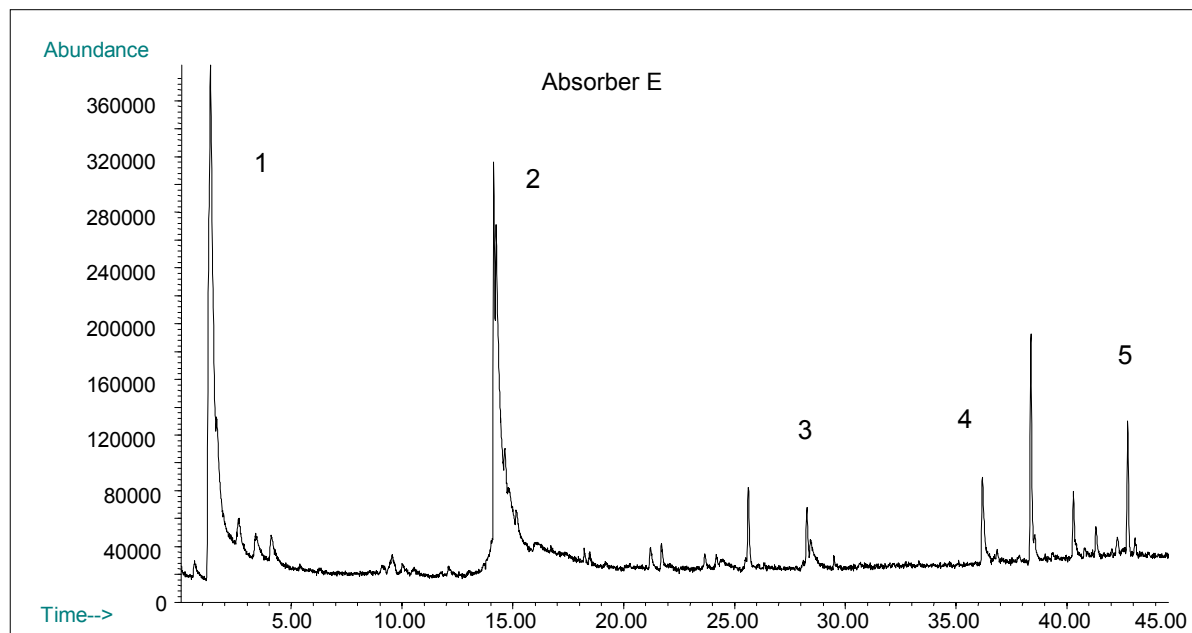


Abb. 5.11 Pyrolyse-GC/MS-Chromatogramm des Absorbers E

Tab. 5.5 Peakidentifikation des Absorbers E

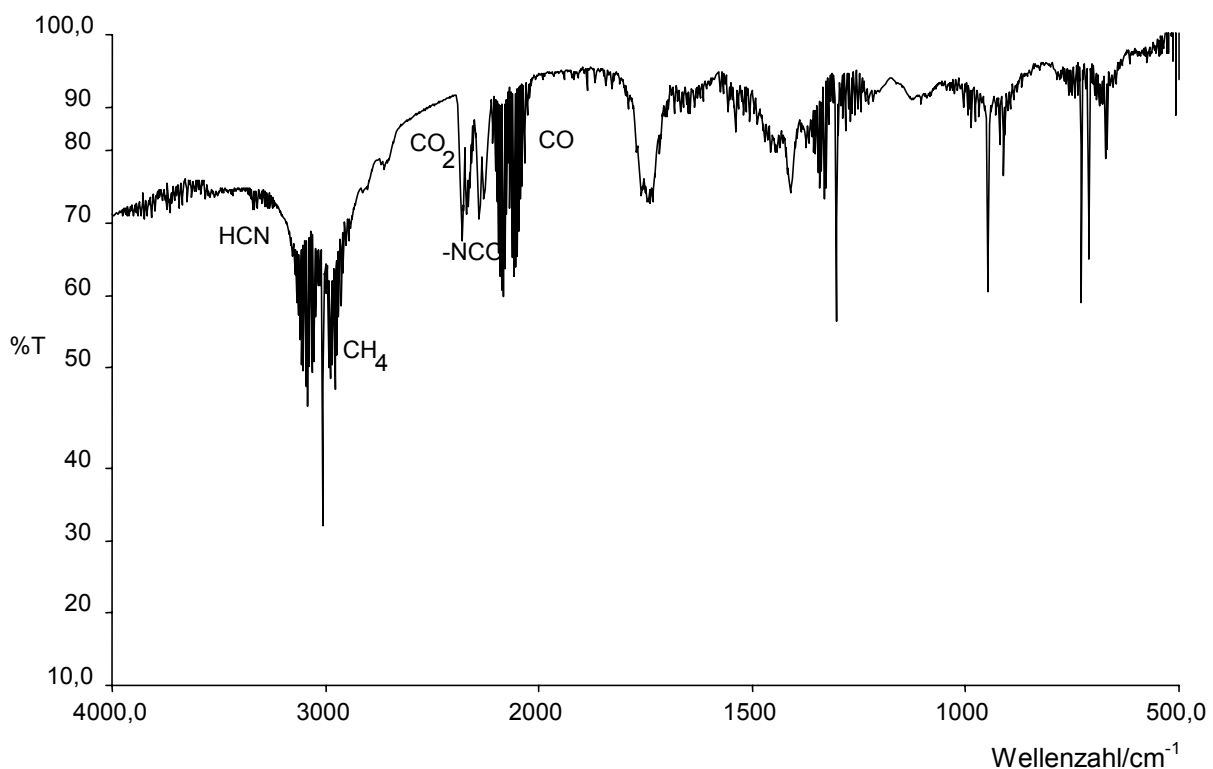
Peak Nr.	Retentionszeit /Min	Substanz
1	1.35	Kohlendioxid
2	14.13	Toluendiisocyanat
3	28.26	Hexadecansäure
4	36.22	Triphenylphosphat
5	42.68	Squalen

Mit Hilfe dieser Pyrolyse-GC/MS Analysen konnten somit eine Reihe typischer Zersetzungsprodukte der PUR-Absorber identifiziert werden. Die Ergebnisse zeigen, daß mit TDI eine Substanz vorliegt, die auch bei auftretenden Schwelbränden in Absorberhallen entstehen muß.

### 5.1.3 Ergebnisse der Infrarotspektroskopie

Zur Identifizierung der niedermolekularen flüchtigen Zersetzungsprodukte der PUR-Absorber wurden zunächst von allen Proben Übersichts-Spektren aufgenommen. Dabei wurden die PUR-Absorber den Temperaturen ausgesetzt, die mit Hilfe der DTA im Zersetzungsprozess ermittelt worden sind. Der in Kapitel 4.1.3 beschriebene Rohofen wurde auf die entsprechenden Temperaturen aufgeheizt und die Probenstücke durch die seitliche Öffnung des Glasrohres geschoben. Die entstandenen gelb-braunen Rauchgase wurden in die seitlich aufgesetzte Gasküvette geleitet und anschließend vermessen.

Abbildung 5.12 zeigt ein IR-Transmissionsspektrum der bei einer Temperatur von 320°C erhaltenen Zersetzungsgase Absorber-Probe A. Neben der stark ausgeprägten CO<sub>2</sub>-Schwingungsbande um 2360 cm<sup>-1</sup> ist die asymmetrische Streckschwingung der -NCO -Gruppierung des Toluendiisocyanates bei 2270 cm<sup>-1</sup> zu sehen [173, 174].



**Abb. 5.12** IR-Spektrum der Zersetzungsgase des Absorbers A bei 320°C

Anhand der stark ausgeprägten Rotationsschwingungsbanden zwischen 3218 und 2910 cm<sup>-1</sup> ist auch die Anwesenheit von Methan nachgewiesen. Die Banden im Bereich zwischen 3225 und 3385 cm<sup>-1</sup> sind den CH-Streckschwingungen im Cyanwasserstoff-Molekül zuzuordnen. Ebenso deutlich kann anhand der Rotationsschwingungsbanden zwischen 2210 und 2035 cm<sup>-1</sup> Kohlenmonoxid im Rauchgas identifiziert werden.

Die wichtigsten Schwingungsbanden des IR-Spektrums und ihre Zuordnungen zu funktionellen Gruppen und Substanzen sind in Tabelle 5.6 zusammengefaßt.

Die Übersichtsspektren der Absorber-Proben B-E ähneln dem des Absorbers A sehr stark und sind im Anhang aufgeführt. Auch hier konnten die Substanzen HCN, TDI, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und CO qualitativ nachgewiesen werden.

**Tab. 5.6** Bandenzuordnung der Zersetzungsgase des Absorbers A bei 320°C

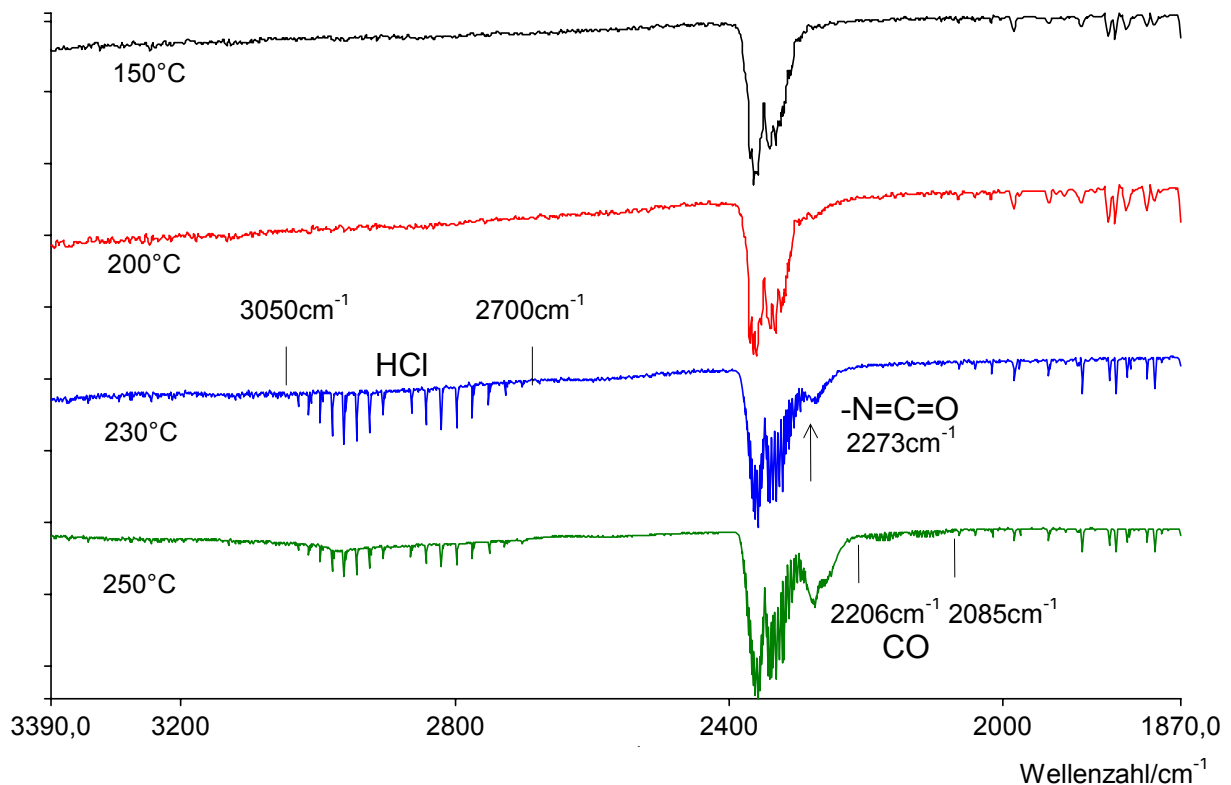
Wellenzahl/cm <sup>-1</sup>	Schwingung/Substanz
3609, 3716, 670	Ober,- Kombinationsschwingungen/ CO <sub>2</sub>
3225 – 3385	CH-Streckschwingung / HCN
3218 – 2910	Rotationsschwingungsbanden / CH <sub>4</sub>
2360	asymmetr. Streckschwingung / CO <sub>2</sub>
2270	asymmetr. Streckschwingung / NCO (TDI)
2210-2035	Rotationsschwingungsbanden / CO

Um thermische Effekte wie eine eventuelle Desorption charakteristischer Substanzen oder eine beginnende Zersetzung des Absorber-Materials zu verfolgen, wurden in einer weiteren Versuchsreihe IR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Dabei wurde der Rohofen mit dem Probenmaterial langsam aufgeheizt und die Thermolysegase bei verschiedenen Temperaturen in die IR-Küvette geleitet.

In Abbildung 5.13 sind die IR-Spektren der Thermolysegase des Absorbers A in einem Bereich zwischen 3390 cm<sup>-1</sup> und 1870 cm<sup>-1</sup> bei 150°C, 200°C, 230°C und 250°C untereinander dargestellt. Während bei 150°C und 200°C nur die Schwingungsbande des Kohlendioxids zu sehen ist, erscheinen ab einer Temperatur von 230°C in einem Bereich von 2702 cm<sup>-1</sup> bis 3050 cm<sup>-1</sup> die charakteristischen Rotationsschwingungsbanden von Chlorwasserstoff. Zu diesem Zeitpunkt tritt ebenfalls die Bande der -NCO Gruppe bei 2273 cm<sup>-1</sup> auf. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf 250°C wird diese Bande verstärkt und gleichzeitig Kohlenmonoxid im Bereich von 2206 cm<sup>-1</sup> und 2085 cm<sup>-1</sup> nachgewiesen.

Das Auftreten der Isocyanat-Bande bei 230°C deutet darauf hin, daß ab dieser Temperatur die Urethanspaltung einsetzt und der Absorber zersetzt wird, was im Einklang mit dem in Kapitel 5.1 dargestellten Thermogramm ist, wonach ab dieser Temperatur ein hoher Massenverlust einsetzt und das DTA-Signal einen ausgeprägten exothermen Verlauf nimmt.

Die Detektion von Chlorwasserstoff ist als Folge der Zersetzung der chlorhaltigen Latex-Imprägnierung zu verstehen.



**Abb. 5.13** IR-Spektren der Thermolysegase des Absorbers A bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Temperaturverläufe der anderen Absorber-Proben zeigen einen ähnlichen Verlauf und sind im Anhang aufgeführt. Ab ca.  $220^{\circ}\text{C}$ - $230^{\circ}\text{C}$  wurden sowohl die Isocyanat-Bande als auch die typischen Rotationsschwingungsbanden von Chlorwasserstoff als Anzeichen einer beginnenden Zersetzung detektiert.

Methan und Cyanwasserstoff können in diesem Temperaturbereich jedoch nicht nachgewiesen werden. Wie aus den Übersichtsspektren hervorgeht, werden Methan und Cyanwasserstoff erst bei Temperaturen oberhalb  $320^{\circ}\text{C}$  als Folge der Zersetzung der Polyol- bzw. Isocyanatkomponente detektiert.

### 5.1.4 Ergebnisse der Coulometrie

Dadurch, daß die Absorber im Produktionsprozeß mit einer chlorhaltigen Latex imprägniert werden, muß generell während der Thermolyse mit der Bildung flüchtiger Chlorverbindungen (insbesondere Chlorwasserstoff und elementares Chlor) gerechnet werden. Die nachfolgend beschriebene Kopplung der elektrothermischen Verdampfeinheit mit der Coulometrie (s.Kapitel 4.1.4) soll zunächst diese Annahme bestätigen und insbesondere zeigen, in welchem Temperaturbereich diese Stoffe selektiv und quantitativ bestimmt werden können.

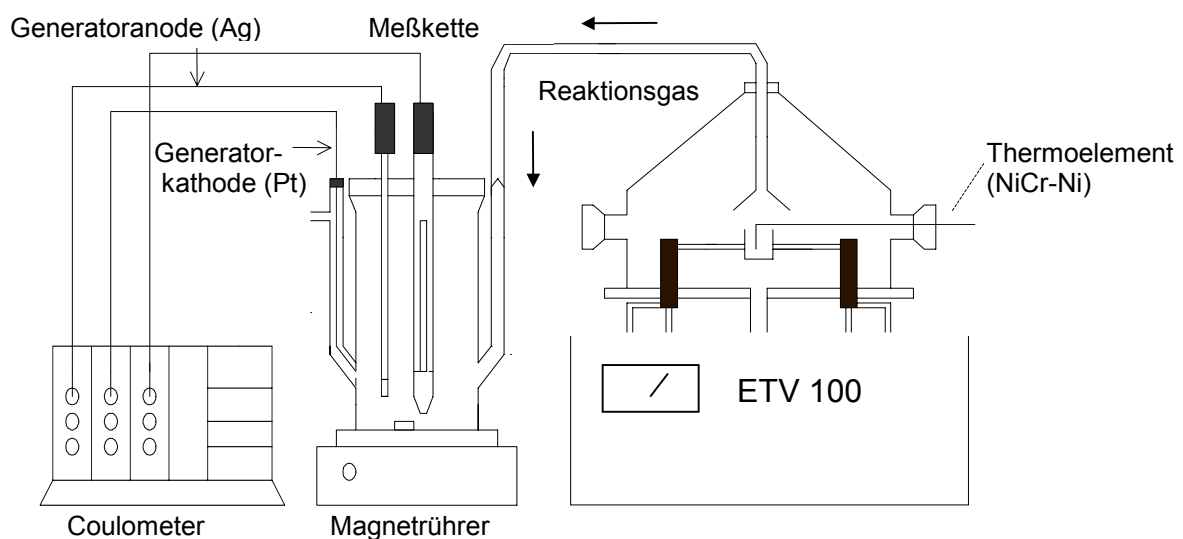
Die Indikatorelektrode und die Generatoranode bestehen aus metallischem Silber, die Bezugselektrode aus Quecksilbersulfat und die Generatorkathode aus Platin. Die Reaktion an der Generatoranode und der Indikatorelektrode in der Titrierzelle sind:



Die aus Chlorwasserstoff stammenden Chlorid-Ionen reagieren dann mit den Silber-Ionen nach:



Grundvoraussetzung für die Anwendung der Coulometrie als Detektionsverfahren ist in diesem speziellen Anwendungsfall, daß das ausgefällte Silberchlorid nicht wieder in Lösung geht. Das Löslichkeitsprodukt von AgCl muß also sehr viel geringer sein als der niedrigste zu messende Analysenwert. Da das Löslichkeitsprodukt von AgCl in Essigsäure um ca. vier Zehnerpotenzen geringer ist als in Wasser, verwendete man eine Lösung von 1,5 g Natriumperchlorat ( $\text{NaClO}_4$ ) in konzentrierter Essigsäure. Natriumperchlorat ist in Essigsäure weitgehend dissoziiert und übernimmt die Funktion eines Leitelektrolyten.



**Abb. 5.14** Versuchsaufbau zur coulometrischen Bestimmung von Chlorwasserstoff

Die Proben wurden innerhalb von 60 Sekunden auf 240°C erhitzt und 30 Sekunden auf dieser Temperatur gehalten. Über das Gaszufuhrsystem leitete man synthetische Luft mit einem Volumenstrom von 20 l/h. Die Einwägen betragen jeweils ca. 5 mg. Der Titrationsverlauf des freigesetzten Chlors aus dem Absorber A ist in Abbildung 5.15 A und B dargestellt.

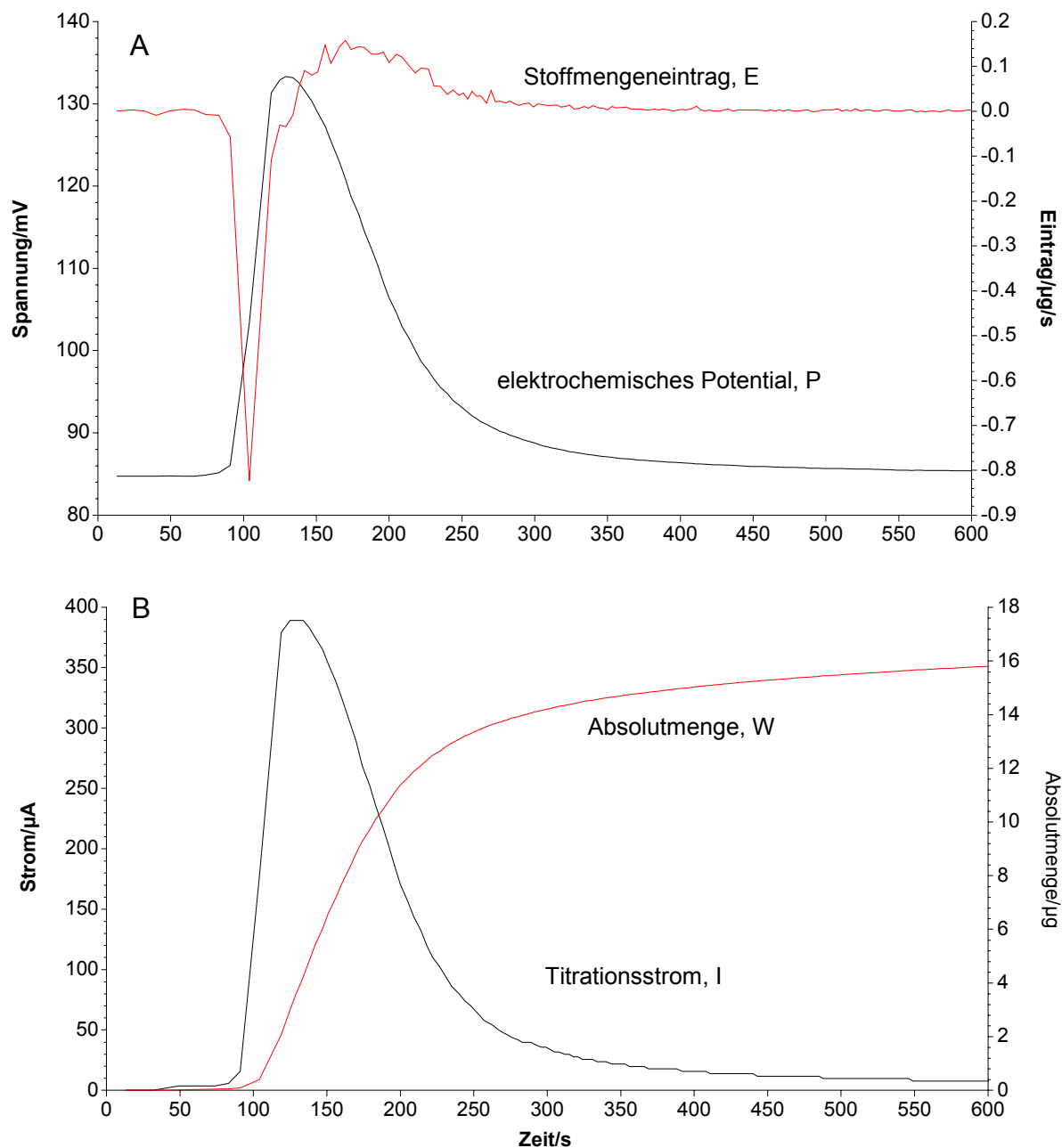


Abb. 5.15 A u. B Coulometrischer Titrationsverlauf des Absorbers A

Die Graphik zeigt, daß nach ca. 80 Sekunden, d.h. 20 Sekunden nach Erreichen der Temperatur von 240°C die Chlorid-Ionen detektiert werden.

Die rote Kurve der Abb. 5.15 A gibt den sogenannten Eintrag wieder. Der Eintrag selbst ist eine rechnerische Größe und indiziert die momentan eingebrachte Stoffmenge pro Zeiteinheit. Dieser Stoffmengeneintrag wird durch folgende Beziehung ermittelt:

$$E = \frac{\left(\frac{dP}{dt}\right) / \left(\frac{dP_L}{dQ'}\right) + I}{K_{Tit}} \quad \text{Gleichung (5.3)}$$

Hierin bedeuten:

- E: momentaner Stoffmengeneintrag/ $\mu\text{g/s}$
- P: elektrochemisches Potential/V
- t: Zeit/s
- $P_L$ : elektrochemisches Potential als Funktion der gesamten eingebrachten Ladungsmenge  $Q'$
- $Q'$ : gesamte eingebrachte Ladungsmenge
- I: Titrationsstrom zum Zeitpunkt t
- $K_{Tit}$ : Titrationskonstante

Aus dieser Gleichung geht hervor, daß es zur Bestimmung des Stoffmengeneintrags erforderlich ist, den momentanen Strom I, das momentane elektrochemische Potential P (schwarze Kurve Abb.5.15 A) zu erfassen und die zeitliche Änderung  $dP/dT$  zu berechnen. Die ermittelte zeitliche Potentialänderung wird durch die Ableitung des Potentials nach der Ladung dividiert. Zu dem erhaltenen Wert wird der momentane Strom addiert.

Die Titrationskonstante berechnet sich nach :

$$K_{Tit} = \frac{n \cdot F}{A} \quad [\text{C / g}] \quad \text{Gleichung (5.4)}$$

- n: Elektrodenreaktionswertigkeit (  $n = 1$  (Cl))
- F: Faraday-Konstante ( $9,6485 \cdot 10^4$  C/mol)
- A: Massenzahl des Chlors (35,453 g/mol)

Die rote Kurve in Abb. 5.15 B, gibt nach *Gleichung (4.2)* die Absolutmenge des Chlors wieder.

Aus 4,8 mg Schaumstoff der Probe A wurden insgesamt 16,2  $\mu\text{g}$  Chlorid detektiert. Die Kurvenverläufe der Absorber B-E sind untereinander sehr ähnlich und sind im Anhang aufgeführt. Der Eintrag erfolgt bei jeder Probe nach ca. 70 Sekunden.



Die Chlorgehalte liegen mit Ausnahme der Absorber-Probe E zwischen 10 und 17  $\mu\text{g}$ . Die Ergebnisse dieser Messungen zeigen, daß auch im unteren Temperaturbereich, d.h. mit Beginn der einsetzenden Urethanspaltung flüchtige Chlorverbindungen freigesetzt werden, die zur Bildung von Chlorid-Ionen führen.

### 5.1.5 Ergebnisse der Ionenmobilitätsspektrometrie unter Laborbedingungen

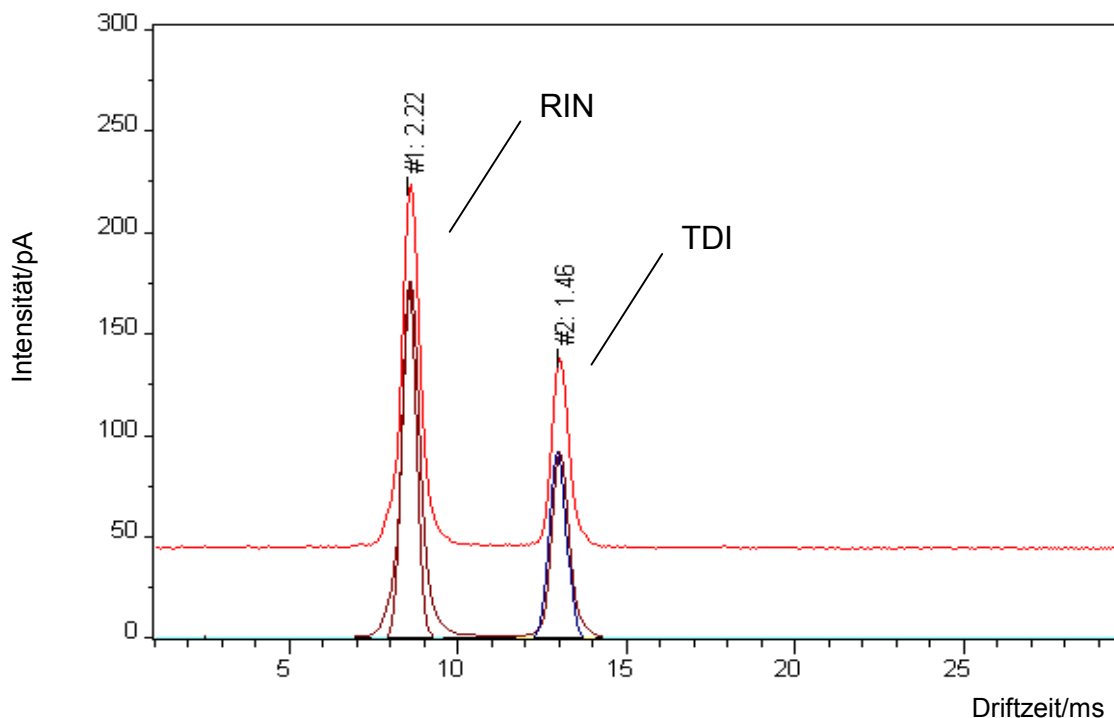
Aus der Vielzahl der möglichen Zersetzungsprodukte konnten mit Hilfe der GC/MS und der Infrarotspektrometrie die Substanzen Chlorwasserstoff, Toluendiisocyanat und Cyanwasserstoff als charakteristische Zersetzungsbestandteile der PUR-Absorber eindeutig identifiziert werden. Von besonderem Interesse schien dabei das TDI zu sein, da es als monomere Ausgangsverbindung der Schaumstoffe als eine sehr typische Substanz während eines Entstehungsbrandes auftreten mußte, die nicht im Hintergrund der Gesamtbelastung der EMV-Halle unter Normalbedingungen enthalten sein sollte. Zudem würde eine Detektion von TDI mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit auf eine Zersetzung der Absorber schließen lassen, während HCl und HCN auch auf andere chlor- und stickstoffhaltige Brandmaterialien wie Kabelisolierungen und andere elektronische Bauteile in der EMV-Halle zurückzuführen wären.

#### 5.1.5.1 Qualitativer Nachweis von TDI mittels IMS

Brokenshire et al. <sup>[135]</sup> berichteten bereits 1990 über den Nachweis von TDI (2,4- und 2,6-Isomerenmischung) mittels IMS im Bereich der Arbeitsplatzüberwachung in der schaumstoffverarbeitenden Industrie. Ziel dieser Untersuchungen war es, ein schnelleres und empfindlicheres Detektionsverfahren einzusetzen als die bis dahin verwendeten Teststreifen. Es gelang ihnen, TDI anhand eines Peaks im negativen Modus innerhalb weniger Sekunden mit einer Nachweisgrenze von 5 ppb<sub>v</sub> zu detektieren. Der lineare Meßbereich lag zwischen 0 und 50 ppb<sub>v</sub>. Bei diesen Versuchen kam ein typisches handgehaltenes IM-Spektrometer der Firma Graseby (UK) zum Einsatz.

Um die prinzipielle Detektierbarkeit von TDI mittels des in dieser Arbeit verwendeten IMS zu prüfen, wurde zunächst die Reinsubstanz (2,4-Isomer, 98%, Aldrich) mit Hilfe eines einfachen „Snifftests“ untersucht. Dabei wurde die flüssige Substanz kurzzeitig vor den Membraneinlaß des Spektrometers gehalten. Die Messungen erfolgten sowohl unter positiver als auch unter negativer Driftspannung.

Während im positiven Modus neben den Reaktant-Ionen keine zusätzlichen Ionen detektiert wurden, konnte im negativen Modus ein zusätzliches, stark ausgeprägtes Signal beobachtet werden. Abbildung 5.16 zeigt das Spektrum von TDI während des „Snifftests“ mit negativer Driftspannung. Das Signal bei einer Driftzeit von 13,0 ms und einer Ionenmobilitätskonstanten von 1,47 cm<sup>2</sup>/Vs ist demzufolge den Produkt-Ionen von TDI zuzuordnen.



**Abb. 5.16** Ionenmobilitätsspektrum der negativen Produkt-Ionen von TDI

**Tab. 5.7** Instrumentelle Parameter des IMS zum qualitativen Nachweis von TDI

<b>Akkumulation</b>	20	<b>Gitteröffnungszeit</b>	300 $\mu$ s	<b>Spannung</b>	-1482,4 V
<b>Driftraumtemperatur</b>	54,7°C	<b>Membrantemperatur</b>	80,3°C	<b>Meßrate</b>	5 s

Da der Nachweis von TDI als Reinsubstanz und ohne thermische Belastung der Absorberproben erfolgte, sollte in den folgenden Untersuchungen eine weitere Anpassung an die Realbedingungen vorgenommen werden. Dieses geschah dadurch, daß komplette Absorberpyramiden von innen auf definierte Temperaturen erwärmt wurden.

Hierzu wurden im Innern der Pyramiden zylindrische Widerstands-Heizelemente von 2,5 cm Länge und 1 cm Durchmesser platziert. An unterschiedlichen Stellen der Pyramiden wurden zusätzlich Temperatursensoren befestigt. Die genaue Anordnung der Thermoelemente ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Diese Versuchsanordnung diente zur Rekonstruktion eines möglichen Schwelbrandes. Die Funktion der verschiedenen Thermoelemente bestand darin, gleichzeitig Aufschluß darüber zu geben, ob und inwieweit Wärmeleitungen bzw. Wärmeströmungen im Material stattfinden können.

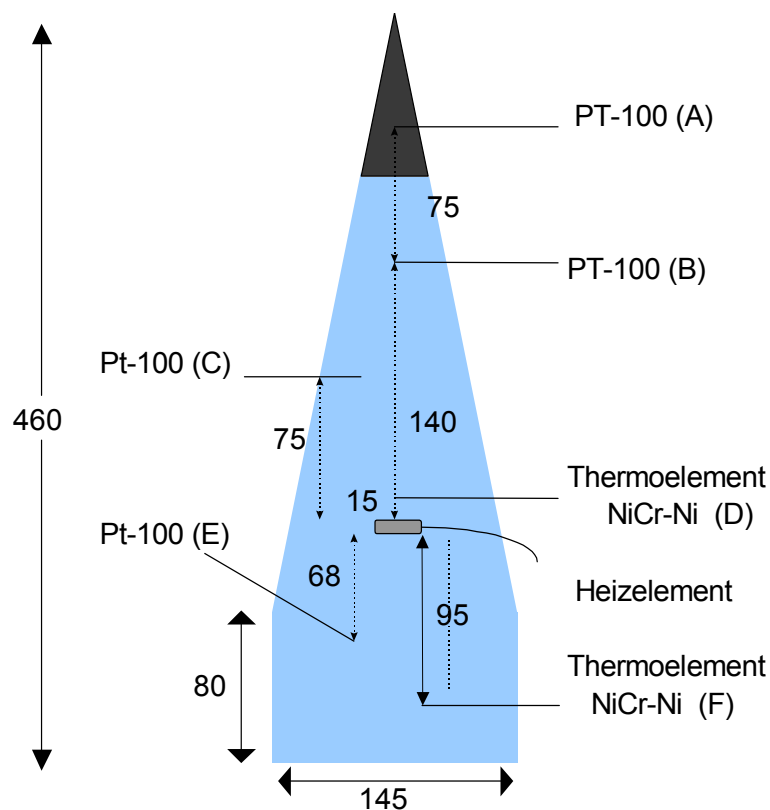
Die Versuche wurden in einem Laborabzug mit einem Volumen von ca. 1 m<sup>3</sup> durchgeführt. Zur Detektion von eventuell austretenden Zersetzungsgasen wurde das Ionenmobilitätsspektrometer ca. 1 m oberhalb der Pyramide platziert.

Zunächst wurden die Temperaturen 100°C, 120°C, 140°C, 160°C, 180°C, 200°C, 220°C, 240°C, 260°C, 300°C, 330°C, und 360°C am Heizelement mittels PID-Regler eingestellt und gehalten. Die Temperaturen der Thermofühler wurden so lange verfolgt, bis sich keine signifikanten Änderungen mehr ergaben.

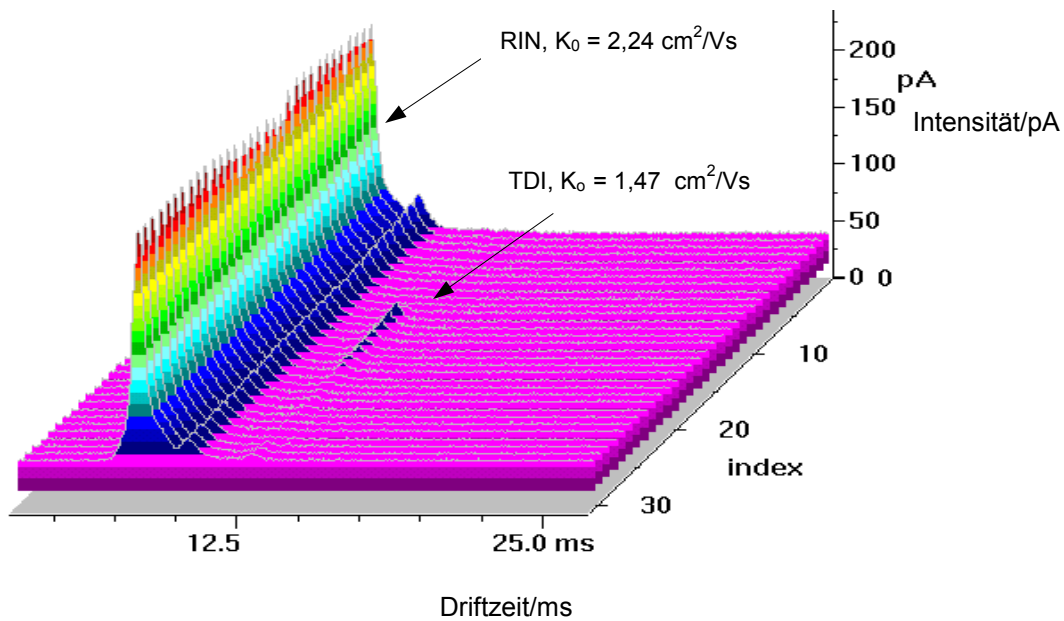
Dabei stellte man fest, daß lediglich am Thermoelement D, welches sich 15 mm oberhalb des Heizelementes befand, eine Temperaturerhöhung eintrat, während alle anderen Elemente konstante Temperaturen von 22 °C anzeigten.

Die Temperaturverläufe des Thermoelementes D, die sich bei gehaltener Temperatur des Heizelementes einstellten, sind im Anhang tabellarisch aufgeführt. Die zugehörigen Temperatur-Zeit-Kurven zeigen alle einen ähnlichen Verlauf. Nach einem stärkeren Temperaturanstieg stellt sich nach einer bestimmten Zeit eine konstante Temperatur ein. Dabei sind keine besonderen Wärmeleitungen oder Wärmeströmungen beobachtet worden. Während der Heizperioden konnten dabei weder TDI noch andere Substanzen detektiert werden. Erst nachdem das Heizelement aus dem Inneren der Pyramide entfernt wurde, konnte TDI eindeutig nachgewiesen werden (Abb. 5.18).

Zurück blieb ein Brandloch von ca.3 cm Länge und 1 cm Durchmesser.

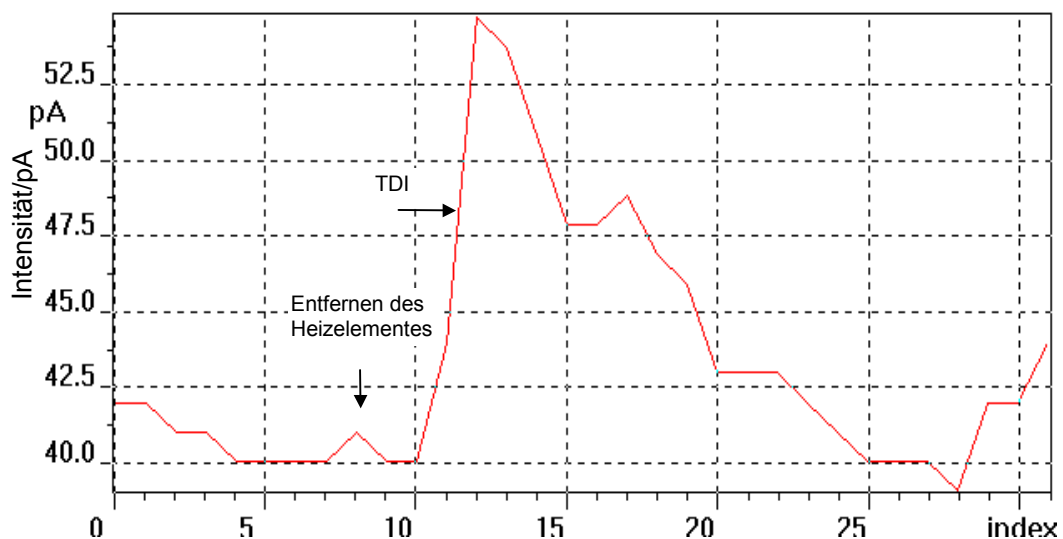


**Abb. 5.17** Anordnung des Heizelementes und der Thermoelemente im Absorber A



**Abb. 5.18** IMS-Monitoring nach dem Entfernen des Heizelementes

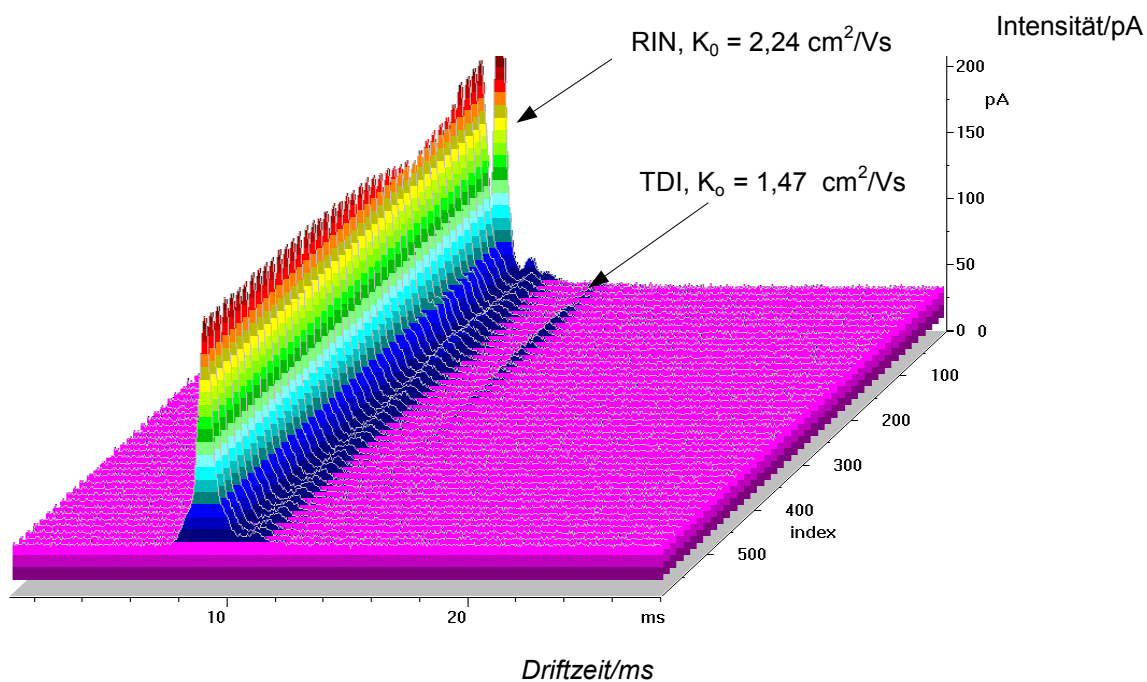
Abbildung 5.19 zeigt den Trend des Ionenstromes bei einer Driftzeit von 11,60 ms und einer Ionenmobilitätskonstanten von  $1,47 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (TDI). Die Zeitkonstante zwischen der Aufnahme von 2 Spektren betrug ca. drei Sekunden.



**Abb. 5.19** Intensitätstrend bei  $K_0 = 1,47 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (TDI)

In einem weiteren Versuch wurde das Heizelement 1 cm unter der Oberfläche in der Spitze der Pyramide platziert. Weitere Temperaturfühler wurden gemäß Abbildung 5.17 angebracht.

In diesem Versuch wurde das Heizelement innerhalb weniger Sekunden auf 240°C aufgeheizt und sofort ausgeschaltet. Auch hier konnte nur an dem Thermoelement eine Temperaturänderung festgestellt werden, welches sich in unmittelbarer Umgebung der Heizquelle befand (hier: Thermoelement A). Die gemessenen Temperaturen des Thermoelementes A sind den Tabellen und den Diagrammen im Anhang zu entnehmen. Wie aus dem Diagramm zu ersehen ist, fällt die Temperatur fast gleichmäßig nach dem Abschalten des Heizelementes ab. Eine ungleichmäßige Temperaturverteilung oder Wärmeströmung konnte nicht festgestellt werden. Im Gegensatz zu Versuch I konnte in diesem Fall unmittelbar nach Erreichen der Temperatur von 240°C TDI detektiert werden, wie Abbildung 5.20 belegt.



**Abb. 5.20** Nachweis von TDI bei einer Temperatur des Heizelementes von 240°C

Die Versuche zeigen, daß das IMS in der Lage ist, das infolge eines rekonstruierten Schwelbrandes entweichende TDI nachzuweisen.

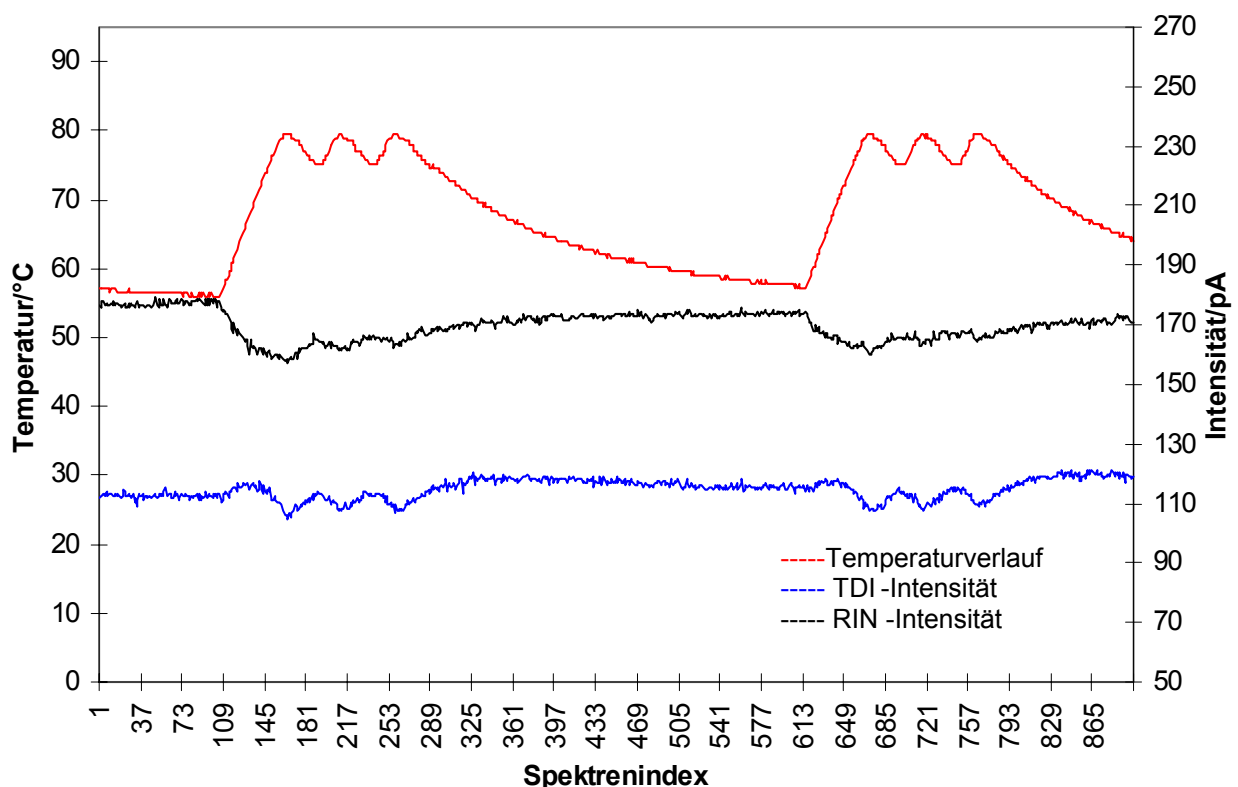
Die Einwirkung dieser Heizquelle verursachte dabei offensichtlich keinen vollständigen Abbrand des Materials. Der kurzzeitig hervorgerufene Schwelbrand konnte sich unter diesen Bedingungen nicht aufrecht erhalten.

### 5.1.5.2 Optimierung der Geräteparameter für den Nachweis von TDI

Nach dem prinzipiellen Nachweis der Detektierbarkeit von TDI, wurden die Einflüsse von Temperatur, Gitterimpuls, und Spektren-Akkumulationsrate auf das Spektrum von TDI ermittelt und für die anschließenden Messungen unter Realbedingungen der EMV-Absorberhalle optimiert.

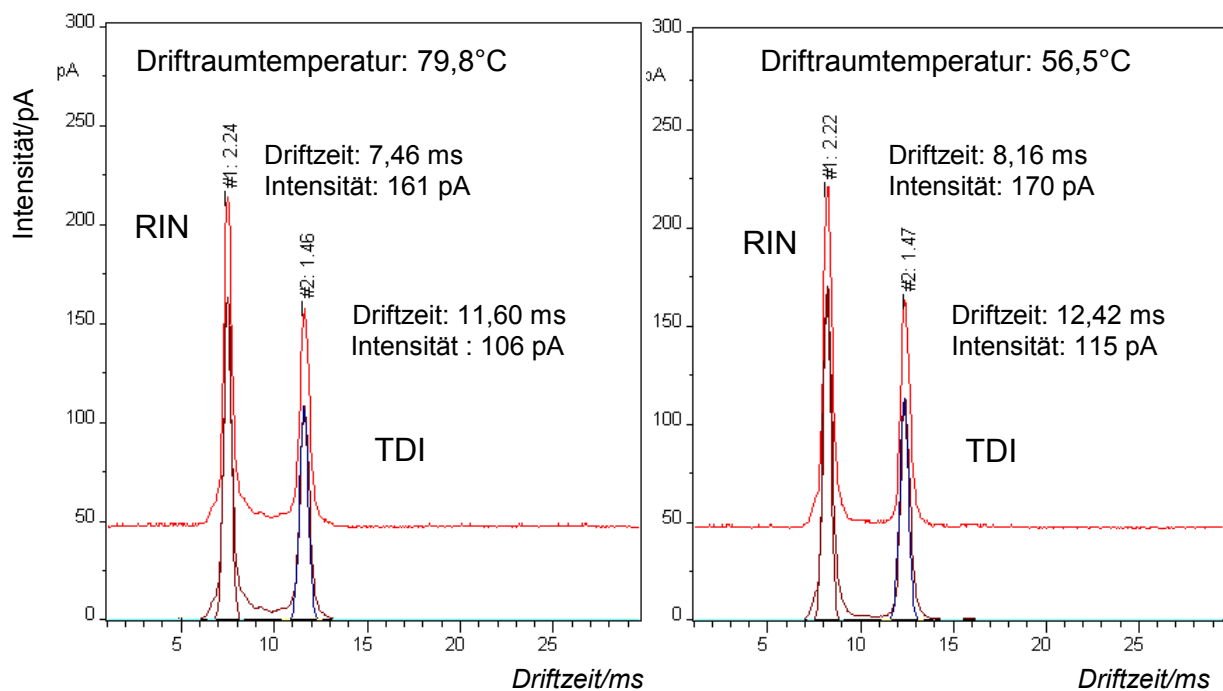
#### Einfluß der Temperatur

Abbildung 5.21 zeigt den zeitlichen Verlauf der Signalintensitäten des Produkt-Ionen-Peaks von TDI in Abhängigkeit von der Driftraumtemperatur des Spektrometers. Bei ausgeschalteter Driftraumheizung wird die Temperatur zwischen 55 und 57°C geregelt, während bei eingeschalteter Driftraumheizung zwischen 76 und 80°C erreicht werden. Der Signal-Trend zeigt deutlich, daß die Intensitäten im unteren Temperaturbereich um rund 10 pA größer sind als im oberen Temperaturbereich. Das Signal der Reaktant-Ionen zeigt das gleiche Temperaturverhalten. Bei ca. 80°C beträgt die Intensität  $160 \pm 2$  pA. Bei ausgeschalteter Driftraumheizung steigt sie auf  $170 \pm 2$  pA an.



**Abb. 5.21** Verlauf der Signalintensitäten des Produkt-Ionen-Signals von TDI in Abhängigkeit von der Driftraumtemperatur. Konzentration und rel. Luftfeuchtigkeit wurden konstant auf 50 ppb<sub>v</sub> bzw. 10% gehalten. Der Gitterimpuls betrug 300 µs.

Einen weiteren Einfluß übt die Temperatur auf die Driftzeiten der Reaktant- und Produkt-Ionen aus. Dieser Sachverhalt geht aus Abbildung 5.22 hervor.



**Abb. 5.22** Einzelspektren von Reaktant- und Produkt-Ionen von TDI bei 79,9°C und 56,5°C

Die Signale der Reaktant- und Produkt-Ionen sind mit Erhöhung der Temperatur um 0,7 bzw. 0,82 ms zu kürzeren Driftzeiten verschoben. Da eine Erhöhung der Temperatur bei konstantem Druck nach dem idealen Gasgesetz eine Verringerung der Moleküldichte  $N$  zur Folge hat, erhöhen sich die Driftgeschwindigkeiten  $v_D$  und somit die Mobilitäten  $K$  der Ionen (s. Kapitel 3.1.3). Die reduzierten Ionenmobilitätskonstanten zeigen mit  $\pm 0,02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für die Reaktant-Ionen und mit  $\pm 0,01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für die TDI-Produkt-Ionen nur geringfügige Abweichungen und liegen im Toleranzbereich.

#### *Einfluß der Spektren-Akkumulationsrate und des Gitterimpulses*

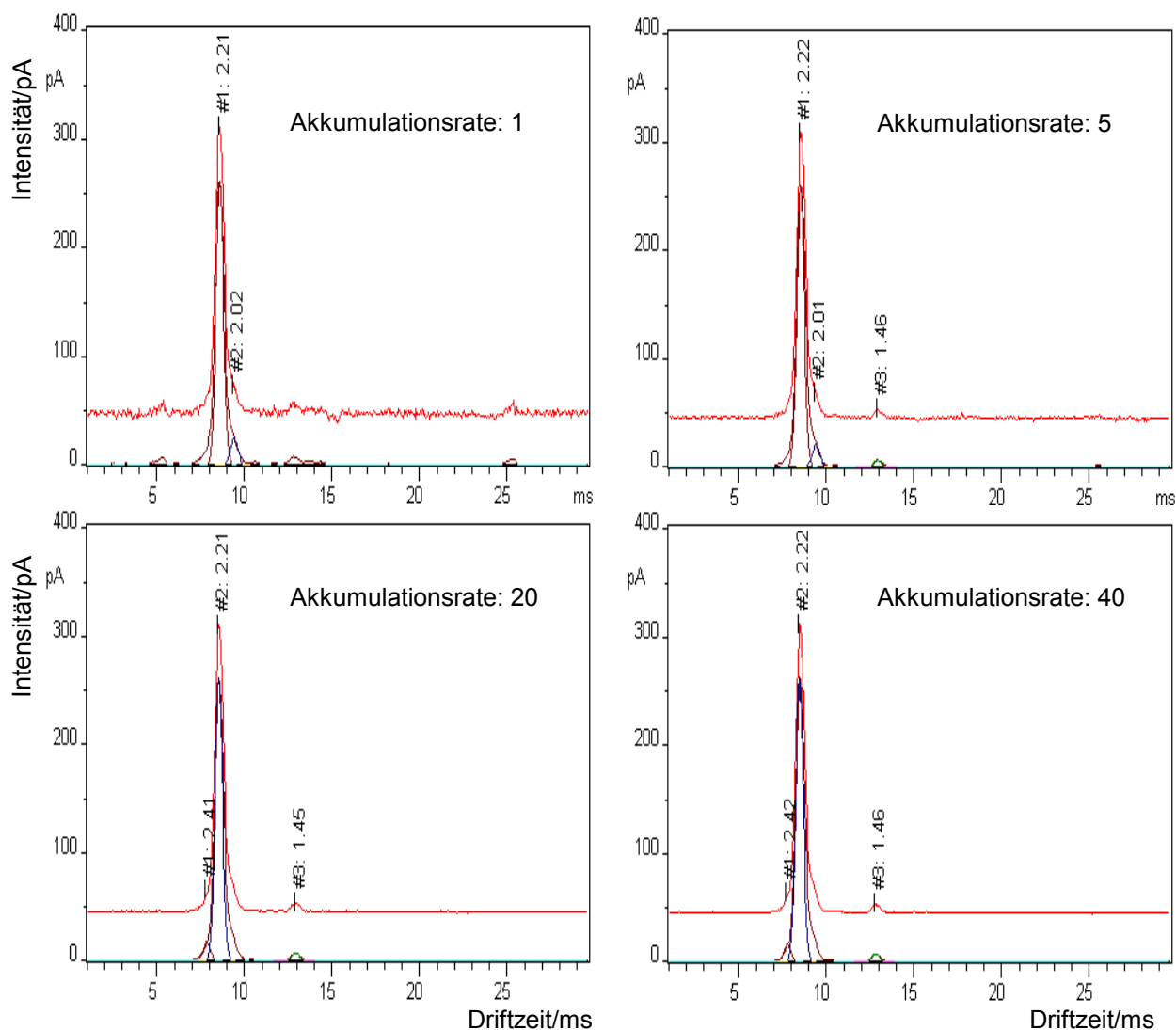
Durch die Mehrfachregistrierung der Einzelspektren und der anschließenden Auswertung der gemittelten Spektren kann die Nachweisgrenze in einem gewissen Rahmen verbessert werden. Die Steigerung des Nachweisvermögens durch Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses ist in Abbildung 5.23 dargestellt. Durch eine einfache Aufnahme eines Einzelspektrums (Akkumulationsrate:1), wird TDI mit einer Konzentration von 3,2 ppbv nicht registriert. Das Spektrum erscheint stark verrauscht. Der Nachweis gelingt erst bei Akkumulationsraten von  $\geq 5$ . Eine höhere Rate als 20 führt jedoch zu keiner weiteren Verbesserung des Nachweisvermögens.



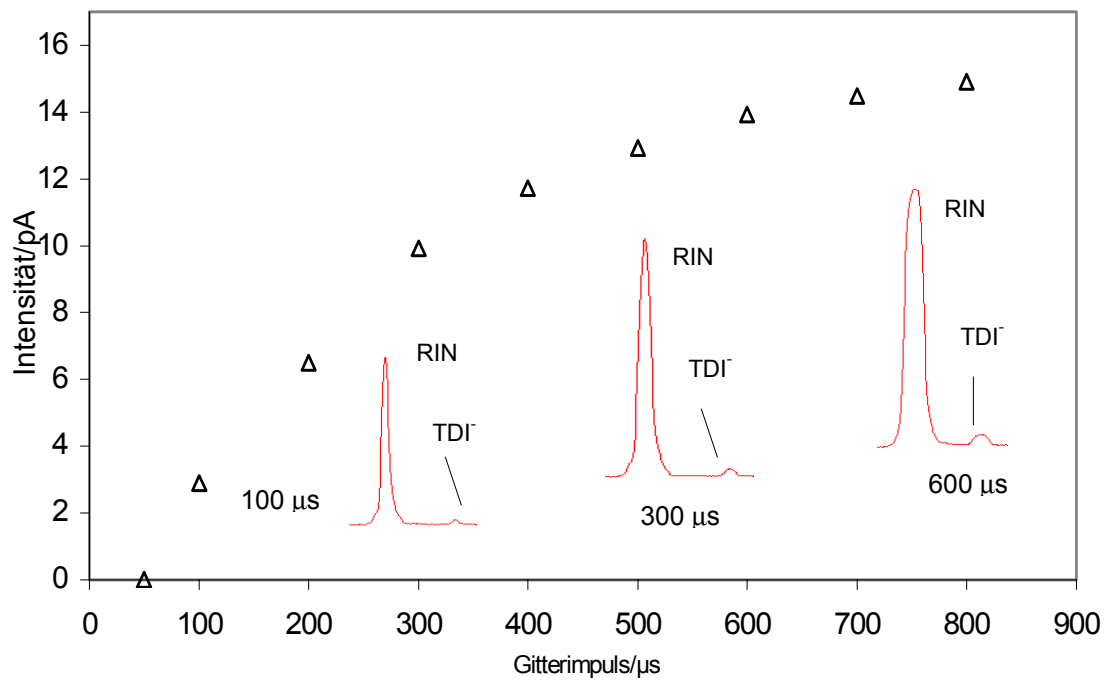
Dieses wird vielmehr durch eine Erhöhung des Gitterimpulses erreicht, da durch längere Gitteröffnungszeiten auch mehrere Ionen in den Driftraum gelangen können. Abbildung 5.24 zeigt, wie die Intensität des TDI-Signals mit der Erhöhung des Gitterimpulses zunimmt.

Zu hohe Gitteröffnungszeiten wirken sich allerdings nachteilig auf die Auflösung aus. Substanzen, deren Produkt-Ionen in diesen Feldstärken Driftzeiten aufweisen, die in der Nähe der Reaktant-Ionen liegen, können durch die starke Peakverbreiterung durch zu hohe Gitteröffnungszeiten überlagert werden.

Aus den beschriebenen Gründen wurden für die nachfolgenden Messungen Akkumulationsraten von 20 und Gitteröffnungszeiten von 300  $\mu\text{s}$  gewählt. Die Driftraumheizung wurde nicht eingeschaltet.



**Abb. 5.23** Einfluß der Akkumulationsrate auf den Nachweis von 3,2 ppb<sub>v</sub>TDI



**Abb. 5.24** Einfluß des Gitterimpulses auf den Nachweis von 3,2 ppb<sub>v</sub> TDI