

INFOR-Projekt Nr. 121

**Ausbau der Datenbank für die Identifizierung von
Ablagerungen, Stör- und Problemstoffen mittels
Pyrolyse-GC/MS**

Schlussbericht

Dezember 2010

Universität Hamburg
AB Chemische Holztechnologie

Technische Universität Dresden
Institut für Holz- und Pflanzenchemie

PD Dr. J. Odermatt
P. Wenig

Professor Dr. habil. Steffen Fischer
Dr. C. Bäurich

Abschlussbericht

Ausbau der Datenbank für die Identifizierung von Ablagerungen, Stör- und Problemstoffen mittels Pyrolyse-GC/MS (INFOR-Projekt Nr. 121)

Projektbegleiter:

Dr. Jürgen Höckel	(Papierfabrik Scheufelen GmbH + Co.KG)
Dr. Claus Granzow	(Sappi Alfeld GmbH)
Alexander Scherer	(Stora Enso Maxau GmbH)
Dr. Okko Ringena	(UPM Kymmene Augsburg)
Dr. Lars Ammann	(Stora Enso Fine Paper Werk Uetersen)
Dr. Grundei	(Voith Paper Fabrics GmbH & Co.KG – VPFH)

Forschungsstellen:

Universität Hamburg (UHH)– Arbeitsbereich chemische Holztechnologie – PD Dr. J.

Odermatt, Hr. P. Wenig

Technische Universität Dresden (TUD) – Institut für Holz- und Pflanzenchemie – Prof. Dr. S.

Fischer, Dr. C. Bäurich

Das Forschungsprojekt wurde gefördert über
das Kuratorium für Forschung und Technik
der Zellstoff- und Papierindustrie im VDP e.V. , Bonn

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	2
2	Ausgangssituation	4
2.1	Spezifisch	4
2.2	Allgemein	4
3	Vorgehensweise	5
3.1	Methodik der UHH.....	6
3.1.1	Gerätesystem und Messparameter.....	6
3.1.2	Probeneinwaage	7
3.1.3	Probentrocknung	7
3.1.4	Homogenisierung	7
3.1.5	Reinigung der Probeniegel.....	7
3.2	Methodik der TUD	8
3.2.1	Gerätesystem und Messparameter.....	8
3.2.2	Probentrocknung	8
3.2.3	Vorgehensweise bei der Datenbankerstellung (TUD)	8
3.2.4	Vorgehensweise bei der Identifizierung unbekannter Substanzen.....	9
4	Datenbankansatz der UHH.....	9
4.1	Vorgehensweise Datenbankerstellung an der UHH.....	9
4.2	Vorgehensweise bei der Identifizierung unbekannter Substanzen.....	11
4.3	Vorgehensweise Pyrolyseproduktmuster	12
4.3.1	Manuelle Erstellung einer Referenzdatenbank.....	13
4.3.2	Qualitative Peakmustererkennung.....	13
4.3.3	Quantitative Peakmustererkennung.....	14
4.4	Ergebnisse	15
4.4.1	Ergebnisse Datenbankansatz	15
4.4.2	Ergebnisse Pyrolyseproduktmuster	17
4.5	Aktuelle Datenbank (UHH)	19
5	Überblick zum Datenbanksystem der TUD	19
5.1	Praxisbeispiele.....	20
5.1.1	Papierfabrik 1	20
5.1.2	Proben Papierfabrik 2.....	25
5.1.3	Nachweis von AKD im Strich.....	31

5.1.4	Aufdeckung der Herkunft einer Störsubstanz in Papier für Lebensmittelverpackung (Papierfabrik 4).....	36
6	Zusammenfassung und Ausblick	38
7	Anhang	42
7.1	Auswertung mit und ohne Peakmustererkennung.....	42
7.1.1	1_Report_MQ70_Datenbank.pdf:	42
7.1.2	1_Report_MQ70_Ergebnisse.pdf.....	43
7.1.3	2_Peakmuster.pdf	46
7.1.4	2_Peakmuster-Ids.pdf.....	48
7.1.5	2_Peakmuster-DB_NIST.pdf	49
7.1.6	2_Peakmuster_OP13 568-OP20800.pdf	52
7.1.7	3_Peakmuster-Flächenvergleich_MQ70.pdf.....	57
7.1.8	3_Datenbank-Flächenvergleich_MQ70.pdf	60
7.2	Auswertung Praxisbeispiele	65
7.2.1	Detailauswertung zur Probe 2.1	65
7.2.2	Detailauswertung zur Probe 2.2	67
7.2.3	Detailauswertung zur Probe 2.3	69
7.2.4	Auswertung Probe 2.4	70
7.2.5	Auswertung Probe 2.5	71
7.2.6	Auswertung zur Probe 2.6.....	73
7.2.7	Auswertung zur Probe 2.7	74
7.2.8	AKD-Analytik – 1	75
7.2.9	Messung von AKD im Rohpapier	77
7.2.10	Nachweis von AKD im Strich.....	78
7.2.11	Bildung von Bicin bei Mischung von Komponenten.....	80

2 Ausgangssituation

2.1 Spezifisch

In einem ersten Projekt (INFOR 86) wurden die Grundlagen für die Nutzung der analytischen Pyrolyse GC/MS für die Störstoffanalyse mittels Datenbankeinsatzes gelegt. Durch die Beteiligung von zwei Forschungsstellen konnten verschiedene methodische Ansätze verfolgt werden und ein relativ großer Bereich der Papierproduktion abgedeckt werden. In dem Folgeprojekt (INFOR 121) wurden die an den beiden beteiligten Forschungseinrichtungen entwickelten Datenbankansätze methodisch weiterentwickelt, um zusätzliche Referenzstoffe erweitert sowie die Brauchbarkeit an Praxisfällen getestet.

2.2 Allgemein

Die Papierproduktion erfordert eine genaue Abstimmung und Mischung von verschiedenen Roh- und Hilfsstoffen. Zu den Rohstoffen zählen Primärfasern (Zellulose, TMP, CTMP), Sekundärfasern (Altpapier) anorganische Füllstoffe und viele Hilfsstoffe. Zu den Hilfsstoffen zählen Binder, Retentions- und Nassfestmittel und andere. Je nachdem, welche Papiersorte produziert werden soll, werden unterschiedliche Mengen an Roh- und Hilfsstoffen eingesetzt.

Chemische Additive sind für die Papiererzeugung unverzichtbar. Sie sind jedoch verantwortlich für zahlreiche Probleme, wie Ausfällungen, Ablagerungen auf Sieben und Filzen, an Anlagenteilen sowie für Papierfehler. Im Verlauf des Papierherstellungsprozesses können in vielen Anlagenteilen sowie in den Produkten verschiedenste Störstoffe in unterschiedlichsten Ausformungen auftreten. Bei den auftretenden Ablagerungen handelt es sich häufig nicht um homogene Substanzen, sondern sehr heterogene Mischungen unterschiedlichster Verbindungen, die, wie im Falle von Papierverunreinigungen oft nur in kleinen Mengen vorhanden sind. Von entscheidender Bedeutung ist es demnach, auch geringe Probenmengen auf deren Zusammensetzung hin zuverlässig analysieren zu können.

Für eine schnelle Identifizierung von Problemstoffen steht mit der Pyrolyse-GC/MS ein leistungsfähiges Analyseverfahren zur Verfügung. Voraussetzung für die Analyse der aus verschiedensten Verbindungsklassen stammenden Roh- und Hilfsstoffe ist das Vorhandensein einer leistungsstarken Datenbank, die über die Zuordnung der Pyrolyseprodukte zu den

Komponenten der Pyrolyseproben die Identifizierung erst ermöglicht. Auch sehr kleine Probenmengen können mit geringer bzw. keiner Probenvorbereitung analysiert werden. Dabei liefert die analytische Pyrolyse eine große Menge an Daten, die es gilt, systematisch zu nutzen. Mit Hilfe automatisierter Auswerteverfahren sollen die in den Pyrogrammen enthaltenen Informationen zielgerichtet genutzt werden.

3 Vorgehensweise

In dem Vorläuferprojekt (Infor 86) wurden die Grundlagen geschaffen für die in den beiden forschungsstellen verwendeten Datenbankansätzen geschaffen. In dem INFOR-Projekt 86 konnte das Potenzial der Py-GC/MS, insbesondere in Kombination mit einer automatischen Auswertung und Erfassung der enthaltenen Informationen gezeigt werden. Ziel ist es, von den Informationen (Pyrolyseprodukten) einer unbekannten Probe auf deren Zusammensetzung zu schließen, um so Hinweise zu bekommen, welche Roh- und Hilfsstoffen für die Ablagerungen verantwortlich sind. Da häufig nicht einmal die Pyrolyseprodukte von den kommerziellen Massenspektrendatenbanken identifiziert werden können, die Kenntnis, welche Pyrolyseprodukte von welchen Elternpolymeren abstammen für eine erfolgreiche Komponentenidentifizierung aber nötig ist, kann das Potential der Py-GC/MS nur mit einer Datenbank, in der diese Informationen abgelegt sind, effizient genutzt werden. Das Ziel des Projekts war daher, eine entsprechende Datenbank zu erstellen und die Leistungsfähigkeit der Methodik nachzuweisen. Durch die Beteiligung von zwei Forschungsstellen konnte die Problematik, sowohl bei den Variationen im Bereich der Analytik als auch im Bereich der Anwendungen breiter bearbeitet werden, als dies durch die Bearbeitung durch nur eine Forschungsstelle möglich gewesen wäre. Die TU Dresden hat sich vornehmlich auf altpapierhaltige Papiere konzentriert und die UHH auf graphische Papiere. Methodisch wurde folgendermaßen vorgegangen: die TUD pyrolysierte typische Roh- und Hilfsstoffe aus dem Bereich altpapierhaltiger Papiere und legte die Pyrolyseprodukte in einer Datenbank ab. Validiert wurde die Datenbank an Praxisbeispielen. Die Identifizierung erfolgt manuell mit Hilfe der im Projekt an der TUD erstellten Datenbank. Die UHH pyrolysierte alle Roh- und Hilfsstoffe einer Produktionslinie für gestrichenes Papier. Die erhaltenen Pyrolyseprodukte wurden ebenfalls in einer Datenbank abgelegt. Neben der Untersuchung von Praxisbeispielen wurde an gezielt hergestellten Mischungen bekannter Zusammensetzung typischer Strichkomponenten die Leistungsfähigkeit des Datenbankansatzes getestet.

Bei der Charakterisierung dieser Proben sind Probleme mit falsch positiven Identifizierungen von Komponenten aus der gleichen Verbindungsklasse, bei geringen Gehalten der Komponenten und bei schlechter Pyrogrammqualität aufgetreten. Neben einer Erweiterung der Datenbank um weitere Referenzstoffe bestand die Aufgabe des INFOR-Projekts 121 darin, die Aussagekraft der Methodik zu verbessern, als auch zu untersuchen, ob eine Identifizierung chemisch ähnlicher Referenzsubstanzen, also Produkten, die aus der gleichen Verbindungsklasse stammen, mittels verbesserter Auswertemethoden möglich ist.

Das Projektziel sowie die Projektfortschritte sind in den Protokollen der Projekttreffen zusammengefasst. Weitere Detailinformationen finden sich in den während der Projekttreffen vorgestellten Präsentationen der durchführenden Forschungsstellen.

Kick-off meeting:	23.1.2008 - Hamburg
Projekttreffen:	22.7.2008 - Tharandt
Abschlusstreffen:	10.7.2009 – Hamburg

3.1 Methodik der UHH

3.1.1 Gerätesystem und Messparameter

Pyrolyзатор: PY-2020iD von FrontierLabs, Japan (Ofenpyrolyзатор)

Probengeber: AS-1020E von FrontierLabs, Japan

Säule: ZB-1701 (Phenomenex) , Kapillarsäule (60m x 0.25mm, 0.25µm)

Pyrolysetemperatur: 500°C

Interfacetemperatur: 360°C

Gaschromatograph: 6890N von Agilent

Massenspektrometer: 5973N von Agilent

GC-Programm: Start bei 45°C für 4min, Rampe 3°C/min bis 280°C, halten bei 280°C für 15min

Split: 1:30

Gasfluss: 1ml/min Helium

Ionenquelle: EI 70eV

Quellentemperatur: 170°C

Messung: von 0min to 20min die Massenspuren 15-400(600) m/z bei einem Threshold von 100 und 1.3scans/sec und von 20min bis zum Schluss die Massenspuren 33-400(600) m/z bei einem Threshold von 500 und 1.34scans/sec.

Software:

Agilent Chemstation Version D.00.00.37

AMDIS Version 2.65 Build 116.66

NIST/EPA/NIH Massenspektrenbibliothek "Version 2.0a build July 2002"

Visual Basic 6 (VB6) – **Software-Eigenentwicklung**

3.1.2 Probeneinwaage

Die Probeneinwaage lag durchschnittlich bei 120-150µg.

3.1.3 Probentrocknung

Die Proben wurden über Nacht bei 105°C im Trockenschrank getrocknet.

3.1.4 Homogenisierung

Um eine gleichmäßige Verteilung der Probenkomponenten zu erzielen, wurden alle Proben, soweit es möglich war, gemahlen. Als Mühle wurde das Gerät „RETSCH Mühle, Typ: Min2, Nummer: 64612, Watt: 80, Volt: 220/50Hz) benutzt. Die Mahlung erfolgte in stickstoffgekühlten Mahlbehältern für 5 Minuten bei 90 Hz.

3.1.5 Reinigung der Probentiegel

Die benutzten Pyrolysetiegel wurden in einem Ultraschallreinigungsbad vom Typ „VWR USC 100T“ gereinigt. Dabei werden die Tiegel 2 x 2 Stunden in destilliertem Wasser und anschließend 2 x 15 Minuten mit Aceton gereinigt. Nach der Reinigung und Trocknung wurden die Tiegel kurz über einer Bunsenbrennerflamme ausgeglüht.

3.2 Methodik der TUD

3.2.1 Gerätesystem und Messparameter

Für die Analysen zum INFOR-Projekt 121 wurde wie bei den vorhergegangenen Arbeiten /1/ das Gaschromatographiesystem Agilent 6890N Network in Verbindung mit dem Pyrolysator Cyrie Point Pyrolyzer 1040 PSC (Fischer) genutzt (Tabelle 1).

Tabelle 1: Übersicht zum Gerätesystem Py-GC/MS TU Dresden

Pyrolyse-Einheit:	Cyrie-Punkt-Pyrolyse 600°C, Auto-Sampler-Karussell
Trägergas:	Helium
	Split/Splitless-Einlass für Kapillarsäulen (S/SL); Split
Einlasssystem:	20/1
Kapillarsäule:	Optima 5 (entspricht HP-5; weitgehend unpolar)
Temperaturprofil:	50°C (5 min) Rampe 5°C/min bis 300°C, Restzeit bei 300°C; Gesamtanalysenzeit meist 60 min
Detektor:	Massenspektrometer (Agilent 5973N MSD)

3.2.2 Probentrocknung

Die Probentrocknung erfolgte, wenn notwendig, mittels Lyophilisation (Aufbringen von Hochvakuum auf die gefrosteten Proben).

3.2.3 Vorgehensweise bei der Datenbankerstellung (TUD)

Im Ergebnis des Analysenlaufes entsprechend der o.g. Bedingungen wurde für jede Substanz ein charakteristisches Pyrogramm erhalten. Jedes Pyrolysebruchstück ergibt ein charakteristisches Massenspektrum. Bei der Papiererzeugung eingesetzte Hilfsmittel sind oft ganz spezielle Formulierungen, deren Pyrolysebruchstücke spezifische Strukturen aufweisen. Die Erfassung zugehöriger relevanter Informationen (Retentionszeiten, Massenspektren, sonstige Informationen) der Hilfsmittel in einer Spezialdatenbank verbessert die Recherchemöglichkeit bei der Analyse von Problemstoffen unbekannter Zusammensetzung /1/.

In Unterdatenbanken wurden die Analysendaten spezieller Stoffgruppen zusammengefasst. So enthält die Unterdatenbank „Pulp“ Daten von vielen verschiedenen Faserstoffen (ungebleichte, ECF- und TCF- gebleichte, Sulfit-, Sulfatzellstoffe, verschiedene Holzstoffe, Baumwolle, Linters-Zellstoff, ...).

3.2.4 Vorgehensweise bei der Identifizierung unbekannter Substanzen

Die Untersuchung unbekannter Substanzen und Auswertung der Analysenergebnisse wurde analog der bereits beschriebenen Methodik durchgeführt /1/. Folgende Arbeitsschritte kamen dabei zur Anwendung:

Probenvorbereitung (Einwaage nach ggf. notwendiger Trocknung und Zerkleinerung)

Analysenlauf im Gerätesystem Py-GC/MS

Auswertung bei Nutzung kommerzieller Datenbanken, z.B. NIST 02

(manuelle Abarbeitung der einzelnen Peaks des Pyrogramms)

Auswertung bei Nutzung der selbst erstellten Datenbank

Hinzuziehung von Literaturerkenntnissen

Je mehr Informationen zur Verfügung stehen, desto sicherer ist die abgeleitete Aussage zur Zusammensetzung der analysierten unbekannten Substanz. Da die selbst geschaffene Datenbank inzwischen relativ umfangreich ist, ist sie zu einem wichtigen Hilfsmittel für die Identifizierung unbekannter Polymerstoffe geworden.

4 Datenbankansatz der UHH

In den folgenden Abschnitten ist der aus dem INFOR-Projekt 86 bekannte Stand des Datenbankansatzes gegen methodischen Verbesserung, insb. der Chromatogramminterpretation mittels Peak-Kombinationen dargestellt. Diese methodischen Verbesserungen mit dem Ziel der weitergehenden Identifizierung wurden in dem aktuellen Projekt untersucht und entwickelt. Diese methodischen Verbesserungen wurden an typischen Strichkomponenten getestet, die häufig Ursache für Störstoffe bei der Herstellung graphischer Papiere sind. Diese Strichkomponenten wurden schon in dem INFOR-Projekt 86 als zu untersuchendes System verwendet.

4.1 Vorgehensweise Datenbankerstellung an der UHH

Im vorherigen INFOR-Projekt (#86) wurde bereits das Verfahren einer automatischen Datenbankerstellung beschrieben. In diesem Projekt wurde die Datenbank erneut automatisch als auch manuell erstellt. Die manuelle Erstellung der Datenbank bietet den Vorteil, gezielt

Massenspektren in die Datenbank aufzunehmen, allerdings auch den Nachteil, aufwändiger zu sein.

Bei der manuellen Datenbankerstellung wurde bewusst auf den Gebrauch von Retentionsindizes verzichtet. Auf Retentionsindizes konnte verzichtet werden, da der Abgleich der detektierten und identifizierten Massenspektren manuell erfolgte.

Nacheinander wurden von den Referenzsubstanzen die ca. größten 20-30 Pyrolyseprodukte in einer Datenbank abgelegt. Jedes abgelegte Pyrolyseprodukt hat einen eindeutigen Bezeichner erhalten, z.B. „N1“. Im Bezeichner wurde zusätzlich angegeben, in welcher Referenzsubstanz dieser gefunden wurde, z.B. „N1 (A)“. Bevor neue Pyrolyseprodukte der nächsten Referenzsubstanz in die Datenbank aufgenommen wurden, wurde überprüft, welche bisher abgelegten Pyrolyseprodukte in der aktuellen Referenzsubstanz ebenfalls vorhanden sind. Konnte ein bereits in der Datenbank abgelegtes Pyrolyseprodukt zugeordnet werden, so wurde der eindeutige Bezeichner um den Namen der neuen Referenzsubstanz erweitert, z.B. „N1 (A,B)“. Erst nach dem Abgleich gegen die Datenbank wurden neue Pyrolyseprodukte aufgenommen. Nachdem aus allen Referenzsubstanzen die 20-30 größten Pyrolyseprodukte gegen die Datenbank verglichen bzw. in die Datenbank neu aufgenommen wurden, wurde ein erneuter Abgleich der Datenbank gegen alle benutzten Referenzsubstanzen durchgeführt, um die Anzahl an „falsch positiven“ Treffern zu verringern.

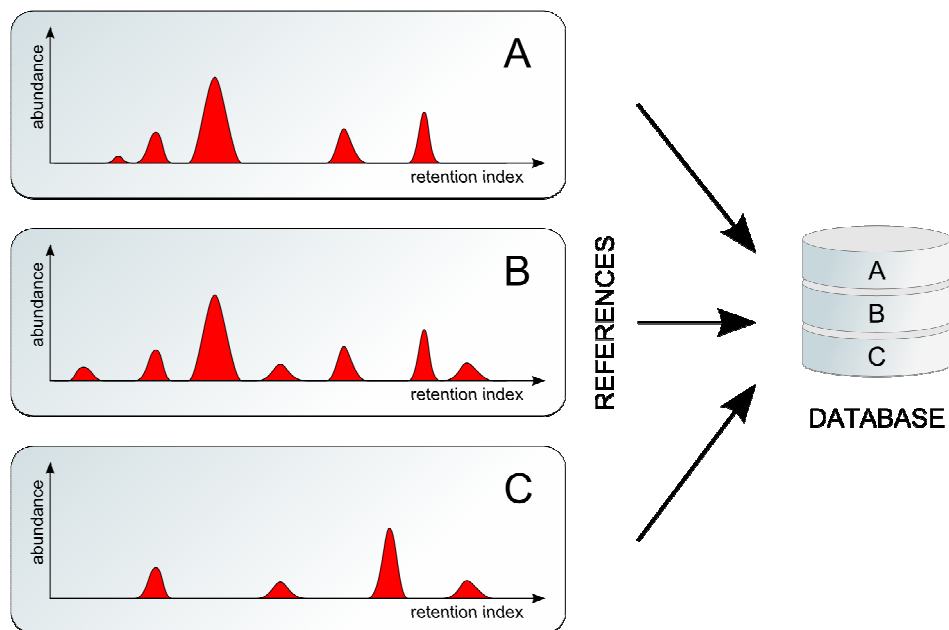


Abbildung 1: Erstellung der Referenzsubstanzen-datenbank aus den Peakmustern der Einzelreferenzen.

4.2 Vorgehensweise bei der Identifizierung unbekannter

Substanzen

Unbekannte Proben können nun, unter Zuhilfenahme der Datenbank, identifiziert werden. Dabei wird jedes Pyrolyseprodukt der unbekannten Probe gegen die in der Datenbank abgelegten Pyrolyseprodukte verglichen. Kommt ein identifiziertes Pyrolyseprodukt nur in einer Referenzsubstanz vor, so ist dieses als spezifisch (direkter Treffer) anzusehen. Wenn ein identifiziertes Pyrolyseprodukt aus mehreren Referenzsubstanzen stammen kann, so gilt dieses als unspezifisch (indirekter Treffer). Dabei wird zusätzlich die Anzahl der referenzierten Substanzen betrachtet. Ein Pyrolyseprodukt, das nur in zwei Referenzsubstanzen vorkommt, besitzt einen höheren Informationsgehalt, als ein Pyrolyseprodukt, dass in drei Referenzsubstanzen zu finden ist. Für jedes identifizierte Pyrolyseprodukt wird ein entsprechender Wert einer zusammenfassenden Tabelle hinzugefügt. Die Tabelle enthält Informationen darüber, wie viele direkte und indirekte Treffer für jede Referenzsubstanz in der unbekannten Probe identifiziert werden konnten. Dabei wird der Zähler der spezifischen Treffer der entsprechenden Referenzsubstanz bei Vorliegen eines eindeutigen Treffers um 1 erhöht. Handelt es sich bei dem Treffer um einen unspezifischen Treffer, so wird der Wert der Spalte mit den uneindeutigen Treffern um einen errechneten Wert erhöht. Dabei errechnet sich der Wert anhand der Menge der für das Pyrolyseprodukt eingetragenen Referenzsubstanzen. Kommt das Pyrolyseprodukt in zwei Referenzsubstanzen A und B vor, so wird zu der Spalte der indirekten Treffer von A und B ein Wert von 0.5 addiert ($1 \text{ Pyrolysetreffer} / 2 \text{ Referenzen}$). Dieser Wert soll zum Ausdruck bringen, dass nicht genau bestimmt werden kann, ob das detektierte Pyrolyseprodukt aus A, aus B oder aus beiden Referenzen stammt. Des Weiteren werden die prozentualen Anteile der gefundenen direkten und indirekten Treffer gegen die benutzte Datenbank verglichen. Dabei wird errechnet, welcher prozentuale Anteil an direkten Treffern für die entsprechende Referenzsubstanz identifiziert werden konnte. Bei den indirekten Treffern wird aus der Datenbank errechnet, welcher Wert erreicht werden würde, wenn alle uneindeutigen Pyrolyseprodukte einer entsprechenden Referenzsubstanz detektiert werden würden. Dabei wird wiederum der reale Wert der detektierten uneindeutigen Trefferpunkte gegen die entsprechende maximale Punktzahl verglichen und als prozentualer Wert eingetragen.

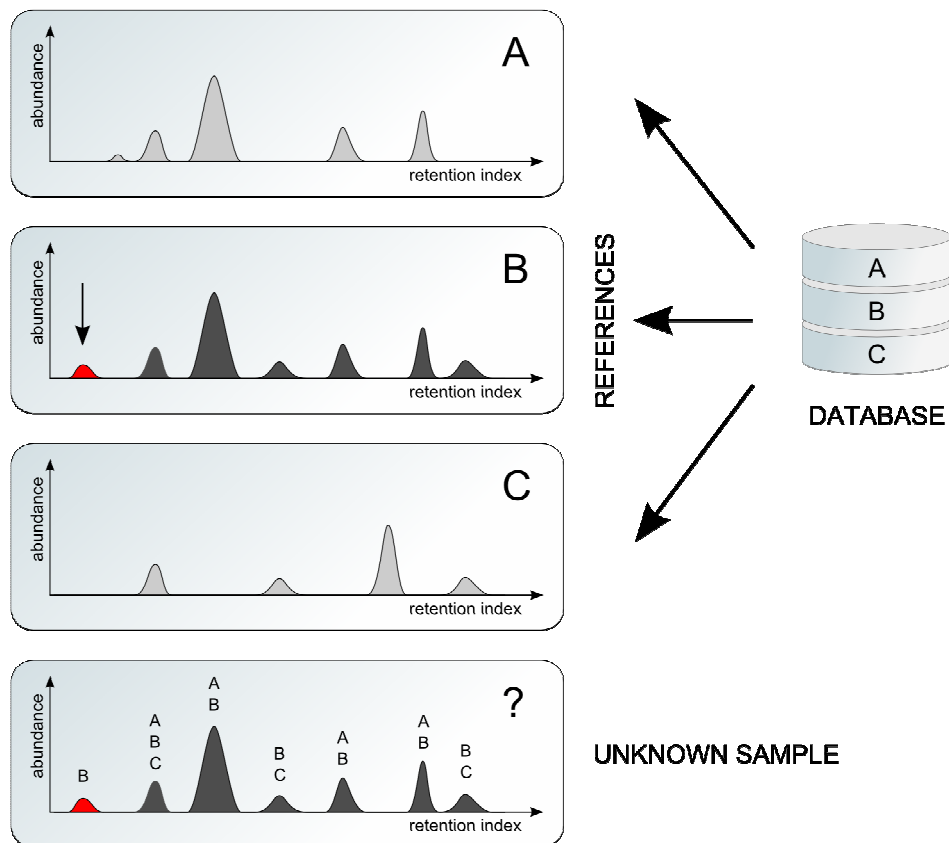


Abbildung 2: Vergleich des Peakmusters einer unbekannten Probe gegen die in der Datenbank abgelegten Peakmuster.

4.3 Vorgehensweise Pyrolyseproduktmuster

Zusätzlich zu dem Datenbankansatz wurde die Möglichkeit untersucht, einzelne Mischungskomponenten anhand spezifischer Pyrolyse-Produktmuster zu identifizieren. Werden in der Datenbank Pyrolyseprodukte von chemisch ähnlichen Referenzsubstanzen abgelegt, so sinkt die Anzahl der Pyrolyseprodukte, die nur in einer der abgelegten Substanzen vorkommen. Auf der anderen Seite steigt die Anzahl der Pyrolyseprodukte, die in zwei oder mehr Referenzsubstanzen ihren Ursprung finden. Wenn ein Pyrolyseprodukt aus zwei oder mehr Referenzsubstanzen gebildet werden kann, ist es nicht mehr möglich festzustellen, aus welcher Referenzsubstanz dieses Pyrolyseprodukt stammt, wenn eine unbekannte Mischungsprobe untersucht wird. Das Pyrolyseprodukt kann aus beliebigen Kombinationen seiner Referenzsubstanzen gebildet worden sein. Wird zum Beispiel ein Pyrolyseprodukt in den Referenzsubstanzen A und B detektiert, so kann dieses Pyrolyseprodukt in einer unbekannten Mischung aus A und B, nur aus A oder nur aus B gebildet worden sein. Erschwerend kommt hinzu, dass der Informationsgehalt der Datenbank endlich ist. Das heißt, das detektierte Pyrolyseprodukt kann zusätzlich aus einer Referenzsubstanz stammen, die noch nicht in die Datenbank aufgenommen worden ist.

Die Idee ist also, nicht nur jedes einzelne Pyrolyseprodukt zu betrachten, sondern ein ganzes Muster an Pyrolyseprodukten. So besteht die Grundannahme, dass wenn es sich um die Referenzsubstanz A handelt, nicht nur das Pyrolyseprodukt P5, sondern auch noch die Pyrolyseprodukte P7, P12, P13 und P20 vorhanden sein müssen.

4.3.1 Manuelle Erstellung einer Referenzdatenbank

Aus den Referenzsubstanzen Styrol-Butadien (A), Styrol-Butadien (B), Acrylat (C), Polyvinylalkohol (D) und Carboxymethylcellulose (E) wurde eine Datenbank manuell erstellt, die Informationen über die spezifischen als auch die unspezifischen Pyrolyseprodukte enthält. Spezifische Pyrolyseprodukte sind nur in einer der Referenzsubstanzen A-E zu finden. Unspezifische Pyrolyseprodukte können in mindestens zwei Referenzsubstanzen detektiert werden. Zur Erstellung der Datenbank wurden zunächst die ca. 30 größten Pyrolyseprodukte jeder einzelnen Referenzsubstanz aufgenommen.

Jedes Pyrolyseprodukt hat eine eindeutige Identifikationsnummer zugewiesen bekommen. Doppelt vorkommende Massenspektren wurden nicht in die Datenbank mit aufgenommen. Nach Abgleich gegen die Referenzsubstanzen A bis E wurde jeweils hinter der Identifikationsnummer des jeweiligen Pyrolyseprodukts eingetragen, in welcher Referenz dieses detektiert werden konnte. Der Eintrag „N5 (A,B,C,D,E)“ bedeutet, dass das Pyrolyseprodukt mit der Identifikationsnummer „N5“ in den Referenzsubstanzen A bis E gefunden werden konnte. Das Pyrolyseprodukt „N6, das nur in A und B detektiert werden kann, hat also die Bezeichnung „N6 (A,B)“.

4.3.2 Qualitative Peakmustererkennung

Für die Peakmustererkennung wurden aus der Datenbank passende Pyrolyseprodukte für jede Referenzsubstanz ausgewählt. Die Auswahlkriterien haben sich stark an dem Ziel orientiert, die Detektion von Referenzsubstanzen in unbekannten Proben zu erhöhen. Hierzu wurden die 10 bis 30 intensivitätsstärksten Pyrolyseprodukte jeder Referenzsubstanz ausgewählt, die entweder als signifikant eingestuft sind oder in zwei bis maximal drei Referenzsubstanzen vorkommen. Die auf diese Weise extrahierten Pyrolyseprodukte wurden zu einer neuen Datenbank zusammengefasst. Die neu zusammengefasste Datenbank wurde verwendet, um die eingesetzten Referenzsubstanzen, als auch unbekannte Mischungen zu analysieren.

Hierbei wurde getestet, ob das jeweilige Peakmuster der Referenzsubstanz in der unbekannten Probe identifiziert werden kann. Die Identifizierung erfolgte im ersten Schritt qualitativ. Um geringe Abweichungen, insbesondere in niedrigen Intensitätsbereichen, zu kompensieren, gilt ein Peakmuster auch dann als vorhanden, wenn maximal zwei Pyrolyseprodukte des Peakmusters nicht in der unbekannten Probe gefunden werden konnten.

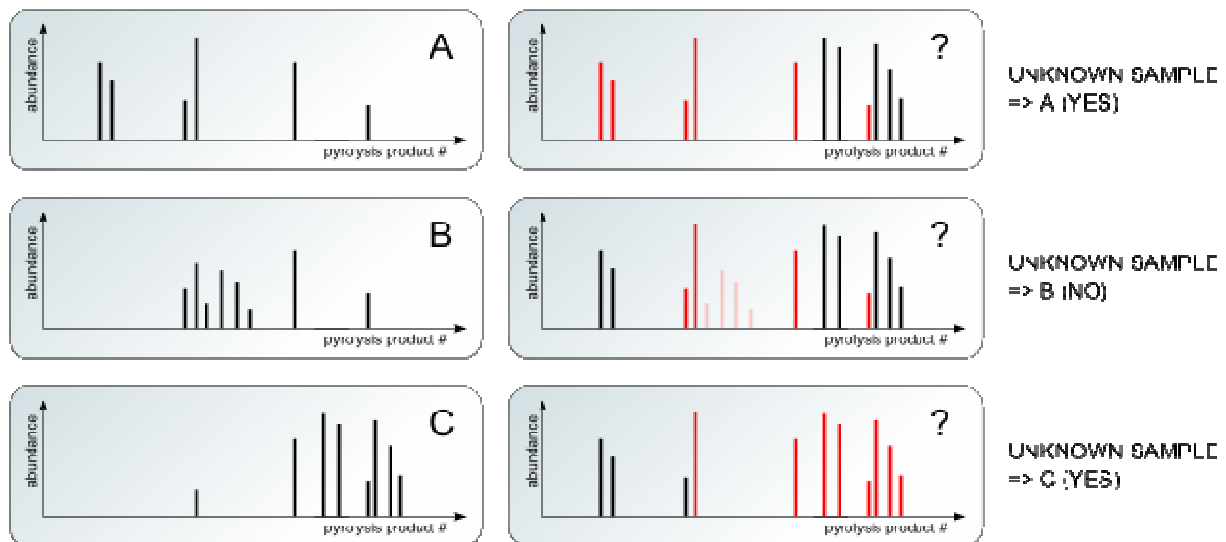


Abbildung 3: Vergleich ausgewählter Peakmuster von drei Referenzsubstanzen A, B und C gegen eine unbekannte Probe. Die Treffer des Peakmusters der Referenzsubstanz mit der unbekannten Probe sind rot gekennzeichnet. Pyrolyseprodukte, die in der Referenzsubstanz vorkommen, aber nicht in der unbekannten Probe sind schwach rot gekennzeichnet.

4.3.3 Quantitative Peakmustererkennung

In einem weiteren Schritt wurde untersucht, ob die Intensität der Pyrolyseproduktmuster zu einer verbesserten Identifizierung der Referenzsubstanzen führen kann. Unterschiedliche Einwaagen und tagesformabhängige Aufnahmebedingungen der Py-GC/MS machen es notwendig, die untersuchten Pyrolyseproduktmuster zu normieren. Hierbei wird die Summe der Peakflächen der detektierten Pyrolyseprodukte jeder untersuchten Probe auf 1 normiert. Eine unbekannte Probe kann anschließend, ausgehend von der Verteilung der Intensität der detektierten Pyrolyseprodukte, gegen die vorhandenen Referenzsubstanzen verglichen werden. Ein Wert für die Ähnlichkeit der Muster kann mit Hilfe des Cosinus-Phi berechnet werden.

$$\text{COS PHI} = \text{SUMME}(A_i * B_i) / \text{WURZEL}(\text{SUMME}(A_i^2) * \text{SUMME}(B_i^2))$$

A_i ist die Intensität des i-ten Pyrolyseprodukts des Peakmusters in der unbekannten Probe. B_i ist die Intensität des i-ten Pyrolyseprodukts des Peakmusters in der Referenzsubstanz. Ist der berechnete Wert der beiden Muster 1, so wird davon ausgegangen, dass die unbekannte Probe und die Referenz im Muster als auch in der Intensität des Musters identisch sind. Ist der Wert 0, gibt es keine Übereinstimmung.

4.4 Ergebnisse

4.4.1 Ergebnisse Datenbankansatz

Wie beschrieben wurde mit Hilfe der Referenzsubstanzen A bis E eine manuelle Datenbank erstellt.

Tabelle 2: Referenzproben für die manuelle Datenbankerstellung

Probe /	Pigment	Styrolbutadien		Acrylat	PVA	CMC
Pyrogramm	-	A	B	C	D	E
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
OP15582/83	-	100	-	-	-	-
OP15584/85	-	-	100	-	-	-
OP16155/56	-	-	-	100	-	-
OP15586/87	-	-	-	-	100	-
OP15588/89	-	-	-	-	-	100

Die Datenbank umfasst nach der Erstellung insgesamt (7.1.1:

[1_Report_MQ70_Datenbank.pdf](#)) 173 Pyrolyseprodukte. 9 Pyrolyseprodukte konnten in allen Referenzsubstanzen detektiert werden, 32 nur in den Referenzsubstanzen A und B. Die weiteren Kombinationen sind der Tabelle zu entnehmen. Mittels der Datenbank wurde in gewohnter Weise eine Auswertung der vorliegenden Referenzsubstanzmischungen vorgenommen.

Tabelle 3: Zu analysierende Mischungsproben. Die Proben enthalten in verschiedenen Kombinationen Anteile zu je 10% der aufgeführten Referenzsubstanzen.

Probe /	Pigment	Styrolbutadien		Acrylat	PVA	CMC
Pyrogramm	-	A	B	C	D	E
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
OP13568/69	60	10	10	-	10	10

OP13570/71	70	10	10	-	10	-
OP13572/73	70	10	10	-	-	10
OP13574/75	70	10	-	-	10	10
OP13576/77	70	-	10	-	10	10
OP20791/92	60	10	10	-	10	10
OP20793/94	70	10	10	-	10	-
OP20795/96	70	10	10	-	-	10
OP20797/98	70	10	-	-	10	10
OP20799/800	70	-	10	-	10	10

Die Ergebnisse sind in der Datei (7.1.2: [1_Report_MQ70_Ergebnisse.pdf](#)) aufgelistet. Es ist deutlich zu sehen, dass die Referenz-Reinsubstanz E (OP15588, OP15589) mit keinem eindeutigen Treffer identifiziert werden konnte. Die Referenzsubstanz A konnte ebenfalls als Reinsubstanz nicht eindeutig identifiziert werden. Beim Lauf OP15583 ist ebenfalls ein Treffer der Referenzsubstanz C zu verzeichnen, obwohl es sich eigentlich um A handeln müsste. In den gemessenen Mischungsproben konnte C mit keinem eindeutigen Treffer identifiziert werden. Das stimmt auch mit der Mischungsangabe überein, da in den gemessenen Proben, laut Herstellerangabe, C nicht enthalten ist. Wie schon zu vermuten ist, treten Probleme bei der Identifizierung von A und E auf. In den Läufen OP13572, OP13573, OP20795 und OP20796 kommt es zu einer Identifizierung eines direkten Treffers der Referenzsubstanz D. Laut Angabe sollte D in den vier Läufen nicht vorhanden sein. Wenn die Referenzsubstanz B in den Mischungen nicht enthalten ist, wird B auch nicht detektiert. Der Wert an indirekten Treffern, verglichen gegen die Datenbank, ist bei den Referenzsubstanzen A, B und C in allen gemessenen Proben relativ ähnlich. Eine Erklärung ist darin zu finden, dass die Datenbank unter anderem 25 Pyrolyseprodukte enthält, die in den Referenzsubstanzen A, B und C zu finden sind.

Mittels des manuell durchgeführten Datenbankansatzes konnte keine eindeutige Identifizierung der Referenzsubstanzen, ausgenommen von B, durchgeführt werden. Mit Hilfe der Pyrolyseproduktmuster soll überprüft werden, ob eine Verbesserung der Aussagekraft der Ergebnisse möglich ist.

4.4.2 Ergebnisse Pyrolyseproduktmuster

Für die Analyse der Pyrolyseproduktmuster wurde die bereits manuell erstellte Datenbank (7.1.1: [1_Report_MQ70_Datenbank.pdf](#)) verwendet. Für die Referenzsubstanzen A bis E wurden die jeweils ca. 10-20 größten Peaks ermittelt. Primär wurden bei den ca. 10-20 größten Peaks diejenigen ausgewählt, die als referenzsubstanzspezifisch anzusehen sind. Soweit nicht anders möglich wurden Peaks ausgewählt, die in zwei oder mehr Referenzsubstanzen gefunden werden können. Insgesamt sind 61 Pyrolyseprodukte zur Identifizierung über die Pyrolyseproduktmuster herangezogen worden (7.1.3: [2_Peakmuster.pdf](#)). Die ausgewählten Pyrolyseprodukte „N...“ wurden zur Erstellung der Pyrolyseproduktmustergrafiken durchgehend nummeriert (7.1.4: [2_Peakmuster-Ids.pdf](#)). Jedes betrachtete Pyrolyseprodukt wurde gegen die NIST-Datenbank verglichen. Die beiden besten NIST-Treffer sind ebenfalls in einer Liste aufgeführt (7.1.5: [2_Peakmuster-DB_NIST.pdf](#)). Der Wert MF steht für Match Factor. Ein Wert von 1000 entspricht einem Treffer von 100% des unbekannten Massenspektrums gegen das in der Datenbank abgelegte Massenspektrum.

4.4.2.1 Qualitative Peakmustererkennung

Zur Identifizierung wurden die folgenden Muster verwendet:

Referenz	-----				Ids	-----			
A	16	19	22	20	23	15	17	18	
B	16	23	9	19	10	13	8	22	
C	53	56	57	55	2	61	54	7	60 4
D	52	49	50	48	45	42			
E	46	52	50	48	49	30	31	38	

Wird das Muster „52, 49, 50, 48, 45, 42“ gefunden, so kann angenommen werden, dass die Referenzsubstanz D enthalten ist, oder eine Substanz, die D sehr ähnlich ist. Zur besseren Identifizierung wurde eingeführt, dass ein Muster auch dann als vorhanden anzusehen ist, wenn maximal 2 Ids des Musters nicht gefunden werden können.

Um eine Vergleichbarkeit der Pyrolyseproduktmuster zu gewährleisten, wurden alle Muster auf 1 normiert. Auf der Y-Achse ist die normierte Größe des Pyrolyseprodukts angegeben.

Die X-Achse gibt die fortlaufende Nummer des Pyrolyseprodukts (7.1.4: [2 Peakmuster-Ids.pdf](#)) an. Im Titel der Abbildung ist die laut Angabe enthaltene Referenzsubstanz, bzw. sind die enthaltenen Referenzsubstanzen angegeben. Für jedes Pyrogramm existieren zwei Grafiken. Die erste Grafik zeigt die Übersicht, die zweite Grafik stellt den Intensitätsbereich von 0 – 0,1 dar, um eine Identifizierung von sehr kleinen Peaks zu ermöglichen. Die Übersicht der Peakmuster gibt mit einem „x“ an, welche Referenzsubstanz als identifiziert anzusehen ist.

Die Ergebnisse sind in der Datei (7.1.6: [2 Peakmuster OP13568-OP20800.pdf](#)) dargestellt. Deutlich zu sehen ist, dass Probleme bei der Identifikation von A und B, bzw. von D und E auftreten. Die Muster sind sich relativ ähnlich. Erschwerend kommt hinzu, dass in den erstellten Mischungen Anteile der Referenzsubstanzen von nur 10% vorliegen. Dies erschwert zusätzlich die Auswertung der Pyrolyseproduktmuster. Anhand der Ergebnisse lässt sich allgemein feststellen, dass eine Identifizierung der Referenzsubstanzen umso schwieriger wird, je ähnlicher diese sind. Die Identifizierung der Referenzsubstanzen wurde im gezeigten Fall nur anhand des Vorhandenseins eines bestimmten Pyrolyseproduktmusters vorgenommen. In einer zweiten Versuchreihe ist nicht nur das Vorhandenseins eines Peakmasters, sondern auch die Pyrolyseproduktintensität in die Bewertung mit eingeflossen.

4.4.2.2 Quantitative Peakmustererkennung

Zwischen den Peakmusterintensitäten der unbekannten Probe und den Referenzsubstanzen wurde ein Wert berechnet (Cosinus Phi), der als ein Maß der Ähnlichkeit der beiden Muster angesehen werden kann. Ist der Wert 1, so stimmt das Muster in Quantität und Qualität zu 100% überein. Wenn der Wert 0 ist, so gibt es keine Übereinstimmung. Die Peakmustererkennung wurde in AMDIS bei einer Match Quality von 70, 80 und 90 vorgenommen. In dargestellten Ergebnissen (7.1.7: [3 Peakmuster-Flächenvergleich MQ70.pdf](#)) sind die Ergebnisse der Match Quality 70 „orange“ markiert. Es wird jeweils angegeben, um welches Pyrogramm es sich handelt „OP13568“, welche Referenzsubstanzen in diesem gemischt sind „A,B,D,E“ und zu welchen Konzentrationsverhältnissen diese in der Mischung vorliegen „10,10,10,10“. Die unbekannte Probe wurde jeweils gegen die Doppelbestimmung der Referenzsubstanzen A bis E verglichen. Bei den Ergebnissen ist wiederum auffällig, dass es bei ähnlichen Referenzsubstanzen zu Verwechslungen kommen kann.

Beim vorigen Vergleich wurde der Flächenvergleich nur mit Hilfe der ausgewählten 61 Pyrolyseprodukte (7.1.4: [2_Peakmuster-Ids.pdf](#)) durchgeführt. Die Untersuchung wurde wiederholt, allerdings mit der manuell erstellten Datenbank (7.1.1: [1_Report_MQ70_Datenbank.pdf](#)) von 173 Pyrolyseprodukten. Die Ergebnisse sind wie in der vorigen Tabelle dargestellt (7.1.8: [3_Datenbank-Flächenvergleich_MQ70.pdf](#)). Nach wie vor treten bei der Identifizierung von ähnlichen Referenzsubstanzen Probleme auf. Auffällig ist jedoch, dass das Acrylat C mit relativ hohen Ähnlichkeitswerten detektiert wird, obwohl dieses eigentlich nicht in den Proben enthalten sein sollte. Eine Erklärung ist darin zu finden, dass sich das Acrylat und die Styrolbutadiene in Teilbereichen sehr ähnlich sind, und somit beim Vergleich der unbekannten Probe und den Referenzsubstanzen zu einer guten Übereinstimmung führen.

4.5 Aktuelle Datenbank (UHH)

In der Liste (0: [4_Datenbank.pdf](#)) sind alle Referenzsubstanzen aufgeführt, die aktuell in die Gesamtdatenbank der UHH aufgenommen worden sind. Jedes Pyrolyseprodukt ist mit einer eindeutigen ID gekennzeichnet „PWxxx“. In der Liste ist ebenfalls angegeben, in welchen Referenzsubstanzen dieses Pyrolyseprodukt gefunden werden konnte. Momentan liegen in der Datenbank der UHH 120 Referenzsubstanzen und 566 Pyrolyseprodukte vor.

5 Überblick zum Datenbanksystem der TUD

In der Tabelle 4 ist zusammenfassend beschrieben, welche Produkte bisher in die Datenbank der TU Dresden einbezogen wurden. In den meisten Fällen liegen zu den einzelnen Substanzen Herstellerangaben (Angaben zur Zusammensetzung, Sicherheitsdatenblätter, ...) vor. Diese Angaben werden vertraulich behandelt.

Tabelle 4: Übersicht zur Hilfsmittel-Datenbank mit Py-GC/MS – Analysendaten

Stoffgruppe	einbezogene Hilfsmittel, Substanzen	Anzahl der Einzelsubstanzen
Bindemittel, Klebstoffe	Strichbinder, Masseleime (Harzleim und synthetische), Hotmelt, Nassfestmittel, Oberflächenleim, Kautschuk, Polyolefine	38
Retentionshilfsmittel	Polyacrylamide in versch. Systemen, kationische Polymere, Polyamine, andere Polymere	18
Entschäumer	verschiedene Substanzen	6

Faserstoffe	Zellstoffe, TMP	6
Sonstige Stoffe	Fettsäureprodukte, opt. Aufheller, Tenside, Dispergierhilfsmittel, Verdicker, Verdünner, Trockenfestmittel, Komplexbildner,....	21
Biocide	verschiedene	4

Des Weiteren wurden die Analysendaten ausgewählter Stoffgruppen in Unterdatenbanken zusammengefasst. Eine Übersicht dazu zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5: Übersicht zu Unterdatenbanken

Name der Unterdatenbank	Inhalt	Anzahl der Einzelsubstanzen
Pulp	Faserstoffe, vorwiegend für die Papiererzeugung wie Sulfitzellstoff ungebl. und gebl, Sulfatzellstoff ungebl., ECF- und TCF-gebl., Kurzfasierzellstoffe, Linters-Zellstoff, versch. Holzstoffe	16
AKD	AKD-Leime verschiedener Kettenlänge	9
KUEN	Hilfsmittel eines Betriebes	11
Vliess	Ausgewählte Hilfsmittel für ein Produkt	14

5.1 Praxisbeispiele

5.1.1 Papierfabrik 1

Von der Papierfabrik 1 wurde folgendes Probenmaterial zur Verfügung gestellt:

Probenübersicht Papierfabrik 1

- 1.1 Ablagerung
dunkles Material, weich, fluffig mit violetter Schimmer
- 1.2 Ablagerung
mittelgrau gefärbtes, brüchiges Flächenmaterial, meist leicht gebogen
- 1.3 Papier mit Fehlern (Flecken, Löcher), im Vergleich dazu unversehrtes Papier (Probe 1.4)

Die Proben wurden entsprechend der im Abschnitt „3.2. Methodik“ beschriebenen Standardbedingungen untersucht. Von der Papierprobe wurden ein unversehrtes Stück und ein fehlerbehaftetes Stück analysiert. Die Abbildung 1 zeigt das ausgewertete Pyrogramm der Probe 1.1.

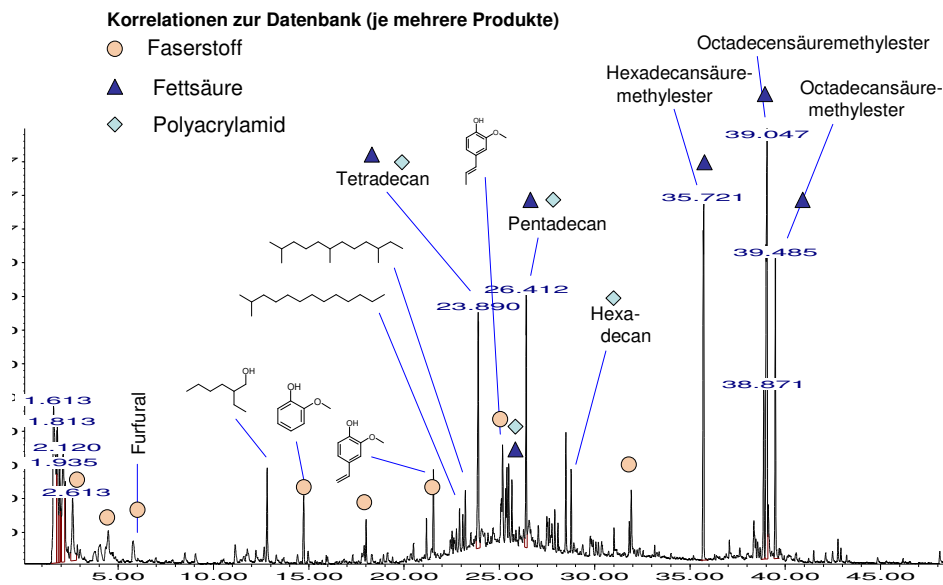


Abbildung 4: **Ablagerung 1.1**

Es zeigt sich, dass die Hauptpeaks relativ gut zuordenbar sind. In vielen Fällen ist eine Strukturangabe (mittels NIST 02) möglich, außerdem gibt es zu Substanzen aus der eigenen Datenbank zahlreiche Übereinstimmungen.

Die Ablagerung (Probe 1.1) enthält offensichtlich:

Fettsäurekomponenten

Faserstoffanteil

Sonstige Polymerstoffe (Acrylsäureverbindungen)

Die Abbildung 5 zeigt das Pyrogramm einer anderen Ablagerung (Probe 1.2).

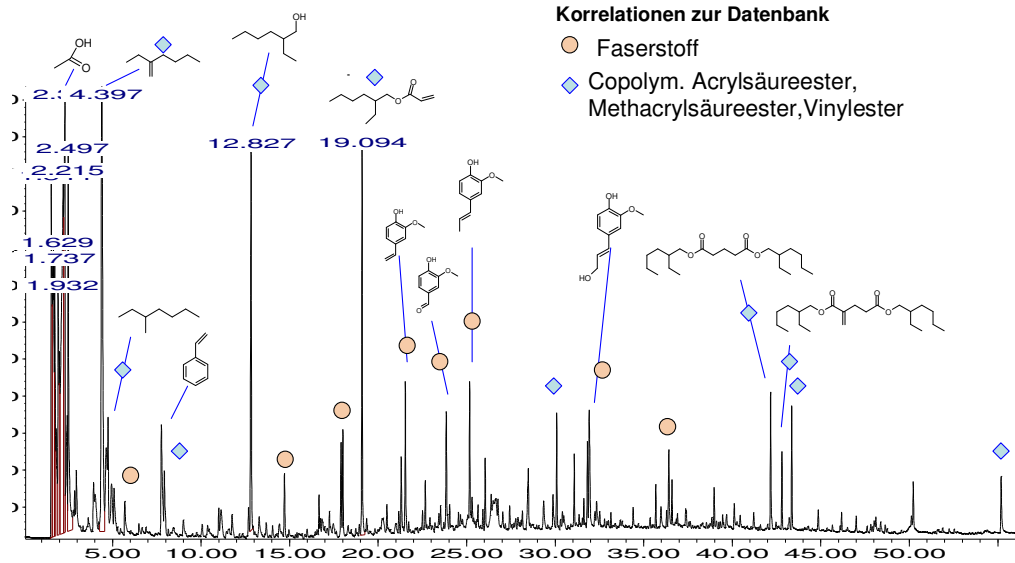


Abbildung 5: **Ablagerung 1.2**

Auch in diesem Fall kann ein Großteil der Hauptpeaks zugeordnet werden.

Die Ablagerung enthält vorwiegend:

Copolymere aus Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Vinylester

Faserstoff

Der hohe Anteil (etwa 20 % der relativen Peakfläche) von Essigsäure deutet auf Acetate (ggf. Hemicellulose) hin.

In der Abbildung 6 sind die Pyrogramme des unversehrten Papiers und einer Fehlerstelle gegenübergestellt. Erwartungsgemäß gibt es Übereinstimmung bei den Hauptkomponenten.

2 Messungen: 1. Papierstück ohne Fehler
2. Papierstück mit Fehler
Löcher, Fehlstellen mit gefärbtem Rand

Vergleich

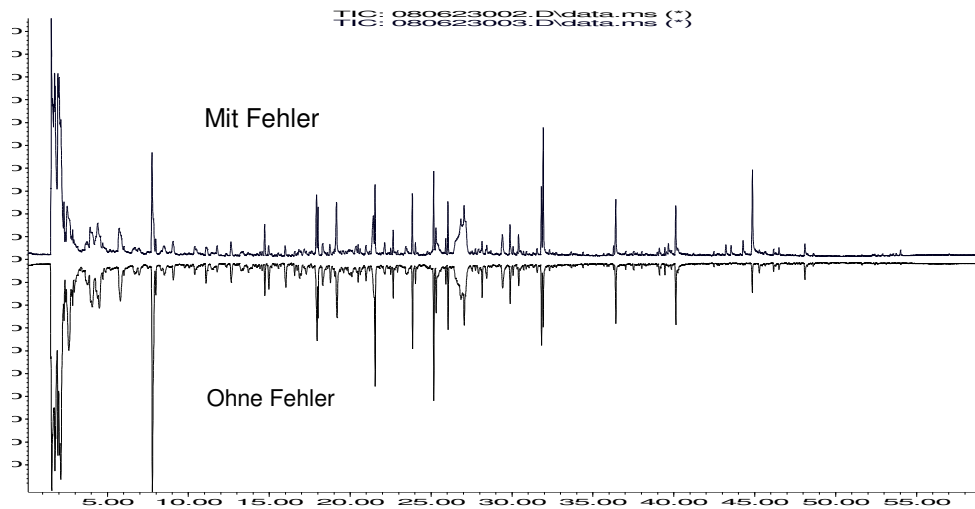


Abbildung 6: Papierfehler (Proben 1.3 und 1.4)

Ein vergrößerter Pyrogrammausschnitt zeigt im Detail einige Unterschiede (Abbildung 7).

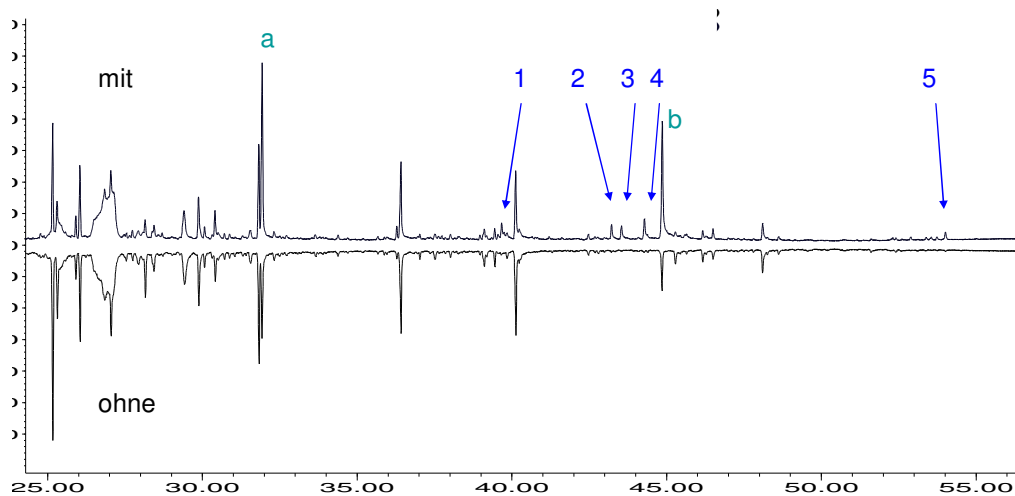
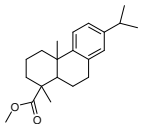
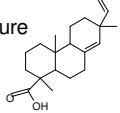
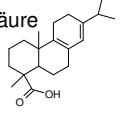


Abbildung 7: Pyrogramm-Ausschnitt Papier mit und ohne Fehler

Die mit Zahlen (1....5) gekennzeichneten Peaks sind nur in der Fehlerprobe vorhanden. Peaks a und b zeigen in den beiden Proben deutliche Intensitätsunterschiede. Diese Peaks galt es nun näher zu untersuchen.

In der Tabelle 6 sind die Analysenergebnisse zu den Peaks 1...5 (nur in der Fehlerprobe vorhanden) zusammengestellt.

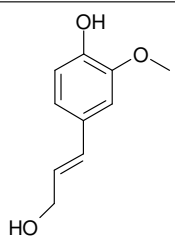
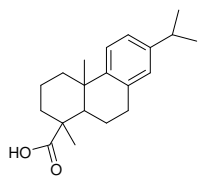
Tabelle 6: Substanzen in der fehlerhaften Papierprobe

Peak	identifiziertes Pyrolyseprodukt	Analogie zu Substanzen in der Datenbank TU D Nr. Stoffgruppe
1	Ölsäure	29 Polyacrylamidcopol., kat. 32 aliphat. Hydroxiverbind., Emulsion 28 Polyacrylamid, kat. 24 kation. Polymer-lsg. 33 Polyacrylamid kat., in aliph.KW, 58 AKD, schwach kation.
2		---
3	Pimarsäure 	63 Kolophonium
4	Palustrinsäure 	----
5	Keine Angabe möglich	31 PEG-Fettsäureester 99 Sapetin (Fettsäure)

Die Auswertung der Peaks 1..4 ergab Harzsäuren und eine ungesättigte Fettsäure.

Beim Peak 5 war keine Strukturangabe möglich, das Massenspektrum war aber analog eines Bruchstückes von PEG-Fettsäureester sowie eines anderen Fettsäureproduktes. Tabelle 7 zeigt die Auswertung der beiden Peaks a und b (deutlich höhere Intensität bei der Fehlerprobe).

Tabelle 7: Vergleich von Peaks mit unterschiedlicher Intensität in fehlerfreiem sowie fehlerhaftem Papier

Peak	Strukturangaben	Auswertung
a		Substanz aus dem Faserstoff (TMP) (Massenspektren des Peak in beiden Proben praktisch identisch)
b		bei 44,86 min Harzsäure in der Fehlerprobe ! Peak bei 44,85 min in der fehlerfreien Papierprobe zeigt völlig anderes Massenspektrum (ohne Strukturaussage)

Während sich aus dem Massenspektrum des Peak a für beide Proben die gleiche Substanz ergibt (Ligninbruchstück, wahrscheinlich aus TMP), zeigt der Peak b nur für die Fehlerprobe Harzsäure an.

Die Analysen der Papierfehler im Vergleich zur unversehrten Papierprobe ergab zusammengefasst das nachfolgend formulierte Ergebnis:

In den fehlerhaften Papierstellen (Flecken am Rande von Löchern) konnten gegenüber den fehlerfreien Stellen vor allem Harzsäuren und eine ungesättigte Fettsäure nachgewiesen werden.

5.1.2 Proben Papierfabrik 2

Von der Papierfabrik 2 wurden verschiedenartige Ablagerungsproben zur Verfügung gestellt. Nach der Analyse der Proben bestand die Möglichkeit des Vergleichs mit aus der Betriebsanalyse vorliegenden Untersuchungsergebnissen /2, 3, 4/. Die Proben vom Januar 08 (Klarfiltrat-Proben, nachfolgende Proben 2.1-2.3) wurden parallel auch an der Uni Hamburg untersucht, so dass auch hier ein Ergebnisvergleich vorgenommen werden kann.

Probenübersicht Papierfabrik 2

- 2.1 rötlich gefärbte Festsubstanz
- 2.2 dunkelbraun gefärbte Festsubstanz, glasartige Struktur, aber nicht sehr hart
- 2.3 Flüssigprobe rötlich gefärbt
- 2.4 Trockenprobe dunkelbraun, krümelige Struktur (geschätzte Korngröße 0,5....1 mm).
Aus dem biologisch gereinigtem Abwasser ausgefällte Substanzen (Fällung mit Polymer auf Basis Adipinsäure/Polyaluminiumchlorid)
- 2.5 Trockene Probe, dunkelbraun, körnig (geschätzte Korngröße 1...2 mm).
(Bioschlamm aus der Abwasserreinigungsanlage)
- 2.6 Ablagerung Innenrohr IDM
- 2.7 Ablagerung im Schaltschrank der TMP-Anlage (weiß-graues Pulver)

Probe 2.1

In der Abbildung 8 ist ein Pyrogrammausschnitt der Probe 2.1 dargestellt. Darin sind für einen ersten Überblick einige der detektierten Strukturen angegeben. Der Abgleich mit der INFOR-Datenbank zeigte, dass zahlreiche Massenspektren von Pyrolysebruchstücken der Probe 2.1 mit in der Datenbank abgelegten Massenspektren übereinstimmen. Die meisten Übereinstimmungen gab es zu Massenspektren der Substanz 63 aus unserer Datenbank

(Substanz 63: Kolophonium). Die intensivsten Peaks mit einer derartigen Übereinstimmung wurden in der Abbildung 8 gekennzeichnet (gefüllter Kreis).

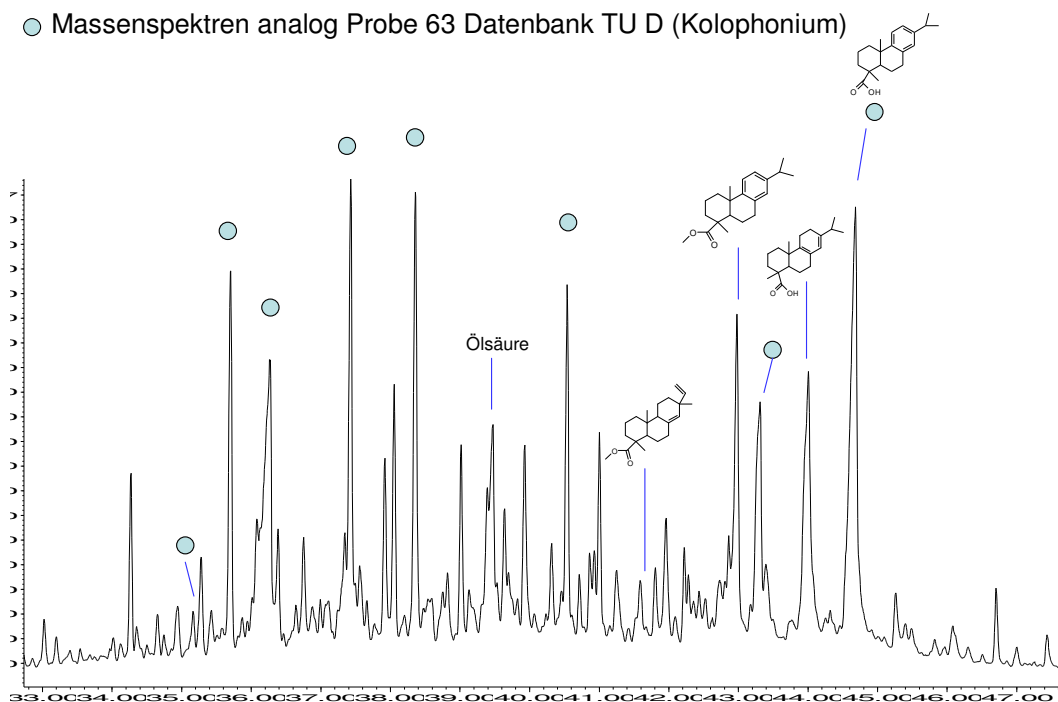


Abbildung 8: Pyrogramm-Ausschnitt Probe 2.1

Eine detaillierte Auswertung von mehr als 100 Peaks ist im Anhang 7.2.1 zu finden.

Neben den harzsäureähnlichen Strukturen wurden Pyrolysebruchstücke identifiziert, die teilweise analoge Massenspektren wie verschiedene Referenzsubstanzen aufweisen. Meist sind diese Bruchstücke unspezifisch, d.h. sie passen zu zahlreichen Referenzsubstanzen (z.B. Alkansäuren). Es gibt wenig Hinweise auf Faserstoffe. Offensichtlich ist bei der geringen Probenmenge kein Faserpartikel mit einbezogen worden.

Probe 2.2

Abbildung 9 zeigt im Überblick die Analysenergebnisse der Probe 2.2. Dominierend bei den größten Pyrolysebruchstücken sind kettenförmige Kohlenwasserstoffe (Alkene und Alkansäuren, und Alkane). Die Kettenlänge ist nicht immer eindeutig anzugeben, deshalb wurde teilweise allgemein „Alken“ verwendet. Harzsäureähnliche Strukturen dominieren nicht so wie bei Probe 2.1. Die ausführliche Auswertung ist in 7.2.2 abgebildet.

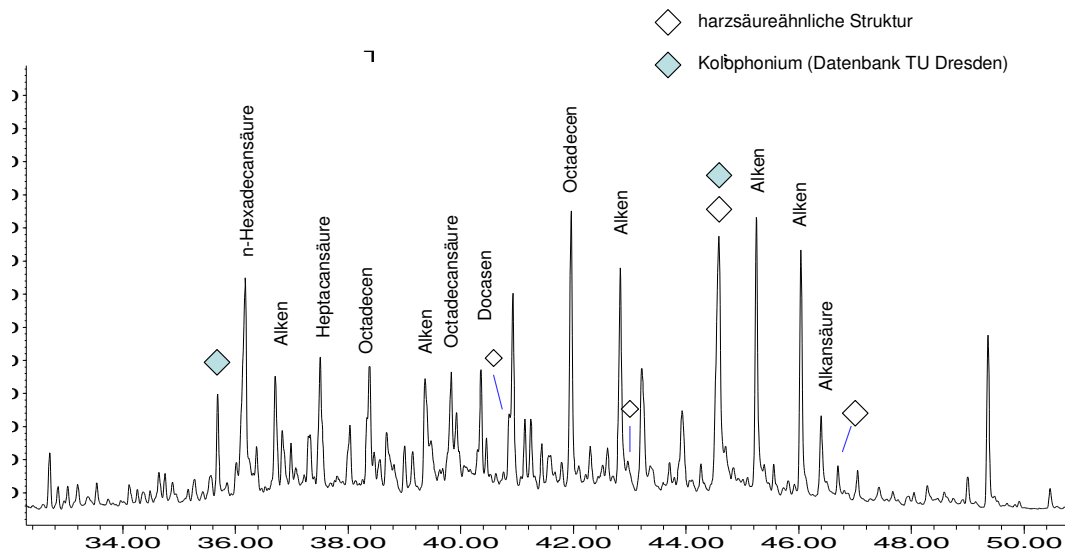


Abbildung 9: Pyrogram-Ausschnitt Probe 2.2

Probe 2.3

Abbildung 10 zeigt den interessanten Spektrogrammausschnitt der Probe 2.3, welche den Acetonextrakt der Probe 2.1 darstellt. Hauptsächlich wurden harzsäureähnliche Strukturen detektiert, aber auch Carbonsäuren u.a. kettenförmige Kohlenwasserstoffe sind in der Probe 2.3 enthalten.

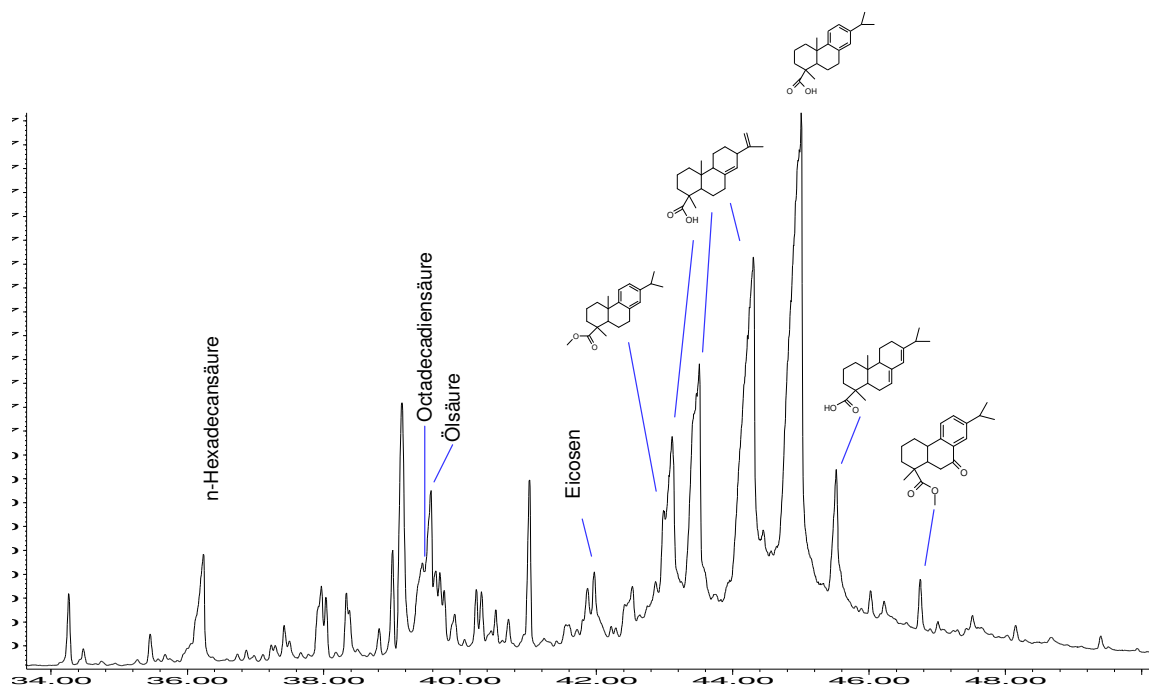


Abbildung 10: Pyrogram-Ausschnitt Probe 2.3

Die ausführliche Auswertung der Analyse von Probe 2.3 zeigt Anlage 7.2.3.

Probe 2.4

Bei der Probe 2.4 handelt es sich um aus dem biologisch gereinigten Abwasser ausgefällte Substanzen (Fällung mit Polymer auf Basis Adipinsäure/Polyaluminiumchlorid). Die Probe lag in getrocknetem Zustand vor.

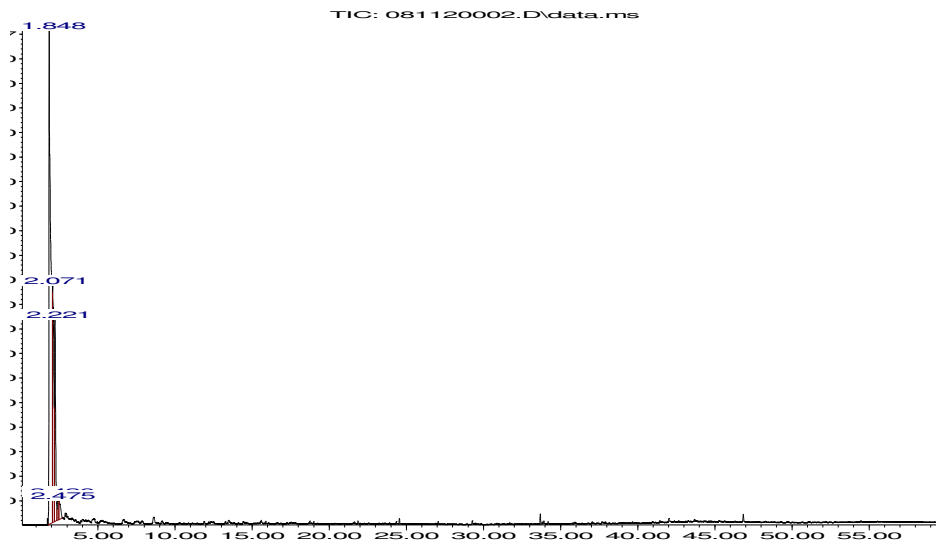


Abbildung 11: Pyrogramm Probe 2.4

Das Pyrogramm enthielt neben einem sehr intensiven Peak im Bereich des Luftpeaks nur Peaks sehr geringer Intensität. Daraus kann man ableiten, dass ein Großteil der organischen Substanz in der biologischen Abwasserreinigungsanlage abgebaut worden war. Eine detaillierte Auswertung zu den detektierten Restsubstanzen zeigt 7.2.4.

Probe 2.5

Probe 2.5 ist der Bioschlamm aus der Abwasserreinigungsanlage (getrocknete Probe, dunkelbraun, körnig). Das Pyrogramm (Abbildung 12) hat einige Peaks etwas höherer Intensität im Vergleich zur Probe der ausgefällten Substanz aus dem gereinigten Abwasser (Probe 2.4).

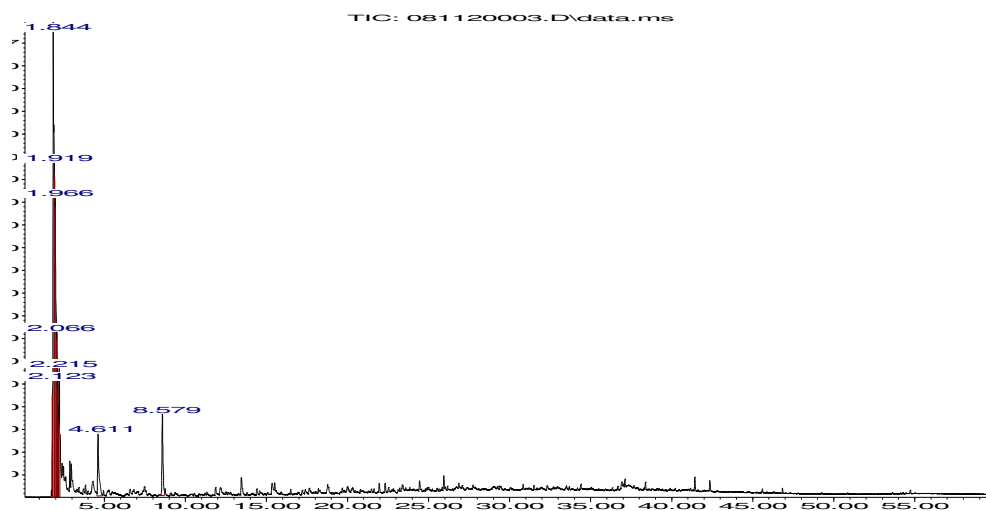


Abbildung 12: Pyrogramm Bioschlamm

Die ausführliche Auswertung ist in 7.2.5 zu finden.

Neben Pyrolyseprodukten aus synthetischen Polymeren (Styrol, Toluol) wurden Lignin-Abbauprodukte detektiert.

2.6 Ablagerung Innenrohr IDM

Zu der Ablagerung aus dem Innenrohr eines Durchflussmengenmessers (Spritzwasser Druckschleifer) lagen Analysenergebnisse des Betriebes vor:

Die Mikroskopie zeigt eine Kornstruktur, keine Fasern. Die Ablagerung besteht aus leitenden Materialien (Salze, evt. Bariumsulfat, Calcium- und Kupferoxalat) in Mischung mit Ligninprodukten (IR-Bandenmuster mit Hinweisen auf ligninähnliche Strukturen) /4/

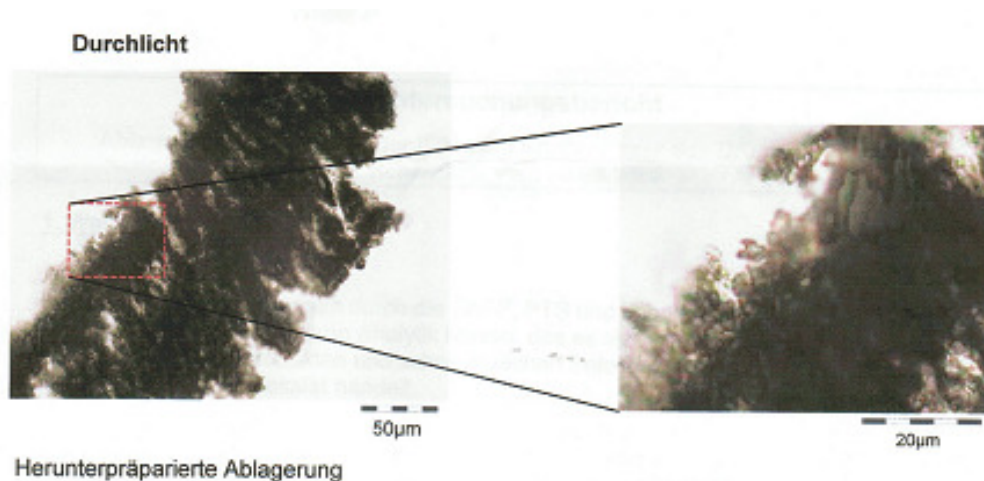


Abbildung 13: Mikroskopie-Bild der Ablagerung IDM

Die Hauptpeaks des Pyrogramms (Abbildung 14) zeigen Fett- und Harzsäuren, Cellulosekomponenten, kettenförmige Kohlenwasserstoffe und Schwefelverbindungen.

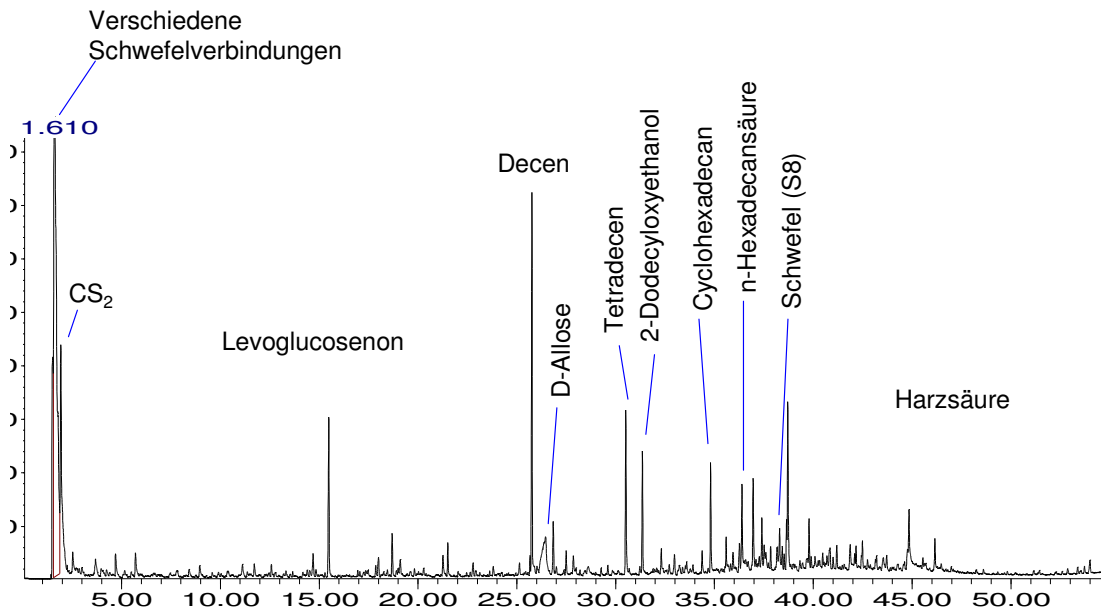


Abbildung 14: Pyrogramm der Probe 2.6 mit Auswertung der Hauptpeaks

Bei den Schwefelverbindungen könnten folgende Pyrolyseprodukte beteiligt sein: SO_2 , CS_2 , Cysteinsäure, Cystin, H_2S (mikrobiologische Proteine?).

Die Auswertung der kleineren Peaks zeigte folgende Pyrolyseprodukte:

Furfural; Ligninbruchstücke (Methoxyphenol u.a.), weitere Cellulosebruchstücke, α -Calacoren (Sesquiterpen), Alkane und Alkansäuren.

Der Abgleich mit unserer Datenbank (7.2.6) ergab Korrelationen der Pyrolyseprodukte dieser Ablagerung zu meist mehreren Referenzsubstanzen. Es dominiert dabei kein spezielles Additiv (keine spezielle Referenz-Substanz).

Probe 2.7

Der Analysenlauf dieser Probe ergab das in der Abbildung 15 dargestellte Pyrogramm.

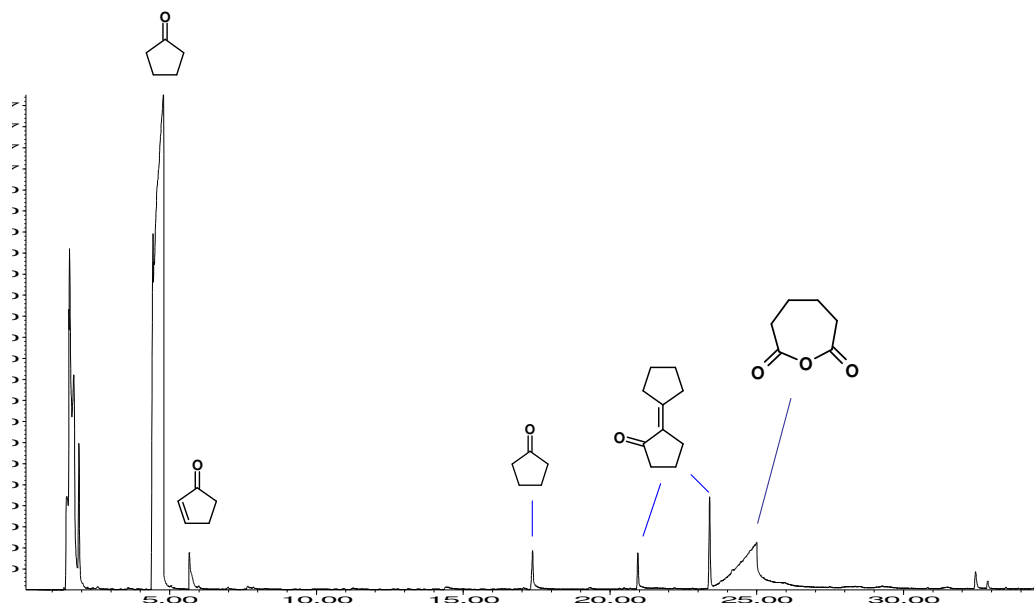


Abbildung 15: Pyrogramm der Probe 2.7

Die beiden dominierenden Peaks repräsentieren Cyclopentanon (RT 4,78) und Oxepandion (24...25 min), dessen Massenspektrum dem der Adipinsäure sehr ähnelt (7.2.7).

Cyclopentanon wird bei der Pyrolyse von Adipinsäureverbindungen (z.B. Adipaten) in relativ großer Menge gebildet /5/. Die unbekannte Substanz ist wahrscheinlich eine Adipinsäureverbindung /9/, z.B. ein Adipinsäureester (Adipat). Diese Ester haben zahlreiche Anwendungen als Weichmacher in Polymerstoffen, Kosmetik-Artikeln, synthetischen Ölen, Hydraulikölen u.a..

5.1.3 Nachweis von AKD im Strich

In der Papierfabrik 3 werden matt gestrichene Bilderdruckpapiere hergestellt. Dort kommt es zuweilen zu Markierungen im Strich von der Tragwalze des Rollenschneiders. Es war zu klären, ob aus dem Rohpapier in den Strich gewandertes AKD als mögliche Ursache für diese Markierung in Frage kommt.

Somit war zu untersuchen, ob in den relevanten Papieren AKD im Strich nachgewiesen werden kann. Diese Untersuchungen sollten mit Py-GC/MS erfolgen.

Zunächst erfolgte der Nachweis des AKD im Rohpapier im Vergleich zu Rohpapier ohne AKD. Danach wurde geprüft, ob im Strich dort AKD nachweisbar ist, wo das Rohpapier mit AKD geleimt worden war. Für die Untersuchungen standen Rohpapiere mit und ohne AKD

sowie 5 gestrichene Papiermuster mit und 4 gestrichene Papiermuster ohne Tragwalzenmarkierung zur Verfügung.

Als Vergleichsinformation standen die Messdaten zahlreicher AKD-Leime, zusammengefasst in einer selbst erstellten Unterdatenbank „AKD“, zur Verfügung. Abbildung 16 zeigt das Pyrogramm eines AKD-Produktes. Die Massenspektren der Peaks bei kürzeren Retentionszeiten sind unspezifisch, d.h. nicht typisch für AKD. Spezifische Peaks sind die Peaks 2,3 und 4 der Abbildung 16. Die Erläuterung dafür und das ausgewertete Pyrogramm eines weiteren Referenz-AKD finden sich in 7.2.8.

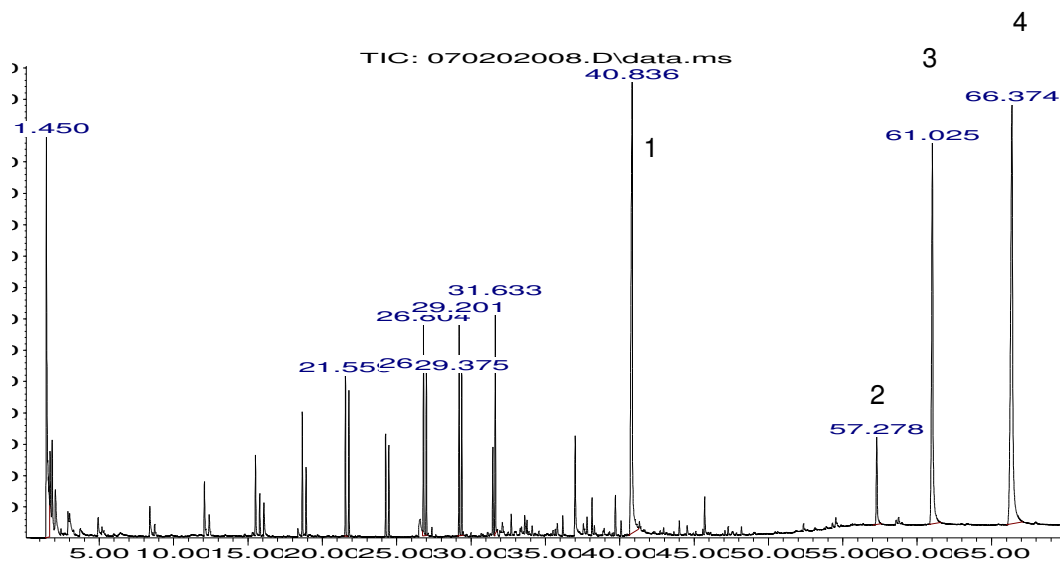


Abbildung 16: Pyrogramm AKD (Referenz 2, C18)

Die Auswertung solcher spezifischer Peaks wurden bei der Analyse der Proben genutzt. In der Abbildung 17 sind Pyrogramme von Rohpapieren mit und ohne AKD-Leimung verglichen (Proben 3.10 und 3.11).

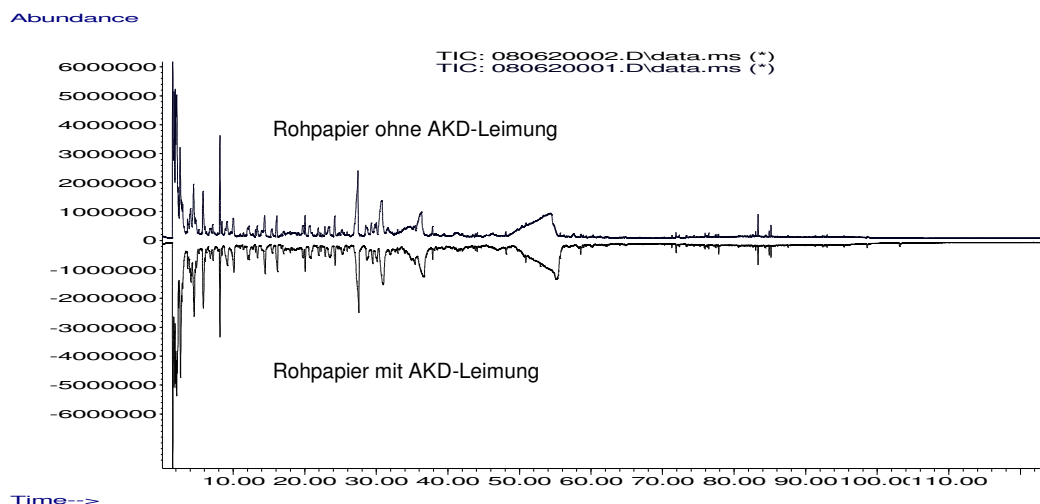


Abbildung 17: Vergleich der Pyrogramme von Rohpapieren

Die Pyrogramme werden dominiert von den Signalen des Faserstoffes. Im Bereich relativ großer Retentionszeiten sind bei dem Papier mit AKD-Leimung 2 Peaks mit AKD-typischen Peakmustern im Massenspektrum vorhanden.

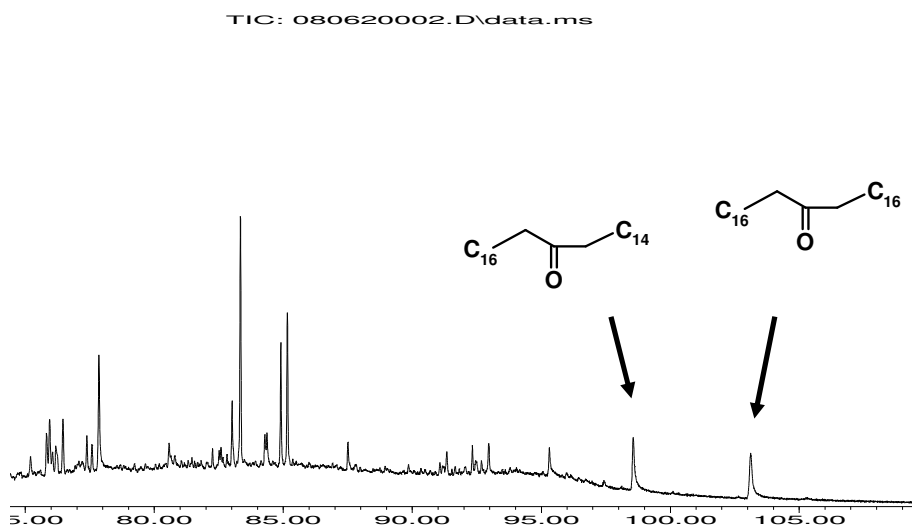


Abbildung 18: Pyrogramm-Ausschnitt Rohpapier mit AKD

Weitere Angaben zum Nachweis von AKD in diesen Rohpapieren sind in 7.2.9 zu finden.

Wenn nun AKD aus dem Rohpapier in den Strich wandern sollte, kann das ja nur ein Teil von der relativ geringen Menge an AKD im Rohpapier sein. Die Intensitäten der relevanten Peaks werden dem entsprechend gering sein.

Die nachstehende Tabelle zeigt eine Übersicht der dazu untersuchten Papiermuster:

Tabelle 8: Papiermuster Papierfabrik 3 mit und ohne Tragwalzenmarkierungen

Lfd. Nr.	Markierung
3.1	mit
3.2	ohne
3.3	mit
3.4	mit
3.5	ohne
3.6	ohne
3.7	mit
3.8	ohne
3.9	mit

Analyse des Papiermusters 1

Am Beispiel der Probe 1 wird gezeigt, wie die Vorgehensweise bei der Untersuchung der Papierproben vorgenommen wurde. Für die hier ausgewerteten Proben wurde jeweils als Probenmaterial Substanz aus der Strichschicht des Papiers untersucht. Im vergrößerten Pyrogrammausschnitt der Probe 1 (Abbildung 19 oben rechts) sind die Peaks gekennzeichnet, deren Massenspektren spezifisch für AKD sein könnten.

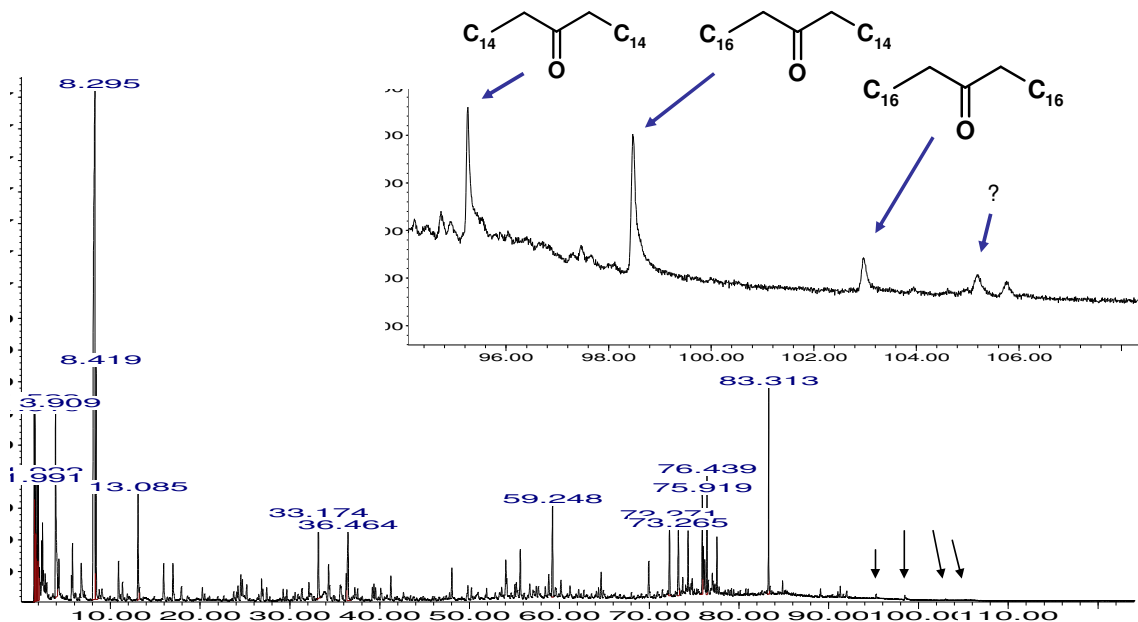


Abbildung 19: Pyrogramm Papier 1 Strichmaterial

Diese 4 Peaks werden nun näher beleuchtet (v.l.n.r.).

Die Massenspektren der Peaks wurden jeweils nach Backgroundsubtraktion mit der Unterdatenbank „AKD“ und der kommerziellen Datenbank „NIST02“ abgeglichen. Der erste Peak zeigt eine gute Übereinstimmung zu 16-Hentriacontanon aus der „NIST 02“ (Anlage

10). Der zweite und auch der dritte der in der Abbildung 16 gesondert gekennzeichneten Peaks zeigen gute Übereinstimmung zu mehreren in der Unterdatenbank „AKD“ abgelegten Massenspektren. Ein Beispiel davon ist für jeden dieser beiden Peaks in 7.2.10 zu sehen. Der rechte der in der Abbildung 19 gekennzeichneten Peaks ergab trotz Background-Abzug keine Übereinstimmung mit der Unterdatenbank „AKD“.

Analog wie im Beispiel eben gezeigt, wurden die Proben aus der Strichoberfläche der anderen Papiermuster analysiert und ausgewertet.

Tabelle 9 zeigt, bei welchen Peaks der Pyrogramme der Strichschicht von den einzelnen Papierproben AKD-typische Massenspektren ermittelt werden konnten. Die angegebenen Korrelationen beziehen sich meist auf Massenspektren unserer Unterdatenbank „AKD“ einschließlich der Angabe der jeweiligen AKD-spezifischen Peaks der jeweiligen Referenzsubstanzen. Bei der Substanz 16-Hentriacontanon stammt das Vergleichs-Massenspektrum aus der Datenbank „NIST 02“.

Tabelle 9: Ergebniszusammenfassung der Untersuchungen zum AKD-Nachweis im Strich von Papieren mit und ohne Tragwalzenmarkierungen (Proben 3.1...3.9)

Papierprobe Nr.	Tragwalzenmarkierung	AKD-typische Peaks			Anzahl Substanzen mit analogen Massenspektren in Datenbank "AKD"
		Nr.	RT min	Struktur	
1	ja	1.1	95,25		1 *
		1.2	98,47		3
		1.3	102,981		5
2	nein	2.1	95,27		1+(1 *)
		2.2	98,46		2
3	ja	3.1	95,24		
		3.2	98,46		
4	ja	4.1	95,24		1 *
		4.2	98,48		2
5	nein				
6	nein				
7	ja	7.1	95,26		1 *
		7.2	98,47		3
8	nein				
9	ja	9.1	95,26		1 *
		9.2	98,45		2

1 *: 16-Hentriacontanon in "NIST.02"

Es können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

Bei allen Papieren mit Tragwalzenmarkierungen konnte AKD im Strich nachgewiesen werden. Dabei sind die Signale im Pyrogramm der Probe 3 so schwach, dass keine hohe Übereinstimmung zu Massenspektren von Referenz-Substanzen ausgewiesen werden kann. Die meisten Papiere ohne Tragwalzenmarkierungen enthalten kein AKD. Eine Ausnahme ist die Probe 2, welche obwohl sie offensichtlich AKD enthält, keine Tragwalzenmarkierung aufweist.

Mit diesen Analysenergebnissen wird die Annahme gestützt, dass das Wandern von AKD aus dem Rohpapier in die Strichschicht als Ursache für Tragwalzenmarkierungen auf der Papieroberfläche in Betracht kommt.

5.1.4 Aufdeckung der Herkunft einer Störsubstanz in Papier für Lebensmittelverpackung (Papierfabrik 4)

Es war zu klären, ob die Substanz „Bicin“ (MW 163; CAS-Nr.: 150-25-4), welche in einem verpackten Lebensmittel durch ein externes Labor nachgewiesen worden war, durch Migration aus dem Packstoff in das Produkt gelangt sein kann.

Das Verpackungsmaterial ist auf Aluminiumfolie kaschiertes Spezialpapier. Für die Untersuchungen bestand hohe Dringlichkeit. Es wurde kurzfristig vereinbart, Untersuchungen zur Analyse von ausgewählten Papierproben und von Additiven für die Papiererzeugung mittels Py-GC/MS am Institut für Holz- und Pflanzenchemie durchzuführen. Für die Untersuchungen wurden aus der Papierfabrik Additive und Papierproben zur Verfügung gestellt. Als Vergleichssubstanz wurde „Bicin“ vom Chemikalienhandel bezogen. Abbildung 20 zeigt das Pyrogramm von Bicin mit dem Massenspektrum des Hauptpeaks.

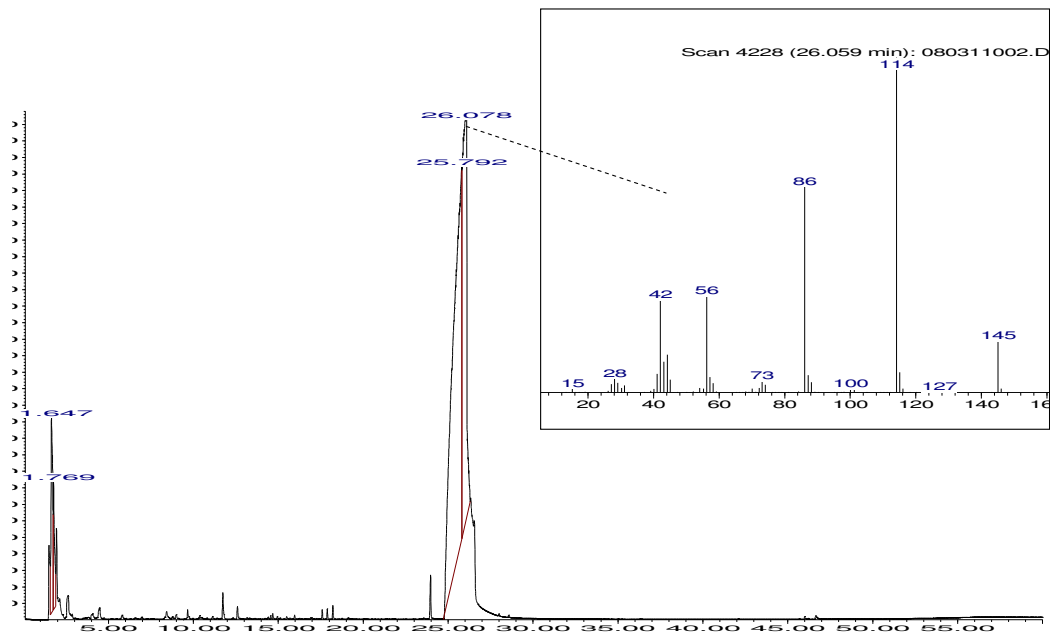


Abbildung 20: Pyrogramm von Bicin (Originalsubstanz) mit Massenspektrum des Hauptpeaks

Die Analyse der Papierprobe 4.1, in welcher in erster Linie Bicin vermutet wurde, führte zunächst nicht zum erwarteten Ergebnis, da an der Stelle im Pyrogramm (Retentionszeit etwa 25 min) ein sehr intensiver Cellulose-Peak dominiert. Deshalb wurde die Papierprobe mit Ethanol extrahiert und der Extrakt mittels Py-GC/MS vermessen. Dabei wurde Bicin detektiert (Abbildung 21).

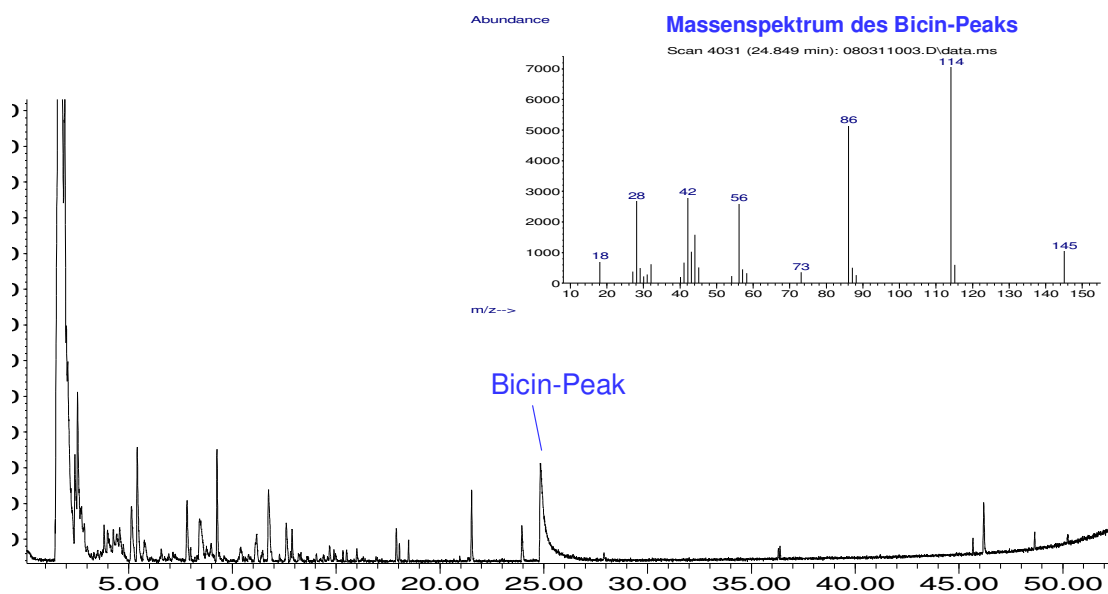


Abbildung 21: Pyrogramm Papier 4.1 (Ethanolextrakt) mit Massenspektrum Bicin-Peak

Die Analysen weiterer oberflächengeleimter Papierproben und auch des Rohpapiers (jeweils Ethanolextrakte) waren negativ (kein Bicin). In keinem der zugesetzten Additive konnte Bicin nachgewiesen werden. Überraschenderweise wurde aber in der Leimpresenflotte, welche bei der Papierprobe 4.1 zur Anwendung kam, Bicin gefunden (Abbildung 22), obwohl bei den dafür eingesetzten Hilfsmitteln die Analysen negativ waren. Das Bicin musste also aus Einzelkomponenten beim Herstellen der Leimpresenflotte gebildet werden. Die dafür verantwortlichen Reaktionspartner konnten ermittelt werden.

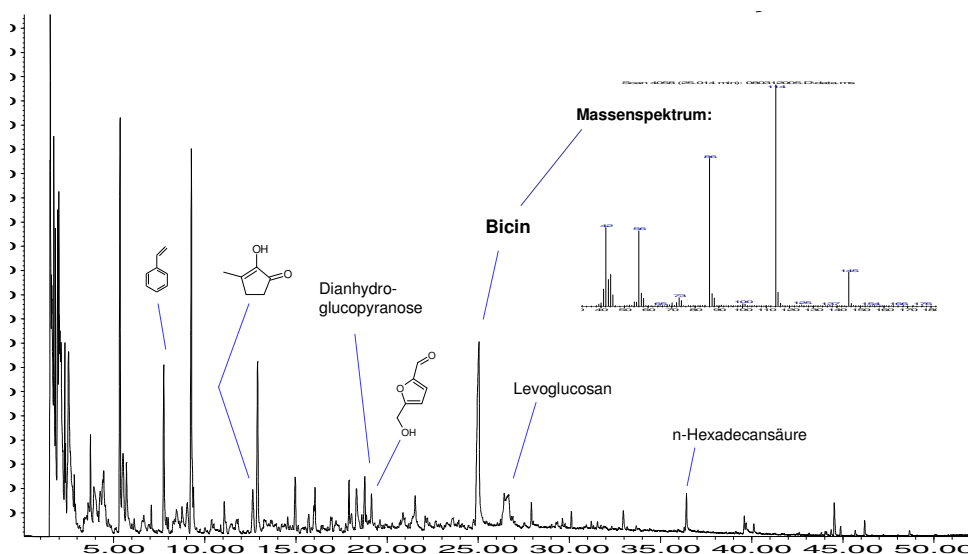


Abbildung 22: Pyrogramm Leimpresenflotte

Ein Hilfsmittel der Leimpresenflotte enthält „DABKO“ (Triethylendiamin). Diese Substanz reagiert mit dem ebenfalls in der Leimpresenflotte zugesetzten Glyoxal zu Bicin (7.2.11).

6 Zusammenfassung und Ausblick

Aufbauend auf den Grundlagen aus dem Vorgängerprojekt INOFR 86 /1/, in dem das Potential der Py-GC/MS für die Identifizierung von Ablagerungen und anderen Problemstoffen aus Produktionsanlagen der Papiererzeugung aufgezeigt wurde, insbesondere, wenn die Messdaten relevanter Vergleichssubstanzen in speziellen Datenbanken vorhanden sind.

In dem vorliegen INFOR-Projekt wurden die bestehenden Datenbankansätze methodisch weiterentwickelt, um zusätzliche Referenzstoffe erweitert sowie die Brauchbarkeit an Praxisfällen getestet.

Dazu wurde eine größere Anzahl unterschiedlichster Papier-Additive als Vergleichssubstanzen vermessen und die Messdaten (Massenspektren der Pyrolyseprodukte) in die Datenbanken aufgenommen. Für die Abarbeitung spezieller Analysenaufgaben wurden Unterdatenbanken erarbeitet, die nur Daten bestimmter Produkte enthalten (z.B. „AKD“ oder „Pulp“). Die Zusammensetzung einer größeren Anzahl von Praxisablagerungen und von Problemstoffen aus verschiedenen Betrieben konnte analysiert werden.

Die beiden am Projekt beteiligten Institute bearbeiteten abgestimmt verschiedene Schwerpunkte; die Uni Hamburg konzentrierte sich vorrangig auf holzfrei weiß gestrichene Papiere, während an der TU Dresden hauptsächlich Problemstoffe aus solchen Betrieben analysiert wurden, die Altpapier als Rohstoff einsetzen. Deshalb wurden hier als Vergleichssubstanzen für die eigene Datenbank neben vielen Papier-Additiven auch andere Polymerstoffe, die faserfremde Komponenten im Altpapier sein können, wie Hotmelt-Klebstoffe, einbezogen.

Da die Identifizierung einzelner Pyrolyseprodukte häufig nur Hinweise auf die an der Ablagerung beteiligte Verbindungsklasse erlaubt, war ein Schwerpunkt an der UHH die Bewertung von charakteristischen Peakmustern, um eine verbesserte Substanzidentifizierung zu erzielen. Außerdem wurde an gezielt hergestellten Mustern untersucht, ob typische Strichkomponenten auch in geringe Anteile noch identifiziert werden können. So konnten beispielsweise verschiedene Strichbinder noch in Anteilen von 10 % identifiziert werden. Zur Vermeidung falsch positiver Identifizierungen und der Erzielung von quantitativen Aussagen sind noch weitere Untersuchungen zu dem viel versprechenden Ansatz der Peakmustererkennung nötig.

Die Auswertung erfolgte an der TU Dresden weitgehend manuell, d.h. die Massenspektren der einzelnen Peaks der Pyrogramme wurden abgeglichen; sowohl mit kommerziellen Datenbanken (NIST.02) als auch mit der im Rahmen des Projektes selbst geschaffenen Datenbank zu Papier-Additiven und anderen Vergleichssubstanzen. Darüber hinaus wurden zugängliche Informationen aus der Literatur genutzt.

Es konnten verschiedenartige Problemstoffe identifiziert werden. Schwerpunkt war dabei die Analyse der Zusammensetzung von Ablagerungen aus Papierfabriken.

Weitere Untersuchungsobjekte waren:

- Papierfehler
- Filtratproben aus Wasserkreisläufen
- Bioschlamm aus einer Abwasserreinigungsanlage
- Ablagerung im Sensor eines Analysengerätes (IDM)
- Ablagerung im Schaltschrank einer Produktionsanlage
- Nachweis von AKD in Pigmentstrichen
- Aufdeckung der Herkunft eines Problemstoffes in Papier für Lebensmittelverpackungen

Im Ergebnis zeigte sich, dass mit Py-GC/MS sehr unterschiedliche unbekannte Substanzen aus Papierfabriken analysiert werden können. Dabei ist die selbst geschaffene Datenbank zu potentiellen Problemstoffen ein wichtiges Hilfsmittel für eine möglichst präzise Aussage.

Die Ergebnisse und Erfahrungen aus dem hier bearbeiteten Projekt sind Grundlage für weitere Arbeiten. Sie ermöglichen, entsprechende Analysen für die Industrie durchzuführen. Dazu werden in zunehmendem Maße Anfragen an uns herangetragen. Bei der Bearbeitung solcher Analysenaufgaben erhalten wir auch oft Vergleichssubstanzen, die zur Erweiterung der Datenbank genutzt werden.

Ausgewählte Vergleichssubstanzen und Ablagerungen sollen nunmehr auch mit dem RAMAN-Spektrometer analysiert werden. Vorteilhaft ist, dass auch Proben, die Wasser enthalten, untersucht werden können. Neben Aussagen zu den Polymerstoffen sollen so auch Informationen zu anorganischen Stoffen erhalten werden. Durch den Einsatz eines Messmikroskops am RAMAN-Spektrometer werden punktuell genaue Analysen auch in Z-Richtung möglich sein. Somit hätte man neben den Ergebnissen der Py-GC/MS – Analysen weitere wichtige Informationen zu Ablagerungen bzw. Problemstoffen.

Es wird angestrebt, aufbauend auf dem bisherigen Stand die Arbeiten zur Analyse von Ablagerungen und Problemstoffen bei der Papiererzeugung weiter zu führen. Erfolg versprechend wäre aus der Sicht des bearbeitenden Instituts der TU Dresden die komplexe Bearbeitung dieses Aufgabengebietes in einem Projekt gemeinsam mit der Uni Hamburg. Die gerätetechnischen Potenziale und methodischen Erfahrungen beider Institute bieten gute Voraussetzungen, präzisere Ergebnisse bei der Identifizierung unbekannter Substanzen,

insbesondere von Ablagerungen und Störstoffen, zu erreichen und den Zeitaufwand für Analyse und Auswertung weiter zu reduzieren.

Literatur

1. Fischer, K.; Odermatt, J., Baurich, C.; Wenig, P.;
2. „Abschlussbericht zum Infor-Projekt 86 „Identifizierung von Ablagerungen, Störstoffen, Schmutzpunkten, Pitch, Stickies und anderen Problemstoffen mittels Py-GC/MS“
3. Scherer, A.; Untersuchungsbericht StoraEnso Maxau: Ablagerung vom 4.12.2007
4. Scherer, A.; Stobbe, K.; StoraEnso Analytik; Untersuchungsbericht Ablagerungen vom 22.1.08
5. Scherer, A.; Untersuchungsbericht 30.06.08 Ablagerung im 10.03.08
6. Moldeveanu, S.C.; Analytical pyrolysis of synthetic organic polymers; Techniques and instrumentation in analytical chemistry – Volume 25, Elsevier 2005, S. 532, 533
7. Fischer, S. Baurich, C.; Bericht 11. Februar 2008: Untersuchungsergebnisse zu Ablagerungen aus der Produktion
8. Fischer, S.; Baurich, C.; Kurzbericht August 2008: Untersuchungen zu Ablagerungen und Papierfehlern
9. Fischer, S.; Baurich, C.; Bericht Oktober 2008: Untersuchungen zu einer Ablagerung
10. Kemi, Swedish Chemical Agency; Information on Substances; Adipic acid esters (Adipates)
11. Fischer, S.; Baurich, C.; Bericht Teil I und II 2008
12. Untersuchungen zum Nachweis von AKD-Leim in der Strichschicht von Papieren
13. Fischer, S.; Baurich, C.; Bericht Dezember 2008: Untersuchungen zu Proben aus der Abwasser-Reinigungsanlage

7 Anhang

7.1 Auswertung mit und ohne Peakmustererkennung

7.1.1 [1 Report MQ70 Datenbank.pdf](#):

A,B,C,D,E	9
A,B	32
C	28
D	27
A,B,C	25
D,E	15
B	9
A,B,C,D	7
A,B,D	6
A	3
B,C	2
C,D,E	2
A,B,D,E	2
B,D	2
A,C	1
D,B,E	1
B,D,E	1
A,D	1
	173

7.1.2 [1 Report MQ70 Ergebnisse.pdf](#)

OP16155.D C		Hits			
Name	ID	Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
Acrylat	C	26	9.30	92.86	66.19
Styrol-Butadien	B	0	9.80	0.00	29.65
Styrol-Butadien	A	0	9.30	0.00	29.63
PVA	D	0	2.47	0.00	15.06
CMC	E	0	1.13	0.00	10.18

OP16156.D C		Hits			
Name	ID	Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
Acrylat	C	27	11.78	96.43	83.87
Styrol-Butadien	B	0	14.20	0.00	42.97
Styrol-Butadien	A	0	13.20	0.00	42.06
PVA	D	0	3.70	0.00	22.58
CMC	E	0	2.12	0.00	19.01

OP15588.D E		Hits			
Name	ID	Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
CMC	E	0	6.55	0.00	58.83
PVA	D	0	6.55	0.00	39.98
Acrylat	C	0	1.13	0.00	8.07
Styrol-Butadien	B	0	1.72	0.00	5.19
Styrol-Butadien	A	0	1.05	0.00	3.35

OP15586.D D		Hits			
Name	ID	Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
PVA	D	25	12.70	92.59	77.52
CMC	E	0	9.28	0.00	83.38
Acrylat	C	0	2.62	0.00	18.62
Styrol-Butadien	B	0	5.53	0.00	16.74
Styrol-Butadien	A	0	4.87	0.00	15.51

OP15587.D D		Hits			
Name	ID	Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
PVA	D	19	11.78	70.37	71.92
CMC	E	0	8.20	0.00	73.65
Acrylat	C	0	2.62	0.00	18.62
Styrol-Butadien	B	0	5.78	0.00	17.50
Styrol-Butadien	A	0	4.62	0.00	14.71

OP15589.D E		Hits			
Name	ID	Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
CMC	E	0	5.10	0.00	45.81
PVA	D	0	5.10	0.00	31.13
Acrylat	C	0	0.93	0.00	6.64
Styrol-Butadien	B	0	1.27	0.00	3.83
Styrol-Butadien	A	0	0.60	0.00	1.91

OP13568.D A,B,D,E		Hits			
Name	ID	Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
PVA	D	6	9.87	22.22	60.22
Styrol-Butadien	B	5	23.37	55.56	70.70
Acrylat	C	0	11.12	0.00	79.12
Styrol-Butadien	A	0	22.53	0.00	71.80
CMC	E	0	7.12	0.00	63.92

OP13569.D A,B,D,E		Hits			
Name	ID	Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
PVA	D	7	8.53	25.93	52.09
Styrol-Butadien	B	5	24.03	55.56	72.72
Acrylat	C	0	11.12	0.00	79.12
Styrol-Butadien	A	0	23.20	0.00	73.92
CMC	E	0	6.12	0.00	54.94

OP13570.D A,B,D		Hits			
Name	ID	Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
PVA	D	6	8.20	22.22	50.05
Styrol-Butadien	B	5	23.37	55.56	70.70
Acrylat	C	0	11.28	0.00	80.31
Styrol-Butadien	A	0	22.53	0.00	71.80
CMC	E	0	5.62	0.00	50.45

OP20791.D A,B,D,E		Hits			
Name	ID	Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
PVA	D	4	7.37	14.81	44.96
Styrol-Butadien	B	3	18.70	33.33	56.58
Acrylat	C	0	10.45	0.00	74.38
Styrol-Butadien	A	0	17.87	0.00	56.93
CMC	E	0	5.62	0.00	50.45

OP20792.D A,B,D,E		Hits			
Name	ID	Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
Styrol-Butadien	B	4	17.70	44.44	53.56
PVA	D	3	8.20	11.11	50.05
Acrylat	C	0	8.62	0.00	61.33
CMC	E	0	6.45	0.00	57.93
Styrol-Butadien	A	0	17.03	0.00	54.28

OP20793.D A,B,D		Hits			
Name	ID	Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
PVA	D	4	8.83	14.81	53.92
Styrol-Butadien	B	3	17.50	33.33	52.95
Acrylat	C	0	9.08	0.00	64.65
CMC	E	0	6.75	0.00	60.63
Styrol-Butadien	A	0	16.83	0.00	53.64

OP13571.D A,B,D

Name	ID	Hits			
		Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
PVA	D	5	8.67	18.52	52.90
Styrol-Butadien	B	4	23.17	44.44	70.10
Acrylat	C	0	10.92	0.00	77.70
Styrol-Butadien	A	0	22.83	0.00	72.76
CMC	E	0	6.42	0.00	57.63

OP13572.D A,B,E

Name	ID	Hits			
		Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
Styrol-Butadien	B	5	22.67	55.56	68.58
PVA	D	1	5.00	3.70	30.52
Acrylat	C	0	11.08	0.00	78.88
Styrol-Butadien	A	0	21.67	0.00	69.04
CMC	E	0	2.58	0.00	23.20

OP13573.D A,B,E

Name	ID	Hits			
		Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
Styrol-Butadien	B	5	23.03	55.56	69.69
PVA	D	1	5.20	3.70	31.74
Acrylat	C	0	11.45	0.00	81.49
Styrol-Butadien	A	0	22.53	0.00	71.80
CMC	E	0	2.78	0.00	25.00

OP20794.D A,B,D

Name	ID	Hits			
		Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
PVA	D	5	8.83	18.52	53.92
Styrol-Butadien	B	3	17.83	33.33	53.96
Acrylat	C	0	9.92	0.00	70.58
CMC	E	0	6.75	0.00	60.63
Styrol-Butadien	A	0	16.67	0.00	53.11

OP20795.D A,B,E

Name	ID	Hits			
		Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
Styrol-Butadien	B	4	19.87	44.44	60.11
PVA	D	1	4.37	3.70	26.65
Acrylat	C	0	11.12	0.00	79.12
Styrol-Butadien	A	0	19.37	0.00	61.71
CMC	E	0	2.28	0.00	20.51

OP20796.D A,B,E

Name	ID	Hits			
		Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
Styrol-Butadien	B	4	19.50	44.44	59.00
PVA	D	1	3.83	3.70	23.40
Acrylat	C	0	10.58	0.00	75.33
Styrol-Butadien	A	0	19.00	0.00	60.54
CMC	E	0	2.08	0.00	18.71

OP13574.D A,D,E

Name	ID	Hits			
		Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
PVA	D	9	11.53	33.33	70.40
Styrol-Butadien	A	0	24.20	0.00	77.11
Styrol-Butadien	B	0	25.03	0.00	75.74
CMC	E	0	8.12	0.00	72.90
Acrylat	C	0	10.12	0.00	72.00

OP13575.D A,D,E

Name	ID	Hits			
		Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
PVA	D	8	9.20	29.63	56.15
Acrylat	C	0	10.45	0.00	74.38
Styrol-Butadien	A	0	23.20	0.00	73.92
Styrol-Butadien	B	0	23.53	0.00	71.21
CMC	E	0	6.62	0.00	59.43

OP13576.D B,D,E

Name	ID	Hits			
		Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
PVA	D	10	9.03	37.04	55.14
Styrol-Butadien	B	6	22.37	66.67	67.68
Acrylat	C	0	11.45	0.00	81.49
Styrol-Butadien	A	0	21.53	0.00	68.61
CMC	E	0	6.62	0.00	59.43

OP20797.D A,D,E

Name	ID	Hits			
		Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
PVA	D	4	8.37	14.81	51.07
Acrylat	C	0	8.28	0.00	58.96
CMC	E	0	6.12	0.00	54.94
Styrol-Butadien	B	0	15.53	0.00	47.00
Styrol-Butadien	A	0	14.70	0.00	46.84

OP20798.D A,D,E

Name	ID	Hits			
		Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
PVA	D	4	7.62	14.81	46.49
CMC	E	0	6.12	0.00	54.94
Acrylat	C	0	7.03	0.00	50.06
Styrol-Butadien	A	0	12.95	0.00	41.26
Styrol-Butadien	B	0	13.28	0.00	40.19

OP20799.D B,D,E

Name	ID	Hits			
		Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
PVA	D	4	7.37	14.81	44.96
Styrol-Butadien	B	4	11.37	44.44	34.39
CMC	E	0	6.12	0.00	54.94
Acrylat	C	0	6.62	0.00	47.09
Styrol-Butadien	A	0	10.53	0.00	33.56

OP13577.D B,D,E

Name	ID	Hits			
		Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
PVA	D	7	9.03	25.93	55.14
Styrol-Butadien	B	6	22.37	66.67	67.68
Acrylat	C	0	10.95	0.00	77.94
Styrol-Butadien	A	0	21.53	0.00	68.61
CMC	E	0	7.12	0.00	63.92

OP20800.D B,D,E

Name	ID	Hits			
		Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
PVA	D	5	6.97	18.52	42.52
Styrol-Butadien	B	4	10.97	44.44	33.18
Acrylat	C	0	6.72	0.00	47.81
CMC	E	0	5.22	0.00	46.86
Styrol-Butadien	A	0	10.13	0.00	32.29

OP15582.D A

Name	ID	Hits			
		Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
Styrol-Butadien	A	0	25.70	0.00	81.89
Styrol-Butadien	B	0	25.20	0.00	76.25
Acrylat	C	0	10.45	0.00	74.38
PVA	D	0	4.20	0.00	25.64
CMC	E	0	1.45	0.00	13.02

OP15584.D B

Name	ID	Hits			
		Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
Styrol-Butadien	B	7	26.00	77.78	78.67
Styrol-Butadien	A	0	25.50	0.00	81.25
Acrylat	C	0	11.25	0.00	80.07
PVA	D	0	4.00	0.00	24.42
CMC	E	0	1.25	0.00	11.23

OP15583.D A

Name	ID	Hits			
		Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
Acrylat	C	1	10.42	3.57	74.14
Styrol-Butadien	A	0	27.58	0.00	87.89
Styrol-Butadien	B	0	27.08	0.00	81.95
PVA	D	0	5.92	0.00	36.11
CMC	E	0	2.00	0.00	17.96

OP15585.D B

Name	ID	Hits			
		Direct	Indirect	Direct vs DB	Indirect vs DB
Styrol-Butadien	B	7	25.87	77.78	78.27
Styrol-Butadien	A	1	26.03	33.33	82.95
Acrylat	C	0	11.45	0.00	81.49
PVA	D	0	4.87	0.00	29.70
CMC	E	0	1.78	0.00	16.02

7.1.3 [2 Peakmuster.pdf](#)

	A	B	C	D	E
	OP15582	OP15584	OP16156	OP15586	OP15588
N93 (C)			1306047		
N92 (C)			51253849		
N91 (C)			1255210		
N89 (C)			19333533		82417
N88 (B,C)		118836	1195735		
N87 (C,D,E)			1925454	195505	39605
N86 (C)			30854511		
N85 (B)		2515293			
N84 (B)		2954811			
N83 (B)		2652307			
N80 (B)		339094			
N79 (B)		1004992			
N75 (B)		2527555			
N69 (B)		2036598			
N66 (A,B)	1018985	2245405			
N65 (A,B)	2344868	4772764			
N63 (A,B)	915357	1789925			
N61 (A,B)	604830	1303195			
N6 (A,B)	1976273	2763695			
N52 (A,B)	1313968	1807440			
N46 (A,B)		63867			
N44 (A,B)	1381950	2395504			
N40 (A,B)	1107232	3573646			
N27 (A,B,C)	536500	69320			
N20 (A,B)	553639	803646			
N170 (D,E)				271752	108767
N168 (D)				346473	
N166 (D)				275473	
N165 (D)				629139	
N164 (C,D,E)			99473	400416	179177
N163 (D,E)				717393	164403
N161 (D,E)				347908	
N160 (D)				364535	
N157 (D)				314245	
N155 (D)				535177	
N154 (D)				402767	
N151 (D)				925718	
N150 (D,E)				658008	118720
N143 (D,E)			12338	153691	21380
N141 (B,D,E)				254698	68103
N139 (D)				1004045	
N137 (B,D)				2034915	
N135 (D)				764329	
N134 (D,E)				384748	38237
N133 (D,E)				2854431	39190
N130 (D,E)				265579	2111860
N129 (D)				360172	
N127 (D,E)				3532777	438640
N126 (D,B,E)				32199582	213188
N123 (D,E)				7296630	864958
N122 (D)				1435507	
N120 (D,E)				40020716	1309575
N118 (C)			66873116		
N117 (C)			11546462		

N116 (C)
N115 (C)
N114 (C)
N112 (C)
N107 (C)
N103 (C)
N101 (C)

31761781
28323167
28320505
1427444
1396685
13485817
15031080

7.1.4 [2 Peakmuster-Ids.pdf](#)

36 N154 (D)
37 N151 (D)
38 N150 (D,E)
39 N143 (D,E)
40 N141 (B,D,E)
41 N139 (D)
42 N137 (B,D)
43 N135 (D)
44 N134 (D,E)
45 N133 (D,E)
46 N130 (D,E)
47 N129 (D)
48 N127 (D,E)
49 N126 (D,B,E)
50 N123 (D,E)
51 N122 (D)
52 N120 (D,E)
53 N118 (C)
54 N117 (C)
55 N116 (C)
56 N115 (C)
57 N114 (C)
58 N112 (C)
59 N107 (C)
60 N103 (C)
61 N101 (C)

in Grafiken (x) ID in MSL-Datei

1 N93 (C)
2 N92 (C)
3 N91 (C)
4 N89 (C)
5 N88 (B,C)
6 N87 (C,D,E)
7 N86 (C)
8 N85 (B)
9 N84 (B)
10 N83 (B)
11 N80 (B)
12 N79 (B)
13 N75 (B)
14 N69 (B)
15 N66 (A,B)
16 N65 (A,B)
17 N63 (A,B)
18 N61 (A,B)
19 N6 (A,B)
20 N52 (A,B)
21 N46 (A,B)
22 N44 (A,B)
23 N40 (A,B)
24 N27 (A,B,C)
25 N20 (A,B)
26 N170 (D,E)
27 N168 (D)
28 N166 (D)
29 N165 (D)
30 N164 (C,D,E)
31 N163 (D,E)
32 N161 (D,E)
33 N160 (D)
34 N157 (D)
35 N155 (D)

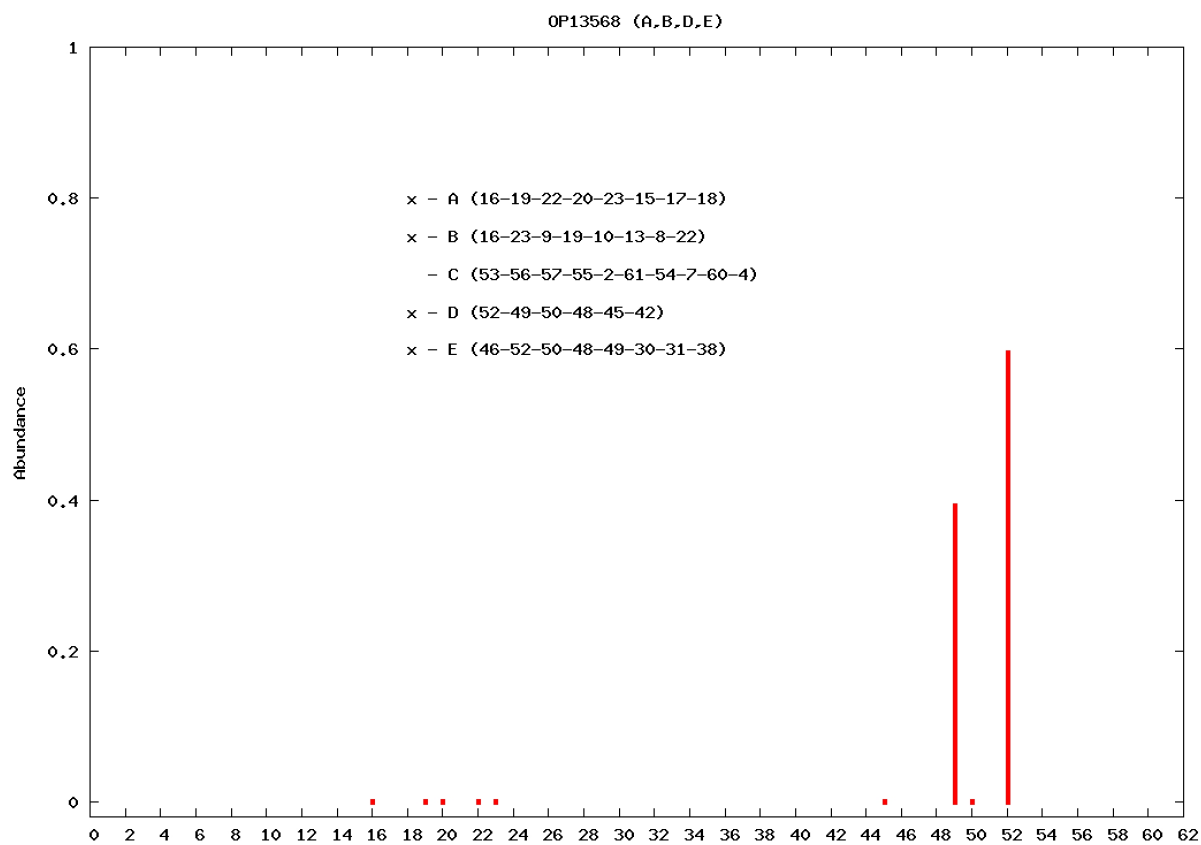
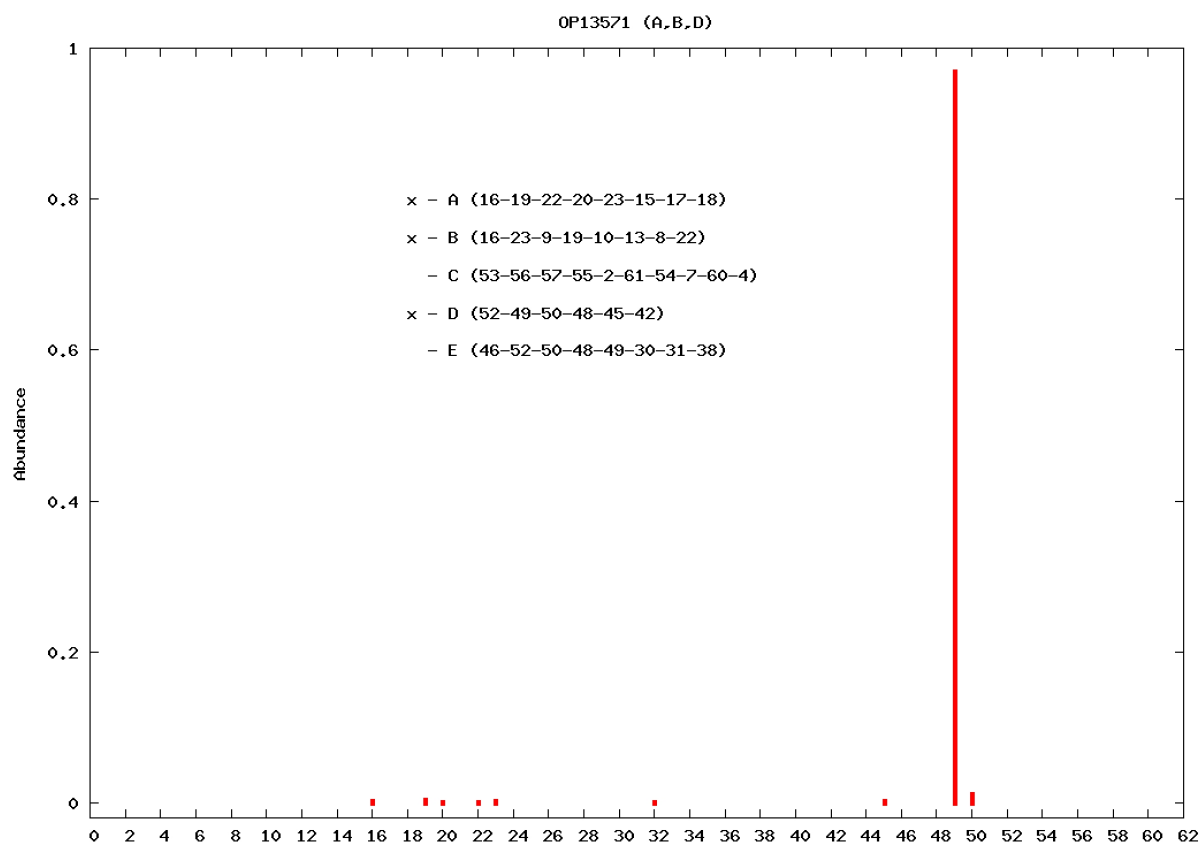
7.1.5 [2 Peakmuster-DB NIST.pdf](#)

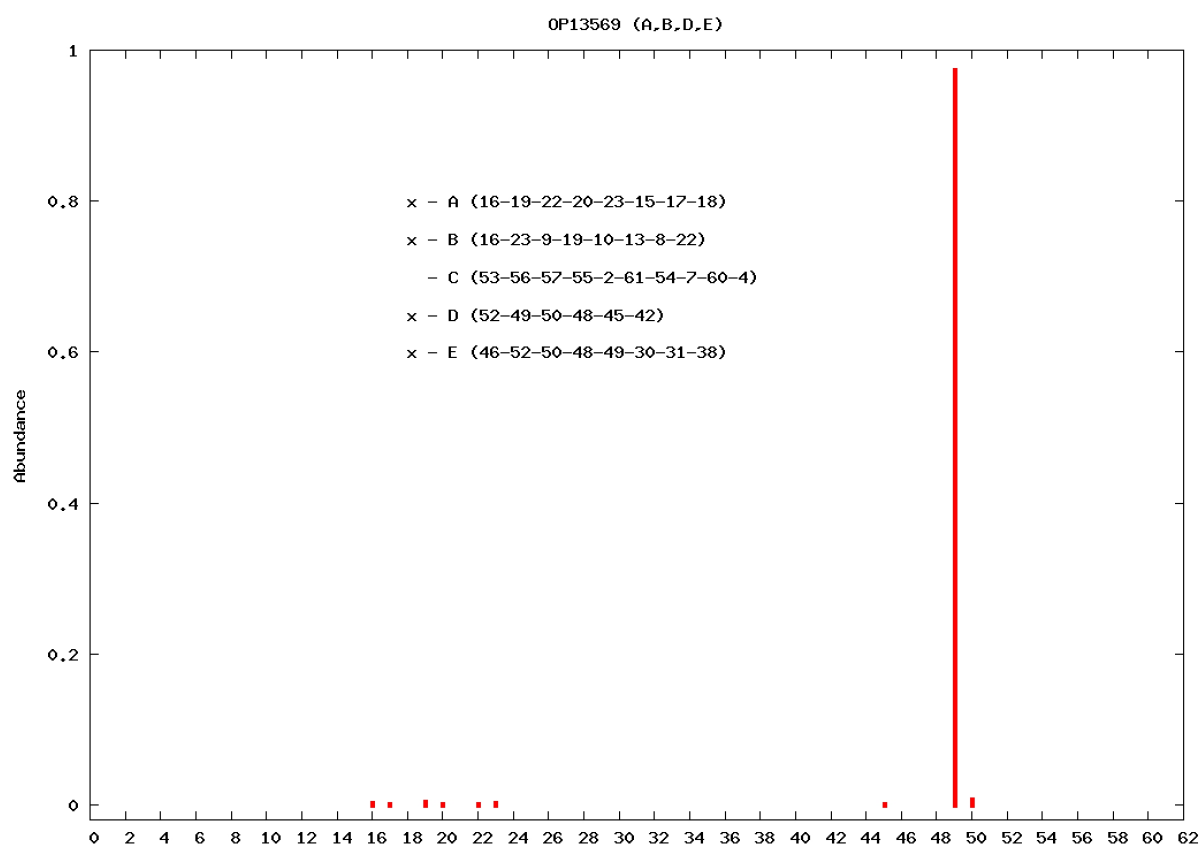
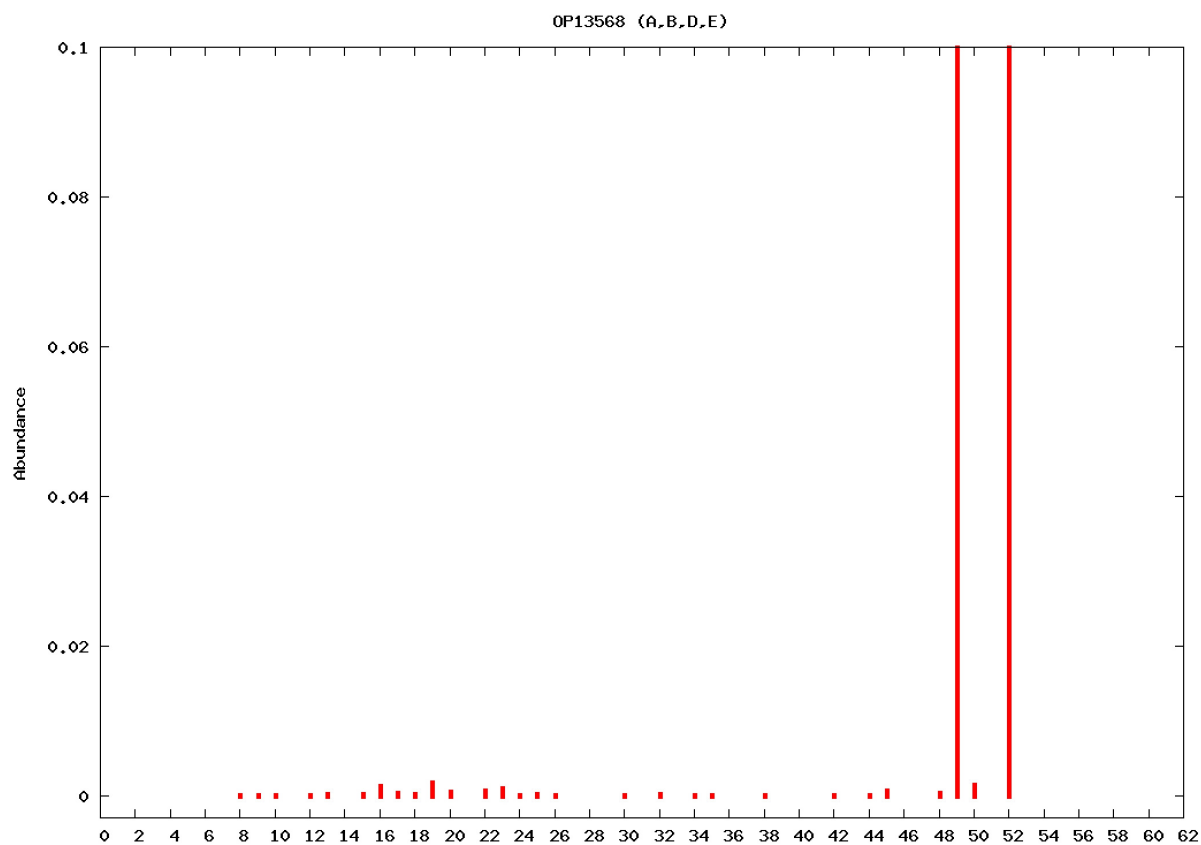
N86 (C)	1-Propene, 2-methyl- 2-Butene	MF: 968 MF: 963
N120 (D,E)	Acetaldehyde Acetaldehyde	MF: 964 MF: 959
N122 (D)	2-Propenal 2-Propenal	MF: 944 MF: 909
N123 (D,E)	Acetone Acetone	MF: 939 MF: 914
N69 (B)	2-Propenenitrile 2-Propenenitrile	MF: 949 MF: 937
N87 (C,D,E)	Butanal Butanal	MF: 932 MF: 925
N88 (B,C)	2-Propenenitrile, 2-methyl- 2-Propenenitrile, 2-methyl-	MF: 940 MF: 935
N126 (D,B,E)	2-Butenal, (E) 2-Butenal	MF: 946 MF: 937
N127 (D,E)	Acetic acid Acetic acid	MF: 900 MF: 898
N89 (C)	1-Butanol 1-Butanol	MF: 940 MF: 936
N129 (D)	1,3-Cyclopentadiene, 1,2-dimethyl- 1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-	MF: 927 MF: 914
N130 (D,E)	2-Propanone, 1-hydroxy- 2-Propanone, 1-hydroxy-	MF: 926 MF: 920
N133 (D,E)	3-Penten-2-one, (E) 3-Penten-2-one, (E)	MF: 935 MF: 927
N6 (A,B)	Cyclohexene, 4-ethenyl- Cyclohexene, 4-ethenyl-	MF: 925 MF: 908
N134 (D,E)	Furan, 3-methyl- Furan, 2-methyl-	MF: 930 MF: 917
N135 (D)	5-Hexenal 3-Cyclohexen-1-ol	MF: 924 MF: 831
N91 (C)	2-Propenoic acid 2-Propenoic acid	MF: 918 MF: 899
N137 (B,D)	Bicyclo[2.1.0]pentane Cyclopentene, 3-ethyl-	MF: 876 MF: 805
N139 (D)	4-Pentenal, 2-methylene- 2-Butenal, 2-ethenyl-	MF: 758 MF: 767
N92 (C)	2-Propenoic acid, butyl ester 2-Propenoic acid, butyl ester	MF: 962 MF: 941
N141 (B,D,E)	Cyclohexanone Cyclohexanone	MF: 922 MF: 920
N143 (D,E)	Vinyl crotonate 2-Propenoic acid, 2-methyl-, ethenyl ester	MF: 919 MF: 858
N93 (C)	2-Propenoic acid, 2-methyl-, butyl ester 2-Propenoic acid, 2-methyl-, butyl ester	MF: 929 MF: 922
N150 (D,E)	trans,trans-3,5-Heptadien-2-one 4,4-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	MF: 929 MF: 864

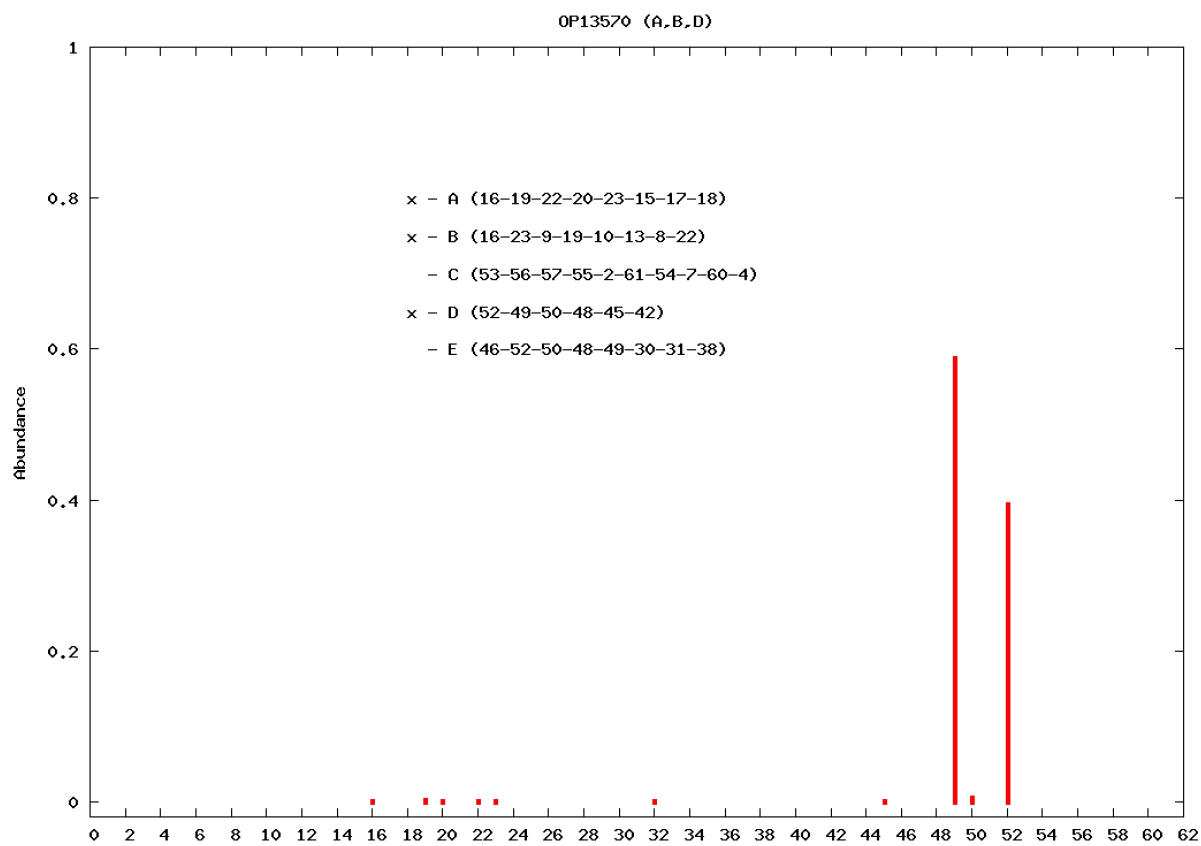
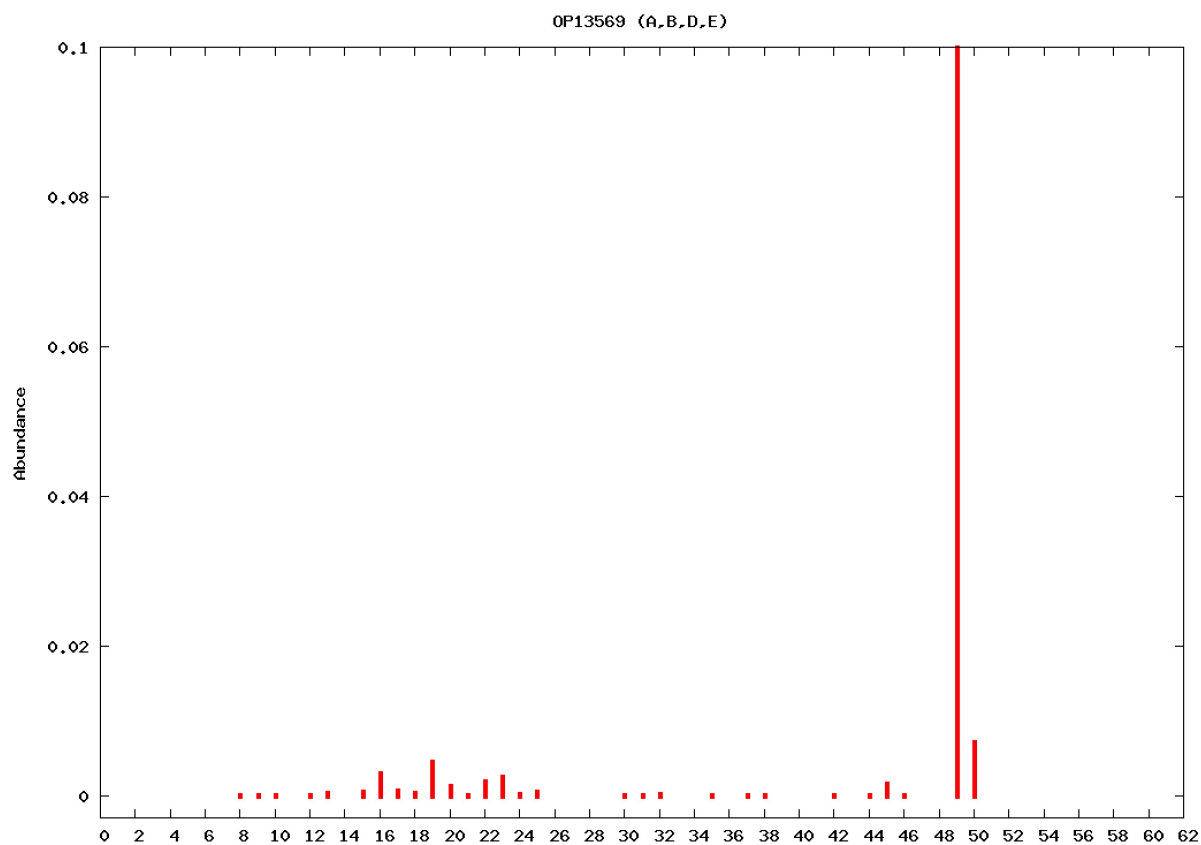
N151 (D)	trans,trans-3,5-Heptadien-2-one	MF: 935
	4,4-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	MF: 862
N154 (D)	cis-Bicyclo[4.2.0]octa-3,7-diene	MF: 765
	1,3,6-Cyclooctatriene	MF: 722
N155 (D)	2,4,6-Octatrienal	MF: 727
	9-Oxabicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene	MF: 713
N157 (D)	Benzyl mandelate	MF: 803
	1,2-Ethanediol, 1-phenyl-	MF: 807
N160 (D)	4-Hexenoic acid	MF: 868
	3-Hexenoic acid, (E)	MF: 859
N161 (D,E)	Benzaldehyde, 4-methyl-	MF: 916
	Benzaldehyde, 3-methyl-	MF: 916
N163 (D,E)	Benzyl Alcohol	MF: 946
	N-Benzyloxycarbonyl-L-tyrosine	MF: 939
N164 (C,D,E)	Phenol	MF: 914
	Phenol	MF: 904
N20 (A,B)	Benzene, (2-methyl-3-butenyl)	MF: 854
	Benzene, 3-pentenyl-	MF: 848
N27 (A,B,C)	Benzene, 1-cyclopenten-1-yl-	MF: 904
	Benzene,2-cyclopenten-1-yl-	MF: 887
N166 (D)	3-Methylene-2-norbornanone	MF: 783
	9-Oxabicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene	MF: 770
N165 (D)	5-Hydroxy-3,3,4,4-tetramethyl-dihydro-furan-2-one	MF: 755
	4-Methyl-2-pentyl methylphosphonofluoridate	MF: 789
N40 (A,B)	1H-Imidazole, 1-(phenylmethyl)	MF: 879
	1H-Imidazole, 1-(phenylmethyl)	MF: 824
N168 (D)	2-Hexanone, 5-methyl-	MF: 744
	n-Caproic acid vinyl ester	MF: 738
N44 (A,B)	Benzene, 3-cyclohexen-1-yl-	MF: 855
	Benzene, 3-cyclohexen-1-yl-	MF: 850
N170 (D,E)	2-Propenal, 3-phenyl-	MF: 899
	2-Propenal, 3-phenyl-	MF: 891
N46 (A,B)	Naphthalene, 2,7-dimethyl-	MF: 780
	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	MF: 776
N75 (B)	Benzenebutanenitrile	MF: 934
	Benzenebutanenitrile	MF: 895
N52 (A,B)	Cyclohexane, 1-phenyl-3,4-divinyl-, (1R,3trans,4trans)	MF: 910
	Cyclohexane, 1-phenyl-3,4-divinyl-, (1R,3cis,4cis)	MF: 881
N101 (C)	4-Phenylbutyric acid propyl ester	MF: 840
	Benzeneacetic acid, .alpha.-ethyl-, ethyl ester	MF: 753
N103 (C)	(2-Nitrocyclohexyl)	MF: 670
	7-Methyl-1-naphthol	MF: 803
N107 (C)	o-Hydroxybiphenyl	MF: 789
	o-Hydroxybiphenyl	MF: 787
N79 (B)	2-(1H-Imidazo[4,5-c]pyridin-2-yl)	MF: 552
	6H-Pyrido[2,3-b][1,4]benzodiazepin-6-one, 5,11-dihydro-	MF: 551
N80 (B)	2-Phenazolin, 6-amino-	MF: 803
	Pyrrolo[1,2-a]pyrimidine-7,8-dicarbonitrile, 6-methoxy-2,4-dimethyl-	MF: 479

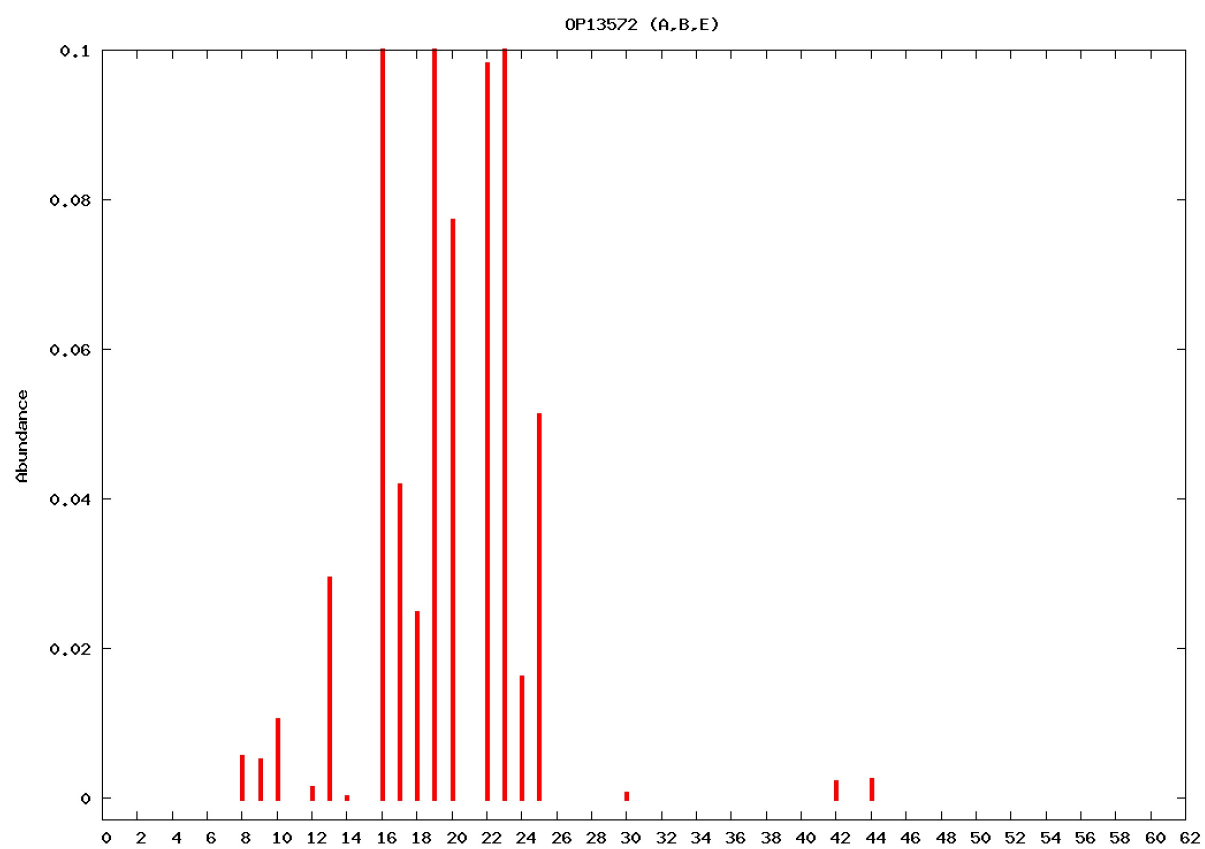
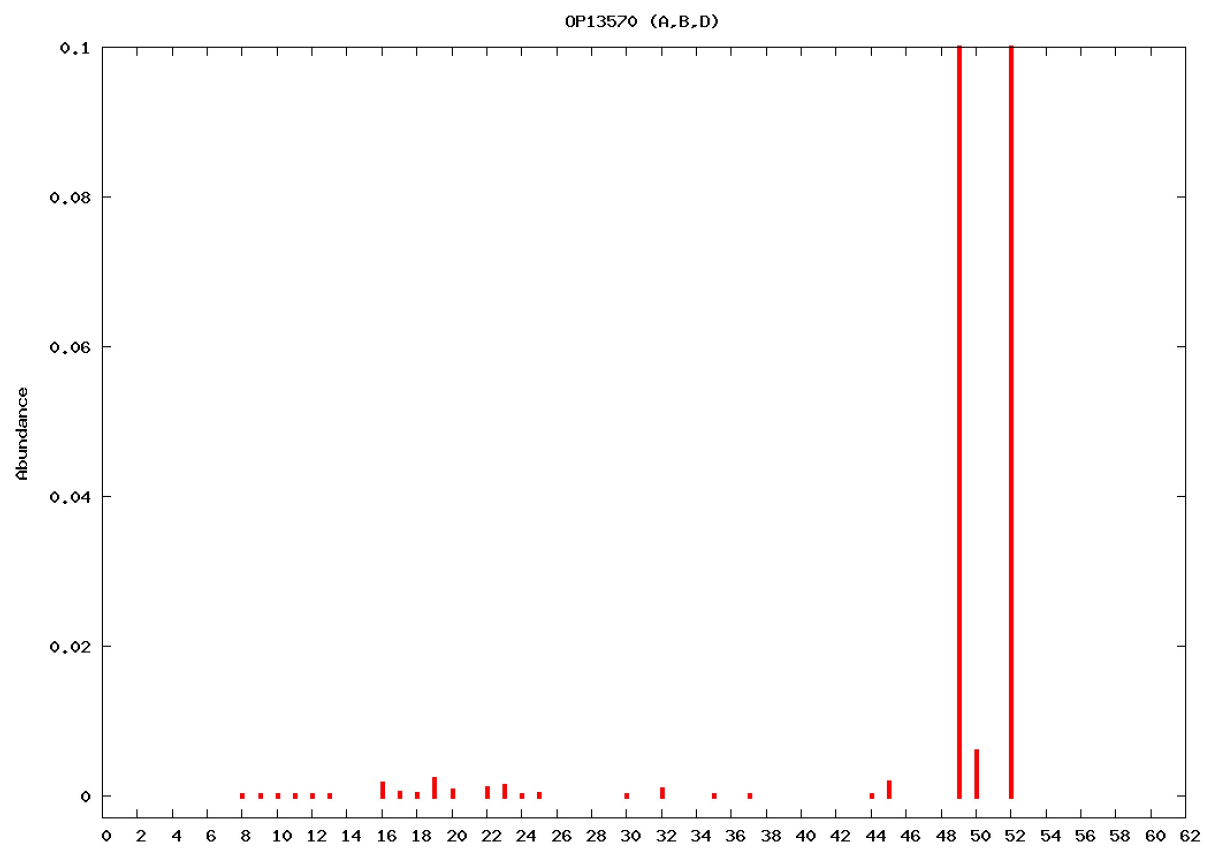
N61 (A,B)	1-Phenylcyclopentanecarboxylic acid	MF: 664
	2-Pentenoic acid, 3-methyl-5-phenyl-, ethyl ester	MF: 665
N112 (C)	Quinoline, 6-methyl-	MF: 724
	Quinoline, 8-methyl-	MF: 713
N63 (A,B)	2,6-Diphenyl-1,7-heptadiene	MF: 642
	1,5-Diphenylbicyclo[3.2.0]heptane	MF: 638
N65 (A,B)	1,2'-Binaphthalene, 1',2',3',4',5,6,7,8-octahydro-Ethane, 1,2-Bis(1-phenylcyclopropyl)	MF: 650
N66 (A,B)	1,2'-Binaphthalene, 1',2',3',4',5,6,7,8-octahydro-Benzene, 3-cyclohexen-1-yl-	MF: 628
		MF: 766
N83 (B)	4-Phenylbutyl chloride	MF: 728
	Benzenepropanol	MF: 776
N84 (B)	(1-Benzyl-2-O-tolyl-ethyl)	MF: 621
	Hexane-3,4-dicarboisocyanide, 3,4-diphenyl-	MF: 641
N85 (B)	3-Cyclohepten-1-ol, 3-phenyl-	MF: 683
	Bicyclo[4.1.0]heptan-2-ol, 1-phenyl-, endo-	MF: 677
N114 (C)	Naphththen-1-acetic acid, 8-ethoxy-.alpha.,.alpha.-dimethyl-, ethyl ester	MF: 571
N115 (C)	9-Oxabicyclo[4.3.0]non-6-en-8-one, 7-[2-methylenebicyclo[3.3.0]octane-3,6-dione-1-yl]-	MF: 520
	3,5-di-1-Butyl-4-hydroxybenzyl ether	MF: 583
N116 (C)	Butyric acid, 4-bromo-4-phenyl-	MF: 767
	Ethyl (3-methyl-1,4-dioxo-1,4-dihydro-2-naphthyl)	
N117 (C)	Bicyclo[3.3.1]non-2-en-9-one, 1-phenyl-	MF: 670
	Undecane, 3-phenethyl-1-phenyl-	MF: 636
	1,13-Diphenyltridecane	MF: 611
N118 (C)	(2-Methyl-2-phenylcyclohexyl)acetic acid, (trans)	MF: 507
	2,4,6(1H,3H,5H)	MF: 473

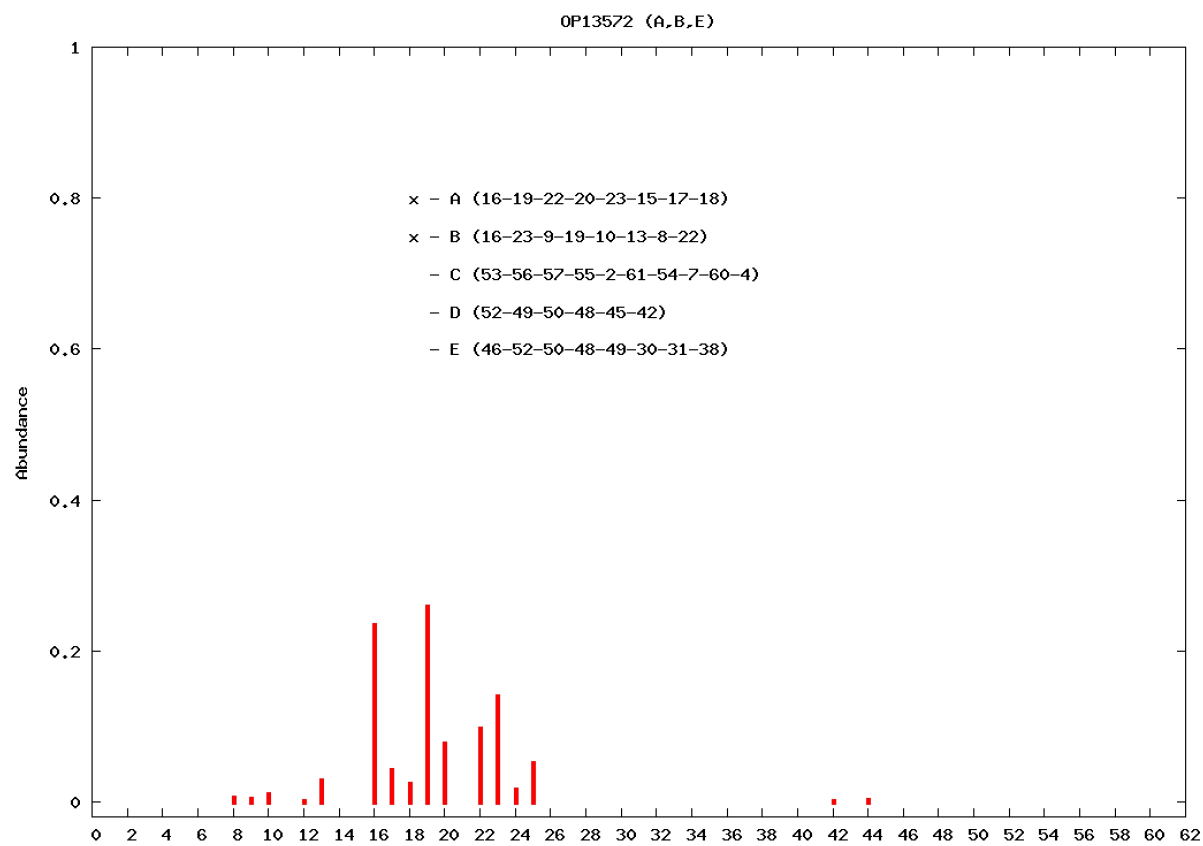
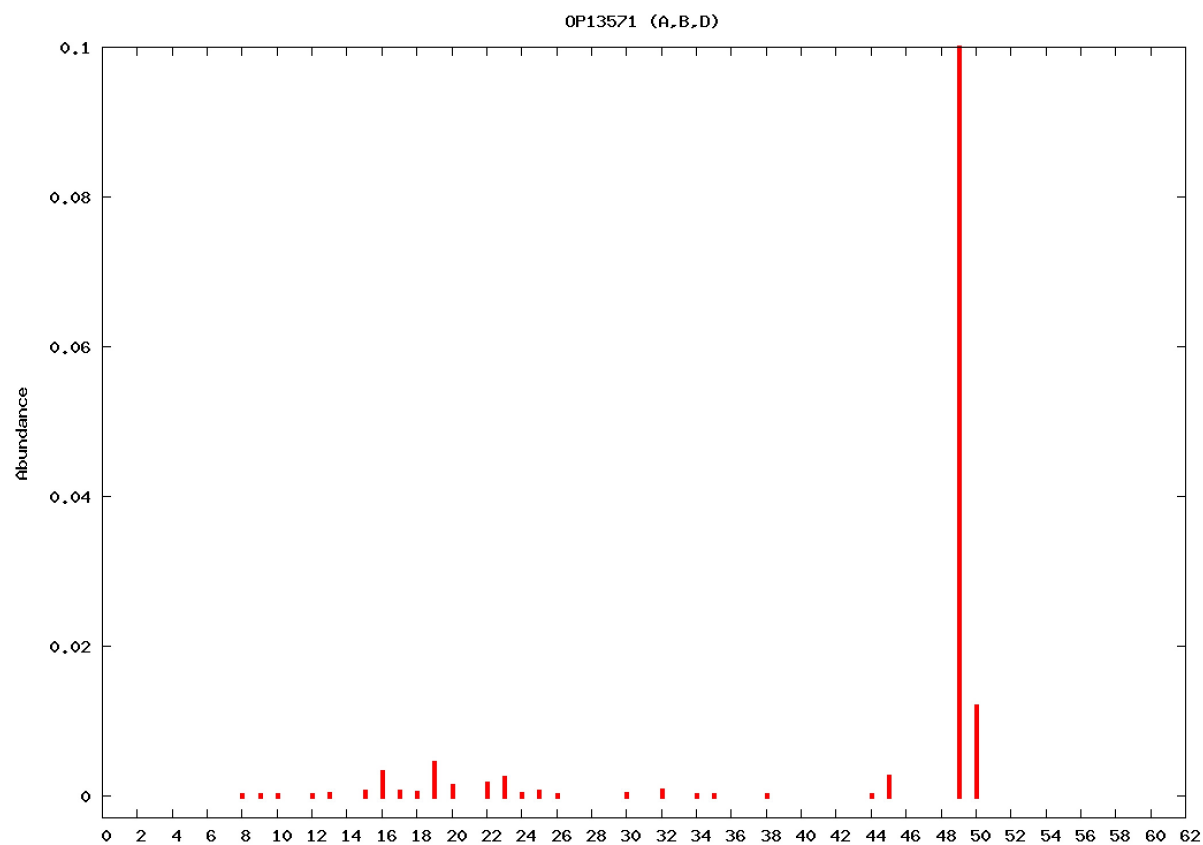
7.1.6 [2 Peakmuster OP13 568-OP20800.pdf](#)











7.1.7 [3 Peakmuster-Flächenvergleich MQ70.pdf](#)

OP13576	B,D,E	10,10,10	Match Quality		
			70	80	90
OP13576 vs. OP15582	OP15582	A	0.92304	0.92304	0.94342
OP13576 vs. OP15583	OP15583	A	0.92266	0.92266	0.94341
OP13576 vs. OP15585	OP15585	B	0.92259	0.92259	0.94339
OP13576 vs. OP15584	OP15584	B	0.92255	0.92255	0.94340
OP13576 vs. OP16156	OP16156	C	0.91525	0.91525	0.93575
OP13576 vs. OP16155	OP16155	C	0.67702	0.67702	0.69206
OP13576 vs. OP15588	OP15588	E	0.20926	0.20926	0.00003
OP13576 vs. OP15589	OP15589	E	0.20923	0.20923	0.00001
OP13576 vs. OP15586	OP15586	D	0.17677	0.17677	0.18027
OP13576 vs. OP15587	OP15587	D	0.16005	0.16005	0.15820

OP13577	B,D,E	10,10,10	Match Quality		
			70	80	90
OP13577 vs. OP15582	OP15582	A	0.94192	0.94192	0.94192
OP13577 vs. OP15583	OP15583	A	0.94175	0.94175	0.94176
OP13577 vs. OP15585	OP15585	B	0.94171	0.94171	0.94171
OP13577 vs. OP15584	OP15584	B	0.94169	0.94169	0.94169
OP13577 vs. OP16156	OP16156	C	0.93413	0.93413	0.93414
OP13577 vs. OP16155	OP16155	C	0.69091	0.69091	0.69091
OP13577 vs. OP15586	OP15586	D	0.31585	0.31585	0.31579
OP13577 vs. OP15587	OP15587	D	0.31093	0.31093	0.31085
OP13577 vs. OP15588	OP15588	E	0.08710	0.08710	0.08710
OP13577 vs. OP15589	OP15589	E	0.08666	0.08666	0.08665

OP13568	A,B,D,E	10,10,10,10	Match Quality		
			70	80	90
OP13568 vs. OP15582	OP15582	A	0.97200	0.99121	0.99121
OP13568 vs. OP15583	OP15583	A	0.97199	0.99120	0.99120
OP13568 vs. OP15584	OP15584	B	0.97195	0.99115	0.99115
OP13568 vs. OP15585	OP15585	B	0.97194	0.99115	0.99115
OP13568 vs. OP16156	OP16156	C	0.96405	0.98311	0.98311
OP13568 vs. OP16155	OP16155	C	0.71300	0.72709	0.72709
OP13568 vs. OP15586	OP15586	D	0.23434	0.07196	0.07196
OP13568 vs. OP15587	OP15587	D	0.23331	0.06325	0.06325
OP13568 vs. OP15588	OP15588	E	0.00071	0.00006	0.00006
OP13568 vs. OP15589	OP15589	E	0.00033	0.00005	0.00005

OP13569	A,B,D,E	10,10,10,10	Match Quality		
			70	80	90
OP13569 vs. OP15582	OP15582	A	0.99043	0.99043	0.99043
OP13569 vs. OP15583	OP15583	A	0.99043	0.99043	0.99043
OP13569 vs. OP15584	OP15584	B	0.99038	0.99038	0.99038
OP13569 vs. OP15585	OP15585	B	0.99038	0.99038	0.99038
OP13569 vs. OP16156	OP16156	C	0.98234	0.98234	0.98234
OP13569 vs. OP16155	OP16155	C	0.72652	0.72652	0.72652
OP13569 vs. OP15586	OP15586	D	0.07503	0.07503	0.07500
OP13569 vs. OP15587	OP15587	D	0.06593	0.06593	0.06589
OP13569 vs. OP15588	OP15588	E	0.00002	0.00002	0.00002
OP13569 vs. OP15589	OP15589	E	0.00002	0.00002	0.00001

OP13570	A,B,D	10,10,10	Match Quality		
			70	80	90
OP13570 vs. OP15582	OP15582	A	0.99550	0.99550	0.99688
OP13570 vs. OP15583	OP15583	A	0.99548	0.99548	0.99688
OP13570 vs. OP15584	OP15584	B	0.99546	0.99546	0.99686
OP13570 vs. OP15585	OP15585	B	0.99545	0.99545	0.99685
OP13570 vs. OP16156	OP16156	C	0.98740	0.98740	0.98878
OP13570 vs. OP16155	OP16155	C	0.73026	0.73026	0.73127
OP13570 vs. OP15586	OP15586	D	0.08626	0.08626	0.04254
OP13570 vs. OP15587	OP15587	D	0.08336	0.08336	0.03744
OP13570 vs. OP15588	OP15588	E	0.00863	0.00863	0.00001
OP13570 vs. OP15589	OP15589	E	0.00852	0.00852	0.00000

OP13571	A,B,D	10,10,10	Match Quality		
			70	80	90
OP13571 vs. OP15582	OP15582	A	0.99762	0.99762	0.99763
OP13571 vs. OP15583	OP15583	A	0.99760	0.99760	0.99762
OP13571 vs. OP15584	OP15584	B	0.99758	0.99758	0.99760
OP13571 vs. OP15585	OP15585	B	0.99757	0.99757	0.99759
OP13571 vs. OP16156	OP16156	C	0.98950	0.98950	0.98952
OP13571 vs. OP16155	OP16155	C	0.73181	0.73181	0.73182
OP13571 vs. OP15586	OP15586	D	0.03706	0.03706	0.03704
OP13571 vs. OP15587	OP15587	D	0.03279	0.03279	0.03261
OP13571 vs. OP15588	OP15588	E	0.00712	0.00712	0.00001
OP13571 vs. OP15589	OP15589	E	0.00712	0.00712	0.00000

OP13572	A,B,E	10,10,10	Match Quality		
			70	80	90
OP13572 vs. OP15588	OP15588	E	0.98783	0.98783	0.98783
OP13572 vs. OP15589	OP15589	E	0.98776	0.98776	0.98776
OP13572 vs. OP15582	OP15582	A	0.09244	0.09244	0.09244
OP13572 vs. OP15583	OP15583	A	0.09068	0.09068	0.09068
OP13572 vs. OP15585	OP15585	B	0.08963	0.08963	0.08963
OP13572 vs. OP15584	OP15584	B	0.08947	0.08947	0.08947
OP13572 vs. OP16156	OP16156	C	0.08897	0.08897	0.08897
OP13572 vs. OP16155	OP16155	C	0.06663	0.06663	0.06663
OP13572 vs. OP15587	OP15587	D	0.02530	0.02530	0.02530
OP13572 vs. OP15586	OP15586	D	0.00229	0.00229	0.00229

OP13573	A,B,E	10,10,10	Match Quality		
			70	80	90
OP13573 vs. OP15582	OP15582	A	0.98972	0.98972	0.98972
OP13573 vs. OP15583	OP15583	A	0.98945	0.98945	0.98945
OP13573 vs. OP15585	OP15585	B	0.98933	0.98933	0.98933
OP13573 vs. OP15584	OP15584	B	0.98933	0.98933	0.98933
OP13573 vs. OP16156	OP16156	C	0.98138	0.98138	0.98138
OP13573 vs. OP16155	OP16155	C	0.72590	0.72590	0.72590
OP13573 vs. OP15588	OP15588	E	0.14528	0.14528	0.14528
OP13573 vs. OP15589	OP15589	E	0.14527	0.14527	0.14527
OP13573 vs. OP15587	OP15587	D	0.00389	0.00389	0.00389
OP13573 vs. OP15586	OP15586	D	0.00039	0.00039	0.00039

OP13574	A,D,E	10,10,10	Match Quality		
			70	80	90
OP13574 vs. OP15582	OP15582	A	0.92615	0.92615	0.93553
OP13574 vs. OP15583	OP15583	A	0.92588	0.92589	0.93553
OP13574 vs. OP15585	OP15585	B	0.92583	0.92583	0.93550
OP13574 vs. OP15584	OP15584	B	0.92580	0.92580	0.93550
OP13574 vs. OP16156	OP16156	C	0.91842	0.91842	0.92792
OP13574 vs. OP16155	OP16155	C	0.67932	0.67932	0.68626
OP13574 vs. OP15586	OP15586	D	0.19030	0.19030	0.19196
OP13574 vs. OP15587	OP15587	D	0.17036	0.17036	0.16843
OP13574 vs. OP15588	OP15588	E	0.14386	0.14386	0.00003
OP13574 vs. OP15589	OP15589	E	0.14383	0.14383	0.00001

OP13575	A,D,E	10,10,10	Match Quality		
			70	80	90
OP13575 vs. OP15582	OP15582	A	0.85995	0.85995	0.92414
OP13575 vs. OP15583	OP15583	A	0.85928	0.85928	0.92414
OP13575 vs. OP15585	OP15585	B	0.85917	0.85918	0.92410
OP13575 vs. OP15584	OP15584	B	0.85908	0.85909	0.92410
OP13575 vs. OP16156	OP16156	C	0.85244	0.85244	0.91661
OP13575 vs. OP16155	OP16155	C	0.63065	0.63065	0.67789
OP13575 vs. OP15588	OP15588	E	0.36863	0.36863	0.00003
OP13575 vs. OP15589	OP15589	E	0.36859	0.36859	0.00001
OP13575 vs. OP15586	OP15586	D	0.19404	0.19404	0.20783
OP13575 vs. OP15587	OP15587	D	0.17896	0.17896	0.18238

7.1.8 [3 Datenbank-Flächenvergleich MQ70.pdf](#)

OP13576	B,D,E	10,10,10	Match Quality		
			70	80	90
OP13576 vs. OP15582	OP15582	A	0.92304	0.92304	0.94342
OP13576 vs. OP15583	OP15583	A	0.92266	0.92266	0.94341
OP13576 vs. OP15585	OP15585	B	0.92259	0.92259	0.94339
OP13576 vs. OP15584	OP15584	B	0.92255	0.92255	0.94340
OP13576 vs. OP16156	OP16156	C	0.91525	0.91525	0.93575
OP13576 vs. OP16155	OP16155	C	0.67702	0.67702	0.69206
OP13576 vs. OP15588	OP15588	E	0.20926	0.20926	0.00003
OP13576 vs. OP15589	OP15589	E	0.20923	0.20923	0.00001
OP13576 vs. OP15586	OP15586	D	0.17677	0.17677	0.18027
OP13576 vs. OP15587	OP15587	D	0.16005	0.16005	0.15820

OP13577	B,D,E	10,10,10	Match Quality		
			70	80	90
OP13577 vs. OP15582	OP15582	A	0.94192	0.94192	0.94192
OP13577 vs. OP15583	OP15583	A	0.94175	0.94175	0.94176
OP13577 vs. OP15585	OP15585	B	0.94171	0.94171	0.94171
OP13577 vs. OP15584	OP15584	B	0.94169	0.94169	0.94169
OP13577 vs. OP16156	OP16156	C	0.93413	0.93413	0.93414
OP13577 vs. OP16155	OP16155	C	0.69091	0.69091	0.69091
OP13577 vs. OP15586	OP15586	D	0.31585	0.31585	0.31579
OP13577 vs. OP15587	OP15587	D	0.31093	0.31093	0.31085
OP13577 vs. OP15588	OP15588	E	0.08710	0.08710	0.08710
OP13577 vs. OP15589	OP15589	E	0.08666	0.08666	0.08665

OP13568	A,B,D,E	10,10,10,10	Match Quality		
			70	80	90
OP13568 vs. OP15582	OP15582	A	0.97200	0.99121	0.99121
OP13568 vs. OP15583	OP15583	A	0.97199	0.99120	0.99120
OP13568 vs. OP15584	OP15584	B	0.97195	0.99115	0.99115
OP13568 vs. OP15585	OP15585	B	0.97194	0.99115	0.99115
OP13568 vs. OP16156	OP16156	C	0.96405	0.98311	0.98311
OP13568 vs. OP16155	OP16155	C	0.71300	0.72709	0.72709
OP13568 vs. OP15586	OP15586	D	0.23434	0.07196	0.07196
OP13568 vs. OP15587	OP15587	D	0.23331	0.06325	0.06325
OP13568 vs. OP15588	OP15588	E	0.00071	0.00006	0.00006
OP13568 vs. OP15589	OP15589	E	0.00033	0.00005	0.00005

OP13569	A,B,D,E	10,10,10,10	Match Quality		
			70	80	90
OP13569 vs. OP15582	OP15582	A	0.99043	0.99043	0.99043
OP13569 vs. OP15583	OP15583	A	0.99043	0.99043	0.99043
OP13569 vs. OP15584	OP15584	B	0.99038	0.99038	0.99038
OP13569 vs. OP15585	OP15585	B	0.99038	0.99038	0.99038
OP13569 vs. OP16156	OP16156	C	0.98234	0.98234	0.98234
OP13569 vs. OP16155	OP16155	C	0.72652	0.72652	0.72652
OP13569 vs. OP15586	OP15586	D	0.07503	0.07503	0.07500
OP13569 vs. OP15587	OP15587	D	0.06593	0.06593	0.06589
OP13569 vs. OP15588	OP15588	E	0.00002	0.00002	0.00002
OP13569 vs. OP15589	OP15589	E	0.00002	0.00002	0.00001

OP13570	A,B,D	10,10,10	Match Quality		
			70	80	90
OP13570 vs. OP15582	OP15582	A	0.99550	0.99550	0.99688
OP13570 vs. OP15583	OP15583	A	0.99548	0.99548	0.99688
OP13570 vs. OP15584	OP15584	B	0.99546	0.99546	0.99686
OP13570 vs. OP15585	OP15585	B	0.99545	0.99545	0.99685
OP13570 vs. OP16156	OP16156	C	0.98740	0.98740	0.98878
OP13570 vs. OP16155	OP16155	C	0.73026	0.73026	0.73127
OP13570 vs. OP15586	OP15586	D	0.08626	0.08626	0.04254
OP13570 vs. OP15587	OP15587	D	0.08336	0.08336	0.03744
OP13570 vs. OP15588	OP15588	E	0.00863	0.00863	0.00001
OP13570 vs. OP15589	OP15589	E	0.00852	0.00852	0.00000

OP13571	A,B,D	10,10,10	Match Quality		
			70	80	90
OP13571 vs. OP15582	OP15582	A	0.99762	0.99762	0.99763
OP13571 vs. OP15583	OP15583	A	0.99760	0.99760	0.99762
OP13571 vs. OP15584	OP15584	B	0.99758	0.99758	0.99760
OP13571 vs. OP15585	OP15585	B	0.99757	0.99757	0.99759
OP13571 vs. OP16156	OP16156	C	0.98950	0.98950	0.98952
OP13571 vs. OP16155	OP16155	C	0.73181	0.73181	0.73182
OP13571 vs. OP15586	OP15586	D	0.03706	0.03706	0.03704
OP13571 vs. OP15587	OP15587	D	0.03279	0.03279	0.03261
OP13571 vs. OP15588	OP15588	E	0.00712	0.00712	0.00001
OP13571 vs. OP15589	OP15589	E	0.00712	0.00712	0.00000

OP13572	A,B,E	10,10,10	Match Quality		
			70	80	90
OP13572 vs. OP15588	OP15588	E	0.98783	0.98783	0.98783
OP13572 vs. OP15589	OP15589	E	0.98776	0.98776	0.98776
OP13572 vs. OP15582	OP15582	A	0.09244	0.09244	0.09244
OP13572 vs. OP15583	OP15583	A	0.09068	0.09068	0.09068
OP13572 vs. OP15585	OP15585	B	0.08963	0.08963	0.08963
OP13572 vs. OP15584	OP15584	B	0.08947	0.08947	0.08947
OP13572 vs. OP16156	OP16156	C	0.08897	0.08897	0.08897
OP13572 vs. OP16155	OP16155	C	0.06663	0.06663	0.06663
OP13572 vs. OP15587	OP15587	D	0.02530	0.02530	0.02530
OP13572 vs. OP15586	OP15586	D	0.00229	0.00229	0.00229

OP13573	A,B,E	10,10,10	Match Quality		
			70	80	90
OP13573 vs. OP15582	OP15582	A	0.98972	0.98972	0.98972
OP13573 vs. OP15583	OP15583	A	0.98945	0.98945	0.98945
OP13573 vs. OP15585	OP15585	B	0.98933	0.98933	0.98933
OP13573 vs. OP15584	OP15584	B	0.98933	0.98933	0.98933
OP13573 vs. OP16156	OP16156	C	0.98138	0.98138	0.98138
OP13573 vs. OP16155	OP16155	C	0.72590	0.72590	0.72590
OP13573 vs. OP15588	OP15588	E	0.14528	0.14528	0.14528
OP13573 vs. OP15589	OP15589	E	0.14527	0.14527	0.14527
OP13573 vs. OP15587	OP15587	D	0.00389	0.00389	0.00389
OP13573 vs. OP15586	OP15586	D	0.00039	0.00039	0.00039

OP13574	A,D,E	10,10,10	Match Quality		
			70	80	90
OP13574 vs. OP15582	OP15582	A	0.92615	0.92615	0.93553
OP13574 vs. OP15583	OP15583	A	0.92588	0.92589	0.93553
OP13574 vs. OP15585	OP15585	B	0.92583	0.92583	0.93550
OP13574 vs. OP15584	OP15584	B	0.92580	0.92580	0.93550
OP13574 vs. OP16156	OP16156	C	0.91842	0.91842	0.92792
OP13574 vs. OP16155	OP16155	C	0.67932	0.67932	0.68626
OP13574 vs. OP15586	OP15586	D	0.19030	0.19030	0.19196
OP13574 vs. OP15587	OP15587	D	0.17036	0.17036	0.16843
OP13574 vs. OP15588	OP15588	E	0.14386	0.14386	0.00003
OP13574 vs. OP15589	OP15589	E	0.14383	0.14383	0.00001

OP13575	A,D,E	10,10,10	Match Quality		
			70	80	90
OP13575 vs. OP15582	OP15582	A	0.85995	0.85995	0.92414
OP13575 vs. OP15583	OP15583	A	0.85928	0.85928	0.92414
OP13575 vs. OP15585	OP15585	B	0.85917	0.85918	0.92410
OP13575 vs. OP15584	OP15584	B	0.85908	0.85909	0.92410
OP13575 vs. OP16156	OP16156	C	0.85244	0.85244	0.91661
OP13575 vs. OP16155	OP16155	C	0.63065	0.63065	0.67789
OP13575 vs. OP15588	OP15588	E	0.36863	0.36863	0.00003
OP13575 vs. OP15589	OP15589	E	0.36859	0.36859	0.00001
OP13575 vs. OP15586	OP15586	D	0.19404	0.19404	0.20783
OP13575 vs. OP15587	OP15587	D	0.17896	0.17896	0.18238

[4 Datenbank.pdf](#)

CH216-A1|***|Störstoff|Rinde|Entrindungsmaschine
CH216-A2|***|Störstoff|Rinde|Entrindungsmaschine
CH216-A3|***|Störstoff|Rinde|Entrindungsmaschine
CH216-A4|***|Störstoff|Rinde|Entrindungsmaschine
PW216-5|***|Zellstoff + Rinde|Mischung|Mischung
PW216-6|***|Zellstoff + Rinde|Mischung|Mischung
PW216-7|***|Zellstoff + Rinde|Mischung|Mischung
PW216-8|***|Zellstoff + Rinde|Mischung|Mischung
PW216-9|***|Zellstoff + Rinde|Mischung|Mischung
CH216-A10|***|Formulierung auf Basis von Isothiazolonderivaten|Biozid|ZF-Nachsartierung
CH216-A11|***|ethoxylierte Alkohole|Harzdispergiermittel|ZF-Wäsche/Bleiche
PW216-B13|***|Gemisch von Fettalkoholen|Stoffentlüfter|PM
PW216-B1|***|?|Biozid|PM
PW216-B2|***|?|Biozid|FW/WAA
CH216-B3|***|AKD|Leimungsmittel|PM
426-1a|***|Störstoff|Etiketten|Papiermaschine
426-1b|***|Störstoff|Etiketten|Papiermaschine
426-2|***|Störstoff|Klebeband|Papiermaschine
426-3|***|Störstoff|Klebeband|Papiermaschine
426-4(1)|***|Papier|Papier|Papiermaschine
426-5(1)|***|Papier|Papier|Papiermaschine
426-6|***|Zellstoff|Zellstoff|?
426-7|***|Papier|Papier|Klebeetiketten
CH216-B14|***|?|Leimungsmittel|PM
CH216-B4|***|Stärke|Stärke|PM
CH216-B5|***|?|Retentionsmittel|PM
CH216-B15|***|?|Aufheller|PM
PW216-B7|***|Kiefern-Sulfat|Zellstoff|PM
PW216-B8|***|Kiefern-Sulfat|Zellstoff|PM
PW216-B9|***|Eukalyptus-Sulfat|Zellstoff|PM
PW216-B10|***|Eukalyptus-Sulfat|Zellstoff|PM
PW216-B11|***|Kiefern-Sulfat|Zellstoff|PM
PW216-B12|***|Kiefern-Sulfat|Zellstoff|PM
CH216-B16|***|CMC|Binder|SM
CH216-B17|***|Cobinder|Polyvinylalkohol|SM
CH216-B18|***|?|Entschäumer|SM

CH216-B19|***|Salze von Polycarbonsäuren|Dispergiermittel|SM
CH216-B20|***|Copolymerate auf Basis von Acrylsäureestern|Viskoregler|SM
CH216-B21|***|Styrolbutadien|Binder|SM
CH216-B22|***|Acrylatbinder|Binder|SM
CH216-B23|***|Acrylatbinder|Binder|SM
CH216-B24|***|Styrolbutadien|Binder|SM
CH216-B25|***|Styrolbutadien|Binder|SM
CH216-C1|***|Styrolbutadien|Binder|SM
439-2|***|Klebstoff|Heißkleber|?
NH431-1|***|Styrolbutadien|Binder|?
NH431-2|***|Styrolbutadien|Binder|?
NH431-3|***|Acrylatbinder|Binder|?
NH431-4|***|Acrylatbinder|Binder|?
NH431-5|***|Styrolbutadien|Binder|?
NH431-6|***|Acrylatbinder|Binder|?
NH431-8|***|Polymere auf Wasserbasis|Binder|?
NH435-2|***|?|Entschäumer|?
NH435-3|***|?|Entschäumer|?
NH436-1|***|Acrylatbinder|Binder|?
NH436-2|***|Acrylatbinder|Binder|?
NH436-3|***|Styrolbutadien|Binder|?
NH436-4|***|Styrolbutadien|Binder|?
NH436-5|***|Styrolbutadien|Binder|?
NH436-7|***|Polyvinylalkohol|Binder|?
NH436-8|***|CMC|Binder|?
NH436-9|***|CMC|Binder|?
NH438-1|***|Styrolbutadien|Binder|?
NH438-2|***|Styrolbutadien|Binder|?
NH438-3|***|Styrolbutadien|Binder|?
NH438-4|***|Styrolbutadien|Binder|?
NH438-5|***|Styrolbutadien|Binder|?
NH438-6|***|Styrolbutadien|Binder|?
CH376-3|***|Acrylatbinder|Binder|SM
CH376-4|***|Polyvinylalkohol|Binder|SM
CH376-5|***|CMC|Binder|SM
443-1|***|?|Harzleim|?

```

199-8|***?|Druckfarbe|DM
165-1|***|water-based anionic fluorochemical sizing agent|Fettdichtemittel|??
165-3|***|Farbhilfsmittel|???
165-4|***|Stärke|Stärke|?
450-1|***|Haare|???
450-2|***|Kaffee|???
450-3|***|Tee|???
450-4|***|Tee|???
204-1|***|Polyethylen|RT/Rl-Marker|?
420-5|***|Polyacrylamid|Retentionsmittel|?
Giluton|****?|Nassfestmittel|?
Background|***|?|?|?
|?|?|?|?|?
*****

```

64

7.2 Auswertung Praxisbeispiele

7.2.1 Detailauswertung zur Probe 2.1

Pyrogramm

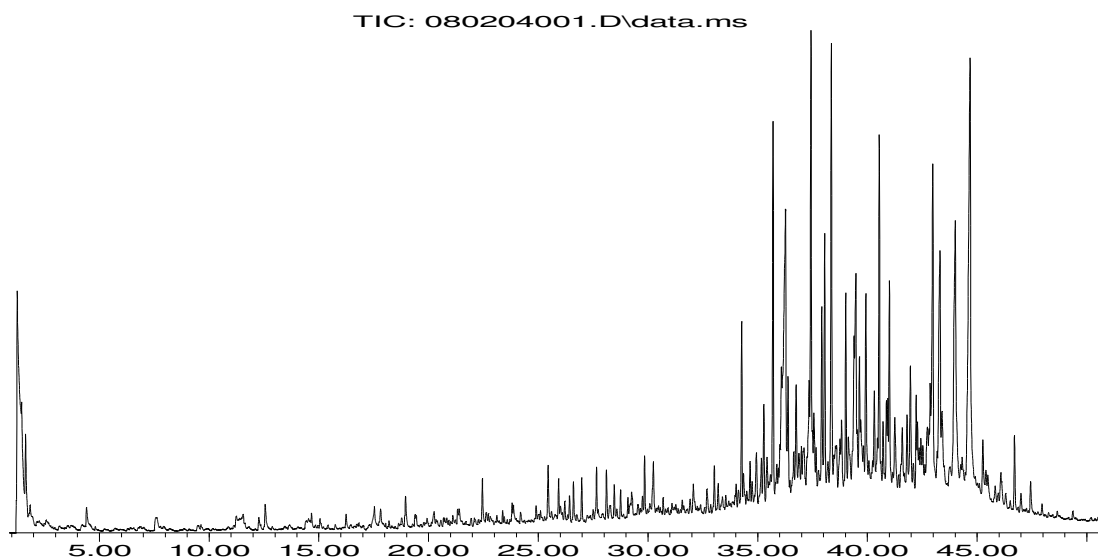


Tabelle: Übersicht zur Analyse der Probe 2.1

lfd.Nr. Peak	RT min	rel. A	Struktur ggf. Kurzbezeichnung	Korrel. JAFFA06
5	4,41	0,22	Hexanal	
9	18,95	0,27	Phenol, 3-(1-methylethyl)	
11	25,45	0,43		28
14	26,98	0,26		42
15	27,66	0,32	Trimethyl-Dodecatrien-3-ol	
16	28,11	0,27	Naphthalen, meth,....	
18	29,25	0,21	Epizonarene ?	
21	32,07	0,26	Tetradecansäure	38
27	34,27	1,08	Phthalat (Septum)	
30	34,75	0,23	Sclareoloxid	
32	35,17	0,55		63
37	35,7	2,58		63
42	36,27	4,78	n-Hexadecansäure	80,38,58,7
57	38,36	3,39		63
65	39,4	1,53	Diterpen	
66	39,47	1,97	Ölsäure	24,58,32,28,33,29,38
67	39,53	0,46	Ölsäure	24,58,32,28,33,29,38
68	39,64	1,09	Bisethylhexylmaleat	
76	40,54	2,66		63
78	40,86	0,69	Diterpen	
80	41	1,53	Butendisäurebisethylhexyl	85,86
84	41,59	0,92	Diterpen	
90	42,29	0,48	Diterpen	
91	42,36	0,41	Triterpen	
97	42,87	0,71	Diterpen	
98	42,98	3,28	Diterpen	
100	43,31	2,83	Pimarsäure	63
103	44,01	4,41	Diterpen	
106	44,68	6,87	Diterpen	63
107	45,26	0,52	Abietensäure	63
111	46,7	0,45	7-Oxadehydroabietensäuremethylester	

45,66

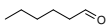
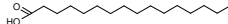
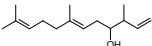
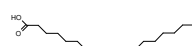
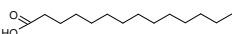
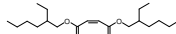
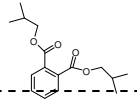
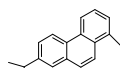
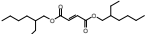
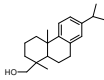
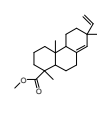
Erläuterungen zur Datenbank

TU Dresden „JAFFA06“

- 24 kation. Polymer-Lsg.
- 28 kation. Polyacrylamid
- 29 kation. Polyacrylamid-Copolymer
- 32 aliph. Hydroxiverbindungen
- 33 kat. Polyacrylamid in aliph. KW
- 38 Fettsäure
- 42 Ethylen-Vinylacetat-Copol.
- 58 AKD schwach kation.
- 63 Kolophonium
- 80 TMP
- 85 ASA-Leim
- 86 ASA-Leim

In der Übersicht (Bild 2) ist ein Großteil der intensivsten Peaks der Probe 1 erfasst. Entweder wurde eindeutig eine chemische Struktur gefunden oder es gab Übereinstimmung der Massenspektren mit solchen aus unserer Datenbank (oder beides). Insgesamt konnten so auf der Grundlage der relativen Peakfläche 45,7 % zugeordnet werden. Ein Großteil der detektierten Substanzen zeigt harzsäureähnliche Strukturen oder eine Übereinstimmung mit der Referenzsubstanz 63 (Kolophonium). Alle eindeutig identifizierten Strukturen sind in der nächsten Abbildung angegeben.

**Identifizierte
Bruchstücke
Probe 2.1**

Peak-Nr.	Substanz	Peak-Nr.	Substanz
5		30	
9		42	
15		65	
16		66	
18		67	
21		68	
27		78	
80		101	
84		103	
90		106	
91		107	
97		111	
98			
100			

Zusammenfassende Bewertung:

Ein Großteil der identifizierten Pyrolysebruchstücke zeigt harzsäureähnliche Strukturen. Darüber hinaus gibt es Bruchstücke der Probe 1 mit sehr intensiven Peaks, die, obwohl keine exakte Struktur angegeben werden kann, eindeutig dem Kolophonium zuzuordnen ist (Referenzsubstanz aus Datenbank „JAFFA06“ der TU Dresden).

Zur Probe 2.1 (unter Verwendung der Analysen der Probe 2.3) liegen Untersuchungsergebnisse des Betriebes vor. Im Ergebnis der Analysen (Mikroskopie, Messung von Trockensubstanz und Glührückstand, Acetonextraktion und IR-Spektroskopie) wurde ausgesagt: *„Die Hauptbestandteile der Ablagerung im Superklarfiltrat-Behälter sind ca 60% Harzbestandteile bzw. Resinate, ca 20 % vorwiegend Papierfasermaterial und ~ 15 % Calciumcarbonat.*

Eine detaillierte Übersicht zu den detektierten Strukturen und den Übereinstimmungen mit der INFOR-Datenbank der TU Dresden („JAFFA06“) zeigen die nächsten Bilder.

7.2.2 Detailauswertung zur Probe 2.2

Anlage 2: Detailauswertung Probe 2.2

Zuordenbar ist der überwiegende Teil der intensivsten Peaks mit einer gesamten relativen Peakfläche von etwa 53 %. Es gibt zu zahlreichen Massenspektren aus der INFOR-Datenbank eine Übereinstimmung, wobei vorwiegen einfache Strukturen einbezogen sind. Bei der Darstellung der Strukturen wurde auf alle Alkene, Alkane und Alkansäuren verzichtet. Im Peak 73 zeigt sich mit Isopropylthioxanthon ein Fotoinitiator in UV-härtenden Druckfarben.

Übersicht zur Analyse der Probe 2.2

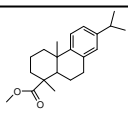
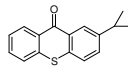
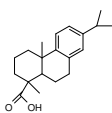
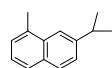
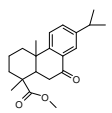
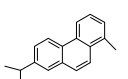
lfd.Nr. Peak	RT min	rel. A	Struktur ggf. Kurzbezeichnung	Korrel. JAFFA06
2	1,5	3,23	Aceton	
6	3,76	0,3	Toluen	20
9	7,57	1,46	Styren	62,61,27,20,21,11,9,41,33
10	11,25	0,46	1-Decen	39,7,40
11	11,83	0,34	Cycloheptanon	
12	14,67	0,5	1-Undecen	40,39,42,7
14	17,8	0,29	1-Dodecen	40,7,58
16	22,86	0,29		38
18	26,43	0,34	Sesquiterpen ?	
19	28,12	0,27	Sesquiterpen ?	
22	32,71	0,51	Alken	40,7,58,32,85,86
25	34,75	0,32	Nonadecen	
26	34,89	0,29	Nonadecan	
29	35,68	1,2		63
32	36,18	4,38	n-Hexadecansäure	80,38,58,7
34	36,71	1,95	Alken (Eicosen ?)	86,90,40,32,85
39	37,51	2,43	Heptadecansäure	
41	38,38	2,2	Octadecansäure	32,7,58,90,28
48	39,37	2,07	Alken	7,40,32,90
49	39,47	1,13	Ölsäure	33,39,32,29,58,24,28,38
50	39,83	2,13	Octadecansäure	80,77,75,38,7
52	40,36	1,95	Docosen	32,85,90,40,86
55	40,86	0,87	Diterpen	
63	41,69	3,46	Octadecen	32,40
68	42,83	3,09	Alken	32,86,85
69	42,97	0,78	Diterpen	
73	43,93	1,7	Isopropylthioxanthon	
74	44,27	0,63		32
75	44,58	4,98	Diterpen	
76	44,7	0,87	Diterpen	
77	44,84	0,45	Diterpen	
78	45,25	3,42	Alken	
81	46,04	2,73	Alken	
82	46,4	1,15	Docosansäure	76,57
83	46,7	0,26	Diterpen	
84	47,05	0,27	Alken	
85	48,29	0,29	Alken	32

52,99

Erläuterungen zur Datenbank

TU Dresden „JAFFA06“

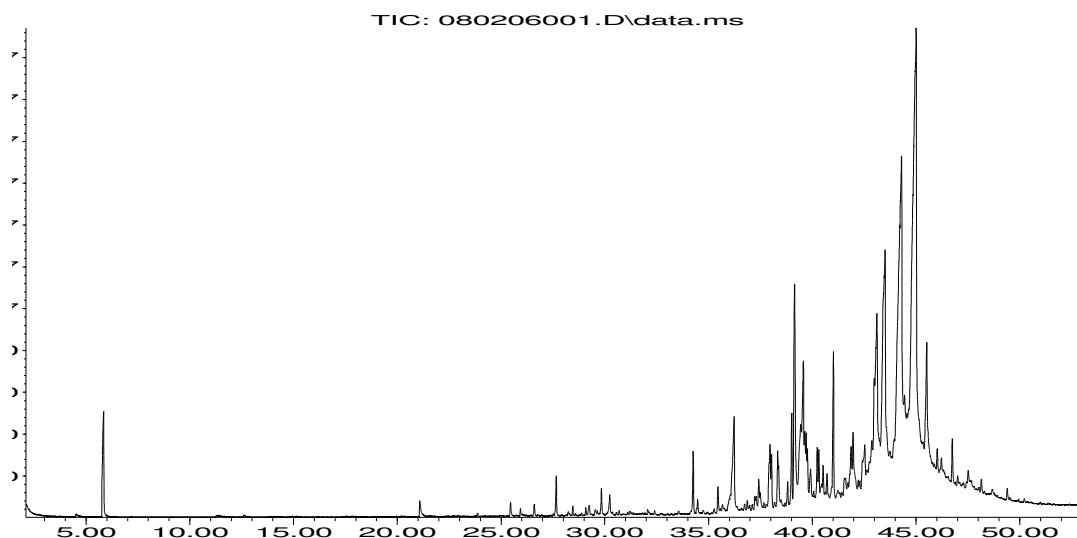
- 7 AKD
- 9 Acrylatbinder
- 20 Polivinylacetat
- 21 Oberflächenleim
- 24 kation. Polymer-Lsg.
- 28 kation. Polyacrylamid
- 29 kation. Polyacrylamid-Copymer
- 32 aliph. Hydroxiverbindungen
- 33 kat. Polyacrylamid in aliph. KW
- 38 Fettsäure
- 39 Polyaminoamid
- 41 Kautschuk
- 42 Ethylen-Vinylacetat-Copol.
- 57 AKD (kation.)
- 58 AKD schwach kation.
- 63 Kolophonium
- 76 AKD
- 80 TMP
- 85 ASA-Leim
- 86 ASA-Leim
- 90 ASA

Peak-Nr.	Substanz	Peak-Nr.	Substanz
6		69	
9		73	
18		75	
19		83	
55			

73: Isopropylthioxanthon:
Fotoinitiator
in UV-härtenden
Druckfarben

7.2.3 Detailauswertung zur Probe 2.3

Pyrogramm



Bezogen auf die rel. Peakfläche konnten über 70 % der Peaks chemischen Strukturen oder Substanzen aus der INFOR-Datenbank zugeordnet werden. Zahlreiche der Bruchstücke haben analoge Massenspektren, wie Kolophonium (Substanz 63 der INFOR-Datenbank):

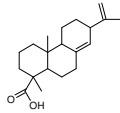
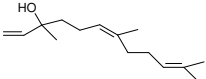
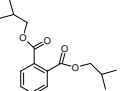
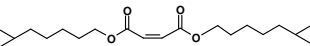
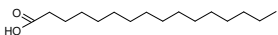
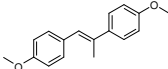
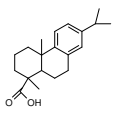
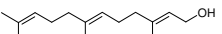
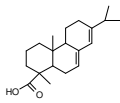
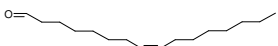
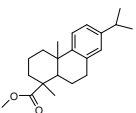
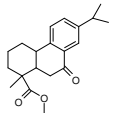
lfd.Nr. Peak	RT min	rel. A	Struktur ggf. Kurzbezeichnung	Korrel. JAFFA06
1	5,84	1,42	Hydroxymethylpentanon	
2	27,66	0,36	Nerolidol	
7	36,23	2	n-Hexadecansäure	80,58,38,7
8	37,42	0,3	Trimethyldodecatrienol	
11	38,34	0,54		63
12	38,38	0,37	Heptadecenal	32,7,40,90,85
16	39,45	1,88	Octadecadiensäure	
17	39,58	2,36	Ölsäure	29,32,58,28,33,24,39
18	39,64	0,8	Diisooctylmaleat	
25	40,53	0,44	1Propen,1,2bis(4methoxy	63
32	41,87	1,51	Eicosen	
40	42,99	1,57	Diterpen	
41	43,11	5,14	Pimarsäure	63
42	43,51	8,73	Pimarsäure	63
44	44,31	15,38	Pimarsäure	63
47	45,01	22,49	Diterpen	63
48	45,52	4,73	Abietensäure	63
51	46,75	0,89	Diterpen	

70,91

Übersicht zur Analyse der Probe 2.3 Erläuterungen zur Datenbank TU Dresden „JAFFA06“

7	AKD
24	kation. Polymer-Lsg.
29	kation. Polyacrylamid-Copolymer
32	aliphat. Hydroxiverbindungen
38	Fettsäure
39	Polyaminoamid
40	Polyolefine (Hotmelt)
58	AKD schwach kation.
63	Kolophonium
80	TMP
85	ASA-Leim
90	ASA

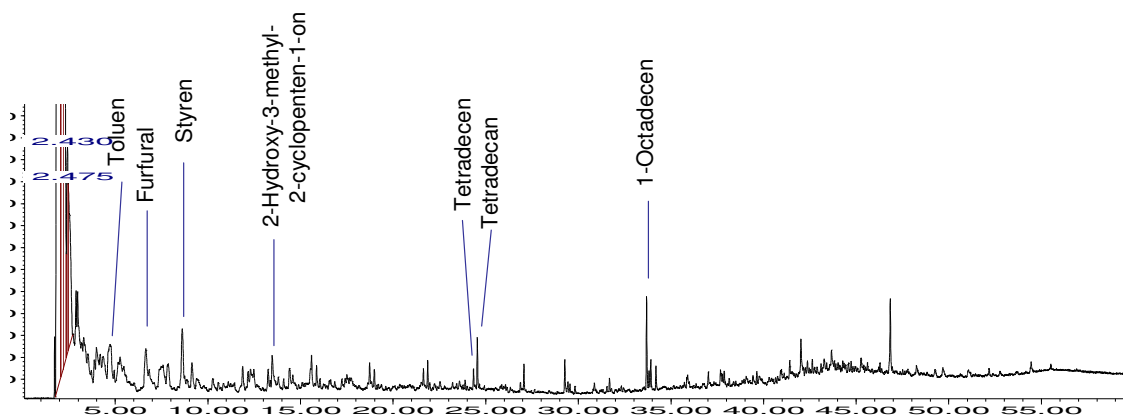
Identifizierte Pyrolysebruchstücke von Probe 2.3

Peak-Nr.	Substanz	Peak-Nr.	Substanz	Peak-Nr.	Substanz
1		16	Linolsäure	41	
2		17	Ölsäure	42	
5		18		43	
7		25		47	
8		33	Eicosen	48	
12		40		51	

Probe 2.3 enthält in hohem Maße Diterpene. Viele Strukturen sind analog der Probe 2.1.

7.2.4 Auswertung Probe 2.4

Durch eine Vergrößerung werden die Peaks besser sichtbar. Mittels Auswertung der Massenspektren können die Pyrolyseprodukte identifiziert werden. Die folgende Abbildung zeigt das vergrößerte Pyrogramm der Probe 2.4 mit Angabe einiger der identifizierten Substanzen.



In der nachstehenden Tabelle sind weitere Angaben zu den Pyrolyseprodukten dieser Probe zu finden. Bei einem geringen Teil der identifizierten Substanzen sind die Ausgangsstoffe Faserstoffsubstanzen. Der größere Teil resultiert aus synthetischen Polymerstoffen.

In einem weiteren Analysenlauf wurde mit der Probe 2.4 bei einer reduzierten Pyrolysetemperatur gearbeitet (358 °C). Ziel dabei war, die biologisch teilabgebauten Stoffe schonender zu behandeln und nicht bis zu leicht flüchtigen Substanzen abzubauen. Aber auch dabei wurde kein Zuwachs an Pyrolyseprodukten mit höherer Retentionszeit erhalten.

Tabelle : Pyrolyseprodukte von Probe 2.4

Substanz	Retentionszeit min	Faserstoff als Ausgangssubstanz
Methylpyrrol	3,99	
Toluen	4,73	
Furfural	6,66	x
p-Xylen	7,9	
Styren	8,62	
2-Methyl-2-cyclopenten-1-on	9,14	x
Trimethylbenzen	13,2	
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on	13,47	x
Inden	14,1	
2-Hydroxy-2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-on	14,4	x
Undecan	15,92	
Dodecan	18,74	
Dodecan	19,1	
Tridecan	21,6	
Tridecan	21,87	
Tetradecan	24,38	
Tetradecan	24,55	
Pentadecan	27,07	
1-Octadecan	33,68	

7.2.5 Auswertung Probe 2.5

Die Abbildung zeigt das vergrößerte Pyrogramm der Probe 2.5 und die Tabelle weitere Informationen zu dieser Probe. Die im Schlamm der Biologie befindlichen Polymersybstanzen enthalten neben Substanzen aus synthetischen Polymeren auch einen Anteil an Komponenten, die Faserstoffen zuzuordnen sind. Dabei handelt es sich vorwiegend um phenolische Verbindungen, die ihren Ursprung im Lignin haben.

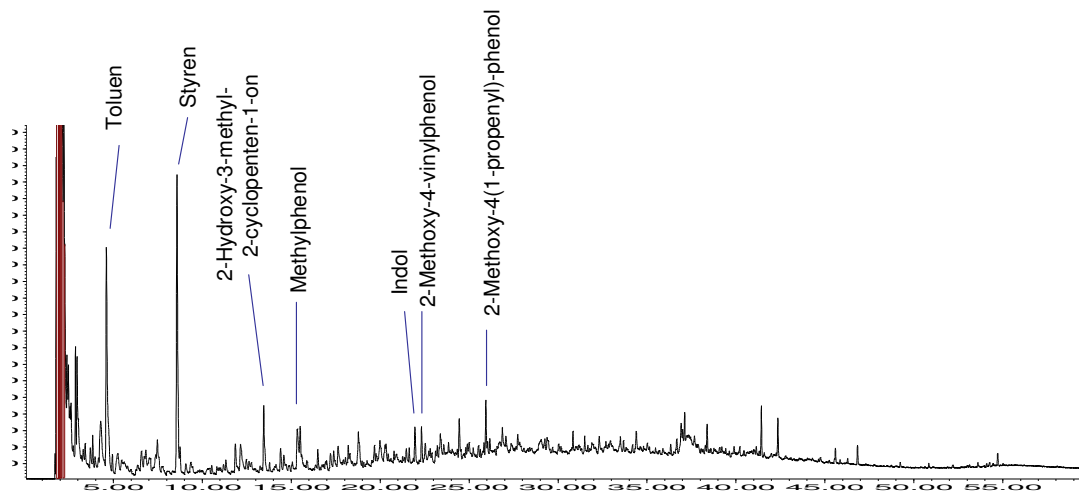


Tabelle : Pyrolyseprodukte von Probe 2.5

Substanz	Retentions- zeit min	Faserstoff als Ausgangssubstanz
3-Methylbutanal	2,87	
2-Methylbutanal	2,96	
Pyridin	4,29	
Toluen	4,61	
Ethylbenzen	7,47	
Styren	8,58	
α -Methylstyren	11,86	
Phenol	12,16	
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on	13,45	x
2-Methylphenol	14,59	x
Methylphenol	15,34	
2-Methoxyphenol	15,51	x
3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-on	16,44	x
4-Methylphenol	17,39	x
2,5-Dimethylphenol	17,64	
2-Methoxy-4-methylphenol	18,77	x
Indol	21,96	
2-Methoxy-4-vinylphenol	22,33	x
5-Methyl-1H-Indol	24,45	
2-Methoxy-4-(1-propenyl)-phenol	25,95	x
Propandiylobisbenzen	30,84	

7.2.6 Auswertung zur Probe 2.6

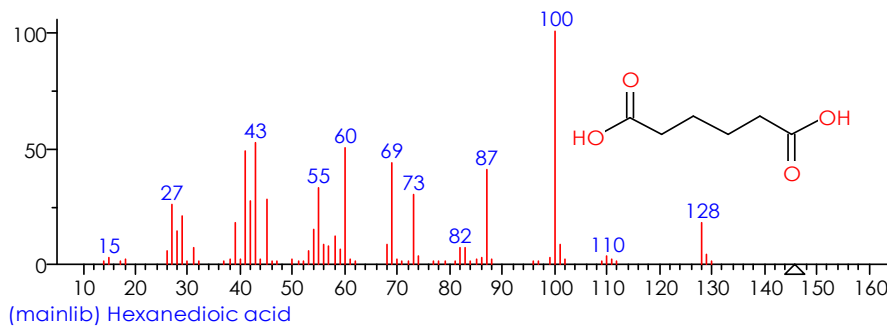
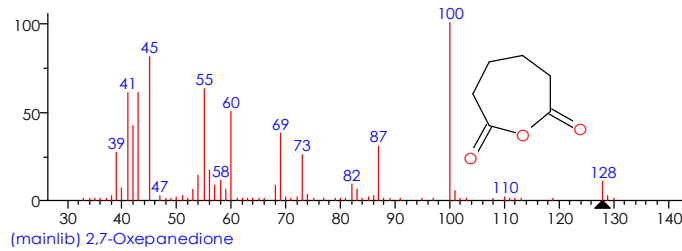
Peak	Ret.-Zeit	rel. A	Struktur	Korrelation
lfd.Nr	min	%	ggf Kurzbezeichnung	Jaffa.06
1	1,61	23,07	S-Verbindungen	
2	1,93	6,12	S-Verbindungen	85
6	5,7	0,95	Furfural	108,107,109,80,8
7	14,7	0,75	2-Methoxyphenol	
8	15,49	4,45	Levoglucosenon	94
9	18,7	1,22	1,4;3,6-Dianhydro- α -D-Glucopyranose	109,108
11	21,51	0,88	2-Methoxy-4-vinylphenol	92
12	25,77	9,07	1-Decen	96, 94, 40, 7
13	26,39	3,22	D-Allose	59,8
14	26,45	2,49	Levoglucozan	
16	30,51	4,2		94,33,24,7,58,40,104,93
17	31,35	2,77	2-Dodecyloxyethanol	24, 28
18	32,31	0,88	Tetradecansäure	99,93,38
20	34,81	2,75	Hexadecen	104,93,105,55,32,24,7,40,33,58
21	35,59	0,91	2-Hexadecyloxyethanol	
23	36,4	2,7	n-Hexadecansäure	107,93,99,108,38,80,58,7,55
24	36,96	2,84		24
30	38,43	0,78	S8	
32	38,71	4,67	Octadecen	105,93,32,104,80,40,55
35	40,8	1,1		127
37	41,87	1,23		24,36
42	44,84	3,08	Harzsäure	63,127
	54	--		127
	27,9	--	α -Callacoren	

Erläuterung zu den Referenzsubstanzen Datenbank „Jaffa.06“ der TU Dresden

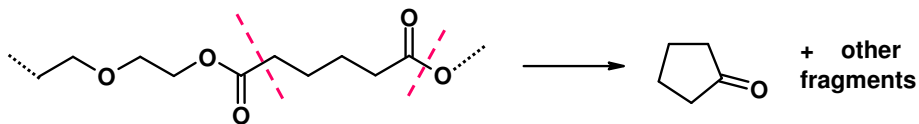
Substanz-Nr.	Substanz
7	AKD
8	Eucalyptus-Zellstoff
24	kation. Polymer-Lösung (hydriertes Petroleumdestillat)
28	kation. Acrylamid
32	aliph. Hydroxiverbindungen
33	Polyacrylamid in aliph. Kohlenwasserstoffen
36	kation. Acrylamid
38	Fettsäure
40	Polyolefine
55	AKD
58	AKD
59	NH-Sulfatzellstoff
63	Kolophonium
80	TMP
85	Biocid
93	anion. Polyacrylamid
94	Acrylsäureester, ungesätt. Carbonsäuren
96	Polyvinylalkohol, nichtionogenes Polymergemisch
99	Fettsäure
104	Fettalkoholmischung
105	Polyacrylamid
107	Stärke
108	Massestärke
109	Stärkeester
127	Harzleim

7.2.7 Auswertung zur Probe 2.7

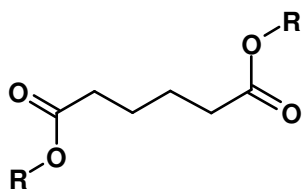
Massenspektren von Oxepandion und Adipinsäure



Bildung von Cyclopentanon aus Adipinsäureverbindungen:



Adipinsäureester:



Adipinsäureester
(Adipate)

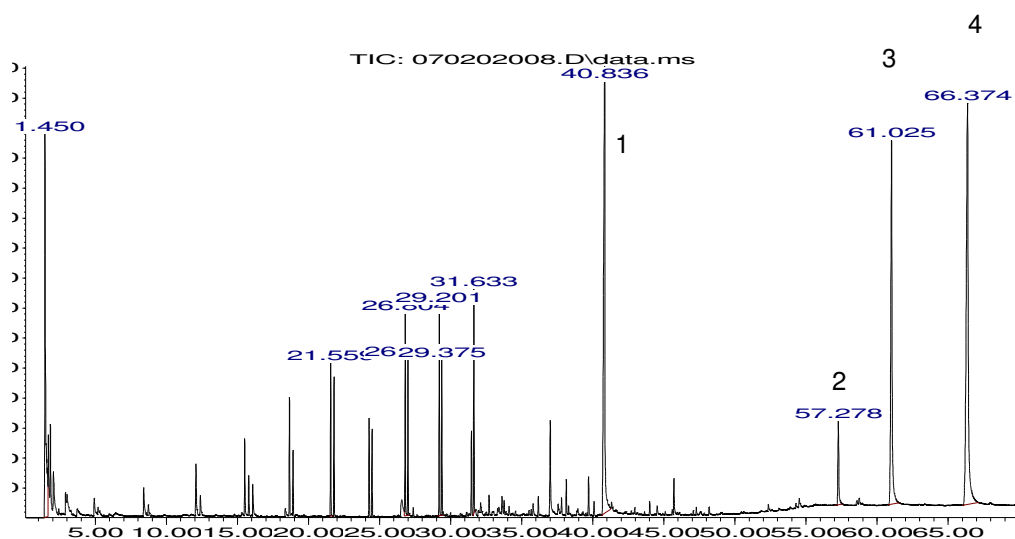
R: Ethyl, Methyl, Propyl, Butyl,...
Methylheptyl, Oxoalkenderivate,...

7.2.8 AKD-Analytik – 1

Ausgewählte Komponenten bei der Py-GC/MS von AKD

AKD 18/18	Keton	Alkadien
$\begin{array}{c} \text{C}_{16}\text{-CH}_2\text{-C-CH-C}_{16} \\ \parallel \quad \\ \text{O} \quad \text{COOH} \end{array}$ 532	$\begin{array}{c} \text{C}_{16}\text{-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-C}_{16} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ 506	$\text{C}_{16}\text{-CH=CH-CH=CH-C}_{15}$ 488
AKD 18/16	Keton	Alkadien
$\begin{array}{c} \text{C}_{16}\text{-CH}_2\text{-C-CH-C}_{14} \\ \parallel \quad \\ \text{O} \quad \text{COOH} \end{array}$ 504	$\begin{array}{c} \text{C}_{16}\text{-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-C}_{14} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ 478	$\text{C}_{16}\text{-CH=CH-CH=CH-C}_{13}$ 460
AKD 16/16	Keton	Alkadien
$\begin{array}{c} \text{C}_{14}\text{-CH}_2\text{-C-CH-C}_{14} \\ \parallel \quad \\ \text{O} \quad \text{COOH} \end{array}$ 476	$\begin{array}{c} \text{C}_{14}\text{-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-C}_{14} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ 450	$\text{C}_{14}\text{-CH=CH-CH=CH-C}_{13}$ 432
Molmassen		

Pyrogramm AKD C 18 (AKD Referenz 2)

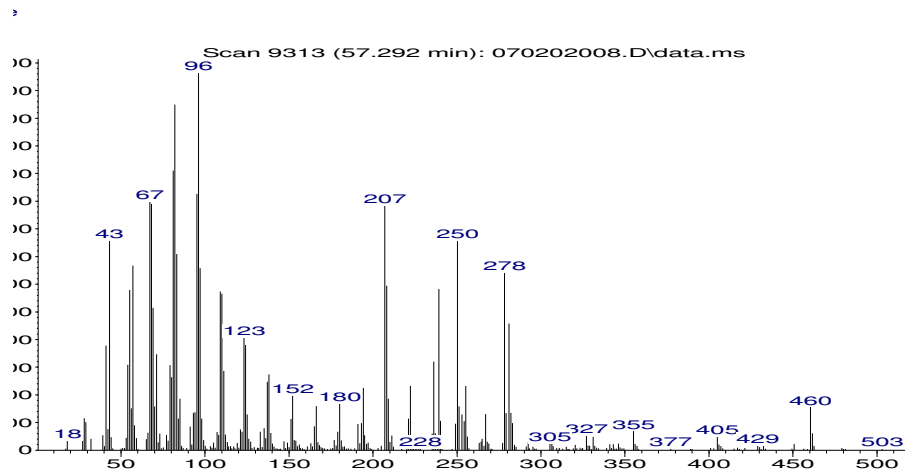


Der mit 1 gekennzeichnete Peak resultiert aus der Oktadekansäure. Diese könnte auch aus anderen Substanzen bei der Pyrolyse entstehen und deutet somit nicht zwingend auf AKD hin.

Die Massenspektren der Peaks 2,3 und 4 lassen sich AKD-typischen Pyrolyseprodukten zuordnen.

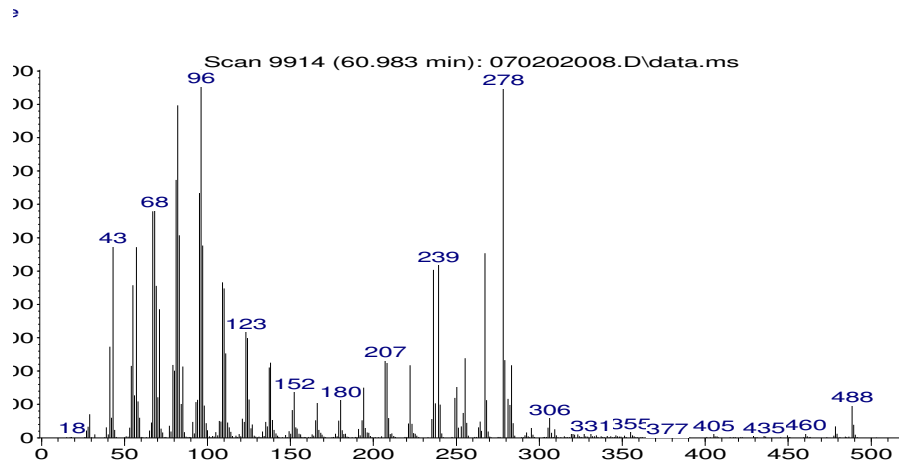
Massenspektrum Peak 2 (Alkadien 18/16, MW 460)

AKD Referenz 2



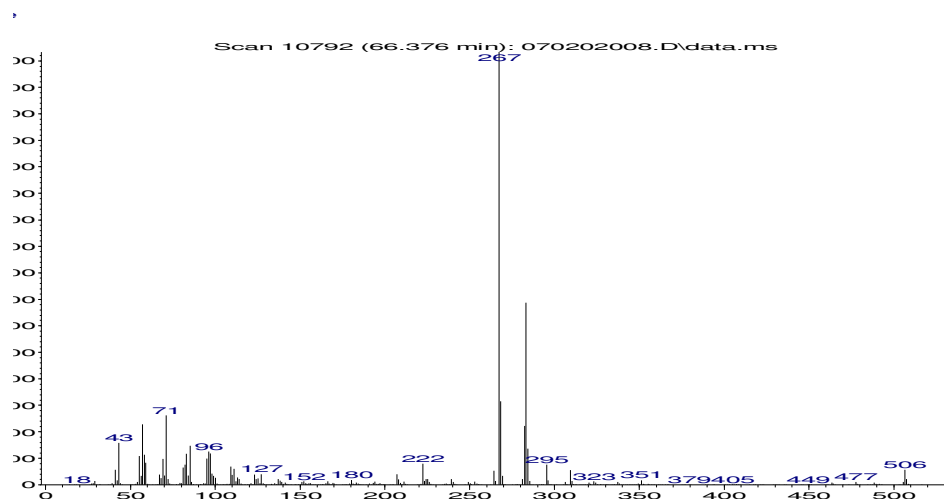
Massenspektrum Peak 3 (Alkadien 18/18, MW 488)

AKD Referenz 2

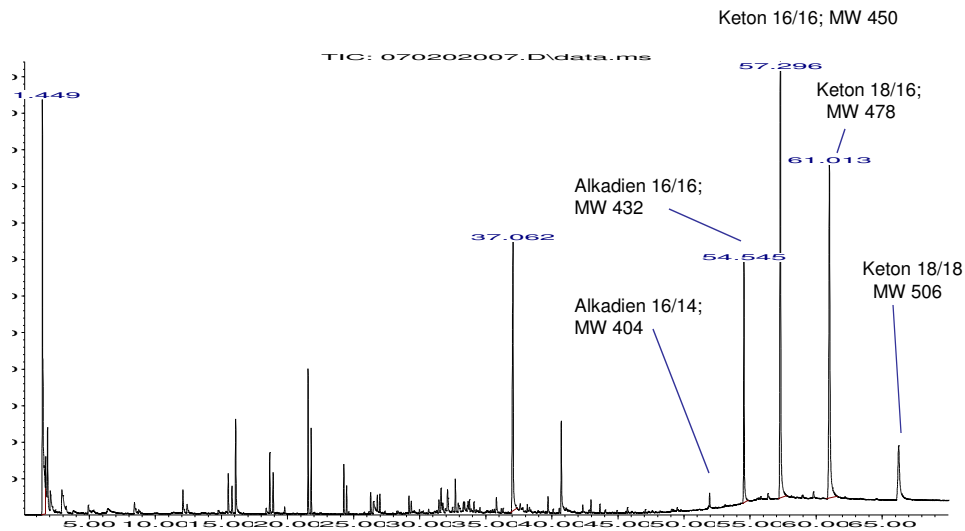


Massenspektrum Peak 4 (Keton 18/18, MW 506)

AKD Referenz 2

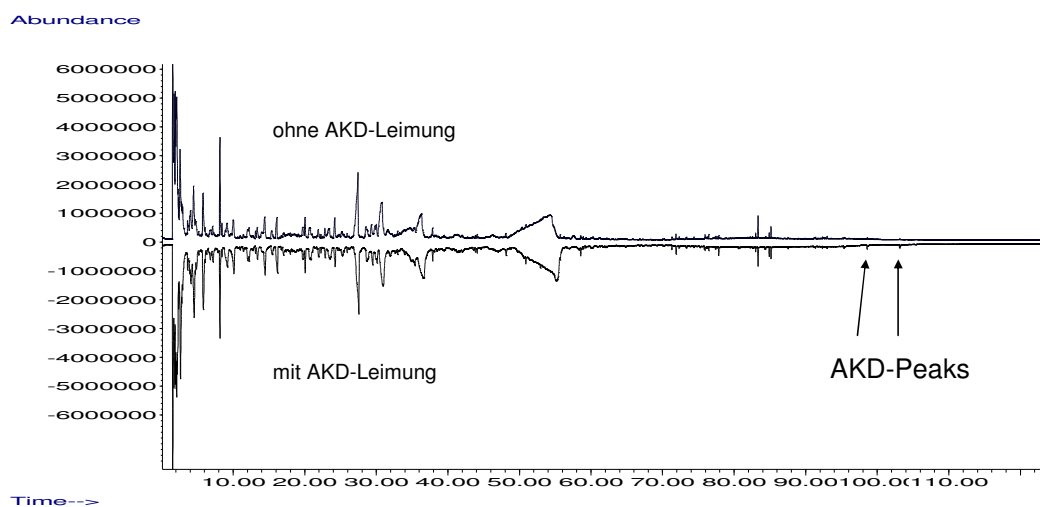


Pyrogramm AKD Referenz 3 (C16/C18 Infor 74)



Die für AKD spezifischen Massenspektren sind insbesondere die Signale der aus dem Ausgangsprodukt hervorgegangenen, unzerkleinerten Moleküle des jeweiligen Ketons und auch des Alkadiens.

7.2.9 Messung von AKD im Rohpapier



Die Massenspektren der AKD-typischen Peaks zeigen eine gute Übereinstimmung zu relevanten Peaks verschiedener AKD-Produkte.

Tabelle : Peak-Übereinstimmungen Rohpapier-Datenbank

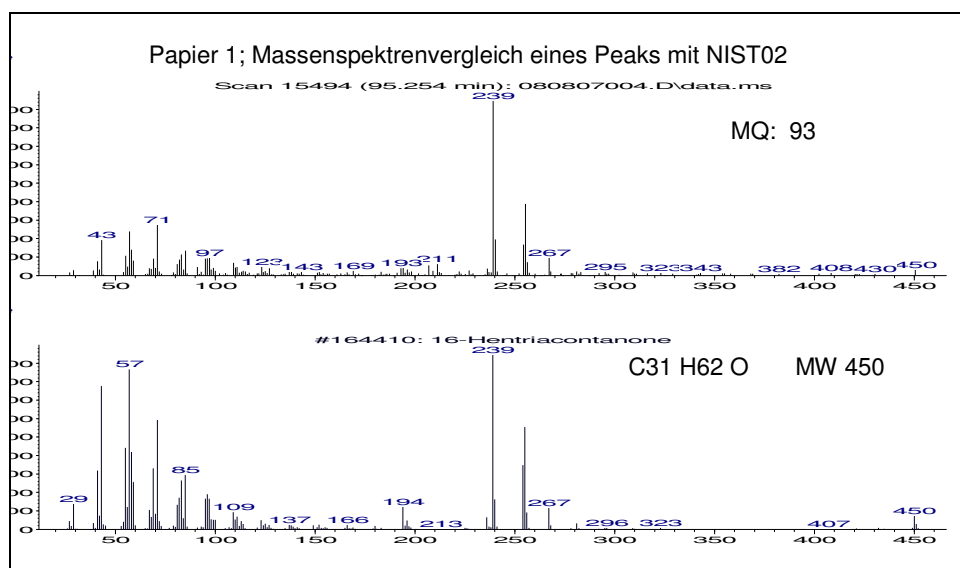
Retentionszeit Rohpapier mit AKD (min)	AKD-Produkt	INFOR-Nr. (TU DD)	Match-Quality
98,54	AKD-Referenz 3 (C16/18)	74	83
	INFOR-Referenzprobe	7	83
103,12	INFOR-Referenzprobe	7	94
	AKD-Referenz 4	57	93
	AKD-Referenz 2 (C18)	75	93
	AKD – Referenz 5	77	91
	AKD-Referenz 3 (C16/18)	74	87

Diese für AKD charakteristischen Peaks sind im Pyrogramm des Rohpapiers ohne AKD nicht vorhanden.

7.2.10 Nachweis von AKD im Strich

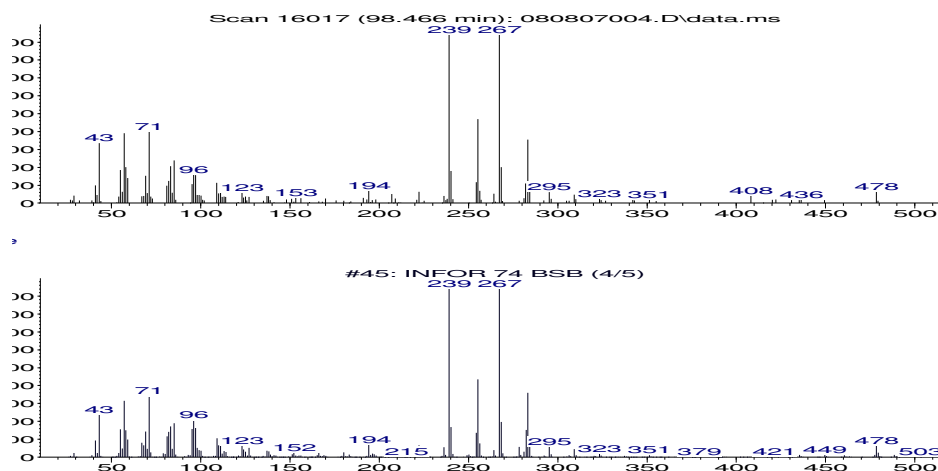
Auswertung von einzelnen Peaks des Pyrogrammes der Strichschicht von Probe 3.1

Peak 1 (RT 95,25)



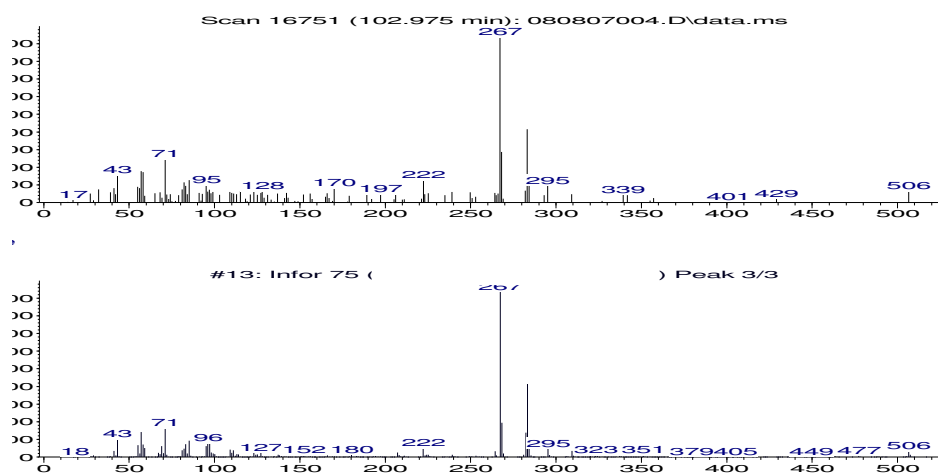
Peak 2 (RT 98,47)

Papier 1: Massenspektrenvergleich eines Peaks mit
AKD Referenz 3 (C16/18) MQ 95

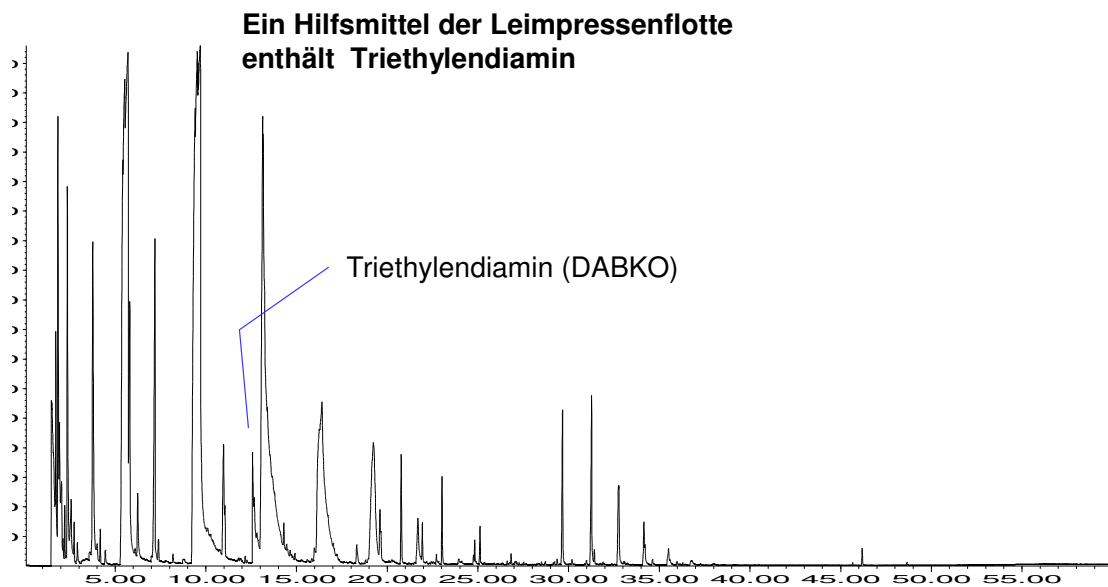


Peak 3 (RT 102,98)

Papier 1: Massenspektrenvergleich eines Peaks mit
AKD-Referenz 2 (C18) MQ 87



7.2.11 Bildung von Bicin bei Mischung von Komponenten



Eine Mischung dieses Hilfsmittels mit Glyoxal ergab eine Substanz mit folgendem Pyrogramm:

