

**Forschungszentrum Karlsruhe**

**Technik und Umwelt**

**Wissenschaftliche Berichte**

**FZKA 6489**

**Mechanistische Untersuchungen zum Einfluss intra- und intermolekularer  
Sauerstoffübertragungsreaktionen sowie zu strukturell bedingten  
Bildungstendenzen bei der De-Novo-Synthese von PCDD und PCDF**

**Jörg Wilhelm**

**Institut für Technische Chemie**

Von der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Ruprecht-Karls-  
Universität Heidelberg genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
2000

## Abstract

### **Mechanistische Untersuchungen zum Einfluss intra- und intermolekularer Sauerstoffübertragungsreaktionen sowie zu strukturell bedingten Bildungstendenzen bei der De-Novo-Synthese von PCDD und PCDF**

Die thermische Dioxinbildung aus amorphen Kohlepartikeln auf Flugaschen wird als Verbindung von Übergangsmetall-katalysierter heterogener Oxidation und gleichzeitig ablaufender Chlorierung der Produkte unvollständiger Verbrennung unter dem Begriff der *De-Novo-Synthese* zusammengefasst. Durch Auswahl eines Systems geeigneter Modellverbindungen wurde der strukturelle Einfluss im Randbereich von Graphenschichten auf die Bevorzugung der Bildung von polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) gegenüber -Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) aufgezeigt. Des Weiteren konnte durch Isotopenmarkierung mit gasförmigem <sup>18</sup>Sauerstoff ein Zusammenhang zwischen dem Fortschreiten der heterogenen Oxidation und der PCDF-Bildung nachgewiesen werden. Die Festphase stellt sowohl für die Bildung von CO/CO<sub>2</sub>, als auch für die Bildung halogener Phenole, Dioxine und Furane eine äußerst effiziente Quelle dar. Durch Verwendung geeigneter sauerstoffhaltiger Vorläufersubstanzen lässt sich wiederum unter Isotopenmarkierung demonstrieren, dass sowohl inter- als auch intramolekulare Sauerstofftransfermechanismen für die Ausbildung der Etherbindungen in den gebildeten PCDD und PCDF verantwortlich sein können.

### **Mechanistic investigations on the influence of intra- and intermolecular oxygen transfer reactions and formation tendencies due to structure elements in the de novo synthesis of PCDD and PCDF**

The thermal *de novo* formation of polychlorinated dioxins (PCDD) and -furans (PCDF) is commonly understood as a combination of both heterogeneous oxidation and chlorination of carbonaceous particles catalyzed by transition metal salts. Implementation of thermal experiments with a model compound system strongly suggests the preferred formation of dibenzofurans versus dioxins from various structure elements simulating the edges of the graphite-like carbon body. A correlation between the extent of the heterogeneous oxidation reaction and PCDF formation could be drawn from isotope labeling experiments using gaseous <sup>18</sup>-oxygen. The solid amorphous carbon turns out to be an efficient oxygen source for unlabeled CO/CO<sub>2</sub>, polychlorinated phenols, dioxins and furans. <sup>18</sup>-Oxygen labeling experiments using precursors with oxygen containing functional groups indicate that both intra- and intermolecular oxygen transfer reactions may be responsible for the formation of ether bonds inherent in PCDD and PCDF produced from their parent molecules.

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>KENNTNISSTAND .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Toxizität .....</b>	<b>3</b>
<b>2.2</b>	<b>Thermische Dioxinbildung .....</b>	<b>4</b>
2.2.1	<i>Reaktionsmechanismen .....</i>	<i>4</i>
2.2.2	<i>Die Precursor-Theorie .....</i>	<i>5</i>
2.2.3	<i>Die De-Novo-Synthese .....</i>	<i>9</i>
<b>2.3</b>	<b>Kohlenstoffstruktur .....</b>	<b>10</b>
<b>2.4</b>	<b>Funktionelle Gruppen .....</b>	<b>10</b>
<b>2.5</b>	<b>Sauerstoff-Oxidation .....</b>	<b>11</b>
<b>2.6</b>	<b>Katalysierte Kohlevergasung .....</b>	<b>12</b>
2.6.1	<i>Der Elektronentransfermechanismus .....</i>	<i>12</i>
2.6.2	<i>Der Grenzflächenmechanismus .....</i>	<i>12</i>
2.6.3	<i>Sauerstofftransfermechanismus .....</i>	<i>12</i>
2.6.4	<i>Spillover-Mechanismus .....</i>	<i>13</i>
<b>2.7</b>	<b>Der Chlorierungsmechanismus .....</b>	<b>14</b>
<b>3</b>	<b>PROBLEMSTELLUNG .....</b>	<b>18</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>19</b>
<b>4.1</b>	<b>Probenvorbereitung .....</b>	<b>19</b>
<b>4.2</b>	<b>Modellsubstanzen .....</b>	<b>20</b>
<b>4.3</b>	<b>Charakterisierung der Flugaschen .....</b>	<b>22</b>
<b>4.4</b>	<b>Reaktionsapparatur .....</b>	<b>23</b>
<b>4.5</b>	<b>Analytik .....</b>	<b>24</b>
4.5.1	<i>Online-Massenspektrometer .....</i>	<i>24</i>
4.5.2	<i>Probenaufarbeitung .....</i>	<i>27</i>
4.5.3	<i>Verwendete Geräte .....</i>	<i>30</i>
4.5.4	<i>Messprinzip .....</i>	<i>30</i>
<b>4.6</b>	<b>Berechnung der Sauerstoffbilanzen .....</b>	<b>32</b>
4.6.1	<i>HRGC-HRMS/LRMS-Analyse: <sup>18</sup>O-Gehalt in PCDD/F und PCPh .....</i>	<i>32</i>
4.6.2	<i>Online-MS: <sup>18</sup>O-Gehalt in der Gasphase .....</i>	<i>33</i>
4.6.3	<i>SNMS/SIMS-Messungen .....</i>	<i>34</i>
<b>4.7</b>	<b>Fehlerrechnung .....</b>	<b>35</b>
<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>36</b>
<b>5.1</b>	<b>Bestimmung geeigneter Reaktionsparameter .....</b>	<b>36</b>
5.1.1	<i>System .....</i>	<i>36</i>
5.1.2	<i>Reaktionsgas .....</i>	<i>38</i>
5.1.3	<i>Reaktionsdauer .....</i>	<i>39</i>
5.1.4	<i>Reaktionstemperatur .....</i>	<i>39</i>
<b>5.2</b>	<b>PCDD/F-Bildungspotentiale von PAK und strukturell verwandten Modellverbindungen .....</b>	<b>40</b>
5.2.1	<i>PCDD/F-Bildungspotentiale verwendeter Modellsubstanzen .....</i>	<i>42</i>
<b>5.3</b>	<b>Biphenyl als effizienter PCDF-Precursor .....</b>	<b>46</b>
<b>5.4</b>	<b>Austauschreaktionen von <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O bei Dibenzofuran und PCDF .....</b>	<b>49</b>

<b>5.5 Isotopenmarkierung mit 18-Sauerstoff bei PAK-dotierten Modellflugaschen.....</b>	<b>50</b>
5.5.1 <i>Zusammensetzung der Gasphase</i> .....	51
5.5.2 <i>Sauerstoffbilanz</i> .....	57
5.5.3 <i>Zusammenfassung</i> .....	59
5.5.4 <i>Isotopenverteilung bei PCDD/F und PCPh</i> .....	60
5.5.5 <i>Zusammenfassung</i> .....	65
<b>5.6 De-Novo-Synthese unter Inertgas .....</b>	<b>68</b>
<b>5.7 Isotopenmarkierung mit 18-Sauerstoff bei Flugaschen .....</b>	<b>69</b>
5.7.1 <i>Zusammensetzung der Gasphase</i> .....	69
5.7.2 <i>Gas- und O-isotopenspezifische Bilanz</i> .....	71
5.7.3 <i>Isotopenverteilung bei PCDD/F und PCPh</i> .....	74
5.7.4 <i>Reaktivität und Ausbeuten</i> .....	78
5.7.5 <i>Isotopenverteilung bei PCDD</i> .....	81
<b>5.8 Einfluss von CH-Gehalt in Aktivkohlen auf PCDD/F-Ausbeuten .....</b>	<b>84</b>
5.8.1 <i>PCDD-Ausbeuten</i> .....	86
5.8.2 <i>PCDF-Ausbeuten</i> .....	87
5.8.3 <i>AOX-Wert</i> .....	87
<b>6 ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>88</b>
<b>7 BEWERTUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>92</b>
<b>8 LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>93</b>
<b>9 ANHANG .....</b>	<b>100</b>
<b>9.1 A) Chromatogramme zur PCDF-Bildung aus Fluoren auf verschiedenen SiO<sub>2</sub>/Silikatmatrices .....</b>	<b>100</b>
<b>9.2 B) Bestimmung des Sauerstoffisotopengehalts in CO/CO<sub>2</sub>, PCDD und PCDF aus Online/GC-MS-Messungen .....</b>	<b>102</b>
<b>9.3 Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>129</b>

## 1 Einleitung

Durch den Chemieunfall von Seveso <sup>[1,2]</sup> vom 10.07.1976 ist das Umweltgift „Dioxin“ in das Bewusstsein der Bevölkerung gerückt. Mit kritischem Interesse werden seither mögliche Dioxin-Quellen als Folge unvollständiger Verbrennungsprozesse <sup>[3-17]</sup> oder der Verseuchung von Lebensmitteln durch Beimengungen sogenannter „technischer“ Chargen in die Futtermittel der Tierzucht verfolgt <sup>[18]</sup>.

Als wichtigste Immissionsquellen für den Menschen werden neben punktuell auftauchenden Unfällen der chemischen Industrie insbesondere Nahrungsmittel angesehen, die tierische Fette enthalten. Besonders die Produktion von 2,4,5-T (Trichlorphenol) und PCP (Pentachlorphenol) hat wiederholt zu Kontaminationen nach Unfällen geführt. Die dabei als Verunreinigungen mit enthaltenen PCDD/F konnten in Langzeitsstudien im Fettgewebe von betroffenen Angestellten nachgewiesen werden <sup>[19,20]</sup>.

Darüber hinaus werden häufig Textilien aus Baumwolle in den oftmals tropischen Herkunftsländern zur Konservierung mit PCDD-kontaminiertem Pentachlorphenol behandelt. Auf diese Weise werden einerseits Dioxine über den Hautkontakt aufgenommen, andererseits stellt die Reinigung von Textilien die wichtigste permanente Dioxinquelle für Abwässer aus privaten Haushalten dar.

Als natürliche Quellen sind in erster Linie Waldbrände zu nennen. Eine biogene Produktion, die über die mikrobiell in Weißfäulepilzen erzeugte enzymatische Kondensation chlorierter Phenole <sup>[21]</sup> abläuft, wird diskutiert. Es gilt aber als unwahrscheinlich, dass auf diesem Wege umweltrelevante Mengen produziert werden können.

Neben Verunreinigungen spielen aber auch eine Reihe thermischer Prozesse für die Exposition des Menschen mit Dioxinen eine bedeutende Rolle. Anlagen zur Hausmüllverbrennung zählen zu den wichtigsten Emittenten. Eine ganze Reihe administrativer und technischer Gegenmaßnahmen hat in den beiden letzten Jahrzehnten in diesem Sektor zu deutlich reduzierten Emissionen geführt <sup>[22-25]</sup>.

Seit 1986 besteht aufgrund der „TA Luft“ für die Betreiber von Verbrennungskraftwerken ein generelles Minimierungsgebot für die Freisetzung von Dioxinen, das sich am „Stand der Technik“ orientiert. Eine Verschärfung dieses Gebots erfolgte mit Inkrafttreten der 17. BImSchV vom 01.12.1990, die für Müllverbrennungskraftwerke eine maximale Emission von 0,1 ng TEQ (Toxizitätsäquivalente) pro Kubikmeter Abgas festlegt <sup>[25]</sup>. Daraus ergab sich die Notwendigkeit einer Nachrüstung von Kraftwerken mit Rauchgasreinigungssystemen bis zum 01.12.1996. Seitdem stellt die Müllverbrennung in der Bundesrepublik Deutschland nach Einschätzung der UNO <sup>[26]</sup> in der Relation zu anderen Prozessen keine bedeutende Dioxinquelle mehr dar. Es wird geschätzt, dass durch diese Maßnahme die Emissionen in Deutschland mit etwa 4 g TEQ pro Jahr auf 1% des Bezugswertes aus dem Jahre 1990 gesenkt werden konnten <sup>[8]</sup>.

Auch wenn kaum noch relevante Mengen dieser Verbindungen in die Umwelt emittiert werden, können im Washwasser von Reinigungsstufen des Rauchgases nach wie vor große Probleme mit Anreicherungen und Verschleppungen großer Dioxinmengen entstehen. Eingedenk der Tatsache, dass die in den HCl-Wäschern gewonnene Salzsäure als technisches Produkt auf den freien Markt kommt und mitunter hoch kontaminiert sein kann <sup>[21,27]</sup>, darf eigentlich noch nicht von einer Lösung des Dioxinproblems gesprochen werden. In anderen Industrienationen wie Japan, Belgien und Frankreich stellt die kontrollierte Verbrennung von Hausmüll nach

wie vor eine bedeutende, wenn nicht gar die Hauptquelle für polychlorierte Dioxine und Furane dar <sup>[26]</sup>. Nach neuesten Studien der amerikanischen Umweltaufsichtsbehörde EPA (Environmental Protection Agency) wird wiederum in der Praxis die unkontrollierte und offiziell verbotene Hausmüllverbrennung im privaten Sektor mit ca. 1000 g TEQ pro Jahr (USA) als ebenso wichtige Dioxinquelle gehandelt <sup>[28]</sup>. Die Höhe des geschätzten Eintrags in die Umwelt ist naturgemäß mit einer hohen Unsicherheit behaftet. Metallrückgewinnungsprozesse wie in Kabelabbrenn- und Sinteranlagen werden als weitere wichtige anthropogene Dioxinquellen angesehen.

Die chemischen Prozesse, die mutmaßlich für die thermische Dioxinbildung verantwortlich sind, weisen bei allen thermischen Prozessen im Niedrigtemperaturbereich große Gemeinsamkeiten auf. Insofern liefern Simulationsexperimente am Beispiel Flugasche wichtige allgemeine Erkenntnisse zu heterogenen Oxidationsreaktionen über eine Vielzahl kohlenstoffhaltiger Konglomerate, die zur Dioxinbildung befähigt sind.

Ausgangspunkt für diese Arbeit war die Erforschung ausgewählter struktureller Merkmale des amorphen Kohlenstoffs, die potentiell für die Ausbildung von Etherbrücken und somit auch für die Entstehung mutmaßlicher Strukturelemente mit dem Charakter von Vorläuferverbindungen bei der De-Novo-Syntese von PCDD/F verantwortlich sind.

Zur Bestimmung des Verhaltens funktioneller Gruppen in den Randstrukturen der Graphen-Schichten werden PAK-analoge Modellverbindungen eingesetzt. Durch Untersuchung der Isotopenverteilung von <sup>16</sup>O und <sup>18</sup>O in CO, CO<sub>2</sub>, PCDD, PCDF sowie PCPh nach thermischer Behandlung der Proben in einer He/<sup>18</sup>O<sub>2</sub> Atmosphäre wird nach Zusammenhängen zwischen heterogener Oxidation und der Dioxinbildung gesucht. Als Proben dienen sowohl reale Flugaschen als auch Modellmischungen mit definierten sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen, die ausgewählten Strukturen der sogenannten „Oberflächenkomplexe“ des Sauerstoffs in amorphen Kohlen entsprechen.

## 2 Kenntnisstand

Das Umweltgift „Dioxin“ wurde, außer zur Synthese kleinerer Mengen von Analysestandards, niemals vorsätzlich in industriellem Maßstabe produziert. Seine Entstehung ist die Folge unterschiedlichster anthropogen oder natürlich generierter chemischer Prozesse, die zur parallelen Bildung einer Vielzahl sogenannter Kongenere, d.h. gemeinsam gebildeter Verbindungen mit gleichem Stammgerüst, führt. Durch unterschiedliche Anzahl und Positionierung an Chloratomen können anhand des Substitutionsmusters 75 Kongenere von (poly-)chlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) sowie 135 Kongenere der strukturell verwandten Dibenzofurane (PCDF) unterschieden werden (Bild 1):

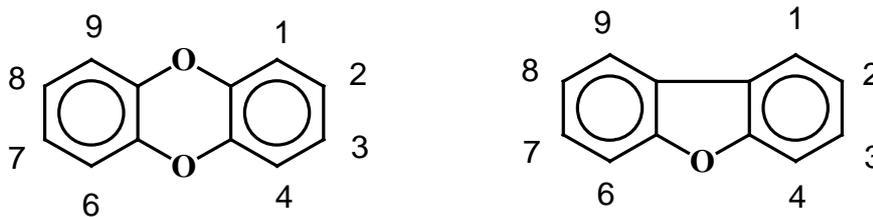


Bild 2.1 Nummerierung der möglichen Positionen von Chlorsubstituenten am Dibenzo-p-dioxin- und am Dibenzofurangerüst

Die relativen Anteile der gebildeten Isomeren einer Homologenreihe (Isomere einer Verbindung gleichen Chlorierungsgrades) hängen vom jeweiligen Entstehungsprozess ab. Bemerkenswert ist dabei die Tatsache, dass sich für PCDD/F aus Müllverbrennungsanlagen ein allgemein reproduzierbares „Isomerenmuster“ nachweisen lässt. Unabhängig von Standort und Betriebsweise des jeweiligen Müllverbrennungskraftwerkes sind offensichtlich analoge Bildungswege für die Dioxinbildung verantwortlich. Das Interesse an den jeweiligen Konzentrationen der Einzelverbindungen begründet sich aus der von der Stellungsisomerie der Chloratome abhängigen Toxizität.

### 2.1 Toxizität

Das sogenannte „Seveso-Dioxin“ 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin, welches durch ein unkontrolliertes „Nachreagieren“ einer noch nicht vollständig abreagierten Charge zur TCP-Herstellung bei der Kondensation von Trichlorphenol entstand<sup>[1,2]</sup>, ist der wohl giftigste Vertreter der Dioxine und Furane. Seine akute Toxizität wird mit einer tödlichen Minimaldosis von 1 µg/kg, bezogen auf das Körpergewicht von Versuchstieren (LD<sub>50</sub> bei Meerschweinchen), angegeben. Sie liegt damit höher, als die von Strychnin, Curarin und dem Schimmelpilzgift Aflatoxin B<sub>1</sub><sup>[29]</sup>. Tatsächlich wird aber für die Bewertung das jeweils empfindlichste Versuchstier herangezogen, ohne die genetische Verwandtschaft der Spezies zum Menschen zu berücksichtigen. Die Dosis-Wirkung-Beziehungen gegenüber Chemikalien liegen jedoch selbst bei Säugetieren häufig um mehrere Zehnerpotenzen auseinander und der Mensch reagiert auf Dioxine sehr wahrscheinlich weitaus weniger empfindlich, als das Meerschweinchen.

Chlorakne ist das wichtigste klinische Merkmal einer akuten Dioxin-Exposition <sup>[30]</sup>. Dazu kommen Reizungen der Atemorgane sowie Kopfschmerzen und Übelkeit als Folge der Wirkung auf das Nervensystem.

Während die Mehrzahl der Kongenere toxisch unbedeutend erscheint <sup>[20]</sup>, ist das gemeinsame Merkmal der hochgiftigen Isomeren eine Chlorierung in den lateralen Positionen <sup>[20,21,31,32]</sup>. Um die relativen Toxizitäten mit den jeweiligen Konzentrationen der betreffenden Kongenere in Umweltproben in Zusammenhang zu bringen, werden die jeweils bestimmten Konzentrationen pro Isomer mit einem spezifischen TE-Faktor (TE = Toxic Equivalent) multipliziert <sup>[29,31,32]</sup>. 2,3,7,8 Dibenzo-p-dioxin besitzt die höchste bekannte Toxizität anthropogen hergestellter Substanzen. Diesem Isomer wird der Referenzfaktor 1 zugewiesen. Die TE-Faktoren anderer Isomere werden auf diesen Wert bezogen und unterscheiden sich zumeist um Zehnerpotenzen. Auch die strukturell verwandten coplanaren PCB können nach diesem Konzept auf das giftigste Dioxinisomer bezogen werden <sup>[31,32]</sup>. Die Summe der Konzentrationen aller Isomere, multipliziert mit den jeweiligen TE-Faktoren ergibt das Toxizitätsäquivalent (TEQ) einer Probe, bezogen auf deren Masse oder Volumen. Synergistische Effekte bezüglich der Giftwirkung werden in diesem Konzept allerdings nicht erfasst, so dass das Gefahrenpotential nur summarisch abgeschätzt werden kann.

Von besonderem Interesse sind teratogene, mutagene und karzinogene Eigenschaften, die mit Dioxinen in Verbindung gebracht werden. Während in Tierversuchen mit Mäusen und Ratten nach oraler Gabe von 0,1 bis 10 µg/kg (Körpergewicht) und Tag vermehrt maligne Tumoren in der Leber nachgewiesen werden konnten <sup>[20]</sup>, ist die krebsauslösende bzw. krebsfördernde Wirkung der Dioxine auf den Menschen nach wie vor strittig. Einerseits lässt sich am Beispiel der Seveso-Opfer demonstrieren, dass aus dieser Personengruppe bislang keine signifikant vermehrte krebsbedingte Mortalität gefunden wurde. Aus einer Langzeitstudie der BASF, basierend auf einem Unfall von 1953 (Fehlreaktion bei TCP-Herstellung), lässt sich hingegen aus der Gesamtheit der an Chlorakne erkrankten verunfallten Personen eine statistisch signifikante verdoppelte Krebsmortalität gegenüber dem Bevölkerungsdurchschnitt nachweisen <sup>[19]</sup>.

Der Metabolismus von TCDD im Menschen verläuft vermutlich über das Cytochrom 450/Monooxygenase-System (Halbwertszeit: 6–8 Jahre). Die Eliminierung erfolgt wahrscheinlich in der Galle. Nicht-2,3,7,8-substituierte Verbindungen werden sehr schnell eliminiert.

## 2.2 Thermische Dioxinbildung

### 2.2.1 Reaktionsmechanismen

Seit der Entdeckung der Bildung von Dioxinen im Bereich der Rauchgasreinigung von Verbrennungsanlagen werden zwei mutmaßliche Bildungswege kontrovers diskutiert:

- (i) *Precursor-Theorie*: Die Bildung aus (teils mehrfach ungesättigten) gasförmigen aromatischen oder C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>-Vorläuferverbindungen
- (ii) *De-Novo-Synthese*: Die Freisetzung von PCDD/F aus Vorläuferstrukturen der rußartigen Kohle im Konglomerat von Flugaschen. Verantwortlich ist mutmaßlich eine Kombination aus Übergangsmetallkatalysierten heterogenen Oxidations- und Chlorierungsreaktionen.

### 2.2.2 Die Precursor-Theorie

Im Grunde genommen muss die These, gasförmigen Vorläuferverbindungen (Precursor) einen wichtigen Beitrag zur Dioxinbildung zuzuschreiben, in zwei Unterthesen aufgeteilt werden:

- (i) Kleine  $C_2$ – $C_5$ -Bausteine aggregieren als Produkte unvollständiger Verbrennung im 400–800 °C heißen Abgas zu einkernigen aromatischen  $C_6$ -/ $C_{12}$ -Vorläuferverbindungen.
- (ii) Diese Precursor reagieren entweder direkt in der Gasphase oder auf der Flugasche im Bereich der Elektrofilter im Temperaturbereich von 250–400 °C zu PCDD und PCDF.

Zu (i): Eine Reihe von Experimenten bezieht sich auf den Aufbau von  $C_6$ -Ringen aus  $C_2$  bis  $C_5$ -Aliphaten unter anschließender Aromatisierung.

Froese und Hutzinger <sup>[33–35]</sup> (1995, 1997) untersuchten die Cyclisierung und Chlorierung von Ethan, Ethen und Acetylen zu PCPh und PCBz.

Mulder <sup>[36]</sup> (1993) berichtet von der Oxychlorierung des Propens und seinem PCDD/F-Bildungspotential, das allerdings auf die katalytische Aktivität der Flugasche bei der Kondensation kleinerer Moleküle zurückgeführt wird.

Addink <sup>[37]</sup> (1995) konnte zeigen, dass selbst Hexan als gesättigter Aliphat unter analogen Reaktionsbedingungen auf der Oberfläche von Flugaschen in ähnlicher Größenordnung zu PCDD/F umgesetzt wird, wie einfach-chlorierte Aromaten (Chlorbenzol). Hexan wurde hier unter dem Aspekt des Modellcharakters für den Anteil gesättigter Strukturen (Methyl(en)-, Ethyl(en)-, etc) im Ruß eingesetzt. Der CH-Gehalt der Kohlepartikel spielt somit möglicherweise bei der Dioxinbildung eine wichtige Rolle.

Sidhu und Dellinger <sup>[38]</sup> (1997) untersuchten den Einfluss von Hexan auf die Kondensation chlorierter Phenole im Hinblick auf die Rolle des Hexans als Wasserstoffquelle für a) die Chloridabspaltung bei der Ausbildung einer Biphenylbindung aus chlorierten Diphenylethern zu PCDF und b) das „Quenchen“ der Dioxinbildung durch Absättigung reaktiver Phenoxyradikale.

In dieselbe Richtung geht der Ansatz von Ryan <sup>[39]</sup> (1999) bei der Untersuchung des Einflusses von Hexan als Wasserstoffquelle bei (De-)Chlorierungsreaktionen mit  $FeCl_3$  an Aktivkohlen. Dabei subtrahierte er den Anteil der durch die Precursor-Rolle des Hexans gebildeten PCDD/F von den de-novo-gebildeten Dioxinen/Furanen der Aktivkohle und stieß auf eine deutliche Verschiebung zur Bildung niedrigchlorierter Kongenere.

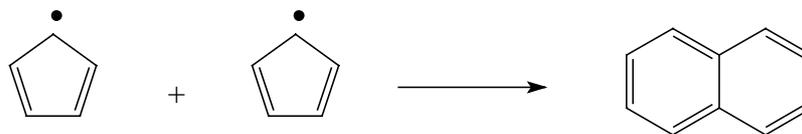
Bei der Interpretation von Homologenschemata drängt sich somit die Frage nach der Stellung und Herkunft von Wasserstoffen am Aromatengerüst ebenso auf, wie die nach der Stellungsisomerie der Chloratome. Hagenmaier et al. (1987) <sup>[10]</sup> fanden bei der  $CuCl_2$ -katalysierten Dechlorierung von PCDD/F auf Flugaschen heraus, dass Deuterium, bzw. Tritium aus dem zur Flugasche beigefügten  $D_2O/T_2O$  in das PCDD/F-Gerüst zur Absättigung freigewordener Valenzen eingebaut wird. Leider wurden keine Untersuchungen über die mögliche Deuterierung des amorphen Kohlenstoffs durchgeführt.

Neben den experimentell bestätigten, aber schwer zu interpretierenden vielstufigen Aufbaureaktionen chlorierter Aromaten aus gesättigten und einfach ungesättigten Aliphaten, drängt sich nach dem Vorbild von Reaktionen im synthetischen Maßstab die Suche nach geeigneten zweifach ungesättigten Vorläuferverbindungen auf, die

bereits die Doppelbindungsäquivalente für den Aufbau des Aromatengerüsts enthalten:

Wehrmeier <sup>[40]</sup> et al. (1998) sowie Sidhu et al. <sup>[41]</sup> (1999) berichten von der Cyclo-Trimerisierung von Dichloracetylen an  $\text{CuCl}_2$  auf einem Trägermaterial aus Silikat und leiten aus den hohen Bildungsraten an Hexachlorbenzol einen wichtigen Beitrag dieser Vorläuferverbindung für die Dioxinentstehung in Müllverbrennungsanlagen ab. Inwiefern möglicherweise gleichfalls gebildeter Ruß zur Dioxinbildung beiträgt, bedarf noch der Klärung. In welchem Maße auch niedrigchlorierte PCDD/F, PCBz und PCBz auf den Vorläufer Hexachlorbenzol zurückzuführen sind und in welchem Ausmaß dieser Precursor überhaupt zur Dioxinbildung unterhalb 350 °C beiträgt, ist gleichfalls fraglich.

Eine mögliche direkte Gasphasen-Aufbaureaktion von PCDD/F aus Phenoxyradikalen mit Acetylen nach Huang und Buekens <sup>[42]</sup> (1998) konnte von Cieplik <sup>[43]</sup> (1999) widerlegt werden, indem er den Einfluss der Acetylenkonzentration in Modellexperimenten untersuchte. Auch wenn technische Anwendungen (Berthelot, Reppe) das Vorbild der postulierten Cyclotrimerisierung von Acetylen an Übergangsmetallkatalysatoren auf Flugaschen liefern, wird der Beitrag solcher Reaktionen allein schon durch die geringen im Abgas von Müllverbrennungsanlagen vorkommenden Acetylenkonzentrationen im ppb- bis ppm-Bereich in Frage gestellt. Als Beispiel für den Aufbau von Polycyclen aus cyclischen Vorläufern ist das Modell von der PAK-Bildung aus dem Cyclohexadienylradikal zu nennen <sup>[44,45]</sup> (Schöbel et al., 1999; Emdee et al. 1992):



*Reaktionsgleichung 2.2: PAK-Bildung aus Abbauprodukten der Pyrolyse von Benzol nach Emdee et al <sup>[44,45]</sup> (1992/1995)*

Zu (ii): 1979 untersuchten Buser et al. <sup>[46,47]</sup> durch Pyrolyse chlorierter Benzole bei >600 °C das PCDD/F-Bildungspotential von  $\text{C}_6$ -Aromaten in der Gasphase. Dabei wird ein Umbaumechanismus chlorierter Benzole zu chlorierten Phenolen und weiter zu chlorierten Diphenylethern aus Reaktion von PCBz mit PCPh vorgeschlagen, die aber nicht als Reaktionsprodukte nachgewiesen werden konnten. Ein intramolekularer Ringschluss wird als Reaktionsschritt der PCDF-Bildung vorgeschlagen. Die Bedeutung dieser Beobachtungen für die chemischen Prozesse in den Abgasen von Müllverbrennungsanlagen wird wegen der geringen Ausbeuten an PCDD/F und den realen PCBz-Konzentrationen für gering erachtet.

Buser, Lindahl und Rappe <sup>[47]</sup> (1980) untersuchten bei der Pyrolyse polychlorierter Diphenylether eben diesen Ringschluss zu PCDF und fanden PCDF-Isomere, die sich sowohl auf die Abspaltung von 2 H (bzw.  $\text{H}_2$ ), HCl sowie von 2 Cl (bzw.  $\text{Cl}_2$ ) aus dem Edukt zurückführen lassen.

Nestrick und Lamparski <sup>[48]</sup> führten 1987 thermische Experimente mit Modellflugaschen aus Silicagel- $\text{FeCl}_3$  bei 150–400 °C mit den Modellverbindungen Benzol, Diphenylether und Biphenyl durch. Lediglich Benzol scheint mit guten PCDD/F-Ausbeuten als effiziente Vorläufersubstanz zu dienen. Die beiden anderen

Grundkörper werden vorwiegend unzersetzt chloriert und nur in untergeordnetem Maßstab zu Dibenzo-p-dioxin oder Dibenzofuran umgebaut.

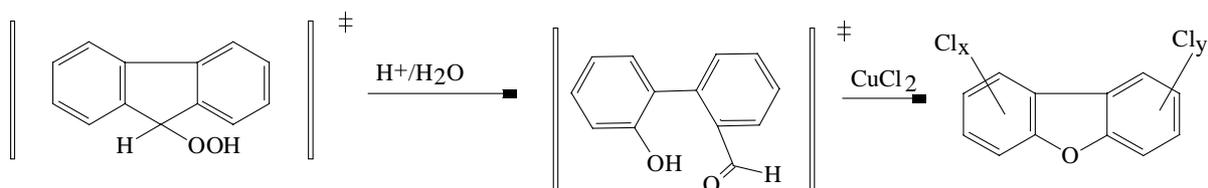
Auch von Jay und Stieglitz <sup>[49]</sup> (1991) wurden keine PCDD/F-Bildung aus PAK auf Modellflugaschen bei Chlorierung durch Cu-(II)-chlorid auf basischen SiO<sub>2</sub> bei 300 °C beobachtet.

Addink <sup>[37,50]</sup> (1993/1995) untersuchte am Beispiel Anthrachinon sowie Anthrachinon-2-carbonsäure und 2,6-Dihydroxyanthrachinon die Rolle funktioneller Gruppen, stellvertretend für die im amorphen C-Gerüst der Flugasche vorhandenen „Oberflächenkomplexe“ des Sauerstoffs. Obwohl diese Experimente gerade im Hinblick auf ihren Modellcharakter für die De-Novo-Synthese von Interesse sind, besteht doch auch ein Zusammenhang zu ihrer möglichen Rolle für gasförmige Vorläufersubstanzen im Abgas von Müllverbrennungsanlagen. Während Anthrachinon auf der Oberfläche eines Flugaschen-Cu-(II)-chloridgemisches bei rund 350 °C keine PCDD/F-Bildung zeigte, gelang besonders aus dem 2,6-Dihydroxyderivat die Bildung großer Mengen an PCDD, was auf einen intermolekularen Bildungsweg (Kondensation zweier Moleküle über Hydroxygruppen und einen oxidativen Abbau der Randstrukturen des substituierten Dioxins und Chlorierung) deutet. Die Bedeutung von C=O-Gruppen in amorphem Kohlenstoff bei der Dioxinbildung wird als gering eingeschätzt, die der COOH- und O-H-Gruppen hingegen sehr hoch.

Schoonenboom <sup>[51]</sup> (1995) fand bei 300 °C eine gegenüber der PCDD-Bildung dominierende PCDF-Bildung aus Anthracen bei Verwendung von Modellflugaschen aus saurem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Cu-(II)-chlorid. Aus dem Auftreten von Kopplungsprodukten des Eduktes sowie der Abbauprodukte Naphthalin und Benzol mit unterschiedlichem Chlorierungsgrad wurde wiederum auf einen intermolekularen PCDD/F-Bildungsprozess durch geeignete Kopplung einkerniger Aromaten geschlossen.

Wilhelm <sup>[52]</sup> (1996) fand hingegen eine abgestufte PCDF-Bildungstendenz für PAK in der Reihenfolge Fluoren > Phenanthren > Anthracen auf Modellflugaschen aus SiO<sub>2</sub> mit Cu-(II)-chlorid bei 300 °C, die sich nicht mit den jeweiligen Ausbeuten an chlorierten Benzolen und Phenolen korrelieren ließ. Vielmehr deuten speziell die hohen PCDF-Ausbeuten aus dem isostrukturellen Fluoren auf eine intramolekulare Substitution der Methylenbrücke gegen einen Ethersauerstoff. Diese Annahme wurde durch Experimente zur Oxidation von Fluoren in der Gasphase von Jiménez Leal <sup>[53]</sup> bestätigt.

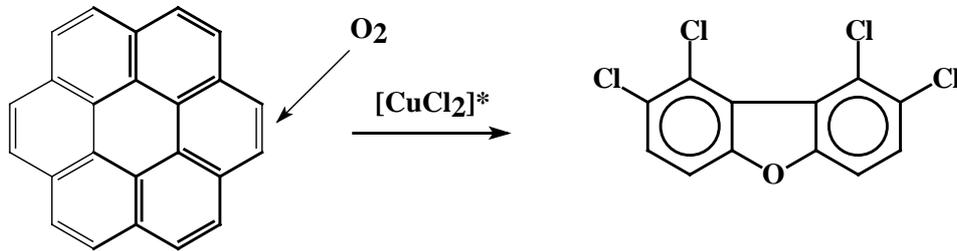
Es wurde daher ein Reaktionsmechanismus in Analogie zur Hock'schen Phenolsynthese aus Cumen vorgeschlagen, der um eine anschließende Eliminierung der dabei entstehenden Aldehydgruppe, möglicherweise unter Decarboxilierung (nach Oxidation zur Carbonsäure), erweitert wird (Reaktionsschema 2.3):



Reaktionsschema 2.3: Intramolekulare PCDF-Bildung aus Fluoren nach Wilhelm <sup>[52]</sup> (1996)

Iino <sup>[55]</sup> (1999) fand bei thermischer Behandlung größerer PAK wie Ovalen, 1,2,8,9-Dibenzopentacen, Coronen, Benzo-(g,h,i)-perylen bei 400 °C auf Modellflugaschen

mit Cu(I)-chlorid, das vermutlich unter der O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Atmosphäre des Reaktionsgases zu Cu(II)-chlorid oxidiert wurde, gleichfalls eine gegenüber Dioxinen bevorzugte Bildung chlorierter Dibenzofurane.



Reaktionsschema 2.4: Intramolekulare PCDF-Bildung aus Coronen (6) bei 400 °C nach lino<sup>[55]</sup> (\* Anm. des Autors)

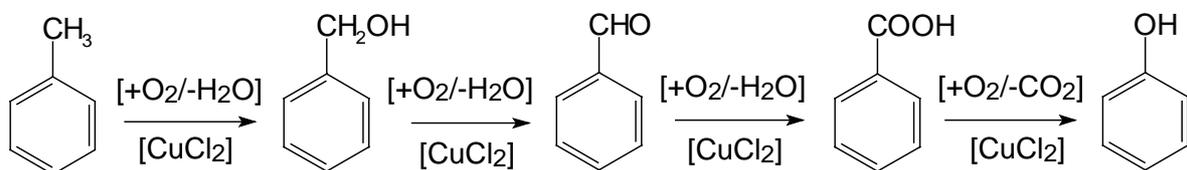
Die Phenanthren-ähnlichen Vorläuferstrukturen bedürfen allerdings im Gegensatz zu Fluoren der Substitution zweier Kohlenstoffatome gegen einen Ethersauerstoff, was in dem angegebenen Reaktionsschema missverständlich formuliert ist.

PCN und PCB wurden gleichfalls nachgewiesen<sup>[56–60]</sup> und ihr Erscheinen in Müllverbrennungsanlagen auf die (chlorierende) Fragmentierung größerer PAK im Abgas zurückgeführt.

PCB können wiederum mit bis zu 50-prozentigen Umsatzraten zu PCDF umgebaut werden<sup>[58,59]</sup>.

Neben dem intramolekularen Abbau von Polycyclen zu PCDD/F in der Gasphase oder auf reaktiven Oberflächen besteht auch die Möglichkeit zur Aggregation/Kondensation monocyclischer Verbindungen, von denen besonders Toluol<sup>[53,54]</sup>, das in relativ hohen Konzentrationen im Abgas von Müllverbrennungsanlagen vorkommt, sowie Benzol<sup>[37,44,48]</sup> und Phenol<sup>[37,61–65,78]</sup> oder als deren chlorierte Homologen als Precursor in Frage kommen.

Toluol in der Gasphase ist nach Jiménez Leal (1998)<sup>[53]</sup> im Kontakt mit Flugasche durch hohe Umsetzungsraten zu chlorierten Benzolen und Phenolen als Vorläufersubstanz für PCDD/F gut geeignet. Als Vorbild kann die technische Darstellung von Phenol aus Toluol (Dow Chemical) angesehen werden<sup>[66]</sup> (Reaktionsschema 2.5).



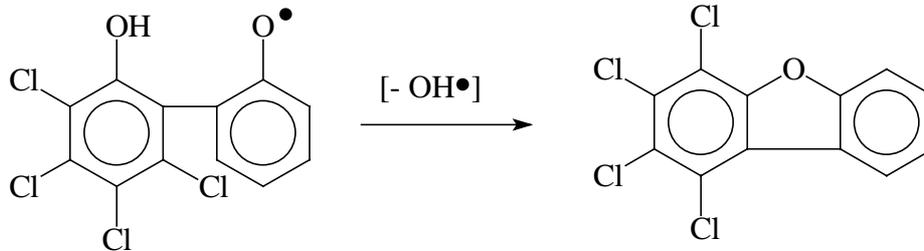
Reaktionsschema 2.5 Technische Oxidation von Toluol an CuCl<sub>2</sub>-Katalysator<sup>[54]</sup>

Polychlorierte Phenole können durch direkte Kondensation unter HCl-Abspaltung zu PCDD reagieren und gelten als besonders geeignete Reaktanten.

Eine ausführliche Abhandlung zum Thema der Kondensation polychlorierter Phenole zu PCDD auf der Oberfläche von Flugaschen findet sich in der Dissertation von Hell<sup>[67,68]</sup> (1999): PCPh reagieren hauptsächlich zu PCDD, während die PCDF-Ausbeuten um mehrere Größenordnungen darunter liegen.

Auch die direkte Pyrolyse von PCPh bei 350 °C führt zur Bildung von PCDD, höhere Temperaturen begünstigen auch die PCDF-Bildung <sup>[69]</sup>.

Für die reine Gasphasenkondensation (chlorierter) Phenole, bzw. Phenoxyradikale zwischen 500 und 650 °C wird von Wiater und Louw <sup>[70,71]</sup> (1999) eine äußerst effiziente Umsetzung zu Dibenzofuran beschrieben, die mit einem intramolekularen Ringschluss unter Abspaltung eines Hydroxylradikals erklärt wird (Reaktionsgleichung 2.6):



*Reaktionsgleichung 2.6* Reaktionsschritt bei der intramolekularen PCDF-Bildung in der Gasphase bei 500–650 °C nach Wiater und Louw <sup>[70,71]</sup> (1999)

Die Abspaltung eines hochreaktiven Hydroxylradikals aus einem stark mesomerie-stabilisierten Phenoxyradikal wird mit den hohen Reaktionstemperaturen erklärt.

### 2.2.3 Die De-Novo-Synthese

Während sich zu Beginn die Forschungsarbeiten zur Dioxinbildung in MVAs zunächst auf die reinen Gasphasenreaktionen konzentrierten, entwickelten Shaub und Tsang <sup>[5,6]</sup> 1983 ein umfangreiches kinetisches Modell unter Einbeziehung der realen Konzentrationen potentieller Vorläuferverbindungen und von Flugasche im Abgas über der Brennkammer. Es wurde anhand numerischer Berechnungen gezeigt, dass neben homogenen Gasphasenreaktionen auch Aufbaumechanismen für Dioxine und Furane innerhalb der festen Flugaschenmatrix existieren müssen.

Vogg und Stieglitz <sup>[7]</sup> führten 1986 Experimente zur thermischen Bildung von PCDD/F auf den Flugaschen von MVAs bei 250–400 °C durch, wobei die direkte Neubildung der Dioxine bewiesen wurde. Anschließende Experimente zur Optimierung der Dioxinneubildung aus (Modell-)Flugaschen <sup>[8]</sup> ergaben ideale Bedingungen bei 300 °C und einer Reaktionsdauer von 2 Stunden. Bei Zudosierung saurer Gase wie HCl und SO<sub>2</sub> lassen sich die Ausbeuten weiter erhöhen. Wichtige Parameter sind weiterhin die Konzentrationen von Wasserdampf, Sauerstoff, Metallsalzen sowie der C-Gehalt.

Da als einzige Kohlenstoffquelle für PCDD/F die Kohlepartikel der Flugasche in Frage kommen, wird der Begriff der *De-Novo-Synthese* 1989 von Stieglitz <sup>[12]</sup> auf den Übergangsmetallkatalysierten oxidativen Abbau des Kohlenstoffs unter gleichzeitig ablaufender Chlorierung mono- oder makromolekularer organischer Strukturen angewendet. Neben der hauptsächlichen Bildung von CO/CO<sub>2</sub> bei der heterogenen Oxidation durch den im Abgas zu etwa 11 % enthaltenen Sauerstoff bleiben als Produkte unvollständiger Oxidation aromatische Grundkörper aus den Graphen-Schichten des Rußes erhalten. PCDD/F sind somit Produkte von Nebenreaktionen, die infolge der Chlorierung stabilisiert und einer vollständigen Oxidation entzogen werden. Dennoch erfolgt auch parallel der katalytische Abbau von PCDD/F auf Flugaschen, wobei PCDD leichter oxidiert werden als PCDF, was auf die Anzahl der

Etherbindungen im Molekül zurückzuführen sein mag. Neben der möglichen Kombination de-novo-gebildeter C<sub>6</sub>-Aromaten ist auch das direkte Herauslösen vorgebildeter Dibenzofuran- und Dibenzo-p-dioxin-Struktureinheiten der Kohlepartikel denkbar. Eine Vielzahl von Experimenten mit Modellverbindungen belegt die Möglichkeit, bei heterogenen Oxidationen mit CuCl<sub>2</sub> als Chlorierungsmittels C-C-Bindungen gegen C-Cl-Bindungen zu substituieren [10,11,12,49,52,72–75]. Dass Kupfer-(II)-salze im Gemisch mit Alkalimetallchloriden auch katalytisch anorganisches Chlorid in organisch gebundenes Chlor zu transformieren vermögen, konnte von Stieglitz [56] in Modellsystemen bewiesen werden.

### 2.3 Kohlenstoffstruktur

Anstelle des amorphen Kohlenstoffs wird vielfach Aktivkohle zu Modellmischungen oder Flugaschen zugesetzt. Aktivkohlen sind in Struktur, Oberfläche und dem Gehalt an Heteroatomen sowie funktionellen Gruppen der Morphologie von Kohlepartikeln auf Flugaschen vermutlich sehr ähnlich. Die Isomerenmuster von PCDD/F, die aus Aktivkohlen gewonnen werden, gleichen denen von realen Flugaschen [76,77]. Die Oberflächenbeschaffenheit von Aktivkohlen ist Gegenstand langjähriger intensiver Forschungen. Für den strukturellen Einfluss der Oberfläche von Kohlepartikeln der Flugaschen auf Kondensationsreaktionen kleinerer Einheiten einerseits und die De-Novo-Synthese enthaltener Dioxin-/Furanstrukturen andererseits werden oftmals Analogieschlüsse gezogen.

Die Existenz von Dibenzofuranstrukturen im amorphen Kohlenstoff als Quelle für die PCDF-Bildung wird von Stieglitz [12,56,79] (1987/1992) sowie von Milligan und Altwicker [78] (1993) postuliert. PCDD werden nach Ansicht Luijks [15,73] (1994) als Folge der Kondensation intermediär gebildeter Phenole erzeugt.

Die Verwendung von Gemischen <sup>12</sup>C- und <sup>13</sup>C-markierter Aktivkohlen von Milligan und Altwicker [80] (1991), Stieglitz [81] (1995/1997), Olie [82] (1995) und Hell [67,68] (1997/99) führte zum Nachweis der direkten Synthese chlorierter Aromaten aus den Graphen-Schichten. Besonders für PCDF scheint hier die direkte Bildung aus entsprechenden Strukturen zu überwiegen. PCDD werden zumindest teilweise durch Kondensation de-novo-gebildeter C<sub>6</sub>-Vorläuferverbindungen gebildet. Dass die Fraktion isotopengemischter <sup>12</sup>C<sub>6</sub>-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-Verbindungen nie ihr statistisches Gewicht erlangt, ist wohl aus der hohen Reaktivität dieser Precursor zu erklären, da sie bereits am Ort ihrer Entstehung weiterreagieren, ohne den Phasensprung zur jeweils anderen festen Kohlenstoffmatrix zu schaffen.

### 2.4 Funktionelle Gruppen

Infolge der Aktivierung von Kohle mit H<sub>2</sub>O-Dampf/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> werden sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen gebildet, die sich mittels IR oder Röntgen-Fotoelektronenspektroskopie (XPS, ESCA) charakterisieren lassen [83,84].

Ältere indirekte Nachweismethoden basieren auf der Behandlung mit Grignard-Reagentien [85] (CH<sub>3</sub>-Mg-Br) und der Quantifizierung des entstandenen Methans aus Reaktion mit Hydroxyl- und Carbonsäuregruppen. Die Differenz zu dem aus Elementaranalyse quantifizierten Sauerstoff wird mit dem Gehalt an Ethergruppen gleichgesetzt und beträgt durchschnittlich 75 %.

Die von Boehm [86] (1994) erstellte Übersicht über mögliche sauerstoffhaltige Strukturen in den Randschichten von Aktivkohlen liefern ein gutes Modell für eine Momentaufnahme der heterogenen Oxidation von Graphen-Schichten des amorphen Kohlenstoffs: Ketone, Lactone, Carbonsäuren und ihre Salze, Säureanhydrid- und Ethergruppen sind die wichtigsten Verbindungsformen, in denen Sauerstoff an

überwiegend ungesättigte Makromoleküle gebunden ist <sup>[87-90]</sup>. Eichberger <sup>[77]</sup> (1995) untersuchte den Einfluss dieser sogenannten Oberflächenkomplexe des Sauerstoffs am Beispiel unterschiedlich stark aktivierter Kohlen und stellte überraschenderweise fest, dass die Bildungsraten chlorierter organischer Verbindungen umgekehrt proportional zum Anteil dieser Oberflächenkomplexe sind. Diese Tatsache ist vielleicht leichter verständlich, wenn man bedenkt, dass ein höherer Sauerstoffanteil im „reaktiven Bereich“ der Randstrukturen eine vollständige Oxidation zu CO<sub>2</sub> wahrscheinlicher macht, während gerade eine unzureichende Sauerstoffzufuhr die Dioxinbildung begünstigt. Nichtsdestotrotz ist die Zufuhr von gasförmigem Sauerstoff und der Gehalt oder die Neubildung von Etherstrukturen für das Modell der De-Novo-Synthese von essentieller Bedeutung.

## 2.5 Sauerstoff-Oxidation

Vogg <sup>[91]</sup> (1987), Stieglitz <sup>[8,12,95]</sup> (1987/89), Addink <sup>[92,93]</sup> (1993/1995) und Altwicker <sup>[94]</sup> (1994) untersuchten den Einfluss der Sauerstoffkonzentration im Reaktionsgas auf die PCDD/F-Bildung. Da Dioxine zwei Sauerstoffe tragen, nimmt ihre Bildung bei Erhöhung der O<sub>2</sub>-Konzentration in stärkerem Maße zu als die der PCDF <sup>[91,92]</sup>. Während unter N<sub>2</sub> die Dechlorierung überwiegt, lassen sich bereits ab einem Prozent O<sub>2</sub>-Gehalt deutliche Mengen an PCDD/F erzeugen <sup>[8]</sup>. Der Anstieg der PCDD/F-Bildung mit der O<sub>2</sub>-Konzentration ist nichtlinear. Addink beobachtete ein Bildungsmaximum bei 5 % und bei niedrigem Fluss des Reaktionsgases, woraus er auf eine durch O<sub>2</sub> diffusionskontrollierte Kinetik der heterogenen Oxidation extrapoliert <sup>[93]</sup>. Der Nachweis für einen Zusammenhang zwischen dem Ausmaß an katalysierter Kohlevergasung und den Mengen an gebildeten PCDD/F wurde 1993 von Milligan und Altwicker <sup>[96]</sup> erbracht. Ein Einfluss der O<sub>2</sub>-Konzentration auf die Homologenverteilung besteht offensichtlich nicht <sup>[93]</sup>.

Im Gegensatz zur <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C-Markierung von Aktivkohlen beziehen sich die Aussagen aus Experimenten mit <sup>18</sup>O-Markierung des gasförmigen Sauerstoffs nicht auf das Modell Aktivkohle, dessen C-Isotopen durch unterschiedliche Einbindung in verschiedene Matrices räumlich getrennt sind, sondern auf die homogene Phase des amorphen Original-Kohlenstoffs der Flugasche. Der relative Anteil der isotopengemischten Species, die in diesem Falle nicht bei PCDF gebildet werden kann, spiegelt auch nicht notwendigerweise den Anteil der durch Kondensation entstandenen Dioxine wieder, da ihre Entstehung auch auf den Einbau eines ehemals gasförmigen Sauerstoffs in eine Diphenylether-Vorläuferstruktur des Kohlenstoffs zurückgeführt werden kann.

Olie et al. <sup>[82]</sup> (1995) berichten über ein thermisches Experiment mit Flugasche unter Verwendung von <sup>18</sup>O<sub>2</sub>. Da bei diesem Experiment Aktivkohle anstelle des amorphen Kohlenstoffes verwendet wurde, beziehen sich die hieraus gewonnenen Erkenntnisse leider nur auf die Modell-Kohle. Die gebildeten PCDD/F enthalten auffallend hohe Mengen an <sup>16</sup>O, wobei dieser Anteil mit zunehmendem Chlorierungsgrad abnimmt. Bemerkenswert ist auch hier die Tatsache, dass die isotopengemischten PCDD unterrepräsentiert sind und die Isotopengehalte pro Isomer innerhalb der Homologen Gruppen stark variieren.

Bei der Verwendung von <sup>18</sup>O-Sauerstoff in der Gasphase sollte die Möglichkeit eines nachträglichen heterogenen Isotopenaustausches an den gebildeten PCDD/F mit in Betracht gezogen werden, der die Aussagekraft der hieraus gewonnenen Daten nachträglich verfälschen würde. Genster et al. <sup>[97,98]</sup> (1968) beobachtete an der Oberfläche von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> den Austausch des Oxidsauerstoffs (<sup>16</sup>O) mit dem

Ethersauerstoff von Dihydropyran ( $^{18}\text{O}$ ), was auf die intermediäre Spaltung des cyclischen Ethers unter Ausbildung von Aluminiumalkoxiden schließen lässt.

Tezuka und Takeuchi <sup>[100,101]</sup> (1975) konnten den Austausch von Sauerstoffisotopen zwischen Propylenoxid, CuO und gasförmigem  $\text{O}_2$  bei 250 °C nachweisen. Der direkte Austausch des Sauerstoffs von Übergangsmetalloxiden mit gasförmigem  $\text{O}_2$  ist Gegenstand jahrelanger Forschungen in den Arbeitsgruppen von Boreskow <sup>[102]</sup> (1964) und Winter <sup>[103,104]</sup> (1958/68) gewesen und wurde von Novakowa <sup>[105]</sup> (1970) zusammengefasst: Sowohl  $\text{Cu}_2\text{O}$  als auch CuO sind demnach bei Temperaturen unterhalb 300 °C zum Austausch von Oxidsauerstoff mit  $\text{O}_2$  befähigt.

Van Wijk <sup>[106]</sup> (1996) wies sogar eine Cu(0)/Cu(I)-katalysierte Mobilisierung von Oxidsauerstoff aus  $\text{SiO}_2$  bei 300 °C durch O-Isotopenaustausch mit der Gasphase nach.

Überträgt man diese Erkenntnisse auf die katalytischen Eigenschaften der polymorphen Flugaschen mit ihrem Anteil an Kupfer-, Silicium- und Aluminiumoxid, so lassen sich durch Kupferkatalyse hohe Transferraten von gasförmigem Sauerstoff auf den amorphen Kohlenstoff erwarten. Durch Reaktionen der gebildeten Ether (PCDD/F) auf den Oberflächen von Leichtmetalloxiden wäre prinzipiell ein anschließender Isotopenaustausch zu Lasten des  $^{18}\text{O}$ -Gehalts in den Reaktionsprodukten möglich.

## 2.6 Katalysierte Kohlevergasung

Für die durch Übergangsmetallionen katalysierte Vergasungsreaktion von Kohlen kommen prinzipiell vier Mechanismen in Frage, deren Bedeutung für die jeweilige Anwendung von der Beschaffenheit der Kohle, der Natur des Übergangsmetalls (Element, Redoxpotential) und der Kontaktfläche zwischen Katalysator und Kohle abhängt.

### 2.6.1 Der Elektronentransfermechanismus

Das Übergangsmetallion nimmt über freie d-Orbitale p-Elektronen aus den ungesättigten Strukturen der Graphen-Schichten auf und aktiviert die Kohlenstoffoberfläche für die Reaktion mit Sauerstoff durch Verringerung der Elektronendichte und Schwächung der C-C-Bindungen.

### 2.6.2 Der Grenzflächenmechanismus

Exponierte C-Atome an der Grenzfläche zum Katalysator werden vom Übergangsmetall abgelöst und mit der oxidierenden Atmosphäre in Kontakt gebracht.

Als Modell für eine solche Aktivierung durch Elektronentransfer dienen die von Rupert <sup>[107]</sup> synthetisierten Cu(II)-Arenkomplexe auf der Oberfläche von Montmorilloniten (Schichtsilikate). Aus ESR-Messungen geht hervor, dass  $\pi$ -Elektronen auf freie d-Orbitale des Kupfers übertragen werden und die Komplexe eher der Form von Cu(I)-Aren $^{\bullet+}$ -Komplexen entsprechen.

Für die katalytische Aktivierung von Sauerstoff für die Oxidationsreaktion werden zwei Varianten vorgeschlagen:

### 2.6.3 Sauerstofftransfermechanismus

Gasförmiger Sauerstoff diffundiert zum Katalysator und bildet ein Intermediat, das mit benachbarten Kohlenstoffatomen zur Reaktion gebracht werden kann. Metallionen mit niedrigem Redoxpotential zwischen zwei benachbarten Oxidationsstufen

[Fe (II/III); Cu (I/II)] gelten als besonders effizient bei dieser Form der katalysierten Oxidation.

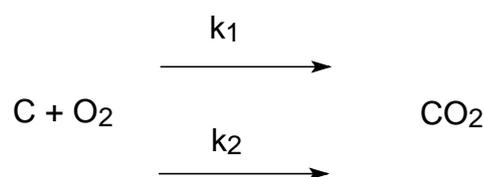
#### 2.6.4 Spillover-Mechanismus

Ehemals gasförmiger Sauerstoff wird an der Katalysatoroberfläche dissoziiert und kann atomar über die Flugaschenoberfläche wandern, wo eine nachträgliche Oxidation des Kohlenstoffs ohne Beteiligung eines Katalysators erfolgt.

Da Kupfer auf Flugaschen in allen drei Oxidationsstufen auftritt und über geeignete Redoxpotentiale verfügt, kommen gleich mehrere dieser Mechanismen für eine katalytische Wirkung in Frage.

Aus thermischen Experimenten mit H<sub>2</sub>S-behandelten Flugaschen konnte die Dioxinbildung auf Flugaschen unterdrückt werden, was auf eine Vergiftung des Katalysators und somit auf die Beteiligung von Übergangsmetallen hinweist <sup>[8]</sup> (Stieglitz, 1987). Noch im gleichen Jahr wurde Cu<sup>2+</sup> als eine bedeutende aktive Spezies ausgemacht <sup>[10,72]</sup>. Ein praktisches Vorbild für die Cu-(II)-katalysierte Verbrennung liefert McKee <sup>[106-108]</sup> (1970), der bei Zugabe von Kupfersalzen zu Aktivkohlen eine Herabsetzung der Zündtemperatur auf 200 °C feststellen konnte. Neben Kupfer-(II)-ionen wird auch den auf Flugaschen enthaltenen Fe-(III)-ionen eine Bedeutung beigemessen <sup>[39,74,75,107,130,131]</sup>. Aus DSC-Messungen geht jedoch hervor, dass die Oxidation des amorphen Kohlenstoffs zu CO/CO<sub>2</sub> durch FeCl<sub>3</sub> • 6 H<sub>2</sub>O /KCl ihr Maximum bei deutlich höheren Temperaturen (~390 °C) erreicht als die Oxidation durch CuCl<sub>2</sub> • 2 H<sub>2</sub>O (~ 285 °C) <sup>[108]</sup>. Die im Schnitt etwa 30–50-fach höheren Eisenkonzentrationen auf Flugaschen gleichen jedoch die geringere Reaktionsgeschwindigkeit bei der Chlorierung teilweise aus.

Ergebnisse aus DSC-Messungen von Schwarz et al. <sup>[14,79]</sup> (1991/1992) mit Gemischen aus Aktivkohle, CuCl<sub>2</sub> und Alkalichloriden zeigen einen Zusammenhang zwischen dem katalysierten Kohlenstoffabbau und der Freisetzung von PCDD/F. Der katalysierte Abbrand folgt einer Reaktionskinetik erster Ordnung. Die Beteiligung von Kupfercarbonylkomplexen in Abwesenheit von Halogeniden wird diskutiert. Stieglitz et al. <sup>[95]</sup> (1993) stellen anschließend ein Konzept zur Kinetik auf, das auf zwei parallelen Abbaumechanismen mit einer Kinetik erster Ordnung abläuft. Es wird angenommen, dass die Abschwächung der Reaktionsgeschwindigkeit mit fortdauernder Reaktionszeit auf zwei mögliche Ereignisse zurückzuführen ist: Es bildet sich eine teilweise oxidierte Schicht an der Oberfläche der Kohleschichten, die erst bei höheren Temperaturen vollständig abreagiert, oder es bedarf höherer Reaktionstemperaturen zum Einsetzen der Oberflächendiffusion der reaktiven Katalysatorspezies (Reaktionsschema 2.7).



Reaktionsschema 2.7: Zur Kinetik der katalysierten Kohlenstoffoxidation auf Flugaschen nach Stieglitz et al. <sup>[95]</sup>

Mit steigender Reaktionstemperatur gewinnt der langsamere der beiden Abbaumechanismen an Gewicht. Dieses Konzept wird von Bechtler <sup>[109]</sup> (1997) um die parallel verlaufende schnelle Chlorierung erweitert.

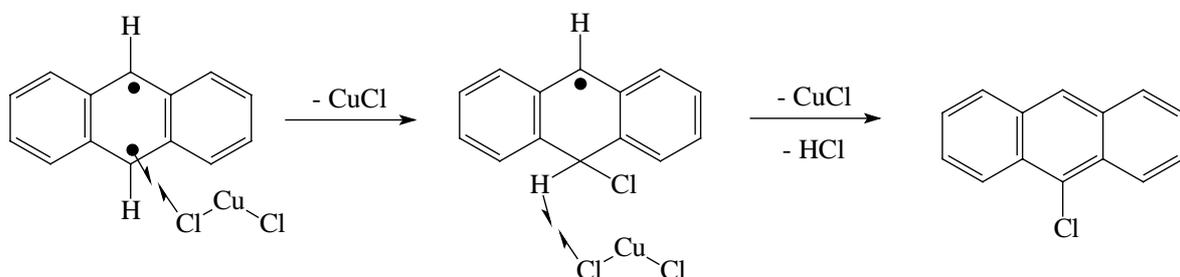
Pitea, Lasagni und Collina <sup>[110,111]</sup> (1999) benennen die beiden Prozesse mit a) der direkten Reaktion von O<sub>2</sub> mit einem vakanten C-Atom zu CO<sub>2</sub> einerseits und b) dem zweistufigen Prozess der Chemisorption von atomarem O zu C(O) und der anschließenden Oxidation zu CO<sub>2</sub> durch weiteren Sauerstoff aus der Gasphase. Beide Reaktionswege sollen ohne jede katalytische Beteiligung von geladenen Übergangsmetallionen ablaufen können. Lediglich bei der Chemisorption gasförmigen Sauerstoffs auf der Flugaschenoberfläche wird eine Katalyse durch metallische Oberflächen erwogen. Für die Ausbildung von C(O)-Oberflächenkomplexen und ihre weitere Oxidation wird die Kontaktfläche zwischen dem Kohlenstoff und den metallischen Bereichen verantwortlich gemacht.

Milligan und Altwicker <sup>[79]</sup> (1993) sehen in dem reaktiven Oberflächenkomplex von Sauerstoff ein metastabiles O<sub>2</sub>-Addukt an der Kohlenstoffoberfläche (C-O<sub>2</sub><sup>\*</sup>), das je nach An- oder Abwesenheit zu unterschiedlichen Anteilen zu C-O<sup>\*</sup>-Oberflächenkomplexen oder/und zu desorbiertem CO und CO<sub>2</sub> abgebaut wird. Während Schwarz eine Diffusionskontrolle durch die geschwindigkeitsbestimmende Migration von Cu<sup>2+</sup> oder Cl<sup>-</sup>-Ionen auf der Flugaschenoberfläche für entscheidend hält, bezweifeln Milligan und Altwicker <sup>[112]</sup>, dass die Reaktionstemperatur von 300 °C für die Mobilisierung mikroskopischer Katalysatorpartikel ausreicht. Vielmehr könne der Spillover-Mechanismus im Zusammenhang mit der Dissoziation von O<sub>2</sub> zu 2 O durch die Migration von O-Atomen auf der Oberfläche der Flugasche bzw. des amorphen Kohlenstoffs als geschwindigkeitsbestimmend angesehen werden.

## 2.7 Der Chlorierungsmechanismus

Aus einem Gemisch von KCl, CuCl<sub>2</sub>, Aktivkohle und einer anorganischen Matrix konnte Stieglitz <sup>[12]</sup> (1989) den kupferkatalysierten Einbau von anorganischem Chlorid in das amorphe Kohlenstoffgerüst sowie in (polynucleare) Aromaten aufzeigen.

Zur Studie des verantwortlichen Chlorierungsmechanismus setzten Jay und Stieglitz <sup>[49]</sup> (1991) Polystyrol, Anthracen, Coronen sowie Benzo-(g,h,i)-in thermischen Experimenten zusammen mit Cu-(II)-chlorid und einer Silikatmatrix ein. Aus den Abbauprodukten (PCB, PCBz) von PVC und deren Chlorierungsmustern wurde auf einen radikalischen Chlorierungsmechanismus geschlossen, der in Übereinstimmung mit einem heterogenkatalytischen Chloridtransfer nach Nonhebel <sup>[113]</sup> abläuft (Reaktionsgleichung 2.8):



Reaktionsgleichung 2.8 Ligandtransfermechanismus bei der heterogenen (fest-flüssig) Chlorierung polycyclischer Aromaten nach Nonhebel <sup>[113]</sup> (1970)

Wilhelm <sup>[52]</sup> (1996) konnte zeigen, dass unter analogen Reaktionsbedingungen bei Anthracen, Phenanthren oder Fluoren das 1,2,4-Trichlorbenzol als Abbauprodukt überwiegt. Die bevorzugt gebildeten polychlorierten Naphthaline (bevorzugte Chlorierung in 1-Position) deuten gleichfalls auf einen elektrophilen Mechanismus hin. Die bevorzugte Bildung von 9,10-Dichloranthracen aus Anthracen spricht wiederum für den Nonhebel-Mechanismus des Ligandtransfers.

Weber <sup>[114]</sup> (1999) führte mittels ESR-Messungen den Beweis für die nach dem Reaktionsschema von Nonhebel ablaufende Stöchiometrie der Reaktion bei Modellexperimenten zur De-novo-Synthese (Reaktionsgleichung 2.9):

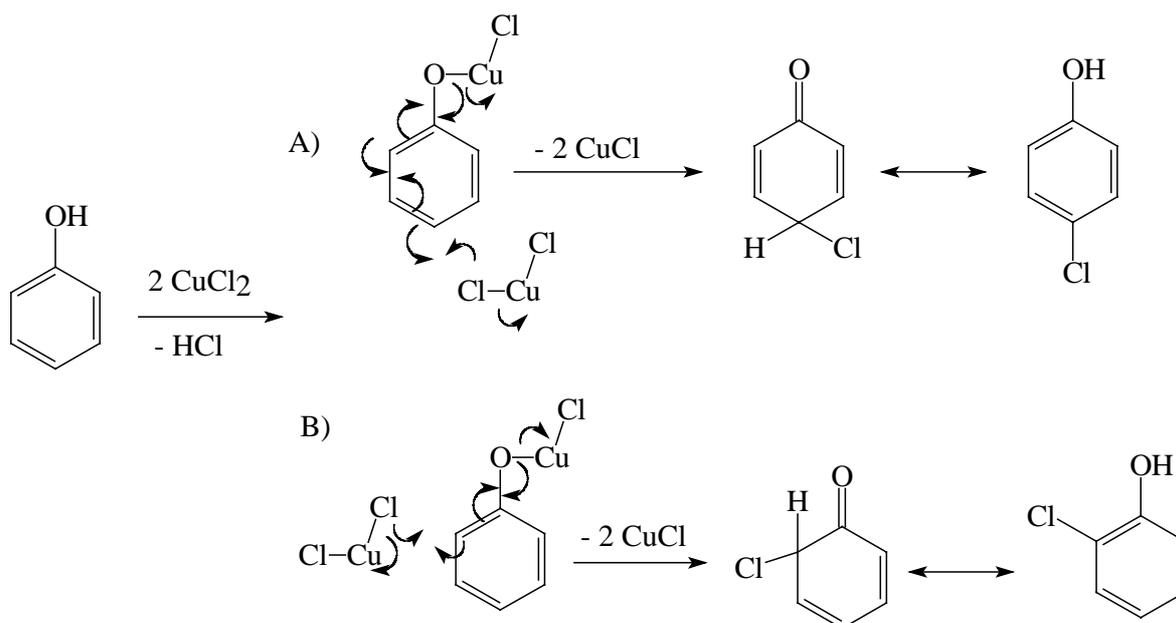


*Reaktionsgleichung 2.9: Stöchiometrie der Chlorierungsreaktion in der simulierten De-Novo-Synthese nach Weber <sup>[114]</sup> (1999)*

Darüber hinaus konnte Weber <sup>[115]</sup> (1999) zeigen, dass organisch gebundenes Chlor aus  $\text{CCl}_4$  per Kupferkatalyse sehr viel schneller auf den amorphen Kohlenstoff übertragen werden kann als anorganisches Chlorid. Somit kommen auch eine Vielzahl im Abgas enthaltener chlorierter Verbindungen als äußerst effiziente Chlorquellen für eine rasch ablaufende De-Novo-Reaktion in Frage.

Addink <sup>[116,117]</sup> (1999) fand durch Isotopenmarkierung mit  $\text{Na}^{37}\text{Cl}/\text{Cu}^{37}\text{Cl}_2$  Hinweise, dass organisch gebundenes Chlor aus einer rußartigen Feststoffmatrix zunächst mit dem  $\text{CuCl}_2$ -Katalysator austauscht, bevor es anteilig auf organische Moleküle wie PCDD/F übertragen wird. Als Indiz gegen einen Verbleib bereits bestehender C-Cl-Bindungen von inherenten Dioxinstrukturen der rußartigen Modellmatrices wird der über alle Isomeren und Chlorierungsstufen der gebildeten PCDD/F gleichbleibende Chlor-Isotopengehalt gewertet. Vorausgesetzt wird allerdings, dass pro Dioxinmolekül statistisch je eine C-Cl-Bindung übernommen wird, während die weitere katalysierte Chlorierung mit anorganischem Chlorid bei höherchlorierten PCDD/F folglich auch einen wachsenden  $^{37}\text{Cl}$ -Gehalt nach sich ziehen würde.

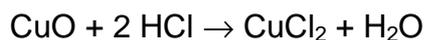
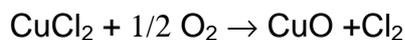
Für die Chlorierung von Phenolen dient ein von Kosower <sup>[118]</sup> (1963) aufgestellter Mechanismus mit bevorzugter o,p-Chlorierung am Phenolgrundkörper als Vorbild (Reaktionsgleichung 2.10):



Reaktionsgleichung 2.10: *o/p*-Chlorierung durch Ligandtransfer nach Kosower <sup>[118]</sup> (1963)

Jiménez Leal <sup>[54]</sup> (1998) konnte einen entsprechenden Reaktionsverlauf für Phenol auf Modellflugaschen bestätigen. Gleiches gilt für PCPh, die als Abbauprodukte polycyclischer Aromaten entstehen <sup>[52]</sup>.

Neben der direkten Chlorierung durch  $\text{CuCl}_2$  wird auch eine Beteiligung des Kupfers bei der Entstehung von freiem  $\text{Cl}_2$  aus  $\text{HCl}$  und  $\text{O}_2$  nach dem Vorbild der Deacon-Reaktion diskutiert (Reaktionsgleichungen 2.11):



Insgesamt:



Reaktionsgleichungen 2.11: Einzel- und Bruttogleichung der Deacon-Reaktion

Das auf diese Weise gebildete Chlor könnte somit als eigentliches Chlorierungsagens für die Bildung chlorierter organischer Verbindungen verantwortlich sein. Untersuchungen von Griffin (1986) <sup>[119]</sup>, Hagenmaier (1897) <sup>[10]</sup> und Gullet <sup>[120–123]</sup> (1990–1992) belegen, dass auf diese Weise elementares Chlor gebildet wird und als Chlorierungsagens bei der De-Novo-Synthese wirksam ist. Stieglitz <sup>[107,108]</sup> (1991/98), Schwarz <sup>[14]</sup> (1991) Born <sup>[124]</sup> (1992), Schleihau <sup>[125]</sup> (1996) und Addink <sup>[126]</sup> (1995) halten dagegen den Anteil der Bildung von freiem  $\text{Cl}_2$  bei 300 °C für unmaßgeblich. Addink argumentiert gegen eine wesentliche Beteiligung von  $\text{Cl}_2$  durch Vergleich der PCDD/F-Bildungsmaxima bei Chlorierung mit  $\text{HCl}$  bzw.  $\text{Cl}_2$ . Stieglitz und Schleihau betrachten die Umsetzungsraten der Deacon-Reaktion im Temperaturbereich unter 400 °C als allgemein unzureichend, um eine für die Chlorierung relevante  $\text{Cl}_2$ -Konzentration zu gewährleisten. Besonders aber aus dem

möglichen Einfluss von  $\text{SO}_2$  im Abgas, das zum Abbau von  $\text{Cl}_2$  gemäß Reaktionsgleichung 2.1 führen müsste, lässt sich eine Beteiligung von elementarem Chlor bei De-Novo-Bedingungen ausschließen (Reaktionsgleichung 2.12).

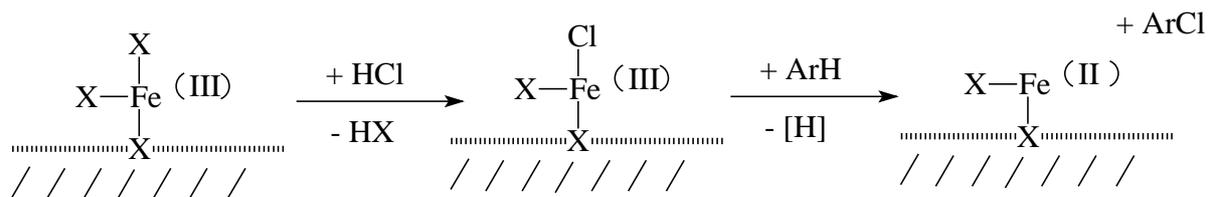


*Reaktionsgleichung 2.12: Einfluss der Schwefeldioxidkonzentration auf den Chlorgehalt im Reaktionsgas nach Griffin<sup>[119]</sup> (1986)*

$\text{SO}_2$ -Zugabe müsste die De-Novo-Synthese unterdrücken, tatsächlich aber zeigt sich bei Zugabe zum Reaktionsgas in Simulationsexperimenten eine erhöhte Produktion halogener Aromaten<sup>[107,125]</sup>.

Eine Übersicht über das Vorkommen und die Modifikationen von Kupfer und weiteren Übergangsmetallen auf Flugaschen findet sich in den Publikationen von Nerin<sup>[127]</sup> (1990), Goldin<sup>[128]</sup> (1992). Lichtmikroskopische Messungen von Kupfermineralien auf Flugaschen von Mandl<sup>[129]</sup> (1994) sowie Röntgenfluoreszenz-Messungen von Stieglitz<sup>[74,108]</sup> (1996) belegen das Vorkommen und die Bifunktionalität der Cu-(I)/Cu-(II)-Ionen sowohl bei der Halogenierung als auch bei der katalysierten Kohlenstoffoxidation. Der Wechsel zwischen den Oxidationsstufen +I und +II ist Folge dieser Oxidationsreaktionen sowie der Re-Oxidation des Katalysators durch gasförmigen Sauerstoff<sup>[74]</sup>.

Nestrick et al.<sup>[48]</sup> (1987) konnte die PCDD/F-Bildung aus gasförmigem Benzol an einer  $\text{FeCl}_3$ -Oberfläche zeigen. Der Chlorierungsmechanismus mit oberflächenadsorbierten Eisenchloridkatalysatoren im Redoxsystem Fe (II)/Fe (III) wurde von Hoffman und Eiceman et al.<sup>[131]</sup> (1990) eingehend untersucht. Die Autoren gehen von der Annahme aus, dass Fe (III) durch Ligandenaustausch mit gasförmigem HCl eine chlorhaltige reaktive Spezies bildet, die unter Reduktion zu Fe (II) Chlorid nach einem elektrophilen Mechanismus<sup>[132]</sup> auf gleichfalls oberflächenadsorbierte Aromaten überträgt (Reaktionsgleichung 2.13).



*Reaktionsgleichung 2.13: Elektrophiler Chlorierungsmechanismus durch oberflächenadsorbiertes Fe-(III)-chlorid an Aromaten nach Hoffman und Eiceman<sup>[131]</sup> (1990)*

Bei Verwendung von  $\text{FeCl}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  erhielten Ryan et al.<sup>[39]</sup> (1999) unter 2 %  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$  bereits bei 275 °C große Mengen an höherchlorierten PCDD/F durch De-Novo-Synthese aus Aktivkohlen. Der Vergleich mit Kupferchlorid zeigt eine starke Dominanz hepta- und vor allem octa-chlorierter PCDD/F bei Verwendung von Fe (III), was auf eine gegenüber Kupferchlorid schneller ablaufende Chlorierung deutet.

### 3 Problemstellung

Gegenstand dieser Dissertation ist die Rolle der „Oberflächenkomplexe“ des Sauerstoffs bei Aktivkohlen und dem amorphen Kohlenstoff auf Flugaschen bei der Ausbildung von aromatischen Etherstrukturen unter De-Novo-Bedingungen. Dabei ist einerseits von Interesse, auf welche Art funktionelle Gruppen Einfluss auf Ablauf und Ausmaß der heterogenen Übergangsmetallkatalysierten Oxidation durch gasförmigen Sauerstoff ausüben. Andererseits soll geklärt werden, in welchem Ausmaß sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen für die Ausbildung oder Beibehaltung von Etherbindungen in den neu gebildeten PCDD/F verantwortlich sind.

Es stellt sich weiterhin die Frage, ob eine Verbindung zu einzelnen Reaktionsschritten bekannter Namensreaktionen der organischen Chemie hergestellt werden kann, oder ob der Sauerstofftransfer ausschließlich durch Übergangsmetalle heterogenkatalytisch abläuft.

Der Einfluss struktureller Merkmale der reaktiven Randstrukturen von Graphen-Schichten soll durch Modellverbindungen mit dem Grundgerüst polycyclischer Aromaten bei Umsetzung mit gasförmigem  $O_2$  in thermischen Experimenten geklärt werden. Besonderes Augenmerk gilt dem Einfluß von Substituenten am Aromatengerüst bei der mutmaßlich intramolekularen Ausbildung von Etherbrücken.

Durch Isotopenmarkierungsexperimente mit gasförmigem  $^{18}O_2$  sollen Rückschlüsse über den zeitlichen Verlauf der heterogenen Oxidation und über die Rolle sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen als mögliche Sauerstoffquellen bei der PCDD/F-Bildung gewonnen werden.

Eine isotopenspezifische Sauerstoffbilanz bei gasförmigen Komponenten ( $^{16}O_2$ ,  $^{16}O$ - $^{18}O$ ,  $^{18}O_2$ ,  $C^{16}O$ ,  $C^{18}O$ ,  $C^{16}O_2$ ,  $C^{16}O^{18}O$ ,  $C^{18}O_2$ ) sowie bei neu gebildeten PCDD und PCDF soll dazu beitragen, Gemeinsamkeiten oder Unterschiede in der Entstehungsgeschichte von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen zu evaluieren.

Die Neubildung von Etherbindungen im dynamischen Prozess der heterogenen Oxidation amorphen Kohlenstoffs – eine Folge unvollständiger Reaktion durch lokalen Sauerstoffmangel in Kombination zur parallel verlaufenden Stabilisierung infolge Chlorierung – spielt eine Schlüsselrolle bei der thermisch bedingten Dioxinbildung. Eine genauere Kenntnis der Reaktionsabläufe kann bei der Frage helfen, ob und in welcher Weise diese Prozesse unterdrückt werden können.

## 4 Experimenteller Teil

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Flugaschenproben setzen sich zum Teil aus Modellmischungen oder aus realen Proben zusammen, die durch vorherige Extraktion von halogenierten organischen Verbindungen befreit wurden.

Die thermischen Versuche wurden in einer Apparatur durchgeführt, in der Helium oder Helium-Sauerstoffgemische mit variablem <sup>18</sup>-Sauerstoffisotopengehalt als Reaktionsgas eingespeist werden konnten. Somit kann über die Herkunft des Sauerstoffs in den Oxidationsprodukten der simulierten De-Novo-Synthese zwischen gasförmigem O<sub>2</sub> und ehemals organisch gebundenem Sauerstoff der Feststoffmatrix unterschieden werden.

Sämtliche Isotopenmarkierungs- und Inertgasexperimente wurden unter massenspektroskopischer Messung der Gasphasenzusammensetzung vor, während und nach Beendigung der thermischen Behandlung durchgeführt, was die Aufstellung einer Sauerstoffbilanz ermöglicht. Gleichzeitig kann durch Kontrolle der Gasphasenzusammensetzung vor- und nach thermischer Behandlung eine Verfälschung der Resultate durch eindiffundierenden Luftsauerstoff ausgeschlossen werden.

### 4.1 Probenvorbereitung

Als Trägersubstanz der Modellflugaschen wurde Florisil verwendet, welches zunächst im Muffelofen 48 Stunden lang bei 600 °C ausgeheizt wurde, um organische Spuren zu entfernen. Florisil ist ein Magnesium-Schichtsilikat mit einem Gehalt von 84 % SiO<sub>2</sub>, 15,5 % MgO und 0,5 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Kupfer-(II)-chlorid-dihydrat wurde als Chlorierungsagens und gleichzeitig als Katalysator der Oxidation durch gasförmigen Sauerstoff eingesetzt. Ab ca. 100 °C wird im thermischen Experiment das Kristallwasser verdampft und es entstehen die typischen Bandstrukturen des dsp<sup>2</sup>-hybridisierten Kupfer-(II)-chlorids, das in der Reaktion als aktive Spezies auftritt. Als Modellkomponenten wurden entweder Aktivkohlen oder Modellverbindungen wie PAK mit struktureller Verwandtschaft zu Dibenzodioxin oder Dibenzofuran als Reaktanten eingesetzt.

Zur Homogenisierung wurden sowohl Modellmischungen als auch Flugaschen in einem Mörser fein pulverisiert.

Bei der Festlegung der jeweiligen Konzentrationen einzelner Modellkomponenten wurde das Hauptaugenmerk auf ähnliche Chlorid- und Kohlenstoffkonzentrationen von realen Flugaschen und Modellmischungen gelegt. Daher wurden – abgesehen von einer Versuchsreihe – für alle Modellmischungen folgende Konzentrationen festgelegt:

Florisil: 88,5 %, Modellsubstanz/Aktivkohle: 2,6 %, CuCl<sub>2</sub> • 2 H<sub>2</sub>O: 8,9 % (≅3,7 % Cl<sup>-</sup>)

Für eine Versuchsreihe mit Dibenzofuran sowie Biphenyl als Modellsubstanzen wurde mit Rücksicht auf die zu erwartenden hohen PCDF-Konzentrationen eine hochverdünnte Mischung durch zweimaliges Verdünnen einer höherkonzentrierten Mischung aus Florisil und Modellsubstanz mit Florisil erzeugt. Auf diesem Wege wird ein hoher Fehler bei der Einwaage bzw. durch unzureichende Homogenisierung der Ausgangsmischungen vermieden. Kupferchlorid wird erst vor der endgültigen Homogenisierung der Probe zugeführt:

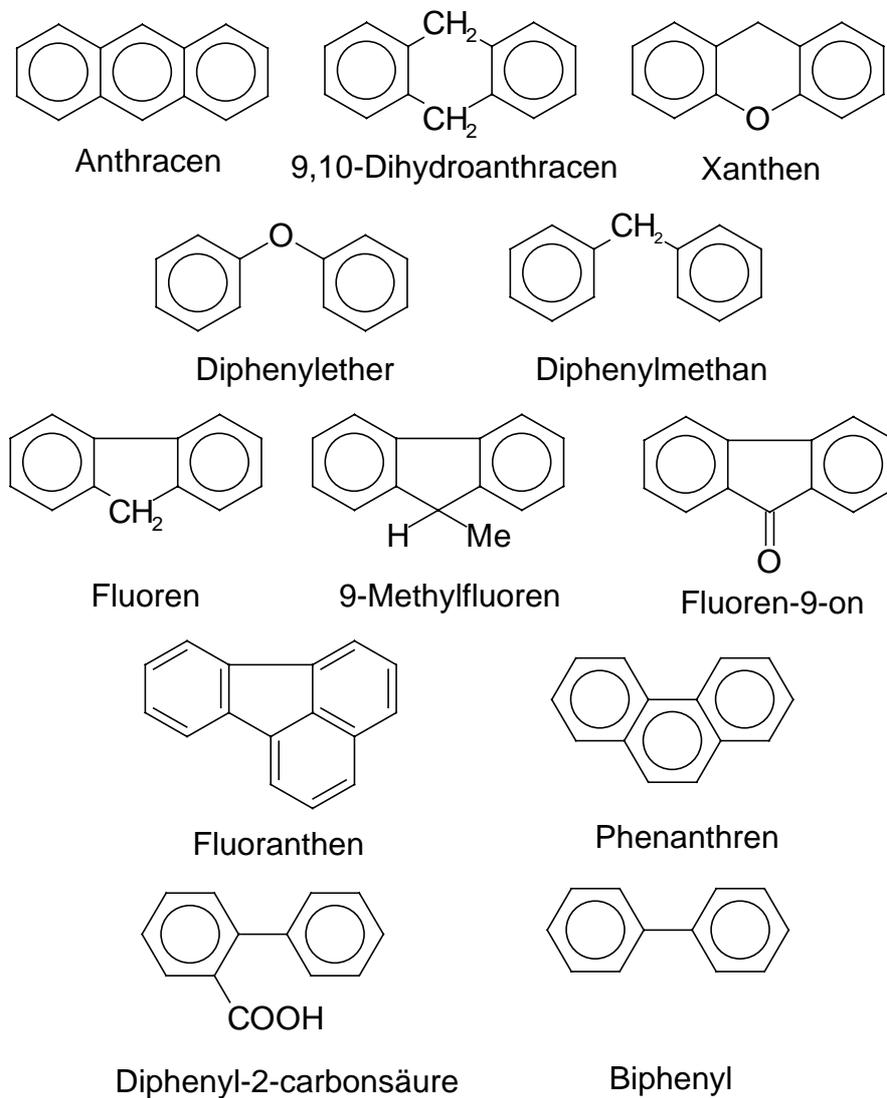
Florisil: 89,9 %, Modellsubstanz: 0,2 %, CuCl<sub>2</sub> • 2 H<sub>2</sub>O: 9,9 % (≅4,1 % Cl<sup>-</sup>)

## 4.2 Modellsubstanzen

Die strukturellen Ähnlichkeiten der ausgewählten Modellsubstanzen zum Grundgerüst von Dibenzo-p-dioxin/-furan dienen der Untersuchung von ausgewählten Reaktionsschritten, die stellvertretend für die Abspaltung oder Substitution von bestimmten (funktionellen) Gruppen oder Substituenten im Gerüst des makromolekularen Kohlegerüsts stehen.

So sollen im Hinblick auf die Ausbildung der Etherbrücke des Dibenzofurans die Verbindungen Fluoren, 9-Methylfluoren, Fluoren-9-on, Fluoranthen, Biphenyl, Diphenyl-2-carbonsäure auf die unter analogen Reaktionsbedingungen erhältlichen PCDF-Ausbeuten überprüft werden. Die zwischenzeitliche Ausbildung eines Dibenzofurangerüsts aus den Edukten vor, während oder nach erfolgter Chlorierung durch Kupfer-(II)-chlorid wird vorausgesetzt. Ein Unterschied in den PCDF-Ausbeuten soll den Einfluss der mehr oder weniger leichten Substituierbarkeit von (substituierten) Methylenbrücken, aromatischen Wasserstoffen oder Carbonsäuresubstituenten bzw. den Einfluss des Sättigungsgrades in der vakanten Position widerspiegeln. Im Falle des Phenanthrens ist die Substitution der Ethylidengruppe gegen eine Etherbindung von Interesse. Bei Anthracen, 9,10-Dihydroanthracen sowie Xanthen soll geprüft werden, inwieweit die Substitution von Methin- und Methylengruppen zu einer Dioxinbildung aus solchen strukturanalogen Verbindungen führt. Dabei ist durch die größere Distanz der beiden aromatischen Ringe voneinander ein Unterschied in der Reaktivität gegenüber der PCDF-Bildung aus Aromaten mit inherenter Biphenylstruktur zu erwarten. Die mögliche Dioxinbildung aus Diphenylether steht im Vergleich zur Dibenzofuranbildung aus Biphenyl, da in beiden Fällen aromatische Wasserstoffe substituiert werden müssen und kaum energetische Unterschiede bei Bindungsbruch und -neubildung zu erwarten sind. Lediglich der Einfluss des Abstandes zwischen den Aromatenringen sollte sich hier auswirken. In Konkurrenz zur Ausbildung einer Etherbrücke steht hier auch noch die direkte Kondensation der beiden Ringe unter Ausbildung eines Dibenzofurangerüsts. In Analogie dazu ist die Bildung von Fluoren als reaktiver Zwischenstufe bei der PCDF-Bildung aus Diphenylmethan zu betrachten. Die Dioxinbildung hingegen könnte über die Bildung von Diphenylether durch Substitution der Methylengruppe gegen Sauerstoff verstanden werden, falls die Ausbeuten unter denen aus dem Experiment mit Diphenylether liegen.

Die genannten Zusammenhänge werden aus den Edukt-Strukturformeln in Bild 4.1 deutlich:



**Bild 4.1** *Ausgewählte Verbindungen zur Modellierung der Randschichten von (gestörten) Graphenschichten amorpher Kohlepartikel*

Neben ihrer Rolle als Modellverbindungen für die Randstrukturen in amorphen Kohlepartikeln sollte auch die Bedeutung dieser Verbindungen im Abgas von Müllverbrennungsanlagen als mögliche Vorläuferverbindungen berücksichtigt werden: Alan et al. <sup>[134]</sup> sowie Akimoto et al. <sup>[136,137]</sup> (1997) gelang dort der qualitative Nachweis einer Vielzahl von Ketonen, Chinonen, Aldehyden, Mono- sowie Dicarbonsäuren mit PAK-Grundgerüst. Der Zusammenhang zwischen PAK- und O<sub>2</sub>-Konzentrationen im Abgas wurde von Di Paolo et al. <sup>[135]</sup> (1996) untersucht. Die ausgewählten Aktivkohlen sollen im Hinblick auf die unterschiedlichen Herstellungstemperaturen und somit auch durch den unterschiedlichen CH-Gehalt als Modell für den unterschiedlich strukturierten amorphen Kohlenstoff von Flugaschen dienen. Aktivkohlen werden in der Regel durch Verkokung organischer Bestandteile (Torf, Holzkohle) und Aktivierung durch Begasung mit Sauerstoff oder Wasserdampf bei Temperaturen zwischen 700 °C und 1200 °C hergestellt. Bei

diesen Verfahren entstehen Aktivkohlen mit einem variablen Gehalt an Heteroelementen des Kohlegerüsts wie Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel sowie Wasserstoff zur Absättigung freier Valenzen von Graphenschichten, bzw. aliphatischen Gruppen. Um den möglichen Einfluss dieser Elemente sowie den der enthaltenen Spurenelemente auszublenden, wurden Aktivkohlen ausgewählt, die aus einer Charge stammen und bei unterschiedlicher Aktivierungstemperatur hergestellt wurden. Lediglich der Gehalt an O-H und C-H-Bindungen sollte variieren und dessen Einfluss auf die Reaktivitäten untersucht werden:

Aktivkohle (A): Aktivierungstemperatur unbekannt

Aktivkohle (B): Aktivierungstemperatur 700 °C

Aktivkohle (C): Aktivierungstemperatur 880 °C

Aktivkohle (C): Aktivierungstemperatur 1000 °C

Die verwendeten Aktivkohlen wurden bei der Bergbau Forschung GmbH, Essen hergestellt.

### 4.3 Charakterisierung der Flugaschen

Die Flugasche der MVA Göppingen wurde bereits in mehreren Dissertationen eingehend untersucht <sup>[54,59,67,125]</sup>. Zusätzlich wurde eine standardisierte Flugasche der US-amerikanischen Umweltaufsichtsbehörde *Environmental Protection Agency (EPA)* sowie eine standardisierte Flugasche des europäischen *Community Bureau Of Reference – BCR* – verwendet. Die Verwendung von Standard-Flugaschen ermöglicht eine gute Vergleichbarkeit von Literaturwerten und die Korrelation von Reaktivitäten mit den durch Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmten Gehalt an vermeintlich reaktiven Komponenten. Die Analysen der Göppinger sowie der EPA-Flugasche wurden im Labor für Isotopentechnik des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt, die der BCR-Flugasche am europäischen *Community Bureau Of Reference*.

Die Anteile der Hauptbestandteile der drei Flugaschen ist nachfolgend in Tabelle 4.2 beschrieben, alle Angaben in Massenprozent:

Flugasche	MVA Göppingen	EPA (Standard)	BCR (Standard)
Si	16,7	7,76	14,0
Ca	8,9	12,50	8,8
Al	8,2	5,83	10,2
K	3,3	6,19	4,7
Fe	1,98	1,99	2,1
Cu	0,11	0,24	0,13
Na	2,00	2,86	4,6
Cl <sup>-</sup>	6,26	8,18	-
Rest O	36,3	-	-
Rest C	4,2	1,75	-

Tabelle 4.2. Konzentrationen wichtiger Inhaltsstoffe in %

Neben dem Gehalt an Kohlenstoff in einer Flugasche ist auch der Gehalt an C-H-Bindungen von Interesse, da der Sättigungsgrad einen Einfluss auf die Reaktivität des amorphen Kohlenstoffs besitzen könnte. Gleiches gilt für die verwendeten

Aktivkohlen, die wiederum als Modell für den amorphen Kohlenstoff dienen. Die Bestimmung des Verhältnisses von CH-Gruppen zum gesamten Kohlenstoff erfolgte durch SNMS-Messungen (*Sekundär Neutralteilchen Massenspektroskopie*) am Institut für Instrumentelle Analytik des Forschungszentrums Karlsruhe durch den Vergleich der Intensitäten von Peaks der Massen  $m/z = 12$  und  $m/z = 13$ . Der Einfluss des natürlichen Gehalts von ca. 1,1 %  $^{13}\text{C}$  erschien bei dieser Bestimmung als vernachlässigbar klein und wurde nicht berücksichtigt.

Die Verhältnisse der gemessenen Ionenströme von CH zu denen von C werden in Tabelle 4.3 aufgeführt:

	FA Göp.	EPA	BCR	Kohle A	Kohle B	Kohle C	Kohle D
CH/C	10,2 %	13,6 %	9,6%	8,2 %	7,5 %	4,5 %	4,5 %

Tabelle 4.3 Verhältnisse von C-H-Bindungen zu Gesamt-Kohlenstoff gemäß SNMS-Messung

Somit entspricht das Verhältnis von CH zu C in Göppiner Flugasche etwa 1:10, in den Kohlen C und D etwa 1:20.

#### 4.4 Reaktionsapparatur

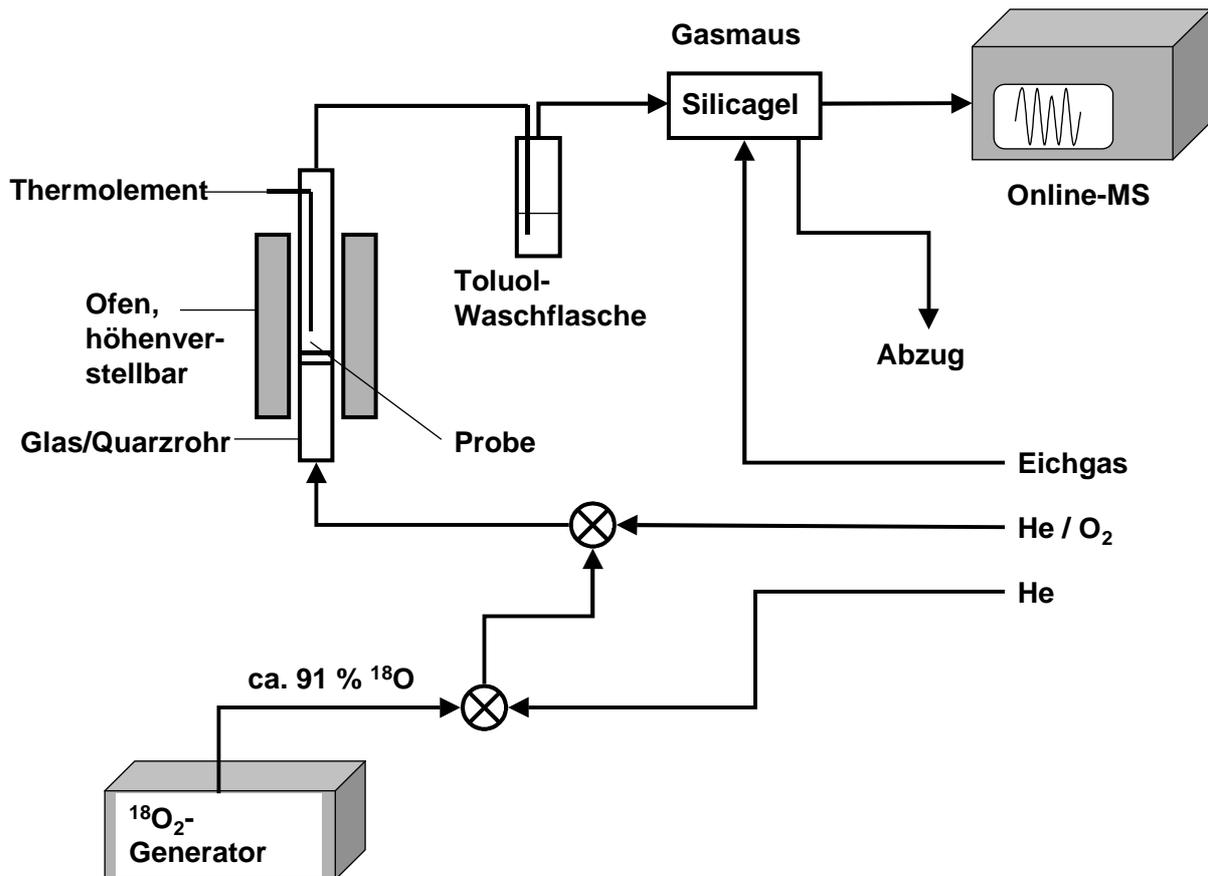
Die thermischen Behandlungen sämtlicher Proben wurden in einem Glas- oder Quarzrohr (Länge: 50 cm,  $\varnothing = 1,5$  cm) mit Fritte durchgeführt. Das Reaktionsrohr wird vertikal in einen in der Höhe justierbaren Ofen gebracht, der binnen 8 Minuten die Proben auf die gewünschte Reaktionstemperatur aufheizt und anschließend die Temperatur konstant hält. Das Reaktionsgas wird von unten her eingespeist und umspült die fein pulverisierte Probe, die auf einer Fritte aufliegt. Das Reaktionsgas wird anschließend durch eine Waschflasche mit Toluol (30–100 ml) geleitet, wo flüchtige organische Verbindungen aufgefangen werden. Anschließend wird das Gas in einer mit Silicagel gefüllten Gasmaus von Toluoldämpfen gereinigt. Ein Teilstrom wird von hier aus zum Online-Massenspektrometer (Quadruvag PGA 100, Firma Leybold) zur quantitativen Messung von  $\text{O}_2$ , CO,  $\text{CO}_2$  und He abgezweigt.

Für die Einspeisung des Reaktionsgases stehen zwei getrennte Systeme zur Verfügung:

- Ein Helium-Sauerstoffgemisch mit natürlicher Isotopenzusammensetzung und einem Sauerstoffgehalt von 4,9 %.
- Ein Einlass von reinem Helium 6.0 (Messer-Griesheim), das über eine Gasmischzelle variabel mit 0–5 % Sauerstoff aus einer Elektrolysezelle angereichert werden kann. Die Darstellung von  $^{18}\text{O}_2$  erfolgt durch Elektrolyse von Wasser <sup>[133]</sup>. In der Elektrolysezelle wird Wasser mit einem 18-Sauerstoffgehalt von ca. 91 % in die Elemente gespalten. Als Elektrolyt dient ca. 1 g  $\text{Na}^{18}\text{OH}$ , das durch direkte Umsetzung von Natrium mit  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  gewonnen wurde. Da während der Elektrolyse Spannungsspitzen von bis zu 8V auftreten, wird der frisch generierte Sauerstoff anschließend über grobkörniges  $\text{PbO}_2$  geleitet, um Ozonspuren in  $\text{O}_2$  zu zerlegen.

Auf diese Weise können wahlweise Experimente unter Inertgasatmosphäre oder unter Zudosierung von natürlichem oder isotoopenmarkiertem  $\text{O}_2$  durchgeführt werden. Durch Verwendung von Helium als Hauptbestandteil kann der CO-Gehalt am Online-MS bestimmt werden, was mit Stickstoff als Trägergas wegen des gleich großen  $m/z$ -Verhältnisses nicht möglich wäre.

In Grafik 4.4 ist die Reaktionsapparatur schematisch dargestellt:



Grafik 4.4: Reaktionsapparatur

Da bei den Isotopenmarkierungsexperimenten die Gefahr besteht, dass über Schliffe und Schlauchverbindungsstellen Luftsauerstoff eindiffundiert, müssen sämtliche Schliffe mit Silikonschliffett gründlich eingefettet und alle anderen Verbindungen mit Parafilm<sup>®</sup> umwickelt werden. Vor und nach jedem Experiment muss mit Helium gespült werden, bis die Anzeige des Sauerstoffgehalts im Online-MS unter 50 ppm sinkt, um mögliche Fehlerquellen für die anschließende Interpretation auszuschließen.

## 4.5 Analytik

### 4.5.1 Online-Massenspektrometer

Das für die Messung der Gasphasenzusammensetzung verwendete Massenspektrometer ist auf die Messung leichter gasförmiger Verbindungen spezialisiert. Als Massefilter dient ein Quadrupolelement mit ganzzahliger Auflösung ( $m/\Delta m \approx 5000$ ) und einem Massenbereich von 1 bis 100 amu. Der lineare Bereich der Messung reicht für Nebenkomponenten von ca. 100 ppm (0,01%) bis ca. 20 %. Für die Berechnung der Anteile einzelner Komponenten ist es notwendig ein Trägergas als Hauptkomponente des zugeführten Gases festzulegen. In allen durchgeführten Messungen wurde Helium als Hauptkomponente definiert. Die Berechnung der Volumenanteile der zu messenden Spurengase erfolgt nach dem Prinzip der externen Eichung: Zunächst wird ein Eichgas (Firma Messer-Griesheim) definierter Zusammensetzung der zu bestimmenden Gase zugeführt, in diesem Falle He, O<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub>. Eine Aufstellung der für die Eichung relevanten Massenpositionen

(Verhältnis von Masse zu Ladung) erfolgt in Tabelle 4.5 in der ersten Spalte. Die Zahlenwerte unter den jeweiligen Gaskomponenten zeigen an, zu welchem Anteil die jeweiligen Ionenströme von einer Komponente erzeugt werden. Diese Werte entsprechen den relativen Peakintensitäten des jeweiligen Massenspektrums einer jeden Komponente:

M/Z	HE	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
4	100,0			
12		2,31	4,78	
14		0,86		
16		0,74	9,47	8,89
28		94,97	6,73	
32				90,40
44			79,02	

*Tabelle 4.5 Eich-tabelle der MS-spektroskopischen Messung von Gaskomponenten*

Die im Eichgas enthaltenen Konzentrationen liegen grob im Bereich der Größenordnung der im Rahmen der Messungen zu erwartenden Konzentrationen:

He: 76,50 %, CO: 1,07 %, CO<sub>2</sub>: 2,03 %, O<sub>2</sub>: 20,40 %.

Die einzelnen Ionenströme, die am Detektor von ausgewählten Massenpositionen erzeugt werden, werden anteilig den jeweiligen Gasen zugerechnet. Die so erhaltenen Verhältnisse der Ionenströme werden den bekannten Konzentrationen der Gaskomponenten im Rahmen der Eichung gleichgesetzt. Die zeitlich veränderliche Empfindlichkeit des Detektors wird über einen Kalibrierfaktor  $f$  ausgeglichen, der bei der Eichung automatisch berechnet wird.

Da im Rahmen der Experimente mit isotopenmarkiertem Reaktionsgas auch die Bildung 18-sauerstoffhaltiger Verbindungen zu erwarten ist, muss in Ermangelung geeigneter Eichgase ein Transfer der Kalibrierfaktoren aus der Eichung mit dem Eichgas natürlicher Isotopenzusammensetzung auf eine neu programmierte Eich-tabelle erfolgen. Die Erstellung einer solchen Eich-tabelle muss einer Reihe von Kriterien entsprechen, die unter anderem gewährleisten müssen, dass die nachträglichen Berechnung der Konzentrationen auf den korrekten Responsefaktoren basiert:

- Jede Komponente muss von einer Massenposition repräsentiert werden, die unabhängig von denen anderer Gase gemessen wird, da sonst die Detektion nicht vorhandener Verbindungen vorgespiegelt werden könnte (z.B. CO als Teil von CO<sub>2</sub>).
- Es dürfen (gerätetechnisch bedingt) maximal 16 Massenpositionen ausgewählt werden.
- Es muss für symmetrische Verbindungen (hier: <sup>16</sup>O<sub>2</sub>, <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O und <sup>18</sup>O<sub>2</sub>) vorab geklärt werden, ob es sich bei der Position Molpeak/2 (hier:  $m/z = 16$ ) um die Messung doppelt geladener Spezies handelt oder um Fragmente.
- Es dürfen in der neuen Eich-tabelle keine Massenpositionen auftauchen, die nicht ihre Entsprechung in der Eich-tabelle für die Messung der Gase natürlicher Isotopenzusammensetzung finden.

Durch die Messung eines Gemisches von 16/18-Sauerstoff in Helium konnte zunächst durch Anwendung verschiedener Messtabellen empirisch festgestellt werden, dass der von  $^{16}\text{O}_2$  erzeugte Peak bei  $m/z = 16$  durch ein zweifach geladenes  $\text{O}_2^{2+}$ -Ionen erzeugt wird. Somit muss bei der Messung von  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}_2$  der entsprechende Wert bei  $m/z = 17$  bzw.  $18$  eingesetzt werden. Im Gegensatz dazu muss der Wert des CO-Fragmentes aus  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  gesplittet und hälftig auf  $m/z = 28$  und  $m/z = 30$  verteilt werden, da die Fragmente  $\text{C}^{16}\text{O}$  und  $\text{C}^{18}\text{O}$  mit gleicher Häufigkeit gebildet werden. Gleiches gilt für die Abspaltung von  $\text{O}^+$  und somit auch für die Zweiteilung des betreffenden Wertes.

Ein weiteres praxisbedingtes Kriterium ergibt sich aus dem Problem der geringen Massenauflösung des Quadrupolelements:

- Es sollten keine benachbarten Massenpositionen als Basis der Messung gewählt werden, wenn sich die Intensitäten der gemessenen Ionenströme um mehrere Größenordnungen unterscheiden.

Es muss also zunächst im Rahmen von Vorversuchen geklärt werden, ob die automatische Bestimmung aller Massenpositionen bei thermischer Behandlung von Flugaschen mit isotoopenmarkiertem Sauerstoff möglich ist und zu reproduzierbaren Ergebnissen führt.

Tabelle 4.6 zeigt die aus entsprechenden Experimenten hervorgehende Eichentabelle:

M/Z	HE	$\text{C}^{16}\text{O}$	$\text{C}^{18}\text{O}$	$\text{C}^{16}\text{O}_2$	$\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$\text{C}^{18}\text{O}_2$	$^{18}\text{O}_2$	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}_2$
4	100,0								
12		2,31	2,31	4,78	4,78	4,78			
14		0,86							
15			0,86						
16		0,74		9,47	4,73				8,89
17								8,89	
18			0,74		4,73	9,47	8,89		
28		94,97		6,73	3,36				
30			94,97		3,36	6,73			
32									90,40
34								90,40	
36							90,40		
44				79,02					
46					79,02				
48						79,02			

Tabelle 4.6 Eichentabelle zur Messung von 16/18-sauerstoffhaltigen Gasen

Falls die Summe innerhalb einer Spalte nicht genau 100 % beträgt, werden die Werte innerhalb eines Toleranzbereiches von 98–102 % automatisch auf 100 % genormt.

Die beiden Eichentabellen erfüllen alle oben genannten Kriterien, lediglich die Massenposition  $m/z = 15$  wirft in der praktischen Messung Schwierigkeiten auf, da der schwache Peak stark mit dem intensiven Signal von 16-Sauerstoff überlappt. In einigen Messungen konnte die  $\text{C}^{18}\text{O}$ -Konzentration nur durch Extrapolation der Messkurven bestimmt werden, da die Auswertungssoftware bei zwischenzeitlichen Ausfällen einer „Referenzmasse“ die Konzentration des betreffenden Gases zu betreffenden Zeitpunkt mit Null gleichsetzt.

Die Quantifizierung der Konzentrationen nach den einzelnen Ionenströmen wird nach folgender Formel berechnet:

$$C = f \cdot I / BF_{Mx} \cdot IW \cdot E \cdot p_{tot} \quad \text{mit } E = I_{He} / p_{partial He}$$

C	Konzentration
f	Kalibrierfaktor
I	Partialstromsignal des intensivsten Peaks bei $m/z = Mx$ im Massenspektrum des jeweiligen Gases
$BF_{Mx}$	Bruchstückfaktor des jeweiligen Gases, entspricht dem Anteil der (Bruchstück-) Ionen des betreffenden Gases, die durch $m/z = Mx$ repräsentiert werden
IW	Relative Ionisierungswahrscheinlichkeit des betreffenden Gases bezogen auf He
E	Nominelle Empfindlichkeit des Spektrometers: Sie wird aus dem Verhältnis aus dem Partialstromsignal bei $m/z = 4$ (He) zum Partialdruck von He in [A/mbar] ermittelt
$p_{tot}$	Absoluter Druck im Massenspektrometer [mbar]
$p_{partial}$	Partialdruck des jeweiligen Gases

Die Viskosität des Gasgemisches wurde für die Berechnung der im Verlaufe der Reaktion durchgesetzten Gasmenge mit der von Helium gleichgesetzt, da die Summe der Konzentrationen an anderen Komponenten unterhalb 10 % liegt und in erster Näherung keinen entscheidenden Fehler verursacht. Als Volumenstrom wurde an einem auf Helium geeichten Rotameter ein konstanter Wert von 30 ml pro Minute eingestellt.

#### 4.5.2 Probenaufarbeitung

Die thermisch behandelten Proben müssen für die anschließende GC-MS-Analytik organischer Bestandteile aufgearbeitet werden. Diese Aufarbeitung besteht aus der Extraktion der Feststoffe, der Reinigung/Derivatisierung der Extrakte sowie einer Fraktionierung zwischen Proben mit PCDD/F, PCBz sowie PCPh.

Zur Extraktion in einer Heiß-Soxhlet-Apparatur mit 150 ml Toluol werden jeweils Feststoffproben an einer Feinwaage auf  $10^{-4}$  g genau eingewogen. Nach Zugabe interner  $^{13}C$ -Standards von PCDD, PCBz sowie PCPh wird 24 Stunden lang extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zur Abtrennung chlorierter Phenole im Scheidetrichter mit je zweimal 10 ml einer 0,2-prozentigen wässrigen  $Na_2CO_3$ -Lösung 15 Minuten lang ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Phasen werden zweimal mit 10 ml Dichlormethan rückextrahiert und die organischen Phasen vereinigt. Die wässrige Phase wird anschließend zur Derivatisierung der Chlorphenolate mit 1 ml Acetanhydrid versetzt und 30 Minuten lang ausgeschüttelt, bis keine Gasbildung ( $CO_2$ ) mehr zu beobachten ist. Die acetylierten Verbindungen werden nun durch zweimalige Extraktion mit je 10 ml Dichlormethan in die organische Phase überführt, welche anschließend an einem Turbo-Vap 500 (Firma Zymark) unter Umstellung des Lösungsmittels auf Toluol auf 1 ml eingeeengt wird. Hierbei wird mehrmals sukzessiv Toluol zur Lösung zugegeben und anschließend wieder auf das Endvolumen eingeeengt. Die Proben werden anschließend einer flüssigchromatografischen Reinigung unterzogen:

Reinigungssäule:

Stationäre Phase: 4 g Silica (ICN-Silica 63-200 aktiv 60Å), 1 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (zur Trocknung)

Fluide Phase: 30 ml Dichlormethan

Glassäule: 12 cm, Durchmesser: 1 cm, Normaldruck

Anschließend wird am Turbo-Vap unter Umstellung des Lösungsmittels auf Toluol auf 0,3 ml eingengt und die Probe in ein GC-Probengläschen mit Glasinsert überführt. Der Extrakt wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Trocknung der Lösung abfiltriert und auf 1 ml eingengt. Die weitere Aufarbeitung wurde im Rahmen dieser Arbeit dahingehend optimiert, dass auf ein weiteres Einengen der Lösung zwischen der anschließenden flüssigchromatografischen Reinigung und der flüssigchromatografischen Fraktionierung verzichtet werden kann. Durch direkte Kopplung von Reinigungs- und Trennsäule wird eine Einsparung von Lösungsmitteln, Arbeitszeit sowie eine Verringerung der Verluste erzielt. Nach Erproben verschiedener Lösungsmittelgradienten für die Fraktionierung wurde ein gekoppeltes Verfahren entwickelt und eingesetzt:

Reinigungssäule:

Stationäre Phase: 3 g SiO<sub>2</sub> (ICN-Silica 63–200 aktiv 60Å), 6 g Silica/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (zur Trocknung)

Fluide Phase: 60 ml n-Hexan

Glassäule: 35 cm, Durchmesser 1,5 cm, Normaldruck

Darstellung von Silica/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Konditionierung (ca. 2h) 100 g SiO<sub>2</sub> (ICN-Silica 63-200 aktiv 60Å) mit 78 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96 %)

Trennsäule:

Stationäre Phase: 6 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICN Alumina B-Super 1), 1 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Fluide Phase:

1. Fraktion (PCBz): 60 ml n-Hexan aus Reinigungs-Vorsäule, danach weitere Zugabe von 50 ml n-Hexan:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 98:2 auf die Trennsäule, zusammen 110 ml

2. Fraktion (PCDD/F): 60 ml n-Hexan:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 1:1 aus Zugabe auf Trennsäule,

Glassäule: 12 cm, Durchmesser: 1 cm, Normaldruck

Die erste Fraktion wird unter Umstellung des Lösungsmittels auf Toluol auf 0,5 ml am Turbo-Vap eingengt und in ein GC-Probengläschen mit Glasinsert überführt.

Die zweite Fraktion wird am Turbo-Vap auf 0,5 ml eingengt und durch Aufblasen von N<sub>2</sub> bei 60 °C in einem beheizten Glasinsert mit vorgelegten 10 µl Tetradecan auf ein Endvolumen von 10 µl eingengt und anschließend in ein GC-Probengläschen überführt.

Als Standards zur Quantifizierung von PCDD/F, PCBz und PCPh wurden <sup>13</sup>C-markierte Verbindungen bekannter Konzentrationen verwendet, um eine direkte Korrelation zwischen Detektorsignal der Messanalytik und einer jeweiligen Ausgangskonzentration der zu quantifizierenden Verbindungen zu ermöglichen. Bei Verwendung isotopenmarkierter Verbindungen kann der Einfluss von Ausbeuteverlusten infolge der Aufarbeitung vernachlässigt werden, da er den Analyten und den Standard in gleichem Maße trifft. Zudem zeigen chemisch äquivalente Verbindungen das gleiche Ansprechverhalten („Response“) am Detektor. Pro Chlorierungsstufe einer Homologenreihe wird mindestens ein Isomer als Standard zugesetzt, auch um einer möglichen Diskriminierung unterschiedlich stark chlorierter Spezies Rechnung zu tragen. Tabelle 4.7 zeigt die absoluten Mengen der zugesetzten Standards:

<sup>13</sup> C-markierte Verbindungen (Isomer)	Menge [ng]
<b>Analyt: PCPh</b>	
2,4-Cl <sub>2</sub> PCPh	240
2,4,6-Cl <sub>3</sub> PCPh	240
2,4,5-Cl <sub>3</sub> PCPh	240
2,3,4,5-Cl <sub>4</sub> PCPh	240
Cl <sub>5</sub> PCPh	240
<b>Analyt: PCBz</b>	
1,4-Cl <sub>2</sub> Bz	240
1,2,4-Cl <sub>3</sub> Bz	240
1,2,4,5-Cl <sub>4</sub> Bz	240
Cl <sub>5</sub> Bz	240
Cl <sub>6</sub> Bz	240
<b>Analyt: PCDD</b>	
2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> CDD	70,3
1,2,3,7,8-Cl <sub>5</sub> CDD	74,5
1,2,3,4,7,8-Cl <sub>6</sub> CDD	69,3
1,2,3,4,6,7,8-Cl <sub>7</sub> CDD	73,8
Cl <sub>8</sub> CDD	110,5

Tabelle 4.7: Verwendete <sup>13</sup>C-markierte Standards

Für die Quantifizierung von PCDF wurden die eingesetzten Dioxinstandards verwendet und die unterschiedliche Detektorempfindlichkeit von Dioxinen und Furanen gleichen Chlorierungsgrades durch empirisch bestimmte Responsefaktoren berücksichtigt. Diese Faktoren werden bei der Quantifizierung mit den Mengenwerten eingesetzter Dioxinstandards multipliziert, um die PCDF-Konzentrationen zu berechnen. Tabelle 4.8 zeigt die verwendeten Responsefaktoren für die einzelnen PCDF-Homologengruppen, bezogen auf die eingesetzten Dioxinstandards:

Homologengruppe	Responsefaktor
Cl <sub>4</sub> -CDF	0,845
Cl <sub>5</sub> -CDF	0,746
Cl <sub>6</sub> -CDF	0,839
Cl <sub>7</sub> -CDF	0,689
Cl <sub>8</sub> -CDF	0,857

Tabelle 4.8: Responsefaktoren für die PCDF-Quantifizierung mit Bezug auf <sup>13</sup>C-markierte Dioxinstandards

Die Quantifizierung der Analytmengen erfolgte gemäß folgender Formel:

$$m_p = f \cdot m_{iSTD} \cdot F_P / F_{iSTD} \quad (\text{Gleichung 4.9})$$

$m_p$	= Menge des Analyten in [ng]
$f$	= Substanzspezifischer Responsefaktor
$m_{iSTD}$	= Menge des internen Standards in [ng]
$F_P$	= Peakfläche des Analyten
$F_{iSTD}$	= Peakfläche des Standards

Für die Quantifizierung  $^{16/18}\text{O}$ -markierter Verbindungen wurden für jedes Isomer und jede Sauerstoffisotopenkombination im Molekül der berechnete M+2-Peak für die Quantifizierung in Relation zum Standard herangezogen. Auf diese Weise wird auch bei Isotopenmarkierung eine korrekte Berechnung der absoluten Ausbeuten eines Isomers gewährleistet.

#### 4.5.3 Verwendete Geräte

HRGC-LRMS: Gaschromatograf: HP 5890 Series II  
Injektor: Split-Splitless  
Autosampler: HP 6890 A  
MS: Quadrupol HP 5970 MSD, Massenbereich 1–800, ganzzahlige Massenauflösung

HRGC-HRMS Gaschromatograf: HP 5890 Series II  
Injektor: Split-Splitless  
Autosampler: HP 6890 A  
MS: VG Autospec, doppeltfokussierender Feldsektoranalysator  
Massenbereich 1–1000, Auflösung: 10000

#### GC-Säulen

HRGC-LRMS desaktivierte fused-Silica-Säule DB-5,  $\varnothing_{\text{innen}} = 0,25 \text{ mm}$ ,  $L = 30 \text{ m}$ ,  
Filmdicke:  $0,25 \mu\text{m}$

HRGC-HRMS desaktivierte fused-Silica-Säule SP-2331,  $\varnothing_{\text{innen}} = 0,25 \text{ mm}$ ,  $L = 60 \text{ m}$ ,  
Filmdicke:  $0,20 \mu\text{m}$

#### Temperaturprogramme

HRGC-LRMS: PCBz/PCPh (LM: Toluol): Inj.:  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2 min isotherm, 5 K/min  $\rightarrow$   
 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , 20 K/min  $\rightarrow$   $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , 5 min isotherm  
PCDD/F (LM: Tetradecan): Inj.:  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , 3 min isotherm, 5 K/min  $\rightarrow$   
 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , 3 min isotherm

HRGC-HRMS: PCDD/F (LM: Tetradecan): Inj.:  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , 10 min isotherm, 5 K/min  $\rightarrow$   
 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , 40 min isotherm

#### 4.5.4 Messprinzip

Zur Quantifizierung und zur qualitativen Identifikation einzelner Isomere von PCDD, PCDF, PCPh und PCBz wurden die Lösungen einer gekoppelten GC-MS-Analyse unterzogen. Durch Integration der erhaltenen Peakflächen von Standards und Analyten kann über deren Verhältnis die Ausgangskonzentration eines jeden durch die Gaschromatografie aufgetrennten Isomers berechnet werden. Für diese Integration werden bevorzugt die intensivsten Peaks eines Massenspektrums herangezogen. Bei den betreffenden Substanzklassen liegen diese im Bereich des Molpeaks. Da die natürliche Isotopenhäufigkeit von  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{37}\text{Cl}$  in einer ähnlichen Größenordnung liegt, macht sich die Aufspaltung des Molpeaks in ein Molpeakcluster bereits ab einem Chloratom pro Molekül deutlich bemerkbar. Die Verhältnisse von M- zu M+2-Peak in Kombination mit den Retentionszeiten ( $R_f$ -Werte) dienen zur Identifikation der Substanzen bei der Quantifikation halogener Organika. Diese wird im SIM-Modus (Single/Selected Ion Monitoring) des Massenspektrometers zur Erhöhung der Empfindlichkeit der Messung durchgeführt. Durch die Auswahl weniger spezifischer Massenpositionen können pro Zeiteinheit relativ viele Messungen

durchgeführt werden, was zu einem verbesserten Signal/Rauschverhältnis führt. Durch Kenntnis der Retentionszeiten können jeweils Zeitfenster zur Messung der Homologengruppen im Laufe der fortschreitenden Chromatografie eingerichtet werden, in denen nur einige ausgewählte Massenpositionen erfasst werden. Tabelle 4.10 zeigt die für die Quantifizierung grau unterlegten relevanten und die zur Kontrolle mit erfassten Massenpositionen (m/z):

#### Chlorierte Benzole PCBz und Phenole PCPh

	Peak	Rel. Int.	Analyt PCBz m/z	Std. PCBz m/z	Analyt PCPh m/z	Std. PCPh m/z
Cl <sub>2</sub>	M	100	146	152	162	168
	M+2	64	148	154	164	170
Cl <sub>3</sub>	M	100	180		196	
	M+2	96	182	188	198	204
	M+4	31		190		206
Cl <sub>4</sub>	M	78	214		230	
	M+2	100	216	222	232	238
	M+4	48		224		240
Cl <sub>5</sub>	M	62				
	M+2	100	250	256	266	272
	M+4	64	252	258	268	274
Cl <sub>6</sub>	M+2	52	284			
	M+4	100	286	292		
	M+6	80		294		

Tabelle 4.10: Erfasste Massenpositionen der quantitativen MS-Analyse von PCBz und PCPh

#### Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane

Für die Quantifizierung von PCDD/F im SIM-Modus der HRGC-HRMS-Analyse werden die Massepositionen aus Tabelle 4.11 erfasst:

	Peak	Rel. Intensität	Analyt PCDD m/z	Analyt PCDF m/z	Std. PCDD m/z
Cl <sub>4</sub>	M	78	319,8965	303,9016	331,9369
	M+2	100	321,8936	305,8987	333,9339
Cl <sub>5</sub>	M+2	100	355,8546	339,8597	367,8949
	M+4	64	357,8517	341,8567	369,8920
Cl <sub>6</sub>	M+2	100	389,8156	373,8207	401,8560
	M+4	80	391,8127	375,8178	403,8530
Cl <sub>7</sub>	M+2	100	423,7767	407,7817	435,8170
	M+4	96	425,7737	409,7788	437,8140
Cl <sub>8</sub>	M+2	89	457,7448	441,7428	469,7780
	M+4	100	459,7347	443,7398	471,7751

Tabelle 4.11 Erfasste Massenpositionen der quantitativen MS-Analyse von PCDD/F (HRGC/HRMS)

## 4.6 Berechnung der Sauerstoffbilanzen

### 4.6.1 HRGC-HRMS/LRMS-Analyse: $^{18}\text{O}$ -Gehalt in PCDD/F und PCPh

Die Differenz zwischen  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  beträgt 2,0043 amu. Enthält eine chlorierte organische Verbindung ein 18-Sauerstoffatom anstelle eines 16-Sauerstoffatoms, wird sein Molpeakcluster um zwei Masseneinheiten zu höheren Werten verschoben. Liegt ein Gemisch von chlorierten Verbindungen mit 16- und 18-Sauerstoffatomen vor, überlagern sich die Molpeakcluster von  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$  sowie von  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  zu einem neuen Cluster mit Peakabständen von je 2 Masseneinheiten. Eine Quantifizierung der einzelnen Spezies, die ausschließlich  $^{16}\text{O}$  enthalten, ist über den Molpeak der „leichtesten“ Isotopenkombination möglich ( $^{16}\text{O}/^{35}\text{Cl}$ ). Die erforderliche Auflösung  $m/\delta m$ , die zur Separation der betreffenden Molpeakcluster polychlorierter Dioxine/Furane notwendig wäre, wird zur Zeit noch von keinem Massenspektrometer geleistet. Somit muss der M+2-Peak der  $^{16}\text{O}$ -Spezies zusammen mit dem M-Peak der  $^{18}\text{O}$ -Spezies bestimmt werden. Aus dem bekannten Verhältnis von M-Peak zu M+2-Peak kann die Höhe des M+2-Peaks der  $^{16}\text{O}$ -Spezies berechnet und die Höhe des M-Peaks der  $^{18}\text{O}$ -Spezies als Differenz dazu bestimmt werden. In der Praxis werden dazu die betreffenden Peakflächen integriert und voneinander subtrahiert. Dibenzodioxine enthalten zwei Sauerstoffe und dasselbe Verfahren muss auch zur Berechnung des M-Peaks der Spezies mit zwei 18-Sauerstoffatomen angewendet werden, indem aus dem M-Peak der reinen  $^{16}\text{O}$ -Spezies der M+4-Peak und aus dem berechneten M-Peak der  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Spezies der M+2-Peak von dem gemessenen M+4-Peak des gesamten Molpeakclusters subtrahiert wird. Da auch PCB in der Dioxinfraktion der Probenaufarbeitung enthalten sind, ergibt sich für die Bestimmung dieses M+4-Peaks bei Co-Elution eine Überschneidung mit den Molpeaks der um ein Chloratom höherchlorierten PCBs. Aus diesem Grunde musste ein HRGC-HRMS-Messprogramm erstellt werden, das sowohl M/M+2/M+4-Peaks der PCDD als auch markante Fragmentpeaks der störenden PCBs bestimmt. Von PCBs überlagerte Dioxinpeaks werden bei der isotopenspezifischen Bilanz nicht berücksichtigt. Zusätzlich werden noch die Massenpositionen der  $^{13}\text{C}$ -Dioxinstandards erfasst, um eine Quantifizierung der einzelnen Spezies zu ermöglichen. Es werden wiederum Zeitfenster erstellt, die im Laufe der Chromatografie verschiedene Gruppen von Massen berücksichtigen. Da mit fortschreitender Zeit zunehmend schwere Verbindungen eluieren, ändert sich auch die erfasste Lockmasse (interner, parallel bestimmter Massenreferenzpeak eines perfluorierten Aliphaten) und die gemessenen Massenpositionen sollten im Intervall von  $m/z = \pm 150$  um diese Lockmasse liegen. Das für die Bestimmung des  $^{18}\text{O}$ -Gehalts in Dibenzodioxinen verwendete Messprogramm ( $m/\delta m = 3000$ ) ist in Tabelle 4.12 dargestellt:

t [min]	1. Zeitfenster	2. Zeitfenster	3. Zeitfenster	4. Zeitfenster	5. Zeitfenster	6. Zeitfenster	7. Zeitfenster	8. Zeitfenster
	6.00 - 12.00	13.00-16.50	18.00-21.20	21.20-28.50	27.00-33.50	34.00-45.00	46.00-65.00	66.00-70.00
	M/Z							
PCDD	218,01	251,97	285,94	319,90	353,86	387,82	421,78	455,74
	220,02	253,98	287,94	321,90	355,86	389,82	423,78	457,74
	222,01	255,97	289,93	323,90	357,86	391,82	425,78	459,74
	155,05	189,01	160,01	193,97	227,93	261,89	297,85	394,77
	157,05	191,01	162,01	195,97	229,93	263,89	360,82	331,81
		193,01	161,01	197,96	231,92	265,89		
PCB	187,03	186,02	219,98	218,98	217,97	251,93	285,98	319,85
	152,06	188,02	150,05	184,01	219,97	253,93	287,98	321,85
PCDD-Std.				333,93	367,89	401,86	435,82	471,78

Tabelle 4.12: HRGC-HRMS-Messprogramm zur Bestimmung des  $^{18}\text{O}$ -Gehalts in PCDD

Die  $^{18}\text{O}$ -Gehalte von PCDF und PCPh können aus den Chromatogrammen der niedrigauflösenden Massenspektroskopie bestimmt werden.

Die integrierten Peakflächen der unterschiedlich markierten Produkte werden jeweils tabellarisch aufgetragen und der prozentuale  $^{18}\text{O}$ -Gehalt pro Isomer berechnet. Der durchschnittliche  $^{18}\text{O}$ -Gehalt innerhalb einer Homologengruppe wird unter Berücksichtigung des relativen Mengenanteils eines jeden Isomers auf Basis des M-Peaks im Isotopencluster errechnet. Bei Dioxinen ist darüber hinaus der Anteil des isotopengemischten 16-O/18-O-Dioxins innerhalb einer Homologengruppe von Interesse. Durch Vergleich der Summen aller integrierten Peakflächen mit denen der beiden anderen Spezies kann durch Vergleich der Sauerstoffisotopengehalte in PCPh grob ermittelt werden, ob sich die gemischten Dioxine ausschließlich durch Kondensation entsprechend chlorierter Phenole darstellen lassen oder ob zusätzlich das direkte oxidative „Herauslösen“ von Dioxin-Vorläuferstrukturen von Bedeutung ist.

#### 4.6.2 Online-MS: $^{18}\text{O}$ -Gehalt in der Gasphase

Jeder Messpunkt im Konzentrations-Reaktionszeit-Diagramm stellt einen Mittelwert aus fünf Messungen dar und wird im Minutenabstand aufgetragen. Die Zeitspanne für die Berechnung der isotopenspezifischen Sauerstoffbilanz beginnt mit dem Erreichen der Reaktionstemperatur zuzüglich 5 Minuten Totzeit und endet nach weiteren 60 Minuten.

Die Totzeit zwischen Reaktionsrohr und Online-MS liegt zwischen 2 und 5 Minuten. Durch das große Volumen der Toluol-Waschflasche (150 ml Gasphase) ergibt sich ein apparativ bedingter Verdünnungseffekt, der zu einer leichten Abflachung der Konzentrationskurven über die Reaktionszeit führt. Die isotopenspezifische Bilanzierung des Sauerstoffs bleibt davon unbeeinflusst, da zu deren Berechnung die Konzentrationen von  $\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $\text{C}^{18}\text{O}$ ,  $\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  und  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  über eine Stunde gemittelt werden. Durch Multiplikation mit der molaren Gesamtmenge an Gasteilchen, die binnen einer Stunde durch die Apparatur fließt, kann aus den molaren Gesamtmengen dieser Oxidationsprodukte auf molare Mengen an  $^{16}\text{O}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Atomen im Abgas umgerechnet werden. Der isotopenspezifische Sauerstoffverbrauch wird – nach gleichem Prinzip – als Differenz der eingespeisten  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}_2$ -Teilchen (vor thermischer Behandlung) bestimmt.

### 4.6.3 SNMS/SIMS-Messungen

Zur Bestimmung des Gehaltes an C-H-Bindungen in Aktivkohlen und Flugaschen genügt es nicht eine Elementaranalyse der Proben durchzuführen, da ein großer und variabler Anteil des Wasserstoffs in Hydroxylgruppen gespeichert ist. Daher wurde der C-H-Bindungsanteil relativ zum Gesamtkohlenstoff durch Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektroskopie bestimmt.

Bei der Sekundärneutralteilchen-MS *SNMS* werden Argon-Ionen aus einem Hochfrequenz-Plasma auf eine feste Probe mit negativem Potential hin beschleunigt, wodurch die Probenoberfläche fein zerstäubt wird. Die neutralen Sekundärteilchen werden daraufhin im Argon-Plasma durch Stöße mit Argon-Ionen nachionisiert. Der geringe Anteil an negativen Probe-Ionen wird anschließend der MS-Analytik zugeführt.

Bei der Sekundärionenmassenspektroskopie *SIMS* wird die Ionisierung durch Sputtern mit schnellen Ionen erreicht.

Das Prinzip der *SNMS*-Messung (linker Teil) und das der *SIMS*-Messung (rechter Teil) ist in Abbildung 4.13 schematisch dargestellt:

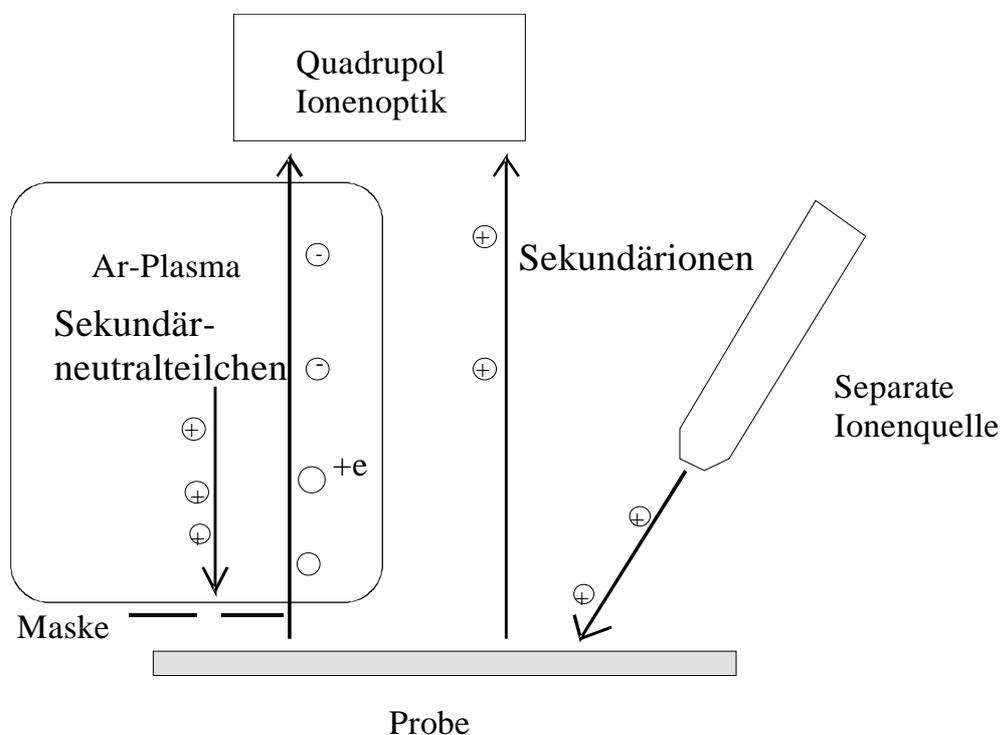


Abbildung 4.13 Prinzip der *SNMS*- und *SIMS*-Messung

Da bei *SIMS*-Messungen im Laufe der Zeit eine gleichmäßige Abtragung der Oberflächenschichten stattfindet, kann durch Auftragung der einzelnen Ionenspuren gegen die Zeit ein Tiefenprofil der Probe bezüglich ausgewählter Massenpositionen erstellt werden. Für die thermisch behandelten Flugaschen der Experimente im  $\text{He}/^{18}\text{O}_2$ -Strom wurden solche Tiefenprofile bezüglich  $^{18}\text{O}$  und  $^{16}\text{O}$  erstellt, um qualitative Aussagen über die Neubildung von Sauerstoffoberflächenkomplexen aus gasförmigem Sauerstoff auf der Kohlenoberfläche treffen zu können.

#### 4.7 Fehlerrechnung

Der Fehler der routinemäßigen Analytik zur Quantifizierung chlorierter Benzole, Phenole, Dioxine und Furane liegt etwa in der Größenordnung von 20 %.

Die voneinander unabhängigen mittleren Einzelfehler  $S_{x,y,z}$  der zu berücksichtigen Größen setzen sich nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz zum Gesamtfehler  $S$  der gemessenen Konzentrationen zusammen:

$$S = \{ S_x^2 + S_y^2 + \dots \}^{1/2} \quad (\text{Gleichung 4.14})$$

Hierbei sind alle Einzelschritte von der thermischen Behandlung bis zur endgültigen Auswertung zu berücksichtigen.

Der Flächenfehler, der sich aus der Detektion ergibt, kann durch Doppelmessungen zu ca. 5 % bestimmt werden.

Die Abweichungen in den Konzentrationen der zugesetzten Standards wird mit 10 % angegeben.

Der Fehler der Einwaage beträgt ca. 0,2 %, der Pipettierfehler bei der Zugabe von Standardlösungen wird auf etwa 10 % geschätzt.

Die Verluste an leichtflüchtigen Verbindungen sowie an Flugasche vor der Zugabe interner Standards wird mit 10 % bemessen.

Zufällige Fehler werden in der Summe mit rund 5 % angenommen.

Damit ergibt sich ein Gesamtfehler von rund 18 %. Für Messungen im Bereich der Nachweisgrenze von einigen ng Substanz/g Asche kann der Fehler aufgrund eines geringen Signal/Rausch-Verhältnisses allerdings bis zu 100 % betragen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Beobachtung, dass sich Fluoren in Modellversuchen als äußerst reaktiv bei der Bildung isostruktureller PCDF erwiesen hat. Somit kommt hier ein intermolekularer Austausch der Methylengruppe gegen eine Etherfunktion für die Ausbildung eines Dibenzofurangrundkörpers in Frage. Bevor weitere PAK-Grundkörper mit dibenzodioxin- bzw. dibenzofurananaloger Struktur auf ihr Bildungspotential gegenüber PCDD/F untersucht werden, müssen vorweg einige Reaktionsparameter abgeklärt werden, damit andere Bildungswege als intramolekulare Reaktionen weitestgehend ausgeschlossen werden können.

### 5.1 Bestimmung geeigneter Reaktionsparameter

#### 5.1.1 System

Als Quelle für den Sauerstoff der Etherbindung des Dibenzofurans kommt theoretisch auch eine Beteiligung der Silikatoberfläche in Frage, da Schichtsilikate (Phyllosilikate) über Sauerstoff-Anionen verfügen, deren Ladung durch Metallkationen wie  $Mg^{2+}$  oder  $Al^{3+}$  ausgeglichen wird und ein mitunter wechselnder Anteil an Wasser oder Hydroxydionen zwischen den Silikatschichten eingebunden ist.  $H_2O$  und  $SiOH$  sind somit mögliche Sauerstoffquellen.

Um einen solchen Sachverhalt zu überprüfen werden unterschiedliche Silikate als Matrices im Gemisch mit  $CuCl_2$  und Fluoren auf die PCDF-Bildungspotentiale unter analogen Reaktionsbedingungen eingesetzt. Besonders die Isomerschemata der einzelnen Homologengruppen sind hierbei von Interesse, da eine unterschiedliche Einbindung der Sauerstoffionen in der Feststoffmatrix einen Einfluss auf den Reaktionsmechanismus und die bevorzugte Bildung der jeweiligen Isomere zur Folge haben sollte.

Als Modell für den Schichtsilikatanteil in Flugaschen wird häufig Florisil<sup>®</sup>, ein Magnesiumsilicat-Gel mit Schichtstruktur, verwendet, da es in Analogie zur Flugasche einen leicht basischen Charakter aufweist.

Um den Einfluss von Metallionen bei Schichtsilikaten beurteilen zu können, wurde mit Kaolinit ein weiteres, leicht basisches Schichtsilikat mit Aluminiumionen gewählt. Die Summenformel wird mit  $Al_2[(OH)_4/Si_2O_5]$ , bzw.  $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$  angegeben.

Als Beispiel für Siliciumdioxid wurde Quarzsand eingesetzt. Der Sauerstoff ist hier vollständig über Si-O-Si-Bindungen tetraedisch koordiniert und sein Transfer auf ein organisches Molekül unter den Reaktionsbedingungen nahezu ausgeschlossen.

Im Vergleich zur rein kristallinen Struktur des Quarzes dient Seesand als Beispiel für eine amorphe, glasartige Silikatstruktur mit ähnlich geringer Oberfläche. Auch hier ist eine Beteiligung von Sauerstoffionen eher unwahrscheinlich.

Aus den vier verschiedenen Silikat-/ $SiO_2$ -matrices wurden Modellflugaschen folgender Zusammensetzung durch Ansetzen von je 2,26 g homogenisierter Mischung aus 88,5 % Silikat/ $SiO_2$ , 2,6 % Fluoren und 8,9 %  $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$  hergestellt.

Die vier Modellmischungen wurden bei 300 °C eine Stunde lang im Reaktionsrohr unter Helium mit 5 % Sauerstoff (30 ml/min) erhitzt. Nach Aufarbeitung und GC-MS-Analyse der Proben wurden zunächst die Ausbeuten an chlorierten Verbindungen gegenübergestellt (Tabelle 5.1):

	<b>Florisil</b>	<b>Kaolin</b>	<b>Seesand</b>	<b>Quarzsand</b>	<b>Blindwert</b>
Cl <sub>2</sub> Bz	910	60	30	220	0
Cl <sub>3</sub> Bz	204710	29470	11460	13770	80
Cl <sub>4</sub> Bz	150650	108070	32650	32950	300
Cl <sub>5</sub> Bz	18210	16100	13410	12970	360
Cl <sub>6</sub> Bz	920790	94430	21230	19400	220
<b>Summe</b>	<b>1295270</b>	<b>248130</b>	<b>78780</b>	<b>79320</b>	<b>960</b>
Cl <sub>2</sub> Ph	720	880	120	160	0
Cl <sub>3</sub> Ph	2430	3910	420	370	0
Cl <sub>4</sub> Ph	4120	7430	880	780	0
Cl <sub>5</sub> Ph	3420	5440	870	680	0
<b>Summe</b>	<b>10690</b>	<b>17660</b>	<b>2290</b>	<b>1990</b>	<b>0</b>
Cl <sub>4</sub> -DD	0	0	0	0	0
Cl <sub>5</sub> -DD	10	70	10	10	0
Cl <sub>6</sub> -DD	20	150	60	60	0
Cl <sub>7</sub> -DD	120	1050	210	190	0
Cl <sub>8</sub> -DD	1360	4090	610	510	0
<b>Summe</b>	<b>1510</b>	<b>5360</b>	<b>890</b>	<b>780</b>	<b>0</b>
Cl <sub>4</sub> -DF	16190	60950	5750	7800	20
Cl <sub>5</sub> -DF	26980	129050	19830	16600	10
Cl <sub>6</sub> -DF	34950	157180	16770	17450	10
Cl <sub>7</sub> -DF	39620	97400	4730	4400	10
Cl <sub>8</sub> -DF	36600	34150	3340	2570	20
<b>Summe</b>	<b>154340</b>	<b>478730</b>	<b>50420</b>	<b>48820</b>	<b>70</b>

*Tabelle 5.1 Ausbeuten chlorierter Verbindungen aus Modellmischungen [2,26 g: 88,5 % Silikat/SiO<sub>2</sub>, 2,6 % Fluoren 8,9 % CuCl<sub>2</sub> • 2 H<sub>2</sub>O] bei Variation der SiO<sub>2</sub>/Silikatmatrix in [ng/g]*

Die PCDD-Ausbeuten liegen bei allen Experimenten um rund zwei Zehnerpotenzen unter den PCDF-Ausbeuten, was bereits als Beweis für den postulierten intramolekularen Umbau des Eduktmoleküls Fluoren zu Dibenzofuran gewertet werden kann. Die Dioxinentstehung lässt sich auf der anderen Seite mit den gefundenen PCPh-Ausbeuten korrelieren, da chlorierte Phenole unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ihrerseits als Edukte der Kondensation zu PCDD dienen können.

Der Vergleich der Ausbeuten aus den Experimenten mit Quarz und Seesand zeigt eine nahezu vollständige Übereinstimmung, sowohl in den einzelnen Homologengruppen als auch in den Gesamtsummen einer jeden Verbindungsgruppe.

Somit spielt es für den Sauerstofftransfer auf das PAK-Gerüst keinerlei Rolle, ob die Silikatmatrix kristallin oder glasartig ist.

Die PCDF-Ausbeuten aus dem Experiment mit Florisil liegen im Vergleich hierzu um den Faktor 3 höher, was wahrscheinlich auf die größere innere Oberfläche von Schichtsilikaten gegenüber Gerüstsilikaten zurückzuführen ist.

Kaolin liefert wiederum um den Faktor 3 höhere Ausbeuten an chlorierten Dibenzofuranen, was wiederum einer größeren inneren Oberfläche zuzuschreiben sein mag. Die relativen Ausbeuten einer jeden Chlorierungsstufe innerhalb der Verbindungsgruppen verhalten sich jedoch bei allen vier untersuchten Matrices in

etwa gleich, was als Argument gegen eine mechanistisch relevante Beteiligung der Sauerstoffanionen der Silikatoberfläche gewertet werden kann.

Entscheidend für die Bewertung dieser Versuchsreihe ist jedoch das Verhältnis der jeweiligen Isomere einer Homologengruppe zueinander. Im Spektrenanhang sind beispielhaft die GC-MS-Chromatogramme der Tetrachlordibenzofurane aus den Experimenten bei Variation der  $\text{SiO}_2$ -/Silikatmatrix aufgeführt.

Die Chromatogramme zeigen eine große Übereinstimmung in Anzahl und relativen Intensitäten der einzelnen Isomere. Gleiches gilt für die anderen Chlorierungsstufen. Somit kann ein Einfluss der Beschaffenheit der Silikatoberfläche auf den Mechanismus des Sauerstofftransfers ausgeschlossen werden. Lediglich die größere Oberfläche von Schichtsilikaten gegenüber Gerüstsilikaten wirkt sich positiv auf die Ausbeuten an allen vier erfassten chlorierten Verbindungstypen aus. Auch der Einfluss der in den Schichtsilikaten enthaltenen Leichtmetallionen  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  auf den Reaktionsmechanismus muss als vernachlässigbar angesehen werden.

### 5.1.2 Reaktionsgas

Für die massenspektroskopische Kontrolle der Zusammensetzung des Reaktionsgases ist es notwendig, dass die Konzentrationen der zu bestimmenden Gase zwischen 100 ppm (untere Nachweisgrenze) und etwa 5 % liegen. Mit Rücksicht auf den kostspieligen Einsatz von  $^{18}\text{O}_2$  und dem Interesse an einer Vereinheitlichung der Reaktionsbedingungen wurde ein Volumenstrom von 30 ml/min gewählt. Dieser Fluss stellt die unterste tolerierbare Grenze für die Online-MS-Analyse dar, da bei geringeren Flüssen Umgebungsluft über den Bypass angesaugt werden würde. Unter diesen Bedingungen kann die Elektrolysezelle einen Sauerstoffgehalt von 5,5 % liefern. Die Simulation des Sauerstoffgehaltes im Abgas von MVAs auf Höhe der Elektrofilter (7–11 %) ist bei diesem Sauerstoffgehalt weitaus besser gewährleistet als bei der Verwendung synthetischer Luft. Überdies lassen sich die Effekte der  $\text{O}_2$ -Adsorption bei thermischer Behandlung in diesem Konzentrationsbereich besonders deutlich zeigen (Abbildung 5.2):

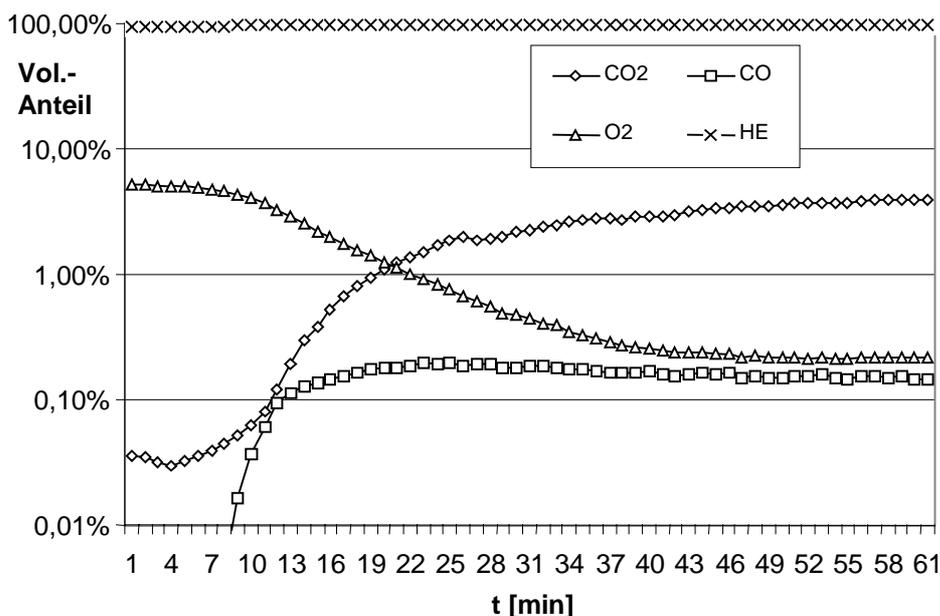


Abbildung 5.2: Reaktionsgas bei thermischer Behandlung einer Modellflugasche aus Modellmischungen [2,26 g: 88,5 % Silikat/ $\text{SiO}_2$ , 2,6 % Fluoren 8,9 %  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ] bei 400 °C

### 5.1.3 Reaktionsdauer

Bei thermischer Behandlung von Flugaschen unter entsprechenden Reaktionsbedingungen überwiegt in den ersten zwei Stunden die Chlorierung gegenüber der Dechlorierung bereits gebildeter Verbindungen. Dechlorierungsprodukte würden bei der Untersuchung von Chlorierungsmustern (Isomerschemata) zu einer verfälschten Darstellung der Verhältnisse führen. Von besonderem Interesse ist bei den anschließenden Isotopenmarkierungsexperimenten vor allem die Phase des Reaktionsbeginns, so dass die Dauer der Reaktionsführung auf eine Stunde festgelegt wird.

### 5.1.4 Reaktionstemperatur

Für die Wahl der Reaktionstemperatur zukünftiger Experimente kommt es auf zwei wesentliche Aspekte an:

- Kondensationsreaktionen sollten nur in untergeordnetem Maße zur PCDD-Produktion beitragen.
- Die PCDF-Bildungsraten sollten hoch genug liegen, um eine Quantifizierung des relativen  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Gehalts zu ermöglichen.

Für das System einer fluorenhaltigen Modellmischung wurden somit thermische Experimente zwischen 150 °C und 400 °C im Abstand von je 50 K durchgeführt. Tabelle 5.3 zeigt die Ausbeuten an PCDD, PCDF, PCPH und PCBz:

	150° C	200° C	250° C	300° C	350° C	400° C	Blindwert
Cl <sub>2</sub> Bz	0	0	1260	910	152740	96580	0
Cl <sub>3</sub> Bz	200	0	9680	204710	960580	380410	80
Cl <sub>4</sub> Bz	260	70	15040	150650	2904300	192500	300
Cl <sub>5</sub> Bz	120	90	5080	18210	429170	336540	360
Cl <sub>6</sub> Bz	40	30	1540	920790	1084600	82790	220
<b>Summe</b>	<b>620</b>	<b>190</b>	<b>32600</b>	<b>1295270</b>	<b>5531390</b>	<b>1088820</b>	<b>960</b>
Cl <sub>2</sub> Ph	0	0	0	720	2430	3890	0
Cl <sub>3</sub> Ph	0	0	930	2430	5480	6010	0
Cl <sub>4</sub> Ph	0	0	1220	4120	8630	5460	0
Cl <sub>5</sub> Ph	0	0	430	3420	7240	5050	0
<b>Summe</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>2580</b>	<b>10690</b>	<b>23780</b>	<b>20410</b>	<b>0</b>
Cl <sub>4</sub> -DD	0	0	0	0	20	30	20
Cl <sub>5</sub> -DD	0	0	0	10	90	80	10
Cl <sub>6</sub> -DD	0	0	0	20	230	120	10
Cl <sub>7</sub> -DD	0	0	10	120	240	110	10
Cl <sub>8</sub> -DD	0	0	10	1360	450	200	20
<b>Summe</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>20</b>	<b>1510</b>	<b>1030</b>	<b>540</b>	<b>60</b>
Cl <sub>4</sub> -DF	10	660	41190	16190	29000	15460	0
Cl <sub>5</sub> -DF	10	130	12870	26980	20310	4760	80
Cl <sub>6</sub> -DF	10	30	4010	34950	17880	3680	300
Cl <sub>7</sub> -DF	20	20	280	39620	7340	1690	360
Cl <sub>8</sub> -DF	10	10	60	36600	3510	840	220
<b>Summe</b>	<b>60</b>	<b>850</b>	<b>58410</b>	<b>154340</b>	<b>78050</b>	<b>26430</b>	<b>960</b>

Tabelle 5.3 Ausbeuten chlorierter Verbindungen in [ng/g] aus Modellmischungen [2,26 g: 88,5 % Florisil, 2,6 % Fluoren 8,9 % CuCl<sub>2</sub> • 2 H<sub>2</sub>O] bei Variation der Reaktionstemperatur

Aus den gewonnenen Daten geht hervor, dass bereits bei 200 °C eine leichte Reaktion stattfindet, die sich ausschließlich auf die Umwandlung von Fluoren zu PCDF beschränkt, während bei höheren Temperaturen der Zerfall zu einkernigen Aromaten zunehmend an Bedeutung gewinnt. Die Gesamtausbeuten an PCDF liegen bei 200 °C zwar im Bereich des Blindwertes, das Maximum liegt hier aber im Bereich niedrigchlorierter PCDF und weist denselben Verlauf wie die Probe der thermischen Behandlung bei 250 °C auf, während der Blindwert für die Homologen-Gruppe der T<sub>4</sub>CDF unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Vielmehr liegt bei der Blindwertprobe das Hauptgewicht bei den schwereren Verbindungen, was auf eine geringfügige Verschleppung von PCDF im Reaktionsrohr deutet.

Bei 250 °C werden sämtliche PCDF-Isomere gebildet und die Reaktion verläuft mit guten Ausbeuten, so dass auch bei <sup>18</sup>O-Markierung und einer damit verbundenen Aufspaltung der unterschiedlich markierten Verbindungstypen eine zuverlässige Quantifizierung beider Gruppen möglich sein sollte.

Als Konkurrenzreaktion zum oxidativen Abbau der Methylengruppe kann die Substitution von C-C-Bindungen gegen C-Cl-Bindungen zur Ausbildung von PCBz führen. Oberhalb 250 °C dominiert diese Reaktion deutlich gegenüber der Bildung anderer chlorierter Verbindungen. Obwohl PCBz nur in untergeordnetem Maße unter den gegebenen Bedingungen zur Kondensation befähigt sind und durch ihre hohe Flüchtigkeit rasch aus dem Reaktor ausgetragen werden, ist eine Beschränkung auf die intramolekulare PCDF-Bildung als Hauptreaktion wünschenswert.

Betrachtet man das Verhältnis von PCPh zu PCDD, so ergibt sich bei 250 °C der ideale Fall, dass zwar PCPh-Bildung stattfindet, die Phenolkondensation für den Aufbau mehrkerniger Aromaten von untergeordneter Bedeutung ist. Somit kann in diesem Temperaturfenster auch für dioxinähnliche Modellverbindungen eine Verfälschung der Aussagekraft durch die jeweiligen Dioxinausbeuten durch Phenolkondensate weitgehend ausgeschlossen werden und das Hauptaugenmerk auf den intramolekularen Einbau von Sauerstoff in das PAK(-ähnliche) Gerüst gerichtet werden.

Auch die Erfassung von CO und CO<sub>2</sub> am Online-MS ist bereits bei dieser Temperatur möglich. Die Konzentrationen liegen zwischen 100 ppm und 0,4 % und somit in einem aussagekräftigen Konzentrationsbereich.

Obwohl die maximalen PCDF-Ausbeuten bei 300 °C erzielt werden, wird aus den oben angeführten Gründen mit 250 °C eine Reaktionstemperatur gewählt, die nur knapp oberhalb der Schwelle liegt, an der die Reaktion einsetzt.

## 5.2 PCDD/F-Bildungspotentiale von PAK und strukturell verwandten Modellverbindungen

Die Gesichtspunkte, unter denen die eingesetzten Verbindungen Modellcharakter für einige ausgewählte Reaktionsschritte des Sauerstoffeinbaus in das Aromatengerüst besitzen, sind in Kapitel 4.2 ausführlich dargelegt worden. Auf einige Hauptaspekte struktureller Einflüsse der Eduktmoleküle auf die Ausbeuten der postulierten Substitutionsreaktion sei an dieser Stelle nochmals hingewiesen:

- Der Einfluss einer gewinkelten Eduktstruktur gegenüber einer linearen (Phenanthren gegenüber Anthracen)
- Der Einfluss der Fünfringstruktur des Fluorengrundkörpers bzw. der Sechsringstruktur des Anthracengerüsts (Fluoren gegenüber Xanthen/Dihydroanthracen).

- Der Vergleich der Substituierbarkeit von C-H-Bindungen gegenüber C-C-Bindungen gegen eine Ethergruppe (Diphenylether/Diphenylmethan/Biphenyl gegenüber Fluoren)
- Die Hybridisierung des zu substituierenden C-Atoms (Fluoren, 9-Methylfluoren gegenüber 9-Fluoren, Fluoranthren bzw. Xanthen, Dihydroanthracen gegenüber Anthracen)
- Mögliche Umlagerungen sauerstoffhaltiger PAK-analoger Verbindungen und ihre Rolle als Intermediate der Netto-Substitutionsreaktion (9-Fluoren, Diphenyl-2-Carbonsäure)

Unter online-massenspektroskopischer Kontrolle der Gasphasenzusammensetzung wurden die 12 Modellverbindungen bei 250 °C eine Stunde lang im He/O<sub>2</sub>-Strom mit 5 % Sauerstoffgehalt natürlicher Isotopenzusammensetzung erhitzt und die Ausbeuten an PCBz, PCPh, PCDD und PCDF durch routinemäßige GC-MS-Analyse bestimmt (Tabelle 5.4 + 5.5):

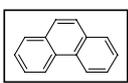
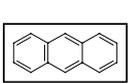
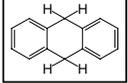
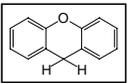
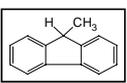
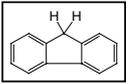
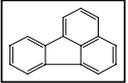
							
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Cl <sub>2</sub> Bz	2900	2450	5470	0	480	1260	520
Cl <sub>3</sub> Bz	8850	13190	32390	120	2500	9680	3130
Cl <sub>4</sub> Bz	11930	9590	29670	260	8050	15040	7200
Cl <sub>5</sub> Bz	3780	2200	6640	320	7470	5080	5150
Cl <sub>6</sub> Bz	4330	1630	4970	1810	2700	1540	1980
<b>Summe</b>	<b>31790</b>	<b>29060</b>	<b>79140</b>	<b>2510</b>	<b>21200</b>	<b>32590</b>	<b>17980</b>
Cl <sub>2</sub> Ph	140	210	1980	5490	170	0	150
Cl <sub>3</sub> Ph	420	1520	4780	21090	660	930	320
Cl <sub>4</sub> Ph	700	370	1090	40110	1610	1220	890
Cl <sub>5</sub> Ph	960	320	700	3740	900	430	510
<b>Summe</b>	<b>2220</b>	<b>2410</b>	<b>8550</b>	<b>70430</b>	<b>3340</b>	<b>2580</b>	<b>1870</b>
Cl <sub>4</sub> -DD	0	0	0	40	0	0	0
Cl <sub>5</sub> -DD	0	0	30	140	0	0	0
Cl <sub>6</sub> -DD	0	0	30	430	0	0	0
Cl <sub>7</sub> -DD	10	10	50	600	50	10	80
Cl <sub>8</sub> -DD	10	10	410	1450	450	10	380
<b>Summe</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>520</b>	<b>2660</b>	<b>500</b>	<b>20</b>	<b>460</b>
Cl <sub>4</sub> -DF	60	0	1140	30	58900	41190	1350
Cl <sub>5</sub> -DF	2430	40	510	30	16790	12870	470
Cl <sub>6</sub> -DF	410	50	290	110	7590	4010	340
Cl <sub>7</sub> -DF	200	30	220	160	820	280	30
Cl <sub>8</sub> -DF	80	20	620	990	720	60	450
<b>Summe</b>	<b>3180</b>	<b>140</b>	<b>2780</b>	<b>1320</b>	<b>84820</b>	<b>58410</b>	<b>2640</b>

Tabelle 5.4 Ausbeuten chlorierter Verbindungen in [ng/g] aus unterschiedlichen Modellmischungen [2,26 g: 88,5 % Florisil, 2,6 % PAK 8,9 % CuCl<sub>2</sub> • 2 H<sub>2</sub>O]

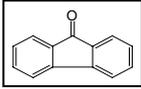
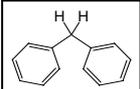
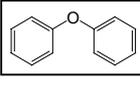
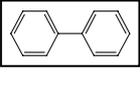
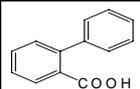
						Blindwert
	VIII	IX	X	XI	XII	
Cl <sub>2</sub> Bz	12930	65620	8400	7900	6500	0
Cl <sub>3</sub> Bz	113010	209880	14410	136910	40680	0
Cl <sub>4</sub> Bz	130950	24870	12420	124890	29340	0
Cl <sub>5</sub> Bz	23220	5330	2790	25590	1860	0
Cl <sub>6</sub> Bz	2370	2760	2960	6670	570	10
<b>Summe</b>	<b>282480</b>	<b>308460</b>	<b>40980</b>	<b>301960</b>	<b>78950</b>	<b>10</b>
Cl <sub>2</sub> Ph	1310	4250	69220	970	1320	0
Cl <sub>3</sub> Ph	1550	41880	33620	2840	2440	0
Cl <sub>4</sub> Ph	540	2860	10760	4040	1200	0
Cl <sub>5</sub> Ph	270	3010	2960	2480	450	0
<b>Summe</b>	<b>3670</b>	<b>52000</b>	<b>116560</b>	<b>10330</b>	<b>5410</b>	<b>0</b>
Cl <sub>4</sub> -DD	0	200	660	0	0	0
Cl <sub>5</sub> -DD	0	510	3420	0	10	0
Cl <sub>6</sub> -DD	0	780	4260	0	10	0
Cl <sub>7</sub> -DD	0	320	1700	0	10	0
Cl <sub>8</sub> -DD	0	350	800	0	10	0
<b>Summe</b>	<b>0</b>	<b>2160</b>	<b>10840</b>	<b>0</b>	<b>40</b>	<b>0</b>
Cl <sub>4</sub> -DF	1540	13940	84820	68050	29170	20
Cl <sub>5</sub> -DF	1010	7410	30350	227020	6440	20
Cl <sub>6</sub> -DF	120	1590	9190	912350	990	30
Cl <sub>7</sub> -DF	0	370	2350	200160	300	0
Cl <sub>8</sub> -DF	0	90	580	12110	80	0
<b>Summe</b>	<b>2670</b>	<b>23400</b>	<b>127290</b>	<b>1419690</b>	<b>36980</b>	<b>70</b>

Tabelle 5.5 Ausbeuten chlorierter Verbindungen in [ng/g] aus unterschiedlichen Modellmischungen [2,26 g: 88,5 % Florisil, 2,6 % PAK 8,9 % CuCl<sub>2</sub> • 2 H<sub>2</sub>O]

### 5.2.1 PCDD/F-Bildungspotentiale verwendeter Modellsubstanzen

Eine Bewertung der relativen PCBz/PCPh/PCDD/F-Ausbeuten pro Einzelverbindung ergibt sich wie folgt:

#### I Phenanthren

Während Dioxine nur im Bereich von 20 ng/g gebildet werden, liegen die PCDF-Ausbeuten um zwei Zehnerpotenzen höher. Offensichtlich kommt es hier in bescheidenem Maße zu einer intramolekularen Substitution der Ethylidengruppe gegen einen Ether-Sauerstoff. Spaltprodukte des Phenanthrens dominieren die Produktausbeuten: PCBz werden mit 30000 ng/g schon in deutlichen Mengen produziert. Dabei werden etwa zehnmal so viel PCBz wie PCPh gebildet und es ist anzunehmen, dass dieses Verhältnis die Entstehung von PCPh aus den gebildeten PCBz reflektiert. Für die nachfolgend aufgeführten Verbindungen werden nur noch deutliche Abweichungen von diesem Verhältnis angemerkt.

#### II Anthracen

Die PCDD-Ausbeuten liegen wiederum im Nachweisbereich, die PCDF-Ausbeuten liegen interessanterweise eine Zehnerpotenz (140 ng/g) darüber, obwohl Anthracen

eine strukturelle Verwandtschaft zum Dibenzodioxingerüst aufweist. Aufgrund der insgesamt sehr geringen Ausbeuten sollte diese Tatsache jedoch nicht überbewertet werden. Ein Umbau vom Anthracengrundkörper in ein Dibenzofurangerüst ist nur über eine Vielzahl von Reaktionsschritten denkbar. Sie findet jedoch offensichtlich in untergeordnetem Maße statt.

Die PCBz- und PCPh-Ausbeuten verhalten sich wie die von Phenanthren.

### III 9,10-Dihydroanthracen

Mit deutlicher Bevorzugung zur Bildung höherchlorierter Dioxine kann dieses Edukt mit rund 500 ng/g schon eine deutliche Tendenz zur Dioxinbildung aufweisen. Die PCDF-Ausbeuten liegen jedoch um den Faktor 5 höher, was sich durch die Substitution der einen Methylengruppe gegen eine Etherbindung und eine direkte Ringfusion unter Abspaltung der anderen Methylengruppe erklären ließe. Dieser Ringschluss ist hier offensichtlich gegenüber der Substitution durch eine Etherbindung bevorzugt, da andernfalls deutlich höhere Dioxinausbeuten zu erwarten wären. Die Sättigung in 9- und 10-Position führt gegenüber dem kondensierten Aromatengerüst zu einer Erhöhung der Ausbeuten an einkernigen Aromaten um den Faktor 2,5. Somit werden C-C-Bindungen leichter durch C-Cl-Bindungen ersetzt, wenn zumindest ein  $sp^2$ -hybridisiertes C-Atom vorliegt.

### IV Xanthen

Die PCDD-Ausbeuten aus Xanthen liegen mit 2700 ng/g um den Faktor 2 höher als die PCDF-Ausbeuten. Die inherente Etherbindung des Reaktanten führt offenbar zur bevorzugten Substitution der Methylengruppe gegen eine zweite Etherbindung, während die direkte Kondensation der beiden aromatischen Ringe ins Hintertreffen gerät, die zur PCDF-Bildung führen würde. Das übliche Verhältnis von PCBz zu PCPh ist hier umgekehrt. PCPh dominieren mit 70000 ng/g gegenüber den verschwindend geringen PCBz-Ausbeuten von lediglich 2500 ng/g. Beim oxidativen Abbau des Xanthens bleibt die stabilere C-O-Bindung zu einem der aromatischen Kerne bestehen, wohingegen die Methylengruppe leichter gegen eine C-Cl-Bindung substituiert werden kann. Angesichts der geringen PCBz-Ausbeuten kommt der abgespaltene Rest nicht mehr als Quelle für chlorierte Benzole in Frage.

### V 9-Methylfluoren

Die PCDD-Ausbeuten von 500 ng/g liegen im Bereich der Ausbeuten von 9,10-Dihydroanthracen. Der Anteil an PCDF liegt jedoch um den Faktor 170 höher und es zeigt sich eine deutliche Beziehung zwischen Eduktstruktur und bevorzugt gebildeten Produkten. Die mutmaßlichen Spaltprodukte PCBz und PCPh liegen in Größenordnungen wie die der durchkonjugierten PAK Anthracen und Phenanthren.

### VI Fluoren

Während die Dioxinausbeuten im Bereich der Nachweisgrenze liegen, ergeben sich hier ähnlich hohe PCDF-Ausbeuten, wie aus 9-Methylfluoren. Dessen Methylgruppe wirkt leicht aktivierend auf die Substitutionsreaktion. Das Hauptgewicht liegt in beiden Fällen bei den niedrigerchlorierten Furanen. PCBz- und PCPh-Ausbeuten sind bei beiden Edukten in etwa gleich groß. Es kann somit auf analoge Ab- und Umbaumechanismen geschlossen werden.

### VII Fluoranthren

Fluoranthren besitzt ein vollständig durchkonjugiertes  $\pi$ -System mit darin enthaltenem Fluorengerüst. Die im Fluoren gesättigte 9-Position ist hier  $sp^2$ -hybridisiert und in

Anbetracht der vergleichsweise geringen PCDF-Ausbeuten von 2600 ng/g einer Substitution gegen Sauerstoff deutlich schwerer zugänglich. Es ist nahe liegend, die höhere thermodynamische Stabilität der betreffenden C-C-Bindungen dafür verantwortlich zu machen.

#### VIII Fluoren-9-on

Die PCDD und PCDF-Ausbeuten liegen im selben Bereich wie bei Fluoranthen. Die PCBz-Ausbeuten liegen dagegen um eine Zehnerpotenz höher, obwohl die C=O-Doppelbindung thermodynamisch stabiler als die aromatische C=C-Bindung und auch die sterische Abschirmung der vakanten Position geringer ist. Für den Ablauf der „chlorierenden Spaltung“ des PAK-Gerüsts sind offensichtlich nicht die gleichen strukturellen Aspekte von Belang wie für den oxidativen Umbau zum Dibenzofurangrundkörper. Letzterer scheint besonders von der Hybridisierung des zu substituierenden C-Atoms und weniger von thermodynamischen oder sterischen Aspekten abzuhängen.

#### IX Diphenylmethan

Die PCDD-Ausbeuten liegen in derselben Größenordnung (ca. 80 %) wie beim strukturell verwandten Xanthen. Die intermediäre Bildung von Xanthen als Zwischenprodukt wäre eine mögliche Erklärung, allerdings verteilt sich bei den PCDD aus Diphenylmethan das Hauptgewicht der gebildeten Isomere stärker auf die leichteren Kongenere. In Relation zu den gebildeten PCBz (300000 ng/g) sind die PCPh-Ausbeuten leicht erhöht (52000 ng/g), wenn man diese mit dem Verhältnis aus 9,10-Dihydroanthracen vergleicht. Offensichtlich sind aromatische Wasserstoffe leichter gegen OH substituierbar als Methylengruppen. Dass die PCDF-Ausbeuten zehnmal höher als die PCDD-Ausbeuten sind, könnte aus der intermediären Bildung von Fluoren durch Ringfusion unter Wasserstoffabspaltung in  $\alpha$ -Position zur Methylengruppe resultieren. Das gebildete Intermediat wäre wiederum ein sehr effizientes Edukt bei der PCDF-Bildung.

#### X Diphenylether

Diphenylether bildet die größten Dioxinmengen aller untersuchten Substanzen (10000 ng/g), die Ausbeuten liegen um das Vierfache höher als bei Xanthen. Daraus ergibt sich ein ungefährender Schätzwert für den Vergleich der Reaktivitäten zwischen der Substitution zweier aromatischer Wasserstoffe, bzw. einer Methylengruppe gegen eine Etherfunktion bei der Dioxinbildung (Sechsringsystem). Im Vordergrund stehen aber die immens hohen PCDF-Ausbeuten in Höhe von 130000 ng/g. Die Kondensation der aromatischen Ringe ist gegenüber der Ausbildung einer Etherbrücke um den Faktor 13 bevorzugt.

#### XI Biphenyl

Trotz deutlicher PCPh-Konzentrationen in Höhe von 10000 ng/g werden keine Dioxine nachgewiesen. Die Phenolkondensation als mögliche Dioxinquelle von Relevanz aus vorangegangenen Experimenten kann somit nochmals ausgeschlossen werden.

Mit 1400000 ng/g liegt die PCDF-Produktion aus Biphenyl bereits im präparativen Maßstab. Das Hauptgewicht liegt dabei auf den H<sub>6</sub>-CDF, was im deutlichen Gegensatz zu den anderen Edukten steht, bei denen bevorzugt T<sub>4</sub>-CDF und mit zunehmendem Chlorierungsgrad sukzessiv weniger PCDF gebildet werden. Da der mittlere Chlorierungsgrad der erfassten Produkte mit fortdauernder Reaktionszeit steigt, ist dies ein Indiz für die rasche und effiziente Bildung des

Dibenzofurangerüsten, das zu einem frühen Zeitpunkt der Reaktion einer weiteren Chlorierung mit hohen Konzentrationen zur Verfügung steht. Der Vergleich der Reaktivitäten von Dibenzofuran und Biphenyl wird in Kapitel 5.3 ausführlich behandelt.

Die PCBz-Konzentrationen liegen im Bereich der Ausbeuten aus Diphenylmethan. Für die chlorierende C-C-Bindungsabspaltung wird kein Unterschied bezüglich des Sättigungsgrades des einen C-Atoms festgestellt.

#### XII Diphenyl-2-carbonsäure

Auch hier liegen die PCDD-Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze. Die PCDF-Ausbeuten werden durch die Carbonsäurefunktion um fast drei Zehnerpotenzen gegenüber dem unsubstituierten Biphenyl erniedrigt, obwohl hier eine mögliche Sauerstoffquelle für den Ethersauerstoff in großer Nähe zum Ringsystem vorliegt. Der heterogene Einbau gasförmigen Sauerstoffes scheint am Biphenylgerüst bevorzugt abzulaufen.

Das PCPh/PCBz-Verhältnis ist hier wieder im normalen Bereich, obwohl in Analogie zur Toluol-Oxidation<sup>[54,129]</sup> (Toluol > Benzylalkohol > Benzaldehyd > Benzoesäure > Phenol) eine leichte Substitution der Carbonsäuregruppe gegen einen Hydroxylrest zu erwarten wäre. In Kombination mit der chlorierenden Spaltung wären hier einerseits höhere PCPh-Ausbeuten und andererseits aus dem intermediär gebildeten 2-Hydroxybiphenyl nahezu quantitative PCDF-Ausbeuten zu erwarten. Im Vergleich zum aromatisch gebundenen Wasserstoff besitzt die Carbonsäurefunktion eher eine inhibierende Wirkung bei der Ausbildung eines Dibenzofurangerüsten.

#### Zusammenfassung

- Die gewinkelte Struktur von Phenanthren hat im Vergleich mit Anthracen auf die Dioxinbildung keinen Einfluss. Betrachtet man die hohen PCDF-Ausbeuten aus Biphenyl, so werden vor allem die inherenten Biphenylstrukturen in Phenanthren und den Fluoren-analogen Reaktanten für die Dibenzofuranbildung verantwortlich gemacht. Die Verfügbarkeit dieser Struktur bzw. die zu oxidierenden Substituenten entscheiden wahrscheinlich hauptsächlich über die Höhe der PCDF-Ausbeuten. Dass Anthracen nicht in entsprechendem Maße PCDD bildet, wie Phenanthren Dibenzofurane generiert, zeigt bereits den sich bei strukturanalogen Verbindungen abzeichnenden Unterschied zwischen 5- und 6-Ringstrukturen.
- Dem äußerst effizient verlaufenden Umbau des Fluorens zu Dibenzofuran entspricht der Umbau von Xanthen zu Dibenzodioxin. Dass Letzterer nur 1/25 der Ausbeuten an PCDD (bei Fluoren PCDF) liefert, kann nicht mit unterschiedlichen Bindungsenthalpien oder einer unterschiedlich starken Chlorierung der beiden Grundkörper Dibenzodioxin bzw. Dibenzofuran erklärt werden. Vielmehr scheint die direkte Fusion der aromatischen Ringe unter Ausbildung eines Grundkörpers mit Fünfringstruktur sowohl aus Xanthen als auch aus Diphenylether/Diphenylmethan bevorzugt abzulaufen und somit – teilweise über Intermediatbildung – zu einer verstärkten Dibenzofuranbildung zu führen. Auch der größere Abstand verbrückter Aromaten gegenüber Biphenylstrukturen mag für die Ausbildung einer zweiten Etherbrücke hinderlich sein. Das Maß an Verfügbarkeit solcher Biphenylstrukturen für die schnelle Umwandlung in Dibenzofuran und nicht die Frage nach einer bevorzugten C-C- oder C-O-Verknüpfung aus Xanthen bzw. Diphenylmethan, das mutmaßlich wiederum Xanthen bildet, ist letzten Endes für die PCDF-Produktion aus einem aromatischen Grundkörper entscheidend. Für die Dioxinbildung aus PAK-

ähnlichen Vorläufersubstanzen scheint der intramolekulare Sauerstoffeinbau dagegen nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.

- Für Fluoren-analoge Grundkörper ist diese Verfügbarkeit des Biphenylgerüsts mit der Oxidation der Substituenten verknüpft, die durch die Ethergruppe ersetzt werden müssen. Besonders leicht lassen sich die Wasserstoffe am unsubstituierten Aromaten ersetzen. Dass bei Diphenylmethan und Diphenylether die PCDF-Ausbeuten um eine Zehnerpotenz höher liegen, als die gebildeten PCDD, zeigt, dass dieser Sachverhalt gleichermaßen für verbrückte Aromaten gilt. Die Trennung von C-C-Einfachbindungen verläuft hingegen mit deutlich geringeren Ausbeuten: Strukturen mit gesättigter 9-Position liefern um 2 Zehnerpotenzen geringere, aber nach wie vor bedeutend hohe PCDF-Ausbeuten. Ist das C-Atom in 9-Position  $sp^2$ -hybridisiert, läuft die Reaktion unter den gegebenen Bedingungen nur noch stark verzögert ab. Ein ähnlicher Einfluss ist auch bei der PCDD-Bildung aus Anthracen und 9,10-Dihydroanthracen zu beobachten. Allerdings reichen die Abstände hier nicht über mehrere Zehnerpotenzen.
- Betrachtet man die PCDF-Ausbeuten aus Fluorenon und Diphenyl-2-carbonsäure im Vergleich zu den Ausbeuten aus Fluoren bzw. Biphenyl, so scheint der chemisch gebundene Sauerstoff in räumlicher Nähe des Reaktionszentrums keine Beschleunigung der Reaktion zu bewirken.

Unter Berücksichtigung des Modellcharakters der eingesetzten Verbindungen für die Oberflächenstruktur des amorphen Kohlenstoffs von Flugaschen kann man aus den Ergebnissen der spezifischen Reaktivitäten schließen, dass PCDF durch direktes oxidatives Herauslösen von Vorläuferstrukturen des Kohlegerüsts entstehen. Diese Vorläuferstrukturen werden bereits bei 250 °C vorzugsweise an Positionen mit biphenyl-ähnlichem Gerüst gebildet, wobei die Randpositionen im günstigsten Fall mit Wasserstoffen besetzt sind. Aber auch gesättigte Substituenten sind durch heterogene Sauerstoffoxidation leicht zu entfernen und gegen Etherbrücken auszutauschen. Die übrigen C-C-Bindungen, über die die Precursorstrukturen mit dem amorphen Kohlenstoff verbunden sind, lassen sich durch fragmentierende Chlorierung über den  $CuCl_2$ -Katalysator trennen. Aber auch eine Absättigung freier Valenzen durch Wasserstofftransfer auf pyrolytisch gespaltene C-C-Bindungen muss für die Freisetzung solcher Verbindungen in Betracht gezogen werden. Anders ließe sich beispielsweise nicht die Entstehung von 1,3-Dichlorbenzol oder Chlorbenzol aus Fluoren bzw. 9-Methylfluoren erklären.

### 5.3 Biphenyl als effizienter PCDF-Precursor

Um die extrem hohen PCDF-Ausbeuten in einen vernünftigen Zusammenhang zu stellen, soll durch den Vergleich von Biphenyl mit Dibenzofuran als Edukte der PCDF-Bildung geklärt werden, welche PCDF-Konzentrationen aus dem reinen Dibenzofuran unter den gegebenen Reaktionsbedingungen bei gleicher Ausgangskonzentration zu erzielen sind. Die „Verbrennung“ der organischen Substanzen zu  $CO$  und  $CO_2$  stellt die Hauptreaktion bei der thermischen Behandlung der Modellflugaschen dar und durch Variation der Versuchsparameter (Gasfluss,  $O_2$ -Gehalt, Temperatur, Ausgangskonzentration, Matrix) sind deutliche Unterschiede in den Ausbeuten chlorierter Organyle zu erzielen.

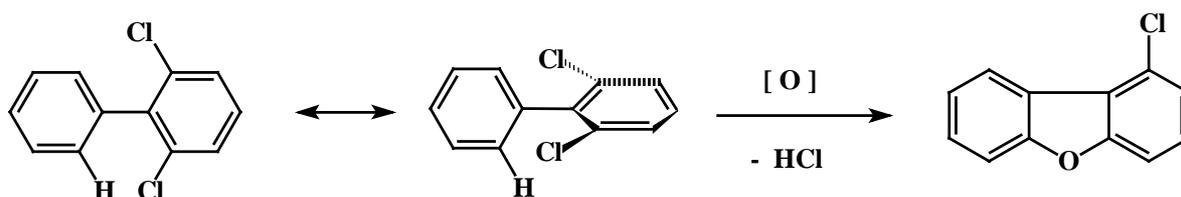
Mit Rücksicht auf die zu erwartenden hohen Ausbeuten wurde aus Sicherheitsgründen für beide Substanzen eine hochverdünnte Modellmischung, wie in 4.1 beschrieben, verwendet.

In Tabelle 5.6 sind die PCDF-Ausbeuten in [ng/g] aus beiden Verbindungen dargestellt:

Edukt	Biphenyl	Dibenzofuran
Cl <sub>4</sub> -CDF	110	1050
Cl <sub>5</sub> -CDF	1440	1720
Cl <sub>6</sub> -CDF	14420	17070
Cl <sub>7</sub> -CDF	5140	6690
Cl <sub>8</sub> -CDF	2010	2510
<b>Summe</b>	<b>23120</b>	<b>29040</b>

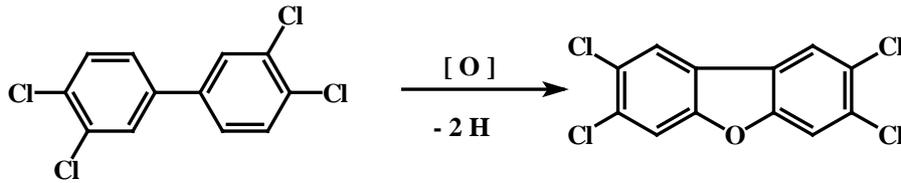
Tabelle 5.6 PCDF-Ausbeuten aus hochverdünnten Modellflugaschen [1,92 g: 89,9 % Florisil, 0,2 % PAK 9,9 % CuCl<sub>2</sub> • 2 H<sub>2</sub>O]

Die ähnlichen Konzentrationen jeder Chlorierungsstufe sind bereits ein erstes deutliches Indiz für eine rasche Umwandlung von Biphenyl in Dibenzofuran. Dass das Ausbeutemaximum auch für Biphenyl bei H<sub>6</sub>-CDF und somit im Bereich höheren Chlorierungsgrades liegt, deutet auf eine hohe Verfügbarkeit an Dibenzofuran zu einem frühen Zeitpunkt der Reaktion. Angesichts der Gesamtausbeuten, die bei Biphenyl rund 80 % derer aus Dibenzofuran betragen, muss von einer entsprechend hohen Umbaurate des Biphenyls zu Dibenzofuran ausgegangen werden, weil nur bei einer achtzigprozentigen Umsetzung solch hohe PCDF-Ausbeuten möglich werden. Das postulierte Dibenzofuranintermediat wird größtenteils zu CO und CO<sub>2</sub> oxidiert und durch Chlorierung zu rund 7 % in PCDF der Chlorierungsstufen 4 bis 8 umgewandelt. Dass Biphenyl auf dem Wege zur PCDF-Bildung zunächst einer Chlorierung unterworfen ist und PCB als bekanntermaßen reaktive Intermediate auftreten, lässt sich nicht ausschließen. Sollten diese aber zu einem hohen Anteil der PCDF-Ausbeuten beitragen, müssten sich die Isomerschemata der PCDF aus Biphenyl und Dibenzofuran deutlich unterscheiden: Mehrfach in  $\alpha$ -Position chlorierte Biphenyle besitzen um 90 ° verdrillte Ringe, was die Ausbildung einer Etherbindung zunehmend unwahrscheinlich macht (Gl. 5.7):



Reaktionsgleichung 5.7: Sterisch behinderte Bildung von PCDF mit Chlorierung in 4-Position aus mehrfach in  $\alpha$ -Position substituierten PCB

Diese Abnahme an PCDF-Ausbeuten bei zunehmendem Chlorierungsgrad in  $\alpha$ -Position wurde auch empirisch bei thermischer Behandlung ausgewählter PCB-Isomere gefunden <sup>[59]</sup>. PCDF-Isomere mit Chlorierung in 1,8-Position müssten in vergleichsweise geringen Mengen gebildet werden. Um die erhöhten Ausbeuten an 2,3,7,8-T<sub>4</sub>CDF aus Biphenyl zu erklären, wäre eine bevorzugte Bildung von Biphenylen mit Chlorierung in 2,3,7,8-Position als Ausgangsprodukte einer Dibenzofuranbildung notwendig (Gl. 5.8):

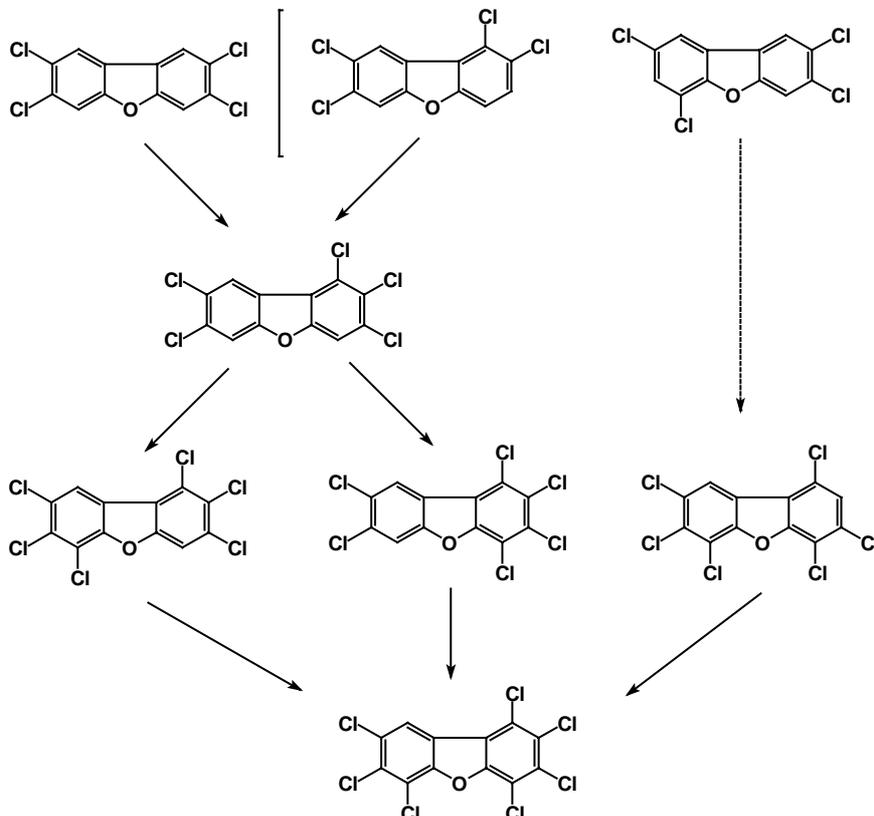


Reaktionsgleichung 5.8 Der intramolekulare Umbau von 2,3,7,8-Tetrachlorbiphenyl zu 2,3,7,8-T<sub>4</sub>CDF

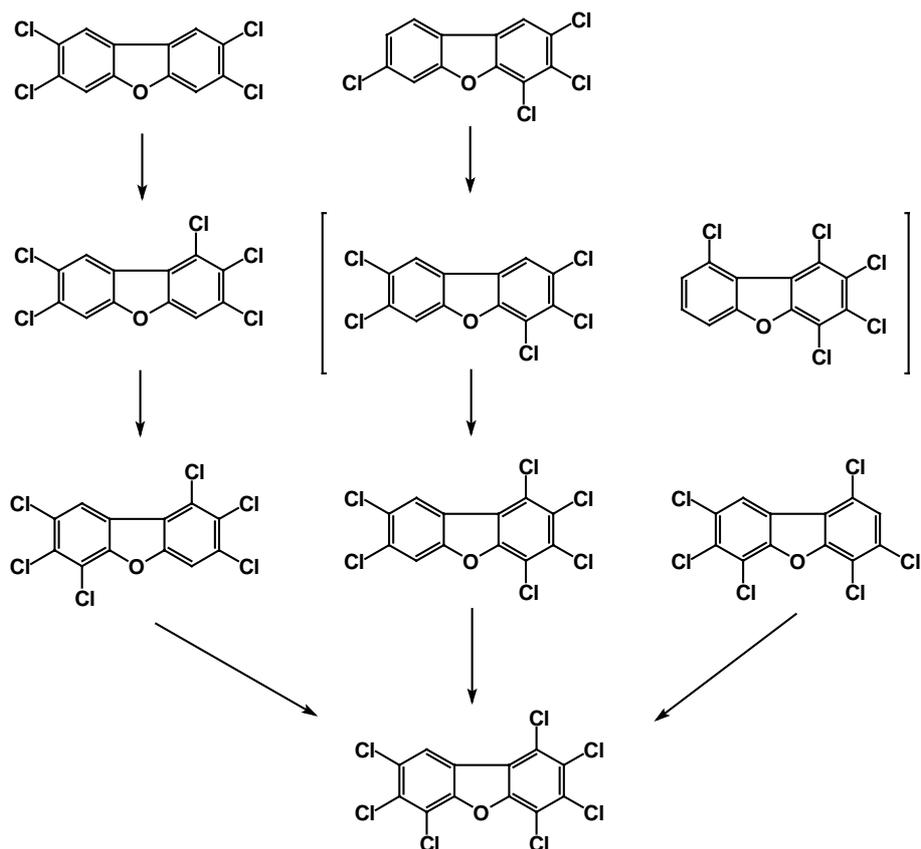
Im Falle der hier beschriebenen Reaktion wurde anstelle einer HCl-Abspaltung die gleichfalls wahrscheinliche Abstraktion zweier ortho-Wasserstoffe formuliert. Bei der Chlorierungsfolge an den strukturell zu PCB verwandten PCBz lässt sich allerdings ein elektrophiler Substitutionsmechanismus erkennen, der zu einer alternierenden Chlorierung am Biphenylgerüst führen müsste. Somit ist auch die Bildung von 2,3,7,8-PCB vermutlich benachteiligt.

Der ortho-/para-dirigierende Einfluss des Sauerstoffs im Dibenzofurangerüst ist für die Chlorierung in 2- und 8-Position verantwortlich, während der ortho-/para-dirigierende Einfluss dieser Chlorsubstituenten die weitere Chlorierung in 3- und 7-Position begünstigt. Die Bildung des häufigsten Isomers 2,3,7,8-T<sub>4</sub>CDF ist demnach auf einen frühen Umbau der Biphenylmoleküle zu Dibenzofuran und eine anschließende Chlorierung des nicht zu CO/CO<sub>2</sub> oxidierten Anteils an Reaktanten zurückzuführen.

Die überwiegend gebildeten PCDF, die innerhalb einer Chlorierungsstufe aus Biphenyl, bzw. Dibenzofuran gebildet werden, lassen sich in zwei ähnliche Schemata einreihen, die für die meisten Isomere zu einer fortlaufenden Chlorierung passen (Grafiken 5.9 und 5.10):



Grafik 5.9 Bevorzugt aus Dibenzofuran gebildete PCDF-Isomere



Grafik 5.10 Bevorzugt aus Biphenyl gebildete PCDF-Isomere

In Anbetracht der deutlich bevorzugten Chlorierung in 1-Position kann bereits angenommen werden, dass sich zunächst der Dibenzofurangerundkörper aus Biphenyl bildet und eine nachträgliche Chlorierung stattfindet. Vor allem aber die große Übereinstimmung an den dominierenden Isomeren 2,3,7,8-T<sub>4</sub>CDF, 1,2,3,7,8-P<sub>5</sub>CDF, 1,2,3,6,7,8-H<sub>6</sub>-CDF, 1,2,3,4,7,8-H<sub>6</sub>-CDF, 1,3,4,6,7,8-H<sub>6</sub>-CDF und 1,2,3,4,6,7,8-H<sub>7</sub>-CDF spricht für Dibenzofuran als gemeinsames Edukt der PCDF-Bildung.

#### 5.4 Austauschreaktionen von <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O bei Dibenzofuran und PCDF

Der Begriff Isotopenmarkierung verbindet sich normalerweise mit dem Einbau eines vergleichsweise selten vorkommenden Isotops in eine Verbindung. In dem folgenden Kapitel wird das Sauerstoffisotop <sup>18</sup>O elementar als gasförmiges <sup>18</sup>O<sub>2</sub> eingesetzt und beweist somit seine Herkunft aus der Gasphase, wenn er nachträglich in den de-novo-gebildeten Oxidationsprodukten nachgewiesen wird. Bei den folgenden Untersuchungen handelt es sich somit weniger um den Nachweis eines einzelnen Reaktionsschrittes, als vielmehr um die Beschreibung des heterogenen Sauerstofftransfers von der Gasphase auf den organischen Bestandteil von (Modell-) Flugaschen. In Abschnitt 5.5 werden sauerstoffhaltige Modellkomponenten eingesetzt, um spezifische Aussagen über Reaktivitäten funktioneller Gruppen zu gewinnen, ohne dass sich ein einzelner dominanter Reaktionsschritt der Etherbildung zum Dibenzofurangerüst herauskristallisieren lässt.

Trotz der allgemein hohen Aussagekraft von Isotopenmarkierungsexperimenten ist es zunächst einmal wichtig, ihre Grenzen zu kennen. Da die organischen Modellverbindungen auf einer polaren Silikatmatrix mit Metallionen (Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>)

adsorbiert sind, muss zunächst die Stabilität der C-O-Bindungen insbesondere von Dibenzofuran bezüglich des Isotopenaustausches von Sauerstoff überprüft werden.

Um die Stabilität der Etherbindung in Dibenzofuran und PCDF zu untersuchen, wurde eine hochverdünnte Modellflugasche (89,9 % Florisil, 0,2 % Dibenzofuran, 9,9 %  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) eine Stunde lang in einem He-Sauerstoffgemisch mit 5 %  $\text{O}_2$  und einem  $^{18}\text{O}$ -Gehalt von ca. 87 % mit einem Volumenstrom von 30 ml/min bei 350 °C erhitzt. Das Edukt besitzt einen natürlichen  $^{18}\text{O}$ -Gehalt von 0,2 %. Nach GC-MS-Analyse der gebildeten PCDF und PCPh wurde deren  $^{16}\text{O}$ -Gehalt berechnet, wie in Tabelle 5.11 dargestellt. Der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt entspricht der Differenz zu 100 %.

	$^{16}\text{O}$ -Gehalt in [%]
$\text{Cl}_4$ -CDF	99,0
$\text{Cl}_5$ -CDF	96,2
$\text{Cl}_6$ -CDF	112,9
$\text{Cl}_7$ -CDF	106,4
$\text{Cl}_8$ -CDF	n.n.
$\text{Cl}_2$ -Ph	62,5
$\text{Cl}_3$ -Ph	50,8
$\text{Cl}_4$ -Ph	45,3
$\text{Cl}_5$ -Ph	100,1

*Tabelle 5.11  $^{16}\text{O}$ -Gehalte in PCDF aus Dibenzofuran nach einstündiger thermischer Behandlung bei 350 °C im He/ $\text{O}_2$ -Gemisch mit 91 %  $^{18}\text{O}$ -Gehalt*

Während für PCDF und  $\text{Cl}_5$ -Ph kein Austausch mit gasförmigem Sauerstoff nachgewiesen werden kann, enthalten leichtere PCPh etwa zur Hälfte  $^{18}\text{O}$ -Sauerstoff, was aber auch auf eine unterschiedliche Bildungsrouten zwischen perchlorierten Phenolen und niedrigchlorierten Phenolen hinweist: Möglicherweise wird bei der Bildung niedrigchlorierter Phenole ein aromatischer Ring zusammen mit dem Sauerstoff der Etherbindung zu einem PCPh abgebaut, während der andere Ring einen Sauerstoff aus der Gasphase erhält. Zusätzlich muss das System noch Wasserstoff und Chlor für die Absättigung freier Valenzen liefern.

Der Isotopenaustausch von Sauerstoff an der Etherbindung von PCDF und Dibenzofuran kann für die Chlorierungsstufen 0 bis 7 unter den gegebenen Reaktionsbedingungen gänzlich ausgeschlossen werden. Da der relative Fehler hier besonders groß ist, ist diese Annahme für das perchlorierte Molekül jedoch nicht eindeutig zu beweisen. Für die Interpretation der anschließenden Ergebnisse zur PCDF/PCDD-Bildung wird damit von keiner Verfälschung durch nachträglichen Isotopenaustausch ausgegangen.

## 5.5 Isotopenmarkierung mit $^{18}\text{O}$ -Sauerstoff bei PAK-dotierten Modellflugaschen

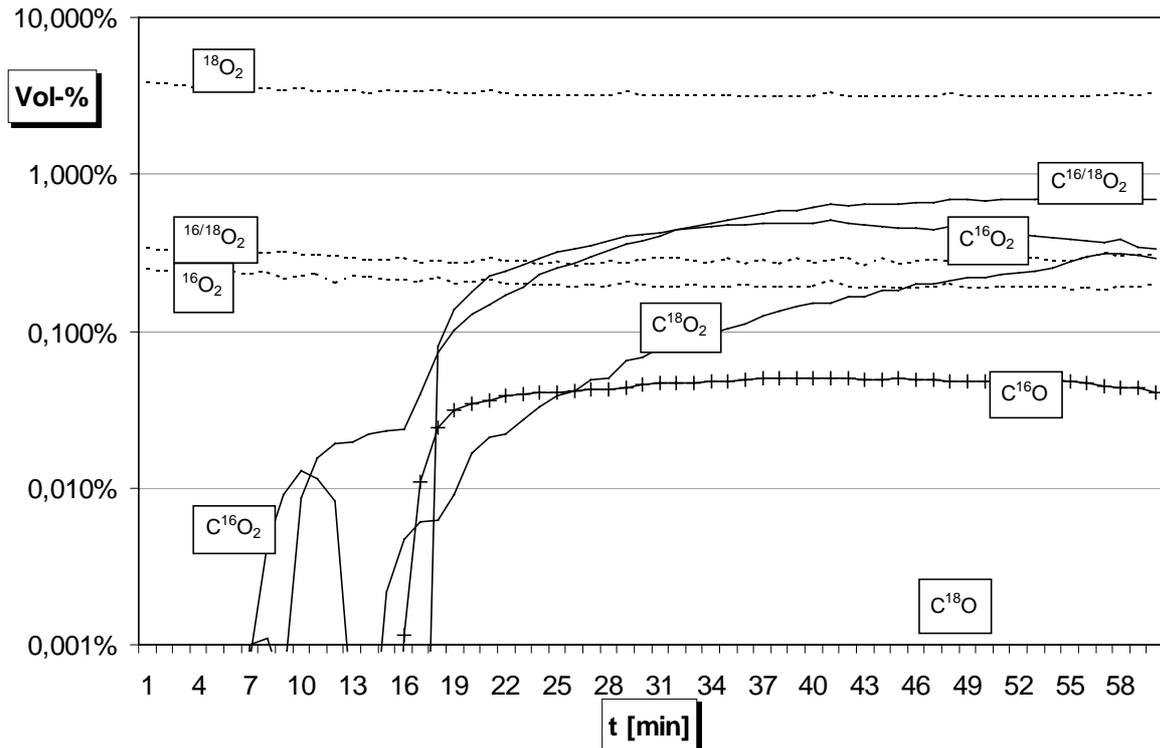
Die von Eichberger <sup>[77]</sup> beschriebenen „Oberflächenkomplexe“ von Sauerstoff auf Aktivkohlen lassen sich in saure und basische Strukturen mit Modellcharakter für die im amorphen Kohlenstoff der Flugaschen enthaltenen funktionellen Gruppen einteilen. Es handelt sich dabei um Carbonsäuren, Anhydride, Laktone, Acetale, Ketone, Alkohole und Ether. Um die Frage nach deren Fähigkeit, unter De-Novo-Bedingungen als Sauerstoffquelle dienen zu können, und um möglicherweise einzelne Reaktionsschritte bei der Umwandlung der sauerstoffhaltigen

Modellsubstanzen zu PCDD/F herausfiltern zu können, wurden wiederum thermische Experimente mit Modellflugaschen unter  $^{18}\text{O}_2/\text{He}$  in der Gasphase durchgeführt. Die Modellsubstanzen Xanthen, Diphenylether, 9-Fluorenon und Diphenyl-2-carbonsäure sowie eine Aktivkohle (Merck) wurden je eine Stunde bei 250–256 °C im  $\text{He}/\text{O}_2$ -Strom mit ca. 91 %  $^{18}\text{O}$ -Gehalt im Gemisch mit  $\text{CuCl}_2/\text{Florisil}$  thermisch behandelt. Durch Online-Messung der Gasphasenzusammensetzung sollte eine qualitative Aussage über die Reaktivität von Etherbindungen im Vergleich zu Carbonylgruppen bei der heterogenen Gas-Festphasenoxidation getroffen werden. Des Weiteren soll der  $^{16}\text{O}$ -Gehalt in den freigesetzten PCPh, PCDD und PCDF bestimmt werden. Der Anteil des chemisch gebundenen 16-Sauerstoffs der Edukte in diesen Produkten kann als Maß für die Wahrscheinlichkeit eines inter- oder intramolekularen Umbaus der Eduktstruktur unter Erhalt vorhandener C-O-Bindungen gelten. Als Konkurrenzreaktion kann der Transfer des gasförmigen Sauerstoffs auf das Edukt oder seine Metaboliten unter nachträglicher Ausbildung der jeweiligen Produktstruktur angesehen werden. Die Wahrscheinlichkeit für solche Reaktionen wird durch den Anteil an  $^{18}\text{O}$ -haltigen Produkten grob repräsentiert. Der tatsächliche Anteil wird wiederum wegen des 9-prozentigen  $^{16}\text{O}$ -Gehalts im Reaktionsgas durch Division der Rohdaten durch  $(100\% - 9\% = 91\%)$  erhalten. Die so erhaltenen Ergebnisse der Modellverbindungen sollen wiederum mit denen aus thermischer Behandlung einer aktivkohlehaltigen Modellflugasche verglichen werden.

Aktivkohle wird ihrerseits häufig als Modell für den amorphen Kohlenstoff der Flugaschen eingesetzt. Die hier verwendete Aktivkohle wurde von Stieglitz et al.<sup>[108]</sup> bereits in einer Reihe von Experimenten verwendet und hat insbesondere durch die Produktion der für Flugaschen typischen Isomerschemata seinen guten Modellcharakter unter Beweis gestellt. Die größere Aktivität des beigefügten Kupferkatalysators im Vergleich mit realen Flugaschensystemen soll hier durch die niedrigere Reaktionstemperatur ausgeglichen werden. Insofern können die hieraus gewonnenen Daten nur qualitativ mit denen aus Kapitel 5.7 verglichen werden.

#### 5.5.1 Zusammensetzung der Gasphase

Der Verlauf der Konzentrationen der Komponenten  $\text{He}$ ,  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}_2$ ,  $\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $\text{C}^{18}\text{O}$ ,  $\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  und  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  wurde jeweils für den Zeitraum zwischen dem Erreichen der Reaktionstemperatur und dem Abbruch der Reaktion nach 60 Minuten am Online-MS quantifiziert. In den Grafiken 5.12 bis 5.16 ist der Reaktionsverlauf bezüglich gasförmiger Komponenten dargestellt. Sowohl in der Abfolge der freigesetzten Reaktionsgase als auch in den Konzentrationen zeigen sich deutliche Parallelen in den Konzentrations-Zeit-Diagrammen der beiden Ether einerseits und der beiden Modellsubstanzen mit enthaltener Carbonylgruppe andererseits. Das Diagramm der Aktivkohle ähnelt stark dem der drei im anschließenden Kapitel 5.7 bei 350 °C thermisch behandelten Flugaschen.

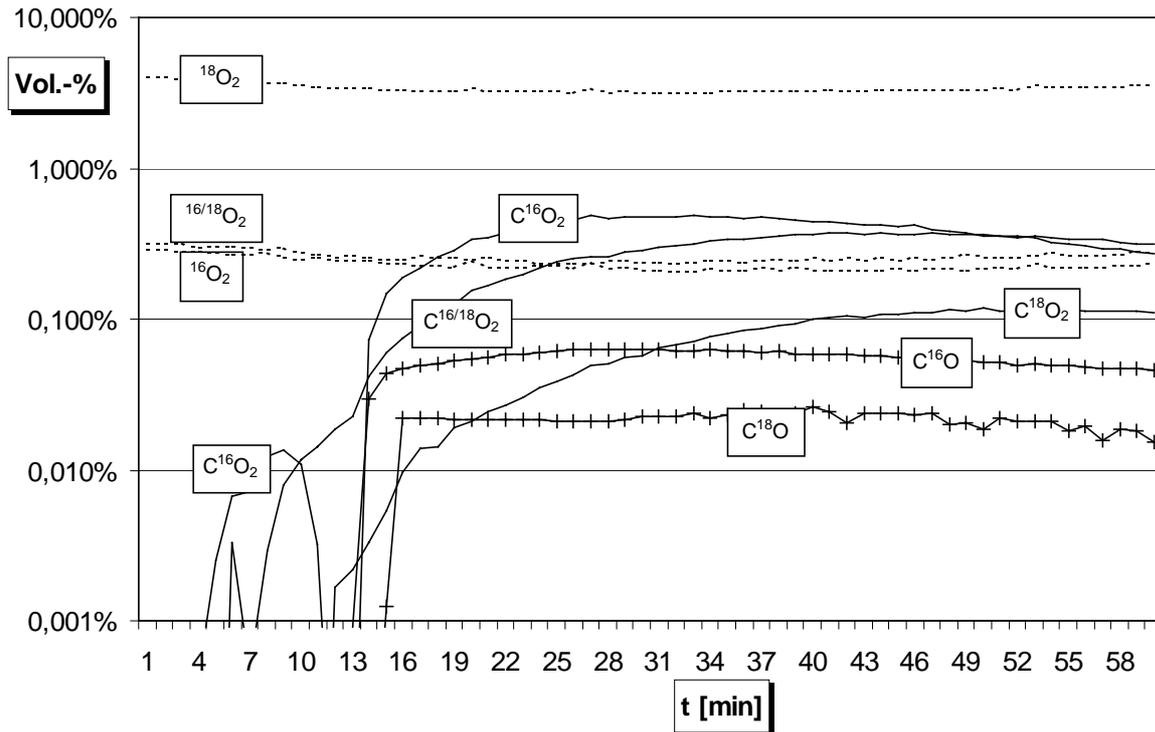


Grafik 5.12 Zusammensetzung der Gasphase bei thermischer Behandlung einer Modellflugasche [2,26 g: Florisil: 88,5 %, Xanthen 2,6 %,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ : 8,9 %], bei 250 °C unter  $\text{He}^{18}\text{O}_2$ - $^{16/18}\text{O}_2$ - $^{16}\text{O}_2$ , 30 ml/min

### Xanthen

Etwa sieben Minuten nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird eine kleinere Menge an vermutlich oberflächenadsorbiertem  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  freigesetzt. Drei Minuten später beginnt die Produktion von  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , dessen Konzentration zunächst einen konstanten Wert erreicht und nach dem Einsetzen der Produktion von  $\text{C}^{16}\text{O}$  plötzlich wieder stark ansteigt, bis zum Reaktionsende wiederum ein konstanter Wert einsetzt. Offensichtlich wird von diesem Zeitpunkt bei Minute 16 die  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -Konzentration von der Oxidation des  $\text{C}^{16}\text{O}$  mit Sauerstoff aus der Gasphase dominiert, während der anfängliche Wert der direkten Oxidation der Ether-Gruppen des Xanthens entspringt. Unter Berücksichtigung der logarithmischen Skala erscheint dieser Anteil an der weiteren  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -Produktion vernachlässigbar klein. Überraschend hoch ist die schnell anwachsende  $\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Konzentration, zumal pro Eduktmolekül nur ein 16-Sauerstoffatom zur Verfügung steht. Zur Bildung von  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  müssen also die Sauerstoffatome aus zwei Xanthenmolekülen mit einem C-Atom vereinigt werden. Als alternative Sauerstoffquelle kommen möglicherweise aber auch Silanolgruppen oder  $\text{H}_2\text{O}$  in Betracht.

Die Tatsache, dass die  $\text{C}^{18}\text{O}_2$ -Konzentrationskurve – um 6 Minuten zeitversetzt – einen ähnlichen Verlauf wie die  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -Kurve zeigt, deutet auf eine Analogie in deren Bildungsmechanismen hin. Während im Laufe des sukzessiven oxidativen Abbaus der Moleküle auch ehemals gasförmiger Sauerstoff C-O-Bindungen ausbildet, werden diese entweder direkt mit atomarem Sauerstoff zu  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  oder als  $\text{C}^{18}\text{O}$  abgespalten und nachträglich zu  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  weiteroxidiert.



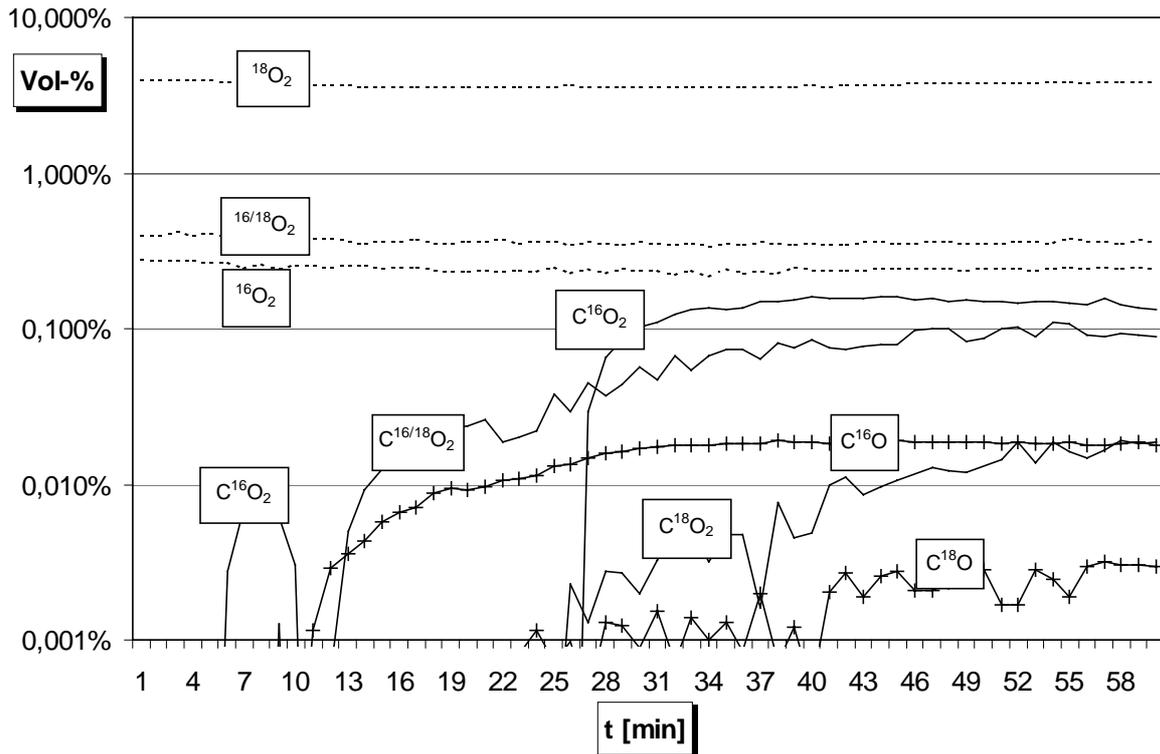
Grafik 5.13 Zusammensetzung der Gasphase bei thermischer Behandlung einer Modellflugasche [2,26 g: Florisil: 88,5 %, Diphenylether 2,6 %,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ : 8,9 %], bei 250 °C unter  $\text{He}$ - $^{18}\text{O}_2$ - $^{16/18}\text{O}_2$ - $^{16}\text{O}_2$ , 30 ml/min

### Diphenylether

Die geringen strukturellen Unterschiede zu Xanthen drücken sich in einem nahezu identischen Konzentrations-Zeit-Diagramm aus. Die  $\text{C}^{18}\text{O}$ -Konzentration wurde in diesem Falle mit erfasst. Sie erreicht rund ein Drittel der  $\text{C}^{16}\text{O}$ -Konzentration und bleibt wie diese im Verlaufe der Reaktion relativ konstant.

Die bei Xanthen noch deutlich zu beobachtende Zäsur im Kurvenverlauf von  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  wird durch die deutlich frühere einsetzende  $\text{C}^{16}\text{O}$ -Produktion abgeschwächt und es ist nur eine zwischenzeitlich nachlassende Steigung dieser Kurve zu beobachten. Möglicherweise spielt die Methylengruppe bei der Verzögerung der  $\text{C}^{16}\text{O}$ -Produktion eine wichtige Rolle. Auch hierin zeigt sich, dass im gegebenen System aromatische Wasserstoffe leichter abgespalten werden, als Alkylgruppen. Die Konzentration von  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  steigt wiederum parallel zu der von  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  an.

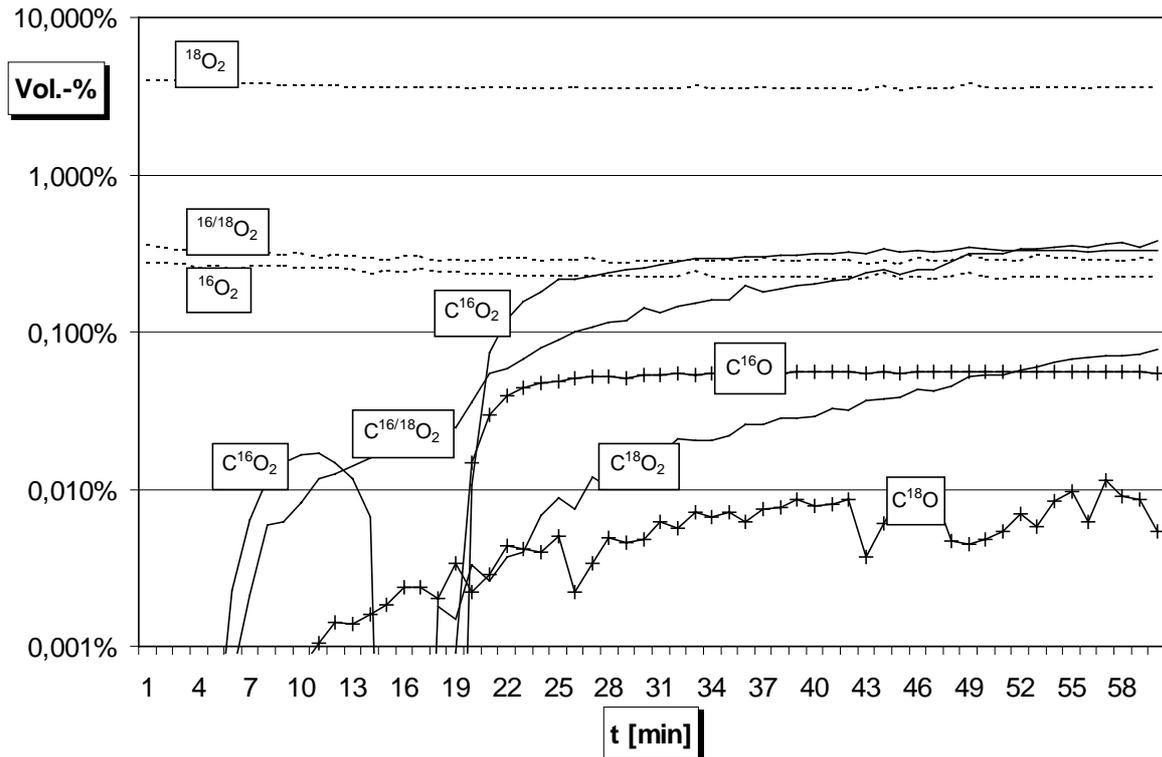
$\text{C}^{16}\text{O}_2$  ist die dominierende Komponente und auch hier stellt sich die Frage nach dem Bildungsmechanismus, der vermutlich aus einer Reihe von parallel zueinander ablaufenden Additions-, Eliminierungs- und Umlagerungsschritten an mindestens zwei Eduktmolekülen besteht.



Grafik 5.14 Zusammensetzung der Gasphase bei thermischer Behandlung einer Modellflugasche [2,26 g: Florisil: 88,5 %, 9-Fluorenon 2,6 %,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ : 8,9 %], bei 250 °C unter  $\text{He}$ - $^{18}\text{O}_2$ - $^{16/18}\text{O}_2$ - $^{16}\text{O}_2$ , 30 ml/min

### 9-Fluorenon

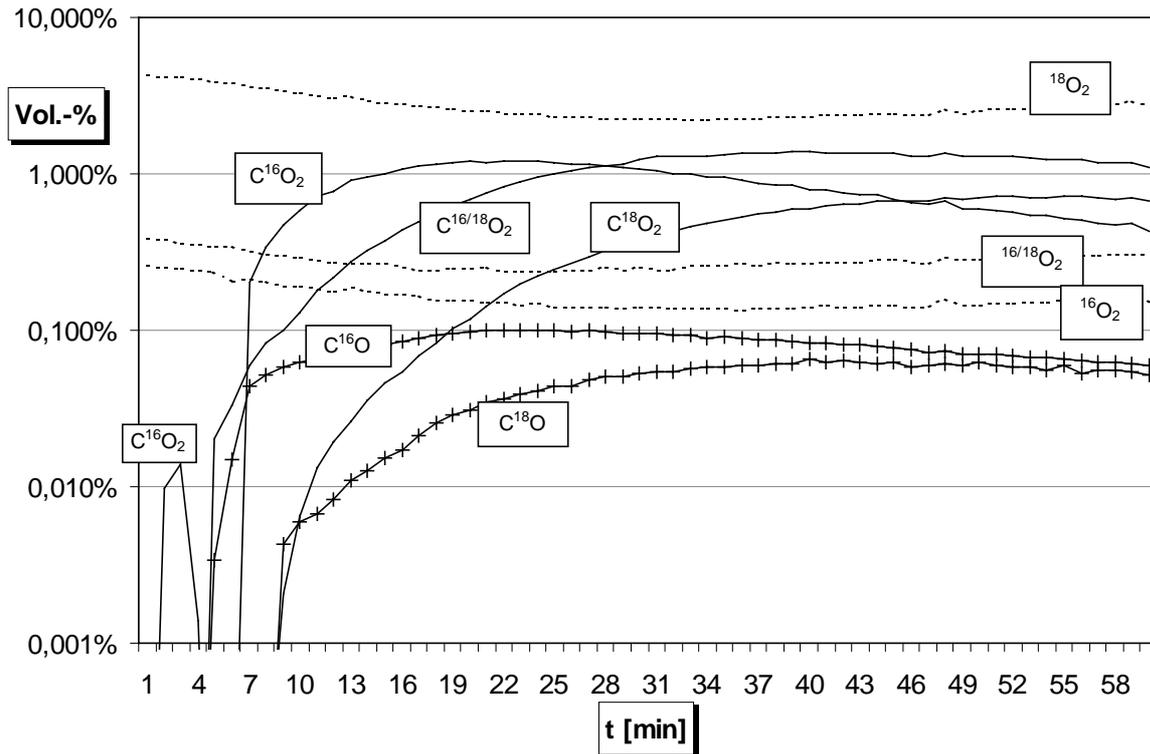
Bemerkenswert ist auch hier die noch viel stärkere Dominanz des leichteren Sauerstoffisotops in den freigesetzten  $\text{CO}_x$ . Nach der anfänglichen Desorption einer kleineren Menge an  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  werden nach ca. 12–13 Minuten  $\text{C}^{16}\text{O}$  und  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  gebildet, was wahrscheinlich auf die direkte Eliminierung der Carbonylgruppe und deren weitere Oxidation mit gasförmigem Sauerstoff zurückzuführen ist. Während die Konzentrationen beider Gase nur langsam anwachsen, erscheint nach 25 Minuten schlagartig  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  und wird sofort zum dominierenden Produkt der Oxidation. Etwa gleichzeitig werden auch  $\text{C}^{18}\text{O}/\text{C}^{18}\text{O}_2$  gebildet, wobei deren Konzentrationen aber nur einen verhaltenen Anstieg erfahren. Die Tatsache, dass auch hier  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  in so großer Menge entsteht, zeigt, dass unabhängig von der Beschaffenheit der funktionellen Gruppe der chemisch gebundene Sauerstoff als Hauptquelle der Oxidation angesehen werden muss und dass dazu ein intermolekularer Transfermechanismus existiert. Gasförmiger Sauerstoff ist aber für das Aufbrechen von Bindungen notwendig, führt jedoch erst nach einer knappen Stunde zu relevanten Mengen an  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  und wird somit vermutlich primär zur Weiteroxidation des  $\text{C}^{16}\text{O}$  oder zur Ausbildung neuer sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen an den teilweise oxidierten Fragmenten des Eduktmoleküls verbraucht.



Grafik 5.15 Zusammensetzung der Gasphase bei thermischer Behandlung einer Modellflugasche [2,26 g: Florisil: 88,5 %, Diphenyl-2-carbonsäure 2,6 %,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ : 8,9 %], bei 250 °C unter  $\text{He}$ - $^{18}\text{O}_2$ - $^{16/18}\text{O}_2$ - $^{16}\text{O}_2$ , 30 ml/min

#### Diphenyl-2-carbonsäure

Bereits zu Beginn der Desorption von  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  wird das isotopengemischte Kohlendioxid gebildet. Mit dem Einsetzen der  $\text{C}^{16}\text{O}$ -Bildung erfährt dessen Konzentration nochmals einen sprunghaften Anstieg, der durch die logarithmische Auftragung der Konzentrationen im Diagramm weniger deutlich erscheint. Es zeigt sich aber auch bei diesem Experiment der Zusammenhang von  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  und  $\text{C}^{16}\text{O}$ , wobei die Bildung des Kohlenstoffmonoxids aus einer Carbonsäurefunktion wiederum überraschend erscheint. Dennoch ist dessen Endkonzentration in diesem Experiment deutlich höher als bei der thermischen Behandlung des Ketons 9-Fluorenon. Gleichzeitig wird aber auch hier  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  als dominierendes Oxidationsprodukt in nahezu zehnmal höheren Konzentrationen freigesetzt, was auch durch Decarboxylierung erklärt werden kann.



Grafik 5.16 Zusammensetzung der Gasphase bei thermischer Behandlung einer Modellflugasche [2,26 g: Florisil: 88,5 %, Merck Aktivkohle 2,6 %,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ : 8,9 %], bei 250 °C unter  $\text{He}$ - $^{18}\text{O}_2$ - $^{16/18}\text{O}_2$ - $^{16}\text{O}_2$ , 30 ml/min

### Merck Aktivkohle

Die Aktivkohle zeigt die höchsten CO/CO<sub>2</sub>-Konzentrationen. Hier ist auch die Absorption des gasförmigen Sauerstoffs deutlich zu erkennen. C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O wird sogar noch früher als C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> freigesetzt und dominiert nach der Hälfte der Reaktionszeit unter den drei CO<sub>2</sub>-Komponenten. Auch hier sind die parallelen Konzentrationsverläufe von C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O und C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> auffällig, während C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> zu Beginn den steilsten Anstieg und anschließend wieder einen deutlichen Abfall in der Konzentration erkennen lässt. Einen ähnlichen Verlauf nimmt auch die C<sup>16</sup>O-Kurve, während C<sup>18</sup>O erst nach 40 Minuten sein Maximum erreicht und anschließend konstant bleibt.

Auch bei Aktivkohle deutet der Konzentrationsverlauf der unterschiedlich markierten Komponenten darauf hin, dass ehemals gasförmiger Sauerstoff atomar auf der Kohleoberfläche adsorbiert und mit den darauf enthaltenen CO-Gruppen zum isotopengemischten C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O reagiert. Durch diesen „Abbrand“ des Kohlenstoffs wird zu Reaktionsbeginn ehemals an der Aktivkohleoberfläche chemisorbiertes C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> freigesetzt. Erst mit einer zeitlichen Verzögerung von einigen Minuten wird C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> auch durch heterogene Oxidation freigesetzt. Für dessen Bildung kommen offensichtlich nicht allein Carbonsäuren, Ester und Acetale in Frage, bei denen der Sauerstoff bereits zweifach mit dem C-Atom verknüpft ist, sondern auch räumlich benachbarte Ethergruppen. Insofern stellt der in der Festphase chemisch gebundene Sauerstoff für den Kupferkatalysator eine besonders effiziente Quelle bei der CO/CO<sub>2</sub>-Produktion dar.

Insgesamt erinnert der Verlauf der Konzentrationskurven stark an die Experimente mit realen Flugaschenproben. In Anbetracht der um 100 K geringeren Reaktionstemperatur sind dennoch erstaunlich hohe Werte zu erkennen und

spätestens aus dem Konzentrationsdiagramm der Aktivkohle wird deutlich, dass für die CO-Produktion das Boudouard-Gleichgewicht nicht verantwortlich sein kann, da dessen Konzentration bei 250° C weniger als ein Prozent der CO<sub>2</sub>-Produktion annehmen dürfte.

Generell scheint Aktivkohle auch nach Vergleich der Gasphasenreaktion ein gutes Modell für den amorphen Kohlenstoff von Flugaschen darzustellen, seine feine Verteilung im Gemisch mit hohen Konzentrationen des Kupferkatalysators führt aber im Modell zu einer deutlich höheren Reaktivität.

### 5.5.2 Sauerstoffbilanz

Die quantifizierten molaren Mengen an freigesetzten/ absorbierten Gasbestandteilen einer einstündigen Reaktion bei 250 °C sind in Tabelle 5.17 zusammengefasst:

	Xanthen	Diphenyl- ether	Fluorenon	Diphenyl-2- carbonsäure	Aktivkohle
<b>Produktion [μmol]</b>					
C <sup>16</sup> O	24	32	9	26	54
C <sup>18</sup> O	0	12	1	3	30
C <sup>16</sup> O <sub>2</sub>	207	219	58	142	549
C <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O	270	166	36	110	661
C <sup>18</sup> O <sub>2</sub>	76	43	4	17	272
<sup>16</sup> O-Atome	707	636	161	421	1814
<sup>18</sup> O-Atome	423	266	46	148	1234
<sup>16</sup> O-Atome [%]	62,6	70,5	78,0	74,0	59,5
<sup>18</sup> O-Atome [%]	37,4	29,5	22,0	26,0	40,5
Verhältnis <sup>16</sup> O/ <sup>18</sup> O	1,67	2,39	3,50	2,84	1,47
<b>Absorption [μmol]</b>					
<sup>16</sup> O <sub>2</sub>	37	45	22	30	74
<sup>16</sup> O <sup>18</sup> O	34	46	31	44	66
<sup>18</sup> O <sub>2</sub>	425	454	156	284	1156
<sup>16</sup> O-Atome	108	137	76	105	214
<sup>18</sup> O-Atome	884	956	344	612	2378
<sup>16</sup> O-Atome [%]	10,8	12,5	18,0	14,7	8,3
<sup>18</sup> O-Atome [%]	89,1	87,5	82,0	85,3	91,7
Verhältnis <sup>16</sup> O/ <sup>18</sup> O	0,12	0,14	0,22	0,17	0,09
<b>Bilanz [μmol]</b>					
<sup>16</sup> O	600	499	86	316	1600
<sup>18</sup> O	-461	-690	-299	-464	-1143
Verhältnis O <sub>abs</sub> /O <sub>des</sub>					
<sup>16</sup> O	0,15	0,22	0,47	0,25	0,12
<sup>18</sup> O	2,09	3,59	7,48	4,14	1,92
<b>Gaszufuhr [%]</b>					
<sup>16</sup> O	9,5	7,7	10,4	9,6	9,1
<sup>18</sup> O	90,5	92,3	89,6	90,4	90,9

Tabelle 5.17 Sauerstoff-isotopenspezifische Bilanz gasförmiger Komponenten aus thermischer Behandlung von Modellflugaschen [2,26 g: Florisil: 88,5 %, Modellsubstanz/Aktivkohle: 2,6 %, CuCl<sub>2</sub> • 2 H<sub>2</sub>O: 8,9 %], 60 min bei 250 °C unter He-<sup>18</sup>O<sub>2</sub>-<sup>16/18</sup>O<sub>2</sub>-<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, 30 ml/min

Die Messwerte, die dieser Auswertung zugrunde liegen, sind im Anhang B.4 bis B.8 aufgeführt. Die in Tabelle 5.17 enthaltenen Werte entsprechen den integrierten Kurven aus den Gasphasendiagrammen 5.12 bis 5.16. Bei gleicher Kohlenstoffkonzentration der fünf Modellflugaschen zeigt Aktivkohle die mit Abstand größte Reaktivität. Sowohl bei der Sauerstoffabsorption als auch im Bereich der CO/CO<sub>2</sub>-Bildung liegen die molaren Mengen eine Größenordnung höher als bei den untersuchten Modellverbindungen. Diese Tatsache ist durchaus überraschend und zeigt, dass die sogenannten „Oberflächenkomplexe“ des Sauerstoffs als mutmaßliche reaktive Zentren eine wesentlich größere Labilität gegenüber dem Oxidationsmittel O<sub>2</sub> als die in allen Valenzen abgesättigten Modellverbindungen besitzen. Nach der Bildung und Desorption von C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> aus diesen bereits enthaltenen Oberflächenkomplexen entsteht eine große Anzahl freier Valenzen entlang der Graphenschichten, die wiederum leicht von frisch absorbiertem <sup>18</sup>O<sub>2</sub>/<sup>18</sup>O belegt werden. Die neu geschaffenen Oberflächenkomplexe zeigen wiederum eine starke Bildung von CO<sub>2</sub> mit bei fortdauernder Reaktionszeit wachsendem <sup>18</sup>O-Anteil. Dass bei den Modellsubstanzen aber strukturelle Beziehungen zu PCDD/F bei der Dioxin-/Furanbildung eine größere Rolle spielen, als das relative Ausmaß der heterogenen Oxidationsreaktionen, wird in Kombination mit den Ergebnissen aus Abschnitt 5.2 deutlich. Xanthen bildet unter den untersuchten Reinsubstanzen die größten CO<sub>2</sub>-Mengen, bildet jedoch um Größenordnungen weniger an strukturell verwandten PCDD/F, als Diphenylether. Bei Fluoren-9-on konzentriert sich das Interesse auf die Carbonylgruppe, die im Vergleich zu Ether-oder Carbonsäurefunktionen eine gegenüber der Sauerstoffoxidation höhere Stabilität aufweist. Eine ausführliche Diskussion bezüglich CO/CO<sub>2</sub>-Bildung, der Absorption von Sauerstoff und seiner Bilanz über eine Stunde Reaktionsdauer folgt im Anschluss.

### CO/CO<sub>2</sub>-Bilanz

Unter den definierten Modellverbindungen zeigen die beiden strukturell verwandten Ether auch in den absoluten Zahlen große Ähnlichkeiten, aus Xanthen werden jedoch ähnlich große Mengen an <sup>18</sup>O freigesetzt, wie aus der etwa dreimal so reaktiven Aktivkohle, obwohl C<sup>18</sup>O in diesem Experiment nicht bestimmt werden konnte. Diphenylether ähnelt im <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O-Verhältnis eher den beiden Carbonylverbindungen, deren CO<sub>x</sub> über 70 % <sup>16</sup>O enthält. Fluorenon zeigt durchgehend die geringste Reaktivität. Selbst im Bereich der C<sup>16</sup>O-Produktion werden aus diesem Keton die vergleichsweise geringsten Ausbeuten erzielt, was im übrigen gegen eine einfache CO-Eliminierung aus aromatischen Spaltprodukten anderer Modellverbindungen als vorherrschender CO-Quelle spricht. Vermutlich handelt es sich hierbei vielmehr um einen Cu-katalysierten Prozess der Oxidation, bei dem CO und CO<sub>2</sub> in einem Verhältnis von etwa 1:10 bis 1:20 gebildet werden, ohne dass das Boudouard-Gleichgewicht des nicht-katalysierten Kohlenstoffabbrandes eine Rolle spielt. Diese Annahme wird auch durch den Kurvenverlauf des gemischten C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O bei den Experimenten mit Xanthen und Ph<sub>2</sub>O gestützt, da dessen wichtigste Bildungsrouten offensichtlich mit der Produktion von C<sup>16</sup>O gekoppelt ist.

### O-Absorption

Die Verhältnisse der Sauerstoffabsorption entsprechen grob den CO<sub>2</sub>-Emissionen. Die teilweise etwas überhöhten <sup>16</sup>O-Absorptionen von Fluorenon und Ph<sub>2</sub>COOH täuschen eine bevorzugte Reaktion mit dem leichteren Isotop vor, sie sind allerdings als Folge eines größeren relativen Fehlers bei der Quantifizierung bei geringeren Mengen absorbierten Sauerstoffs bei diesen Modellverbindungen zu betrachten.

Aktivkohle, die die größte Reaktivität aufweist, zeigt auch eine besonders geringe Abweichung in den berechneten Isotopenverhältnissen aus Absorption ( $^{16}\text{O}$ : 8,3 %) und eingespeistem Reaktionsgas (Gaszufuhr  $^{16}\text{O}$ : 9,1 %).

### O-Bilanz

In der Summe zeigt sich für alle Komponenten erwartungsgemäß eine positive Menge an emittiertem  $^{16}\text{O}$  aus den Modellverbindungen selbst, während die Abbauprodukte einen beträchtlichen Teil des zugeführten  $^{18}\text{O}$  der Gasphase auf der Modellflugasche resorbiert werden. Im Vergleich der Werte mit den PCDD/PCDF-Ausbeuten aus der Versuchsreihe 5.2 stellt sich aber kein direkter Zusammenhang dieser Summenparameter heraus, zumal insbesondere Xanthen eine heftige Reaktion, jedoch nur eine geringe PCDD/PCDF-Bildungstendenz aufweist. Für Modellverbindungen lässt sich demnach aus dem Konzentrations-Zeit-Diagramm für halogenierte Abbauprodukte die Bildungswahrscheinlichkeit nicht ablesen. Die Reaktivität funktioneller Gruppen bei der heterogenen Oxidation besitzt jedoch Modellcharakter für die Oberflächenkomplexe des Sauerstoffs in Aktivkohlen und Flugaschen.

### 5.5.3 Zusammenfassung

Bei allen Proben kann zunächst die Desorption von  $\text{CO}_2$  natürlicher Isotopenzusammensetzung beobachtet werden, was vermutlich auf ehemals oberflächenadsorbiertes Gas zurückzuführen ist. Erst nach dem Freiwerden der Oberfläche kann die heterogene Oxidationsreaktion einsetzen, was in allen Fällen primär zur Bildung des isotopengemischten  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  als dominierendem Reaktionsgas des ersten Reaktionsabschnittes führt. Besonders bei den beiden Ethern zeigt sich anschließend ein weiterer sprunghafter Anstieg dieser Gaskonzentration mit einsetzender  $\text{C}^{16}\text{O}$ -Emission, was vermutlich auf die Weiteroxidation des Kohlenmonoxids mit gasförmigem Sauerstoff am Kupferkatalysator zurückzuführen ist.

Überraschend ist die anschließende Dominanz der  $\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Konzentrationen, besonders bei den Modellverbindungen Xanthen, Diphenylether und Fluorenon, da pro Molekül mit 12 oder 13 C-Atomen als O-Quelle von  $\text{CO}_2$  jeweils nur ein  $^{16}\text{O}$  der jeweiligen funktionellen Gruppe zur Verfügung steht, während die Gasphase  $^{18}\text{O}$  im Überschuss liefert und dieser auch zweifellos in hohem Ausmaße mit den Organen reagiert. Zudem ist bei diesen Eduktmolekülen ein intermolekularer Sauerstofftransfer Voraussetzung für die Bildung des  $\text{CO}_2$ -Moleküls. Das späte Einsetzen der  $\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Produktion deutet zudem darauf hin, dass sie erst nach der oxidativen oder pyrolytischen Zersetzung des Molekülgerüsts erfolgt und aus kleineren, weniger klar definierten Verbindungen erfolgt. Insofern erübrigt sich der Vergleich mit bekannten Namensreaktionen wie Bayer-Villinger-Oxidation, Hock'scher Phenolbildung oder Crigee-Umlagerung von Peroxyestern. Die genannten Reaktionen liefern zwar eine Vorstellung von der Übertragung ehemals gasförmigen Sauerstoffs auf organische Moleküle und dessen Einbau in Ketone (Fluorenon, Bildung von  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ), bzw. in Aromaten durch Epoxidierung (Xanthen, Diphenylether, Bildung von  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ), sie berücksichtigen aber nicht die Degradierung bzw. den Umbau eines Großteils der Eduktmoleküle im Verlaufe der Reaktionszeit. In welcher Form Umlagerungsschritte aus den funktionellen Gruppen bei der PCDD/F-Bildung eine Rolle spielen mögen, soll durch den  $^{16}\text{O}$ -Anteil in diesen Produkten geklärt werden.

#### 5.5.4 Isotopenverteilung bei PCDD/F und PCPh

Die Reaktionsführung zur Bestimmung der Ausbeuten an PCDD/F und PCPh erfolgte analog zur Versuchsreihe 5.2.

Die Quantifizierung der relativen Isotopengehalte von  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  geschieht auf Basis der Verhältnisse zwischen den Peak-Integralen von M-/ M+2- und M+4-Peak im Mol-Peak-Cluster eines jeden Isomers (bzw. einer Isomerengruppe) nach gaschromatographischer Auftrennung. Auf eine Quantifizierung über beigefügte interne Standards kann in diesem Falle verzichtet werden.

In Tabelle 5.18 sind die durchschnittlichen  $^{16}\text{O}$ -Gehalte innerhalb der Homologen-gruppen in Abhängigkeit vom Edukt aufgeführt:

	Xanthen	Diphenyl- ether	Fluorenon	Diphenyl-2- carbonsäure	Aktivkohle
D <sub>2</sub> PhOH [%]	98	77	75	62	100
T <sub>3</sub> PhOH [%]	105	89	69	58	89
T <sub>4</sub> PhOH [%]	104	76	70	61	57
P <sub>5</sub> PhOH [%]	85	82	77	70	47
T <sub>4</sub> CDD [%]	95	85	n.n.	88	n.n.
P <sub>5</sub> CDD [%]	98	86	n.n.	101	n.n.
H <sub>6</sub> CDD [%]	100	83	85	103	75
H <sub>7</sub> CDD [%]	106	89	89	105	60
O <sub>8</sub> CDD [%]	129	66	105	139	33
T <sub>3</sub> CDF [%]	89	96	88	93	n.n.
T <sub>4</sub> CDF [%]	101	99	82	85	100
P <sub>5</sub> CDF [%]	90	90	84	87	69
H <sub>6</sub> CDF [%]	101	109	91	93	78
H <sub>7</sub> CDF [%]	56	59	55	50	39
O <sub>8</sub> CDF [%]	127	136	79	129	82

Tabelle 5.18 Mittlere  $^{16}\text{O}$ -Gehalte der gebildeten PCDD/F und PCPh in [%] nach einstündiger thermischer Behandlung von Modellflugaschen bei 250 °C

Wenn die Zahlen für den jeweiligen  $^{16}\text{O}$ -Gehalt teilweise deutlich über 100 % liegen, ist dieser Sachverhalt damit zu begründen, dass bei höheren Chlorierungsstufen ein größerer Messfehler möglich ist und dass durch die kleinere Anzahl an Isomeren in den Homologen-gruppen individuelle Fehler nicht durch Mittelung nivelliert werden. Auffällig ist der für die Modellverbindungen, insbesondere bei den Ethern stark alternierende  $^{16}\text{O}$ -Gehalt bei den PCDF, der in einem extrem niedrigen Wert für H<sub>7</sub>CDF gipfelt. Leider konnte noch keine angemessene Interpretation für diesen Befund geliefert werden, ein systematischer Fehler bei der Berechnung ist zumindest auszuschließen.

Die Verteilung der drei möglichen Kombinationen von Sauerstoffisotopen in den gebildeten Dioxinen ist nachfolgend in Tabelle 5.19 angegeben, wobei die Gesamtmenge der  $^{16}\text{O}_2$ -CDD auf 1 normiert wurde:

	$^{16}\text{O}_2$	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}_2$	$^{16}\text{O}$ -Gehalt [%]
<b>Xanthen</b>				
T <sub>4</sub> CDD	1	0,13	0,01	95
P <sub>5</sub> CDD	1	-0,18	0,11	98
H <sub>6</sub> CDD	1	-0,17	0,08	100
H <sub>7</sub> CDD	1	-0,22	0,06	106
O <sub>8</sub> CDD	1	0,05	-0,25	129
<b>Ph<sub>2</sub>O</b>				
T <sub>4</sub> CDD	1	0,48	-0,02	85
P <sub>5</sub> CDD	1	0,40	-0,01	86
H <sub>6</sub> CDD	1	0,28	0,09	83
H <sub>7</sub> CDD	1	0,17	0,02	89
O <sub>8</sub> CDD	1	0,39	0,42	66
<b>Fluorenon</b>				
T <sub>4</sub> CDD	n.n.	n.n.	n.n.	
P <sub>5</sub> CDD	n.n.	n.n.	n.n.	
H <sub>6</sub> CDD	1	0,09	0,20	85
H <sub>7</sub> CDD	1	0,05	0,10	89
O <sub>8</sub> CDD	1	0,08	-0,08	105
<b>Ph<sub>2</sub>COOH</b>				
T <sub>4</sub> CDD	1	0,71	-0,16	88
P <sub>5</sub> CDD	1	-0,12	0,08	101
H <sub>6</sub> CDD	1	-0,25	0,09	103
H <sub>7</sub> CDD	1	-0,26	0,09	105
O <sub>8</sub> CDD	1	0,01	-0,28	139
<b>Aktivkohle</b>				
T <sub>4</sub> CDD	n.n.	n.n.	n.n.	
P <sub>5</sub> CDD	n.n.	n.n.	n.n.	
H <sub>6</sub> CDD	1	0,31	0,26	75
H <sub>7</sub> CDD	1	1,18	0,48	60
O <sub>8</sub> CDD	1	1,65	2,91	33

Tabelle 5.19 Aufgliederung der relativen Mengen an  $^{16/16}\text{O}_2$ - /  $^{16/18}\text{O}_2$ - und  $^{18/18}\text{O}_2$ -haltigen PCDD

Auch in dieser Aufstellung sind einige Zahlenwerte enthalten, die durch ihr negatives Vorzeichen keine anschauliche Bedeutung besitzen. Wenn, wie im Falle der Diphenyl-2-carbonsäure, praktisch kein  $^{18}\text{O}$ -Sauerstoff eingebaut wird, lässt sich das Auftreten negativer Werte für  $^{18}\text{O}$ -haltige PCDD aufgrund der Fehlerstreuung durch Messtechnik und Integration kaum vermeiden. Werden für eine Homologengruppe gemischter  $^{16/18}\text{O}_2$ -PCDD negative Werte erhalten, so ergeben sich anhand der Rechenmethode automatisch positivere Werte für die  $^{18/18}\text{O}_2$ -PCDD, obwohl diese möglicherweise überhaupt nicht gebildet wurden. Der relative Fehler steigt also mit der Anzahl enthaltener  $^{18}\text{O}$ -Atome und mit steigendem Chlorierungsgrad.

#### Xanthen

Mit Rücksicht auf die Tatsache, dass rund ein Drittel des durch Oxidation dieser Verbindung freigesetzten Sauerstoffs in  $\text{CO}_2$   $^{18}\text{O}$ -Sauerstoff ist, überrascht der

geringe Einbau von  $^{18}\text{O}$  in die organischen Oxidationsprodukte. PCDF können durch intramolekularen Ringschluss ohne externe Sauerstoffquelle gebildet werden, PCPh durch Spaltung des Xanthenmoleküls unter Beibehaltung des enthaltenen Ethersauerstoffs entstehen. Für die PCDD-Bildung ist aber ein intermolekularer O-Transfer Grundvoraussetzung. Ob dieser über PCPh-Zwischenstufen abläuft, ist angesichts der geringen Tendenz chlorierter Phenole zur Kondensation unter den betreffenden Reaktionsbedingungen zweifelhaft. Sollte eine Übertragungsreaktion seitens des Kupferkatalysators für den Sauerstoffeinbau in das spätere Dibenzo-p-dioxinmolekül verantwortlich sein, bestünde zumindest eine etwa 30 prozentige Wahrscheinlichkeit für den Einbau des schwereren Isotops, falls auch für die Cu-katalysierte Darstellung von  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  die beiden Sauerstoffatome bezüglich der Kohlenwasserstoff-Oxidation chemisch equivalent sind. Sollte aber der 16-Sauerstoff bereits einfach gebunden als  $\text{C}^{16}\text{O}$  am Cu-Kat. ankommen und erst nachträglich mit 18-Sauerstoff aus der Gasphase weiterreagieren, so würde der gasförmige Sauerstoff lediglich eine bereits durch den Katalysator begonnene Oxidationsreaktion fortsetzen und durch die Oxidation von Cu(I) sowie die Oxidation von CO zu  $\text{CO}_2$  das Fortschreiten der De-Novo-Reaktion gewährleisten. Da aus dem Konzentrations-Zeit-Diagramm ein Zusammenhang zwischen einsetzender  $\text{C}^{16}\text{O}$ - und der  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -Emission erkennbar ist, erscheint letzteres Szenario wahrscheinlicher. Der chemisch bereits gebundene und somit in der Oxidationsstufe -II vorliegende 16-Sauerstoff wird mit großer Sicherheit nicht mehr reduktiv von der Bindung zu Kohlenstoff getrennt (z.B. durch Cu(I), das nach Reaktionsbeginn im Gemisch mit Cu(II) vorliegt).

Die Bildung des Dioxingerüsts wäre wiederum dadurch erklärbar, dass man von zwei Xanthenmolekülen in Gegenwart des Cu-Katalysators ausgeht: Der zweite Sauerstoff der fehlenden Etherbindung zum DioxinGrundgerüst wird, möglicherweise zusammen mit einem aromatischen  $\text{C}_6$ -Ring aus dem benachbarten Reaktanten, gegen die Methylengruppe des Xanthens ausgetauscht. Der weitere Verlauf des Ringschlusses hängt von der Frage ab, ob der Sauerstoff atomar oder als Alkoxygruppe übertragen wurde. Diese Frage ließe sich allerdings nur durch  $^{13}\text{C}$ -Markierungsexperimente klären.

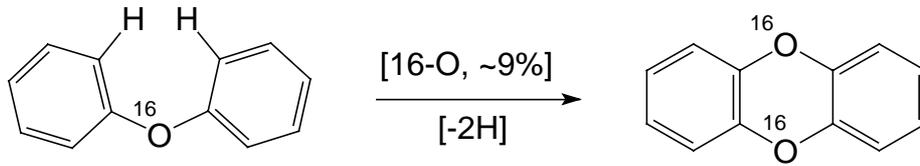
### Diphenylether

Bei Verwendung von Diphenylether lassen sich für die daraus gebildeten PCPh und PCDF rund 20 % des gasförmigen Sauerstoffes nachweisen, während PCDD ähnlich wie bei Xanthen praktisch keinen schweren Sauerstoff enthalten. Möglicherweise durchlaufen die strukturell verwandten Verbindungen Xanthen und Diphenylether ähnliche Zwischenstufen bei der Dioxinbildung, während gerade die bei  $\text{Ph}_2\text{O}$  äußerst effiziente Furanbildung auf mindestens zwei unterschiedlichen Reaktionsrouten verlaufen muss.

Je nach Kombination der Sauerstoffisotope sind folgende Reaktionswege denkbar:

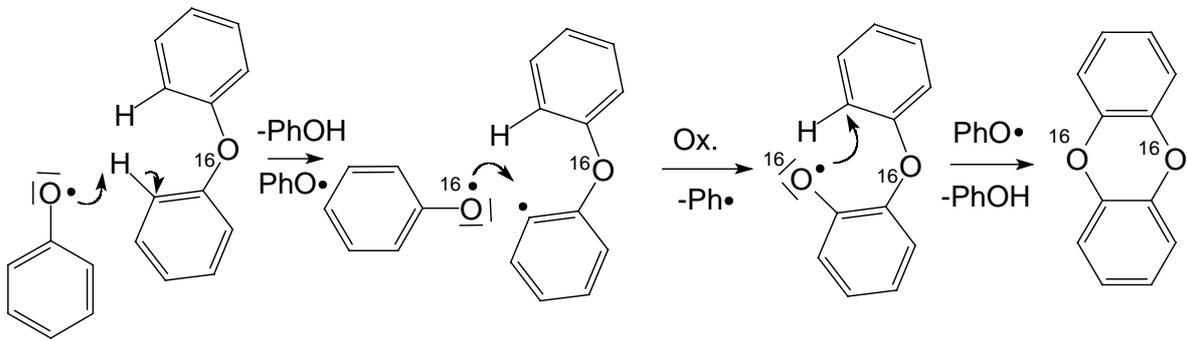
$^{16/16}\text{O}_2\text{-PCDD}$ 

- Intramolekularer Ringschluss unter Verlust zweier Wasserstoffe:



Reaktionsschema 5.20 Intramolekularer Ringschluss, Einbau des zu 9% im Reaktionsgas enthaltenen 16-Sauerstoffs

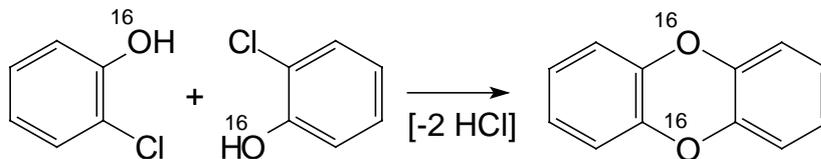
- Intermolekularer Sauerstofftransfer, wie er auch bei Xanthen vermutet wird:



Reaktionsschema 5.21 16-Sauerstofftransfer aus Spaltprodukten von  $\text{Ph}_2^{16}\text{O}$

Eine H-Abstraktion könnte sowohl durch Reaktion mit Phenoxyradikalen, als auch durch Cu-(II)-ionen initiiert werden.

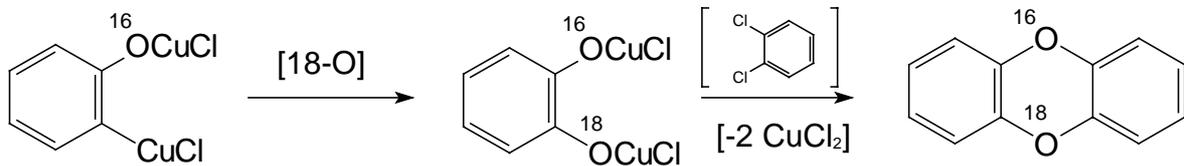
- Kondensation chlorierter Phenole, wobei diese Reaktion durch die extrem hohen Phenolausbeuten aus Diphenylether an Bedeutung gewinnen könnte:



Reaktionsschema 5.22 Kondensation gleichfalls gebildeter chlorierter Phenole

$^{16/18}\text{O}_2\text{-PCDD}$ 

- (Katalysierte) Spaltung der Etherbindung unter Einbau eines  $^{18}\text{O}$ , was zur Ausbildung zweier Phenolintermediate führt, die wiederum rasch weiterreagieren können



Reaktionsschema 5.23 *Cu-katalysierte Aromatenkupplung unter Aufnahme von  $^{18}\text{O}$  aus der Gasphase*

- Ausbildung einer zweiten Etherbindung unter Aufnahme eines  $^{18}\text{O}$ :  
Dieser Reaktionsweg entspricht dem aus Reaktionsschema 5.20, wobei in diesem Falle  $^{18}\text{O}$ -Sauerstoff aus der Gasphase auf das Eduktmolekül transferiert wird.

 $^{18/18}\text{O}_2\text{-PCDD}$ 

- Oxidativer Abbau des Eduktes zu  $^{18}\text{O}$ -PCPh, die wiederum zu Dioxinen kondensieren:

Die Kondensationsreaktion entspricht dem Reaktionsschema 5.22. Da gleichfalls (vermutlich aus abgespaltenen Phenylresten)  $^{18}\text{O}$ -haltige PCPh gebildet werden, sind diese wiederum als wichtige Vorläuferverbindungen für  $^{18/18}\text{O}_2\text{-PCDD}$  anzusehen.

In welchem Maße und auf welche Art Kupferionen an den einzelnen Reaktionsschritten beteiligt sind, ist unklar. Die Reaktionsgleichungen dienen einer Veranschaulichung prinzipiell möglicher Bildungswege. Ob im einzelnen „polare“ ( $\text{S}_\text{N}$ -Typ) oder „unpolare“ (Radikal-) Reaktionen überwiegen, wurde nicht untersucht. Auch die jeweilige Anzahl an Chlorsubstituenten von Edukten und Produkten sei an dieser Stelle vernachlässigt.

Aus Tabelle 5.19 wird deutlich, dass praktisch der gesamte  $^{18}\text{O}$ -Gehalt der Dioxine den gemischten  $^{16/18}\text{O}$ -Dioxinen zuzurechnen ist. Insofern erscheint der Bildungsweg über die Kondensation freier Phenole durchaus wahrscheinlich, da bei einem durchschnittlich etwa fünfzehnprozentigen  $^{18}\text{O}$ -Gehalt der Anteil an  $^{18/18}\text{O}_2\text{-PCDD}$  bei 2,5 % liegt ( $^{16/16}\text{O}_2\text{-PCDD}$ : 72 %;  $^{16/18}\text{O}_2\text{-PCDD}$ : 25,5 %). Die in Tabelle 5.19 erfassten Mengen ergeben für die Chlorierungsstufen 4 bis 7 ein relatives Verhältnis der drei Isotopenkombinationen von  $^{16/16}\text{O}_2$ : 74,1 % zu  $^{16/18}\text{O}_2$ : 24,4 % zu  $^{18/18}\text{O}_2$ : 1,5 %.

Da die „Homologengruppe“  $\text{Cl}_8\text{-CDD}$  lediglich durch ein Isomer repräsentiert wird und aus den bereits erwähnten Gründen mit einem hohen Berechnungsfehler behaftet ist, wird auf eine Interpretation der bei dieser Chlorierungsstufe abweichenden Werte verzichtet.

Fluorenon

Bei Fluorenon wird bereits ein merklicher Teil (>25 %) des schweren Isotops in die Gruppe der chlorierten Phenole eingebaut, dennoch erstaunt der hohe Anteil an  $^{16}\text{O}$ , das überwiegend aus der Carbonylgruppe des Eduktes stammen muss. Auch die PCDF enthalten einen deutlichen  $^{18}\text{O}$ -Anteil, der etwas unter dem der PCPh liegt. Im

Gegensatz zu dem Experiment aus Abschnitt 5.2 konnten auch Spuren von PCDD nachgewiesen werden. Die Schwelle dieser relativ reaktionsträgen Verbindung zur einsetzenden PCDD-Bildung liegt somit knapp oberhalb von 250 °C. Aus den unterschiedlichen Isotopenanreicherungen und den geringen PCPh-Ausbeuten lässt sich für Fluorenon wiederum kein Zusammenhang zwischen Phenolkondensation und Dioxinbildung ableiten. Vielmehr scheint auch hier der Cu-katalysierte Sauerstofftransfer des bereits chemisch gebundenen Sauerstoffs zu dominieren. Die Wahrscheinlichkeit für die Insertion des schweren Isotops bei der Ausbildung einer Etherbindung beträgt durchschnittlich ca. 15 %. PCDD enthalten zwei Etherbindungen und somit folgerichtig einen etwa halb so hohen  $^{18}\text{O}$ -Anteil, wie die PCDF. Der vergleichsweise hohe Anteil an  $^{18/18}\text{O}_2$ -PCDD zeugt allerdings von einer nicht-statistischen Verteilung der Isotope auf die Dioxine.

#### Diphenyl-2-carbonsäure

Diese Verbindung liefert PCPh-Ausbeuten in ähnlicher Größenordnung, wie Fluorenon, jedoch liegt der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt hier bei knapp 40 %. Berücksichtigt man weiterhin die Tatsache, dass 16-Sauerstoff rund 9 % des eingespeisten Sauerstoffs im Reaktionsgas ausmacht, wird knapp die Hälfte dieses Isotops in den gebildeten Phenolen aus der Gasphase bezogen. Demgegenüber wird in Dioxine, die wiederum mit nur geringen Ausbeuten produziert werden, praktisch kein  $^{18}\text{O}$  eingebaut. Die Carbonsäurefunktion stellt somit einen effizienteren Sauerstofflieferanten dar, als die Ketogruppe des Fluorenons.

Von ähnlicher Größenordnung wie bei Fluorenon ist die Aufnahme des 18-Sauerstoffs in PCDF. Liegt also bereits ein Biphenylgerüst vor, hat die Art der funktionellen Gruppe keinen wesentlichen Einfluss auf die zu erwartende Insertion gasförmigen Sauerstoffs – ein deutlicher Hinweis auf einen statistisch bedingten Bildungsmechanismus bezüglich der Sauerstoffquelle. Xanthen und Diphenylether reagieren dagegen offensichtlich durch intramolekularen Ringschluss ohne äußere Beteiligung gasförmigen Sauerstoffs zu PCDF.

#### Aktivkohle

Aktivkohle zeigt im Gemisch mit Cu-(II)-chlorid einen ähnlichen Verlauf in den Konzentrationskurven der Reaktionsgase.

Ähnlichkeiten zu den Experimenten mit Flugaschen bestehen auch in dem abnehmenden  $^{16}\text{O}$ -Gehalt bei wachsendem Chlorierungsgrad von PCDD/F und PCPh. Auch in dieser Beziehung erweist sich die verwendete Aktivkohle als gutes Modell für den amorphen Kohlenstoff der Flugaschen.

#### *5.5.5 Zusammenfassung*

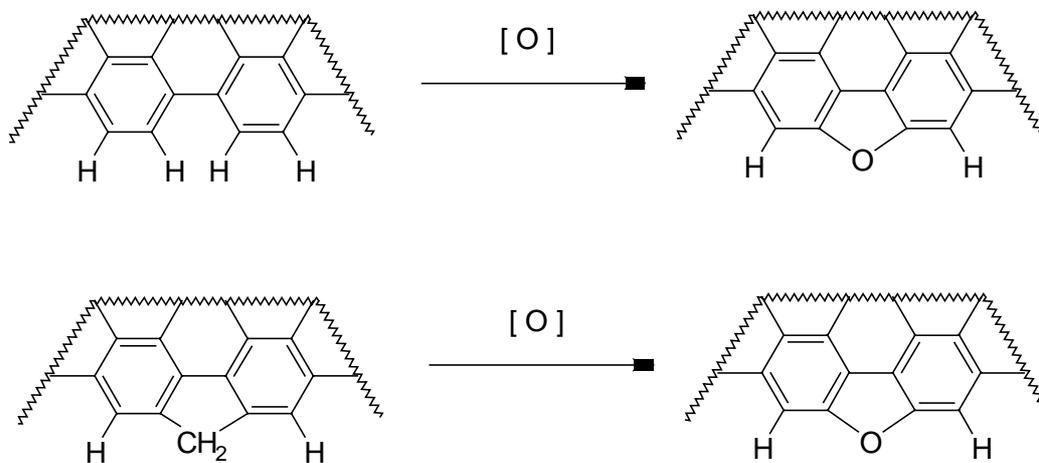
Bei den Modellflugaschen zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen O-Isotopengehalt in den emittierten Reaktionsgasen und dem Einbau der betreffenden Isotope in chlorierte Organyle. Der Prozentsatz des Einbaus von Sauerstoff aus der Gasphase ist vorwiegend als gering zu bezeichnen. Die Gemeinsamkeiten zwischen den beiden Ethern einerseits und den beiden Carbonylverbindungen andererseits liegen speziell im Einbau von  $^{18}\text{O}$  in PCDF, der bei den Ethern praktisch gar nicht, ansonsten aber zu jeweils ca. 15 % erfolgt. PCPh aus Carbonylverbindungen zeigen mit 30–40 % eine deutlich erhöhte Aufnahme ehemals gasförmigen Sauerstoffs, während Phenole aus  $\text{Ph}_2\text{O}$  und Xanthen praktisch ausschließlich durch Etherspaltung unter Beibehaltung des enthaltenen Sauerstoffs gebildet werden.

Der in Fluorenon und Diphenyl-2-carbonsäure enthaltene Sauerstoff stellt die Hauptquelle für die Etherbindungen in den Dibenzofuranen dar. Im Vergleich zu den verwandten Strukturen Fluoren und Biphenyl bewirkt die potentiell hohe Verfügbarkeit von Sauerstoff jedoch keine höheren PCDF-Ausbeuten. Es sind offensichtlich unterschiedliche Reaktionsrouten für die Umwandlung der PAK-Strukturen zu Dibenzofuran verantwortlich.

PCDD/F und PCPh aus der Modellflugasche mit Aktivkohle zeigen mit Ausnahme von Cl<sub>8</sub>-CDF eine mit dem Chlorierungsgrad der Homologengruppe ansteigende Tendenz zur Aufnahme von <sup>18</sup>O und erinnern somit an die Ergebnisse aus der thermischen Behandlung von BCR- EPA- und Göppinger Flugasche bei 350 °C.

Überträgt man diese Ergebnisse auf die im amorphen Kohlenstoff der Flugaschen enthaltenen (vermuteten) Strukturen, so lassen sich für die PCDF-Produktion folgende zwei Bildungswege ableiten, deren jeweiliger Anteil vermutlich von der Ausgangskonzentration, bzw. Neubildung entsprechender Strukturelemente abhängt:

- Die Sauerstoffinsertion erfolgt in den Randstrukturen der Graphenschichten, die Biphenyl/Fluoren ähneln und deren Valenzen an den Aromatenringen zumindest teilweise über Wasserstoffe oder gesättigte Alkylgruppen abgesättigt sind. Benachbarte sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen können als Sauerstofflieferanten für die Ausbildung der Etherbindung dienen. Die Fusion der Ringe gemäß Reaktionsschema 5.24 ist gegenüber der Ausbildung einer zweiten Etherbindung besonders stark bevorzugt, wenn anstelle einer Methylengruppe lediglich Wasserstoffe am ungesättigten C<sub>6</sub>-Ring abgespalten werden müssen. Der Sauerstofftransfer ist vermutlich Übergangsmetallkatalysiert.



*Reaktionsschema 5.24: Mutmaßlich bevorzugte Bildungswege von Dibenzofuran-analogen Vorläuferstrukturen an den Rändern von Graphenschichten als Folge heterogener Oxidationsreaktionen mit O<sub>2</sub>*

- Aus den Umbauprozessen von Xanthen und Diphenylether (Abschnitte 5.2 + 5.5) lässt sich ableiten, dass entsprechende Dioxinvorläuferstrukturen nur in untergeordnetem Maße gebildet werden. Etherverbrückte Aromatenstrukturen können den bereits enthaltenen Sauerstoff in das PCDF-Gerüst übernehmen. Die Kondensation der Ringe erfolgt unter den Reaktionsbedingungen besonders effizient, wenn aromatische Wasserstoffe oder gesättigte Alkylstrukturen gegen die

Biphenylbindung substituiert werden müssen, um das Dibenzofurangerüst auszubilden.



*Reaktionsschema 5.25 Die bevorzugte Bildung Dibenzofuran-analoger Vorläuferstrukturen aus Dibenzo-p-dioxin-analogen Strukturen*

Das unterschiedliche Ansprechverhalten von PCDD- und PCDF-Ausbeuten auf Änderungen der Reaktionsparameter bei thermischer Behandlung unterschiedlichster Flugaschen könnte auf diesem Wege eine Erklärung finden. Das Dibenzofurangerüst besitzt bei den auf Flugaschen ablaufenden Oxidations- und Umbauprozessen eine größere Bildungswahrscheinlichkeit als das Grundgerüst von Dibenzo-p-dioxin. Während beide Strukturformen durch anschließende oder parallel verlaufende Chlorierung in nahezu gleichem Maße gegenüber weiterer Oxidation durch  $O_2$  stabilisiert werden, liegen PCDF-Precursor in höherer Konzentration auf der Kohlematrix vor. Im folgenden Kapitel soll anhand der Zusammenhänge von Sauerstoffbilanzen für  $CO/CO_2$  einerseits und PCDD/F andererseits gezeigt werden, dass sich unterschiedliche Korrelationen für Dioxin- und Furanbildung auf Flugaschen von Müllverbrennungskraftwerken finden lassen.

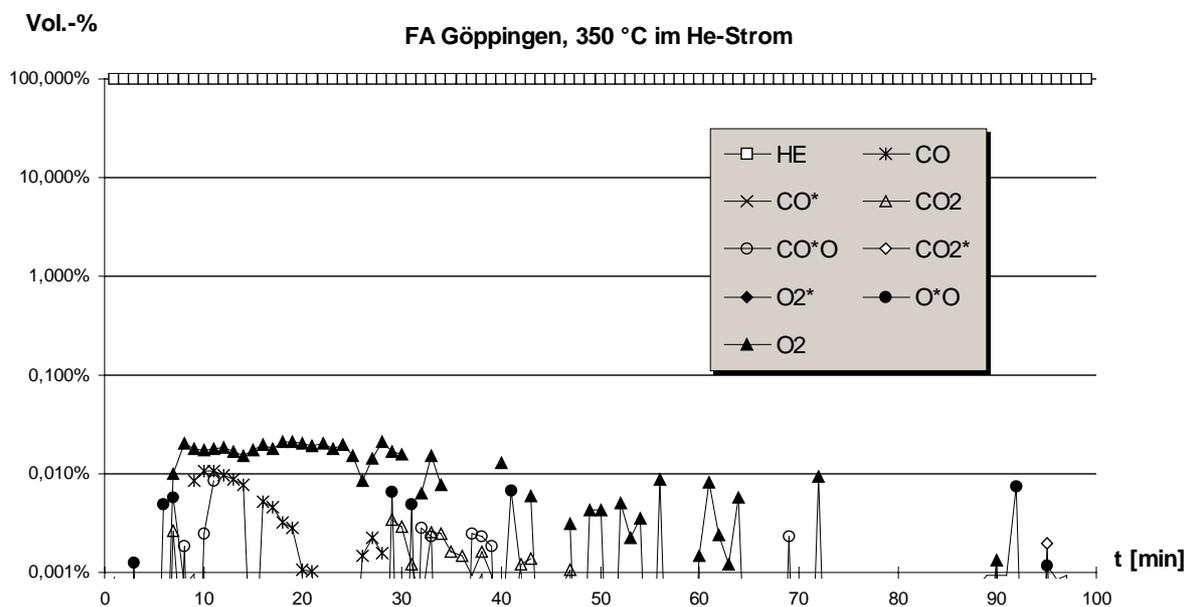
## 5.6 De-Novo-Synthese unter Inertgas

Grundvoraussetzung für thermische Experimente unter Inertbedingungen ist die analytische Kontrolle der Gasphasenzusammensetzung. Bereits kleinste Undichtigkeiten in der Reaktionsapparatur können durch Diffusion von Sauerstoff aus der Umgebungsluft zu  $^{16}\text{O}$ -Konzentrationen in der Größenordnung des eingespeisten Reaktionsgases führen. Entsprechende Probleme bei der Reaktionsführung sind aus der Literatur bekannt<sup>[93]</sup>.

Wenn zwischen den möglichen Sauerstoffquellen aus Gas- und Festphase unterschieden werden soll, stellt sich die Frage nach der möglichen thermisch bedingten Bildung chlorierter sauerstoffhaltiger Verbindungen ohne äußere Zufuhr von gasförmigem Sauerstoff.

In dem folgenden Inertgasexperiment wurde die Flugasche zunächst eine Stunde im He-Strom umspült, bis am Detektor des Online-MS für die Dauer von 30 Minuten keine Sauerstoffspuren mehr nachweisbar waren. Um den möglichen Einfluss von oberflächenadsorbiertem Sauerstoff als Oxidationsmittel mit zu erfassen, wurde bei Raumtemperatur anschließend 15 Minuten lang mit 3,4 % Sauerstoff (92 %  $^{18}\text{O}$ -Gehalt) begast und weitere 15 Minuten mit He gespült, bis kein gasförmiger Sauerstoff mehr detektiert werden konnte. Anschließend wurde mit der thermischen Behandlung begonnen.

Grafik 5.26 zeigt die Gasphasenzusammensetzung im Laufe der einstündigen thermischen Behandlung von 2,0000 g Göppinger Flugasche im He-Strom (30 ml/min), wobei die Gase He,  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}_2$ ,  $\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $\text{C}^{18}\text{O}$ ,  $\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  und  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  messtechnisch erfasst werden konnten:



Grafik 5.26 Gasphasenzusammensetzung bei thermischer Behandlung von Göppinger Flugasche unter Inertgaszufuhr [He 6.0]

Bei Minute 9 ist die Reaktionstemperatur von 350 °C erreicht. Bereits in der Aufheizphase wird überwiegend  $^{16}\text{O}_2$  desorbiert. Spuren von  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  lassen sich gleichfalls nachweisen, während  $^{18}\text{O}_2$  nicht mehr in Erscheinung tritt. Die  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -Konzentration beträgt bei natürlicher Isotopenzusammensetzung ca. 0,4 % der  $^{16}\text{O}_2$ -Konzentration. Dass sie in diesem Experiment punktuell in der gleichen Größenordnung liegen, spricht für atomar adsorbierten Sauerstoff auf der Oberfläche

von Flugasche. Ein geringer Teil des adsorbierten Sauerstoffs natürlicher Isotopenzusammensetzung wurde durch die Vorbehandlung mit isotopenmarkiertem Sauerstoff bei Raumtemperatur ausgetauscht und in Form von  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  bei Erwärmung wieder desorbiert. Bei Konzentrationen unter 100 ppm = 0,01 % muss der Nachweis als vorwiegend qualitativ gelten, zwischenzeitliche Lücken der Konzentrationskurven wie bei  $^{16}\text{O}_2$  und  $\text{C}^{16}\text{O}$  sind Folge der Messung im Bereich der Nachweisgrenze und nicht von plötzlichen Konzentrationsschwankungen. Spuren von  $\text{C}^{16}\text{O}$  und  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  tauchen sukzessiv im Verlaufe der thermischen Behandlung auf. Der amorphe Kohlenstoff hat erwartungsgemäß keinen Sauerstoff mit der Gasphase ausgetauscht und spaltet aus den von Eichberger <sup>[77]</sup> beschriebenen Sauerstoffkomplexen (Keto-/Aldehyd-/Ether- und Carbonsäuregruppen) an der Oberfläche geringe Mengen an CO und  $\text{CO}_2$  natürlicher Isotopenzusammensetzung ab. Der Nachweis neu gebildeter chlorierter organischer Verbindungen zeigt lediglich einige Spuren von PCBz. Sauerstoffhaltige Verbindungen wie PCPh, PCDD oder PCDF werden hingegen nicht gebildet. Die Oxidationskraft des oberflächenadsorbierten Sauerstoffs reicht nicht für die Bildung oder Freisetzung solcher Verbindungen aus.

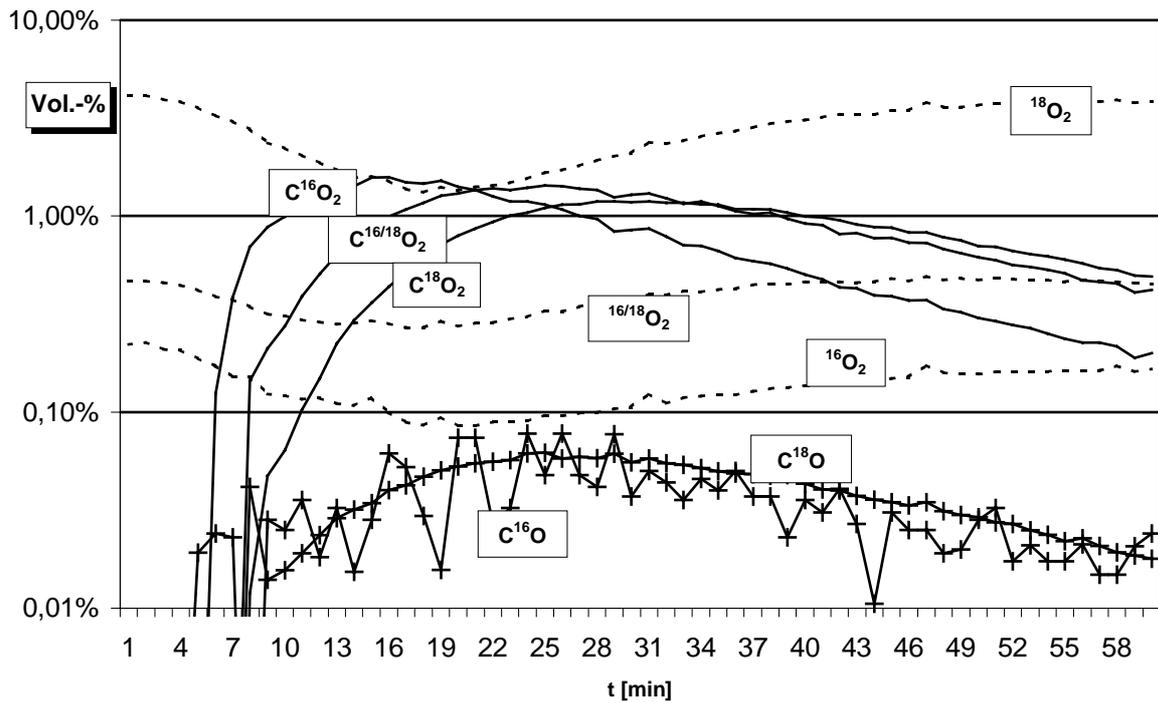
Ohne Zufuhr von gasförmigem Sauerstoff findet keine De-Novo-Synthese statt.

## 5.7 Isotopenmarkierung mit 18-Sauerstoff bei Flugaschen

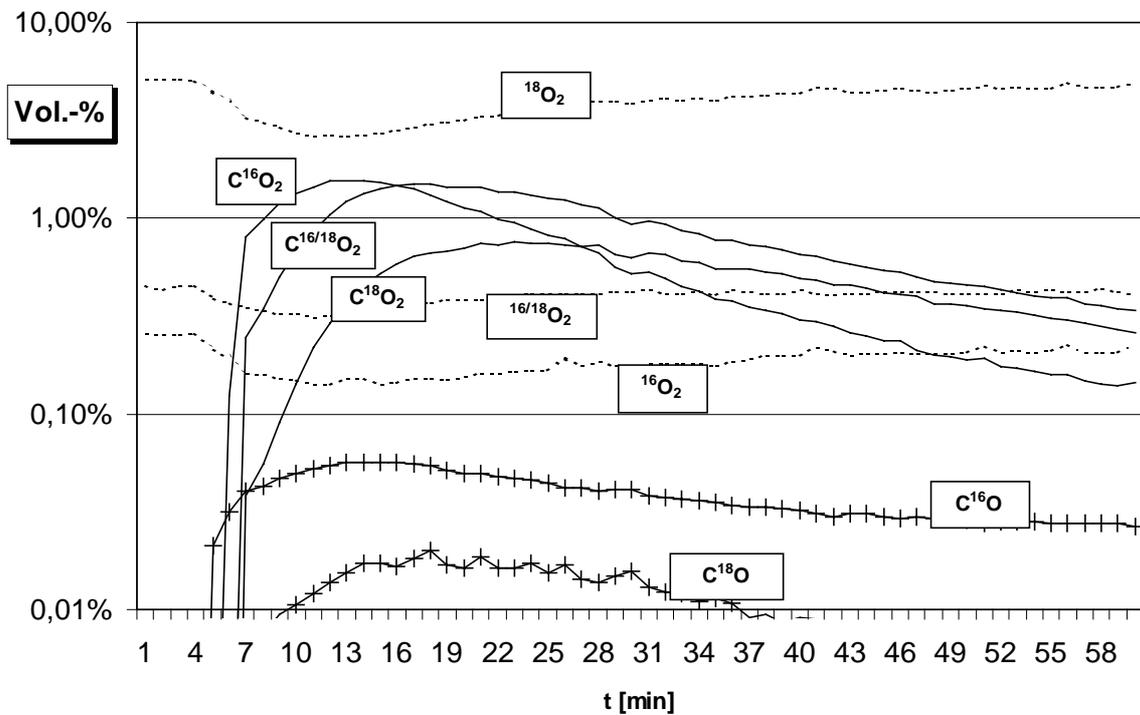
Drei Flugaschen unterschiedlicher Herkunft (EPA, BCR, MVA Göppingen) wurden im  $\text{He}/\text{O}_2$ -Strom mit 5 % Sauerstoffgehalt und einem  $^{18}\text{O}$ -Gehalt von ca. 91 % bei 350 °C thermisch behandelt. Wegen der geringeren Aktivität des auf Flugaschen enthaltenen Kupferkatalysators muss im Gegensatz zu den Modellversuchen eine höhere Temperatur gewählt werden. Dafür gelingt der Nachweis (isotopenmarkierter) polychlorierter Phenole, Dioxine und Furane sowie von CO und  $\text{CO}_2$  ohne weitere Zugabe von Aktivkohle oder Cu (II), wie sie Olie in dem von ihm beschriebenen Experiment mit  $^{18}\text{O}_2$  beigefügt und somit Modell- mit Realflugasche vermischt hat <sup>[82]</sup>. Die aus den folgenden Experimenten gewonnenen Erkenntnisse beschränken sich somit ausschließlich auf das reale Flugaschensystem.

### 5.7.1 Zusammensetzung der Gasphase

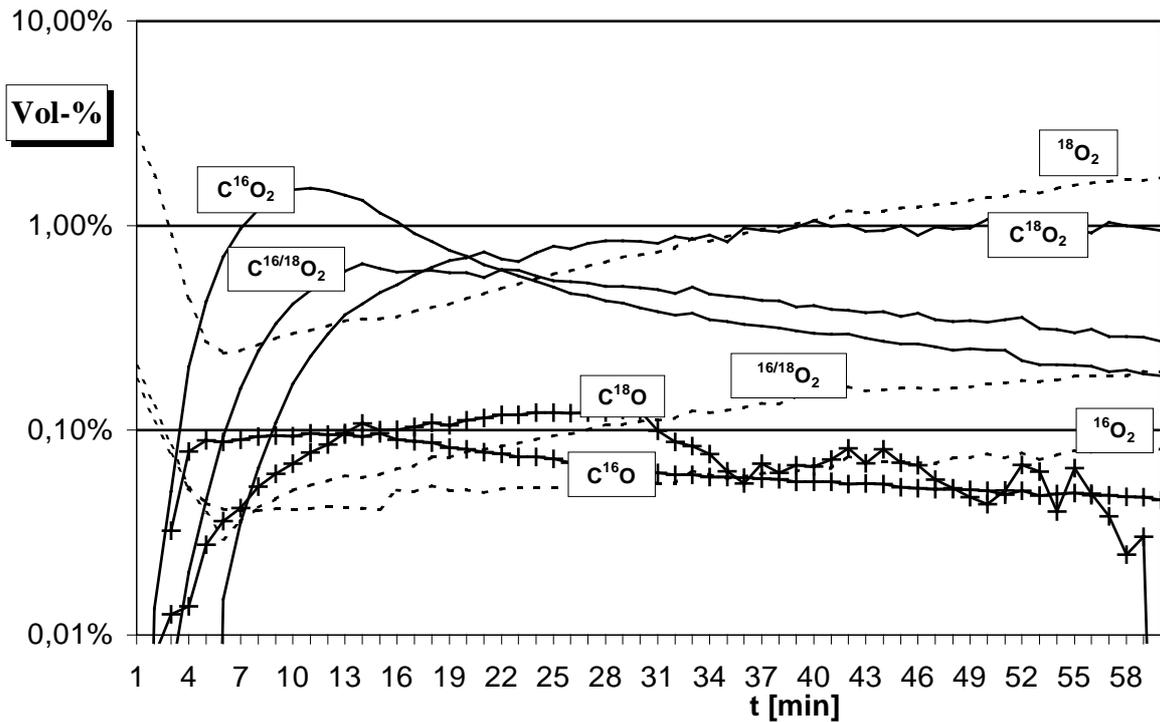
Der Verlauf der Konzentrationen der Komponenten He,  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}_2$ ,  $\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $\text{C}^{18}\text{O}$ ,  $\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  und  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  wurde für den Zeitraum zwischen dem Erreichen der Reaktionstemperatur und dem Abbruch der Reaktion nach 60 Minuten am Online-MS quantifiziert. Die Reaktionsbedingungen entsprechen denen des Inertgasexperiments aus Kapitel 5.6, es wurde jedoch bereits vor thermischer Behandlung ein konstanter Sauerstoffgehalt von rund 5 % mit ca. 91 %  $^{18}\text{O}$ -Gehalt eingestellt. Die Totzeit des Reaktionsgases zwischen der Flugasche und dem Online-MS beträgt 2 Minuten für neu gebildete Gaskomponenten. Das Volumen in diesem Bereich beträgt ca. 250 ml. Vor allem in der Waschflasche treten Verdünnungseffekte auf, die einerseits eine Abflachung der Konzentrationskurven bewirken und einen Memoryeffekt bereits nicht mehr produzierter Gase bewirken. Bei Einspeisung von reinem Inertgas mit 30 ml/min in den Reaktionsraum wurde die Verdünnung der Konzentrationen online gemessener Gase etwa alle 2 Minuten um den Faktor 10 erzielt. Da sich die während der Versuche keine annähernd so starken Konzentrations-absenkungen ergeben, bleibt der Memoryeffekt für die Messung und die daraus gewonnenen Aussagen ohne Folgen. In den Grafiken 5.27 bis 5.29 ist der Konzentrationsverlauf bezüglich gasförmiger Komponenten dargestellt:



Grafik 5.27 Konzentrationen gasförmiger Komponenten bei thermischer Behandlung von BCR-Flugasche bei 350 °C im  $\text{He-}^{18}\text{O}_2\text{-}^{16}\text{O}^{18}\text{O-}^{16}\text{O}_2$ -Strom, 30 ml/min



Grafik 5.28 Konzentrationen gasförmiger Komponenten bei thermischer Behandlung von EPA-Flugasche bei 350 °C im  $\text{He-}^{18}\text{O}_2\text{-}^{16}\text{O}^{18}\text{O-}^{16}\text{O}_2$ -Strom, 30 ml/min



Grafik 5.29 Konzentrationen gasförmiger Komponenten bei thermischer Behandlung von Göppinger Flugasche bei 350 °C im  $He-^{18}O_2-^{16}O^{18}O-^{16}O_2$ -Strom, 30 ml/min

### 5.7.2 Gas- und O-isotopenspezifische Bilanz

Für die Reaktionsdauer von 60 Minuten wurden die Werte der einzelnen Gaskomponenten integriert und anschließend nach dem spezifischen Sauerstoffisotopengehalt quantifiziert. Die Tabelle 5.30 zeigt die Absorption der einzelnen Isotopen aus dem eingespeisten Reaktionsgas sowie die Mengen an Sauerstoffatomen, die entweder in Form von CO oder als  $CO_2$  freigesetzt wurden:

	BCR-FA	EPA-FA	Göppinger-FA
Produktion [ $\mu\text{mol}$ ]			
$\text{C}^{16}\text{O}$	23	27	85
$\text{C}^{18}\text{O}$	26	7	30
$\text{C}^{16}\text{O}_2$	506	427	558
$\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	288	550	977
$\text{C}^{18}\text{O}_2$	500	318	1166
$^{16}\text{O}$ -Atome	1612	1431	2180
$^{18}\text{O}$ -Atome	1603	1193	3338
$^{16}\text{O}$ -Atome	50,1 %	54,5 %	39,5 %
$^{18}\text{O}$ -Atome	49,9 %	45,5 %	60,5 %
Verhältnis $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$	1,006	1,199	0,653
Absorption [ $\mu\text{mol}$ ]			
$^{16}\text{O}_2$	63	47	166
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	54	23	236
$^{18}\text{O}_2$	1010	817	3276
$^{16}\text{O}$ -Atome	177	119	568
$^{18}\text{O}$ -Atome	2074	1658	6788
$^{16}\text{O}$ -Atome	7,89 %	6,69 %	8,36 %
$^{18}\text{O}$ -Atome	92,02 %	93,31 %	91,64 %
Verhältnis $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$	0,085	0,071	0,084
Bilanz [ $\mu\text{mol}$ ]			
$^{16}\text{O}$	+ 1435	+ 1312	+ 1612
$^{18}\text{O}$	- 471	-465	- 3450
Verhältnis $\text{O}_{\text{abs}}/\text{O}_{\text{des}}$			
$^{16}\text{O}$	0,110	0,083	0,261
$^{18}\text{O}$	1,294	1,390	2,034
Gaszufuhr [%]			
$^{16}\text{O}$	9,46	8,22	9,11
$^{18}\text{O}$	90,54	91,78	90,89

*Tabelle 5.-30 Isotopenspezifische Bilanz der Zusammensetzung gasförmiger Verbindungen und der enthaltenen Sauerstoffatome bei thermischer Behandlung verschiedener Flugaschen (60 Minuten, 350 °C, 5 %  $\text{O}_2$  in He mit 91 %  $^{18}\text{O}$ -Gehalt, 30 ml/min)*

### $\text{O}_2$ -Bilanz

In allen drei Experimenten findet anfangs eine starke Absorption von  $\text{O}_2$  statt, wobei die Konzentrationen auf 2 bis 0,4 % absinken. Göppinger Flugasche zeigt dabei die stärkste Reaktivität, EPA-Flugasche die geringste. Nach rund einer Stunde Reaktionszeit werden die Ausgangskonzentrationen nahezu wieder erreicht, der Anstieg scheint bei logarithmischer Auftragung der Konzentrationen linear zu verlaufen. Bei den Gesamtmengen an absorbiertem  $\text{O}_2$  verhalten sich EPA- und BCR-Flugasche nahezu identisch, während Göppinger FA rund dreimal so viel absorbiert. Abweichungen vom  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Isotopenverhältnis bei der Absorption und Desorption sind vernachlässigbar klein. Die Werte der Absorption verhalten sich erwartungsgemäß analog zu den Isotopengehalten in der Gaszufuhr, da bei den hohen Reaktionstemperaturen kein kinetischer Isotopeneffekt zu erwarten ist. In der isotopenspezifischen Summenbilanz von Absorption und Produktion sauerstoff-

haltiger Gase ist wiederum große Übereinstimmung zwischen EPA- und BCR-FA zu erkennen. Der Wert für  $^{16}\text{O}$  der Göppinger FA liegt gleichfalls in der Größenordnung der beiden anderen Flugaschen. Die absorbierte Menge an  $^{18}\text{O}$  liegt hingegen eine Größenordnung höher und reflektiert den beobachteten steilen Abfall der Sauerstoffkonzentrationen bei Erreichen der Reaktionstemperatur.

### CO<sub>2</sub>-Bilanz

Um einige Minuten gegenüber dem deutlichen Einsetzen der O<sub>2</sub>-Absorption zeitversetzt beginnt die CO<sub>2</sub>-Produktion. Beide Maxima sind je nach Komponente und Flugasche um 0 und 20 Minuten zueinander zeitversetzt.

Obwohl EPA-Flugasche die geringste O<sub>2</sub>-Absorption zeigt, ist der Anstieg der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen hier am steilsten und erfolgt für alle drei Komponenten mit den geringsten Zeitabständen. Bei allen Flugaschen werden sukzessiv C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O und zuletzt C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> freigesetzt, obwohl das schwerere Sauerstoffisotop um den Faktor 20 stärker absorbiert wurden. Es vergehen einige Minuten, bis der absorbierte Sauerstoff der Gasphase den Kohlenstoff oxidativ zu CO<sub>2</sub> abbaut. Während sich die Kurven der C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>-Konzentrationen bei EPA- und BCR-Flugasche ähnlich wie die der C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O und C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>-Konzentrationen verhalten, ist bei Göppinger FA ein besonders steiler Abfall gegenüber den noch ansteigenden C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O und C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>-Konzentrationen ab Minute 12 zu erkennen. Die bereits vorgebildeten Sauerstoff-Oberflächenkomplexe reagieren rascher ab und führen so zu einer besonders reaktiven Oberflächenstruktur, die in sehr viel stärkerem Maße zum Einbau des gasförmigen Sauerstoffs befähigt ist. Die neu gebildeten <sup>18</sup>O-haltigen Strukturen reagieren wiederum in erhöhtem Maße ab. Das Verhältnis zwischen absorbiertem und desorbiertem <sup>18</sup>O liegt hier jedoch deutlich höher als bei den anderen beiden Flugaschen und es ist anzunehmen, dass die Göppinger FA mit steigender Reaktionsdauer in Relation zu den anderen als zunehmend reaktiver eingestuft werden muss.

### CO-Bilanz

Bei der Produktion von CO ist auch bei fortgeschrittener Reaktion ein besonders hoher <sup>16</sup>O-Anteil, der auch bei den insgesamt hohen Konzentrationen bei Göppinger FA überwiegt, zu verzeichnen. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, dass die neu gebildeten <sup>18</sup>O-haltigen Oberflächenkomplexe eine höhere Reaktivität durch die Entstehung freier Valenzen in der Nachbarschaft haben. Im Laufe des fortschreitenden oxidativen Abbaus des amorphen Kohlenstoffgerüsts kann durch die Schaffung freier Valenzen infolge der Desorption von C<sup>16</sup>O/C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> ein höherer Sauerstoffbedeckungsgrad der C-Oberfläche erzielt werden, was zu einer gegenüber der CO-Bildung bevorzugten CO<sub>2</sub>-Produktion führen kann.

Die Einstellung eines Boudouard-Gleichgewichtes würde die CO-Bildung bei 350 °C nahezu vollständig unterdrücken. Es spielt bei den hier betrachteten Reaktionen offensichtlich keine Rolle.

### Zusammenfassung

Die drei Flugaschen zeigen im Reaktionsverlauf deutliche Parallelen:

- Die Freisetzung der Oxidationsprodukte tritt um einige Minuten zeitversetzt gegenüber der einsetzenden Absorption von gasförmigem O<sub>2</sub> auf.
- Es werden sukzessiv C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O und zuletzt C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> gebildet. Die Konzentrationsmaxima folgen in derselben Reihenfolge, jedoch mit größeren Zeitabständen.

- Die Summenbilanz für absorbierten und freigesetzten  $^{16}\text{O}$ -Sauerstoff liegt in der gleichen Größenordnung.
- Göppinger Flugasche zeigt jedoch auch deutliche Abweichungen von den anderen Proben:
- Es wird ca. achtmal so viel Sauerstoff aus der Gasphase absorbiert, während davon nur rund die Hälfte wieder als CO oder  $\text{CO}_2$  emittiert wird. EPA- und BCR-Flugasche emittieren rund 80 % des absorbierten Sauerstoffs.
  - Die maximale Reaktivität wird erst zu einem späteren Zeitpunkt erreicht.

### 5.7.3 Isotopenverteilung bei PCDD/F und PCPh

Der Anteil von  $^{16}\text{O}$ -haltigen PCDD/F und PCPh spiegelt grob den Anteil entsprechender Precursorstrukturen im Kohlenstoffgerüst vor thermischer Behandlung wieder. Auch nach deren Freisetzung können solche Strukturen durch Einbau von gasförmigem  $^{18}\text{O}_2$  nachgebildet werden und eine definitive Unterscheidung zwischen den Bildungswegen beider Verbindungstypen ist auf dieser Basis nicht möglich. Insofern sind weniger die absoluten Isotopenverhältnisse von Interesse, als vielmehr die relativen Unterschiede zwischen Homologengruppen einer Verbindungsklasse einer Flugasche sowie der Vergleich zwischen den jeweiligen Flugaschen. Die Abweichungen der Isotopengehalte pro Isomer innerhalb einer jeweiligen Homologengruppe sind durchweg gering. Die ausführlichen Daten sind im Anhang B.1 bis B.3 zusammengefasst. Die gemittelten  $^{16}\text{O}$ -Gehalte der Homologengruppen von PCDD, PCDF und PCPh sind in Tabelle 5.31 in [%] wiedergegeben:

<sup>16</sup> O-Gehalt in [%]	<b>BCR-FA 350 °C 30 ml/min</b>	BCR-FA 350 °C 30 ml/min	<b>EPA-FA 350 °C 30 ml/min</b>	EPA-FA 350 °C 50 ml/min	<b>FA Göpp. 350 °C 30 ml/min</b>	FA Göpp. 360 °C 30 ml/min
Gaszufuhr	<b>9,46</b>	9,49	<b>8,22</b>	9,30	<b>9,11</b>	7,13
CO/CO <sub>2</sub>	<b>50,10</b>	50,00	<b>54,40</b>	48,80	<b>39,10</b>	44,50
PCPh						
Cl <sub>2</sub> Ph	<b>81,6</b>		<b>71,3</b>		<b>59,8</b>	
Cl <sub>3</sub> Ph	<b>50,6</b>		<b>53,0</b>		<b>32,1</b>	
Cl <sub>4</sub> Ph	<b>40,4</b>		<b>34,3</b>		<b>20,8</b>	
Cl <sub>5</sub> Ph	<b>42,1</b>		<b>32,4</b>		<b>16,8</b>	
PCDD						
Cl <sub>1</sub> -DD						21,0
Cl <sub>2</sub> -DD	<b>78,9</b>	65,9	<b>81,2</b>	74,3	<b>31,4</b>	26,6
Cl <sub>3</sub> -DD	<b>56,7</b>	54,4	<b>53,6</b>	48,0	<b>23,5</b>	22,3
Cl <sub>4</sub> -DD	<b>65,7</b>	63,1	<b>57,9</b>	54,0	<b>36,7</b>	29,4
Cl <sub>5</sub> -DD	<b>61,9</b>	52,2	<b>53,5</b>	51,9	<b>32,2</b>	30,4
Cl <sub>6</sub> -DD	<b>54,6</b>	52,0	<b>49,7</b>	42,5	<b>31,5</b>	24,0
Cl <sub>7</sub> -DD	<b>50,4</b>	54,4	<b>46,4</b>	n.n.	<b>30,6</b>	34,6
Cl <sub>8</sub> -DD	<b>31,0</b>	56,4	<b>31,4</b>	36,2	<b>27,1</b>	53,3
PCDF						
Cl <sub>1</sub> -DF	<b>85,4</b>	n.n.	<b>65,9</b>		<b>36,7</b>	29,9
Cl <sub>2</sub> -DF	<b>70,1</b>	n.n.	<b>67,2</b>		<b>41,6</b>	36,8
Cl <sub>3</sub> -DF	<b>61,6</b>	n.n.	<b>60,0</b>	54,0	<b>46,1</b>	35,4
Cl <sub>4</sub> -DF	<b>59,4</b>	53,2	<b>59,7</b>	53,5	<b>41,2</b>	33,0
Cl <sub>5</sub> -DF	<b>54,2</b>	50,0	<b>57,2</b>	52,6	<b>43,4</b>	31,7
Cl <sub>6</sub> -DF	<b>49,1</b>	53,3	<b>51,6</b>	60,0	<b>34,3</b>	35,3
Cl <sub>7</sub> -DF	<b>45,4</b>	n.n.	<b>49,5</b>	61,2	<b>34,9</b>	36,4
Cl <sub>8</sub> -DF	<b>n.n.</b>	n.n.	n.n.	n.n.	<b>n.n.</b>	n.n.

Tabelle 5.31 16-Sauerstoffgehalt der PCDD, PCDF und PCPh aus thermischer Behandlung von BCR-, EPA- und Göppinger Flugasche in [%] (60 Minuten, 5 % O<sub>2</sub> in He mit 91 % <sup>18</sup>O-Gehalt)

Die jeweils erste Spalte pro Flugasche enthält die fett gedruckten Werte einer Versuchsreihe unter gleichen Reaktionsbedingungen. Um den Einfluss von Reaktionstemperatur und Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgases zu bewerten, wurden zunächst in einer ersten Versuchsreihe die drei Flugaschen unter variablen Bedingungen thermisch behandelt. Anschließend wurde eine Versuchsreihe unter gleichen Bedingungen wie bei der thermischen Behandlung der BCR-Flugasche mit allen drei Flugaschen wiederholt. Da aber bei der zweiten Versuchsreihe für die Gewinnung der Chromatogramme dreimal so viel an Feststoffprobe extrahiert wurde, sind die Intensitäten der Peaks deutlich höher und die berechneten Daten mit einer größeren Sicherheit behaftet. Insofern werden die Daten dieser Versuchsreihe für den Vergleich der Daten herangezogen, während Reproduzierbarkeit als auch qualitative Aussagen zu Reaktionsparametern unter Zuhilfenahme der ersten Versuchsreihe bestimmt werden.

Für die Isotopenbilanz in der Gasphase ergibt sich für BCR-Flugasche eine nahezu hundertprozentige Reproduzierbarkeit bezüglich CO und CO<sub>2</sub>, die bei genau 50 %

$^{16}\text{O}$ -Gehalt in der Summe der Oxidationsprodukte liegt. PCPh wurden erst in der zweiten Versuchsreihe mit erfasst. Die Werte für PCDD sind in der gleichen Größenordnung und liegen mit Ausnahme von  $\text{Cl}_8\text{-CDD}$  nur zwischen 2 und 12 % auseinander.

Die Werte aller drei Flugaschen der zweiten Serie zeigen mit steigendem Chlorierungsgrad einen deutlichen Trend zu steigenden  $^{18}\text{O}$ -Gehalten bei allen drei Verbindungsklassen. Sowohl im Ausmaß dieses Trends als auch in der Größenordnung der Werte ergeben sich wiederum große Übereinstimmungen zwischen BCR- und EPA-Flugasche, während Göppinger Flugasche insgesamt geringere Unterschiede zwischen den Chlorierungsstufen und insgesamt geringere  $^{16}\text{O}$ -Gehalte aufweist. Hier spiegelt sich die für die Gasphase berechnete Istopenbilanz wieder, nach der Göppinger Flugasche den Sauerstoff aus der Gasphase mit besonders hoher Effizienz absorbiert und in das Kohlenstoffgerüst einbaut. Ist die Reaktivität des amorphen Kohlenstoffs jedoch geringer, wie bei BCR- und EPA-Flugasche, ergeben sich ausgeprägte Unterschiede in den Bildungswegen von höher- und niedrigchlorierten Verbindungen:

#### Polychlorierte Phenole (PCPh)

Bei dieser Verbindungsklasse zeigen sich für alle drei Flugaschen große Übereinstimmungen:  $\text{Cl}_2\text{-Ph}$  besitzt den mit großem Abstand höchsten  $^{16}\text{O}$ -Gehalt und wird somit hauptsächlich durch das Herauslösen bereits vorhandener Phenol- oder Etherstrukturen des amorphen Kohlenstoffs gebildet.  $\text{Cl}_4\text{-Ph}$  und  $\text{Cl}_5\text{-Ph}$  entstehen bereits überwiegend durch heterogene Gas-Festphasenoxidation unter Beteiligung der Gasphase.

Dominierende Isomere einer Chlorierungsstufe der jeweiligen Flugasche sind für

BCR: 2,4/2,5; 2,4,5; 2,4,6; 2,3,4,6

EPA: 2,4/2,5; 2,4,6; 2,3,4,6

Göppingen: 2,4/2,5; 2,3,5; 2,4,5; 2,3,4,6

Es wird somit allgemein ortho/para-Chlorierung bevorzugt.

#### Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD)

Bei 350 °C überwiegt die Kondensation von PCPh bei der De-Novo-Synthese von PCDD. Da bei dieser Reaktion 2 HCl abgespalten werden, muss ein chloriertes Dioxinmolekül aus PCPh aufgebaut werden, die insgesamt 2 Chloratome mehr tragen, als das Dioxin nach Kondensation enthält. Insofern sollte der  $^{16}\text{O}$ -Gehalt von  $\text{Cl}_3\text{-PH}$  dem von  $\text{Cl}_4\text{-CDD}$  grob entsprechen. Kreuzprodukte aus ungleich chlorierten PCPh führen dagegen zu leichten Abweichungen zu den berechneten Werten.

Innerhalb der Fehlergrenzen lassen sich die berechneten Isotopengehalte von BCR- und EPA-Flugasche mit dem Modell einer Phenolkondensation in Übereinstimmung bringen.  $\text{Cl}_3\text{-CDD}$  zeigt durchgehend deutlich niedrigere Werte, was möglicherweise auf einen systematischen Fehler bei der Messung hinweist.

Ansonsten lassen sich die bereits angesprochenen Trends des  $^{16}\text{O}$ -Gehalts in Abhängigkeit vom Chlorierungsgrad erkennen, die auf die Isotopengehalte in den PCPh zurückzuführen sind.

Die PCDD-Bildung auf Göppinger Flugasche ist dagegen nur begrenzt mit den Werten der PCPh zu erklären, da der  $^{16}\text{O}$ -Gehalt von  $\text{Cl}_2\text{-Ph}$  und  $\text{Cl}_5\text{-Ph}$  stark von dem der PCDD abweicht. Möglicherweise liegt hier der Anteil direkt aus dem Kohlenstoff gebildeter Dioxine höher, als bei den anderen Flugaschen.

Dominierende Isomere einer Chlorierungsstufe der jeweiligen Flugasche sind für

BCR:	Cl <sub>4</sub> -CDD: 1,3,7,8/1,3,6,9; 1,2,4,7/1,2,4,8; 1,2,3,7/1,2,6,8/1,2,3,4/1,2,3,8 Cl <sub>5</sub> -CDD: 1,2,4,6,8/1,2,4,7,9; 1,2,3,7,8/1,2,4,6,7/1,2,4,8,9 Cl <sub>6</sub> -CDD: 1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9 Cl <sub>7</sub> -CDD: beide möglichen Isomere werden in gleichem Maße gebildet
EPA:	Cl <sub>4</sub> -CDD: 1,3,7,8/1,3,6,9; 1,2,3,7/1,2,6,8/1,2,3,4/1,2,3,8 Cl <sub>5</sub> -CDD: 1,2,4,6,8/1,2,4,7,9; 1,2,3,7,8/1,2,4,6,7/1,2,4,8,9 Cl <sub>6</sub> -CDD: 1,2,3,4,6,8; 1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9 Cl <sub>7</sub> -CDD: beide möglichen Isomere werden in gleichem Maße gebildet
Göppingen:	Cl <sub>4</sub> -CDD: 1,2,3,7/1,2,6,8/1,2,3,4/1,2,3,8 Cl <sub>5</sub> -CDD: 1,2,3,7,8/1,2,4,6,7/1,2,4,8,9 Cl <sub>6</sub> -CDD: 1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9 Cl <sub>7</sub> -CDD: beide möglichen Isomere werden in gleichem Maße gebildet

### PCDF

Die Sauerstoffisotopengehalte von PCDD und PCDF gleicher Chlorierungsstufe stimmen für EPA- und BCR-Flugasche größtenteils im Bereich von  $\pm 5\%$  überein. Bei Göppinger Flugasche liegt der <sup>16</sup>O-Gehalt der PCDF im Schnitt fast 10 % darüber. Dominierende Isomere einer Chlorierungsstufe der jeweiligen Flugasche sind für

#### BCR-Flugasche:

Cl <sub>4</sub> -CDF:	1,3,4,7/1,4,6,8; 1,2,3,7/1,2,6,8/1,4,7,8; 1,6,7,8; 1,2,6,7/1,4,6,9/2,4,6,7
Cl <sub>5</sub> -CDF:	1,3,4,7,8/1,3,4,7,9; 1,2,6,7,8/2,3,4,6,8; 2,3,4,6,7
Cl <sub>6</sub> -CDF:	1,3,4,6,7,8; 1,2,4,6,7,8; 1,2,3,4,7,8/1,2,4,6,8,9; 1,2,3,4,6,7/1,2,3,4,7,9
Cl <sub>7</sub> -CDF:	1,2,3,4,6,7,8

#### EPA-Flugasche:

Cl <sub>4</sub> -CDF:	1,2,3,7/1,2,6,8/1,4,7,8; 1,6,7,8
Cl <sub>5</sub> -CDF:	1,2,3,6,8/1,3,4,7,8/1,3,4,7,9
Cl <sub>6</sub> -CDF:	1,2,4,6,7,8; 1,3,4,6,7,8; 1,2,3,4,6,7/1,2,3,4,7,9; 1,2,3,4,7,8/1,2,4,6,8,9
Cl <sub>7</sub> -CDF:	1,2,3,4,6,7,8

#### Flugasche Göppingen:

Cl <sub>4</sub> -CDF:	1,6,7,8
Cl <sub>5</sub> -CDF:	1,2,3,6,8/1,3,4,7,8/1,3,4,7,9; 1,2,3,4,6/1,2,3,4,8; 2,3,4,6,7
Cl <sub>6</sub> -CDF:	1,3,4,6,7,8; 1,2,3,4,6,7/1,2,3,4,7,9; 1,2,3,4,7,8/1,2,4,6,8,9
Cl <sub>7</sub> -CDF:	1,2,3,4,6,7,8

### Zusammenfassung

BCR- und EPA-Flugasche weisen auch bei den Sauerstoffisotopengehalten der chlorierten Organika große Gemeinsamkeiten auf:

- Mit zunehmendem Chlorierungsgrad einer jeweiligen Homologengruppe gewinnt Sauerstoff aus der Gasphase als Quelle der Phenol- oder Ethergruppe an Bedeutung.
- PCDD und PCDF weisen ähnliche Isotopengehalte auf
- Die Dioxinbildung lässt sich gut mit der Kondensation von PCPh erklären

Eine mögliche Deutung für den unterschiedlichen Isotopengehalt in Abhängigkeit vom Chlorierungsgrad ergibt sich aus der Bifunktionalität des Kupfer-(II)-Katalysators, der sowohl für die Chlorierung als auch für den Sauerstofftransfer aus der Gasphase auf den amorphen Kohlenstoff zuständig ist. Entlang der aktiven Stellen des Katalysators finden beide Reaktionen in rascher Abfolge statt und sorgen

für die Produktion höherchlorierter  $^{18}\text{O}$ -haltiger Produkte. Die Bildung niedriger chlorierter Verbindungen ist möglicherweise auf die Freisetzung bereits vorliegender Precursor-Strukturen des amorphen Kohlenstoffs durch Ersatz einer C-C-Bindung gegen eine C-Cl-Bindung in der Peripherie aktiver Übergangsmetallkatalysatoren zurückzuführen.

Ein wichtiges Merkmal solch potentieller Precursor-Strukturen ist die mehrfache Absättigung der Valenzen am Aromatengerüst durch Wasserstoffe, was auf makroskopischer Ebene einen relativ hohen Anteil an C-H-Bindungen für die überwiegende Entstehung niedrigchlorierter  $^{16}\text{O}$ -haltiger Verbindungen bedingt.

#### 5.7.4 Reaktivität und Ausbeuten

Aus den Ausbeuten an PCDF ergibt sich über die Isotopenbilanzen der Gasphase die Möglichkeit, auf das PCDF-Bildungspotential einer Flugasche Rückschlüsse ziehen zu können. Da gleichermaßen die Reaktivität des amorphen Kohlenstoffs von Bedeutung ist, werden für ein vollständiges Bild der AOX-Wert, Gesamt-Kohlenstoffgehalt sowie das C/CH-Verhältnis einer jeden Flugasche benötigt. Tabelle 5.32 zeigt die jeweiligen Ausbeuten der zweiten Versuchsreihe zusammen mit der Charakterisierung der thermisch behandelten Flugaschen:

PCDF-Konz. [ng/g]	BCR-FA		EPA-FA		Göpp. FA	
	$^{16}\text{O}$ -CDF	$^{18}\text{O}$ -CDF	$^{16}\text{O}$ -CDF	$^{18}\text{O}$ -CDF	$^{16}\text{O}$ -CDF	$^{18}\text{O}$ -CDF
Cl <sub>4</sub> -DF	492	336	286	193	691	987
Cl <sub>5</sub> -DF	359	303	284	212	576	750
Cl <sub>6</sub> -DF	185	192	149	139	222	425
Cl <sub>7</sub> -DF	48	57	50	51	56	105
Cl <sub>8</sub> -DF	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Summe ( $\Sigma$ PCDF)	<b>1084</b>	<b>888</b>	<b>769</b>	<b>595</b>	<b>1545</b>	<b>2267</b>
Summe ( $\Sigma$ PCDF)	<b>1972</b>		<b>1364</b>		<b>3812</b>	
Desorbierte $^{16/18}\text{O}$ - Atome [ $\mu\text{mol}$ ]	1612	1603	1431	1193	2180	3338
$\Sigma$ [ $\mu\text{mol}$ ]	<b>3215</b>		<b>2624</b>		<b>5518</b>	
$\Sigma$ PCDF/ $^{16/18}\text{O}_{\text{des.}}$ [ng/g • $\mu\text{mol}$ ]	0,67	0,55	0,54	0,50	0,71	0,68
	<b>0,61</b>		<b>0,52</b>		<b>0,69</b>	
Gesamt-C [%]	0,612 $\pm$ 0,006		0,655 $\pm$ 0,005		2,878 $\pm$ 0,037	
AOX [ $\mu\text{g/g}$ ] nach therm. Behandlung	136		168		369	
CH/C vor therm. Behandlung	9,6 %		13,6 %		10,2 %	
CH/C nach therm. Behandlung	13,8 %		15,2 %		11,1 %	
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ vor therm. Behandlung	0,0022		0,0021		0,0020	
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ nach therm. Behandlung	0,0051		0,0052		0,0130	

Tabelle 5.32 PCDF-Konzentrationen, AOX-Werte, Gesamt-Kohlenstoffgehalt und CH/C-Verhältnis nach thermischer Behandlung von BCR-/EPA- und Göppinger Flugasche (60 Minuten, 350 °C, 5 % O<sub>2</sub> in He mit 91 %  $^{18}\text{O}$ -Gehalt, 30 ml/min)

### PCDF-Konzentrationen

In den PCDF-Ausbeuten spiegelt sich das Ausmaß der beobachteten Sauerstoffdesorption in Form von  $\text{CO}_x$  deutlich wieder. Aus diesem Grunde werden in der Tabelle 5.32 nochmals die Werte der Desorption beider Sauerstoffisotope im Zusammenhang mit den PCDF-Ausbeuten der betreffenden Experimente aufgelistet. Das Verhältnis aus PCDF-Ausbeuten und molaren Mengen an absorbiertem Sauerstoff weist bei allen drei Flugaschen einen sehr ähnlichen Wert auf. Besonders für Göppinger- und EPA Flugasche sind die isotopenspezifischen Verhältnisse von PCDF-Ausbeuten zu freigesetztem Sauerstoff nahezu identisch.

Offensichtlich besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der PCDF-Produktion von Flugaschen unterschiedlichster Herkunft und Zusammensetzung und der heterogenen Oxidationsreaktion des amorphen Kohlenstoffs durch gasförmigen Sauerstoffs.

Göppinger Flugasche weist dementsprechend die mit Abstand höchsten PCDF-Ausbeuten auf. Offensichtlich gibt es eine statistische Wahrscheinlichkeit dafür, dass im Verlaufe des Cu-(II)- bzw. Fe-(III)- katalysierten Abbrands des Kohlegerüsts ein durch die parallel ablaufende Chlorierung stabilisierter Dibenzofurangrundkörper als Nebenprodukt unvollständiger Verbrennung übrig bleibt. Dabei spielt es keine Rolle, ob es sich bei dem Sauerstoff der Ethergruppe ursprünglich um ehemals gasförmigen, oder um in der Festphase chemisch gebundenen Sauerstoff handelt. In dem Maße, in dem das repräsentative Sauerstoffisotop in  $\text{CO}_x$  gebunden nachgewiesen wird, ist es in einem bestimmten Verhältnis auch in den nebenher gebildeten PCDF enthalten. Diese allgemeine Feststellung hat jedoch nur dann Bestand, wenn das mittlere Molgewicht der berücksichtigten PCDF-Homologengruppen in der gleichen Größenordnung liegt. Insofern spiegelt sich der abweichend hohe Anteil an  $^{16}\text{O}$ - $\text{T}_4\text{CDF}$  der BCR-Flugasche in dem vergleichsweise großen Unterschied zwischen den beiden isotopenspezifischen Verhältnissen ( $\Sigma \text{PCDF} / \text{O}_{\text{des.}}$ ) wieder.

### Gesamt-Kohlenstoff

Das hohe Maß an Reaktivität scheint auf den ersten Blick mit dem relativen Kohlenstoffgehalt der Flugaschen in Verbindung zu stehen.

Allerdings enthält Göppinger Flugasche viereinhalbmal so viel Kohlenstoff, wie BCR- und EPA-Flugasche, die PCDF-Ausbeuten liegen aber nur um die Faktoren 2 und 3 höher. Da Göppinger Flugasche rund achtmal so viel 18-Sauerstoff absorbiert, wie die beiden anderen Flugaschen, bleibt auch die relative Sauerstoffabsorption, bezogen auf den C-Gehalt, immer noch doppelt so hoch. Da die heterogene Oxidation aber vorwiegend an der Oberfläche abläuft, wäre bei steigendem C-Gehalt eher ein geringeres Verhältnis von Absorption zu C-Gehalt zu erwarten.

Die Bestimmung des C-Gehalts genügt nicht zur Vorhersage der PCDF-Ausbeuten.

### AOX

Der Gehalt an C-Cl-Bindungen, die im Laufe der thermischen Behandlung im amorphen C-Gerüst der Flugasche neu gebildet werden, wird indirekt als Summenparameter durch den AOX-Wert einer Flugaschenprobe wiedergegeben. Die Größe dieses Wertes gibt einen Hinweis auf die Reaktivität des Systems beim Transfer anorganischen Chlorids auf den amorphen Kohlenstoff.

Der Wert für Göppinger Flugasche entspricht dem doppelten des Wertes der EPA-Flugasche und dem dreifachen der BCR-Flugasche. Die Verhältnisse unterscheiden sich jedoch von den Verhältnissen zwischen den jeweiligen Mengen Sauerstoff, der im jeweiligen Experiment als  $\text{CO}_x$  freigesetzt wurde. Bezogen auf den jeweiligen C-Gehalt verläuft die reine Chlorierungsreaktion bei Göppinger Flugasche sogar in deutlich geringeren Umfang als bei den beiden anderen Flugaschen. Ein direkter Zusammenhang zwischen dem AOX-Wert und den Ausbeuten an PCDD oder PCDF ist nicht zu erkennen.

### CH/C-Verhältnis

Das infolge thermischer Behandlung steigende CH/C-Verhältnis lässt sich durch die Abreicherung von Kohlenstoff durch  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Produktion erklären, während die dabei entstandenen freien Valenzen nach Reaktionsende wieder durch Wasserstoffe (und hier nicht analysierte Hydroxylgruppen) abgesättigt werden. Im Endeffekt ändert sich durch die Reaktion nur das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche. Da Göppinger Flugasche den größten C-Gehalt besitzt, ist hier auch die relative Zunahme des CH/C-Verhältnisses am geringsten.

Die Werte lassen jedoch einen möglichen Zusammenhang zu den Isotopengehalten in den neu gebildeten PCDD erkennen:

Sollte die Anzahl durch Wasserstoff abgesättigter Valenzen potentieller PCPh/PCDD-Precursor-Strukturen bei de-novo-gebildeten niedrigchlorierten Verbindungen im Zusammenhang mit einem hohen  $^{16}\text{O}$ -Anteil stehen, entspricht somit auch das nachhaltig geringe CH/C-Verhältnis der Göppinger Flugasche dem geringen Gehalt des leichteren Sauerstoffisotops in den PCDD, PCDF und PCPh.

Da organisch gebundener Wasserstoff bei der Bildung von HCl und  $\text{H}_2\text{O}$  den De-Novo-Reaktionen einerseits große Mengen an Energie liefert und andererseits für die Valenzen nur teilweise chlorierter PCDD/F benötigt wird, spielt das CH/C-Verhältnis möglicherweise eine wichtige Rolle für das hohe PCDD-Bildungspotential von Flugaschen.

### Das Verhältnis $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in der Feststoffmatrix

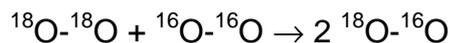
Die durch SIMS-Messung der Flugaschenoberfläche bestimmten Verhältnisse von  $^{18}\text{O}$  zu  $^{16}\text{O}$  vor thermischer Behandlung entsprechen dem natürlichen Isotopengehalt von 2 ppm  $^{18}\text{O}$ . (Der Beitrag des schwereren Isotops zur Gesamtsumme beider Isotope ist vernachlässigbar klein, so dass das Isotopenverhältnis näherungsweise dem Isotopengehalt entspricht.) EPA- und BCR-Flugasche verhalten sich auch hier wieder analog: In beiden Fällen wird durch die einstündige thermische Behandlung der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt um den Faktor 2,5 gesteigert. Der betreffende Wert der Göppinger Flugasche erhöht sich um den Faktor 6,5. Somit ist der Anstieg des  $^{18}\text{O}$ -Gehalts bei Göppinger Flugasche um den Faktor 2,6 größer als bei den beiden anderen Flugaschen. Auch dieser Wert lässt sich mit den Verhältnissen aus PCDF-Ausbeuten in Verbindung bringen. Es ist daher anzunehmen, dass die Aufnahme des Sauerstoffs auf die Kohlematrix beschränkt ist. Diese Annahme wird gestützt durch die deutlichen Ähnlichkeiten in den  $^{18}\text{O}$ - und C-Konzentrationen von BCR- und EPA-Flugasche.

Dass die  $^{18}\text{O}$ -Konzentrationen auf den Flugaschen nicht deutlich höher liegen, ist auf den hohen Oxidanteil des Flugaschenkonglomerats zurückzuführen.

### Zusammenfassung

Es besteht eine deutliche Korrelation zwischen der Desorption von Sauerstoff und den PCDF-Ausbeuten aller drei Flugaschen, sowohl in der Summe als auch nach

Einzelisotopen des Sauerstoffs in  $\text{CO}_x$  /PCDF aufgelöst betrachtet. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Hell <sup>[67,68]</sup> und Stieglitz <sup>[81]</sup>, die aus Isotopenmarkierungsexperimenten bzw. den Einflüssen makroskopischer Reaktionsparameter unterschiedliche Bildungswege für PCDD und PCDF postuliert haben, stellt dieser Zusammenhang zwischen den sauerstoffhaltigen Produkten vollständiger und unvollständiger Verbrennung einen direkten Beweis für die klassische De-Novo-Synthese der Dibenzofurgrundkörper durch den oxidativen Abbau des umgebenden Kohlenstoffgerüsts dar. Durch den Vergleich dreier unterschiedlicher Flugaschen konnten unabhängig von Konzentration und Struktur der jeweiligen amorphen Kohlepartikel Gemeinsamkeiten im Oxidationsverhalten festgestellt werden. Dazu zählt die Reihenfolge freigesetzter Gase und die relative Bildungswahrscheinlichkeit für PCDF. Weder die <sup>18</sup>O-Gehalte in den neu gebildeten PCDF noch deren Ausbeuten lassen sich aus den Konzentrationen an Kohlepartikeln einer Flugasche ableiten, bzw. vorhersagen. Lediglich die Quantifizierung des Sauerstoffs in den Reaktionsgasen scheint PCDF-spezifische Extrapolationen zu ermöglichen. Die Beteiligung von Metalloxiden als Sauerstoffdonoren ist als unwahrscheinlich zu betrachten. Generell gilt, dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eben jene Metalloxide als Katalysatoren der heterogenen Oxidation wirksam sind, die auch Austauschreaktionen mit gasförmigem  $\text{O}_2$  zeigen <sup>[97]</sup>, wie in Reaktion 5.33:



*Reaktionsgleichung 5.33 Heterogenkatalytische <sup>16</sup>O<sub>2</sub>-<sup>18</sup>O<sub>2</sub>-Symproportionierung*

Aus den Gasphasendiagrammen ist jedoch klar ersichtlich, dass keine der Flugaschen diese Reaktionen zeigt. Im gleichen Sinne ist die Zunahme des <sup>18</sup>O-Gehalts in den Flugaschen zu betrachten. Die Sauerstoffaufnahme scheint auf die Kohlepartikel beschränkt zu sein. Vieles deutet daher auf einen Spillover-Mechanismus bei der Sauerstoffabsorption hin.

#### 5.7.5 Isotopenverteilung bei PCDD

Das Hauptgewicht der PCDD-Ausbeuten liegt bei BCR- und EPA-Flugasche auf den hepta- und hexachlorierten Isomeren, während Göppinger Flugasche auch ähnliche Konzentrationen an tetrachlorierten PCDD aufweist. Die Ausbeuten zeigen nur geringe Unterschiede. Die PCDD-Ausbeuten der EPA-Flugasche liegen sogar über denen der Göppinger Flugasche, obwohl letztere eine viel höhere Reaktivität bei der heterogenen Gas-Festphasenoxidation zeigt.

Da sich die PCDD-Ausbeuten kaum mit den einzelnen Parametern der Flugaschen in Verbindung bringen lassen, muss von anderen Einflüssen ausgegangen werden. Der relative Anteil des isotopen-gemischten <sup>16/18</sup>O-haltigen Dioxins innerhalb einer Homologengruppe könnte dabei Rückschlüsse auf eine bevorzugte Reaktionsroute durch Phenolkondensation liefern. In Tabelle 5.34 sind die Verhältnisse der drei Kombinationen aus Sauerstoffisotopen bei Dioxinen angegeben:

	$^{16}\text{O}_2$	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}_2$	$^{16}\text{O}$ -Gehalt
BCR-Flugasche				
Cl <sub>4</sub> -DD	27	11	11	65,7 %
Cl <sub>5</sub> -DD	32	13	17	61,9 %
Cl <sub>6</sub> -DD	25	17	19	54,6 %
Cl <sub>7</sub> -DD	9	9	9	50,4 %
Cl <sub>8</sub> -DD	3	3	11	31,0 %
<b>Σ</b>	<b>96</b>	<b>53</b>	<b>67</b>	
EPA-Flugasche				
Cl <sub>4</sub> -DD	26	20	17	57,9 %
Cl <sub>5</sub> -DD	49	32	40	53,5 %
Cl <sub>6</sub> -DD	36	35	36	49,7 %
Cl <sub>7</sub> -DD	22	27	27	46,4 %
Cl <sub>8</sub> -DD	13	17	38	31,4 %
<b>Σ</b>	<b>146</b>	<b>131</b>	<b>158</b>	
Flugasche Göppingen				
Cl <sub>4</sub> -DD	22	39	52	36,7 %
Cl <sub>5</sub> -DD	25	36	75	32,2 %
Cl <sub>6</sub> -DD	21	23	27	31,5 %
Cl <sub>7</sub> -DD	8	10	27	30,6 %
Cl <sub>8</sub> -DD	2	2	8	27,1 %
<b>Σ</b>	<b>78</b>	<b>110</b>	<b>189</b>	

Tabelle 5.34 PCDD-Ausbeuten in [ng/g] aus thermischer Behandlung von BCR/ EPA- und Göppinger Flugasche, nach Sauerstoffisotopen getrennt (60 Minuten, 350 °C, 5 % O<sub>2</sub> in He mit 91 % <sup>18</sup>O-Gehalt, 30 ml/min)

Die isomerenspezifische Auswertung ist in Anhang B.1 bis B.3 angegeben. Eine Interpretation der Daten ergibt sich wie folgt:

#### BCR-Flugasche

Die Mengen an gebildeten  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -CDD sowie an  $^{18}\text{O}_2$ -CDD halten sich bei den Chlorierungsstufen 4 bis 7 in etwa die Waage. Im Gegensatz dazu nimmt der anfangs dominierende Anteil an  $^{16}\text{O}_2$ -CDD mit steigendem Chlorierungsgrad immer mehr ab. Aus dem Gasphasendiagramm ist ersichtlich, dass hier ein vergleichsweise verhaltenes Einsetzen der heterogenen Oxidation stattgefunden hat. Somit wird auch der relativ hohe  $^{16}\text{O}$ -Anteil in den Dioxinen verständlich. Dass sich die Mengen an  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -CDD sowie an  $^{18}\text{O}_2$ -CDD in etwa die Waage halten, spricht für eine hohen Sauerstoffgehalt in den Graphen-Schichten und eine im Laufe des „Abbrandes“ sehr verhalten stattfindende Substitution gegen den Sauerstoff aus der Gasphase. Vermutlich enthalten auch tiefergelegene Schichten des Kohlenstoffs noch ausreichend Heteroatome, die für eine nachhaltige Produktion  $^{16}\text{O}$ -haltiger Produkte vollständiger und unvollständiger Verbrennung sorgen. Nach den ermittelten Isotopengehalten zu urteilen, sind beide 16- und 18-Sauerstoff in ähnlicher Größenordnung in den PCDD der drei Flugaschen enthalten. Somit müsste bei vollkommen homogener Verteilung beider Sauerstoffisotope im System Festphase/Gasphase die isotopengemischte Spezies gemäß ihrem höheren statistischen Gewicht überwiegen. Da aber vor allem zu Reaktionsbeginn eine inhomogene Verteilung der Sauerstoffisotope vorliegt und sich deren

Konzentrationen in den reaktiven Randstrukturen im Verlaufe der Reaktion fortwährend ändern, gibt der relative Anteil der gemischten Spezies in erster Linie ein Bild von der Verteilung der Sauerstoffatome in den tieferen Schichten des Kohlenstoffs wieder.

#### EPA-Flugasche

In abgeschwächter Form zeigt sich auch hier der gleiche Trend für  $^{16}\text{O}_2\text{-CDD}$ , dessen Anteil auch hier mit steigendem Chlorierungsgrad abfällt. Die Gesamtausbeuten liegen jedoch deutlich höher, als bei BCR-Flugasche. Während BCR- und EPA-Flugasche einen fast identischen C-Gehalt aufweisen, ergeben sich bei Betrachtung der Zusammensetzungen der Gasphase deutliche Unterschiede. Das Maximum der Absorption von Sauerstoff findet bei EPA-Flugasche sehr viel früher und ausgeprägter statt. Die Mengen an absorbiertem Sauerstoff ähneln sich, dagegen treten deutliche Unterschiede in den Mengen an gebildetem  $\text{CO}_2$ -Spezies auf, die sich jedoch eindeutig nicht mit den relativen Mengen an den gebildeten PCDD-Spezies korrelieren lassen! Die Mengen an freigesetztem  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  dominieren bei EPA-Flugasche über die beiden anderen  $\text{CO}_2$ -Spezies, während sie bei BCR-Flugasche nur in untergeordnetem Maße gebildet werden. Die Bildung von  $^{16}\text{O}^{18}\text{O-CDD}$  findet dagegen bei allen Flugaschen in einem verhältnismäßig ausgewogenem Maße statt. Es existieren somit keine unmittelbaren mechanistischen Zusammenhänge zwischen der Bildung von  $\text{CO}_2$  und PCDD. Im Dibenzo-p-dioxinmolekül sind beide Etherbindungen zudem räumlich getrennt, während sie bei  $\text{CO}_2$  an ein gemeinsames C-Atom gebunden sind. Die gewonnene Daten bezeugen vielmehr den Unterschied zwischen der Bildung, bzw. Freisetzung komplexer Moleküle (als Nebenreaktion) einerseits und der Bildung von Kohlendioxid (als Hauptreaktion) andererseits.

#### Göppinger Flugasche

Hier liegen die Verhältnisse umgekehrt:  $^{18}\text{O}_2\text{-CDD}$  dominiert und die relative Gewichtung der drei Kombinationen bleibt zwischen  $\text{Cl}_5\text{-CDD}$  und  $\text{Cl}_8\text{-CDD}$  vergleichsweise konstant. Ein Zusammenhang zwischen den Ausbeuten an  $^{16}\text{O}_2\text{-CDD}$  mit den entsprechenden Mengen an  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  ist auch hier nicht erkennbar. Trotz unterschiedlicher C-Gehalte der drei Flugaschen sind die Mengen an freigesetztem  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  nahezu identisch. EPA-Flugasche weist zwar die geringste  $\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Bildungsrate auf, es werden jedoch fast doppelt so viele  $^{16}\text{O}_2\text{-PCDD}$  gebildet, wie aus Göppinger Flugasche.

#### Zusammenfassung

Generell lassen sich für alle drei Flugaschen PCDD-Bildungsraten ähnlicher Größenordnung feststellen.

Die Ausbeuten an PCDD liegen bei der BCR-Flugasche am niedrigsten, während die PCDF-Bildung gegenüber EPA-Flugasche um rund ein Drittel höher lag. EPA- und Göppinger Flugasche produzieren ähnliche Mengen an PCDD, so dass allein aus den Verhältnissen der Ausbeuten auf unterschiedliche Bildungsmechanismen von PCDD und PCDF geschlossen werden darf.

Wie bereits von Olie et al.<sup>[82]</sup> beobachtet, sind die  $^{16/18}\text{O}$ -isotopengemischten PCDD bei allen drei Flugaschen unterrepräsentiert, da ihre statistische Bildungsrate doppelt so hoch liegen sollte, wie die der isotoopenreinen Analoga. Tatsächlich aber liegen deren Konzentrationen bei BCR- und EPA-Flugasche sogar noch unter den Werten der isotoopenreinen PCDD. Ähnliche Beobachtungen machte auch Hell<sup>[67,68]</sup> bei Experimenten aus thermischer Behandlung von Modellflugaschen mit

$^{12/13}\text{C}$ -markierten Aktivkohlen, allerdings betrug hier der Anteil der PCDD, die je einen  $^{12}\text{C}$ - und einen  $^{13}\text{C}$ -markierten  $\text{C}_6$ -Ring besaßen, rund 40 % (300 °C, 2 h Reaktionszeit), während der Anteil an  $^{16/18}\text{O}_2$ -PCDD in dieser Versuchsreihe (350 °C, 1 h Reaktionszeit) bei unter 30 % liegt.

Es ergeben sich hierfür zwei mögliche Deutungen:

- (i) PCDD werden entweder aus entsprechend vorgebildeten Vorläuferstrukturen der Kohlenstoffmatrix als de-novo-synthetisierte Produkte unvollständiger Oxidation gebildet, was vor allem den hohen Anteil an  $^{16}\text{O}_2$ -PCDD erklären würde, oder aber
- (ii) de-novo-gebildete PCPh kondensieren direkt nach ihrer Bildung zu PCDD.  $^{16}\text{O}_2$ -CDD werden somit vor allem bei Einsetzen der Reaktion gebildet.  $^{16/18}\text{O}_2$ -CDD entstehen vorwiegend in einer Übergangsphase nach Bildung  $^{18}\text{O}$ -haltiger funktioneller Gruppen/Sauerstoff-Oberflächenkomplexe in den reaktiven Randzonen der Graphenschichten. Über die Effizienz solcher funktioneller Gruppen als Sauerstofflieferanten von PCPh, PCDD und PCDF wird in Abschnitt 5.5 ausführlich berichtet. Mit zunehmender Reaktionsdauer erhöht sich weiter die Konzentration an chemisch gebundenem  $^{18}\text{O}$  auf der fortlaufend oxidierten Oberfläche des amorphen Kohlenstoffs, die zur Bildung der  $^{18}\text{O}_2$ -PCDD führt.

Ein wichtiger und oft vernachlässigter Aspekt bei der Interpretation von Reaktionsdaten zur De-Novo-Synthese ist die Tatsache, dass sich der Gegenstand der Untersuchung – der amorphe Kohlenstoff – im Laufe der thermischen Behandlung in seinen Eigenschaften und in der Zusammensetzung fortwährend verändert. Die meisten Reaktionsmechanismen werden jedoch auf der Annahme der Unveränderlichkeit des Eduktes erstellt, was dem dynamischen Charakter der katalysierten Oxidation des amorphen Kohlenstoffes nicht gerecht wird.

Die unterschiedlichen Anteile an isotopengemischtem PCDD aus den Modellversuchen von Hell <sup>[67,68]</sup> und den hier behandelten Experimenten mit Originalflugaschen lassen sich auf Basis der Interpretation (ii) sehr gut erklären: Bei der Bildung isotopengemischter  $^{16/18}\text{O}$ -CDD spielt der Fortschritt der Reaktion, die ursprüngliche  $^{16}\text{O}$ -Konzentration sowie die Frage nach deren homogener Verteilung zwischen Oberfläche und tieferen Schichten des Kohlenstoffs eine wichtige Rolle. Bei der Bildung isotopengemischter  $^{12}\text{C}_6$ - $^{13}\text{C}_6$ -CDD hat die Reaktionsdauer (ab 15 min., Hell <sup>[67]</sup>) und somit das Ausmaß fortschreitender Oxidation hingegen keinen ursächlichen Einfluss, da bei ähnlichen Abtragungsraten der isotopenreinen  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Matrices (zeitlich unabhängig) konstante Mengen an Vorläufersubstanzen/Vorläuferstrukturen gebildet werden.

## 5.8 Einfluss von CH-Gehalt in Aktivkohlen auf PCDD/F-Ausbeuten

Die Frage nach der Bedeutung des Wasserstoffgehalts im amorphen Kohlenstoff leitet sich aus den Untersuchungen mit Modellverbindungen ab, auch wenn für die drei Original-Flugaschen kein direkter Zusammenhang von C-H-Bindungen und der Produktivität bezüglich PCDD/F nachgewiesen werden konnte. Der Gehalt an C-H-Gruppen relativ zum C-Gehalt wurde mit rund 10–15 % bestimmt. Eine Beteiligung des organisch gebundenen Wasserstoffs an Verbrennungs- und Chlorierungsreaktionen ist wahrscheinlich. Somit könnte auch ein indirekter Einfluss auf PCDD/F-Ausbeuten bestehen, da diese wiederum vom Ausmaß der heterogenen

Oxidation abhängen. Für die PCDD-Produktion dominiert möglicherweise nicht allein der Umsatz der katalysierten „Verbrennung“, sondern vielmehr der Anteil passivierter Precursorstrukturen, bzw. die reaktive Oberfläche für die Kondensation von PCPh zu PCDD die Ausbeuten. In der folgenden Versuchsreihe soll durch Verwendung von Aktivkohlen ähnlicher Zusammensetzung untersucht werden, ob diese überlagerten Effekte auszublenden sind und ob ein direkter Einfluss des C-H-Anteils auf die PCDD/F-Ausbeuten nachweisbar ist.

Eichberger <sup>[77]</sup> hat in ähnlich angelegten Experimenten einen Zusammenhang zwischen Aktivierung (Temperatur, Verweilzeit) von Aktivkohlen und den Bildungsraten chlorierter organischer Spurenstoffen festgestellt.

Die These lautet sinngemäß: *„Je geringer die Aktivierung, desto größer die Anzahl an sauerstoffhaltigen „Oberflächenkomplexen“ in den reaktiven Randstrukturen des Kohlenstoffs und umso höher die Reaktivität insbesondere bei der Chlorierungsreaktion.“*

Die in der Arbeit von Eichberger <sup>[77]</sup> verwendeten Aktivkohlen unterscheiden sich vor allem in dem mittels Thermogravimetrie bestimmten Sauerstoffgehalt bei nahezu konstantem Wasserstoffgehalt.

Die hier dargelegten Ergebnisse zielen allerdings nicht allein auf den Wasserstoffgehalt der verwendeten Aktivkohlen ab, sondern auf den relativen Gehalt an Wasserstoff, der direkt an Kohlenstoff gebunden ist. Da Aktivkohlen aus der Umgebungsluft nachträglich Wasser aufnehmen und unter anderem als Hydroxylgruppen binden können, würde eine Elementaranalyse keine ausreichenden Aussagen für die Charakterisierung des Ausgangsmaterials liefern.

Die Gegenthese lautet: *„Nicht das Ausmaß der Chlorierung ist entscheidend für die Bildungsraten chlorierter organischer Spurenstoffe, sondern die Konzentration reaktiver Vorstufen des Kohlenstoffes, deren Reaktivität wiederum von der Anzahl der durch Wasserstoff abgesättigten Valenzen der Randatome abhängt.“*

Zur Untersuchung dieser These wurden bei jeweils 250 °C und 300 °C Modellmischungen wie in Abschnitt 4.1 und 4.2 beschrieben je eine Stunde lang im He/O<sub>2</sub>-Strom mit 5 Vol.-% O<sub>2</sub> thermisch behandelt. Die Ausbeuten an PCDD/F sowie die AOX-Werte nach thermischer Behandlung sind in Tabelle 5.35 den aus SIMS-Messungen erhaltenen Verhältnissen aus CH-Fragmenten zu C-Atomen der unbehandelten Aktivkohlen gegenübergestellt.

<b>T: 250 °C</b>	<b>Aktivkohle, 1-2,5</b>	<b>Aktivkoks, 700 °C</b>	<b>Aktivkoks, 880 °C</b>	<b>Petrolkoks, 1000 °C</b>	<b>Blindwert</b>
T <sub>4</sub> CDD	0	0	0	0	0
P <sub>5</sub> CDD	0	0	0	0	0
H <sub>6</sub> CDD	0	1	0	0	0
H <sub>7</sub> CDD	6	9	7	0	0
O <sub>8</sub> CDD	30	29	47	4	1
<b>Summe:</b>	<b>37</b>	<b>41</b>	<b>55</b>	<b>5</b>	<b>1</b>
T <sub>4</sub> CDF	2	6	2	0	0
P <sub>5</sub> CDF	9	22	4	2	0
H <sub>6</sub> CDF	50	133	52	11	0
H <sub>7</sub> CDF	77	134	108	9	0
O <sub>8</sub> CDF	327	177	504	84	15
<b>Summe:</b>	<b>467</b>	<b>474</b>	<b>672</b>	<b>109</b>	<b>15</b>
<b>AOX</b>	<b>1058</b>	<b>1778</b>	<b>1515</b>	<b>75</b>	
<b>T: 300 °C</b>	<b>Aktivkohle, 1-2,5</b>	<b>Aktivkoks, 700 °C</b>	<b>Aktivkoks, 880 °C</b>	<b>Petrolkoks, 1000 °C</b>	<b>Blindwert</b>
T <sub>4</sub> CDD	0	0	0	3	0
P <sub>5</sub> CDD	0	0	0	1	0
H <sub>6</sub> CDD	1	2	0	3	0
H <sub>7</sub> CDD	39	52	14	0	0
O <sub>8</sub> CDD	495	1275	736	9	1
<b>Summe:</b>	<b>536</b>	<b>1330</b>	<b>751</b>	<b>19</b>	<b>1</b>
T <sub>4</sub> CDF	3	5	2	0	0
P <sub>5</sub> CDF	13	11	0	0	0
H <sub>6</sub> CDF	241	160	35	2	0
H <sub>7</sub> CDF	905	722	472	23	0
O <sub>8</sub> CDF	11740	16553	17290	1401	15
<b>Summe:</b>	<b>12904</b>	<b>17454</b>	<b>17801</b>	<b>1426</b>	<b>15</b>
<b>AOX</b>	<b>2749</b>	<b>4248</b>	<b>2389</b>	<b>110</b>	
<b>CH/C vor Reaktion</b>	<b>8,2 %</b>	<b>7,5 %</b>	<b>4,5 %</b>	<b>4,5 %</b>	

*Tabelle 5.35 PCDD/F-Ausbeuten in [ng/g] und AOX-Werte in [µg/g] aus thermischer Behandlung von Modellflugaschen mit Aktivkohlen mit unterschiedlichem C-H-Gehalt [2,26 g: 88,5 % Florisil, 2,6 % Kohle 8,9 % CuCl<sub>2</sub> • 2 H<sub>2</sub>O]*

### 5.8.1 PCDD-Ausbeuten

Zumindest bei 300 °C Reaktionstemperatur lässt sich die Annahme bestätigen, dass für die Dioxinproduktion ein deutlicher Einfluss der Aktivierungstemperatur, nicht aber des C-H-Gehaltes in den hier ermittelten Größenordnungen entscheidend ist. Bei 250 °C ist kaum ein Unterschied in den Reaktivitäten auszumachen. Einzig der Petrolkoks liefert Dioxinausbeuten im Nachweisbereich und kann als bei beiden Reaktionstemperaturen minder reaktiv eingestuft werden. Dies liegt zwar im Einklang mit der Vermutung eines Einflusses des C-H-Gehaltes, die bei 880 °C aktivierte Kohle liefert jedoch mit den im Vergleich dazu deutlich höheren PCDD-Ausbeuten bei gleichem C-H-Anteil den Gegenbeweis.

### 5.8.2 PCDF-Ausbeuten

Bei 250 °C werden aus der bei 880 °C aktivierten Kohle größere PCDF-Mengen gebildet, als aus der bei 700 °C aktivierten Kohle. Bei 300 °C werden etwa gleiche Mengen produziert. Eine reine Abhängigkeit der PCDF-Ausbeuten von der Aktivierungstemperatur kann somit nicht bestätigt werden. Aber auch der Einfluss des C-H-Gehaltes wird hier gerade durch den Vergleich dieser beiden Aktivkohlen klar widerlegt.

### 5.8.3 AOX-Wert

Der AOX-Wert spiegelt am deutlichsten den tatsächlichen Umfang der Chlorierungsreaktion an der betreffenden Aktivkohle wieder. Betrachtet man ausschließlich die durch Wasserdampf aktivierten Aktivkohlen, so lässt sich der von Eichberger postulierte Zusammenhang zwischen dem Ausmaß an Aktivierung und der anschließend im Experiment erfolgten Chlorierung bestätigen. Wäre der C-H-Gehalt allein entscheidend, dürften auch hier nicht wieder so deutliche Unterschiede zwischen Petrolkoks und der bei 880 °C aktivierten Kohle auftauchen.

### Zusammenfassung

Das Ausmaß der Chlorierung am amorphen Kohlenstoffgerüst nimmt mit steigender Aktivierungstemperatur des Eduktes ab. Insbesondere die bei 300 °C erhaltenen PCDD-Ausbeuten folgen diesem Trend. Bei den PCDF ist der Trend zwar noch erkennbar, erfolgt aber weniger ausgeprägt, zumal zumindest für den Temperatursprung der Aktivierung von 700 °C auf 880 °C keine Abnahme in der Dibenzofuranbildung zu beobachten ist. Die These, das Ausmaß der Chlorierung sei allein für die PCDD/F-Ausbeuten zuständig, ist so nicht haltbar. Wohl aber die Tatsache, dass das Ausmaß der Chlorierungsreaktion von der „Zünd- oder Aktivierungstemperatur“ und somit von der Konzentration reaktiver „Oberflächenkomplexe“ abhängt.

Die Annahme, dass der C-H-Gehalt als Maß für die Konzentration reaktiver Vorläuferstrukturen entscheidend für die PCDD/F-Ausbeuten sei, wird speziell von den hohen PCDF-Ausbeuten der bei 880 °C aktivierten Kohle widerlegt. Somit stimmen die Ergebnisse dieser Reihe von Experimenten auch mit den Ergebnissen aus thermischer Behandlung realer Flugaschen bei 350 °C überein.

Dieser Befund stellt nicht notwendigerweise die Rolle von C-H-Bindungen bei der Ausbildung von Etherbrücken im Modellsystem in Frage, vielmehr mag auch bei lediglich 4,5 % C-H-Gehalt noch nicht die Konzentration gefunden sein, von der an der Wasserstoffgehalt einen limitierenden Faktor der PCDD/F-Bildung darstellt. Besonders aber die Frage nach der Inhomogenität der Verteilung des Wasserstoffs kann entscheidende Bedeutung für die Reaktivität der Randbezirke des Kohlenstoffgerüsts erlangen. Des Weiteren bewirkt ein zunehmender Sättigungsgrad entsprechend dem Wasserstoffgehalt einer Kohle ein zunehmendes Aufbrechen graphitartiger Strukturen, die aufgrund ihres Wasserstoffmangels keinerlei Reaktivität bei der De-Novo-Reaktion zeigen <sup>[12, 77]</sup>. Ein direkter Zusammenhang zwischen Gesamtoberfläche des Kohlenstoffs und den Bildungsraten an PCDD/F kann nach den Ergebnissen von Stieglitz et al. <sup>[107]</sup> ausgeschlossen werden. Somit besteht vermutlich kein „eindimensionaler“ Zusammenhang zwischen Struktureigenschaften und den Konzentrationen von Heteroatomen zu den PCDD/F-Bildungsraten, wenngleich diese Eigenschaften allesamt einen Einfluss auf die De-Novo-Synthese besitzen.

## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurde eine Reihe von möglichen Einflüssen zur Herkunft und Neubildung der Etherbindungen in de-novo-gebildeten PCDF und PCDD untersucht. Die folgenden thermischen Experimente wurden zur Untersuchung der Ausbildung von Etherbindungen in PCDD/F durchgeführt:

- Eine Versuchsreihe zur Bestimmung geeigneter Reaktionsparameter
- Eine Versuchsreihe zur Bestimmung des möglichen Einflusses der SiO<sub>2</sub>/Silikatmatrix
- Eine Versuchsreihe zur Bestimmung des strukturellen Einflusses von PAK und chemisch verwandten Modellverbindungen auf deren Dioxin- oder Dibenzofuranbildungspotential
- Die ausführliche Untersuchung des mutmaßlich intramolekularen Einbaus eines „Ether-Sauerstoffs“ in das Biphenylgerüst bei der Bildung von PCDF
- Eine Versuchsreihe unter Isotopenmarkierung mit gasförmigem <sup>18</sup>O<sub>2</sub> bei Verwendung sauerstoffhaltiger Modellsubstanzen sowie Aktivkohle zur Bestimmung der Isotopenverteilung in CO/CO<sub>2</sub>, PCDD/F, PCPh und der verantwortlichen Reaktionsmechanismen bei heterogenen Oxidationsreaktionen
- Eine Versuchsreihe unter Isotopenmarkierung mit gasförmigem <sup>18</sup>O<sub>2</sub> bei Verwendung dreier Flugaschen unterschiedlicher Herkunft zur Bestimmung der Isotopenverteilung in der Flugaschenmatrix, in CO/CO<sub>2</sub>, PCDD/F, PCPh und des Zusammenhangs von heterogener Oxidation und PCDF-Bildung
- Eine Versuchsreihe zur Untersuchung des möglichen Einflusses von organisch gebundenem Wasserstoff in der amorphen Kohlematrix am Beispiel unterschiedlicher Aktivkohlen

Für die thermische Behandlung von Modellflugaschen wurde, wiederum von Fluoren als effizientem Precursor bei der PCDF-Bildung ausgehend, ein Optimum bei der Reaktionstemperatur von 250 °C bei einer Stunde Reaktionszeit gefunden, da zwar deutliche PCDF-Mengen als Folge einer mutmaßlichen intramolekularen Konversion, jedoch kaum PCDD aus den gleichfalls gebildeten PCPh als Folge bimolekularer Kondensation gebildet wurden. Im Hinblick auf die Experimente mit Xanthen/9,10-Dihydroanthracen als potentiellen Vorläuferverbindungen einer analogen Substitution von Methylen- gegen Etherbrücken sollten somit vorwiegend intramolekulare Reaktionsschritte für die Dioxinbildung unter den betreffenden Reaktionsbedingungen verantwortlich sein.

Eine mögliche Sauerstoffübertragungsreaktion an Fehlstellen in den äußeren Oxidschichten von Schichtsilikaten auf die verwendeten Modellverbindungen konnte dadurch ausgeschlossen werden, dass sich die Verhältnisse zwischen den Isomeren einer Homologengruppe von neu gebildeten PCDF auch bei Verwendung von kristalliner (Quarz) oder amorpher (Seesand) Silikatmatrix nicht relevant ändern. Die Relevanz der Studien von Tezuka, Takeuchi<sup>[100,101]</sup> und van Wijk<sup>[106]</sup> für die Vorgänge auf der Flugaschenoberfläche ist somit als gering oder vernachlässigbar zu erachten. Die „idealen“ Oxidoberflächen unter UHV-Bedingungen zeigen offensichtlich höhere Reaktivitäten als die mit Gasen oder Wasser belegten Oberflächen der Modellflugaschen.

Die Modellverbindungen lassen sich bezüglich ihres Modellcharakters grob in drei Gruppen einteilen:

- (i) Dioxin-analoge Grundkörper: Anthracen, 9,10-Dihydroanthracen, Xanthen

- (ii) Dibenzofuran-analoge Verbindungen: Fluoren, 9-Methylfluoren, Fluorenon, Fluoranthren, (Phenanthren)
- (iii) Biphenyle und verbrückte Diphenylverbindungen: Biphenyl, Diphenyl-2-carbonsäure, Diphenylether, Diphenylmethan

Bezüglich ihrer PCDD/F-Bildungspotentiale lassen sich folgende allgemeine Aussagen für die gegebenen Reaktionsbedingungen treffen:

- (i) Die Substitution der Methylene- bzw. Methingruppe gegen eine Etherbrücke verläuft im Sechsringsystem der gebildeten Dioxine nur mit vergleichsweise geringen Ausbeuten. Die Ausbildung einer Biphenylbindung ist besonders bei 9,10-Dihydroanthracen eine bevorzugte Konkurrenzreaktion und führt zu deutlichen PCDF-Mengen anstelle der erwarteten höheren PCDD-Ausbeuten.
- (ii) Bei den in 9-Position gesättigten Fluorenen findet hingegen eine effiziente Substitution der Methylengruppe gegen eine Etherbrücke statt. Durchkonjugierte Verbindungen reagieren dagegen nur sehr verhalten.
- (iii) Diphenylether und Diphenylmethan zeigen beide eine hohe PCDF-Bildungstendenz, wobei auch bei Diphenylether der intramolekulare Ringschluss, der zur Ausbildung eines Dibenzofurangerüsts führt, gegenüber einer Ausbildung der zweiten Etherbrücke (zum Dibenzodioxingerüst) um den Faktor 10 dominiert. Weder bei notwendigen Bindungsbrüchen, noch bei exothermen Ringschlussreaktionen (PCDD-Bildung anstelle der Dibenzofuranbildung aus Diphenylether) werden die PCDD/F-Ausbeuten von den Bindungsenergien dominiert. Biphenyl zeigt die mit Abstand höchsten PCDF-Bildungsraten, die sich mit denen aus Dibenzofuran vergleichen lassen. Eine zusätzliche Carbonsäurefunktion in  $\alpha$ -Position ist für den Einbau des Ethersauerstoffs eher hinderlich.

Möglicherweise sind Bis-Arenkomplexe des Kupfers als gemeinsame Zwischenstufen von Biphenyl- und Fluoren-analogen Verbindungen für den Sauerstofftransfer verantwortlich.

Aus den Isotopenmarkierungsexperimenten der Modellflugaschen mit  $^{18}\text{O}_2$  wird das unterschiedliche Verhalten von bereits chemisch gebundenem Sauerstoff der Modellverbindungen Xanthen, Diphenylether, Fluorenon und Diphenylcarbonsäure und dem aus der Gasphase stammenden markierten Sauerstoff überdeutlich: Besonders bei den aus Xanthen und Diphenylcarbonsäure gebildeten PCDD kommen nur die Modellverbindungen selbst als Sauerstoffquelle in Frage. Da aber Xanthen nur ein Sauerstoffatom trägt, muss die Dioxinbildung auf Kosten eines weiteren Moleküls Xanthen erfolgen. Ähnliches gilt auch für Diphenylether und Fluorenon, die aber zwischen 10 und 15 % des gasförmig eingespeisten  $^{18}\text{O}_2$  in den gebildeten Dioxinen einbauen. Bei der PCPh- und PCDF-Bildung ergibt sich eine Zweiteilung zwischen den beiden Ethern, die kaum  $^{18}\text{O}$  einbauen und den Carbonylverbindungen, die PCPh mit bis zu 40 % und PCDF mit rund 15 % des schweren Isotops produzieren. Diese Zweiteilung manifestiert sich auch in den Diagrammen der Gasphasenzusammensetzung während der Reaktion: Ether zeigen eine deutlich stärkere Reaktion und bilden weitaus größere Mengen an CO und CO<sub>2</sub>. Der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt in den CO<sub>x</sub> liegt in allen Experimenten zwischen lediglich 22 und 37 %. Chemisch gebundener Sauerstoff stellt somit eine deutlich effizientere Quelle für die Produkte vollständiger und unvollständiger Oxidation der Modellverbindungen dar.

Aktivkohle verhält sich in dem Experiment ähnlich wie der amorphe Kohlenstoff der drei Flugaschen. Diese absorbieren nach Erreichen der Reaktionstemperatur zunächst rund 90 % des eingespeisten Sauerstoffs. Sukzessiv werden einige Minuten später  $C^{16}O_2$ ,  $C^{16}O^{18}O$  und  $C^{18}O_2$  freigesetzt. PCDD, PCDF und PCPh zeigen bezüglich des  $^{18}O$ -Gehalts einen einheitlichen Trend: Ehemals gasförmiger  $^{18}O$ -Sauerstoff wird in zunehmendem Maße bei steigendem Chlorierungsgrad eingebaut. Somit existieren wahrscheinlich zwei unterschiedlich Bildungswege für direkt aus dem Kohlenstoff herausgelöste Verbindungen:

- (i) Neu gebildete Dibenzofurane, die ihren Sauerstoff als  $^{18}O$  durch Transfer vom Cu-Katalysator erhalten haben, unterliegen gleichzeitig einer beschleunigten Chlorierung
- (ii) Bereits vorgebildete  $^{16}O$ -haltige Dibenzofuran-Vorläuferstrukturen in den Randbereichen der Graphen-Schichten werden möglicherweise entlang der weniger reaktiven Bereiche des Katalysators durch Chlorierung aus dem Kohlenstoffverband freigesetzt.

Von besonderem Interesse ist dabei die Tatsache, dass die Isotopenanreicherungsgrade innerhalb der Isomeren einer Homologengruppe kaum variieren. Insofern lässt sich auch kein mechanistischer Zusammenhang zwischen bevorzugter Chlorierung in bestimmten Positionen und dem bevorzugten Einbau gasförmigen, bzw. bereits chemisch gebundenen Sauerstoffs herauskristallisieren.

Es lässt sich allerdings, auch nach O-Isotopen aufgeschlüsselt, für alle drei Flugaschen ein nahezu konstantes Verhältnis zwischen dem in Form von  $CO_x$  freigesetzten und dem in PCDF enthaltenen Sauerstoff nachweisen, was auf eine statistische Wahrscheinlichkeit für das direkte oxidative Herauslösen von Dibenzofuranstrukturen als Folge der unvollständigen heterogenen Oxidationsreaktion spricht – unabhängig von strukturellen Eigenheiten des amorphen Kohlenstoffs! Zumindest für die PCDF-Bildung kann somit die Theorie von der De-Novo-Synthese direkt am Original der unbehandelten Flugasche bewiesen werden. Für die Dioxinbildung lässt sich allerdings weder eine Korrelation zum C-Gehalt, AOX-Wert, CH/H-Verhältnis noch zur Sauerstoffbilanz feststellen. Möglicherweise spielen hier Besonderheiten der Kohlenstoffoberfläche, die wiederum die Phenolkondensation beeinflussen, eine übergeordnete Rolle.

Dass molekularer Sauerstoff aus der Gasphase für die Neubildung polychlorierter sauerstoffhaltiger Organyle bei thermischer Behandlung unentbehrlich ist, konnte in einem Inertgasexperiment mit Göppinger Flugasche gezeigt werden. Diese Tatsache untermauert die Notwendigkeit zur Regeneration des chlorierend wirkenden Cu-Katalysators einerseits und zur Oxidation des amorphen Kohlenstoffs andererseits, unabhängig von der Frage, in welchem Maße der ehemals gasförmige Sauerstoff auch in die Produkte unvollständiger Oxidation eingebaut wird.

Die Grundidee, einen direkten Zusammenhang zwischen dem CH/C-Verhältnis einer Aktivkohle und der Ausbeuten bei der PCDD/F-Bildung zu ziehen, konnte experimentell nicht einwandfrei bestätigt werden. Auch der von Eichberger durch eine Reihe thermischer Experimente belegte Zusammenhang zwischen dem Maß an Aktivierung einer Kohle und den zu erwartenden PCDD/F-Ausbeuten nach thermischer Behandlung einer entsprechend dotierten Flugasche konnte nicht restlos bestätigt werden, auch wenn ein entsprechender Einfluss auf die Chlorierung des amorphen Kohlenstoffs, die sich im AOX-Wert widerspiegelt, deutlich wurde. Sowohl der Gehalt an „Oberflächenkomplexen“ des Sauerstoffs in den Randstrukturen der Graphen-Schichten, als auch der Anteil an durch Wasserstoff gesättigten Strukturen

mag durch sein dynamisches Zusammenspiel bei der heterogenen Oxidation mit gasförmigem Sauerstoff für die Höhe der PCDD/F-Ausbeuten verantwortlich sein. Für reale Flugaschen besteht wiederum der bereits erwähnte direkte Zusammenhang zwischen dem Ausmaß der Oxidationsreaktion und der Freisetzung, bzw. Neubildung von PCDF.

Die Vielfalt der parallel zueinander ablaufenden Chlorierungs-, Dechlorierungs- und Oxidationsreaktionen lässt somit keinen direkten Zusammenhang zwischen einem einzelnen Stoffparameter des Eduktes und der zu erwartenden PCDD/F-Mengen aus thermischer Behandlung zu, wohl aber lässt sich am Ausmaß der beobachteten heterogenen Oxidation anhand der Gasphasenzusammensetzung eine grobe Abschätzung zu den durch De-Novo-Synthese zu erwartenden PCDF-Mengen treffen.

## 7 Bewertung und Ausblick

Der Versuch, die Dioxinbildung in thermischen Prozessen ausschließlich durch einfache, bereits bekannte homogene Gasphasenreaktionen zu erklären, kann der Vielschichtigkeit des Problems nicht gerecht werden. Da aber die meisten Reaktionen, die Gegenstand mechanistischer Untersuchungen geworden sind, im Zustand chemischen Gleichgewichts betrachtet werden, ist folglich auch das chemische Grundwissen vom Modell des reproduzierbaren Ablaufs genau definierter Reaktionsschritte dominiert. Bei der Interpretation von Chlorierungsmustern und Umbaureaktionen an organischen Verbindungen auf Flugaschen sollte aber grundsätzlich bedacht werden, dass die relative Häufigkeit auftretender Verbindungen die Folge einer ganzen Kette von möglichen Einflüssen darstellt. Nicht allein die Bildungswahrscheinlichkeit, sondern auch die möglichst rasche Stabilisierung oder Verdampfung der jeweiligen Komponente sind wichtige und in Anbetracht der Vielzahl möglicher Verbindungen schwer darzulegende Kenngrößen.

Die Erkenntnisse dieser Forschungsarbeit belegen die Leichtigkeit, mit der die für die Theorie De-Novo-Synthese essentiellen Etherbindungen sowohl aus bereits bestehenden Oberflächenkomplexen des Sauerstoffs als auch durch gasförmiges O<sub>2</sub> gebildet werden können. Die Bildung polychlorierter Dibenzofurane geschieht unabhängig von den Proportionen der Kohlematrix mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit in Relation zur katalysierten Kohlevergasung. Die Kinetik dieser Vergasung ist bereits vielfach untersucht worden und beruht auf der Vorstellung zweier parallel ablaufender Prozesse erster Reaktionsordnung mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Während die direkte Vergasung gemäß Reaktion  $C + O_2 \rightarrow C-O_2^\#$  und weiter zu desorbiertem CO<sub>2</sub> Peroxystrukturen beinhaltet, deuten die hier gewonnenen Erkenntnisse über Ein- und Umbaureaktionen von gasförmigem Sauerstoff eher auf einen für die PCDF-Bildung entscheidenden Sauerstoff-transfermechanismus durch Cu (II).

Künftige Untersuchungen auf diesem Gebiet sollten sich auf die Rolle der für die Vergasung verantwortlichen Kupfer-Spezies und den Mechanismus der mutmaßlichen Sauerstoffübertragung konzentrieren.

In bezug auf die Rolle des amorphen Kohlenstoffs wäre der Einfluss der Reaktionsdauer auf die Verteilung „O-isotopengemischeter“ PCDD sowie auf den relativen <sup>18</sup>O-Gehalt in de-novo-gebildeten PCDD/F und PCPh von Interesse, um ein genaueres Bild darüber zu erhalten, welche zeitlichen Verschiebungen zwischen der Sauerstoffabsorption und dem Auftreten des schweren Isotops in den organischen Reaktionsprodukten liegen.

Die Isotopenmarkierung kann auch bei der Untersuchung der katalysierten Kohlenstoffoxidation wichtige Grundlagen für weitere Forschungen auf dem Gebiet der Kohlenstoffchemie liefern. Heterogene Oxidationsreaktionen, die ohne Zugabe von Lösungsmitteln ablaufen, stellen oftmals kostengünstige und somit interessante Alternativen dar, wenn es gelingt, die Selektivität der Reaktionen zu erhöhen. CuCl<sub>2</sub>, das in Gegenwart von O<sub>2</sub> spezifisch aliphatischer Reste an Aromaten oxidiert (Reaktion 2.5) und an polycyclischen Aromaten regioselektive Chlorierungen durchführt (Reaktion 2.8), könnte auch durch die selektive katalytische „Erzeugung“ von Etherbindungen an Terphenylen oder (dehydratisierten) Polysacchariden neue Reaktionswege zur Gewinnung interessanter Folgeprodukte eröffnen.

## 8 Literaturverzeichnis

1. Fortuani, G.U.: The Seveso Accident, *Chemosphere* **1985**, 14, 729–737
2. Sambeth, J.: Der Seveso-Unfall, *Nachrichten für Chemie, Technik und Labor*, **1982**, 30 (5), 367–371
3. Olie, K., Vermeulen, P.L., Hutzinger, O.: Chlorodibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans are Trace Components of Fly Ash and Flue Gas of some Municipal Waste Incinerators in the Netherlands, *Chemosphere* **1977**, 8, 455–459
4. Choudry, G.G., Hutzinger, O.: Mechanistic Aspects of the thermal Formation of Halogenated Organic Compounds including Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, *Gordon and Breach, New York* **1983**, 167 ff
5. Shaub, W.M., Tsang, W.: Dioxin Formation in Incinerators, *Environ. Sci. Technol.*, **1983**, 17, 721–730
6. Shaub, W.M., Tsang, W.: Overview of Dioxin Formation in Gas and Solid Phases under Municipal Waste Incinerator Conditions, in Keith, L.H., Rappe, C., Coundhary, G.: Chlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans in the Total Environment II, *Butterworth: Stoneham, M.A.* **1985**, 469–487
7. Vogg, H., Stieglitz, L.: Thermal Behaviour of PCDD/PCDF in Fly Ash from Municipal Waste Incinerators, *Chemosphere* **1986**, 15 (9–12), 1373–1378
8. Stieglitz, L., Vogg, H.: On Formation Conditions of PCDD/PCDF in Fly Ash from Municipal Waste Incinerators, *Chemosphere* **1987**, 16 (8/9), 1917–1922
9. Karasek, F.K., Dickson, L.C.: Model Studies of PCDD Formation during Municipal Refuse Incineration, *Science*, **1987**, 237, 754–756
10. Hagenmaier, H., Kraft, H.M., Brunner, H., Haag, R.: Catalytic Effects of Fly Ash from Waste Incineration Facilities on the Formation and Decomposition of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans, *Environ. Sci. Technol.* **1987**, 21, 1080–1084
11. Stieglitz, L., Vogg, H.: Bildung und Abbau von Polychlordibenzodioxinen und –furanen in Flugaschen der Müllverbrennung, *GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium* **1988**, 2 (4–11)
12. Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Roth, W., Vogg, H.: On the De-Novo-Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash of Municipal Waste Incinerators, *Chemosphere* **1989**, 18 (1–6), 1219–1226
13. Gullet, B.K., Bruce, K.R., Beach, L.O.: Formation of Chlorinated Organics during Solid Waste Combustion, *Waste Management & Research* **1990**, 8, 203–214
14. Schwarz, G.: Bildung und Verhalten von organischen Spurenstoffen auf Flugaschen der Müllverbrennung, *Dissertation Universität Heidelberg* **1991**
15. Luijk, R., Akkermann, D.M., Slot, P., Olie, K., Kapteijn, F.: Mechanism of Formation of PCDD/F in the Catalyzed Combustion of Carbon, *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 28, 312 ff
16. Karasek, F.W.: An Overview of Dioxin Formation in Combustion Processes, *Organohalogen Compd.* **1995**, 23, 315–317
17. Addink, R., Olie, K.: Mechanisms of Formation and Destruction of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Heterogenous Systems *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29 (6), 1425–1435
18. Malisch, R., Berger, B., Verstraete, F.: Lime as Source for PCDD/F-Contamination of Brazilian Citrus Pulp Pellets (CPPs), *Organohalogen Compd.* **1999**, 41, 51–53
19. Zober, A., Messerer, P., Huber, P.: Thirty-four-year Mortality Follow-up of BASF Employees Exposed to 2,3,7,8-TCDD after the 1953 Accident, *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **1990**, 62, 139 ff
20. Untersuchungsprogramm „Dioxin“ der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie-Ergebnisbericht, *BG Chemie* **1990**, ISBN 3-88383-302-9
21. Oehme, M.: Handbuch Dioxine: Quellen, Vorkommen, Analytik, *Spektrum Akademischer Verlag*, **1998**, ISBN 3-8274-0126-7

22. Addink, R., Paulus, R., Olie, K.: Prevention of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans Formation on Municipal Waste Incinerator Fly Ash Using Nitrogen and Sulfur Compounds *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30 (7), 2350–2354
23. Tuppurainen, K., Halonen, I., Ruokojärvi, P.: Formation of PCDDs and PCDFs in Municipal Waste Incineration and its Inhibition Mechanisms: A Review, *Chemosphere*, **1998**, 36 (7), 1493–1511
24. Yli-Keturi, N., Ruokojärvi, P., Asikainen, A., Ruuskanen, J., Halonen, I., Hänninen, K.: Urea as PCDD/F Inhibitor of RDF, *Organohalogen Compd.* **1999**, 41, 311–314
25. Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (17. BImSchV), BGBl.I, S. 2545, *Abfallwirtschaftsjournal* **1991**, 3, 110–119
26. Fiedler, H.: National and Regional Dioxin and Furan Inventories, *Organohalogen Compd.* **1999**, 41, 473–476
27. Mündliche Mitteilung: Baumann, T., MHKW Kiel
28. Gullet, B., Lemieux, P., Lutes, C., Winterrowd, C., Winters, D.: PCDD/F Emissions from Uncontrolled Domestic Waste Burning, *Organohalogen Compd.* **1999**, 41, 27–30
29. Bliefert, C.: Umweltchemie, *VCH Weinheim* **1994**, ISBN 3-527-28692-6
30. Schulz, K.H.: Klinische und experimentelle Untersuchungen zur Ätiologie der Chlorakne, *Tagg. Dtsch. Dermat. Ges., Wien* **1956**, Arch. Klein. Exper. Dermat. **1957**, 206: 588–596
31. Safe, S.: PCBs, PCDDs, PCDFs and Related Compounds: Environmental and Mechanistic Considerations which support the Development of Toxic Equivalent Factors (TEFs), *Crit. Rev. Toxicol.* **1990**, 21, 58–88
32. Safe, S.: Development, Validation and Limitations of Toxic Equivalency Factors, *Chemosphere* **1992**, 25, 61–64
33. Froese, K.L., Hutzinger, O.: Chlorinated Aromatic Hydrocarbons in Heterogeneous Combustion Reactions of C<sub>2</sub> Aliphatics, Part I. Acetylene, *Organohalogen Compd.* **1995**, 23, 335–338
34. Froese, K.L., Hutzinger, O.: Chlorinated Aromatic Hydrocarbons in Heterogeneous Combustion Reactions of C<sub>2</sub> Aliphatics, Part II. Ethylene and Ethane, *Organohalogen Compd.* **1995**, 23, 339–342
35. Froese, K.L., Hutzinger, O.: Mechanisms of the Formation of Polychlorinated Benzenes and Phenols by Heterogeneous Reactions of C<sub>2</sub> Aliphatics, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 542–547
36. Mulder, P., Jarmohamed, W.: Oxychlorination and Combustion of Propene on Fly-Ash. Formation of Polychlorinated Benzenes, Dibenzodioxins and Dibenzofurans, *Organohalogen Compd.* **1993**, 11, 273–276
37. Addink, R., Cnubben, P.A.J.P., Olie, K.: Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans on Fly Ash from Precursors and Carbon Model Compounds, *Carbon* **1995**, 33 (10), 1463–1471
38. Sidhu, S., Dellinger, B.: The Effect of Hydrocarbons on PCCDD/F Formation in the Gas-Phase Oxidation of 2,4,6 Trichlorophenol, *Organohalogen Compd.* **1997**, 31, 469–474
39. Ryan, S.P., Altwicker, E.: Chlorination Patterns of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Furans in Model Particle Systems, *Organohalogen Compd.* **1999**, 41, 73–76
40. Wehrmeier, A., Lenoir, D., Sidhu, S., Taylor, P., Rubey, W., Kettrup, A., Dellinger, B.: Role of Copper Species in Chlorination and Condensation Reactions of Acetylene, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32 (18), 2741–2748
41. Sidhu, S., Wehrmeier, A., Taylor, P., Lenoir, D., Kettrup, A.: Investigation of Role of dichloroacetylene in Molecular Growth Reactions, *6-th International Congress on Toxic Combustion Byproducts* **1999**, Tagungsband pp 199–200
42. Huang, H., Buekens, A.: Acetylene Addition and Cyclisation Reactions as a Possible Route for Dioxin Formation, *Organohalogen Compd.* **1998**, 36, 131–134
43. Cieplik, M.K., Louw, R., Oviedo, M.C.: On the Possible Role of Acetylene and Ethylene in the Gas-Phase „Dioxin“ Formation, *6-th International Congress on Toxic Combustion Byproducts* **1999**, Tagungsband pp 203–204

44. Schöbel, A., Class, A., Krebs, L.: Thermal Destruction of Benzene, *6-th International Congress on Toxic Combustion Byproducts* **1999**, Tagungsband pp 102–103
45. Emdee, J.L., Brenzinsky, K., Glassman, I.: *J. Phys. Chem.* **1992**
46. Buser, H.R.: Formation of Polychlorinated Dibenzofurans (PCDF) and Dibenzo-p-dioxins (PCDD) from the Pyrolysis of Chlorobenzenes, *Chemosphere* **1979**, 8, 415–424
47. Buser, H.R., Lindahl, R., Rappe, C.: Formation of Polychlorinated Dibenzofurans (PCDF) and Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins from the Pyrolysis of Polychlorinated Diphenylethers, *Chemosphere* **1980**, 9, 351–361
48. Nestrick, T.J., Lamparski, L.L., Crummet, W.B.: Thermolytic Surface-reaction of Benzene and Iron (III) chloride to form Chlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans, *Chemosphere* **1987**, 16 (4), 777–790
49. Jay, K., Stieglitz, L.: On the Mechanism of Formation of Polychlorinated Aromatic Compounds with Copper (II) chloride, *Chemosphere* **1991**, 22 (11), 987–996
50. Addink, R., Cnubben, P.A.J.P., Olie, K.: Formation of PCDD/F from Anthraquinone Derivatives on Fly Ash, *Organohalogen Compd.* **1993**, 11, 281–284
51. Schoonenboom, M.H., Olie, K.: Formation of PCDDs and PCDFs from Anthracene and Chloroanthracene in a Model Fly Ash System, *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 2005–2009
52. Wilhelm, J.: Die Halogenierung polycyclischer Aromaten auf Modellflugaschen, *Diplomarbeit Universität Heidelberg* **1996**
53. Jiménez Leal, P., Stieglitz, L., Zwick, G., Will, R.: Formation of Chlorinated Compounds from Toluene in the Gas Phase and Particulate Carbon in a Model Fly Ash, *Organohalogen Compd.* **1996**, 27, 153–158
54. Jiménez Leal, P.: Umsetzung von Kohlenwasserstoffen an Flugaschen unter besonderer Berücksichtigung der Bildung von aromatischen Chlorverbindungen, *Dissertation Universität Heidelberg* **1998**
55. Iino, F., Imagawa, T., Takeuchi, M., Sadakata, M.: De Novo Synthesis Mechanism of Polychlorinated Dibenzofurans from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and the Characteristic Isomers of Polychlorinated Naphthalenes, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 1038–1043
56. Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Bautz, H., Roth, W.: Carbonaceous Particles in Fly Ash—a Source for the De-Novo-Synthesis of Organochloro compounds, *Chemosphere* **1989**, 19, 283–290
57. Schoonenboom, M.H., Tromp, P.C., Olie, K.: The Formation of Coplanar PCBs, PCDDs and PCDFs in a Fly-ash Model System, *Organohalogen Compd.* **1993**, 11, 277–280
58. Scholz, M., Stieglitz, L., Will, R., Zwick, G.: The Formation of PCB on Fly Ash and Conversion to PCDD/PCDF, *Organohalogen Compd.* **1997**, 31, 538–541
59. Scholz, M.: Reaktionen von Polychlorierten Biphenylen an Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen, *Dissertation Universität Heidelberg* **1997**
60. Schneider, M., Stieglitz, L., Will, R., Zwick, G.: Formation of Polychlorinated Naphthalenes on Fly Ash, *Organohalogen Compd.* **1996**, 27, 192–195
61. Rappe, C.: Critical Review: Analysis of Polychlorinated Dioxins and Furans, *Environ. Sci. Technol.* **1984**, 18, 78A
62. Dickson, L.C., Karasek, F.W.: Mechanisms of Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins Produced on Municipal Incinerator Fly Ash from Reactions of Chlorinated Phenols, *J. Chrom.* **1987**, 389, 127–137
63. Rappe, C., Andersson, P., Addink, R., Altwicker, E.: Formation of PCDDs and PCDFs in High Yields in the Reactions of Chlorophenols over Fly Ash, *Organohalogen Compd.* **1996**, 27, 14–19
64. Cains, P.W., McCausland, L.J., Fernandes, A.R., Dyke, P.: Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans Formation in Incineration: Effects of Fly Ash and Carbon Source, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 776–785

65. Vidic, R.D., Tessmer, C.H., Uranowski, L.J.: Impact of Surface Properties of Activated Carbons on Oxidative Coupling of Phenolic Compounds, *Carbon* **1997**, 35 (9), 1349–1359
66. Kaeding, W.W.: How Dow makes Phenol from Toluene, *Hydrocarbon Processing* **1964**, 43, 173–176
67. Hell, K.: Untersuchungen von Vorläuferreaktionen bei der De-Novo-Synthese von polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen auf Modellflugaschen und Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen, *Dissertation Universität Heidelberg* **1999**
68. Hell, K., Stieglitz, L., Zwick, G., Will, R.: Mechanistic Aspects of the De-novo-synthesis of PCDD/PCDF on Model Fly Ash, *Organohalogen Compd.* **1997**, 31, 492–496
69. Weber, R., Hagenmaier, H.: On the Mechanism of Formation of Polychlorinated Dibenzofurans from Chlorophenols, *Organohalogen Compd.* **1997**, 31, 480–485
70. Wiater, I., Louw, R.: Dibenzofuran and Dibenzodioxin Patterns from (Chlor-) Phenols in Combustion Reactions, *Organohalogen Compd.* **1999**, 41, 77–81
71. Louw, R., Wiater, I.: Pathways to Dibenzofurans and Dioxins in Thermal Gas-phase Conversions of (Halo-) Phenols, *6-th International Congress on Toxic Combustion Byproducts* **1999**, Tagungsband pp 187–188
72. Stieglitz, L., Vogg, H.: New Aspects of PCDD/PCDF Formation in Incineration Processes, *Proceedings on Municipal Waste Incineration*, **Oct. 1.–2. 1987**, Montreal, Quebec, 37–47
73. Luijk, R.: Formation of Polyhalogenated Dibenzo-p-dioxins and –dibenzofurans during Thermal Degradation Process, *Dissertation Universität Amsterdam* **1993**
74. Stieglitz, L., Bautz, H., Zwick, G., Roth, W.: On the dual Role of Metal Catalysts in the De-Novo-Synthesis of Organochlorine Compounds on Fly Ash from Municipal Waste Incinerators, *Organohalogen Compounds* **1996**, 27, 5–9
75. Olie, K., Addink, R. Schoonenboom, M.: Metals as Catalyst during the Formation and Decomposition of Chlorinated Dioxins and Furans in Incineration Processes, *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **1998**, 48, 101–105
76. Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Bautz, H., Roth, W.: The Role of Particulate Carbon in the De-Novo-Synthesis of Polychlorinated Dibenzodioxins and –furans in Fly Ash, *Chemosphere* **1990**, 23 (8–10), 1953–1958
77. Eichberger, M.: Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffstruktur und der Bildung organischer Spurenstoffe auf Flugaschen, *Dissertation Universität Heidelberg* **1995**
78. Milligan, M.S., Altwicker, E.: Formation of Dioxins: Competing Rates between Chemically Similar Precursors and De Novo Reactions, *Chemosphere* **1993**, 27 (1–3), 301–307
79. Schwarz, G.L., Stieglitz, L.: Formation of Organohalogen Compounds in Fly Ash by Metal Catalyzed Oxidation of Residual Carbon, *Chemosphere* **1992**, 25, 277–282
80. Milligan, M.S., Altwicker, E.R.: Low Temperature Carbon Gasification from MSWI Fly Ash-Implications to De Novo Synthesis of PCDD/F, *Presented at the 11-th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, Research Triangle Park, N.C., Sept. 23–27, 1991*
81. Stieglitz, L., Bautz, H., Roth, W., Zwick, G.: Investigation of Precursor Reactions in the De-Novo-Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash, *Organohalogen Compd.* **1995**, 23, 319–322 u. *Chemosphere* **1997**, 34 (5–7), 1083–1090
82. Olie, K., Schoonenboom, M.H., Buijs, A., Addink, R.: Formation Studies of PCDD's and PCDF's using stable Isotopes (<sup>18</sup>O and <sup>13</sup>C), *Organohalogen Compd.* **1995**, 23, 329–334
83. O'Reilly, J.M., Mosher, R.A.: Functional Groups in Carbon Black by FTIR Spectroscopy, *Carbon* **1983**, 21 (1), 47–51
84. Turner, J.A., Thomas, K.M., Russel, A.E.: The Identification of Oxygen Functional Groups in Carbonaceous Materials by Oxygen K-Edge Xanes, *Carbon* **1997**, 35 (7), 983–992
85. Villars, D.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 3655
86. Boehm, H.P.: Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and other Carbons, *Carbon* **1994**, 32, 759–769
87. Hoffmann, U., Ohlerich, G.: Oberflächenchemie des Kohlenstoffs, *Angew. Chem.* **1950**, 62, 16–21

88. Boehm, H.P., Bewer, G.: The Role of Surface Oxides in the Gasification of Carbon and the Thermal Stability of Functional Groups, *4-th International Conference on Carbon and Graphite, London* **23.–27.9.1973**, , 344–359
89. Von Kienle, H., Bäder, E.: Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung, *Enke Verlag, Stuttgart* **1980**
90. Lear, A.E., Brown, T.C., Haynes, B.S.: Formation of Metastable Oxide Complexes during the Oxidation of Carbons at low Temperature, *Presented at the Symposium on Combustion, Orleans* **22.–27.7.1990**, 1192–1197
91. Vogg, H., Metzger, M., Stieglitz, L.: *Waste Manage. Res.* **1987**, 5, 285–294
92. Addink, R., Olie, K.: The Influence of Oxygen Concentration on PCDD/PCDF-Formation during De-Novo –Synthesis on Fly Ash, *Organohalogen Compd.* **1993**, 11, 355–358
93. Addink, R., Olie, K.: Role of Oxygen in Formation of Polychlorinated Dibenzop-dioxins/Dibenzofurans from Carbon on Fly Ash, *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 1586–1590
94. Altwicker, E.R., Xun, Y., Milligan, M.S.: Dioxin Formation over Fly Ash: Oxygen Dependence, Temperature Dependence and Phase Distribution, *Organohalogen Compd.* **1994**, 20, 381–384
95. Stieglitz, L., Eichberger, M., Schleihau, J., Beck, J., Zwick, G., Will, R.: The Oxidative Degradation of Carbon and its Role in the De-Novo-Synthesis of Organohalogen Compounds in Fly Ash, *Chemosphere* **1993**, 27, 343–350
96. Milligan, M.S., Altwicker, E.: The Relationship between de Novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans and Low-Temperature Carbon Gasification in Fly Ash, *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 1595–1601
97. Ozaki, A.: Isotopic Studies of Heterogeneous Catalysis, *Academic Press, Inc.* **1977**, ISBN 0-12-531950-9
98. Genster, W.J., Manos, D.T., Ruks, I.: *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 3408 ff
99. Arai, H., Saito, Y., Yoneda, Y.: *J. Catalysis* **1968**, 10, 128 ff
100. Tezuka, Y., Takeuchi, T.: Catalytic Exchange Reaction of Oxygen between Propylene Oxide and Oxygen Gas, *Z. Phys. Chem. N.F.* **1975**, 97, 321–325
101. Takeuchi, T., Tezuka, Y.: *J. Catalysis* **1975**, 37, 523 ff
102. Boreskov, G.K.: The Catalysis of Isotopic Exchange in Molecular Oxygen, *Advances in Catalysis* **1964**, 15, 285 ff
103. Winter, E.R.S.: The Reactivity of Oxide Surfaces, *Advances in Catalysis* **1958**, 10, 196 ff
104. Winter, E.R.S.: Exchange Reactions of Oxides, *J. Chem. Soc. A, II* **1968**, 2889–2902
105. Novakova, J.: Isotopic Exchange of Oxygen <sup>18</sup>O between the gaseous Phase and Oxide Catalysts, *Catalysis Rev.* **1970**, 4, 77 ff
106. McKee, D.W.: Metal Oxides as Catalysts in the Oxidation of Graphite, *Carbon* **1970**, 8, 623–635
107. Stieglitz, L., Vogg, H., Zwick, G., Beck, J., Bautz, H.: On Formation Conditions of Organohalogen Compounds from Particulate Carbon on Fly Ash, *Chemosphere* **1991**, 23, 1255–1264
108. Stieglitz, L.: Selected Topics on the De Novo Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash, *Environmental Engineering Science* **1998**, 15 (1), 5–18
109. Bechtler, R.: Einfluss von Schwefel auf die De-Novo-Synthese organischer Verbindungen aus Restkohlenstoff von Flugasche bei der Müllverbrennung, *Dissertation Universität Heidelberg*, **1997**
110. Pitea, D., Collina, E., Lasagni, M., Tettamanti, M.: Kinetics of MSWI Fly Ash Thermal Degradation. Mechanism of Native Carbon Gasification, *6-th International Congress on Toxic Combustion Byproducts* **1999**, Tagungsband pp 110–111
111. Collina, E., Lasagni, M., Pitea, D., Tettamanti, M.: Kinetics of MSWI Fly Ash Degradation. Mechanism of Native Carbon Gasification, *Organohalogen Compd.* **1999**, 41, 7–10

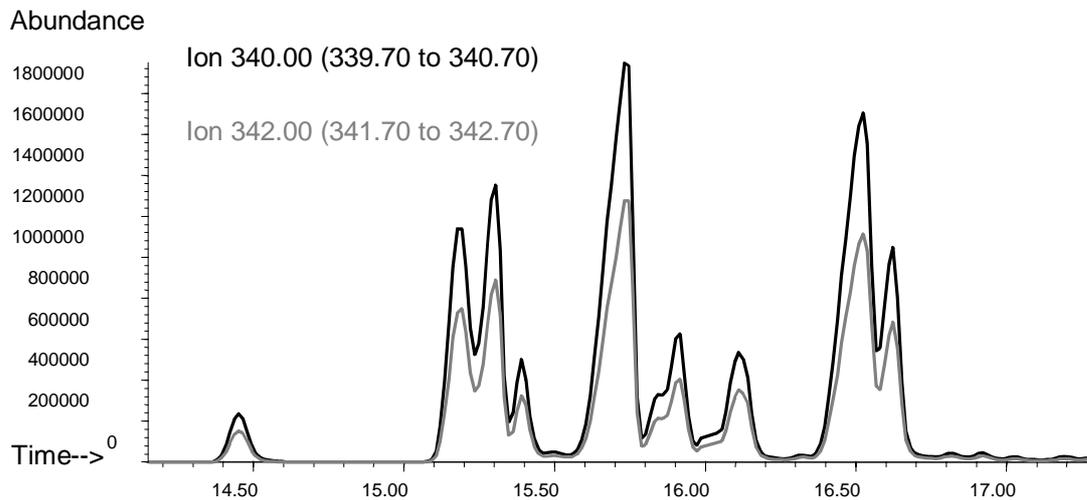
112. Milligan, M.S., Altwicker, E.: The Catalytic Gasification of Carbon in Incinerator Fly Ash, *Carbon* **1993**, 31, 977–986
113. Nonhebel, D.C., Copper-catalyzed Single-electron Oxidations and Reductions, *Chem. Soc. (London), Spec. Publ.* **1970**, 24, 409–437
114. Weber, P., Dinjus, E., Stieglitz, L.: The Role of Copper (II) chloride in the Formation of Organic Chlorine in Fly Ash, *6-th International Congress on Toxic Combustion Byproducts* **1999**, Tagungsband pp 89–90
115. Weber, P., Altwicker, E., Dinjus, E., Stieglitz, L.: The Role of Aliphatic Organic Chlorine in the Formation of PCDD/PCDF on Fly Ash in Comparison to Inorganic Chlorine, *Organohalogen Compd.* **1999**, 41, 11–14
116. Addink, R.: The Role of Carbon-Chlorine Bonds in the Formation of PCDD/F, *6-th International Congress on Toxic Combustion Byproducts* **1999**, Tagungsband pp 93–94
117. Addink, R., Altwicker, E.: Formation Experiments of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans with Na<sup>37</sup>Cl, *Organohalogen Compd.* **1999**, 41, 69–72
118. Kosower, E.M., Cole, W.J., Wu, G.-S., Cardy, D.E., Meisters, G.: Halogenation with Copper II. I. Saturated Ketones and Phenols, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 630–633
119. Griffin, R.D.: A new Theory of Dioxin Formation in Municipal Solid Waste Combustion, *Chemosphere* **1986**, 15 (9–12), 1987–1990
120. Gullet, B.K., Bruce, K.R., Beach, L.O.: Formation of Chlorinated Organics during Solid Waste Combustion, *Waste Management & Research* **1990**, 8, 203–214
121. Gullet, B.K., Bruce, K.R., Beach, L.O.: Effect of Metal Catalysts on the Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofuran Precursors, *Chemosphere* **1990**, 20 (10–12), 1945–1952
122. Bruce, K.R., Beach, L.O., Gullet, B.K., The Role of Gas-Phase Cl<sub>2</sub> in the Formation of PCDD/PCDF during Waste Combustion, *Waste Management* **1991**, 11, 97–102
123. Gullet, B.K., Bruce, K.R., Beach, L.O.: Mechanistic Steps in the Formation of PCDD and PCDF during Waste Combustion, *Chemosphere* **1992**, 25 (7–10), 1387–1392
124. Born, J.G.P.: On the Formation of Dibenzo-p-dioxin and Dibenzofurans in Combustion Processes, *Ph.D. Thesis, Leiden University, The Netherlands* **1992**
125. Schleihauf, J.: Der Einfluss von HCl und SO<sub>2</sub> auf die Bildung von Organochlorverbindungen auf Flugaschen, *Dissertation Universität Heidelberg* **1996**
126. Addink, R., Bakker, W.C.M., Olie, K.: Influence of HCl and Cl<sub>2</sub> on the Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans in a Carbon/Fly Ash Mixture, *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 2055–2058
127. Nerin, C., Casado, J., Cacho, J.: Mineral Speciation of Copper and Zinc in Flying Ash from a Thermal Power Plant, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1990**, 337, 359–361
128. Goldin, A., Bigelow, C., Veneman, P.L.M.: Concentrations of Metals in Fly Ash from Municipal Solid Waste Combustors, *Chemosphere*, **1992**, 24 (3), 271–280
129. Mandl, B.: Die Bildung organischer Verbindungen bei der Reaktion von Toluol mit Flugasche in flüssiger Phase und Gasphase, *Dissertation Universität Heidelberg* **1994**
130. Ryan, S.P., Altwicker, E.: The Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/-Dibenzofurans from Carbon Model Mixtures Containing Ferrous Chloride, *Organohalogen Compd.* **1998**, 36, 269–273
131. Hoffmann, R.V., Eiceman, G.A., Yao-Ting Long, Collins, M.C., Mao-Quin Lu: Mechanism of Chlorination of Aromatic Compounds adsorbed on the Surface of Fly Ash of Municipal Waste Incinerators, *Environ. Sci. Technol.* **1990**, 24, 1635–1641
132. Eiceman, G.A., Hoffman, R.V., Collins, M.C., Long, Y.-T., Lu, M.-Q.: Chlorine Substitution Reactions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Fly Ash from Coal-fired Power Plants, *Chemosphere* **1990**, 21 (1–2), 35–41
133. Jankowski, S., Kaminski, R.: Preparation of <sup>18</sup>O-Labelled m-Chloroperbenzoic Acid, *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals* **1995**, 4, 373–376

134. Allen, J.O., Nameeta, M.D., Taghizadeh, K., Lafleur, A.L., Smith, K.A., Sarofim, A.F.: Measurement of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with a Size-segregated Urban Aerosol. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 2064–2070
135. Di Paolo, C., De Stefanis, P., Massa, M., Montani, R.: Emissions of Polycyclic Hydrocarbons (PAH) from Solid Waste Incinerator Equipped with an After-Combustion Chamber, *Polycyclic Aromatic Compounds* **1996**, 9 (1–4), 45–51
136. Akimoto, Y., Nito, S., Inouye, Y.: Aromatic Carboxylic Acids Generated from MSWI Incinerator Fly Ash, *Chemosphere* **1997**, 34 (2), 251–261
137. Akimoto, Y., Nito, S., Inouye, Y.: Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from MSWI Incinerator Fly Ash, *Chemosphere* **1997**, 34 (2), 263–273
138. Hagenmaier, H., Brunner, H., Haag, R., Kraft, M.: Copper-catalyzed Dechlorination/Hydrogenation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Polychlorinated Dibenzofurans, and Other Aromatic Compounds, *Environ. Sci. Technol.* **1987**, 21, 1085-1088

## 9 Anhang

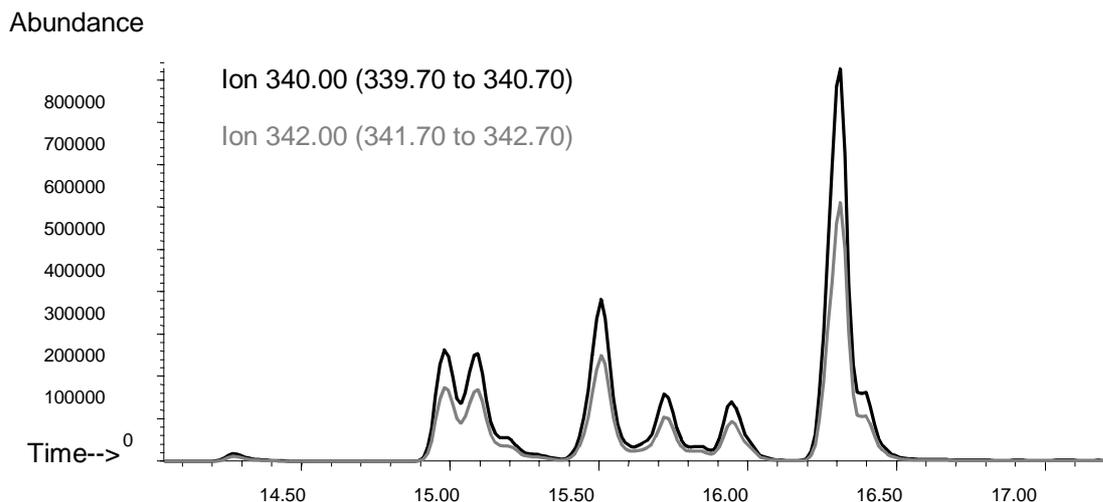
### 9.1 A) Chromatogramme zur PCDF-Bildung aus Fluoren auf verschiedenen SiO<sub>2</sub>/Silikatmatrices

Grafik A.1 zeigt das GC-MS-Chromatogramm von P<sub>5</sub>-CDF aus Fluoren-dotierter Modellflugasche mit Florisil:



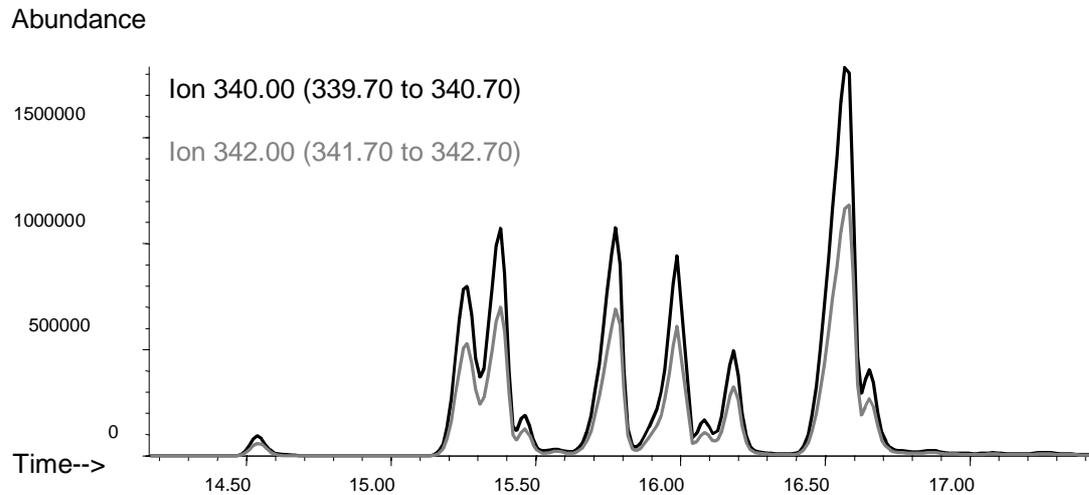
*Grafik A.1 Chromatogramm von P<sub>5</sub>-CDF aus Fluoren auf Florisil/CuCl<sub>2</sub> nach thermischer Behandlung (60 min, 300 °C im He/O<sub>2</sub>-Strom)*

Grafik A.2 zeigt das GC-MS-Chromatogramm von P<sub>5</sub>-CDF aus Fluoren-dotierter Modellflugasche mit Kaolin:



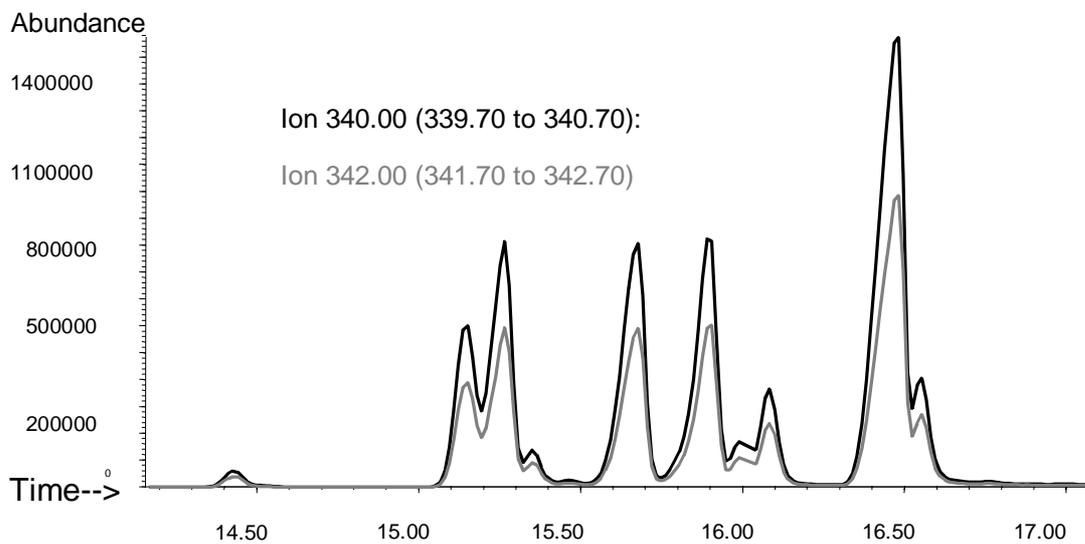
*Grafik A.2 Chromatogramm von P<sub>5</sub>-CDF aus Fluoren auf Kaolin/CuCl<sub>2</sub> nach thermischer Behandlung (60 min, 300 °C im He/O<sub>2</sub>-Strom)*

Grafik A.3 zeigt das GC-MS-Chromatogramm von P<sub>5</sub>-CDF aus Fluoren-dotierter Modellflugasche mit Seesand:



**Grafik A.3** Chromatogramm von P<sub>5</sub>-CDF aus Fluoren auf Seesand/CuCl<sub>2</sub> nach thermischer Behandlung (60 min, 300 °C im He/O<sub>2</sub>-Strom)

Grafik A.4 zeigt das GC-MS-Chromatogramm von P<sub>5</sub>-CDF aus Fluoren-dotierter Modellflugasche mit Quarzsand:



**Grafik A.4** Chromatogramm von P<sub>5</sub>-CDF aus Fluoren auf Quarzsand/CuCl<sub>2</sub> nach thermischer Behandlung (60 min, 300 °C im He/O<sub>2</sub>-Strom)

## 9.2 B) Bestimmung des Sauerstoffisotopengehalts in CO/CO<sub>2</sub>, PCDD und PCDF aus Online/GC-MS-Messungen

Die gemessenen und berechneten Integrale der HRGC-HRMS-Messungen zur Bestimmung der Ausbeuten oder relativen Isotopenverteilung aus thermischen Experimenten mit (Modell-) Flugaschen werden in diesem Anhang wiedergegeben. Aufgrund der Datenfülle, die der Berechnung des Anteils der Sauerstoffisotope <sup>16</sup>O und <sup>18</sup>O zugrunde liegt, werden die Rubriken der Spalten in den folgenden Tabellen mit Buchstaben abgekürzt. Rubriken, die mit einem \* gekennzeichnet sind, erscheinen ausschließlich bei PCDD. Die Bezeichnung „Peak“ bezieht sich auf die über die Dauer der Elution integrierte Fläche des MS-Ionenstroms je Isomer. Die Benennung der Rubriken und ihre Bedeutung für die Berechnung ergibt sich wie folgt:

- A: Chlorierungsgrad der betreffenden Homologengruppe
- B: Retentionszeit (R<sub>f</sub>) des betreffenden Isomers oder der Isomerengruppe
- C: Gemessener M-Peak des Mol-Peak-Clusters
- D: Berechneter M+2-Peak für den Anteil an <sup>16</sup>O-CDD/F-Isomeren
- E: Gemessener M+2-Peak des Mol-Peak-Clusters
- F: Differenz (E-D) als M-Peak des Anteils an <sup>18</sup>O-CDF- oder <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O-CDD-Isomeren
- G\*: Berechneter M+4 als Summe aus M+4 des Anteils an <sup>16</sup>O-CDD-Isomeren sowie M+2 des Anteils an <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O-CDD-Isomeren
- H\*: Gemessener M+4-Peak des Mol-Peak-Clusters
- I\*: Differenz (H\*-G\*) als M-Peak des Anteils an <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-CDD-Isomeren
- J: Verhältnis <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O je Isomer (Isomerengruppe)
- K: Verhältnis <sup>16</sup>O/Σ<sup>16</sup>O, <sup>18</sup>O als relativer <sup>16</sup>O-Gehalt in [%]
- L: Identifiziertes Isomer (Isomerengruppe) ab Chlorierungsstufe 4
- L\*: Berechneter M-Bezugspeak (PCDF) als Summe aller M-Peaks der möglichen Isotopenkombinationen je Isomer (Isomerengruppe)
- M: Berechnete Ausbeuten unter Berücksichtigung des relativen Verhältnisses von Spalte L\* (PCDF) oder aus der Summe der Spalten C+F+I\* (PCDD) zum gemessenen M-Peak des <sup>13</sup>C-markierten internen Standards, seiner Konzentration, der Einwaage an extrahierter Flugasche und der Korrekturfaktoren (nur bei PCDF)
- N: Relativer Anteil des Isomers/ der Isomerengruppe innerhalb der Homologengruppe unter Berücksichtigung der intensiveren Peakflächen in [%]
- O: Korrigierter Mittelwert in [%] als Produkt der Spalten K und O. Die Summe der Werte aus Spalte P je Homologengruppe gibt ihren mittleren <sup>16</sup>O-Gehalt unter Berücksichtigung der relativen Peak-Intensitäten. Insbesondere bei Überlappungen von M+4-Peaks der Cl<sub>x</sub>-<sup>18</sup>O<sub>2</sub>-CDD mit Cl<sub>x+1</sub>-PCB oder anderen Signalüberlagerungen bleiben einzelne Isomere bei der Mittelwertsberechnung unberücksichtigt.

Weitere verwendete Abkürzungen sind:

- STD: <sup>13</sup>C-markierter interner Standard (Peak und verwendetes Isomer)
- S: Summe der Peakflächen je einer Isotopenkombination bei Gaskomponenten oder bei PCDD-Homologen zur Bestimmung der relativen Isotopenverhältnisse
- m: Mittelwert einer PCDD/F-Homologenreihe, Spalte K erfasst den Mittelwert der berücksichtigten Isomere, Spalte P berücksichtigt zusätzlich die relative

Gewichtung der berücksichtigten Peakflächen. Bei Gasen wird die mittlere Konzentration als 1/60 der Summenwerte S während der einstündigen Reaktion angegeben.

Cl<sub>x</sub> mit x=1,2,3,4,5,6,7,8 ; Chlorierungsgrad der Homologengruppe

Bei Integration der Peakflächen wurden je nach Homologengruppe teils unterschiedliche Integrationsprogramme der Anwendungssoftware HPChem verwendet. Somit lassen die Integrale ohne Bezug auf interne Standards keine Rückschlüsse auf relative Mengenverhältnisse zwischen den Homologengruppen zu. Innerhalb einer Homologengruppe wurde jeweils der selbe Integrator zur Quantifizierung von Analyten und Standards angewendet.

Zur Berechnung der molaren Mengen gasförmiger Komponenten wurde das durchgesetzte Gasvolumen als ideales Gas bei Standardbedingungen behandelt. Helium ist während der gesamten Reaktionsdauer Hauptkomponente mit einer relativen Konzentration von  $\geq 94\%$ . Das Reaktionsgas erreicht nach Passieren der Waschflasche eine Temperatur von ca. 25 °C und besitzt vor der Analyse Normaldruck.

Tabelle B.1.1 enthält die integrierten Peakflächen für PCDF aus Göppinger Flugasche (Kapitel 5.7)

A	B	C	D	E	F	J	K	L	L*	N	O	P	
Cl1	9,6-10,6	8,5E+06	2,7E+06	1,5E+07	1,3E+07	0,67	40,1				52,5		
	10,7-11,4	7,7E+06	2,5E+06	1,8E+07	1,6E+07	0,48	32,6				47,5		
							<b>36,3</b>					<b>36,7</b>	
Cl2	12,2	1,9E+06	1,2E+06	3,6E+06	2,4E+06	0,78	43,8				4,7	2,0	
	13,3	8,0E+05	5,1E+05	1,4E+06	9,3E+05	0,86	46,1						
	13,9	1,6E+06	1,0E+06	2,6E+06	1,6E+06	0,98	49,4				3,9	2,0	
	14,1	1,9E+06	1,2E+06	3,6E+06	2,3E+06	0,82	45,0				4,8	2,2	
	14,2	3,5E+06	2,2E+06	6,5E+06	4,3E+06	0,82	45,1				8,8	4,0	
	14,3	1,8E+06	1,1E+06	4,6E+06	3,5E+06	0,52	34,1				4,5	1,5	
	14,5	8,7E+05	5,6E+05	2,6E+06	2,0E+06	0,43	30,0						
	14,7	6,5E+06	4,1E+06	1,1E+07	6,6E+06	0,98	49,6					16,2	8,0
	15,0	9,3E+06	5,9E+06	1,9E+07	1,3E+07	0,73	42,2					23,2	9,8
	15,2	2,5E+06	1,6E+06	6,8E+06	5,2E+06	0,49	32,7					6,3	2,1
	15,7	1,2E+06	7,4E+05	3,3E+06	2,6E+06	0,45	31,0					2,9	0,9
	16,2	9,9E+06	6,4E+06	2,3E+07	1,7E+07	0,59	37,1					24,8	9,2
	m							<b>41,0</b>					<b>41,6</b>
Cl3	16,5	2,4E+06	2,3E+06	4,0E+06	1,7E+06	1,41	58,5				3,1	1,8	
	17,2	2,3E+06	2,2E+06	3,0E+06	8,3E+05	2,74	73,2				3,0	2,2	
	17,4	1,3E+06	1,3E+06	2,6E+06	1,3E+06	1,02	50,6				1,7	0,9	
	17,9	2,0E+06	1,9E+06	1,6E+06	-3,0E+05	-6,56	118,0						
	18,0	5,5E+06	5,2E+06	1,1E+07	6,1E+06	0,89	47,1				7,1	3,4	
	18,3	5,7E+06	5,4E+06	1,2E+07	7,0E+06	0,81	44,8				7,4	3,3	
	18,9	1,5E+06	1,5E+06	2,7E+06	1,3E+06	1,18	54,1				2,0	1,1	
	19,0	5,8E+06	5,5E+06	8,7E+06	3,2E+06	1,82	64,5				7,5	4,8	
	19,1	9,4E+06	9,0E+06	1,8E+07	9,3E+06	1,01	50,2				12,2	6,1	
	19,4	9,2E+05	8,9E+05	1,4E+06	5,1E+05	1,80	64,2						
	19,5	6,6E+05	6,3E+05	1,3E+06	6,3E+05	1,05	51,3						
	19,7	1,8E+06	1,8E+06	3,5E+06	1,8E+06	1,03	50,9				2,4	1,2	
	19,8	1,2E+06	1,1E+06	4,4E+06	3,3E+06	0,35	25,9				1,5	0,4	
	19,9	2,6E+06	2,5E+06	3,5E+06	1,0E+06	2,46	71,1				3,4	2,4	
	20,2	6,6E+06	6,3E+06	1,4E+07	7,8E+06	0,84	45,7				8,6	3,9	
	20,5	2,7E+06	2,6E+06	4,5E+06	1,9E+06	1,42	58,8				3,5	2,1	
	21,0	4,1E+06	3,9E+06	1,2E+07	8,5E+06	0,48	32,5				5,3	1,7	
	21,1	1,5E+07	1,4E+07	4,1E+07	2,6E+07	0,56	36,1				19,4	7,0	
	21,5	2,2E+06	2,1E+06	4,7E+06	2,6E+06	0,83	45,2				2,8	1,3	
22,0	7,0E+06	6,7E+06	2,5E+07	1,8E+07	0,39	27,8				9,2	2,5		

<b>m</b>							<b>49,2</b>					<b>46,1</b>
<b>CI4</b>	20,8	1,2E+06	1,6E+06	3,4E+06	1,8E+06	0,68	40,3	1,3,6,8	3,9E+06	21,9	1,8	0,7
	22,2	2,0E+06	2,6E+06	5,4E+06	2,8E+06	0,72	41,9	1,3,7,8	6,2E+06	34,9	3,0	1,2
	22,2	3,0E+06	3,9E+06	7,2E+06	3,3E+06	0,91	47,5	1,3,4,7/1,4,6,8	8,1E+06	45,9	4,4	2,1
	22,4	1,4E+06	1,8E+06	4,1E+06	2,3E+06	0,62	38,2	1,2,4,7/1,3,7,9	4,8E+06	27,0	2,1	0,8
	22,6	1,5E+06	2,0E+06	4,3E+06	2,3E+06	0,66	39,9	1,3,6,7	5,0E+06	28,1	2,3	0,9
	23,0	4,4E+06	5,7E+06	1,1E+07	5,4E+06	0,83	45,4	1,3,4,6/1,3,4,8	1,3E+07	71,1	6,5	3,0
	23,2	1,3E+06	1,6E+06	3,1E+06	1,5E+06	0,85	46,0	1,2,4,8	3,5E+06	19,9	1,9	0,9
	23,3	1,9E+06	2,5E+06	5,4E+06	2,9E+06	0,68	40,4	1,2,4,6/2,4,6,8	6,2E+06	34,8	2,9	1,2
	23,5	5,3E+06	6,8E+06	1,4E+07	6,8E+06	0,77	43,5	1,2,3,7/1,2,6,8/1,4,7,8	1,6E+07	87,7	7,7	3,4
	23,8	4,8E+05	6,2E+05	1,4E+06	7,6E+05	0,64	39,0	1,3,6,9	1,6E+06	9,0		0,0
	24,0	1,4E+06	1,8E+06	3,6E+06	1,8E+06	0,79	44,3	1,4,6,7	4,2E+06	23,5	2,1	0,9
	24,3	1,2E+06	1,5E+06	4,9E+06	3,4E+06	0,34	25,5	1,2,3,8	5,9E+06	33,2	1,7	0,4
	24,4	1,1E+07	1,4E+07	2,7E+07	1,3E+07	0,82	45,1	1,6,7,8	3,1E+07	174,4	16,0	7,2
	24,6	1,8E+06	2,3E+06	4,8E+06	2,5E+06	0,71	41,6	1,2,3,4/1,2,3,6	5,5E+06	31,0	2,6	1,1
	24,8	3,5E+06	4,5E+06	8,0E+06	3,6E+06	0,98	49,4	1,2,7,8/2,3,6,8	9,1E+06	51,2	5,1	2,5
	25,1	1,3E+06	1,7E+06	2,2E+06	5,0E+05	2,67	72,8	1,3,4,9	2,4E+06	13,4	2,0	1,4
	25,3	2,0E+06	2,6E+06	1,1E+07	8,7E+06	0,23	18,7	1,2,6,7/1,4,6,9/2,4,6,7	1,4E+07	77,9	3,0	0,6
	25,4	2,7E+06	3,5E+06	4,9E+06	1,4E+06	1,95	66,1	1,2,6,7/1,4,6,9/2,4,6,8	5,3E+06	29,7	4,0	2,6
	25,5	5,1E+05	6,9E+05	1,2E+06	5,6E+05	0,91	47,6	1,2,7,9	1,4E+06	7,7		0,0
	25,7	4,6E+05	5,9E+05	1,2E+06	5,8E+05	0,80	44,3	1,2,4,9	1,3E+06	7,5		0,0
	25,9	1,6E+06	2,1E+06	9,3E+06	7,1E+06	0,23	18,7	2,3,4,7	1,1E+07	63,7	2,4	0,5
	26,0	2,8E+06	3,6E+06	5,9E+06	2,4E+06	1,17	53,9	2,3,7,8	6,6E+06	37,2	4,1	2,2
	26,3	1,6E+06	2,0E+06	3,9E+06	1,9E+06	0,84	45,6	2,3,4,8	4,4E+06	25,1	2,3	1,1
	26,6	4,0E+06	5,1E+06	1,4E+07	8,9E+06	0,45	31,1	2,3,4,6	1,7E+07	93,6	5,9	1,8
	26,8	5,4E+06	6,9E+06	1,7E+07	1,0E+07	0,52	34,1	1,2,3,9/2,3,6,7	2,0E+07	115,2	8,0	2,7
	27,1	4,8E+05	6,2E+05	1,3E+06	6,9E+05	0,70	41,1	1,2,6,9	1,5E+06	8,5		0,0
	27,6	5,7E+06	7,3E+06	2,5E+07	1,8E+07	0,32	24,4	3,4,6,7	3,0E+07	168,5	8,3	2,0
	29,1	3,9E+05	5,0E+05	8,4E+05	3,4E+05	1,16	53,8	1,2,8,9	9,4E+05	5,3		0,0
<b>STD</b>	25,0	7,4E+06						2,3,7,8				
<b>m</b>							<b>41,5</b>					<b>41,2</b>
<b>CI5</b>	26,0	1,6E+06	2,5E+06	4,6E+06	2,1E+06	0,74	42,6	1,3,4,6,8	5,9E+06	36,5	3,8	1,6
	26,1	1,4E+06	2,2E+06	4,1E+06	1,8E+06	0,76	43,2	1,2,4,6,8	5,2E+06	32,2	3,4	1,5
	27,2	2,0E+06	3,1E+06	5,7E+06	2,5E+06	0,78	43,7	1,3,6,7,8	7,2E+06	44,5	4,8	2,1
	27,7	6,4E+06	1,0E+07	1,9E+07	9,1E+06	0,71	41,4	1,2,3,6,8/1,3,4,7,8/1,3,4,7,9	2,5E+07	153,5	15,6	6,5
	28,1	2,2E+06	3,4E+06	7,0E+06	3,5E+06	0,61	37,8	1,3,4,6,7	9,1E+06	56,4	5,2	2,0
	28,3	2,2E+06	3,5E+06	6,7E+06	3,3E+06	0,66	39,8	1,2,4,6,7	8,7E+06	53,8	5,3	2,1
	28,5	2,0E+06	3,2E+06	6,4E+06	3,2E+06	0,63	38,6	1,2,4,7,8	8,3E+06	51,7	4,9	1,9
	28,7	1,3E+06	2,0E+06	3,5E+06	1,5E+06	0,84	45,5	1,2,3,4,7	4,4E+06	27,3	3,0	1,4
	29,1	7,3E+05	1,2E+06	2,9E+06	1,7E+06	0,42	29,6	1,3,4,6,9	3,9E+06	24,4		0,0
	29,4	1,7E+06	2,8E+06	5,5E+06	2,7E+06	0,64	39,1	1,2,3,7,8	7,1E+06	44,1	4,2	1,6
	29,5	5,8E+06	9,4E+06	1,1E+07	1,9E+06	3,05	75,3	1,2,3,4,6/1,2,3,4,8	1,2E+07	77,0	14,2	10,7
	30,0	2,1E+06	3,3E+06	7,4E+06	4,0E+06	0,52	34,0	1,2,3,6,7	9,8E+06	60,6	5,1	1,7
	30,1	3,8E+05	6,0E+05	1,0E+06	4,1E+05	0,91	47,7	1,2,3,7,9/1,2,4,6,9	1,3E+06	7,8		0,0
	30,3	1,5E+06	2,4E+06	5,0E+06	2,5E+06	0,60	37,6	1,2,6,7,8/2,3,4,6,8	6,5E+06	40,1	3,7	1,4
	30,4	2,4E+06	3,9E+06	7,4E+06	3,5E+06	0,70	41,2	1,2,6,7,8/2,3,4,6,9	9,5E+06	58,8	5,9	2,5
	31,7	1,0E+06	1,7E+06	3,4E+06	1,7E+06	0,60	37,4	1,2,6,7,9/1,2,4,8,9/1,2,3,6,9	4,5E+06	27,7	2,5	1,0
	32,6	2,8E+06	4,5E+06	1,1E+07	6,0E+06	0,47	32,0	2,3,4,7,8	1,4E+07	87,9	6,9	2,2
	32,8	4,0E+05	6,4E+05	1,3E+06	6,9E+05	0,58	36,7	1,2,3,4,9	1,7E+06	10,8		0,0
	33,6	4,7E+06	7,5E+06	1,9E+07	1,1E+07	0,41	29,3	2,3,4,6,7	2,6E+07	158,3	11,4	3,3
	34,8	4,2E+05	6,7E+05	1,3E+06	6,3E+05	0,67	40,0	1,2,3,8,9	1,7E+06	10,3		0,0
<b>STD</b>	30,82	6,3E+06						2,3,4,7,8				
<b>m</b>							<b>41,2</b>					<b>43,4</b>
<b>CI6</b>	33,2	1,2E+06	2,4E+06	4,2E+06	1,8E+06	0,69	40,8	1,2,3,4,6,8	5,9E+06	37,1	10,8	4,4
	33,6	2,2E+06	4,3E+06	1,3E+07	8,3E+06	0,27	21,0	1,3,4,6,7,8	2,0E+07	128,0	19,2	4,0
	33,7	1,4E+06	2,7E+06	4,3E+06	1,6E+06	0,85	46,1	1,2,4,6,7,8	5,8E+06	36,8	12,1	5,6
	34,0	3,9E+05	7,5E+05	1,6E+06	8,7E+05	0,45	31,2	1,3,4,6,7,9	2,4E+06	15,2		0,0
	34,9	4,1E+05	7,9E+05	1,7E+06	8,7E+05	0,47	32,0	1,2,4,6,7,9	2,5E+06	15,5		0,0
	36,1	1,9E+06	3,6E+06	6,6E+06	3,0E+06	0,62	38,3	1,2,3,4,7,8/1,2,4,6,8,9	9,4E+06	59,2	16,2	6,2
	36,4	1,5E+06	3,0E+06	5,9E+06	2,9E+06	0,54	35,0	1,2,3,6,7,8	8,5E+06	53,7	13,4	4,7
	36,7	2,1E+06	4,0E+06	8,2E+06	4,2E+06	0,49	33,1	1,2,3,4,6,7/1,2,3,4,7,9	1,2E+07	75,8	17,9	5,9
	37,8	4,7E+05	9,0E+05	1,5E+06	5,8E+05	0,81	44,9	1,2,3,6,7,9	2,0E+06	12,7		0,0
	38,8	3,4E+05	6,5E+05	1,6E+06	9,6E+05	0,35	26,1	1,2,3,6,8,9	2,5E+06	15,7		0,0
	39,0	2,1E+05	4,1E+05	9,3E+05	5,2E+05	0,41	28,9	1,2,3,4,6,9	1,4E+06	8,9		0,0
	41,8	1,2E+06	2,3E+06	4,6E+06	2,4E+06	0,50	33,5	2,3,4,6,7,8	6,8E+06	43,1	10,3	3,4
	42,5	9,6E+04	1,8E+05	6,0E+05	4,2E+05	0,23	18,7	1,2,3,7,8,9	9,8E+05	6,2		0,0
	43,7	3,0E+05	5,7E+05	1,2E+06	6,4E+05	0,46	31,6	1,2,3,4,8,9	1,8E+06	11,4		0,0
<b>STD</b>	38,5	6,5E+06						1,2,3,6,7,8				



<b>Cl6</b>	34,9	3,0E+05	5,8E+05	5,9E+05	1,3E+04	5,0E+05	1,2E+06	7,0E+05	0,43	30,1	1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9	13	0,18	5,3
	35,6	3,1E+05	6,0E+05	6,3E+05	2,6E+04	5,4E+05	1,1E+06	5,5E+05	0,58	36,6	1,2,3,4,6,8	11	0,18	6,7
	36,7	3,6E+05	6,9E+05	1,3E+06	6,5E+05	1,8E+06	3,0E+06	1,1E+06	0,47	31,9	1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9	27	0,21	6,7
	38,2	1,7E+05	3,3E+05	6,6E+05	3,4E+05	9,3E+05	1,5E+06	6,0E+05	0,44	30,7	1,2,3,4,7,8/1,2,3,4,6,9	14	0,10	3,1
	38,6	2,4E+05	4,5E+05	4,7E+05	2,0E+04	4,1E+05	9,8E+05	5,7E+05	0,43	29,9	1,2,3,6,7,8	10	0,14	4,2
	40,3	1,4E+05	2,6E+05	4,8E+05	2,2E+05	6,4E+05	1,1E+06	4,6E+05	0,43	30,0	1,2,3,7,8,9	10	0,08	2,4
	40,8	1,9E+05	3,6E+05	8,5E+05	4,9E+05	1,3E+06	2,1E+06	8,4E+05	0,40	28,4	1,2,3,4,6,7	19	0,11	3,1
<b>STD</b>	38,5	9,3E+06												
<b>S</b>		1,7E+06			1,8E+06			4,9E+06						
<b>m</b>										31,1				31,5
<b>Cl7</b>	47,1	2,1E+05	4,8E+05	7,1E+05	2,2E+05	9,7E+05	1,6E+06	6,0E+05	0,46	31,3	1,2,3,4,6,7,9	20	0,48	15,1
	50,6	2,3E+05	5,2E+05	8,2E+05	3,0E+05	1,2E+06	1,9E+06	7,3E+05	0,43	30,0	1,2,3,4,6,7,8	24	0,52	15,5
<b>STD</b>	50,6	7,5E+06												
<b>S</b>		4,4E+05			5,2E+05			1,3E+06						
<b>M</b>										30,7				30,6
<b>Cl8</b>	68,0	2,4E+05	6,3E+05	8,4E+05	2,1E+05	9,7E+05	1,8E+06	8,2E+05	0,37	27,1		15		27,1
<b>STD</b>	68,0	2,1E+07									1,2,3,4,6,7,8,9			

Tabelle B.1.2 PCDD-Bildung aus Göppinger Flugasche

Tabelle B.1.3 enthält die Konzentrationen einzelner Gaskomponenten als gemittelte Werte aus je 5 Messungen pro Minute.

Min.	He	CO	CO*	CO2	CO*O	CO2*	O2*	<sup>18</sup> O <sub>2</sub> abs.	<sup>18</sup> O- <sup>16</sup> O	<sup>18</sup> O- <sup>16</sup> O abs.	<sup>16</sup> O <sub>2</sub>	<sup>16</sup> O <sub>2</sub> abs.
1	9,7E-01	0,0E+0	1,9E-05	1,8E-08	1,8E-08	1,8E-08	2,9E-02	1,6E-02	2,1E-03	8,8E-04	1,8E-03	2,6E-04
2	9,8E-01	0,0E+0	7,9E-05	1,4E-04	1,7E-08	1,7E-08	1,8E-02	2,7E-02	1,3E-03	1,6E-03	1,1E-03	9,3E-04
3	9,9E-01	3,2E-04	1,3E-04	5,0E-04	6,2E-05	1,7E-08	9,1E-03	3,5E-02	8,4E-04	2,1E-03	7,6E-04	1,3E-03
4	9,9E-01	7,9E-04	1,4E-04	2,0E-03	2,0E-04	1,7E-08	4,3E-03	4,0E-02	5,3E-04	2,4E-03	5,2E-04	1,5E-03
5	9,9E-01	9,0E-04	2,8E-04	4,3E-03	4,6E-04	1,6E-08	2,7E-03	4,1E-02	4,0E-04	2,5E-03	4,4E-04	1,6E-03
6	9,9E-01	8,8E-04	3,6E-04	7,1E-03	9,3E-04	1,5E-04	2,4E-03	4,2E-02	2,9E-04	2,6E-03	4,1E-04	1,6E-03
7	9,8E-01	9,0E-04	4,2E-04	9,7E-03	1,6E-03	3,6E-04	2,5E-03	4,2E-02	3,6E-04	2,6E-03	4,1E-04	1,6E-03
8	9,8E-01	9,3E-04	5,3E-04	1,2E-02	2,5E-03	6,6E-04	2,6E-03	4,1E-02	4,2E-04	2,5E-03	4,1E-04	1,6E-03
9	9,8E-01	9,4E-04	6,1E-04	1,4E-02	3,3E-03	1,1E-03	2,8E-03	4,1E-02	4,6E-04	2,5E-03	4,2E-04	1,6E-03
10	9,7E-01	9,4E-04	6,9E-04	1,5E-02	4,1E-03	1,7E-03	3,0E-03	4,1E-02	5,1E-04	2,4E-03	4,1E-04	1,6E-03
11	9,7E-01	9,7E-04	7,8E-04	1,5E-02	4,9E-03	2,3E-03	3,1E-03	4,1E-02	5,4E-04	2,4E-03	4,2E-04	1,6E-03
12	9,7E-01	9,6E-04	8,5E-04	1,5E-02	5,6E-03	3,0E-03	3,2E-03	4,1E-02	5,7E-04	2,4E-03	4,2E-04	1,6E-03
13	9,7E-01	9,6E-04	9,7E-04	1,4E-02	6,0E-03	3,7E-03	3,4E-03	4,1E-02	6,0E-04	2,3E-03	4,2E-04	1,6E-03
14	9,7E-01	9,3E-04	1,1E-03	1,3E-02	6,5E-03	4,1E-03	3,5E-03	4,1E-02	5,9E-04	2,3E-03	4,2E-04	1,6E-03
15	9,7E-01	9,6E-04	1,0E-03	1,2E-02	6,2E-03	4,7E-03	3,5E-03	4,1E-02	6,1E-04	2,3E-03	4,1E-04	1,6E-03
16	9,7E-01	9,0E-04	1,0E-03	1,1E-02	5,9E-03	5,1E-03	3,6E-03	4,1E-02	6,5E-04	2,3E-03	5,1E-04	1,5E-03
17	9,7E-01	8,9E-04	1,0E-03	9,2E-03	6,0E-03	5,7E-03	3,8E-03	4,0E-02	6,7E-04	2,3E-03	5,0E-04	1,5E-03
18	9,7E-01	8,7E-04	1,1E-03	8,4E-03	6,0E-03	6,2E-03	4,0E-03	4,0E-02	7,4E-04	2,2E-03	5,4E-04	1,5E-03
19	9,7E-01	8,2E-04	1,1E-03	7,6E-03	5,9E-03	6,8E-03	4,1E-03	4,0E-02	7,4E-04	2,2E-03	5,1E-04	1,5E-03
20	9,7E-01	8,1E-04	1,1E-03	7,1E-03	5,9E-03	7,0E-03	4,4E-03	4,0E-02	7,9E-04	2,2E-03	5,1E-04	1,5E-03
21	9,7E-01	7,9E-04	1,2E-03	6,5E-03	5,6E-03	7,5E-03	4,7E-03	3,9E-02	8,1E-04	2,1E-03	5,0E-04	1,5E-03
22	9,7E-01	7,7E-04	1,2E-03	6,1E-03	6,1E-03	6,9E-03	4,9E-03	3,9E-02	8,4E-04	2,1E-03	5,2E-04	1,5E-03
23	9,7E-01	7,5E-04	1,2E-03	5,7E-03	6,1E-03	6,7E-03	5,2E-03	3,9E-02	8,7E-04	2,1E-03	5,2E-04	1,5E-03
24	9,7E-01	7,4E-04	1,2E-03	5,4E-03	5,7E-03	7,3E-03	5,5E-03	3,9E-02	9,0E-04	2,0E-03	5,3E-04	1,5E-03
25	9,7E-01	7,3E-04	1,2E-03	5,0E-03	5,4E-03	8,0E-03	5,8E-03	3,8E-02	9,4E-04	2,0E-03	5,3E-04	1,5E-03
26	9,7E-01	7,0E-04	1,2E-03	4,7E-03	5,3E-03	7,7E-03	6,0E-03	3,8E-02	9,6E-04	2,0E-03	5,3E-04	1,5E-03
27	9,7E-01	6,8E-04	1,2E-03	4,6E-03	5,3E-03	8,2E-03	6,4E-03	3,8E-02	1,0E-03	1,9E-03	5,5E-04	1,5E-03
28	9,7E-01	6,7E-04	1,2E-03	4,3E-03	5,0E-03	8,5E-03	6,7E-03	3,7E-02	1,1E-03	1,9E-03	5,5E-04	1,5E-03
29	9,7E-01	6,7E-04	1,3E-03	4,2E-03	5,1E-03	8,5E-03	7,1E-03	3,7E-02	1,1E-03	1,9E-03	5,5E-04	1,5E-03
30	9,7E-01	6,5E-04	1,2E-03	4,0E-03	5,0E-03	8,4E-03	7,2E-03	3,7E-02	1,1E-03	1,8E-03	5,8E-04	1,4E-03
31	9,7E-01	6,2E-04	1,0E-03	3,8E-03	4,9E-03	8,2E-03	7,4E-03	3,7E-02	1,1E-03	1,8E-03	5,5E-04	1,5E-03
32	9,7E-01	6,1E-04	8,8E-04	3,6E-03	4,7E-03	8,9E-03	7,8E-03	3,6E-02	1,2E-03	1,8E-03	5,5E-04	1,5E-03
33	9,7E-01	6,1E-04	8,4E-04	3,8E-03	5,0E-03	8,6E-03	8,7E-03	3,5E-02	1,3E-03	1,7E-03	6,3E-04	1,4E-03
34	9,7E-01	5,9E-04	7,7E-04	3,5E-03	4,7E-03	9,0E-03	8,4E-03	3,6E-02	1,2E-03	1,7E-03	6,1E-04	1,4E-03
35	9,7E-01	5,9E-04	6,3E-04	3,4E-03	4,5E-03	8,4E-03	8,9E-03	3,5E-02	1,3E-03	1,7E-03	5,9E-04	1,4E-03
36	9,7E-01	5,9E-04	5,5E-04	3,3E-03	4,5E-03	9,7E-03	9,2E-03	3,5E-02	1,3E-03	1,6E-03	5,9E-04	1,4E-03
37	9,7E-01	5,8E-04	6,9E-04	3,2E-03	4,3E-03	9,5E-03	9,6E-03	3,4E-02	1,4E-03	1,6E-03	6,2E-04	1,4E-03
38	9,7E-01	5,8E-04	6,2E-04	3,2E-03	4,3E-03	9,3E-03	1,0E-02	3,4E-02	1,3E-03	1,6E-03	6,2E-04	1,4E-03
39	9,7E-01	5,6E-04	6,8E-04	3,1E-03	4,0E-03	9,9E-03	1,0E-02	3,4E-02	1,5E-03	1,5E-03	6,3E-04	1,4E-03

40	9,7E-01	5,6E-04	6,7E-04	3,0E-03	4,1E-03	1,1E-02	1,1E-02	3,4E-02	1,5E-03	1,4E-03	6,8E-04	1,4E-03
41	9,7E-01	5,6E-04	7,2E-04	2,9E-03	3,9E-03	9,9E-03	1,1E-02	3,3E-02	1,5E-03	1,4E-03	6,5E-04	1,4E-03
42	9,7E-01	5,5E-04	8,2E-04	3,0E-03	3,9E-03	1,0E-02	1,2E-02	3,2E-02	1,6E-03	1,3E-03	7,5E-04	1,3E-03
43	9,7E-01	5,5E-04	6,9E-04	2,8E-03	3,8E-03	9,4E-03	1,2E-02	3,3E-02	1,6E-03	1,4E-03	7,0E-04	1,3E-03
44	9,7E-01	5,5E-04	8,1E-04	2,7E-03	3,8E-03	9,4E-03	1,2E-02	3,2E-02	1,6E-03	1,4E-03	7,1E-04	1,3E-03
45	9,7E-01	5,3E-04	7,0E-04	2,7E-03	3,6E-03	1,0E-02	1,2E-02	3,2E-02	1,6E-03	1,3E-03	7,0E-04	1,3E-03
46	9,7E-01	5,2E-04	6,7E-04	2,7E-03	3,7E-03	9,0E-03	1,2E-02	3,2E-02	1,6E-03	1,3E-03	7,0E-04	1,3E-03
47	9,7E-01	5,2E-04	5,7E-04	2,6E-03	3,5E-03	9,9E-03	1,3E-02	3,1E-02	1,6E-03	1,4E-03	6,9E-04	1,3E-03
48	9,7E-01	5,2E-04	5,2E-04	2,5E-03	3,4E-03	9,6E-03	1,3E-02	3,1E-02	1,6E-03	1,3E-03	7,3E-04	1,3E-03
49	9,7E-01	5,1E-04	3,0E-04	2,5E-03	3,4E-03	9,8E-03	1,3E-02	3,1E-02	1,6E-03	1,3E-03	7,4E-04	1,3E-03
50	9,7E-01	5,1E-04	4,4E-04	2,5E-03	3,4E-03	1,1E-02	1,4E-02	3,0E-02	1,7E-03	1,2E-03	7,7E-04	1,3E-03
51	9,7E-01	4,9E-04	5,1E-04	2,5E-03	3,5E-03	9,9E-03	1,4E-02	3,0E-02	1,7E-03	1,2E-03	7,4E-04	1,3E-03
52	9,7E-01	5,1E-04	6,8E-04	2,2E-03	3,6E-03	7,2E-03	1,5E-02	2,9E-02	1,8E-03	1,2E-03	7,8E-04	1,2E-03
53	9,7E-01	4,8E-04	6,3E-04	2,1E-03	3,1E-03	8,5E-03	1,5E-02	3,0E-02	1,7E-03	1,2E-03	7,2E-04	1,3E-03
54	9,7E-01	4,9E-04	4,0E-04	2,1E-03	3,1E-03	9,4E-03	1,5E-02	2,9E-02	1,8E-03	1,2E-03	7,6E-04	1,3E-03
55	9,7E-01	5,0E-04	6,6E-04	2,1E-03	3,0E-03	9,6E-03	1,6E-02	2,8E-02	1,8E-03	1,1E-03	8,0E-04	1,2E-03
56	9,7E-01	4,8E-04	1,9E-04	2,1E-03	3,1E-03	9,2E-03	1,6E-02	2,8E-02	1,8E-03	1,1E-03	7,8E-04	1,2E-03
57	9,7E-01	4,8E-04	1,6E-04	1,9E-03	2,9E-03	1,0E-02	1,7E-02	2,8E-02	1,9E-03	1,1E-03	8,2E-04	1,2E-03
58	9,7E-01	4,8E-04	1,2E-04	2,0E-03	2,9E-03	1,0E-02	1,7E-02	2,7E-02	1,9E-03	1,1E-03	7,9E-04	1,2E-03
59	9,7E-01	4,7E-04	3,0E-04	1,9E-03	2,9E-03	9,7E-03	1,7E-02	2,7E-02	2,0E-03	9,9E-04	8,4E-04	1,2E-03
60	9,7E-01	4,6E-04	4,9E-07	1,9E-03	2,7E-03	9,4E-03	1,7E-02	2,7E-02	1,9E-03	1,0E-03	8,1E-04	1,2E-03
<b>S</b>	<b>5,8E+01</b>	<b>3,9E-02</b>	<b>4,3E-02</b>	<b>3,1E-01</b>	<b>2,4E-01</b>	<b>4,1E-01</b>	<b>5,4E-01</b>	<b>2,1E+0</b>	<b>7,1E-02</b>	<b>1,1E-01</b>	<b>3,8E-02</b>	<b>8,4E-02</b>
<b>m</b>	<b>9,7E-01</b>	<b>6,5E-04</b>	<b>7,1E-04</b>	<b>5,1E-03</b>	<b>4,0E-03</b>	<b>6,9E-03</b>	<b>9,1E-03</b>	<b>3,5E-02</b>	<b>1,2E-03</b>	<b>1,8E-03</b>	<b>6,3E-04</b>	<b>1,4E-03</b>

*Tabelle B.1.3 Konzentrationen der Gaskomponenten bei thermischer Behandlung von Göppinger Flugasche*

Tabelle B.2.1 enthält die integrierten Peakflächen für PCDF aus BCR-Flugasche (Kapitel 5.7)

A	B	C	D	E	F	J	K	L	L*	N	O	P
<b>Cl1</b>	9,6-10,6	6,4E+06	2,0E+06	3,2E+06	1,1E+06	5,64	84,9				54,5	46,3
	10,7-11,4	5,3E+06	1,7E+06	2,6E+06	8,7E+05	6,12	86,0				45,5	39,1
							<b>85,4</b>					<b>85,4</b>
<b>Cl2</b>	12,2	6,6E+05	4,2E+05	5,5E+05	1,3E+05	5,10	83,6					
	13,3	1,1E+06	6,7E+05	1,4E+06	7,5E+05	1,41	58,5				6,2	3,6
	13,9	6,2E+05	4,0E+05	4,8E+05	8,2E+04	7,55	88,3					0,0
	14,1	1,2E+06	7,5E+05	9,0E+05	1,5E+05	7,67	88,5				6,9	6,1
	14,2	1,4E+06	9,0E+05	1,7E+06	8,0E+05	1,76	63,8				8,3	5,3
	14,3	1,3E+06	8,5E+05	1,3E+06	4,7E+05	2,81	73,7				7,8	5,7
	14,5	8,2E+05	5,2E+05	9,0E+05	3,8E+05	2,17	68,5					0,0
	14,7	2,7E+06	1,7E+06	3,0E+06	1,2E+06	2,21	68,9				15,9	10,9
	15,0	3,3E+06	2,1E+06	2,9E+06	8,1E+05	4,06	80,2				19,1	15,4
	15,2	1,8E+06	1,2E+06	2,3E+06	1,1E+06	1,59	61,3				10,7	6,5
	15,7	1,1E+06	7,1E+05	1,2E+06	4,6E+05	2,40	70,5				6,5	4,6
	16,2	3,2E+06	2,0E+06	3,8E+06	1,8E+06	1,79	64,1				18,7	12,0
							<b>70,0</b>					<b>70,1</b>
<b>Cl3</b>	16,5	2,0E+06	1,9E+06	3,0E+06	1,0E+06	1,99	66,5				6,5	4,3
	17,2	2,0E+06	1,9E+06	2,1E+06	1,8E+05	11,1	91,7				6,3	5,8
	17,4	9,4E+05	9,0E+05	1,5E+06	5,8E+05	1,62	61,8					0,0
	17,9	1,2E+06	1,1E+06	1,8E+06	6,1E+05	1,97	66,3				3,8	2,5
	18,0	1,9E+06	1,8E+06	2,7E+06	9,2E+05	2,06	67,3				6,0	4,1
	18,3	1,2E+06	1,1E+06	1,8E+06	7,2E+05	1,61	61,7				3,7	2,3
	18,9	4,4E+05	4,2E+05	7,0E+05	2,8E+05	1,60	61,5					0,0
	19,0	2,8E+06	2,6E+06	5,4E+06	2,8E+06	0,99	49,9				8,8	4,4
	19,1	3,5E+06	3,4E+06	4,8E+06	1,4E+06	2,47	71,2				11,2	8,0
	19,4	8,1E+05	7,8E+05	1,5E+06	6,9E+05	1,18	54,1					0,0
	19,5	2,7E+05	2,6E+05	6,0E+05	3,4E+05	0,78	43,7					0,0
	19,7	1,1E+06	1,1E+06	1,5E+06	4,6E+05	2,40	70,6				3,5	2,5
	20,0	2,0E+06	1,9E+06	5,7E+07	5,5E+07	0,04	3,6					0,0
	20,3	3,6E+06	3,5E+06	6,8E+06	3,3E+06	1,09	52,2				11,5	6,0
	20,5	1,9E+06	1,8E+06	2,4E+06	5,1E+05	3,72	78,8				6,1	4,8
	21,0	1,5E+06	1,5E+06	2,8E+06	1,3E+06	1,19	54,4				4,9	2,7
	21,1	4,2E+06	4,1E+06	8,2E+06	4,1E+06	1,03	50,7				13,5	6,9

	21,5	1,5E+06	1,4E+06	2,4E+06	9,9E+05	1,47	59,5				4,7	2,8
	22,0	2,9E+06	2,8E+06	5,8E+06	3,0E+06	0,99	49,9				9,4	4,7
<b>m</b>							<b>63,6</b>					<b>61,6</b>
<b>CI4</b>	20,8	1,2E+06	1,6E+06	2,1E+06	5,6E+05	2,20	68,7	1,3,6,8	2,3E+06	24,3	4,6	3,2
	21,9	1,1E+05	1,4E+05	2,1E+05	6,7E+04	1,67	62,5	1,3,7,8	2,3E+05	2,4		0,0
	22,2	2,6E+06	3,3E+06	4,8E+06	1,4E+06	1,80	64,2	1,3,4,7/1,4,6,8	5,2E+06	55,3	9,9	6,3
	22,2	1,9E+06	2,4E+06	3,9E+06	1,5E+06	1,21	54,7	1,3,4,7/1,4,6,8	4,4E+06	46,5	7,1	3,9
	22,4	9,7E+05	1,2E+06	1,9E+06	6,3E+05	1,54	60,6	1,2,4,7/1,3,7,9,8	2,1E+06	21,9		0,0
	22,6	1,3E+06	1,6E+06	2,3E+06	7,0E+05	1,81	64,4	1,3,6,7	2,5E+06	26,7	4,8	3,1
	23,1	1,8E+06	2,3E+06	3,4E+06	1,0E+06	1,74	63,5	1,3,4,6/1,3,4,8	3,7E+06	39,2	6,9	4,4
	23,2	8,7E+05	1,1E+06	2,2E+06	1,1E+06	0,83	45,3	1,2,4,8,8	2,5E+06	26,3		0,0
	23,3	7,4E+05	9,5E+05	1,6E+06	6,0E+05	1,24	55,3	1,2,4,6/2,4,6,8	1,7E+06	18,4		0,0
	23,5	2,8E+06	3,6E+06	4,2E+06	6,8E+05	4,07	80,3	1,2,3,7/1,2,6,8/1,4,7,8	4,4E+06	47,2	10,5	8,5
	23,6	7,6E+05	9,7E+05	1,5E+06	5,1E+05	1,48	59,6	1,2,3,7/1,2,6,8/1,4,7,8	1,6E+06	17,4		0,0
	23,8	2,5E+05	3,2E+05	5,9E+05	2,7E+05	0,92	47,9	1,3,6,9	6,7E+05	7,1		0,0
	24,0	9,5E+05	1,2E+06	2,0E+06	8,0E+05	1,19	54,3	1,4,6,7	2,2E+06	23,8		0,0
	24,3	5,3E+05	6,8E+05	1,9E+06	1,2E+06	0,45	30,9	1,2,3,8	2,2E+06	23,6		0,0
	24,4	2,7E+06	3,4E+06	5,3E+06	1,8E+06	1,46	59,3	1,6,7,8	5,8E+06	61,8	10,2	6,0
	24,6	1,1E+06	1,4E+06	2,1E+06	7,2E+05	1,49	59,8	1,2,3,4/1,2,3,6	2,3E+06	24,6	4,1	2,4
	24,8	1,8E+06	2,3E+06	3,2E+06	9,1E+05	1,93	65,9	1,2,7,8/2,3,6,8	3,4E+06	36,6	6,7	4,4
	25,1	4,1E+05	5,2E+05	6,8E+05	1,6E+05	2,59	72,1	1,3,4,9	7,2E+05	7,7		0,0
	25,4	2,7E+06	3,5E+06	5,7E+06	2,2E+06	1,25	55,6	1,2,6,7/1,4,6,9/2,4,6,7	6,3E+06	67,1	10,3	5,7
	25,5	1,5E+05	1,9E+05	4,0E+05	2,1E+05	0,69	40,8	1,2,7,9	4,6E+05	4,9		0,0
	25,7	1,6E+05	2,1E+05	3,4E+05	1,3E+05	1,24	55,5	1,2,4,9	3,7E+05	4,0		0,0
	25,9	1,2E+06	1,5E+06	3,7E+06	2,3E+06	0,52	34,0	2,3,4,7	4,4E+06	46,6	4,4	1,5
	26,0	7,5E+05	9,6E+05	1,2E+06	2,5E+05	3,04	75,2	2,3,7,8	1,3E+06	13,6		0,0
	26,3	8,9E+05	1,1E+06	1,7E+06	6,0E+05	1,49	59,8	2,3,4,8	1,9E+06	20,3		0,0
	26,6	1,6E+06	2,0E+06	3,5E+06	1,4E+06	1,11	52,6	2,3,4,6	3,9E+06	41,5	6,1	3,2
	26,8	1,9E+06	2,5E+06	4,3E+06	1,8E+06	1,04	51,1	1,2,3,9/2,3,6,7	4,8E+06	51,2	7,3	3,7
	27,1	2,1E+05	2,7E+05	4,5E+05	1,8E+05	1,14	53,2	1,2,6,9	5,0E+05	5,3		0,0
	27,6	1,9E+06	2,4E+06	4,9E+06	2,5E+06	0,76	43,3	3,4,6,7	5,6E+06	60,0	7,2	3,1
	29,1	1,1E+05	1,4E+05	2,0E+05	5,1E+04	2,23	69,1	1,2,8,9	2,1E+05	2,2		0,0
<b>STD</b>	25,0	4,9E+06						2,3,7,8				
							<b>58,6</b>					<b>59,4</b>
<b>CI5</b>	25,7	9,7E+05	1,6E+06	2,5E+06	9,8E+05	1,00	50,0	1,3,4,6,8	3,1E+06	33,5		
	26,1	9,8E+05	1,6E+06	2,2E+06	6,5E+05	1,50	60,0	1,2,4,6,8	2,6E+06	28,1		
	27,2	1,3E+06	2,0E+06	3,0E+06	9,9E+05	1,29	56,3	1,3,6,7,8	3,6E+06	39,1	8,2	4,6
	27,6	4,2E+05	6,7E+05	9,4E+05	2,7E+05	1,58	61,2	1,2,3,6,8	1,1E+06	11,8		0,0
	27,7	3,1E+06	4,9E+06	6,6E+06	1,7E+06	1,80	64,2	1,3,4,7,8/1,3,4,7,9	7,6E+06	81,6	19,4	12,5
	28,1	1,2E+06	2,0E+06	3,3E+06	1,3E+06	0,95	48,6	1,3,4,6,7	4,1E+06	43,7	7,9	3,8
	28,3	1,4E+06	2,3E+06	3,1E+06	8,2E+05	1,76	63,8	1,2,4,6,7	3,6E+06	39,1	9,2	5,9
	28,5	1,1E+06	1,7E+06	2,8E+06	1,1E+06	1,02	50,4	1,2,4,7,8	3,4E+06	36,9	6,9	3,5
	28,7	6,5E+05	1,0E+06	1,6E+06	5,4E+05	1,19	54,3	1,2,3,4,7	1,9E+06	20,5		0,0
	29,1	3,5E+05	5,5E+05	9,4E+05	3,9E+05	0,89	47,0	1,3,4,6,9	1,2E+06	12,6		0,0
	29,4	8,0E+05	1,3E+06	1,9E+06	6,3E+05	1,27	55,9	1,2,3,7,8	2,3E+06	24,6		0,0
	29,5	1,3E+06	2,1E+06	3,1E+06	1,1E+06	1,23	55,1	1,2,3,4,6/1,2,3,4,8	3,7E+06	40,2	8,2	4,5
	30,0	1,0E+06	1,6E+06	2,5E+06	8,9E+05	1,13	53,1	1,2,3,6,7	3,0E+06	32,7	6,4	3,4
	30,3	1,1E+05	1,8E+05	3,1E+05	1,3E+05	0,84	45,7	1,2,3,7,9/1,2,4,6,9	3,9E+05	4,2		0,0
	30,4	2,1E+06	3,3E+06	5,4E+06	2,0E+06	1,02	50,6	1,2,6,7,8/2,3,4,6,8	6,6E+06	70,8	13,3	6,7
	31,7	3,5E+05	5,6E+05	8,8E+05	3,2E+05	1,09	52,2	1,2,6,7,9/1,2,4,8,9/1,2,3,6,9	1,1E+06	11,5		0,0
	32,6	1,1E+06	1,8E+06	3,1E+06	1,3E+06	0,91	47,5	2,3,4,7,8	3,8E+06	41,2	7,3	3,4
	32,8	1,5E+05	2,5E+05	4,0E+05	1,5E+05	1,04	50,9	1,2,3,4,9	4,8E+05	5,2		0,0
	33,6	2,1E+06	3,3E+06	6,0E+06	2,6E+06	0,79	44,1	2,3,4,6,7	7,6E+06	81,2	13,3	5,8
	34,8	1,0E+05	1,7E+05	2,9E+05	1,2E+05	0,86	46,3	1,2,3,8,9	3,6E+05	3,9		0,0
<b>STD</b>	30,8	4,5E+06						2,3,4,7,8				
<b>m</b>							<b>53,4</b>					<b>54,2</b>
<b>CI6</b>	33,2	7,9E+05	1,5E+06	2,2E+06	6,5E+05	1,22	54,9	1,2,3,4,6,8	2,8E+06	31,8		
	33,6	1,3E+06	2,5E+06	5,8E+06	3,3E+06	0,39	27,8	1,3,4,6,7,8	8,9E+06	102	26,3	7,3
	33,7	1,3E+06	2,6E+06	3,5E+06	8,7E+05	1,55	60,9	1,2,4,6,7,8	4,3E+06	48,7	27,6	16,8
	34,0	2,0E+05	3,9E+05	6,0E+05	2,1E+05	0,96	49,0	1,3,4,6,7,9	8,0E+05	9,2		0,0
	34,9	1,8E+05	3,4E+05	6,3E+05	2,9E+05	0,62	38,4	1,2,4,6,7,9	9,0E+05	10,3		0,0
	36,1	1,0E+06	2,0E+06	2,7E+06	6,8E+05	1,51	60,2	1,2,3,4,7,8/1,2,4,6,8,9	3,3E+06	37,6	21,0	12,6
	36,4	8,5E+05	1,6E+06	2,4E+06	7,5E+05	1,12	52,9	1,2,3,6,7,8	3,1E+06	35,2		0,0
	36,7	1,2E+06	2,4E+06	3,6E+06	1,3E+06	0,97	49,2	1,2,3,4,6,7/1,2,3,4,7,9	4,8E+06	54,9	25,1	12,4
	37,8	1,4E+05	2,7E+05	3,3E+05	6,5E+04	2,15	68,2	1,2,3,6,7,9	3,9E+05	4,5		0,0
	38,8	1,3E+05	2,5E+05	4,3E+05	1,7E+05	0,77	43,4	1,2,3,6,8,9	5,9E+05	6,7		0,0
	39,0	5,5E+04	1,0E+05	2,4E+05	1,4E+05	0,39	28,3	1,2,3,4,6,9	3,7E+05	4,2		0,0

	41,8	5,5E+05	1,0E+06	2,0E+06	9,3E+05	0,59	37,1	2,3,4,6,7,8	2,8E+06	32,4		0,0
<b>STD</b>	38,5	4,4E+06						1,2,3,6,7,8				
<b>m</b>							<b>49,5</b>					<b>49,1</b>
<b>CI7</b>	45,3	1,3E+06	3,1E+06	4,7E+06	1,6E+06	0,83	45,4	1,2,3,4,6,7,8	6,8E+06	78,2	27,5	12,5
	46,8	1,8E+05	4,1E+05	8,1E+05	4,0E+05	0,44	30,7	1,2,3,4,6,7,9	1,3E+06	15,3	3,6	1,1
	48,6	7,7E+04	1,8E+05	3,7E+05	1,9E+05	0,40	28,5	1,2,3,4,6,8,9	6,2E+05	7,1	1,6	0,4
	54,3	3,5E+04	8,0E+04	2,4E+05	1,6E+05	0,22	17,9	1,2,3,4,7,8,9	4,5E+05	5,2	0,7	0,1
<b>STD</b>	50,2	3,9E+06										
							<b>45,4</b>					<b>45,4</b>
<b>CI8</b>	n.n.											

Tabelle B.2.1 PCDF-Bildung aus BCR-Flugasche

Tabelle B.2.2 enthält die integrierten Peakflächen für PCDD aus BCR-Flugasche (Kapitel 5.7)

A	B	C	D	E	F	G*	H*	I*	J	K	L	M	N	O
<b>CI2</b>	13,9	9,7E+05	6,2E+05	5,3E+05	-8,7E+04	4,2E+04	5,3E+05	4,9E+05	2,10	67,7			0,05	3,7
	14,9	1,1E+07	7,3E+06	4,6E+06	-2,7E+06	-	3,0E+06	3,6E+06	4,49	81,8			0,63	51,9
						6,0E+05								
	15,0	1,6E+06	1,0E+06	9,9E+05	-4,9E+04	1,3E+05	1,0E+06	9,0E+05	1,82	64,6			0,09	5,8
	15,4	2,1E+06	1,4E+06	1,2E+06	-2,0E+05	8,2E+04	6,6E+05	5,8E+05	4,21	80,8			0,12	9,5
	15,5	1,9E+06	1,2E+06	9,8E+05	-2,0E+05	5,5E+04	6,6E+05	6,1E+05	3,49	77,7			0,10	8,0
<b>S</b>		1,8E+07			-3,3E+06			6,2E+06						
<b>m</b>										<b>74,5</b>				<b>78,9</b>
<b>CI3</b>	18,6	1,5E+06	1,4E+06	1,6E+06	2,0E+05	6,6E+05	1,6E+06	9,4E+05	1,54	60,7			0,39	24,0
	18,9	2,0E+05	1,9E+05	2,4E+05	4,6E+04	1,1E+05	3,2E+05	2,1E+05	0,93	48,2			0,05	2,5
	19,4	1,0E+05	9,6E+04	1,7E+05	7,9E+04	1,1E+05	2,6E+05	1,5E+05	0,72	41,8			0,03	1,1
	20,0	1,1E+06	1,1E+06	1,4E+06	3,1E+05	6,5E+05	1,4E+06	7,9E+05	1,36	57,7			0,30	17,2
	21,1	4,5E+05	4,4E+05	5,6E+05	1,2E+05	2,6E+05	6,5E+05	3,9E+05	1,14	53,3			0,12	6,4
	21,2	4,2E+05	4,0E+05	5,3E+05	1,3E+05	2,6E+05	6,6E+05	4,0E+05	1,04	50,9			0,11	5,6
<b>S</b>		3,8E+06			8,9E+05			2,9E+06						
<b>m</b>										<b>52,1</b>				<b>56,7</b>
<b>CI4</b>	21,9	2,8E+05	3,6E+05	4,1E+05	5,4E+04	2,5E+05	3,9E+05	1,4E+05	1,83	64,7	1,3,6,8	1	0,03	1,8
	22,7	8,4E+05	1,1E+06	1,3E+06	2,1E+05	8,0E+05	1,0E+06	2,2E+05	2,94	74,6	1,3,7,9	3	0,09	6,4
	23,6	1,9E+06	2,5E+06	3,2E+06	6,6E+05	2,1E+06	2,8E+06	7,2E+05	2,17	68,4	1,3,7,8/1,3,6,9	9	0,20	13,4
	24,0	2,0E+06	2,6E+06	3,4E+06	8,6E+05	2,4E+06	3,2E+06	8,4E+05	1,93	65,9	1,2,4,7/1,2,4,8	10	0,20	13,4
	24,5	5,7E+05	7,3E+05	9,1E+05	1,8E+05	6,0E+05	9,2E+05	3,2E+05	1,61	61,6	1,2,7,8	3	0,06	3,5
	24,6	4,5E+05	5,7E+05	6,9E+05	1,2E+05	4,3E+05	6,4E+05	2,0E+05	1,93	65,8	1,4,7,8	2	0,04	3,0
	24,9	5,8E+05	7,5E+05	1,2E+06	4,5E+05	9,7E+05	2,3E+06	1,3E+06	0,52	34,1	1,2,4,6/1,2,4,9	6		0,0
	25,1	5,6E+05	7,2E+05	8,4E+05	1,2E+05	5,1E+05	7,6E+05	2,5E+05	2,03	67,0	2,3,7,8	3	0,06	3,8
	25,3	1,8E+06	2,3E+06	3,2E+06	9,1E+05	2,3E+06	3,2E+06	9,0E+05	1,69	62,8	1,2,3,7/1,2,6,8 1,2,3,4/1,2,3,8	10	0,18	11,6
	25,5	1,8E+05	2,4E+05	3,3E+05	9,4E+04	2,4E+05	3,5E+05	1,1E+05	1,45	59,2	1,2,3,6/1,4,6,9	1	0,02	1,1
	26,2	1,0E+06	1,3E+06	1,9E+06	6,0E+05	1,4E+06	2,0E+06	5,3E+05	1,57	61,1	1,2,7,9	6	0,10	6,2
	26,3	2,3E+05	3,0E+05	4,8E+05	1,8E+05	3,8E+05	4,9E+05	1,0E+05	1,66	62,4	1,2,6,7	1	0,02	1,5
<b>STD</b>	23,8	2,9E+07												
<b>S</b>		9,9E+06			4,0E+06			4,3E+06						
<b>m</b>										<b>64,9</b>				<b>65,7</b>
<b>CI5</b>	27,7	1,2E+06	2,0E+06	2,4E+06	4,8E+05	2,1E+06	2,7E+06	6,3E+05	1,70	63,0	1,2,4,6,8/1,2,4,7,9	13	0,21	13,3
	28,6	5,4E+05	8,5E+05	1,1E+06	2,0E+05	9,0E+05	1,2E+06	2,9E+05	1,62	61,9	1,2,3,6,8	6	0,09	5,7
	29,1	5,6E+05	8,9E+05	1,1E+06	1,9E+05	9,0E+05	1,2E+06	3,1E+05	1,62	61,9	1,2,4,7,8	6	0,10	5,9
	29,5	8,4E+05	1,3E+06	1,7E+06	3,9E+05	1,5E+06	1,8E+06	3,3E+05	1,98	66,4	1,2,3,7,9	8	0,14	9,5
	30,5	2,5E+05	3,9E+05	5,3E+05	1,4E+05	4,8E+05	6,5E+05	1,6E+05	1,35	57,5	1,2,3,4,7	3	0,04	2,4
	30,6	2,6E+05	4,1E+05	4,5E+05	4,2E+04	3,4E+05	5,2E+05	1,8E+05	1,37	57,7	1,2,3,6,9	3	0,04	2,5
	30,9	1,5E+06	2,3E+06	3,1E+06	7,2E+05	2,7E+06	3,6E+06	8,6E+05	1,49	59,9	1,2,3,7,8/1,2,4,6,7/1,2,4,8,9	17	0,25	15,0
	31,5	1,1E+05	1,7E+05	2,8E+05	1,1E+05	3,0E+05	6,8E+05	3,9E+05	0,37	27,1	1,2,3,4,6			0,0
	31,9	3,5E+05	5,5E+05	6,4E+05	9,2E+04	5,2E+05	7,6E+05	2,4E+05	1,36	57,5	1,2,3,6,7	4	0,06	3,4
	33,3	3,8E+05	6,1E+05	8,4E+05	2,3E+05	7,8E+05	9,2E+05	1,4E+05	1,94	66,0	1,2,3,8,9	4	0,07	4,3
<b>STD</b>	30,9	2,0E+07												
<b>S</b>		5,9E+06			2,5E+06			3,1E+06						

<b>m</b>											<b>61,3</b>				<b>61,9</b>
<b>Cl6</b>	34,9	6,3E+05	1,2E+06	1,5E+06	2,5E+05	1,5E+06	2,0E+06	4,7E+05	1,27	55,9	1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9	9	0,18	10,1	
	35,6	3,7E+05	7,2E+05	1,2E+06	4,5E+05	1,5E+06	1,7E+06	2,6E+05	1,24	55,4	1,2,3,4,6,8	8	0,11	6,0	
	36,7	9,2E+05	1,8E+06	2,3E+06	5,8E+05	2,6E+06	3,4E+06	8,0E+05	1,10	52,4	1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9	16	0,26	13,8	
	38,2	3,7E+05	7,1E+05	9,5E+05	2,3E+05	1,0E+06	1,3E+06	2,8E+05	1,23	55,1	1,2,3,4,7,8/1,2,3,4,6,9	6	0,11	5,9	
	38,6	3,8E+05	7,4E+05	7,9E+05	5,3E+04	7,1E+05	1,0E+06	3,2E+05	1,19	54,3	1,2,3,6,7,8	5	0,11	6,0	
	40,3	2,1E+05	4,0E+05	5,7E+05	1,7E+05	6,7E+05	8,5E+05	1,9E+05	1,08	51,9	1,2,3,7,8,9	4	0,06	3,1	
	40,8	6,0E+05	1,2E+06	1,9E+06	7,8E+05	2,5E+06	2,9E+06	3,7E+05	1,31	56,7	1,2,3,4,6,7	12	0,17	9,8	
<b>STD</b>	38,5	1,7E+07													
<b>S</b>		3,5E+06			2,5E+06			2,7E+06							
<b>m</b>										<b>54,5</b>				<b>54,6</b>	
<b>Cl7</b>	47,1	4,0E+05	9,1E+05	1,3E+06	3,9E+05	1,8E+06	2,2E+06	3,8E+05	1,05	51,2	1,2,3,4,6,7,9	12	0,48	24,6	
	50,6	4,3E+05	9,9E+05	1,4E+06	4,5E+05	2,0E+06	2,4E+06	4,4E+05	0,98	49,6	1,2,3,4,6,7,8	14	0,52	25,8	
<b>STD</b>	50,6	1,4E+07													
<b>S</b>		8,4E+05			8,4E+05			8,2E+05							
<b>m</b>										<b>50,4</b>				<b>50,4</b>	
<b>Cl8</b>	68,0	5,6E+05	1,5E+06	2,0E+06	5,4E+05	2,3E+06	3,9E+06	1,6E+06	0,45	<b>31,0</b>		17		<b>31,0</b>	
<b>STD</b>	68,0	4,0E+07													

Tabelle B.2.2 PCDD-Bildung aus BCR-Flugasche

Tabelle B.2.3 enthält die Konzentrationen einzelner Gaskomponenten als gemittelte Werte aus je 5 Messungen pro Minute.

Min.	He	CO	CO*	CO2	CO*O	CO2*	O2*	<sup>18</sup> O <sub>2</sub> abs.	<sup>18</sup> O- <sup>16</sup> O	<sup>18</sup> O- <sup>16</sup> O abs.	<sup>16</sup> O <sub>2</sub>	<sup>16</sup> O <sub>2</sub> abs.
1	9,5E-01	1,8E-07	4,9E-09	2,1E-08	2,1E-08	2,1E-08	5,1E-02	0,0E+00	4,3E-03	0,0E+00	2,5E-03	0,0E+00
2	9,5E-01	1,8E-07	4,9E-09	2,1E-08	2,1E-08	2,1E-08	5,2E-02	-2,0E-04	4,6E-03	-2,3E-04	2,5E-03	0,0E+00
3	9,5E-01	1,8E-07	4,9E-09	2,1E-08	2,1E-08	2,1E-08	5,1E-02	3,0E-04	4,6E-03	-2,1E-04	2,6E-03	-6,0E-05
4	9,5E-01	2,1E-04	3,5E-07	0,0E+0	0,0E+0	2,2E-08	4,5E-02	6,4E-03	3,9E-03	4,0E-04	2,2E-03	3,7E-04
5	9,5E-01	3,2E-04	5,7E-07	1,2E-03	0,0E+0	2,2E-08	4,0E-02	1,1E-02	3,7E-03	6,6E-04	2,0E-03	5,6E-04
6	9,4E-01	4,1E-04	5,2E-05	8,1E-03	2,5E-03	3,8E-04	3,3E-02	1,8E-02	3,5E-03	8,4E-04	1,6E-03	9,1E-04
7	9,4E-01	4,3E-04	7,6E-05	9,8E-03	3,4E-03	5,6E-04	3,1E-02	2,0E-02	3,4E-03	9,5E-04	1,6E-03	9,4E-04
8	9,4E-01	4,6E-04	9,5E-05	1,2E-02	5,0E-03	9,1E-04	3,0E-02	2,2E-02	3,3E-03	1,1E-03	1,5E-03	1,0E-03
9	9,3E-01	5,0E-04	1,1E-04	1,3E-02	6,8E-03	1,4E-03	2,7E-02	2,4E-02	3,3E-03	1,1E-03	1,5E-03	1,0E-03
10	9,3E-01	5,2E-04	1,2E-04	1,5E-02	8,6E-03	2,2E-03	2,6E-02	2,5E-02	3,1E-03	1,2E-03	1,4E-03	1,1E-03
11	9,3E-01	5,5E-04	1,4E-04	1,5E-02	1,1E-02	2,9E-03	2,7E-02	2,5E-02	3,2E-03	1,1E-03	1,4E-03	1,1E-03
12	9,3E-01	5,6E-04	1,5E-04	1,6E-02	1,2E-02	3,7E-03	2,6E-02	2,5E-02	3,3E-03	1,1E-03	1,5E-03	1,0E-03
13	9,3E-01	5,7E-04	1,7E-04	1,6E-02	1,3E-02	4,5E-03	2,7E-02	2,4E-02	3,5E-03	8,0E-04	1,5E-03	1,0E-03
14	9,3E-01	5,7E-04	1,7E-04	1,5E-02	1,4E-02	5,2E-03	2,8E-02	2,4E-02	3,6E-03	7,8E-04	1,4E-03	1,1E-03
15	9,3E-01	5,6E-04	1,7E-04	1,5E-02	1,5E-02	5,9E-03	2,9E-02	2,3E-02	3,7E-03	6,8E-04	1,5E-03	1,1E-03
16	9,3E-01	5,5E-04	1,8E-04	1,4E-02	1,5E-02	6,4E-03	3,0E-02	2,2E-02	3,7E-03	6,2E-04	1,5E-03	9,9E-04
17	9,3E-01	5,5E-04	2,0E-04	1,3E-02	1,5E-02	6,7E-03	3,0E-02	2,1E-02	3,7E-03	6,6E-04	1,5E-03	9,9E-04
18	9,3E-01	5,1E-04	1,7E-04	1,2E-02	1,5E-02	6,8E-03	3,1E-02	2,0E-02	3,8E-03	5,2E-04	1,5E-03	1,0E-03
19	9,3E-01	5,0E-04	1,6E-04	1,1E-02	1,4E-02	7,1E-03	3,2E-02	2,0E-02	3,9E-03	4,7E-04	1,6E-03	9,7E-04
20	9,3E-01	5,0E-04	1,9E-04	1,1E-02	1,4E-02	7,4E-03	3,3E-02	1,8E-02	3,8E-03	5,0E-04	1,6E-03	9,2E-04
21	9,3E-01	4,7E-04	1,6E-04	9,8E-03	1,4E-02	7,3E-03	3,4E-02	1,8E-02	4,0E-03	3,6E-04	1,6E-03	9,0E-04
22	9,3E-01	4,7E-04	1,6E-04	9,4E-03	1,4E-02	7,5E-03	3,5E-02	1,6E-02	4,1E-03	2,3E-04	1,7E-03	8,7E-04
23	9,3E-01	4,6E-04	1,7E-04	8,8E-03	1,3E-02	7,4E-03	3,6E-02	1,5E-02	4,1E-03	2,1E-04	1,7E-03	8,5E-04
24	9,3E-01	4,5E-04	1,5E-04	8,1E-03	1,3E-02	7,4E-03	3,7E-02	1,5E-02	4,1E-03	2,0E-04	1,7E-03	8,4E-04
25	9,3E-01	4,2E-04	1,7E-04	7,9E-03	1,2E-02	7,4E-03	4,0E-02	1,1E-02	4,2E-03	1,6E-04	1,9E-03	6,1E-04
26	9,3E-01	4,2E-04	1,4E-04	7,2E-03	1,2E-02	7,2E-03	3,9E-02	1,2E-02	4,1E-03	2,2E-04	1,8E-03	7,4E-04
27	9,3E-01	4,0E-04	1,4E-04	6,6E-03	1,1E-02	7,3E-03	4,0E-02	1,2E-02	4,2E-03	1,5E-04	1,8E-03	6,9E-04
28	9,3E-01	4,1E-04	1,5E-04	5,7E-03	1,0E-02	6,5E-03	3,9E-02	1,2E-02	4,3E-03	9,0E-05	1,8E-03	7,5E-04
29	9,3E-01	4,1E-04	1,6E-04	5,2E-03	9,4E-03	6,2E-03	3,9E-02	1,2E-02	4,3E-03	7,0E-05	1,8E-03	7,7E-04
30	9,4E-01	3,8E-04	1,3E-04	5,3E-03	9,8E-03	6,7E-03	4,1E-02	1,1E-02	4,3E-03	2,0E-05	1,8E-03	7,1E-04
31	9,3E-01	3,7E-04	1,2E-04	5,0E-03	9,4E-03	6,5E-03	4,1E-02	1,0E-02	4,2E-03	1,8E-04	1,8E-03	7,1E-04
32	9,4E-01	3,7E-04	1,2E-04	4,5E-03	8,7E-03	6,0E-03	4,1E-02	1,1E-02	4,2E-03	1,6E-04	1,8E-03	7,3E-04
33	9,3E-01	3,6E-04	1,1E-04	4,3E-03	8,4E-03	5,9E-03	4,1E-02	9,9E-03	4,2E-03	1,0E-04	1,8E-03	7,0E-04
34	9,3E-01	3,5E-04	1,2E-04	3,9E-03	7,7E-03	5,6E-03	4,1E-02	1,1E-02	4,1E-03	2,7E-04	1,8E-03	7,5E-04
35	9,4E-01	3,4E-04	1,1E-04	3,8E-03	7,7E-03	5,5E-03	4,2E-02	9,1E-03	4,3E-03	4,0E-05	1,9E-03	6,7E-04
36	9,3E-01	3,4E-04	9,2E-05	3,5E-03	7,4E-03	5,5E-03	4,2E-02	8,9E-03	4,2E-03	1,3E-04	1,9E-03	6,0E-04
37	9,3E-01	3,3E-04	9,4E-05	3,4E-03	7,2E-03	5,3E-03	4,3E-02	8,1E-03	4,1E-03	2,1E-04	2,0E-03	5,5E-04

38	9,4E-01	3,3E-04	8,6E-05	3,2E-03	6,9E-03	5,2E-03	4,4E-02	7,6E-03	4,2E-03	1,7E-04	2,0E-03	5,5E-04
39	9,4E-01	3,2E-04	9,2E-05	3,0E-03	6,6E-03	4,9E-03	4,4E-02	7,6E-03	4,3E-03	3,0E-05	2,0E-03	5,2E-04
40	9,4E-01	3,1E-04	8,9E-05	3,0E-03	6,4E-03	4,9E-03	4,7E-02	4,4E-03	4,2E-03	1,6E-04	2,2E-03	3,4E-04
41	9,4E-01	3,0E-04	7,7E-05	2,8E-03	6,1E-03	4,6E-03	4,6E-02	5,2E-03	4,1E-03	2,7E-04	2,1E-03	4,1E-04
42	9,4E-01	3,1E-04	7,2E-05	2,6E-03	5,9E-03	4,6E-03	4,5E-02	6,6E-03	4,2E-03	1,6E-04	2,0E-03	5,5E-04
43	9,4E-01	3,1E-04	7,5E-05	2,5E-03	5,6E-03	4,4E-03	4,5E-02	6,5E-03	4,2E-03	1,8E-04	2,0E-03	5,1E-04
44	9,4E-01	3,0E-04	7,8E-05	2,4E-03	5,4E-03	4,2E-03	4,5E-02	6,3E-03	4,2E-03	1,3E-04	2,0E-03	4,9E-04
45	9,4E-01	3,0E-04	6,4E-05	2,4E-03	5,3E-03	4,1E-03	4,6E-02	5,0E-03	4,2E-03	1,1E-04	2,1E-03	4,6E-04
46	9,4E-01	3,0E-04	6,5E-05	2,1E-03	5,1E-03	4,0E-03	4,6E-02	5,8E-03	4,2E-03	1,1E-04	2,0E-03	5,1E-04
47	9,4E-01	2,9E-04	6,6E-05	2,0E-03	4,7E-03	3,7E-03	4,5E-02	6,8E-03	4,2E-03	1,3E-04	2,0E-03	5,1E-04
48	9,4E-01	2,9E-04	7,0E-05	1,9E-03	4,6E-03	3,6E-03	4,6E-02	5,8E-03	4,1E-03	2,1E-04	2,0E-03	5,0E-04
49	9,4E-01	2,9E-04	5,8E-05	1,9E-03	4,5E-03	3,6E-03	4,6E-02	5,2E-03	4,1E-03	2,2E-04	2,1E-03	4,7E-04
50	9,4E-01	2,8E-04	6,1E-05	1,9E-03	4,5E-03	3,4E-03	4,8E-02	3,0E-03	4,2E-03	1,5E-04	2,2E-03	3,1E-04
51	9,4E-01	2,8E-04	6,6E-05	1,8E-03	4,3E-03	3,4E-03	4,6E-02	5,0E-03	4,2E-03	1,7E-04	2,1E-03	4,5E-04
52	9,4E-01	2,8E-04	5,5E-05	1,7E-03	4,1E-03	3,3E-03	4,7E-02	4,6E-03	4,3E-03	1,0E-05	2,1E-03	4,3E-04
53	9,4E-01	2,8E-04	5,2E-05	1,6E-03	4,0E-03	3,2E-03	4,7E-02	4,7E-03	4,2E-03	1,2E-04	2,1E-03	4,7E-04
54	9,4E-01	2,8E-04	4,7E-05	1,6E-03	3,9E-03	3,1E-03	4,7E-02	4,7E-03	4,3E-03	6,0E-05	2,1E-03	4,3E-04
55	9,4E-01	2,7E-04	5,5E-05	1,6E-03	3,9E-03	3,0E-03	5,0E-02	1,8E-03	4,3E-03	9,0E-05	2,3E-03	2,5E-04
56	9,4E-01	2,8E-04	4,7E-05	1,5E-03	3,6E-03	2,9E-03	4,7E-02	4,2E-03	4,2E-03	1,4E-04	2,1E-03	4,7E-04
57	9,4E-01	2,7E-04	4,9E-05	1,4E-03	3,6E-03	2,8E-03	4,7E-02	4,0E-03	4,4E-03	-3,0E-05	2,1E-03	4,4E-04
58	9,4E-01	2,7E-04	4,7E-05	1,4E-03	3,4E-03	2,7E-03	4,8E-02	3,8E-03	4,2E-03	1,0E-04	2,1E-03	4,4E-04
59	9,4E-01	2,7E-04	4,9E-05	1,5E-03	3,4E-03	2,6E-03	5,0E-02	1,7E-03	4,2E-03	1,7E-04	2,3E-03	2,5E-04
60	9,4E-01	2,7E-04	4,5E-05	1,3E-03	3,3E-03	2,5E-03	4,8E-02	3,8E-03	4,1E-03	2,0E-04	2,1E-03	4,4E-04
<b>S:</b>	<b>5,6E+01</b>	<b>2,2E-02</b>	<b>5,9E-03</b>	<b>3,5E-01</b>	<b>4,5E-01</b>	<b>2,6E-01</b>	<b>2,4E+0</b>	<b>6,6E-01</b>	<b>2,4E-01</b>	<b>1,9E-02</b>	<b>1,1E-01</b>	<b>3,9E-02</b>
<b>m</b>	<b>9,4E-01</b>	<b>3,6E-04</b>	<b>9,9E-05</b>	<b>5,8E-03</b>	<b>7,4E-03</b>	<b>4,3E-03</b>	<b>4,0E-02</b>	<b>1,1E-02</b>	<b>4,0E-03</b>	<b>3,1E-04</b>	<b>1,9E-03</b>	<b>6,4E-04</b>

Tabelle B.2.3 Konzentrationen der Gaskomponenten bei thermischer Behandlung von BCR-Flugasche

Tabelle B.3.1 enthält die integrierten Peakflächen für PCDF aus EPA-Flugasche (Kapitel 5.7)

A	B	C	D	E	F	J	K	L	L*	N	O	P
<b>CI1</b>	9,6-10,6	5,4E+06	1,7E+06	4,2E+06	2,5E+06	2,17	68,5				63,6	43,5
	10,7-11,4	3,1E+06	1,0E+06	2,9E+06	2,0E+06	1,59	61,4				36,4	22,4
<b>m</b>							<b>65,0</b>					<b>65,9</b>
<b>CI2</b>	12,2	2,3E+06	1,5E+06	2,2E+06	7,4E+05	3,15	75,9				9,5	7,2
	13,3	1,7E+06	1,1E+06	1,6E+06	5,4E+05	3,18	76,1				7,0	5,4
	13,9	7,2E+05	4,6E+05	8,7E+05	4,0E+05	1,79	64,2					0,0
	14,0	1,4E+06	8,9E+05	1,4E+06	5,2E+05	2,68	72,8				5,7	4,1
	14,1	2,6E+06	1,7E+06	3,6E+06	1,9E+06	1,35	57,5				10,6	6,1
	14,3	1,6E+06	1,0E+06	2,0E+06	9,6E+05	1,68	62,7				6,6	4,2
	14,5	1,0E+06	6,7E+05	1,1E+06	4,1E+05	2,55	71,8				4,2	3,1
	14,7	3,9E+06	2,5E+06	4,3E+06	1,8E+06	2,15	68,3				16,0	10,9
	15,0	4,5E+06	2,9E+06	5,0E+06	2,1E+06	2,17	68,4				18,5	12,7
	15,2	1,4E+06	9,1E+05	1,9E+06	1,0E+06	1,42	58,7				5,8	3,4
	15,7	1,0E+06	6,5E+05	9,9E+05	3,5E+05	2,92	74,5				4,1	3,1
	16,2	2,9E+06	1,9E+06	3,8E+06	1,9E+06	1,50	60,1				11,9	7,1
<b>m</b>							<b>67,9</b>					<b>67,2</b>
<b>CI3</b>	13,0	3,1E+06	3,0E+06	4,1E+06	1,1E+06	2,73	73,2				6,1	4,5
	13,5	5,1E+05	4,9E+05	7,1E+05	2,2E+05	2,31	69,8					0,0
	13,6	8,2E+05	7,8E+05	9,2E+05	1,3E+05	6,05	85,8					0,0
	13,9	1,3E+06	1,2E+06	1,5E+06	2,5E+05	5,26	84,0				2,6	2,2
	15,1	2,2E+05	2,1E+05	2,9E+05	7,8E+04	2,87	74,1					0,0
	16,4	4,5E+06	4,3E+06	6,1E+06	1,8E+06	2,50	71,5				9,0	6,5
	17,2	2,9E+06	2,8E+06	3,9E+06	1,2E+06	2,50	71,4				5,7	4,1
	17,4	1,2E+06	1,1E+06	1,9E+06	7,9E+05	1,48	59,7				2,3	1,4
	18,2	2,6E+06	2,5E+06	4,9E+06	2,3E+06	1,12	52,7				5,2	2,8
	18,8	5,6E+05	5,3E+05	2,2E+06	1,6E+06	0,34	25,5					0,0
	18,9	3,9E+06	3,8E+06	7,2E+06	3,4E+06	1,15	53,4				7,9	4,2
	19,1	5,1E+06	4,9E+06	1,0E+07	5,2E+06	1,00	49,9				10,3	5,1
	19,6	1,5E+06	1,4E+06	2,9E+06	1,5E+06	1,01	50,4				3,0	1,5
	19,8	1,6E+06	1,5E+06	2,6E+06	1,0E+06	1,52	60,3				3,2	1,9
	19,9	2,1E+06	2,0E+06	4,1E+06	2,1E+06	1,00	50,0				4,2	2,1

	20,2	4,0E+06	3,9E+06	6,7E+06	2,8E+06	1,42	58,7					8,0	4,7
	20,5	1,9E+06	1,8E+06	3,0E+06	1,1E+06	1,67	62,5					3,8	2,4
	21,0	2,3E+06	2,2E+06	3,9E+06	1,6E+06	1,42	58,6					4,6	2,7
	21,1	7,3E+06	7,0E+06	1,2E+07	5,2E+06	1,40	58,3					14,6	8,5
	21,5	1,2E+06	1,1E+06	1,8E+06	6,8E+05	1,73	63,3					2,4	1,5
	21,7	6,2E+05	6,0E+05	1,4E+06	8,1E+05	0,77	43,4						0,0
	21,9	3,5E+06	3,4E+06	6,1E+06	2,7E+06	1,29	56,3					7,1	4,0
<b>m</b>							<b>60,8</b>						<b>60,0</b>
<b>CI4</b>	20,7	2,0E+06	2,6E+06	4,0E+06	1,4E+06	1,45	59,2	1,3,6,8	4,4E+06	17,9	4,1	2,4	
	21,9	1,3E+05	1,7E+05	2,8E+05	1,0E+05	1,29	56,3	1,3,7,8	3,0E+05	1,3			0,0
	22,1	2,7E+06	3,5E+06	5,3E+06	1,8E+06	1,48	59,6	1,3,4,7/1,4,6,8	5,8E+06	23,8	5,5	3,3	
	22,2	3,3E+06	4,3E+06	6,3E+06	2,0E+06	1,67	62,6	1,3,4,7/1,4,6,8	6,8E+06	28,0	6,8	4,2	
	22,4	1,8E+06	2,3E+06	3,3E+06	1,0E+06	1,73	63,4	1,2,4,7/1,3,7,9	3,6E+06	14,9	3,6	2,3	
	22,6	1,8E+06	2,3E+06	3,3E+06	9,8E+05	1,83	64,6	1,3,6,7	3,5E+06	14,6	3,6	2,4	
	23,0	2,1E+06	2,7E+06	4,9E+06	2,1E+06	0,99	49,7	1,3,4,6/1,3,4,8	5,5E+06	22,4	4,3	2,1	
	23,1	1,8E+06	2,3E+06	3,8E+06	1,5E+06	1,19	54,4	1,2,4,8	4,3E+06	17,5	3,7	2,0	
	23,3	1,4E+06	1,7E+06	2,4E+06	6,8E+05	1,98	66,5	1,2,4,6/2,4,6,8	2,6E+06	10,7	2,8	1,8	
	23,5	5,3E+06	6,8E+06	9,9E+06	3,1E+06	1,74	63,4	1,2,3,7/1,2,6,8/1,4,7,8	1,1E+07	44,3	10,9	6,9	
	23,8	4,2E+05	5,4E+05	8,3E+05	2,9E+05	1,44	59,1	1,3,6,9	9,1E+05	3,8			0,0
	24,0	1,2E+06	1,5E+06	2,1E+06	6,1E+05	1,96	66,2	1,4,6,7	2,3E+06	9,5	2,4	1,6	
	24,2	1,6E+06	2,1E+06	2,9E+06	8,2E+05	1,99	66,6	1,2,3,8	3,1E+06	12,9	3,3	2,2	
	24,4	5,9E+06	7,5E+06	1,1E+07	3,9E+06	1,50	59,9	1,6,7,8	1,3E+07	51,5	11,9	7,2	
	24,5	1,7E+06	2,2E+06	3,2E+06	1,0E+06	1,66	62,4	1,2,3,4/1,2,3,6	3,5E+06	14,4	3,5	2,2	
	24,7	2,8E+06	3,6E+06	5,4E+06	1,8E+06	1,52	60,3	1,2,7,8/2,3,6,8	6,0E+06	24,5	5,7	3,4	
	25,1	5,8E+05	7,5E+05	9,6E+05	2,2E+05	2,71	73,0	1,3,4,9	1,0E+06	4,2			0,0
	25,3	1,3E+06	1,7E+06	2,7E+06	1,0E+06	1,24	55,4	1,2,6,7/1,4,6,9/2,4,6,7	3,0E+06	12,2	2,6	1,5	
	25,4	1,5E+06	1,9E+06	2,9E+06	9,5E+05	1,61	61,6	1,2,6,7/1,4,6,9/2,4,6,7	3,2E+06	13,0	3,1	1,9	
	25,5	3,8E+05	4,9E+05	7,4E+05	2,5E+05	1,49	59,9	1,2,7,9	8,1E+05	3,3			0,0
	25,7	2,8E+05	3,6E+05	6,6E+05	3,0E+05	0,92	47,8	1,2,4,9	7,5E+05	3,1			0,0
	25,9	9,8E+05	1,3E+06	4,1E+06	2,8E+06	0,35	25,8	2,3,4,7	4,9E+06	20,0			0,0
	26,0	1,6E+06	2,1E+06	3,0E+06	9,4E+05	1,74	63,5	2,3,7,8	3,3E+06	13,5	3,3	2,1	
	26,2	1,2E+06	1,6E+06	2,1E+06	5,3E+05	2,32	69,9	2,3,4,8	2,2E+06	9,2	2,5	1,7	
	26,5	2,3E+06	2,9E+06	4,9E+06	1,9E+06	1,18	54,2	2,3,4,6	5,4E+06	22,3	4,7	2,5	
	26,8	3,0E+06	3,8E+06	6,1E+06	2,3E+06	1,30	56,4	1,2,3,9/2,3,6,7	6,7E+06	27,7	6,0	3,4	
	27,1	2,4E+05	3,1E+05	6,9E+05	3,8E+05	0,65	39,3	1,2,6,9	8,0E+05	3,3			0,0
	27,6	2,8E+06	3,6E+06	7,0E+06	3,5E+06	0,81	44,6	3,4,6,7	8,0E+06	32,9	5,7	2,5	
	29,1	2,2E+05	2,9E+05	4,2E+05	1,3E+05	1,76	63,8	1,2,8,9	4,5E+05	1,9			0,0
<b>STD</b>	24,9	1,3E+07						2,3,7,8					
<b>m</b>							<b>60,2</b>						<b>59,7</b>
<b>CI5</b>	25,9	1,8E+06	2,9E+06	4,2E+06	1,3E+06	1,33	57,0	1,3,4,6,8	5,0E+06	23,9	5,2	3,0	
	26,1	1,4E+06	2,3E+06	3,8E+06	1,5E+06	0,93	48,3	1,2,4,6,8	4,7E+06	22,4	4,1	2,0	
	27,1	2,3E+06	3,6E+06	5,2E+06	1,6E+06	1,43	58,9	1,3,6,7,8	6,2E+06	29,6	6,6	3,9	
	27,6	7,1E+06	1,1E+07	1,6E+07	4,5E+06	1,58	61,2	1,2,3,6,8/1,3,4,7,8/1,3,4,7,9	1,9E+07	88,8	20,7	12,7	
	28,1	2,1E+06	3,4E+06	4,6E+06	1,2E+06	1,74	63,5	1,3,4,6,7	5,3E+06	25,4	6,1	3,9	
	28,3	1,8E+06	2,9E+06	4,6E+06	1,6E+06	1,14	53,3	1,2,4,6,7	5,5E+06	26,4	5,4	2,9	
	28,5	2,0E+06	3,2E+06	4,8E+06	1,6E+06	1,28	56,1	1,2,4,7,8	5,7E+06	27,3	5,8	3,3	
	28,7	1,1E+06	1,7E+06	2,4E+06	7,0E+05	1,53	60,5	1,3,4,6,9	2,8E+06	13,5	3,1	1,9	
	29,1	5,5E+05	8,8E+05	1,5E+06	6,0E+05	0,91	47,6	1,2,3,4,7	1,8E+06	8,8			0,0
	29,4	2,6E+06	4,1E+06	6,1E+06	2,0E+06	1,26	55,7	1,2,3,7,8	7,3E+06	35,0	7,4	4,1	
	29,5	2,4E+06	3,8E+06	5,5E+06	1,7E+06	1,43	58,8	1,2,3,4,6/1,2,3,4,8	6,5E+06	31,0	6,9	4,1	
	30,0	1,5E+06	2,3E+06	3,8E+06	1,5E+06	0,98	49,6	1,2,3,6,7	4,7E+06	22,4	4,2	2,1	
	30,1	2,2E+05	3,5E+05	8,6E+05	5,1E+05	0,43	29,9	1,2,3,7,9/1,2,4,6,9	1,2E+06	5,6			0,0
	30,3	1,2E+06	1,9E+06	2,8E+06	8,8E+05	1,34	57,2	1,2,6,7,8	3,3E+06	15,8	3,4	2,0	
	30,4	2,2E+06	3,4E+06	4,8E+06	1,3E+06	1,63	61,9	2,3,4,6,8	5,6E+06	26,5	6,2	3,9	
	31,7	6,3E+05	1,0E+06	1,8E+06	7,9E+05	0,80	44,3	1,2,6,7,9/1,2,4,8,9/1,2,3,6,9	2,3E+06	10,8			0,0
	32,6	2,1E+06	3,3E+06	4,9E+06	1,6E+06	1,31	56,6	2,3,4,7,8	5,8E+06	27,8	6,0	3,4	
	32,8	3,5E+05	5,6E+05	8,3E+05	2,7E+05	1,32	56,9	1,2,3,4,9	9,9E+05	4,7			0,0
	33,5	3,0E+06	4,8E+06	7,9E+06	3,2E+06	0,95	48,7	2,3,4,6,7	9,8E+06	46,9	8,7	4,2	
	34,8	1,9E+05	3,1E+05	6,0E+05	2,9E+05	0,65	39,5	1,2,3,8,9	7,8E+05	3,7			0,0
<b>STD</b>	30,8	1,0E+07						2,3,4,7,8					
<b>m</b>							<b>56,5</b>						<b>57,2</b>
<b>CI6</b>	33,2	1,6E+06	3,0E+06	4,2E+06	1,2E+06	1,26	55,8	1,2,3,4,6,8	5,4E+06	27,2	13,4	7,5	
	33,6	2,0E+06	3,9E+06	5,8E+06	1,9E+06	1,09	52,2	1,3,4,6,7,8	7,5E+06	38,3	17,6	9,2	
	33,7	2,4E+06	4,6E+06	6,8E+06	2,2E+06	1,07	51,8	1,2,4,6,7,8	8,8E+06	44,9	20,5	10,6	
	33,9	4,3E+05	8,3E+05	1,3E+06	4,5E+05	0,97	49,1	1,3,4,6,7,9	1,7E+06	8,6			0,0
	34,9	4,6E+05	8,8E+05	1,4E+06	5,3E+05	0,86	46,3	1,2,4,6,7,9	1,9E+06	9,6			0,0

	36,1	1,9E+06	3,7E+06	5,5E+06	1,8E+06	1,08	52,0	1,2,3,4,7,8/1,2,4,6,8,9	7,1E+06	36,2	16,6	8,6
	36,4	1,7E+06	3,2E+06	4,8E+06	1,6E+06	1,07	51,6	1,2,3,6,7,8	6,2E+06	31,7	14,4	7,4
	36,7	2,0E+06	3,9E+06	6,2E+06	2,3E+06	0,90	47,4	1,2,3,4,6,7/1,2,3,4,7,9	8,3E+06	42,0	17,5	8,3
	37,8	3,4E+05	6,5E+05	1,1E+06	5,0E+05	0,67	40,1	1,2,3,6,7,9	1,6E+06	8,2		0,0
	38,8	3,4E+05	6,6E+05	1,1E+06	4,5E+05	0,76	43,3	1,2,3,6,8,9	1,5E+06	7,8		0,0
	39,0	1,4E+05	2,8E+05	6,2E+05	3,4E+05	0,43	29,9	1,2,3,4,6,9	9,3E+05	4,7		0,0
	41,7	9,8E+05	1,9E+06	3,1E+06	1,2E+06	0,81	44,7	1,2,3,7,8,9	4,2E+06	21,4		0,0
	43,7	2,8E+05	5,4E+05	9,7E+05	4,2E+05	0,67	40,1	1,2,3,4,8,9	1,4E+06	6,9		0,0
<b>STD</b>	38,5	1,0E+07						1,2,3,6,7,8				
<b>m</b>							<b>51,8</b>					<b>51,6</b>
<b>CI7</b>	45,1	3,1E+06	7,2E+06	1,0E+07	3,2E+06	0,98	49,5	1,2,3,4,6,7,8	1,5E+07	70,2	100,0	
	46,7	6,4E+05	1,5E+06	2,2E+06	7,7E+05	0,83	45,5	1,2,3,4,6,7,9	3,2E+06	15,6		
	48,5	3,6E+05	8,2E+05	1,2E+06	4,2E+05	0,86	46,1	1,2,3,4,6,8,9	1,8E+06	8,5		
	54,2	1,9E+05	4,5E+05	8,1E+05	3,6E+05	0,54	35,2	1,2,3,4,7,8,9	1,3E+06	6,1		
<b>STD</b>	50,2	9,2E+06										
<b>m</b>							<b>49,5</b>					<b>49,5</b>
<b>CI8</b>	n.n.											

Tabelle B.3.1 PCDF-Bildung aus EPA-Flugasche

Tabelle B.3.2 enthält die integrierten Peakflächen für PCDD aus EPA-Flugasche (Kapitel 5.7)

A	B	C	D	E	F	G*	H*	I*	J	K	L	M	N	O
<b>CI2</b>	13,9	2,4E+06	1,5E+06	2,1E+06	5,5E+05	5,9E+05	2,4E+06	1,8E+06	1,30	56,5			0,07	3,7
	14,9	2,3E+07	1,4E+07	8,2E+06	-6,2E+06	-1,7E+06	4,7E+06	6,4E+06	5,81	85,3			0,62	52,7
	15,0	3,3E+06	2,1E+06	1,8E+06	-3,2E+05	1,3E+05	1,9E+06	1,8E+06	1,95	66,1			0,09	6,0
	15,4	4,5E+06	2,9E+06	1,9E+06	-9,2E+05	-1,4E+05	1,0E+06	1,1E+06	5,93	85,6			0,12	10,5
	15,5	3,8E+06	2,4E+06	1,7E+06	-6,8E+05	-6,0E+04	1,1E+06	1,2E+06	4,06	80,2			0,10	8,3
<b>S</b>		3,6E+07			-7,6E+06			1,2E+07						
<b>m</b>									<b>74,7</b>					<b>81,2</b>
<b>CI3</b>	18,6	2,7E+06	2,6E+06	3,5E+06	8,8E+05	1,7E+06	4,1E+06	2,4E+06	1,11	52,6			0,41	21,7
	18,9	3,1E+05	3,0E+05	4,5E+05	1,4E+05	2,4E+05	7,0E+05	4,7E+05	0,72	41,8				0,0
	19,4	3,2E+05	3,1E+05	6,1E+05	3,0E+05	3,9E+05	9,0E+05	5,1E+05	0,72	41,7			0,05	2,0
	20,0	2,2E+06	2,1E+06	2,6E+06	4,8E+05	1,2E+06	2,9E+06	1,7E+06	1,26	55,8			0,33	18,7
	21,1	7,8E+05	7,5E+05	9,2E+05	1,7E+05	4,1E+05	9,3E+05	5,3E+05	1,42	58,6			0,12	6,9
	21,2	5,6E+05	5,4E+05	7,0E+05	1,5E+05	3,2E+05	9,0E+05	5,8E+05	0,98	49,4			0,09	4,2
<b>S</b>		6,6E+06			2,0E+06			5,7E+06						
<b>m</b>									<b>51,6</b>					<b>53,6</b>
<b>CI4</b>	21,9	7,2E+05	9,3E+05	1,7E+06	8,0E+05	1,5E+06	2,4E+06	8,7E+05	0,89	47,0	1,3,6,8	5	0,05	2,6
	22,7	1,4E+06	1,8E+06	3,1E+06	1,3E+06	2,6E+06	3,9E+06	1,3E+06	1,05	51,3	1,3,7,9	8	0,10	5,3
	23,6	2,5E+06	3,2E+06	5,5E+06	2,2E+06	4,5E+06	6,0E+06	1,4E+06	1,43	58,8	1,3,7,8/1,3,6,9	12	0,19	11,2
	24,0	1,9E+06	2,5E+06	3,5E+06	1,0E+06	2,5E+06	3,7E+06	1,2E+06	1,45	59,2	1,2,4,7/1,2,4,8	8	0,14	8,5
	24,4	5,5E+05	7,1E+05	1,2E+06	4,6E+05	9,6E+05	1,4E+06	3,9E+05	1,25	55,6	1,2,7,8	3	0,04	2,3
	24,6	5,9E+05	7,6E+05	7,2E+05	-3,9E+04	3,2E+05	7,0E+05	3,8E+05	1,61	61,6	1,4,7,8	2	0,04	2,7
	24,9	1,5E+06	1,9E+06	1,7E+06	-2,0E+05	6,6E+05	2,5E+06	1,8E+06	0,77	43,6	1,2,4,6/1,2,4,9	6		0,0
	25,1	7,9E+05	1,0E+06	1,5E+06	4,6E+05	1,1E+06	1,5E+06	4,4E+05	1,53	60,5	2,3,7,8	3	0,06	3,6
	25,3	2,6E+06	3,3E+06	5,4E+06	2,1E+06	4,4E+06	5,8E+06	1,4E+06	1,46	59,3	1,2,3,7/1,2,6,8/1,2,3,4/1,2,3,8	12	0,19	11,4
	25,4	3,5E+05	4,4E+05	4,7E+05	3,0E+04	2,6E+05	5,5E+05	2,9E+05	1,18	54,1	1,2,3,6/1,4,6,9	1	0,03	1,4
	26,2	1,5E+06	1,9E+06	3,0E+06	1,1E+06	2,4E+06	3,1E+06	7,0E+05	1,63	62,0	1,2,7,9	7	0,11	6,9
	26,3	4,6E+05	5,9E+05	1,0E+06	4,4E+05	8,6E+05	1,1E+06	2,1E+05	1,59	61,3	1,2,6,7	2	0,03	2,1
<b>STD</b>	23,8	4,0E+07												
<b>S</b>		1,3E+07			1,0E+07			8,6E+06						
<b>m</b>									<b>57,3</b>					<b>57,9</b>
<b>CI5</b>	27,7	2,5E+06	4,0E+06	7,1E+06	3,1E+06	7,8E+06	1,0E+07	2,3E+06	1,05	51,1	1,2,4,6,8/1,2,4,7,9	31	0,20	10,1
	28,6	1,6E+06	2,5E+06	3,6E+06	1,1E+06	3,5E+06	5,0E+06	1,5E+06	1,03	50,6	1,2,3,6,8	16	0,12	6,3
	29,1	1,2E+06	1,8E+06	2,2E+06	3,7E+05	1,8E+06	2,7E+06	9,1E+05	1,22	55,0	1,2,4,7,8	9	0,09	5,0
	29,5	1,7E+06	2,7E+06	4,3E+06	1,6E+06	4,4E+06	5,7E+06	1,3E+06	1,16	53,7	1,2,3,7,9	18	0,13	7,2
	30,5	7,8E+05	1,2E+06	1,3E+06	1,0E+05	9,9E+05	1,8E+06	8,4E+05	0,94	48,4	1,2,3,4,7	7	0,06	3,0
	30,6	7,0E+05	1,1E+06	8,1E+05	-3,0E+05	2,4E+05	8,3E+05	5,9E+05	1,24	55,4	1,2,3,6,9	4	0,06	3,1

	30,9	2,4E+06	3,8E+06	5,8E+06	2,1E+06	5,9E+06	7,4E+06	1,5E+06	1,33	57,1	1,2,3,7,8/1,2,4,6,7/1,2,4,8,9	23	0,19	10,7
	31,5	2,6E+05	4,2E+05	7,4E+05	3,2E+05	8,0E+05	1,3E+06	5,1E+05	0,63	38,6	1,2,3,4,6			0,0
	31,9	1,2E+06	1,9E+06	1,4E+06	-4,5E+05	5,1E+05	1,6E+06	1,1E+06	1,08	51,9	1,2,3,6,7	7	0,09	4,9
	33,3	6,6E+05	1,0E+06	1,6E+06	5,7E+05	1,6E+06	2,0E+06	3,5E+05	1,49	59,9	1,2,3,8,9	6	0,05	3,1
<b>STD</b>	30,9	2,7E+07												
<b>STD</b>		1,3E+07			8,2E+06			1,1E+07						
<b>m</b>										<b>53,7</b>				<b>53,5</b>
<b>C16</b>	34,9	1,5E+06	2,9E+06	3,6E+06	6,1E+05	3,6E+06	5,2E+06	1,6E+06	0,98	49,4	1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9	17	0,20	9,9
	35,6	2,1E+06	4,0E+06	6,2E+06	2,2E+06	7,6E+06	1,0E+07	2,7E+06	0,82	45,2	1,2,3,4,6,8	33	0,27	12,2
	36,7	2,2E+06	4,2E+06	6,8E+06	2,6E+06	8,5E+06	1,0E+07	2,0E+06	1,07	51,6	1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9	31	0,28	14,6
	38,2	6,5E+05	1,2E+06	1,8E+06	5,2E+05	2,0E+06	2,7E+06	6,3E+05	1,02	50,5	1,2,3,4,7,8/1,2,3,4,6,9	8	0,08	4,3
	38,6	1,2E+06	2,4E+06	2,1E+06	-3,4E+05	1,3E+06	2,8E+06	1,5E+06	0,84	45,5	1,2,3,6,7,8	11		0,0
	40,3	5,2E+05	1,0E+06	1,6E+06	6,4E+05	2,1E+06	2,6E+06	5,0E+05	1,03	50,7	1,2,3,7,8,9	8	0,07	3,4
	40,8	7,4E+05	1,4E+06	2,4E+06	9,5E+05	3,0E+06	3,5E+06	5,0E+05	1,25	55,5	1,2,3,4,6,7	10	0,10	5,3
<b>STD</b>	38,5	2,5E+07												
<b>S</b>		7,7E+06			7,5E+06			7,9E+06						
<b>m</b>										<b>50,5</b>				<b>49,7</b>
<b>C17</b>	47,1	1,8E+06	4,1E+06	6,1E+06	2,0E+06	8,5E+06	1,1E+07	2,4E+06	0,84	45,6	1,2,3,4,6,7,9	40	0,54	24,7
	50,6	1,5E+06	3,5E+06	5,7E+06	2,2E+06	8,4E+06	1,0E+07	1,8E+06	0,90	47,4	1,2,3,4,6,7,8	36	0,46	21,7
<b>STD</b>	50,6	2,3E+07												
<b>S</b>		3,4E+06			4,2E+06			4,2E+06						
<b>m</b>										<b>46,5</b>				<b>46,4</b>
<b>C18</b>	68,0	2,9E+06	7,7E+06	1,2E+07	3,9E+06	1,3E+07	2,2E+07	8,7E+06	<b>0,46</b>	<b>31,4</b>		68		<b>31,4</b>
<b>STD</b>	68,0	5,8E+07												

Tabelle B.3.2 PCDD-Bildung aus EPA-Flugasche

Tabelle B.3.3 enthält die Konzentrationen einzelner Gaskomponenten als gemittelte Werte aus je 5 Messungen pro Minute.

Min.	He	CO	CO*	CO2	CO*O	CO2*	O2*	<sup>18</sup> O <sub>2</sub> abs.	<sup>18</sup> O- <sup>16</sup> O	<sup>18</sup> O- <sup>16</sup> O abs.	<sup>16</sup> O <sub>2</sub>	<sup>16</sup> O <sub>2</sub> abs.
1	9,5E-01	2,5E-07	6,8E-09	2,2E-08	2,2E-08	2,2E-08	4,1E-02	0,0E+0	4,7E-03	0,0E+0	2,2E-03	0,0E+00
2	9,5E-01	2,6E-07	6,8E-09	2,2E-08	2,2E-08	2,2E-08	4,1E-02	0,0E+0	4,7E-03	3,0E-05	2,3E-03	-6,0E-05
3	9,5E-01	0,0E+0	6,7E-09	2,7E-05	2,2E-08	2,2E-08	4,0E-02	1,9E-03	4,6E-03	1,1E-04	2,1E-03	1,2E-04
4	9,6E-01	5,0E-06	6,8E-09	0,0E+0	2,2E-08	2,2E-08	3,8E-02	3,0E-03	4,4E-03	2,6E-04	2,1E-03	1,4E-04
5	9,6E-01	1,9E-04	6,8E-09	2,0E-06	2,2E-08	2,2E-08	3,6E-02	5,5E-03	4,2E-03	4,9E-04	1,9E-03	3,3E-04
6	9,6E-01	2,4E-04	6,9E-07	1,3E-03	0,0E+0	2,2E-08	3,3E-02	8,7E-03	3,9E-03	7,9E-04	1,7E-03	4,9E-04
7	9,6E-01	2,3E-04	7,4E-07	3,9E-03	2,0E-06	2,2E-08	3,0E-02	1,1E-02	3,8E-03	9,5E-04	1,5E-03	7,0E-04
8	9,6E-01	8,3E-07	4,2E-04	7,0E-03	1,4E-03	1,2E-04	2,8E-02	1,3E-02	3,5E-03	1,2E-03	1,5E-03	7,0E-04
9	9,6E-01	2,8E-04	1,4E-04	8,8E-03	2,1E-03	4,8E-04	2,4E-02	1,8E-02	3,2E-03	1,5E-03	1,2E-03	9,8E-04
10	9,6E-01	2,5E-04	1,6E-04	1,0E-02	2,8E-03	6,4E-04	2,2E-02	1,9E-02	3,1E-03	1,6E-03	1,2E-03	1,0E-03
11	9,6E-01	3,5E-04	1,9E-04	1,2E-02	3,9E-03	1,0E-03	2,0E-02	2,1E-02	3,0E-03	1,7E-03	1,2E-03	1,1E-03
12	9,6E-01	1,8E-04	2,4E-04	1,3E-02	5,1E-03	1,5E-03	1,9E-02	2,3E-02	2,9E-03	1,8E-03	1,2E-03	1,0E-03
13	9,6E-01	3,2E-04	2,9E-04	1,4E-02	6,3E-03	2,2E-03	1,7E-02	2,4E-02	2,8E-03	1,9E-03	1,1E-03	1,1E-03
14	9,6E-01	1,5E-04	3,2E-04	1,4E-02	7,6E-03	2,9E-03	1,6E-02	2,6E-02	2,9E-03	1,9E-03	1,1E-03	1,1E-03
15	9,5E-01	2,8E-04	3,4E-04	1,6E-02	8,8E-03	3,6E-03	1,6E-02	2,5E-02	2,9E-03	1,8E-03	1,2E-03	1,0E-03
16	9,5E-01	6,2E-04	4,0E-04	1,6E-02	9,9E-03	4,4E-03	1,5E-02	2,6E-02	2,8E-03	1,9E-03	1,0E-03	1,2E-03
17	9,5E-01	5,2E-04	4,2E-04	1,5E-02	1,1E-02	5,2E-03	1,4E-02	2,8E-02	2,7E-03	2,0E-03	8,9E-04	1,3E-03
18	9,5E-01	3,0E-04	4,7E-04	1,5E-02	1,2E-02	6,1E-03	1,3E-02	2,8E-02	2,7E-03	2,0E-03	8,6E-04	1,4E-03
19	9,5E-01	1,6E-04	5,1E-04	1,5E-02	1,3E-02	7,2E-03	1,4E-02	2,7E-02	2,9E-03	1,8E-03	9,5E-04	1,3E-03
20	9,5E-01	7,4E-04	5,3E-04	1,4E-02	1,3E-02	7,9E-03	1,4E-02	2,8E-02	2,8E-03	2,0E-03	8,6E-04	1,4E-03
21	9,5E-01	7,4E-04	5,5E-04	1,4E-02	1,4E-02	8,6E-03	1,4E-02	2,7E-02	2,9E-03	1,9E-03	8,6E-04	1,4E-03
22	9,5E-01	2,7E-04	5,6E-04	1,3E-02	1,4E-02	9,4E-03	1,4E-02	2,7E-02	2,9E-03	1,8E-03	8,9E-04	1,3E-03
23	9,5E-01	3,2E-04	5,7E-04	1,2E-02	1,4E-02	1,0E-02	1,5E-02	2,7E-02	3,0E-03	1,7E-03	9,0E-04	1,3E-03
24	9,4E-01	7,8E-04	6,2E-04	1,2E-02	1,4E-02	1,0E-02	1,6E-02	2,6E-02	3,1E-03	1,6E-03	9,0E-04	1,3E-03
25	9,4E-01	4,8E-04	6,2E-04	1,1E-02	1,4E-02	1,1E-02	1,7E-02	2,5E-02	3,3E-03	1,4E-03	9,7E-04	1,3E-03
26	9,4E-01	7,8E-04	5,8E-04	1,1E-02	1,4E-02	1,1E-02	1,7E-02	2,4E-02	3,3E-03	1,4E-03	9,6E-04	1,3E-03
27	9,4E-01	4,8E-04	5,9E-04	1,0E-02	1,4E-02	1,2E-02	1,8E-02	2,3E-02	3,5E-03	1,2E-03	9,9E-04	1,2E-03

28	9,4E-01	4,2E-04	5,8E-04	9,6E-03	1,4E-02	1,2E-02	1,9E-02	2,2E-02	3,6E-03	1,1E-03	1,0E-03	1,2E-03
29	9,4E-01	7,7E-04	6,1E-04	8,3E-03	1,3E-02	1,2E-02	2,0E-02	2,1E-02	3,7E-03	1,0E-03	1,0E-03	1,2E-03
30	9,4E-01	3,7E-04	5,5E-04	8,5E-03	1,3E-02	1,2E-02	2,1E-02	2,0E-02	3,7E-03	9,7E-04	1,1E-03	1,2E-03
31	9,4E-01	5,0E-04	5,8E-04	8,7E-03	1,3E-02	1,2E-02	2,4E-02	1,8E-02	4,0E-03	6,9E-04	1,2E-03	9,8E-04
32	9,4E-01	4,4E-04	5,5E-04	7,9E-03	1,2E-02	1,2E-02	2,3E-02	1,8E-02	4,0E-03	7,2E-04	1,1E-03	1,1E-03
33	9,4E-01	3,6E-04	5,4E-04	7,1E-03	1,2E-02	1,2E-02	2,4E-02	1,7E-02	4,1E-03	5,6E-04	1,2E-03	1,0E-03
34	9,4E-01	4,6E-04	5,2E-04	7,1E-03	1,2E-02	1,2E-02	2,6E-02	1,6E-02	4,1E-03	5,7E-04	1,2E-03	1,0E-03
35	9,4E-01	4,0E-04	5,0E-04	6,6E-03	1,1E-02	1,1E-02	2,7E-02	1,5E-02	4,2E-03	4,8E-04	1,2E-03	9,9E-04
36	9,4E-01	5,0E-04	4,9E-04	6,1E-03	1,1E-02	1,1E-02	2,7E-02	1,4E-02	4,3E-03	4,1E-04	1,2E-03	9,9E-04
37	9,4E-01	3,7E-04	4,8E-04	5,9E-03	1,0E-02	1,1E-02	2,8E-02	1,3E-02	4,5E-03	2,2E-04	1,3E-03	9,4E-04
38	9,4E-01	3,7E-04	4,8E-04	5,7E-03	1,0E-02	1,1E-02	3,0E-02	1,2E-02	4,5E-03	1,6E-04	1,3E-03	9,0E-04
39	9,4E-01	2,3E-04	4,8E-04	5,4E-03	9,7E-03	1,0E-02	3,0E-02	1,1E-02	4,5E-03	2,0E-04	1,3E-03	8,8E-04
40	9,4E-01	3,5E-04	4,3E-04	5,1E-03	9,2E-03	1,0E-02	3,1E-02	1,0E-02	4,6E-03	6,0E-05	1,4E-03	8,5E-04
41	9,4E-01	3,1E-04	4,0E-04	4,8E-03	9,0E-03	9,8E-03	3,2E-02	9,3E-03	4,6E-03	6,0E-05	1,4E-03	8,4E-04
42	9,4E-01	4,1E-04	4,0E-04	4,3E-03	8,1E-03	9,5E-03	3,3E-02	8,1E-03	4,6E-03	6,0E-05	1,4E-03	8,2E-04
43	9,4E-01	2,7E-04	3,7E-04	4,3E-03	8,2E-03	9,1E-03	3,3E-02	8,4E-03	4,6E-03	1,2E-04	1,4E-03	8,3E-04
44	9,4E-01	1,1E-04	3,6E-04	3,9E-03	7,7E-03	8,8E-03	3,3E-02	8,4E-03	4,6E-03	6,0E-05	1,5E-03	7,7E-04
45	9,4E-01	3,1E-04	3,5E-04	3,9E-03	7,8E-03	8,8E-03	3,5E-02	6,6E-03	4,8E-03	-1,1E-04	1,5E-03	7,3E-04
46	9,4E-01	2,5E-04	3,4E-04	3,7E-03	7,3E-03	8,3E-03	3,5E-02	6,6E-03	4,7E-03	2,0E-05	1,5E-03	7,1E-04
47	9,4E-01	2,5E-04	3,5E-04	3,7E-03	7,3E-03	8,2E-03	3,8E-02	3,3E-03	4,9E-03	-2,4E-04	1,7E-03	4,8E-04
48	9,4E-01	1,9E-04	3,1E-04	3,4E-03	6,8E-03	7,8E-03	3,6E-02	5,2E-03	4,7E-03	-2,0E-05	1,6E-03	6,3E-04
49	9,4E-01	2,0E-04	3,0E-04	3,2E-03	6,5E-03	7,5E-03	3,6E-02	5,2E-03	4,8E-03	-1,3E-04	1,6E-03	6,5E-04
50	9,4E-01	2,8E-04	2,9E-04	3,0E-03	6,1E-03	7,0E-03	3,7E-02	4,3E-03	4,7E-03	-2,0E-05	1,6E-03	6,5E-04
51	9,4E-01	3,2E-04	2,7E-04	2,9E-03	6,0E-03	7,0E-03	3,7E-02	4,0E-03	4,8E-03	-1,3E-04	1,6E-03	6,1E-04
52	9,4E-01	1,7E-04	2,7E-04	2,8E-03	5,6E-03	6,6E-03	3,8E-02	3,9E-03	4,8E-03	-1,0E-04	1,6E-03	6,1E-04
53	9,4E-01	2,1E-04	2,5E-04	2,7E-03	5,5E-03	6,4E-03	3,8E-02	3,5E-03	4,7E-03	-2,0E-05	1,6E-03	6,1E-04
54	9,4E-01	1,7E-04	2,4E-04	2,5E-03	5,3E-03	6,2E-03	3,8E-02	3,3E-03	4,7E-03	-3,0E-05	1,6E-03	6,1E-04
55	9,4E-01	8,3E-07	2,2E-04	2,4E-03	5,1E-03	6,0E-03	3,8E-02	3,3E-03	4,7E-03	5,0E-05	1,6E-03	5,8E-04
56	9,4E-01	2,1E-04	2,3E-04	2,3E-03	4,7E-03	5,7E-03	3,9E-02	2,9E-03	4,7E-03	-3,0E-05	1,6E-03	6,0E-04
57	9,4E-01	1,5E-04	2,1E-04	2,3E-03	4,6E-03	5,4E-03	3,9E-02	2,9E-03	4,7E-03	1,0E-05	1,6E-03	5,8E-04
58	9,4E-01	8,2E-07	1,9E-04	2,2E-03	4,5E-03	5,3E-03	4,0E-02	1,9E-03	4,7E-03	5,0E-05	1,7E-03	4,9E-04
59	9,5E-01	2,1E-04	1,9E-04	1,9E-03	4,1E-03	5,0E-03	3,8E-02	3,4E-03	4,6E-03	1,5E-04	1,6E-03	6,1E-04
60	9,4E-01	2,4E-04	1,8E-04	2,0E-03	4,2E-03	4,9E-03	3,9E-02	2,7E-03	4,5E-03	1,6E-04	1,7E-03	5,5E-04
<b>S</b>	<b>5,7E+01</b>	<b>1,8E-02</b>	<b>2,1E-02</b>	<b>4,1E-01</b>	<b>4,7E-01</b>	<b>4,1E-01</b>	<b>1,7E+0</b>	<b>8,2E-01</b>	<b>2,4E-01</b>	<b>4,4E-02</b>	<b>8,2E-02</b>	<b>5,2E-02</b>
<b>m</b>	<b>9,5E-01</b>	<b>3,1E-04</b>	<b>3,5E-04</b>	<b>6,8E-03</b>	<b>7,8E-03</b>	<b>6,8E-03</b>	<b>2,8E-02</b>	<b>1,4E-02</b>	<b>4,0E-03</b>	<b>7,3E-04</b>	<b>1,4E-03</b>	<b>8,6E-04</b>

Tabelle B.3.3 Konzentrationen der Gaskomponenten bei thermischer Behandlung von EPA-Flugasche

Tabelle B.4.1 enthält die integrierten Peakflächen für PCDF aus Xanthen-dotierter Modellflugasche (Kapitel 5.5)

A	B	C	D	E	F	J	K	N	O
<b>CI1</b>	7,4	6,5E+05	2,1E+05	2,3E+05	1,3E+04	49,3	98,0		<b>98,0</b>
<b>CI2</b>	7,0	2,8E+07	1,8E+07	1,9E+07	1,2E+06	23,3	95,9	0,71	68,5
	7,3	5,3E+06	3,5E+06	3,5E+06	2,3E+04	225,6	99,6	0,14	13,6
	7,3	5,8E+06	3,8E+06	3,9E+06	1,3E+05	42,8	97,7	0,15	14,6
<b>m</b>							<b>97,7</b>		<b>96,7</b>
<b>CI3</b>	9,6	5,1E+07	4,9E+07	5,5E+07	6,3E+06	8,1	89,0	0,68	60,4
	10,0	1,2E+07	1,1E+07	1,2E+07	5,4E+05	21,7	95,6	0,15	14,8
	10,2	8,8E+06	8,4E+06	9,3E+06	8,8E+05	10,0	90,9	0,12	10,6
	10,3	3,0E+06	2,8E+06	4,5E+06	1,6E+06	1,8	64,6	0,04	2,5
	11,4	7,5E+05	7,2E+05	1,1E+06	3,8E+05	2,0	66,6	0,01	0,7
<b>m</b>							<b>81,3</b>		<b>89,0</b>
<b>CI4</b>	11,6	7,2E+03	9,3E+03	1,1E+04	1,9E+03	3,8	79,2	0,00	0,4
	12,0	9,1E+03	1,2E+04	1,3E+04	1,5E+03	6,0	85,7	0,01	0,5
	12,1	1,6E+04	2,0E+04	2,2E+04	2,3E+03	6,8	87,2	0,01	0,8
	12,3	1,7E+04	2,2E+04	2,3E+04	1,7E+03	9,9	90,8	0,01	1,0
	12,5	3,4E+04	4,3E+04	4,6E+04	3,3E+03	10,3	91,1	0,02	1,9
	12,7	1,5E+04	1,9E+04	1,9E+04	7,7E+01	194,2	99,5	0,01	0,9
	12,9	8,9E+04	1,1E+05	1,1E+05	-4,5E+01	-1969,7	100,1	0,06	5,6
	13,0	2,0E+04	2,6E+04	2,5E+04	-1,2E+03	-17,2	106,2	0,01	1,4
	13,1	8,3E+04	1,1E+05	1,0E+05	-2,8E+03	-29,6	103,5	0,05	5,4
	13,3	1,2E+05	1,5E+05	1,5E+05	-4,4E+03	-27,1	103,8	0,07	7,6
	13,6	2,7E+05	3,5E+05	3,4E+05	-1,3E+04	-21,5	104,9	0,17	17,8
	13,7	6,4E+05	8,2E+05	8,2E+05	3,7E+03	171,2	99,4	0,40	39,6

	14,6	2,4E+04	3,0E+04	3,3E+04	2,1E+03	11,2	91,8	0,01	1,4
	14,8	3,3E+04	4,2E+04	4,7E+04	4,9E+03	6,7	87,0	0,02	1,8
	15,1	1,4E+04	1,7E+04	2,1E+04	3,3E+03	4,1	80,4	0,01	0,7
	15,2	3,1E+04	4,0E+04	4,1E+04	1,1E+03	28,9	96,7	0,02	1,9
	15,4	1,4E+05	1,8E+05	1,6E+05	-1,1E+04	-12,3	108,9	0,09	9,3
	15,7	4,6E+04	5,9E+04	5,7E+04	-1,8E+03	-24,9	104,2	0,03	3,0
m							<b>95,6</b>		<b>100,8</b>
<b>CI5</b>	14,5	1,2E+05	1,9E+05	1,9E+05	2,8E+03	42,6	97,7	0,11	10,5
	15,3	1,8E+05	2,9E+05	3,1E+05	1,8E+04	9,9	90,8	0,16	14,8
	15,6	6,9E+04	1,1E+05	1,2E+05	7,1E+03	9,8	90,7	0,06	5,7
	15,8	1,1E+05	1,8E+05	2,0E+05	1,6E+04	7,3	87,9	0,10	9,0
	15,9	1,5E+05	2,3E+05	2,4E+05	1,1E+04	13,9	93,3	0,13	12,4
	16,3	6,7E+04	1,1E+05	1,2E+05	9,9E+03	6,8	87,2	0,06	5,3
	16,6	2,2E+04	3,6E+04	3,9E+04	3,2E+03	6,9	87,4	0,02	1,8
	16,7	4,6E+04	7,3E+04	8,4E+04	1,0E+04	4,4	81,4	0,04	3,4
	16,9	1,8E+04	2,9E+04	3,4E+04	4,9E+03	3,8	79,0	0,02	1,3
	17,6	1,9E+05	3,1E+05	3,5E+05	3,6E+04	5,4	84,4	0,18	14,9
	17,8	1,3E+05	2,0E+05	2,1E+05	7,4E+03	17,2	94,5	0,12	10,9
m							<b>88,6</b>		<b>90,0</b>
<b>CI6</b>	18,1	5,7E+05	1,1E+06	1,1E+06	-3,0E+04	-18,8	105,6	0,35	36,6
	18,2	5,1E+04	9,7E+04	1,0E+05	2,8E+03	18,4	94,8	0,03	2,9
	18,5	1,8E+05	3,4E+05	3,3E+05	-8,4E+03	-21,2	105,0	0,11	11,5
	18,7	7,4E+04	1,4E+05	1,4E+05	6,5E+02	114,7	99,1	0,05	4,5
	19,0	1,1E+05	2,1E+05	2,1E+05	-1,3E+03	-81,9	101,2	0,07	6,9
	19,1	2,3E+04	4,4E+04	4,5E+04	7,7E+02	30,0	96,8	0,01	1,4
	19,2	3,3E+04	6,4E+04	6,6E+04	1,9E+03	17,1	94,5	0,02	1,9
	19,3	9,7E+04	1,9E+05	1,8E+05	-9,9E+03	-9,8	111,3	0,06	6,6
	19,5	7,6E+04	1,5E+05	1,4E+05	-7,1E+02	-106,2	101,0	0,05	4,7
	20,3	4,1E+05	7,9E+05	8,2E+05	3,3E+04	12,4	92,6	0,25	23,2
	20,8	1,5E+04	2,8E+04	3,0E+04	2,1E+03	6,9	87,4	0,01	0,8
m							<b>99,0</b>		<b>101,0</b>
<b>CI7</b>	21,5	2,2E+05	5,1E+05	6,7E+05	1,6E+05	1,4	57,4	0,35	20,0
	21,7	1,6E+05	3,8E+05	5,1E+05	1,3E+05	1,3	55,7	0,26	14,5
	22,0	4,8E+04	1,1E+05	1,5E+05	4,2E+04	1,2	53,6	0,08	4,1
	22,1	2,0E+05	4,6E+05	6,2E+05	1,6E+05	1,2	55,3	0,31	17,4
m							<b>55,5</b>		<b>56,0</b>
<b>CI8</b>	25,8	6,9E+04	1,8E+05	1,7E+05	-1,2E+04	-5,8	<b>120,9</b>		<b>120,9</b>

Tabelle B.4.1 PCDF-Bildung aus Xanthen-dotierter Modellflugasche

Tabelle B.4.2 enthält die integrierten Peakflächen für PCDD aus Xanthen-dotierter Modellflugasche (Kapitel 5.5)

A	B	C	D	E	F	G*	H*	I*	J	K	N	O
CI2	14,0	6,7E+05	4,3E+05	7,6E+05	3,4E+05	2,8E+05	7,6E+05	4,8E+05	1,29	56,3		<b>56,3</b>
CI3	18,5	1,1E+05	1,1E+05	1,5E+05	4,1E+04	7,7E+04	1,3E+05	5,4E+04	1,72	63,2	0,11	6,9
	18,6	6,1E+05	6,0E+05	7,9E+05	1,9E+05	3,9E+05	7,3E+05	3,4E+05	1,61	61,6	0,61	37,6
	18,9	1,2E+05	1,2E+05	1,5E+05	2,7E+04	6,6E+04	1,4E+05	7,0E+04	1,62	61,8	0,12	7,5
	19,4	8,4E+04	8,3E+04	1,5E+05	6,5E+04	9,2E+04	1,7E+05	8,3E+04	1,01	50,2	0,08	4,2
	20,0	7,5E+04	7,4E+04	9,7E+04	2,3E+04	4,8E+04	8,7E+04	3,9E+04	1,69	62,8	0,08	4,7
S		9,9E+05			3,5E+05			5,9E+05				
m										<b>59,9</b>		<b>61,0</b>
CI4	21,9	3,8E+05	4,9E+05	4,6E+05	-3,0E+04	1,9E+05	2,1E+05	1,4E+04	-585,86	100,2	0,42	42,2
	22,7	5,8E+04	7,4E+04	8,0E+04	5,6E+03	4,3E+04	4,7E+04	4,5E+03	8,27	89,2	0,06	5,7
	23,6	1,7E+05	2,2E+05	2,2E+05	-2,6E+03	1,0E+05	1,1E+05	4,8E+03	49,35	98,0	0,19	18,8
	24,0	4,9E+04	6,3E+04	8,9E+04	2,6E+04	6,4E+04	6,0E+04	-4,0E+03	6,89	87,3	0,05	4,7
	24,4	1,1E+05	1,4E+05	1,8E+05	3,4E+04	1,1E+05	1,1E+05	-2,6E+03	8,92	89,9	0,12	11,0
	25,2	2,7E+04	3,4E+04	3,6E+04	1,7E+03	1,9E+04	2,1E+04	2,0E+03	9,61	90,6	0,03	2,7
	25,3	8,9E+04	1,1E+05	1,8E+05	6,2E+04	1,3E+05	1,2E+05	-1,1E+04	5,90	85,5	0,10	8,4
	25,4	4,9E+03	6,3E+03	9,3E+03	3,0E+03	6,9E+03	6,3E+03	-6,5E+02	7,39	88,1	0,01	0,5
	26,2	8,6E+03	1,1E+04	2,3E+04	1,2E+04	2,1E+04	2,0E+04	-9,0E+02	2,79	73,6	0,01	0,7
	26,3	2,4E+03	3,0E+03	6,3E+03	3,3E+03	5,7E+03	5,1E+03	-5,3E+02	3,59	78,2	0,00	0,2
S		9,0E+05			1,2E+05			6,2E+03				

m											<b>88,1</b>		<b>95,0</b>
Cl5	27,6	1,3E+06	2,2E+06	1,9E+06	-2,7E+05	8,8E+05	1,1E+06	1,8E+05	26,23	96,3	0,26	25,1	
	28,6	2,5E+06	4,1E+06	3,6E+06	-5,1E+05	1,7E+06	1,9E+06	2,7E+05	122,60	99,2	0,50	49,1	
	29,0	1,1E+05	1,8E+05	1,7E+05	-1,3E+04	8,8E+04	8,9E+04	1,3E+03	-19,07	105,5	0,02	2,3	
	29,5	4,2E+05	6,8E+05	6,0E+05	-8,2E+04	2,8E+05	3,4E+05	5,4E+04	29,73	96,7	0,08	8,0	
	30,5	8,0E+04	1,3E+05	1,7E+05	3,8E+04	1,4E+05	1,4E+05	-6,9E+03	8,07	89,0	0,02	1,4	
	30,9	1,8E+05	3,0E+05	3,7E+05	6,8E+04	3,0E+05	2,7E+05	-2,8E+04	33,82	97,1	0,04	3,5	
	31,0	2,1E+05	3,5E+05	3,0E+05	-5,0E+04	1,3E+05	1,7E+05	3,7E+04	15,68	94,0	0,04	4,0	
	31,4	4,6E+04	7,5E+04	6,2E+04	-1,3E+04	2,4E+04	4,4E+04	1,9E+04	3,01	75,1	0,01	0,7	
	31,9	1,5E+05	2,5E+05	2,4E+05	-5,3E+03	1,4E+05	1,6E+05	1,6E+04	11,48	92,0	0,03	2,8	
	33,2	3,3E+04	5,4E+04	6,2E+04	7,8E+03	4,6E+04	4,2E+04	-3,7E+03	181,00	99,5	0,01	0,7	
S		5,1E+06			-8,3E+05			5,4E+05					
m										<b>94,4</b>		<b>97,5</b>	
Cl6	34,9	4,7E+05	9,0E+05	8,1E+05	-9,2E+04	5,4E+05	5,9E+05	4,4E+04	-176,29	100,6	0,05	4,5	
	35,6	4,2E+06	8,1E+06	7,6E+06	-4,9E+05	5,6E+06	6,0E+06	4,2E+05	22,51	95,7	0,41	39,1	
	36,7	2,7E+06	5,2E+06	4,6E+06	-6,8E+05	2,9E+06	3,2E+06	3,1E+05	-86,21	101,2	0,26	26,6	
	38,1	1,9E+05	3,6E+05	3,5E+05	-6,6E+03	2,7E+05	2,8E+05	1,1E+03	-83,52	101,2	0,02	1,8	
	38,5	2,0E+06	3,8E+06	3,4E+06	-3,8E+05	2,3E+06	2,4E+06	5,0E+04	-12,89	108,4	0,19	20,8	
	40,2	5,3E+05	1,0E+06	9,0E+05	-1,2E+05	5,8E+05	6,4E+05	5,5E+04	-80,07	101,3	0,05	5,2	
	40,8	2,4E+05	4,5E+05	5,0E+05	5,0E+04	4,6E+05	4,5E+05	-1,2E+04	20,37	95,3	0,02	2,2	
S		1,0E+07			-1,7E+06			8,8E+05					
m										<b>100,5</b>		<b>100,2</b>	
Cl7	47,0	2,1E+06	4,7E+06	4,3E+06	-3,9E+05	3,8E+06	3,9E+06	4,8E+04	-12,84	108,4	0,35	37,6	
	50,6	3,9E+06	8,9E+06	8,0E+06	-9,1E+05	6,8E+06	7,1E+06	2,9E+05	-21,57	104,9	0,65	68,5	
S		6,0E+06			-1,3E+06			3,4E+05					
m										<b>106,7</b>		<b>106,1</b>	
Cl8	68,3	9,9E+06	2,6E+07	2,7E+07	4,6E+05	3,0E+07	2,8E+07	-2,5E+06	<b>-4,42</b>	<b>129,2</b>		<b>129,2</b>	

Tabelle B.4.2 PCDD-Bildung aus Xanthen-dotierter Modellflugasche

Tabelle B.4.3 enthält die Konzentrationen einzelner Gaskomponenten als gemittelte Werte aus je 5 Messungen pro Minute.

Min.	He	CO	CO*	CO2	CO*O	CO2*	O2*	<sup>18</sup> O <sub>2</sub> abs.	<sup>18</sup> O- <sup>16</sup> O	<sup>18</sup> O- <sup>16</sup> O abs.	<sup>16</sup> O <sub>2</sub>	<sup>16</sup> O <sub>2</sub> abs.
1	9,6E-01	1,2E-07	1,4E-07	2,3E-08	2,3E-08	2,3E-08	3,9E-02	0,0E+0	3,4E-03	0,0E+0	2,6E-03	0,0E+0
2	9,6E-01	1,2E-07	1,4E-07	2,3E-08	2,3E-08	2,3E-08	3,9E-02	3,0E-04	3,5E-03	-3,0E-05	2,6E-03	5,0E-05
3	9,6E-01	1,2E-07	1,4E-07	2,3E-08	2,3E-08	2,3E-08	3,9E-02	6,0E-04	3,6E-03	-1,4E-04	2,5E-03	6,0E-05
4	9,6E-01	1,2E-07	1,4E-07	2,3E-08	2,3E-08	2,3E-08	3,9E-02	6,0E-04	3,5E-03	-2,0E-05	2,5E-03	7,0E-05
5	9,6E-01	1,2E-07	1,4E-07	2,3E-08	2,3E-08	2,3E-08	3,8E-02	1,5E-03	3,3E-03	9,0E-05	2,5E-03	1,1E-04
6	9,6E-01	1,2E-07	1,4E-07	2,3E-08	2,3E-08	2,3E-08	3,8E-02	1,7E-03	3,3E-03	1,7E-04	2,5E-03	1,1E-04
7	9,6E-01	1,2E-07	1,4E-07	8,0E-06	1,0E-05	2,3E-08	3,7E-02	2,5E-03	3,3E-03	1,5E-04	2,4E-03	1,7E-04
8	9,6E-01	1,2E-07	1,4E-07	4,4E-05	1,1E-05	2,3E-08	3,7E-02	2,6E-03	3,3E-03	1,1E-04	2,5E-03	1,5E-04
9	9,6E-01	1,2E-07	1,4E-07	9,0E-05	5,3E-06	2,3E-08	3,7E-02	2,9E-03	3,2E-03	2,0E-04	2,4E-03	1,7E-04
10	9,6E-01	1,2E-07	3,7E-07	1,3E-04	8,7E-05	2,3E-08	3,6E-02	3,1E-03	3,2E-03	2,2E-04	2,4E-03	2,5E-04
11	9,6E-01	1,2E-07	4,1E-07	1,2E-04	1,6E-04	2,3E-08	3,6E-02	3,7E-03	3,2E-03	2,4E-04	2,4E-03	1,9E-04
12	9,6E-01	1,2E-07	4,0E-07	8,2E-05	1,9E-04	2,3E-08	3,5E-02	4,5E-03	3,3E-03	1,4E-04	2,2E-03	4,2E-04
13	9,6E-01	1,2E-07	4,0E-07	3,6E-06	2,0E-04	2,3E-08	3,5E-02	4,1E-03	3,1E-03	3,3E-04	2,3E-03	2,9E-04
14	9,6E-01	1,2E-07	3,9E-07	2,0E-08	2,2E-04	1,1E-06	3,4E-02	5,1E-03	3,1E-03	3,3E-04	2,3E-03	2,6E-04
15	9,6E-01	1,2E-07	4,0E-07	2,0E-08	2,3E-04	2,2E-05	3,4E-02	5,0E-03	3,0E-03	4,1E-04	2,1E-03	5,4E-04
16	9,6E-01	1,2E-05	4,0E-07	2,0E-08	2,4E-04	4,7E-05	3,5E-02	4,9E-03	3,0E-03	4,5E-04	2,3E-03	2,9E-04
17	9,6E-01	1,1E-04	3,9E-07	2,0E-08	3,9E-04	6,0E-05	3,4E-02	5,9E-03	2,9E-03	5,4E-04	2,3E-03	3,4E-04
18	9,6E-01	2,4E-04	3,9E-07	8,0E-04	7,3E-04	6,3E-05	3,5E-02	4,8E-03	2,9E-03	5,4E-04	2,2E-03	4,5E-04
19	9,6E-01	3,1E-04	3,9E-07	1,4E-03	1,0E-03	9,0E-05	3,4E-02	5,4E-03	3,0E-03	4,6E-04	2,1E-03	4,6E-04
20	9,6E-01	3,4E-04	3,9E-07	1,8E-03	1,3E-03	1,7E-04	3,4E-02	5,5E-03	2,8E-03	6,3E-04	2,1E-03	4,9E-04
21	9,6E-01	3,6E-04	3,9E-07	2,2E-03	1,5E-03	2,1E-04	3,5E-02	4,2E-03	2,8E-03	6,0E-04	2,3E-03	3,5E-04
22	9,6E-01	3,8E-04	3,9E-07	2,4E-03	1,7E-03	2,2E-04	3,3E-02	6,1E-03	2,8E-03	6,3E-04	2,1E-03	5,5E-04
23	9,6E-01	3,9E-04	3,9E-07	2,7E-03	1,9E-03	2,7E-04	3,3E-02	6,1E-03	2,8E-03	6,5E-04	2,1E-03	5,2E-04
24	9,6E-01	4,0E-04	3,9E-07	2,9E-03	2,3E-03	3,3E-04	3,5E-02	4,5E-03	3,0E-03	4,6E-04	2,2E-03	4,5E-04
25	9,6E-01	4,0E-04	3,9E-07	3,2E-03	2,5E-03	3,9E-04	3,3E-02	4,6E-03	2,8E-03	6,2E-04	2,1E-03	5,4E-04
26	9,6E-01	4,1E-04	3,9E-07	3,3E-03	2,7E-03	4,1E-04	3,3E-02	6,6E-03	2,8E-03	6,1E-04	2,0E-03	5,8E-04
27	9,6E-01	4,3E-04	3,9E-07	3,5E-03	3,0E-03	4,9E-04	3,3E-02	6,7E-03	2,7E-03	7,0E-04	2,0E-03	5,9E-04
28	9,6E-01	4,3E-04	3,9E-07	3,8E-03	3,2E-03	5,0E-04	3,3E-02	6,6E-03	2,8E-03	6,1E-04	2,0E-03	6,2E-04
29	9,6E-01	4,4E-04	3,9E-07	4,1E-03	3,6E-03	6,5E-04	3,2E-02	7,2E-03	2,7E-03	7,7E-04	2,0E-03	6,5E-04

30	9,5E-01	4,5E-04	3,9E-07	4,1E-03	3,8E-03	6,7E-04	3,2E-02	7,1E-03	2,7E-03	7,4E-04	2,0E-03	6,1E-04
31	9,5E-01	4,6E-04	3,9E-07	4,2E-03	4,0E-03	7,8E-04	3,2E-02	7,3E-03	2,8E-03	6,0E-04	2,0E-03	6,5E-04
32	9,5E-01	4,7E-04	3,9E-07	4,4E-03	4,4E-03	8,5E-04	3,4E-02	5,6E-03	2,8E-03	6,6E-04	2,1E-03	4,9E-04
33	9,5E-01	4,7E-04	3,9E-07	4,6E-03	4,7E-03	9,0E-04	3,2E-02	7,1E-03	2,9E-03	5,3E-04	2,0E-03	6,1E-04
34	9,5E-01	4,7E-04	3,9E-07	4,6E-03	4,8E-03	9,7E-04	3,3E-02	6,9E-03	3,0E-03	4,6E-04	2,0E-03	6,3E-04
35	9,5E-01	4,8E-04	3,9E-07	4,7E-03	5,1E-03	1,0E-03	3,3E-02	6,9E-03	3,0E-03	4,5E-04	2,0E-03	6,4E-04
36	9,5E-01	4,9E-04	3,9E-07	4,8E-03	5,4E-03	1,1E-03	3,3E-02	6,7E-03	2,8E-03	6,0E-04	2,0E-03	6,0E-04
37	9,5E-01	5,0E-04	3,9E-07	4,8E-03	5,6E-03	1,3E-03	3,2E-02	7,0E-03	2,8E-03	6,8E-04	1,9E-03	6,6E-04
38	9,5E-01	5,0E-04	3,9E-07	4,9E-03	5,8E-03	1,3E-03	3,3E-02	6,7E-03	3,0E-03	4,5E-04	1,9E-03	6,7E-04
39	9,5E-01	5,0E-04	3,9E-07	4,9E-03	5,9E-03	1,4E-03	3,2E-02	7,5E-03	2,7E-03	7,5E-04	2,0E-03	6,2E-04
40	9,5E-01	5,0E-04	3,9E-07	4,9E-03	6,2E-03	1,5E-03	3,2E-02	7,4E-03	2,9E-03	5,1E-04	1,9E-03	6,6E-04
41	9,5E-01	5,0E-04	3,8E-07	5,1E-03	6,4E-03	1,5E-03	3,1E-02	8,0E-03	2,7E-03	7,1E-04	1,9E-03	6,7E-04
42	9,5E-01	5,0E-04	3,8E-07	4,9E-03	6,3E-03	1,7E-03	3,2E-02	7,4E-03	3,0E-03	4,5E-04	1,9E-03	6,6E-04
43	9,5E-01	5,0E-04	3,8E-07	4,7E-03	6,4E-03	1,7E-03	3,2E-02	7,9E-03	2,8E-03	6,8E-04	1,9E-03	6,6E-04
44	9,5E-01	4,9E-04	3,8E-07	4,6E-03	6,5E-03	1,8E-03	3,4E-02	5,7E-03	2,9E-03	5,2E-04	2,1E-03	4,8E-04
45	9,5E-01	5,0E-04	3,8E-07	4,6E-03	6,4E-03	1,8E-03	3,2E-02	7,4E-03	3,0E-03	4,6E-04	1,9E-03	6,6E-04
46	9,5E-01	4,9E-04	3,8E-07	4,5E-03	6,5E-03	2,0E-03	3,2E-02	7,8E-03	2,7E-03	7,6E-04	1,9E-03	7,1E-04
47	9,5E-01	5,0E-04	3,9E-07	4,5E-03	6,6E-03	2,0E-03	3,2E-02	7,5E-03	3,0E-03	4,8E-04	2,0E-03	6,5E-04
48	9,5E-01	4,8E-04	3,8E-07	4,6E-03	6,9E-03	2,1E-03	3,2E-02	7,8E-03	2,7E-03	7,2E-04	1,9E-03	7,1E-04
49	9,5E-01	4,8E-04	3,8E-07	4,3E-03	6,9E-03	2,2E-03	3,2E-02	7,8E-03	2,9E-03	5,7E-04	1,9E-03	6,9E-04
50	9,5E-01	4,8E-04	3,8E-07	4,3E-03	6,8E-03	2,2E-03	3,2E-02	7,4E-03	2,9E-03	5,2E-04	1,9E-03	6,6E-04
51	9,5E-01	4,8E-04	3,8E-07	4,2E-03	6,9E-03	2,3E-03	3,3E-02	6,0E-03	2,9E-03	5,7E-04	2,1E-03	5,4E-04
52	9,5E-01	4,8E-04	3,8E-07	4,1E-03	6,9E-03	2,4E-03	3,2E-02	7,6E-03	2,8E-03	6,5E-04	1,9E-03	7,0E-04
53	9,5E-01	4,8E-04	3,8E-07	4,1E-03	6,9E-03	2,4E-03	3,2E-02	7,6E-03	3,0E-03	4,6E-04	1,9E-03	6,9E-04
54	9,5E-01	4,8E-04	3,8E-07	3,9E-03	7,1E-03	2,5E-03	3,1E-02	8,0E-03	3,1E-03	3,1E-04	1,9E-03	6,6E-04
55	9,5E-01	4,8E-04	3,8E-07	3,9E-03	7,1E-03	2,7E-03	3,2E-02	7,5E-03	2,9E-03	4,9E-04	2,0E-03	6,5E-04
56	9,5E-01	4,7E-04	3,8E-07	3,8E-03	7,1E-03	3,0E-03	3,2E-02	7,7E-03	3,0E-03	4,7E-04	2,0E-03	6,5E-04
57	9,5E-01	4,5E-04	3,6E-07	3,7E-03	7,2E-03	3,1E-03	3,1E-02	8,0E-03	2,8E-03	6,1E-04	2,0E-03	6,4E-04
58	9,5E-01	4,4E-04	3,6E-07	3,9E-03	7,3E-03	3,2E-03	3,2E-02	7,8E-03	2,8E-03	5,9E-04	1,9E-03	7,3E-04
59	9,5E-01	4,3E-04	3,6E-07	3,4E-03	6,9E-03	3,1E-03	3,2E-02	7,8E-03	3,0E-03	4,4E-04	1,9E-03	7,1E-04
60	9,5E-01	4,0E-04	3,6E-07	3,4E-03	6,8E-03	2,9E-03	3,3E-02	6,8E-03	3,2E-03	2,3E-04	1,9E-03	7,4E-04
<b>S</b>	<b>5,7E+01</b>	<b>1,9E-02</b>	<b>2,1E-05</b>	<b>1,7E-01</b>	<b>2,2E-01</b>	<b>6,2E-02</b>	<b>2,0E+0</b>	<b>3,4E-01</b>	<b>1,8E-01</b>	<b>2,8E-02</b>	<b>1,3E-01</b>	<b>3,0E-02</b>
<b>m</b>	<b>9,5E-01</b>	<b>3,2E-04</b>	<b>3,5E-07</b>	<b>2,8E-03</b>	<b>3,6E-03</b>	<b>1,0E-03</b>	<b>3,4E-02</b>	<b>5,7E-03</b>	<b>3,0E-03</b>	<b>4,6E-04</b>	<b>2,1E-03</b>	<b>5,0E-04</b>

Tabelle B.4.3 Konzentrationen der Gaskomponenten bei thermischer Behandlung von Xanthen-dotierter Modellflugasche

Tabelle B.5.1 enthält die integrierten Peakflächen für PCDF aus Diphenylether-dotierter Modellflugasche (Kapitel 5.5)

A	B	C	D	E	F	J	K	N	O
<b>CI1</b>	7,1	5,2E+05	1,7E+05	1,9E+05	2,2E+04	23,9	96,0	0,01	1,1
	7,7	4,3E+07	1,4E+07	1,4E+07	3,8E+05	112,0	99,1	0,96	95,4
	8,1	1,1E+06	3,6E+05	3,8E+05	1,8E+04	63,7	98,5	0,03	2,5
							<b>97,8</b>		<b>99,1</b>
<b>CI2</b>	8,7	1,3E+06	8,3E+05	7,9E+05	-3,8E+04	-33,3	103,1	0,04	3,7
	9,1	3,8E+05	2,5E+05	3,0E+05	4,4E+04	8,7	89,7	0,01	1,0
	9,7	2,8E+07	1,9E+07	1,8E+07	-2,3E+05	-120,3	100,8	0,80	80,9
	9,9	3,4E+06	2,2E+06	2,3E+06	7,8E+04	43,3	97,7	0,10	9,4
	10,6	1,9E+06	1,3E+06	1,3E+06	2,1E+04	91,6	98,9	0,06	5,4
							<b>98,1</b>		<b>100,4</b>
<b>CI3</b>	10,9	4,8E+06	4,6E+06	4,7E+06	8,1E+04	58,8	98,3	0,18	17,5
	11,7	1,3E+07	1,2E+07	1,2E+07	2,3E+05	55,0	98,2	0,47	46,4
	12,2	3,4E+05	3,3E+05	3,6E+05	3,7E+04	9,4	90,3	0,01	1,1
	13,0	8,9E+06	8,6E+06	8,8E+06	2,0E+05	44,9	97,8	0,33	32,4
	13,4	1,6E+05	1,5E+05	1,6E+05	1,3E+04	12,6	92,6	0,01	0,5
								<b>95,5</b>	
<b>CI4</b>	12,4	9,1E+04	1,2E+05	1,2E+05	7,5E+03	12,1	92,3	0,00	0,3
	12,5	1,9E+05	2,4E+05	2,5E+05	7,7E+02	247,3	99,6	0,01	0,7
	13,1	4,4E+06	5,6E+06	5,6E+06	3,3E+04	134,1	99,3	0,17	16,5
	13,4	1,1E+05	1,4E+05	1,5E+05	9,6E+03	11,8	92,2	0,00	0,4
	13,6	1,1E+05	1,4E+05	1,7E+05	2,8E+04	3,8	79,1	0,00	0,3
	13,8	1,4E+05	1,8E+05	2,0E+05	1,7E+04	8,3	89,2	0,01	0,5
	14,1	8,9E+06	1,1E+07	1,1E+07	6,3E+04	141,4	99,3	0,34	33,4
	14,3	7,8E+06	1,0E+07	1,0E+07	2,7E+04	289,8	99,7	0,29	29,3

	14,4	2,7E+05	3,5E+05	3,7E+05	2,4E+04	11,3	91,9	0,01	0,9
	14,6	4,3E+06	5,5E+06	5,6E+06	3,4E+04	128,7	99,2	0,16	16,2
	14,8	1,5E+05	1,9E+05	2,1E+05	2,5E+04	5,7	85,1	0,01	0,5
							<b>93,3</b>		<b>99,0</b>
<b>CI5</b>	14,3	1,8E+05	2,9E+05	3,8E+05	9,1E+04	1,9	66,1	0,01	0,5
	14,5	3,8E+05	6,0E+05	6,7E+05	6,4E+04	5,9	85,4	0,01	1,0
	15,1	2,0E+05	3,2E+05	4,0E+05	8,2E+04	2,4	70,9	0,01	0,6
	15,4	3,6E+05	5,7E+05	6,9E+05	1,2E+05	3,1	75,4	0,02	1,2
	15,5	1,3E+06	2,1E+06	2,2E+06	6,9E+04	18,8	94,9	0,06	5,5
	15,7	6,4E+04	1,0E+05	1,1E+05	9,4E+03	6,8	87,2	0,00	0,2
	16,1	8,4E+06	1,3E+07	1,4E+07	7,0E+05	12,0	92,3	0,38	34,7
	16,2	3,1E+06	5,0E+06	5,3E+06	3,1E+05	10,0	90,9	0,14	12,8
	16,5	1,8E+05	3,0E+05	3,3E+05	3,7E+04	5,0	83,5	0,01	0,7
	16,6	2,4E+05	3,8E+05	4,8E+05	1,1E+05	2,2	68,9	0,01	0,7
	17,1	7,8E+06	1,2E+07	1,3E+07	6,6E+05	11,9	92,2	0,35	32,1
	17,3	1,0E+05	1,7E+05	2,2E+05	4,8E+04	2,2	68,8	0,00	0,3
							<b>81,4</b>		<b>90,3</b>
<b>CI6</b>	16,2	4,4E+04	8,5E+04	1,0E+05	1,9E+04	2,3	69,9	0,00	0,2
	17,2	1,2E+05	2,3E+05	2,5E+05	1,9E+04	6,4	86,4	0,01	0,7
	17,8	1,1E+05	2,2E+05	2,5E+05	3,4E+04	3,3	76,8	0,01	0,6
	18,1	4,6E+05	8,9E+05	8,7E+05	-2,3E+04	-20,6	105,1	0,03	3,5
	18,3	2,6E+05	5,1E+05	5,0E+05	-9,0E+03	-29,4	103,5	0,02	2,0
	18,6	1,6E+06	3,2E+06	3,1E+06	-1,1E+05	-15,4	107,0	0,12	12,7
	18,8	3,7E+06	7,2E+06	6,8E+06	-3,2E+05	-11,6	109,4	0,27	29,4
	19,2	4,0E+06	7,8E+06	7,4E+06	-3,7E+05	-11,0	110,0	0,29	31,9
	19,4	1,4E+05	2,6E+05	2,8E+05	1,4E+04	9,7	90,6	0,01	0,9
	20,1	1,2E+06	2,3E+06	2,2E+06	-1,0E+05	-12,0	109,1	0,09	9,5
	20,6	2,1E+06	4,1E+06	3,9E+06	-2,2E+05	-9,6	111,7	0,15	17,1
							<b>98,1</b>		<b>108,6</b>
<b>CI7</b>	21,3	9,5E+05	2,2E+06	2,8E+06	6,3E+05	1,5	59,9	0,36	21,3
	21,5	2,1E+05	4,8E+05	6,1E+05	1,3E+05	1,6	61,5	0,08	4,8
	21,9	1,5E+06	3,4E+06	4,5E+06	1,1E+06	1,3	57,4	0,55	31,7
	22,8	3,5E+04	8,1E+04	8,7E+04	5,8E+03	6,1	85,9	0,01	1,1
							<b>66,2</b>		<b>59,0</b>
<b>CI8</b>	24,0	1,6E+06	4,1E+06	3,7E+06	-4,1E+05	-3,8	<b>135,8</b>		<b>135,8</b>

Tabelle B.5.1 PCDF-Bildung aus Diphenylether-dotierter Modellflugasche

Tabelle B.5.2 enthält die integrierten Peakflächen für PCDD aus Diphenylether-dotierter Modellflugasche (Kapitel 5.5)

A	B	C	D	E	F	G*	H*	I*	J	K	N	O
<b>CI3</b>	18,7	8,0E+04	7,9E+04	1,4E+05	5,9E+04	8,5E+04	8,1E+04	-4,3E+03	4,3	<b>81,1</b>		<b>81,1</b>
<b>CI4</b>	21,8	2,3E+04	2,9E+04	2,8E+04	-1,4E+03	1,2E+04	1,6E+04	4,0E+03	6,5	86,7	0,05	4,5
	22,0	1,5E+05	1,9E+05	2,4E+05	4,8E+04	1,5E+05	1,6E+05	3,0E+03	6,3	86,3	0,34	29,3
	22,7	1,3E+04	1,7E+04	2,4E+04	7,0E+03	1,7E+04	1,6E+04	-1,4E+03	7,7	88,6	0,03	2,7
	23,6	2,7E+04	3,5E+04	4,9E+04	1,4E+04	3,5E+04	3,2E+04	-2,9E+03	7,9	88,8	0,06	5,5
	24,0	2,5E+04	3,2E+04	4,6E+04	1,4E+04	3,3E+04	3,5E+04	1,7E+03	3,7	78,7	0,06	4,5
	25,2	1,1E+05	1,4E+05	2,0E+05	6,2E+04	1,5E+05	1,4E+05	-3,6E+03	5,0	83,3	0,24	20,4
	25,3	9,6E+04	1,2E+05	1,9E+05	6,8E+04	1,5E+05	1,3E+05	-1,1E+04	5,8	85,2	0,22	18,8
	26,2	2,0E+04	2,6E+04	3,3E+04	7,4E+03	2,2E+04	2,2E+04	4,9E+02	5,6	84,9	0,05	3,9
<b>S</b>		4,6E+05			2,2E+05			-1,0E+04				
<b>m</b>										<b>85,3</b>		<b>89,6</b>
<b>CI5</b>	27,7	6,2E+04	1,0E+05	1,3E+05	3,2E+04	1,1E+05	1,1E+05	-6,9E+03	8,5	89,5	0,17	14,8
	28,6	6,3E+04	1,0E+05	1,3E+05	2,3E+04	1,0E+05	9,9E+04	-3,4E+02	6,8	87,1	0,17	14,6
	29,1	1,8E+04	3,0E+04	4,1E+04	1,1E+04	3,6E+04	3,5E+04	-8,9E+02	5,4	84,3	0,05	4,2
	29,6	2,2E+04	3,6E+04	4,6E+04	1,0E+04	3,9E+04	3,7E+04	-1,7E+03	7,9	88,7	0,06	5,2
	30,5	3,6E+04	5,8E+04	8,2E+04	2,4E+04	7,5E+04	7,3E+04	-2,1E+03	4,8	82,8	0,10	7,9
	31,0	1,7E+05	2,8E+05	3,3E+05	4,9E+04	2,5E+05	2,6E+05	7,5E+03	6,2	86,2	0,46	40,0
<b>S</b>		3,7E+05			1,5E+05			-4,4E+03				

<b>m</b>											<b>86,4</b>		<b>86,6</b>
<b>Cl6</b>	34,9	5,3E+04	1,0E+05	1,1E+05	1,0E+04	1,0E+05	1,2E+05	1,3E+04	3,2	76,2	0,04	3,0	
	35,6	3,6E+05	6,9E+05	7,7E+05	8,2E+04	7,1E+05	7,3E+05	2,2E+04	6,4	86,5	0,27	22,9	
	36,7	2,2E+05	4,1E+05	4,9E+05	8,1E+04	4,9E+05	4,8E+05	-7,8E+03	7,9	88,7	0,16	14,1	
	38,2	2,7E+05	5,2E+05	6,3E+05	1,1E+05	6,3E+05	6,8E+05	5,0E+04	3,1	75,5	0,20	15,0	
	38,6	3,2E+05	6,1E+05	6,5E+05	3,5E+04	5,6E+05	5,9E+05	3,5E+04	6,4	86,4	0,23	20,3	
	40,3	1,2E+05	2,4E+05	2,8E+05	4,5E+04	2,8E+05	2,9E+05	1,2E+04	4,2	80,7	0,09	7,3	
	40,8	1,6E+04	3,1E+04	4,6E+04	1,5E+04	5,4E+04	5,1E+04	-2,6E+03	5,0	83,2	0,01	1,0	
<b>S</b>		1,4E+06			3,8E+05			1,2E+05					
<b>m</b>										<b>82,5</b>		<b>83,7</b>	
<b>Cl7</b>	47,1	2,2E+05	5,1E+05	5,5E+05	4,9E+04	6,1E+05	6,2E+05	1,4E+04	6,5	86,6	0,24	20,8	
	50,7	7,1E+05	1,6E+06	1,7E+06	1,1E+05	1,8E+06	1,8E+06	9,3E+03	11,8	92,2	0,76	70,1	
<b>S</b>		9,3E+05			1,6E+05			2,3E+04					
<b>m</b>										<b>89,4</b>		<b>90,9</b>	
<b>Cl8</b>	68,3	6,7E+05	1,8E+06	2,0E+06	2,6E+05	2,3E+06	2,6E+06	2,8E+05	1,9	<b>65,9</b>		<b>65,9</b>	

Tabelle B.5.2 PCDD-Bildung aus Diphenylether-dotierter Modellflugasche

Tabelle B.5.3 enthält die Konzentrationen einzelner Gaskomponenten als gemittelte Werte aus je 5 Messungen pro Minute.

Min.	He	CO	CO*	CO2	CO*O	CO2*	O2*	<sup>18</sup> O <sub>2</sub> abs.	<sup>18</sup> O- <sup>16</sup> O	<sup>18</sup> O- <sup>16</sup> O abs.	<sup>16</sup> O <sub>2</sub>	<sup>16</sup> O <sub>2</sub> abs.
1	9,5E-01	9,7E-08	2,6E-09	1,7E-08	1,7E-08	1,7E-08	4,0E-02	0,0E+0	3,3E-03	0,0E+0	3,0E-03	0,0E+0
2	9,5E-01	9,7E-08	2,6E-09	1,7E-08	1,7E-08	1,7E-08	4,1E-02	1,0E-04	3,3E-03	0,0E+0	3,0E-03	0,0E+0
3	9,6E-01	9,8E-08	2,6E-09	1,7E-08	1,7E-08	1,7E-08	4,0E-02	1,0E-04	3,2E-03	6,0E-05	3,0E-03	0,0E+0
4	9,6E-01	0,0E+0	3,9E-07	4,1E-06	1,7E-08	1,7E-08	3,9E-02	1,0E-03	3,2E-03	3,0E-05	2,9E-03	8,0E-05
5	9,6E-01	0,0E+0	3,7E-07	2,5E-05	1,7E-08	1,7E-08	3,8E-02	2,5E-03	3,0E-03	2,4E-04	2,9E-03	8,0E-05
6	9,6E-01	0,0E+0	3,5E-07	6,7E-05	3,3E-05	1,7E-08	3,8E-02	2,9E-03	3,0E-03	2,2E-04	2,8E-03	1,6E-04
7	9,6E-01	0,0E+0	3,4E-07	7,1E-05	4,7E-06	1,7E-08	3,7E-02	3,2E-03	3,1E-03	1,6E-04	2,7E-03	2,2E-04
8	9,6E-01	0,0E+0	3,4E-07	1,2E-04	3,0E-05	1,7E-08	3,7E-02	3,4E-03	3,0E-03	2,4E-04	2,7E-03	2,3E-04
9	9,6E-01	0,0E+0	3,3E-07	1,4E-04	7,9E-05	1,7E-08	3,7E-02	3,9E-03	3,0E-03	3,1E-04	2,8E-03	2,0E-04
10	9,6E-01	0,0E+0	3,3E-07	1,1E-04	1,2E-04	8,1E-07	3,6E-02	4,0E-03	3,0E-03	2,5E-04	2,6E-03	3,4E-04
11	9,6E-01	0,0E+0	3,3E-07	3,3E-05	1,4E-04	1,7E-08	3,6E-02	4,7E-03	2,8E-03	5,1E-04	2,5E-03	4,1E-04
12	9,6E-01	0,0E+0	3,3E-07	3,3E-07	1,8E-04	1,7E-05	3,6E-02	4,9E-03	2,7E-03	5,6E-04	2,6E-03	3,9E-04
13	9,6E-01	9,2E-06	3,3E-07	3,3E-07	2,3E-04	2,2E-05	3,5E-02	5,8E-03	2,6E-03	6,8E-04	2,5E-03	4,6E-04
14	9,6E-01	2,9E-04	3,3E-07	7,2E-04	4,1E-04	3,3E-05	3,5E-02	5,9E-03	2,6E-03	6,2E-04	2,5E-03	4,7E-04
15	9,6E-01	4,4E-04	1,2E-05	1,5E-03	6,0E-04	5,4E-05	3,4E-02	6,2E-03	2,6E-03	7,0E-04	2,5E-03	5,0E-04
16	9,6E-01	4,7E-04	2,2E-04	1,9E-03	7,5E-04	9,7E-05	3,4E-02	6,8E-03	2,5E-03	7,3E-04	2,4E-03	5,8E-04
17	9,6E-01	5,0E-04	2,2E-04	2,2E-03	9,0E-04	1,4E-04	3,4E-02	6,8E-03	2,5E-03	7,2E-04	2,3E-03	6,2E-04
18	9,6E-01	5,1E-04	2,2E-04	2,6E-03	1,1E-03	1,4E-04	3,3E-02	7,6E-03	2,6E-03	6,4E-04	2,3E-03	6,6E-04
19	9,6E-01	5,3E-04	2,2E-04	2,9E-03	1,3E-03	1,9E-04	3,3E-02	7,6E-03	2,6E-03	6,9E-04	2,3E-03	6,8E-04
20	9,6E-01	5,4E-04	2,2E-04	3,4E-03	1,5E-03	2,1E-04	3,3E-02	7,8E-03	2,6E-03	7,0E-04	2,3E-03	6,9E-04
21	9,6E-01	5,6E-04	2,2E-04	3,5E-03	1,7E-03	2,4E-04	3,4E-02	6,0E-03	2,5E-03	7,2E-04	2,5E-03	4,9E-04
22	9,6E-01	5,8E-04	2,2E-04	3,7E-03	1,8E-03	2,7E-04	3,3E-02	7,9E-03	2,6E-03	6,9E-04	2,2E-03	7,4E-04
23	9,6E-01	5,9E-04	2,1E-04	4,0E-03	2,0E-03	3,0E-04	3,3E-02	7,9E-03	2,5E-03	8,1E-04	2,2E-03	7,2E-04
24	9,6E-01	6,1E-04	2,1E-04	4,2E-03	2,2E-03	3,5E-04	3,2E-02	8,0E-03	2,5E-03	7,7E-04	2,2E-03	7,1E-04
25	9,6E-01	6,1E-04	2,1E-04	4,3E-03	2,4E-03	3,9E-04	3,3E-02	7,5E-03	2,4E-03	9,0E-04	2,3E-03	6,7E-04
26	9,6E-01	6,3E-04	2,1E-04	4,5E-03	2,5E-03	4,2E-04	3,3E-02	7,7E-03	2,4E-03	9,0E-04	2,3E-03	6,7E-04
27	9,5E-01	6,3E-04	2,1E-04	4,8E-03	2,6E-03	4,9E-04	3,2E-02	8,3E-03	2,3E-03	9,2E-04	2,2E-03	7,6E-04
28	9,6E-01	6,3E-04	2,1E-04	4,7E-03	2,6E-03	5,0E-04	3,4E-02	6,3E-03	2,4E-03	9,1E-04	2,4E-03	5,6E-04
29	9,5E-01	6,3E-04	2,2E-04	4,7E-03	2,8E-03	5,5E-04	3,2E-02	8,4E-03	2,5E-03	8,1E-04	2,2E-03	7,7E-04
30	9,5E-01	6,3E-04	2,3E-04	4,7E-03	2,8E-03	5,7E-04	3,2E-02	8,1E-03	2,5E-03	8,0E-04	2,2E-03	7,4E-04
31	9,5E-01	6,3E-04	2,3E-04	4,8E-03	3,0E-03	6,4E-04	3,2E-02	8,3E-03	2,4E-03	8,6E-04	2,1E-03	8,3E-04
32	9,5E-01	6,2E-04	2,3E-04	4,8E-03	3,0E-03	6,7E-04	3,2E-02	8,2E-03	2,4E-03	8,7E-04	2,1E-03	8,3E-04
33	9,5E-01	6,2E-04	2,4E-04	4,8E-03	3,2E-03	7,1E-04	3,2E-02	8,5E-03	2,4E-03	9,0E-04	2,1E-03	8,6E-04
34	9,5E-01	6,2E-04	2,2E-04	4,8E-03	3,3E-03	7,7E-04	3,2E-02	8,5E-03	2,4E-03	8,6E-04	2,1E-03	8,7E-04
35	9,5E-01	6,2E-04	2,3E-04	4,8E-03	3,4E-03	8,0E-04	3,2E-02	8,2E-03	2,5E-03	8,1E-04	2,2E-03	7,9E-04
36	9,5E-01	6,1E-04	2,5E-04	4,7E-03	3,4E-03	8,5E-04	3,2E-02	8,1E-03	2,5E-03	7,7E-04	2,1E-03	8,3E-04
37	9,5E-01	6,0E-04	2,5E-04	4,8E-03	3,5E-03	8,6E-04	3,2E-02	8,1E-03	2,4E-03	8,3E-04	2,1E-03	8,3E-04
38	9,5E-01	6,1E-04	2,3E-04	4,6E-03	3,6E-03	9,1E-04	3,3E-02	7,6E-03	2,5E-03	8,1E-04	2,2E-03	7,4E-04
39	9,5E-01	5,9E-04	2,4E-04	4,5E-03	3,6E-03	9,4E-04	3,3E-02	7,9E-03	2,5E-03	7,3E-04	2,1E-03	8,2E-04
40	9,5E-01	5,9E-04	2,6E-04	4,5E-03	3,7E-03	9,9E-04	3,3E-02	7,6E-03	2,5E-03	7,8E-04	2,2E-03	7,4E-04

41	9,5E-01	5,9E-04	2,4E-04	4,4E-03	3,7E-03	1,0E-03	3,3E-02	7,7E-03	2,6E-03	7,0E-04	2,1E-03	8,2E-04
42	9,5E-01	5,8E-04	2,1E-04	4,3E-03	3,7E-03	1,1E-03	3,3E-02	7,3E-03	2,5E-03	8,1E-04	2,1E-03	8,2E-04
43	9,5E-01	5,7E-04	2,4E-04	4,2E-03	3,6E-03	1,0E-03	3,3E-02	7,4E-03	2,6E-03	6,9E-04	2,2E-03	8,0E-04
44	9,5E-01	5,7E-04	2,4E-04	4,2E-03	3,7E-03	1,1E-03	3,3E-02	7,6E-03	2,4E-03	8,2E-04	2,1E-03	8,1E-04
45	9,5E-01	5,6E-04	2,4E-04	4,1E-03	3,7E-03	1,1E-03	3,4E-02	6,9E-03	2,6E-03	6,7E-04	2,2E-03	8,0E-04
46	9,5E-01	5,5E-04	2,3E-04	4,3E-03	3,7E-03	1,1E-03	3,3E-02	7,2E-03	2,5E-03	7,8E-04	2,2E-03	7,9E-04
47	9,5E-01	5,5E-04	2,4E-04	3,9E-03	3,7E-03	1,1E-03	3,3E-02	7,1E-03	2,6E-03	6,7E-04	2,1E-03	8,1E-04
48	9,5E-01	5,4E-04	2,0E-04	3,8E-03	3,7E-03	1,2E-03	3,4E-02	6,6E-03	2,5E-03	7,2E-04	2,2E-03	7,9E-04
49	9,5E-01	5,3E-04	2,1E-04	3,7E-03	3,6E-03	1,1E-03	3,4E-02	6,7E-03	2,6E-03	6,5E-04	2,2E-03	7,7E-04
50	9,5E-01	5,2E-04	1,8E-04	3,6E-03	3,6E-03	1,2E-03	3,4E-02	6,7E-03	2,7E-03	5,4E-04	2,2E-03	8,0E-04
51	9,5E-01	5,2E-04	2,2E-04	3,6E-03	3,6E-03	1,1E-03	3,4E-02	6,9E-03	2,6E-03	6,8E-04	2,2E-03	7,7E-04
52	9,5E-01	5,0E-04	2,1E-04	3,6E-03	3,5E-03	1,1E-03	3,4E-02	6,1E-03	2,6E-03	6,6E-04	2,2E-03	7,4E-04
53	9,5E-01	5,0E-04	2,1E-04	3,4E-03	3,6E-03	1,2E-03	3,4E-02	6,6E-03	2,6E-03	6,9E-04	2,2E-03	7,8E-04
54	9,5E-01	5,0E-04	2,1E-04	3,3E-03	3,5E-03	1,2E-03	3,6E-02	4,7E-03	2,6E-03	6,4E-04	2,4E-03	5,9E-04
55	9,5E-01	4,9E-04	1,8E-04	3,1E-03	3,4E-03	1,2E-03	3,5E-02	5,4E-03	2,8E-03	5,0E-04	2,2E-03	7,1E-04
56	9,5E-01	4,8E-04	2,0E-04	3,1E-03	3,4E-03	1,1E-03	3,5E-02	5,6E-03	2,7E-03	6,1E-04	2,2E-03	7,2E-04
57	9,5E-01	4,8E-04	1,6E-04	2,9E-03	3,4E-03	1,1E-03	3,5E-02	5,3E-03	2,7E-03	6,1E-04	2,3E-03	6,9E-04
58	9,5E-01	4,7E-04	1,9E-04	2,9E-03	3,3E-03	1,1E-03	3,5E-02	5,0E-03	2,7E-03	5,8E-04	2,3E-03	7,0E-04
59	9,5E-01	4,7E-04	1,8E-04	2,8E-03	3,2E-03	1,1E-03	3,5E-02	5,0E-03	2,7E-03	5,3E-04	2,3E-03	6,7E-04
60	9,5E-01	4,6E-04	1,5E-04	2,7E-03	3,2E-03	1,1E-03	3,6E-02	4,8E-03	2,8E-03	4,3E-04	2,3E-03	6,6E-04
<b>S</b>	<b>5,7E+01</b>	<b>2,6E-02</b>	<b>9,7E-03</b>	<b>1,8E-01</b>	<b>1,3E-01</b>	<b>3,5E-02</b>	<b>2,1E+0</b>	<b>3,7E-01</b>	<b>1,6E-01</b>	<b>3,7E-02</b>	<b>1,4E-01</b>	<b>3,7E-02</b>
<b>m</b>	<b>9,5E-01</b>	<b>4,3E-04</b>	<b>1,6E-04</b>	<b>3,0E-03</b>	<b>2,2E-03</b>	<b>5,9E-04</b>	<b>3,4E-02</b>	<b>6,1E-03</b>	<b>2,6E-03</b>	<b>6,2E-04</b>	<b>2,3E-03</b>	<b>6,1E-04</b>

*Tabelle B.5.3 Konzentrationen der Gaskomponenten bei thermischer Behandlung von Diphenylether-dotierter Modellflugasche*

Tabelle B.6.1 enthält die integrierten Peakflächen für PCDF aus Fluoren-9-on-dotierter Modellflugasche (Kapitel 5.5)

A	B	C	D	E	F	J	K	N	O
<b>CI1</b>	7,1	8,0E+04	2,5E+04	3,2E+04	6,3E+03	12,6	92,7	0,03	2,4
	7,3	3,0E+06	9,5E+05	1,0E+06	7,2E+04	41,3	97,6	0,97	95,1
<b>M</b>							<b>95,1</b>		<b>97,5</b>
<b>CI2</b>	7,6	6,9E+06	4,6E+06	4,8E+06	2,5E+05	27,4	96,5	0,77	74,3
	8,4	8,7E+05	5,8E+05	5,5E+05	-2,5E+04	-34,8	103,0	0,10	10,0
	9,4	1,2E+06	7,8E+05	7,6E+05	-2,0E+04	-59,9	101,7	0,13	13,5
<b>M</b>							<b>100,4</b>		<b>97,8</b>
<b>CI3</b>	8,8	2,0E+05	1,9E+05	2,2E+05	2,6E+04	7,5	88,2	0,02	1,9
	9,0	1,4E+05	1,4E+05	1,3E+05	-3,2E+03	-44,7	102,3	0,02	1,6
	9,2	6,0E+05	5,8E+05	6,9E+05	1,1E+05	5,3	84,0	0,07	5,6
	9,4	1,4E+06	1,4E+06	1,7E+06	3,5E+05	4,1	80,4	0,16	12,8
	9,6	8,7E+05	8,4E+05	9,0E+05	6,4E+04	13,7	93,2	0,10	8,9
	9,9	3,7E+06	3,5E+06	3,8E+06	2,5E+05	14,7	93,6	0,40	37,5
	10,1	7,7E+05	7,4E+05	8,7E+05	1,4E+05	5,7	85,0	0,08	7,2
	10,2	4,2E+05	4,1E+05	6,9E+05	2,8E+05	1,5	60,0	0,05	2,8
	10,8	7,5E+04	7,2E+04	8,1E+04	8,2E+03	9,2	90,2	0,01	0,7
	11,1	1,1E+05	1,0E+05	1,8E+05	8,1E+04	1,3	57,2	0,01	0,7
	11,4	3,6E+04	3,5E+04	6,5E+04	3,0E+04	1,2	55,0	0,00	0,2
	11,5	3,1E+05	3,0E+05	3,2E+05	2,0E+04	16,0	94,1	0,03	3,2
	12,3	1,4E+05	1,3E+05	1,3E+05	1,7E+03	82,4	98,8	0,01	1,5
	12,8	1,8E+05	1,7E+05	2,0E+05	2,5E+04	7,3	88,0	0,02	1,7
	13,0	4,6E+04	4,4E+04	4,1E+04	-3,8E+03	-12,1	109,0	0,01	0,6
	13,5	1,1E+05	1,1E+05	1,7E+05	6,1E+04	1,8	64,8	0,01	0,8
<b>m</b>							<b>84,0</b>		<b>87,7</b>
<b>CI4</b>	12,1	1,5E+06	1,9E+06	2,2E+06	3,1E+05	4,9	83,0	0,11	8,8
	12,3	8,9E+05	1,1E+06	1,4E+06	2,6E+05	3,4	77,2	0,06	4,8
	12,5	7,9E+05	1,0E+06	1,2E+06	2,2E+05	3,6	78,1	0,06	4,4
	12,7	7,6E+05	9,7E+05	1,1E+06	1,7E+05	4,5	82,0	0,05	4,3
	12,9	1,0E+06	1,3E+06	1,5E+06	1,8E+05	5,7	85,0	0,07	6,1
	13,0	7,9E+05	1,0E+06	1,2E+06	1,7E+05	4,8	82,6	0,06	4,5
	13,1	6,8E+05	8,7E+05	1,4E+06	5,0E+05	1,4	57,5	0,05	2,7
	13,3	4,0E+06	5,1E+06	5,9E+06	8,6E+05	4,6	82,1	0,28	22,7
	13,6	1,0E+06	1,3E+06	1,5E+06	1,9E+05	5,1	83,7	0,07	5,9
	13,9	2,3E+06	3,0E+06	3,3E+06	2,7E+05	8,8	89,8	0,16	14,7
	14,4	9,7E+04	1,2E+05	1,4E+05	1,7E+04	5,9	85,5	0,01	0,6

	14,6	1,2E+05	1,5E+05	2,1E+05	5,4E+04	2,2	68,9	0,01	0,6
	14,8	7,8E+04	1,0E+05	1,3E+05	2,7E+04	2,8	74,0	0,01	0,4
	15,1	9,9E+04	1,3E+05	1,4E+05	1,7E+04	5,7	85,1	0,01	0,6
	15,3	1,5E+05	1,9E+05	1,9E+05	7,1E+03	20,6	95,4	0,01	1,0
<b>m</b>							<b>80,7</b>		<b>82,1</b>
<b>Cl5</b>	15,4	1,3E+06	2,0E+06	2,4E+06	3,6E+05	3,6	78,2	0,16	12,4
	15,6	4,8E+05	7,6E+05	1,0E+06	2,8E+05	1,7	63,1	0,06	4,0
	15,8	8,9E+05	1,4E+06	1,6E+06	2,2E+05	4,1	80,6	0,13	10,2
	16,0	1,3E+06	2,1E+06	2,3E+06	2,2E+05	6,0	85,6	0,16	13,3
	16,2	1,0E+06	1,6E+06	2,1E+06	5,1E+05	2,0	66,4	0,14	9,6
	16,9	1,0E+06	1,7E+06	1,9E+06	2,3E+05	4,5	82,0	0,15	12,2
	16,7	6,3E+05	1,0E+06	1,2E+06	2,0E+05	3,1	75,4	0,09	6,8
	17,2	8,2E+04	1,3E+05	1,6E+05	3,1E+04	2,7	72,7	0,01	0,8
	17,8	1,3E+06	2,1E+06	2,3E+06	2,2E+05	6,1	85,9	0,17	14,3
<b>m</b>							<b>76,6</b>		<b>83,5</b>
<b>Cl6</b>	18,1	3,4E+05	6,6E+05	7,5E+05	9,3E+04	3,7	78,7	0,02	1,6
	18,2	1,0E+06	1,9E+06	1,9E+06	-4,0E+04	-25,2	104,1	0,06	6,2
	18,4	9,0E+05	1,7E+06	2,0E+06	3,2E+05	2,8	74,0	0,05	4,0
	18,5	9,0E+05	1,7E+06	2,0E+06	2,5E+05	3,6	78,4	0,05	4,2
	18,7	1,4E+06	2,7E+06	3,3E+06	6,1E+05	2,3	69,3	0,08	5,7
	18,8	2,4E+05	4,5E+05	5,0E+05	5,0E+04	4,7	82,5	0,01	1,2
	19,0	4,2E+06	8,1E+06	8,4E+06	2,4E+05	17,8	94,7	0,25	23,8
	19,1	1,5E+06	2,8E+06	2,9E+06	9,4E+04	15,6	94,0	0,09	8,1
	19,2	1,7E+06	3,3E+06	4,0E+06	7,1E+05	2,4	70,5	0,10	7,1
	19,3	9,5E+05	1,8E+06	1,9E+06	6,2E+04	15,3	93,9	0,06	5,3
	19,6	1,2E+06	2,4E+06	2,4E+06	3,6E+04	34,2	97,2	0,07	7,1
	19,9	8,3E+05	1,6E+06	1,5E+06	-1,0E+05	-8,3	113,7	0,05	5,6
	20,3	1,0E+06	2,0E+06	1,9E+06	-3,2E+04	-32,0	103,2	0,06	6,2
	20,8	6,6E+05	1,3E+06	1,2E+06	-1,1E+05	-6,1	119,6	0,04	4,7
<b>m</b>							<b>91,0</b>		<b>90,8</b>
<b>Cl7</b>	21,2	3,6E+05	8,3E+05	1,1E+06	3,1E+05	1,2	53,8	0,14	7,4
	21,5	6,1E+05	1,4E+06	2,0E+06	5,9E+05	1,0	50,5	0,23	11,5
	21,8	9,4E+05	2,2E+06	2,8E+06	6,1E+05	1,5	60,6	0,35	21,4
	22,0	8,2E+04	1,9E+05	2,6E+05	7,2E+04	1,1	53,3	0,03	1,6
	22,1	5,4E+05	1,2E+06	1,7E+06	4,6E+05	1,2	54,4	0,20	11,1
	22,4	1,2E+05	2,8E+05	4,3E+05	1,5E+05	0,8	45,3	0,05	2,1
<b>m</b>							<b>53,0</b>		<b>55,2</b>
<b>Cl8</b>	25,7	1,5E+05	3,9E+05	4,3E+05	3,9E+04	3,8	<b>79,3</b>		<b>79,3</b>

Tabelle B.6.1 PCDF-Bildung aus Fluoren-9-on-dotierter Modellflugasche

Tabelle B.6.2 enthält die integrierten Peakflächen für PCDD aus Fluoren-9-on-dotierter Modellflugasche (Kapitel 5.5)

A	B	C	D	E	F	G*	H*	I*	J	K	N	O
<b>Cl6</b>	34,9	7,0E+03	1,4E+04	1,5E+04	1,6E+03	1,4E+04	1,5E+04	1,4E+03	3,61	78,3	0,09	6,8
	35,5	1,4E+04	2,7E+04	3,9E+04	1,2E+04	4,5E+04	4,6E+04	1,9E+03	2,48	71,2	0,17	12,2
	36,6	1,1E+04	2,2E+04	2,7E+04	5,1E+03	2,7E+04	2,9E+04	1,5E+03	3,42	77,4	0,14	10,9
	38,5	6,7E+03	1,3E+04	1,3E+04	-7,9E+00	1,0E+04	1,4E+04	4,1E+03	1,63	61,9	0,08	5,1
	43,2	5,9E+03	1,1E+04	9,6E+03	-1,7E+03	5,7E+03	6,7E+03	9,8E+02	40,67	97,6	0,07	7,1
	44,7	7,4E+03	1,4E+04	1,3E+04	-1,1E+03	9,2E+03	9,1E+03	-1,4E+02	-9,94	111,2	0,09	10,1
	45,3	2,9E+04	5,5E+04	4,6E+04	-9,0E+03	2,7E+04	3,3E+04	6,2E+03	14,45	93,5	0,35	33,1
<b>S</b>		8,1E+04			7,0E+03			1,6E+04				
<b>m</b>										<b>84,5</b>		<b>85,4</b>
<b>Cl7</b>	47,0	2,7E+04	6,2E+04	6,3E+04	1,3E+03	6,4E+04	6,6E+04	2,1E+03	9,91	90,8	0,47	42,6
	50,6	3,1E+04	7,0E+04	7,2E+04	1,8E+03	7,3E+04	7,7E+04	3,8E+03	6,76	87,1	0,53	46,2
<b>S</b>		5,8E+04			3,1E+03			5,9E+03				
<b>m</b>										<b>89,0</b>		<b>88,9</b>
<b>Cl8</b>	68,1	1,2E+05	3,3E+05	3,4E+05	1,0E+04	3,9E+05	3,8E+05	-1,1E+04	-23,36	<b>104,5</b>		<b>104,5</b>

Tabelle B.6.2 PCDD-Bildung aus Fluoren-9-on-dotierter Modellflugasche

Tabelle B.6.3 enthält die Konzentrationen einzelner Gaskomponenten als gemittelte Werte aus je 5 Messungen pro Minute.

Min.	He	CO	CO*	CO2	CO*O	CO2*	O2*	<sup>18</sup> O <sub>2</sub> abs.	<sup>18</sup> O- <sup>16</sup> O	<sup>18</sup> O- <sup>16</sup> O abs.	<sup>16</sup> O <sub>2</sub>	<sup>16</sup> O <sub>2</sub> abs.
1	9,5E-01	1,2E-07	3,2E-09	2,2E-08	2,2E-08	2,2E-08	4,0E-02	0,0E+00	4,1E-03	0,0E+00	2,8E-03	0,0E+00
2	9,5E-01	1,2E-07	3,1E-09	2,2E-08	2,2E-08	2,2E-08	4,0E-02	-3,0E-04	4,0E-03	8,0E-05	2,8E-03	-6,0E-05
3	9,5E-01	1,2E-07	3,2E-09	2,2E-08	2,2E-08	2,2E-08	4,0E-02	-4,0E-04	4,0E-03	8,0E-05	2,8E-03	-1,0E-05
4	9,5E-01	1,2E-07	3,2E-09	2,2E-08	2,2E-08	2,2E-08	4,0E-02	-2,0E-04	4,2E-03	-6,0E-05	2,8E-03	-2,0E-05
5	9,5E-01	1,2E-07	3,2E-09	2,2E-08	2,2E-08	2,2E-08	4,0E-02	-3,0E-04	4,0E-03	1,2E-04	2,8E-03	0,0E+00
6	9,5E-01	1,2E-07	3,2E-09	2,7E-05	2,2E-08	2,2E-08	4,0E-02	0,0E+00	4,1E-03	4,0E-05	2,7E-03	5,0E-05
7	9,6E-01	1,2E-07	1,7E-07	6,9E-05	2,2E-08	2,2E-08	3,9E-02	5,0E-04	3,9E-03	1,8E-04	2,7E-03	7,0E-05
8	9,6E-01	1,2E-07	3,1E-08	8,1E-05	2,2E-08	2,2E-08	3,8E-02	1,6E-03	4,0E-03	1,5E-04	2,5E-03	2,9E-04
9	9,6E-01	1,2E-07	4,6E-07	6,2E-05	1,3E-05	2,2E-08	3,8E-02	1,1E-03	3,9E-03	2,3E-04	2,7E-03	1,1E-04
10	9,6E-01	5,1E-07	4,3E-07	3,1E-05	2,2E-08	2,2E-08	3,7E-02	2,1E-03	4,1E-03	6,0E-05	2,5E-03	3,0E-04
11	9,6E-01	1,1E-05	2,6E-08	1,0E-08	1,0E-06	2,2E-08	3,7E-02	2,3E-03	3,9E-03	2,5E-04	2,6E-03	1,8E-04
12	9,6E-01	2,9E-05	1,1E-07	1,0E-08	6,1E-06	2,2E-08	3,7E-02	2,1E-03	3,8E-03	2,8E-04	2,6E-03	1,7E-04
13	9,6E-01	3,6E-05	3,8E-07	1,0E-08	4,9E-05	2,2E-08	3,7E-02	2,4E-03	3,8E-03	3,1E-04	2,5E-03	2,6E-04
14	9,6E-01	4,3E-05	4,2E-07	1,0E-08	9,2E-05	2,2E-08	3,7E-02	2,7E-03	3,7E-03	4,4E-04	2,6E-03	1,8E-04
15	9,6E-01	5,7E-05	4,2E-07	1,0E-08	1,3E-04	2,2E-08	3,6E-02	3,3E-03	3,6E-03	5,0E-04	2,6E-03	2,0E-04
16	9,6E-01	6,7E-05	4,2E-07	1,0E-08	1,5E-04	2,2E-08	3,6E-02	3,2E-03	3,7E-03	4,5E-04	2,4E-03	3,3E-04
17	9,6E-01	7,0E-05	4,1E-07	1,0E-08	1,7E-04	2,2E-08	3,7E-02	3,0E-03	3,6E-03	4,9E-04	2,5E-03	2,7E-04
18	9,6E-01	8,8E-05	3,2E-06	1,0E-08	1,5E-04	2,2E-08	3,6E-02	3,1E-03	3,8E-03	3,4E-04	2,5E-03	2,5E-04
19	9,6E-01	9,4E-05	2,9E-06	1,0E-08	2,3E-04	2,2E-08	3,6E-02	3,3E-03	3,6E-03	5,5E-04	2,4E-03	3,7E-04
20	9,6E-01	9,2E-05	3,0E-06	1,0E-08	2,4E-04	2,2E-08	3,6E-02	3,4E-03	3,6E-03	5,4E-04	2,3E-03	4,3E-04
21	9,6E-01	9,6E-05	5,2E-06	1,0E-08	2,6E-04	2,2E-08	3,7E-02	2,9E-03	3,7E-03	4,5E-04	2,3E-03	4,4E-04
22	9,6E-01	1,1E-04	8,9E-06	1,0E-08	1,9E-04	2,2E-08	3,6E-02	3,3E-03	3,7E-03	4,3E-04	2,4E-03	3,7E-04
23	9,6E-01	1,1E-04	8,1E-06	1,0E-08	2,0E-04	2,2E-08	3,6E-02	3,1E-03	3,7E-03	4,0E-04	2,4E-03	4,2E-04
24	9,6E-01	1,1E-04	1,2E-05	1,0E-08	2,2E-04	2,2E-08	3,6E-02	3,2E-03	3,6E-03	5,5E-04	2,4E-03	3,8E-04
25	9,6E-01	1,3E-04	7,2E-06	1,0E-08	3,8E-04	1,1E-06	3,7E-02	3,0E-03	3,7E-03	4,6E-04	2,3E-03	4,3E-04
26	9,6E-01	1,3E-04	9,7E-06	1,0E-08	2,9E-04	2,3E-05	3,6E-02	3,4E-03	3,6E-03	4,8E-04	2,5E-03	2,4E-04
27	9,6E-01	1,5E-04	4,2E-06	2,9E-04	4,5E-04	1,3E-05	3,7E-02	2,8E-03	3,5E-03	6,0E-04	2,3E-03	4,7E-04
28	9,6E-01	1,6E-04	1,3E-05	6,6E-04	3,7E-04	2,8E-05	3,7E-02	3,0E-03	3,7E-03	4,3E-04	2,5E-03	3,2E-04
29	9,6E-01	1,6E-04	1,3E-05	8,6E-04	4,4E-04	2,7E-05	3,7E-02	2,9E-03	3,6E-03	5,5E-04	2,3E-03	4,9E-04
30	9,6E-01	1,7E-04	8,9E-06	1,0E-03	5,7E-04	2,0E-05	3,6E-02	3,5E-03	3,5E-03	6,6E-04	2,5E-03	3,0E-04
31	9,6E-01	1,8E-04	1,5E-05	1,1E-03	4,7E-04	3,2E-05	3,7E-02	3,0E-03	3,7E-03	4,4E-04	2,4E-03	3,6E-04
32	9,6E-01	1,8E-04	7,2E-06	1,3E-03	6,6E-04	6,5E-05	3,7E-02	3,0E-03	3,6E-03	5,6E-04	2,4E-03	3,7E-04
33	9,6E-01	1,8E-04	1,4E-05	1,3E-03	5,5E-04	5,1E-05	3,6E-02	3,3E-03	3,5E-03	6,3E-04	2,2E-03	5,5E-04
34	9,6E-01	1,8E-04	1,0E-05	1,4E-03	6,7E-04	3,2E-05	3,6E-02	3,4E-03	3,6E-03	5,1E-04	2,4E-03	3,8E-04
35	9,6E-01	1,8E-04	1,3E-05	1,3E-03	7,3E-04	4,8E-05	3,6E-02	3,3E-03	3,5E-03	6,7E-04	2,2E-03	5,7E-04
36	9,6E-01	1,8E-04	8,5E-06	1,4E-03	7,3E-04	4,8E-05	3,6E-02	3,2E-03	3,6E-03	5,7E-04	2,5E-03	3,1E-04
37	9,6E-01	1,8E-04	2,0E-05	1,5E-03	6,3E-04	1,6E-05	3,7E-02	3,0E-03	3,5E-03	6,3E-04	2,3E-03	4,9E-04
38	9,6E-01	1,9E-04	7,2E-06	1,5E-03	8,1E-04	7,7E-05	3,6E-02	3,2E-03	3,6E-03	4,8E-04	2,4E-03	4,1E-04
39	9,6E-01	1,9E-04	1,2E-05	1,5E-03	7,5E-04	4,5E-05	3,6E-02	3,2E-03	3,5E-03	5,8E-04	2,3E-03	4,8E-04
40	9,6E-01	1,9E-04	4,9E-06	1,6E-03	8,5E-04	4,8E-05	3,7E-02	2,9E-03	3,5E-03	5,9E-04	2,5E-03	2,5E-04
41	9,6E-01	1,8E-04	2,0E-05	1,6E-03	7,5E-04	1,0E-04	3,7E-02	2,6E-03	3,6E-03	5,5E-04	2,4E-03	3,9E-04
42	9,6E-01	1,9E-04	2,7E-05	1,6E-03	7,4E-04	1,1E-04	3,7E-02	2,9E-03	3,5E-03	6,5E-04	2,4E-03	3,5E-04
43	9,5E-01	1,9E-04	1,9E-05	1,6E-03	7,7E-04	8,6E-05	3,7E-02	2,6E-03	3,5E-03	6,1E-04	2,4E-03	3,7E-04
44	9,5E-01	1,8E-04	2,6E-05	1,6E-03	7,9E-04	9,6E-05	3,7E-02	2,1E-03	3,7E-03	4,5E-04	2,4E-03	3,6E-04
45	9,5E-01	1,9E-04	2,8E-05	1,6E-03	8,0E-04	1,1E-04	3,7E-02	2,1E-03	3,7E-03	4,7E-04	2,4E-03	3,4E-04
46	9,5E-01	1,9E-04	2,1E-05	1,5E-03	9,7E-04	1,2E-04	3,7E-02	2,2E-03	3,6E-03	5,6E-04	2,5E-03	3,1E-04
47	9,5E-01	1,9E-04	2,1E-05	1,6E-03	1,0E-03	1,3E-04	3,8E-02	1,8E-03	3,6E-03	5,1E-04	2,5E-03	3,1E-04
48	9,5E-01	1,9E-04	2,3E-05	1,5E-03	1,0E-03	1,2E-04	3,8E-02	1,7E-03	3,7E-03	4,5E-04	2,4E-03	3,3E-04
49	9,5E-01	1,9E-04	2,8E-05	1,5E-03	8,2E-04	1,2E-04	3,8E-02	1,5E-03	3,7E-03	4,3E-04	2,5E-03	3,0E-04
50	9,5E-01	1,9E-04	2,8E-05	1,5E-03	8,6E-04	1,3E-04	3,8E-02	1,9E-03	3,6E-03	5,3E-04	2,4E-03	3,6E-04
51	9,5E-01	1,8E-04	1,7E-05	1,5E-03	1,0E-03	1,5E-04	3,8E-02	1,3E-03	3,6E-03	5,2E-04	2,5E-03	3,1E-04
52	9,5E-01	1,9E-04	1,7E-05	1,5E-03	1,0E-03	1,9E-04	3,8E-02	1,2E-03	3,6E-03	5,7E-04	2,4E-03	3,4E-04
53	9,5E-01	1,8E-04	2,8E-05	1,5E-03	8,9E-04	1,4E-04	3,8E-02	1,2E-03	3,7E-03	4,7E-04	2,4E-03	3,3E-04
54	9,5E-01	1,8E-04	2,5E-05	1,5E-03	1,1E-03	1,9E-04	3,8E-02	1,8E-03	3,6E-03	4,9E-04	2,4E-03	3,7E-04
55	9,5E-01	1,9E-04	1,9E-05	1,5E-03	1,1E-03	1,6E-04	3,9E-02	8,0E-04	3,6E-03	5,1E-04	2,5E-03	3,2E-04
56	9,5E-01	1,8E-04	2,9E-05	1,4E-03	9,1E-04	1,5E-04	3,9E-02	6,0E-04	3,8E-03	2,9E-04	2,5E-03	2,6E-04
57	9,5E-01	1,8E-04	3,2E-05	1,6E-03	8,9E-04	1,7E-04	3,8E-02	1,2E-03	3,7E-03	4,6E-04	2,5E-03	2,9E-04
58	9,5E-01	1,8E-04	3,0E-05	1,4E-03	9,3E-04	1,9E-04	3,9E-02	6,0E-04	3,6E-03	4,9E-04	2,5E-03	2,8E-04
59	9,5E-01	1,9E-04	3,1E-05	1,4E-03	9,1E-04	1,8E-04	3,9E-02	8,0E-04	3,6E-03	5,6E-04	2,4E-03	3,3E-04
60	9,5E-01	1,8E-04	2,9E-05	1,3E-03	9,0E-04	1,9E-04	3,9E-02	4,0E-04	3,8E-03	3,5E-04	2,5E-03	2,8E-04
<b>S</b>	<b>5,7E+01</b>	<b>7,4E-03</b>	<b>7,1E-04</b>	<b>4,7E-02</b>	<b>3,0E-02</b>	<b>3,4E-03</b>	<b>2,2E+0</b>	<b>1,3E-01</b>	<b>2,2E-01</b>	<b>2,6E-02</b>	<b>1,5E-01</b>	<b>1,8E-02</b>
<b>m</b>	<b>9,5E-01</b>	<b>1,2E-04</b>	<b>1,2E-05</b>	<b>7,8E-04</b>	<b>4,9E-04</b>	<b>5,6E-05</b>	<b>3,7E-02</b>	<b>2,1E-03</b>	<b>3,7E-03</b>	<b>4,3E-04</b>	<b>2,5E-03</b>	<b>3,0E-04</b>

Tabelle B.6.3 Konzentrationen der Gaskomponenten bei thermischer Behandlung von Fluoren-9-on-dotierter Modellflugasche

Tabelle B.7.1 enthält die integrierten Peakflächen für PCDF aus Diphenyl-2-carbonsäure-dotierter Modellflugasche (Kapitel 5.5)

A	B	C	D	E	F	J	K	N	O
<b>CI2</b>	10,2	3,9E+03	2,6E+03	2,5E+03	-1,1E+02	-36,0	102,9	0,17	17,1
	10,4	2,6E+03	1,7E+03	1,9E+03	1,8E+02	14,7	93,7	0,11	10,4
	10,5	1,7E+04	1,1E+04	1,1E+04	-1,1E+02	-151,6	100,7	0,72	72,8
<b>m</b>							<b>99,1</b>		<b>100,3</b>
<b>CI3</b>	12,0	1,7E+03	1,6E+03	2,0E+03	4,0E+02	4,2	80,9	0,03	2,1
	12,2	7,1E+03	6,8E+03	7,1E+03	2,9E+02	24,9	96,1	0,11	10,4
	12,3	2,4E+03	2,3E+03	2,2E+03	-1,3E+02	-18,5	105,7	0,04	3,9
	12,4	1,4E+03	1,3E+03	1,4E+03	6,6E+01	21,2	95,5	0,02	2,0
	12,8	1,5E+04	1,5E+04	1,5E+04	3,9E+02	38,9	97,5	0,23	22,5
	13,3	1,8E+03	1,7E+03	4,1E+03	2,3E+03	0,8	43,5	0,03	1,2
	13,4	3,6E+04	3,5E+04	3,8E+04	2,8E+03	13,2	92,9	0,55	51,2
	<b>m</b>							<b>87,5</b>	
<b>CI4</b>	11,7	3,0E+05	3,8E+05	5,0E+05	1,2E+05	2,5	71,1	0,00	0,3
	11,9	3,9E+06	5,0E+06	5,3E+06	2,4E+05	16,2	94,2	0,06	5,4
	12,6	2,3E+07	3,0E+07	3,5E+07	5,4E+06	4,3	81,0	0,34	27,4
	12,7	6,9E+06	8,9E+06	9,4E+06	5,4E+05	12,8	92,7	0,10	9,5
	12,9	2,6E+06	3,3E+06	3,6E+06	3,2E+05	8,0	88,9	0,04	3,4
	13,2	8,7E+06	1,1E+07	1,3E+07	1,8E+06	4,9	83,1	0,13	10,7
	13,2	3,2E+06	4,1E+06	5,4E+06	1,3E+06	2,4	70,4	0,05	3,3
	13,6	1,4E+07	1,8E+07	1,9E+07	1,2E+06	11,6	92,1	0,21	19,0
	13,7	2,5E+06	3,3E+06	4,3E+06	1,0E+06	2,5	71,7	0,04	2,7
	13,8	1,6E+06	2,1E+06	2,4E+06	3,6E+05	4,4	81,5	0,02	1,9
	14,5	5,6E+05	7,2E+05	8,2E+05	9,9E+04	5,7	85,0	0,01	0,7
	14,7	2,3E+05	2,9E+05	4,7E+05	1,8E+05	1,3	56,6	0,00	0,2
	14,9	3,4E+05	4,3E+05	6,5E+05	2,2E+05	1,6	61,0	0,00	0,3
	<b>m</b>							<b>79,2</b>	
<b>CI5</b>	14,6	1,5E+06	2,4E+06	2,7E+06	2,7E+05	5,6	84,9	0,06	5,1
	15,5	4,3E+06	6,9E+06	7,9E+06	1,0E+06	4,2	80,6	0,18	14,3
	15,6	1,1E+06	1,7E+06	2,0E+06	3,1E+05	3,5	77,9	0,04	3,3
	15,9	4,7E+06	7,5E+06	9,1E+06	1,6E+06	2,9	74,4	0,21	15,6
	16,1	3,1E+06	4,9E+06	5,6E+06	7,2E+05	4,2	80,9	0,13	10,6
	16,3	3,4E+06	5,5E+06	6,9E+06	1,5E+06	2,3	69,6	0,15	10,7
	16,6	2,2E+06	3,5E+06	4,1E+06	5,7E+05	3,9	79,6	0,10	8,0
	16,8	3,7E+06	6,0E+06	6,6E+06	6,6E+05	5,7	85,1	0,17	14,4
	17,0	2,5E+05	4,0E+05	5,2E+05	1,1E+05	2,2	68,8	0,01	0,8
	17,9	1,3E+06	2,0E+06	2,5E+06	4,4E+05	2,9	74,3	0,06	4,2
							<b>3,7</b>	<b>77,6</b>	
<b>CI6</b>	18,1	1,6E+05	3,2E+05	3,3E+05	1,3E+04	12,3	92,5	0,05	4,9
	18,3	3,4E+05	6,6E+05	6,6E+05	1,0E+03	337,3	99,7	0,11	10,9
	18,4	3,8E+04	7,3E+04	8,2E+04	9,0E+03	4,2	80,9	0,01	1,0
	18,5	4,0E+04	7,7E+04	8,2E+04	5,4E+03	7,4	88,1	0,01	1,1
	18,7	1,8E+05	3,6E+05	3,7E+05	1,2E+04	15,3	93,9	0,06	5,5
	19,0	1,2E+06	2,4E+06	2,5E+06	9,1E+04	13,5	93,1	0,39	36,5
	19,1	2,7E+05	5,2E+05	5,3E+05	2,1E+03	128,6	99,2	0,09	8,6
	19,2	2,6E+05	5,0E+05	5,8E+05	8,5E+04	3,0	75,2	0,08	6,2
	19,4	7,6E+04	1,5E+05	1,9E+05	4,2E+04	1,8	64,5	0,02	1,6
	19,5	1,8E+05	3,4E+05	3,5E+05	8,4E+03	21,2	95,5	0,06	5,4
	20,3	3,2E+05	6,2E+05	6,3E+05	1,2E+04	27,3	96,5	0,10	9,9
	20,8	2,9E+04	5,6E+04	5,7E+04	9,5E+02	30,3	96,8	0,01	0,9
	<b>m</b>							<b>89,7</b>	
<b>CI7</b>	21,5	1,1E+04	2,5E+04	4,7E+04	2,2E+04	0,5	33,2	0,02	0,7
	21,7	3,1E+05	7,1E+05	9,7E+05	2,5E+05	1,2	54,9	0,64	35,0
	22,0	1,8E+04	4,2E+04	8,2E+04	4,0E+04	0,5	31,6	0,04	1,2
	22,1	1,5E+05	3,4E+05	5,2E+05	1,8E+05	0,8	44,2	0,30	13,3
<b>m</b>							<b>41,0</b>		<b>50,3</b>
<b>CI8</b>	25,7	7,8E+04	2,0E+05	1,9E+05	-1,7E+04	-4,5	<b>128,7</b>		<b>128,7</b>

Tabelle B.7.1

PCDF-Bildung  
Modellflugasche

aus

Diphenyl-2-carbonsäure-dotierter

Tabelle B.7.2 enthält die integrierten Peakflächen für PCDD aus Diphenyl-2-carbonsäure-dotierter Modellflugasche (Kapitel 5.5)

A	B	C	D	E	F	G*	H*	I*	J	K	N	O
<b>CI4</b>	21,9	7,1E+05	9,2E+05	8,4E+05	-7,5E+04	3,4E+05	4,1E+05	6,5E+04	25,0	96,1	0,21	20,3
	22,7	1,2E+05	1,5E+05	1,5E+05	-1,0E+03	7,3E+04	1,0E+05	2,8E+04	4,4	81,3	0,04	2,9
	23,6	4,1E+05	5,3E+05	6,2E+05	9,7E+04	3,8E+05	4,0E+05	2,3E+04	6,4	86,6	0,12	10,5
	23,9	1,8E+06	2,2E+06	4,5E+06	2,2E+06	3,9E+06	3,2E+06	-7,1E+05	7,1	87,6	0,52	45,4
	24,4	2,1E+05	2,7E+05	3,4E+05	7,6E+04	2,2E+05	2,5E+05	2,7E+04	3,8	79,0	0,06	4,8
	25,3	1,8E+05	2,3E+05	3,2E+05	9,4E+04	2,3E+05	2,6E+05	2,8E+04	3,0	75,0	0,05	4,0
<b>S</b>		3,4E+06			2,4E+06			-5,3E+05				
<b>m</b>										<b>84,3</b>		<b>87,9</b>
<b>CI5</b>	27,6	1,5E+05	2,4E+05	2,4E+05	-8,9E+03	1,3E+05	1,3E+05	-1,4E+03	-24,6	104,2	0,20	21,3
	28,5	3,4E+05	5,7E+05	4,9E+05	-7,3E+04	2,2E+05	2,6E+05	3,4E+04	-135,7	100,7	0,47	47,6
	29,0	2,6E+04	4,3E+04	3,9E+04	-4,8E+03	1,9E+04	2,1E+04	2,6E+03	99,6	99,0	0,04	3,6
	29,5	7,9E+04	1,3E+05	1,2E+05	-1,1E+04	6,1E+04	6,5E+04	4,4E+03	-73,6	101,4	0,11	10,9
	30,4	1,4E+04	2,3E+04	3,0E+04	7,4E+03	2,6E+04	2,4E+04	-2,7E+03	16,8	94,4	0,02	1,8
	30,8	3,4E+04	5,6E+04	7,3E+04	1,7E+04	6,2E+04	4,8E+04	-1,4E+04	-8,0	114,2	0,05	5,3
	30,9	4,0E+04	6,6E+04	5,9E+04	-7,2E+03	2,8E+04	3,1E+04	2,5E+03	-33,1	103,1	0,05	5,7
	31,4	1,2E+04	1,9E+04	1,2E+04	-7,4E+03	-	3,1E+04	3,2E+04	0,3	22,6	0,02	0,4
						3,0E+02						
	31,9	3,1E+04	5,1E+04	4,9E+04	-1,4E+03	2,9E+04	3,2E+04	3,0E+03	13,2	93,0	0,04	3,9
<b>S</b>		7,3E+05			-8,9E+04			6,0E+04				
<b>m</b>										<b>92,5</b>		<b>100,5</b>
<b>CI6</b>	34,9	1,5E+05	2,8E+05	2,5E+05	-2,8E+04	1,7E+05	1,7E+05	2,4E+03	-11,3	109,7	0,05	5,7
	35,5	1,1E+06	2,2E+06	2,0E+06	-1,6E+05	1,5E+06	1,5E+06	8,2E+04	780,3	99,9	0,41	41,2
	36,6	6,8E+05	1,3E+06	1,1E+06	-1,8E+05	7,1E+05	7,6E+05	5,6E+04	-17,9	105,9	0,25	26,0
	38,1	5,7E+04	1,1E+05	1,0E+05	-1,0E+04	6,9E+04	8,1E+04	1,2E+04	7,4	88,1	0,02	1,8
	38,5	5,1E+05	9,8E+05	8,3E+05	-1,5E+05	4,9E+05	5,5E+05	5,7E+04	-22,0	104,8	0,18	19,2
	40,2	1,7E+05	3,2E+05	2,7E+05	-4,9E+04	1,6E+05	1,7E+05	1,5E+04	-15,0	107,1	0,06	6,4
	40,8	7,4E+04	1,4E+05	1,6E+05	1,5E+04	1,4E+05	1,3E+05	-1,4E+04	-13,5	108,0	0,03	2,9
<b>S</b>		2,8E+06			-5,7E+05			2,1E+05				
<b>m</b>										<b>103,4</b>		<b>103,2</b>
<b>CI7</b>	47,0	5,1E+05	1,2E+06	9,9E+05	-1,7E+05	7,7E+05	8,5E+05	8,1E+04	-104,3	101,0	0,37	37,7
	50,6	8,6E+05	1,9E+06	1,8E+06	-1,9E+05	1,5E+06	1,6E+06	4,7E+04	-16,2	106,6	0,63	66,8
<b>S</b>		1,4E+06			-3,6E+05			1,3E+05				
<b>m</b>										<b>103,8</b>		<b>104,5</b>
<b>CI8</b>	68,2	2,3E+06	6,2E+06	6,2E+06	2,2E+04	7,1E+06	6,5E+06	-6,7E+05	-3,6	<b>138,6</b>		<b>138,6</b>

Tabelle B.7.2 PCDD-Bildung aus Diphenyl-2-carbonsäure-dotierter Modellflugasche

Tabelle B.7.3 enthält die Konzentrationen einzelner Gaskomponenten als gemittelte Werte aus je 5 Messungen pro Minute.

Min.	He	CO	CO*	CO2	CO*O	CO2*	O2*	<sup>18</sup> O <sub>2</sub> abs.	<sup>18</sup> O- <sup>16</sup> O	<sup>18</sup> O- <sup>16</sup> O abs.	<sup>16</sup> O <sub>2</sub>	<sup>16</sup> O <sub>2</sub> abs.
1	9,5E-01	1,3E-07	3,4E-09	2,1E-08	2,1E-08	2,1E-08	4,1E-02	0,0E+0	3,6E-03	0,0E+0	2,8E-03	0,0E+0
2	9,5E-01	6,8E-08	6,1E-08	2,1E-08	2,1E-08	2,1E-08	4,0E-02	2,0E-04	3,4E-03	1,6E-04	2,8E-03	2,0E-05
3	9,5E-01	6,8E-08	4,4E-07	2,1E-08	2,1E-08	2,1E-08	4,0E-02	7,0E-04	3,3E-03	2,5E-04	2,8E-03	4,0E-05
4	9,6E-01	6,8E-08	3,6E-07	2,1E-08	7,5E-06	2,1E-08	3,9E-02	1,5E-03	3,4E-03	2,4E-04	2,6E-03	2,2E-04
5	9,6E-01	6,8E-08	4,8E-07	2,1E-06	4,9E-06	2,1E-08	3,9E-02	1,8E-03	3,5E-03	9,0E-05	2,7E-03	1,1E-04
6	9,6E-01	6,8E-08	3,8E-07	2,3E-05	6,3E-06	2,1E-08	3,8E-02	2,1E-03	3,2E-03	3,6E-04	2,5E-03	2,8E-04
7	9,6E-01	6,8E-08	5,3E-06	6,3E-05	2,1E-05	2,1E-08	3,8E-02	2,3E-03	3,3E-03	3,1E-04	2,6E-03	1,6E-04
8	9,6E-01	6,8E-08	6,0E-06	1,2E-04	5,9E-05	2,1E-08	3,8E-02	2,3E-03	3,2E-03	4,0E-04	2,7E-03	1,5E-04
9	9,6E-01	6,8E-08	5,2E-06	1,5E-04	6,2E-05	2,1E-08	3,7E-02	3,2E-03	3,2E-03	4,1E-04	2,7E-03	1,3E-04
10	9,6E-01	6,8E-08	7,2E-06	1,7E-04	8,2E-05	2,1E-08	3,7E-02	3,4E-03	3,2E-03	3,9E-04	2,6E-03	2,2E-04
11	9,6E-01	6,8E-08	1,1E-05	1,7E-04	1,2E-04	2,1E-08	3,7E-02	3,4E-03	3,0E-03	5,9E-04	2,6E-03	1,8E-04
12	9,6E-01	6,8E-08	1,4E-05	1,5E-04	1,2E-04	2,1E-08	3,7E-02	3,2E-03	3,2E-03	4,1E-04	2,6E-03	1,7E-04
13	9,6E-01	6,8E-08	1,4E-05	1,2E-04	1,4E-04	2,1E-08	3,7E-02	3,6E-03	3,1E-03	4,9E-04	2,6E-03	2,5E-04
14	9,6E-01	6,8E-08	1,6E-05	6,7E-05	1,6E-04	2,1E-08	3,6E-02	4,3E-03	3,0E-03	5,6E-04	2,4E-03	4,3E-04
15	9,6E-01	6,8E-08	1,8E-05	1,0E-08	1,9E-04	2,1E-08	3,6E-02	4,1E-03	3,0E-03	6,4E-04	2,5E-03	2,9E-04
16	9,6E-01	6,8E-08	2,4E-05	1,0E-08	2,0E-04	2,1E-08	3,7E-02	4,0E-03	3,1E-03	5,4E-04	2,4E-03	3,6E-04

17	9,6E-01	6,8E-08	2,4E-05	1,0E-08	2,6E-04	2,1E-08	3,7E-02	4,0E-03	3,0E-03	5,5E-04	2,5E-03	2,8E-04
18	9,6E-01	6,8E-08	2,0E-05	1,0E-08	2,8E-04	1,8E-05	3,6E-02	4,1E-03	2,9E-03	7,4E-04	2,4E-03	3,9E-04
19	9,6E-01	9,1E-06	3,4E-05	1,0E-08	2,4E-04	1,5E-05	3,7E-02	4,0E-03	2,9E-03	6,6E-04	2,4E-03	3,7E-04
20	9,6E-01	1,5E-04	2,2E-05	1,1E-04	3,6E-04	3,3E-05	3,6E-02	4,6E-03	2,9E-03	7,2E-04	2,4E-03	4,3E-04
21	9,6E-01	3,0E-04	2,9E-05	7,4E-04	5,5E-04	2,6E-05	3,6E-02	4,1E-03	2,9E-03	6,8E-04	2,4E-03	4,0E-04
22	9,6E-01	3,9E-04	4,3E-05	1,2E-03	5,8E-04	3,7E-05	3,6E-02	4,2E-03	3,0E-03	5,9E-04	2,4E-03	4,3E-04
23	9,6E-01	4,4E-04	4,2E-05	1,6E-03	6,8E-04	3,9E-05	3,6E-02	4,5E-03	3,0E-03	5,8E-04	2,3E-03	4,6E-04
24	9,6E-01	4,7E-04	4,0E-05	1,8E-03	7,9E-04	6,7E-05	3,6E-02	4,4E-03	2,9E-03	7,2E-04	2,3E-03	4,6E-04
25	9,6E-01	4,9E-04	5,0E-05	2,1E-03	8,9E-04	8,9E-05	3,6E-02	4,4E-03	3,0E-03	6,4E-04	2,3E-03	4,9E-04
26	9,6E-01	5,0E-04	2,2E-05	2,2E-03	1,0E-03	7,5E-05	3,6E-02	4,2E-03	3,0E-03	6,4E-04	2,3E-03	4,8E-04
27	9,6E-01	5,2E-04	3,4E-05	2,3E-03	1,1E-03	1,2E-04	3,6E-02	4,4E-03	3,0E-03	5,9E-04	2,3E-03	4,9E-04
28	9,6E-01	5,2E-04	4,9E-05	2,4E-03	1,2E-03	1,0E-04	3,6E-02	4,7E-03	2,8E-03	8,1E-04	2,3E-03	4,8E-04
29	9,6E-01	5,1E-04	4,6E-05	2,5E-03	1,2E-03	1,3E-04	3,6E-02	5,0E-03	2,8E-03	7,9E-04	2,3E-03	4,9E-04
30	9,5E-01	5,3E-04	4,8E-05	2,6E-03	1,4E-03	1,8E-04	3,6E-02	4,5E-03	2,9E-03	7,2E-04	2,3E-03	5,5E-04
31	9,5E-01	5,4E-04	6,2E-05	2,7E-03	1,3E-03	1,7E-04	3,6E-02	4,7E-03	2,9E-03	7,0E-04	2,3E-03	5,1E-04
32	9,5E-01	5,4E-04	5,6E-05	2,8E-03	1,4E-03	2,1E-04	3,6E-02	4,5E-03	2,9E-03	7,2E-04	2,3E-03	5,1E-04
33	9,5E-01	5,4E-04	7,1E-05	3,0E-03	1,5E-03	2,1E-04	3,8E-02	2,6E-03	2,9E-03	6,7E-04	2,5E-03	3,2E-04
34	9,5E-01	5,5E-04	6,7E-05	2,9E-03	1,6E-03	2,0E-04	3,6E-02	4,5E-03	2,9E-03	7,4E-04	2,3E-03	5,3E-04
35	9,5E-01	5,5E-04	7,1E-05	2,9E-03	1,6E-03	2,2E-04	3,6E-02	4,6E-03	2,9E-03	6,8E-04	2,2E-03	5,7E-04
36	9,5E-01	5,4E-04	6,2E-05	3,0E-03	2,0E-03	2,6E-04	3,6E-02	4,4E-03	2,9E-03	7,2E-04	2,3E-03	5,1E-04
37	9,5E-01	5,5E-04	7,5E-05	3,0E-03	1,8E-03	2,6E-04	3,6E-02	4,3E-03	3,0E-03	6,0E-04	2,3E-03	5,1E-04
38	9,5E-01	5,5E-04	7,6E-05	3,1E-03	1,9E-03	2,8E-04	3,6E-02	4,6E-03	2,9E-03	7,4E-04	2,3E-03	5,2E-04
39	9,5E-01	5,5E-04	8,6E-05	3,1E-03	2,0E-03	2,8E-04	3,6E-02	4,6E-03	2,9E-03	7,2E-04	2,3E-03	5,5E-04
40	9,5E-01	5,5E-04	7,8E-05	3,2E-03	2,0E-03	2,9E-04	3,6E-02	4,5E-03	2,9E-03	6,6E-04	2,3E-03	5,2E-04
41	9,5E-01	5,5E-04	8,1E-05	3,1E-03	2,1E-03	3,2E-04	3,6E-02	4,4E-03	2,9E-03	6,5E-04	2,2E-03	5,6E-04
42	9,5E-01	5,5E-04	8,6E-05	3,2E-03	2,2E-03	3,2E-04	3,6E-02	4,8E-03	2,9E-03	6,5E-04	2,3E-03	5,4E-04
43	9,5E-01	5,4E-04	3,7E-05	3,1E-03	2,4E-03	3,7E-04	3,5E-02	5,4E-03	2,8E-03	8,3E-04	2,2E-03	6,0E-04
44	9,5E-01	5,5E-04	6,1E-05	3,4E-03	2,5E-03	3,7E-04	3,8E-02	2,7E-03	2,9E-03	7,4E-04	2,5E-03	3,5E-04
45	9,5E-01	5,4E-04	8,9E-05	3,2E-03	2,3E-03	3,8E-04	3,5E-02	5,6E-03	2,7E-03	8,6E-04	2,2E-03	5,8E-04
46	9,5E-01	5,6E-04	8,2E-05	3,3E-03	2,5E-03	4,3E-04	3,6E-02	4,3E-03	3,0E-03	6,1E-04	2,3E-03	5,2E-04
47	9,5E-01	5,6E-04	9,6E-05	3,2E-03	2,5E-03	4,2E-04	3,6E-02	4,6E-03	2,8E-03	7,5E-04	2,2E-03	5,7E-04
48	9,5E-01	5,6E-04	4,7E-05	3,3E-03	2,8E-03	4,5E-04	3,6E-02	4,5E-03	2,9E-03	7,2E-04	2,3E-03	5,4E-04
49	9,5E-01	5,5E-04	4,5E-05	3,4E-03	3,1E-03	5,2E-04	3,8E-02	2,5E-03	3,2E-03	4,4E-04	2,4E-03	3,9E-04
50	9,5E-01	5,6E-04	4,8E-05	3,4E-03	3,2E-03	5,3E-04	3,6E-02	4,2E-03	2,9E-03	6,9E-04	2,3E-03	5,2E-04
51	9,5E-01	5,6E-04	5,4E-05	3,3E-03	3,2E-03	5,3E-04	3,6E-02	4,6E-03	3,0E-03	6,3E-04	2,2E-03	5,6E-04
52	9,5E-01	5,6E-04	6,9E-05	3,3E-03	3,3E-03	5,7E-04	3,6E-02	4,4E-03	2,9E-03	7,1E-04	2,3E-03	5,4E-04
53	9,5E-01	5,6E-04	5,8E-05	3,3E-03	3,4E-03	5,9E-04	3,7E-02	4,0E-03	3,1E-03	4,8E-04	2,3E-03	5,3E-04
54	9,5E-01	5,6E-04	8,3E-05	3,3E-03	3,5E-03	6,5E-04	3,6E-02	4,3E-03	3,0E-03	6,0E-04	2,3E-03	5,5E-04
55	9,5E-01	5,6E-04	9,5E-05	3,3E-03	3,5E-03	6,7E-04	3,6E-02	4,3E-03	3,0E-03	5,9E-04	2,2E-03	5,6E-04
56	9,5E-01	5,6E-04	6,2E-05	3,3E-03	3,5E-03	6,9E-04	3,6E-02	4,9E-03	2,9E-03	6,8E-04	2,2E-03	5,9E-04
57	9,5E-01	5,6E-04	1,1E-04	3,3E-03	3,6E-03	7,0E-04	3,6E-02	4,2E-03	2,9E-03	6,5E-04	2,3E-03	5,4E-04
58	9,5E-01	5,5E-04	8,9E-05	3,3E-03	3,7E-03	7,1E-04	3,7E-02	4,0E-03	2,9E-03	7,1E-04	2,3E-03	5,3E-04
59	9,5E-01	5,5E-04	8,6E-05	3,3E-03	3,5E-03	7,2E-04	3,6E-02	4,2E-03	3,0E-03	6,1E-04	2,3E-03	5,3E-04
60	9,5E-01	5,5E-04	5,4E-05	3,3E-03	3,8E-03	7,8E-04	3,7E-02	4,0E-03	2,9E-03	7,3E-04	2,3E-03	5,2E-04
<b>S</b>	<b>5,7E+01</b>	<b>2,1E-02</b>	<b>2,8E-03</b>	<b>1,2E-01</b>	<b>8,9E-02</b>	<b>1,4E-02</b>	<b>2,2E+0</b>	<b>2,3E-01</b>	<b>1,8E-01</b>	<b>3,6E-02</b>	<b>1,4E-01</b>	<b>2,5E-02</b>
<b>m</b>	<b>9,5E-01</b>	<b>3,6E-04</b>	<b>4,6E-05</b>	<b>1,9E-03</b>	<b>1,5E-03</b>	<b>2,3E-04</b>	<b>3,7E-02</b>	<b>3,8E-03</b>	<b>3,0E-03</b>	<b>5,9E-04</b>	<b>2,4E-03</b>	<b>4,1E-04</b>

*Tabelle B.7.3 Konzentrationen der Gaskomponenten bei thermischer Behandlung von Diphenyl-2-carbonsäure-dotierter Modellflugasche*

Tabelle B.8.1 enthält die integrierten Peakflächen für PCDF aus Aktivkohle-dotierter Modellflugasche (Kapitel 5.5)

A	B	C	D	E	F	J	K	N	O
<b>Cl4</b>	12,1	2,8E+03	3,6E+03	3,8E+03	1,2E+02	24,15	96,0	0,07	6,9
	12,3	4,2E+03	5,4E+03	6,8E+03	1,4E+03	3,02	75,1	0,11	8,0
	12,5	1,4E+03	1,8E+03	2,4E+03	5,6E+02	2,52	71,6	0,04	2,6
	12,7	2,0E+03	2,5E+03	3,1E+03	5,3E+02	3,70	78,7	0,05	3,9
	12,8	8,5E+03	1,1E+04	9,7E+03	-1,2E+03	-7,11	116,4	0,22	25,0
	13,1	1,2E+04	1,5E+04	1,5E+04	-2,8E+02	-41,68	102,5	0,30	30,7
	13,8	3,3E+03	4,2E+03	3,6E+03	-6,1E+02	-5,42	122,6	0,08	10,2
	14,9	1,8E+03	2,3E+03	3,1E+03	7,9E+02	2,26	69,3	0,05	3,1
	15,1	3,7E+03	4,7E+03	4,5E+03	-2,0E+02	-18,84	105,6	0,09	9,9
<b>m</b>							<b>93,1</b>		<b>100,3</b>
<b>Cl5</b>	15,1	2,8E+04	4,4E+04	5,9E+04	1,5E+04	1,83	64,7	0,16	10,5
	15,3	5,1E+03	8,2E+03	1,5E+04	7,3E+03	0,70	41,3	0,03	1,2

	15,5	2,4E+04	3,9E+04	4,7E+04	7,8E+03	3,12	75,7	0,14	10,8
	15,8	3,8E+04	6,1E+04	6,6E+04	5,5E+03	6,89	87,3	0,22	19,4
	15,9	6,5E+03	1,0E+04	1,4E+04	3,2E+03	2,03	67,0	0,04	2,5
	16,0	3,0E+04	4,8E+04	6,1E+04	1,3E+04	2,35	70,1	0,18	12,5
	16,3	1,5E+04	2,4E+04	3,3E+04	9,0E+03	1,65	62,3	0,09	5,5
	16,4	2,4E+04	3,8E+04	6,3E+04	2,5E+04	0,94	48,4	0,14	6,7
<b>m</b>							<b>64,6</b>		<b>69,2</b>
<b>Cl6</b>	17,9	2,4E+04	4,7E+04	5,8E+04	1,1E+04	2,24	69,1	0,02	1,5
	18,0	2,0E+05	3,8E+05	4,4E+05	6,1E+04	3,28	76,6	0,18	14,0
	18,2	1,1E+04	2,1E+04	3,5E+04	1,4E+04	0,79	44,2	0,01	0,4
	18,4	2,6E+04	4,9E+04	7,1E+04	2,1E+04	1,19	54,3	0,02	1,3
	18,7	2,9E+05	5,5E+05	6,2E+05	6,8E+04	4,20	80,8	0,26	21,2
	18,8	1,6E+05	3,1E+05	3,6E+05	4,4E+04	3,71	78,8	0,15	11,8
	19,1	9,5E+04	1,8E+05	2,0E+05	1,4E+04	6,56	86,8	0,09	7,5
	19,3	1,3E+05	2,6E+05	3,2E+05	6,2E+04	2,15	68,3	0,12	8,4
	20,0	1,5E+05	2,9E+05	3,2E+05	3,2E+04	4,82	82,8	0,14	11,6
<b>m</b>							<b>71,3</b>		<b>77,7</b>
<b>Cl7</b>	21,5	2,0E+06	4,6E+06	7,9E+06	3,2E+06	0,63	38,8	0,43	16,5
	21,7	5,3E+05	1,2E+06	2,1E+06	8,6E+05	0,62	38,2	0,11	4,3
	21,9	1,2E+06	2,7E+06	4,6E+06	1,9E+06	0,62	38,3	0,25	9,5
	22,8	1,0E+06	2,3E+06	3,8E+06	1,5E+06	0,68	40,6	0,21	8,6
<b>m</b>							<b>39,0</b>		<b>39,0</b>
<b>Cl8</b>	25,8	7,2E+06	1,9E+07	2,1E+07	1,6E+06	4,55	<b>82,0</b>		<b>82,0</b>

Tabelle B.8.1 PCDF-Bildung aus Aktivkohle-dotierter Modellflugasche

Tabelle B.8.2 enthält die integrierten Peakflächen für PCDD aus Aktivkohle-dotierter Modellflugasche (Kapitel 5.5)

A	B	C	D	E	F	G*	H*	I*	J	K	N	O
<b>Cl6</b>	34,8	2,6E+03	5,1E+03	6,6E+03	1,6E+03	7,1E+03	7,8E+03	7,0E+02	2,3	69,8	0,08	5,3
	35,5	3,9E+03	7,5E+03	8,2E+03	7,8E+02	7,5E+03	8,5E+03	1,1E+03	2,9	74,4	0,11	8,3
	36,6	1,6E+04	3,0E+04	3,4E+04	4,0E+03	3,2E+04	3,5E+04	2,6E+03	3,8	79,3	0,45	36,0
	38,4	8,1E+03	1,6E+04	1,8E+04	2,2E+03	1,7E+04	2,0E+04	3,1E+03	2,2	68,5	0,23	15,9
	40,2	2,5E+03	4,8E+03	5,7E+03	9,4E+02	5,6E+03	5,9E+03	3,0E+02	3,9	79,4	0,07	5,7
	40,7	2,0E+03	3,8E+03	4,9E+03	1,1E+03	5,1E+03	5,9E+03	7,3E+02	2,0	66,2	0,06	3,7
<b>S</b>		3,5E+04			1,1E+04			8,5E+03				
<b>m</b>										<b>73,0</b>		<b>74,8</b>
<b>Cl7</b>	47,0	9,4E+04	2,1E+05	3,3E+05	1,2E+05	4,7E+05	5,2E+05	4,6E+04	1,5	59,2	0,35	20,9
	50,5	1,7E+05	3,9E+05	5,9E+05	1,9E+05	8,2E+05	9,0E+05	8,2E+04	1,5	60,1	0,65	38,9
<b>S</b>		2,7E+05			3,1E+05			1,3E+05				
<b>m</b>										<b>59,6</b>		<b>59,8</b>
<b>Cl8</b>	68,3	4,1E+06	1,1E+07	1,8E+07	6,8E+06	2,0E+07	3,2E+07	1,2E+07	0,5	<b>32,8</b>		<b>32,8</b>

Tabelle B.8.2 PCDD-Bildung aus Aktivkohle-dotierter Modellflugasche

Tabelle B.3.3 enthält die Konzentrationen einzelner Gaskomponenten als gemittelte Werte aus je 5 Messungen pro Minute.

Min.	He	CO	CO*	CO2	CO*O	CO2*	O2*	<sup>18</sup> O <sub>2</sub> abs.	<sup>18</sup> O- <sup>16</sup> O	<sup>18</sup> O- <sup>16</sup> O abs.	<sup>16</sup> O <sub>2</sub>	<sup>16</sup> O <sub>2</sub> abs.
1	9,5E-01	1,2E-07	3,1E-09	2,1E-08	2,1E-08	2,1E-08	4,3E-02	0,0E+0	3,7E-03	0,0E+00	2,7E-03	0,0E+0
2	9,5E-01	1,2E-07	0,0E+0	9,9E-05	7,1E-06	2,1E-08	4,3E-02	0,0E+0	3,9E-03	-1,9E-04	2,6E-03	2,0E-05
3	9,5E-01	1,2E-07	4,1E-08	1,4E-04	2,0E-08	2,1E-08	4,2E-02	1,1E-03	3,9E-03	-1,3E-04	2,6E-03	8,0E-05
4	9,5E-01	1,2E-07	3,0E-07	1,4E-05	2,0E-08	2,1E-08	4,2E-02	1,8E-03	3,7E-03	6,0E-05	2,5E-03	1,4E-04
5	9,6E-01	3,4E-05	4,0E-07	2,0E-08	2,0E-04	2,1E-08	4,1E-02	2,8E-03	3,6E-03	1,4E-04	2,4E-03	2,2E-04
6	9,6E-01	1,5E-04	4,1E-07	2,0E-07	3,3E-04	2,1E-08	3,9E-02	4,7E-03	3,5E-03	2,3E-04	2,4E-03	2,5E-04
7	9,6E-01	4,4E-04	4,0E-07	2,0E-03	5,9E-04	2,1E-08	3,8E-02	5,6E-03	3,5E-03	2,8E-04	2,1E-03	5,8E-04
8	9,6E-01	5,2E-04	4,0E-07	3,4E-03	8,3E-04	1,0E-06	3,7E-02	6,6E-03	3,3E-03	4,7E-04	2,1E-03	5,3E-04
9	9,6E-01	5,9E-04	4,3E-05	4,8E-03	1,0E-03	2,1E-05	3,5E-02	8,1E-03	3,1E-03	6,3E-04	2,1E-03	5,8E-04

10	9,5E-01	6,3E-04	6,0E-05	5,8E-03	1,3E-03	6,4E-05	3,4E-02	9,6E-03	3,0E-03	7,3E-04	1,9E-03	7,2E-04
11	9,5E-01	6,6E-04	6,7E-05	7,2E-03	1,8E-03	1,3E-04	3,3E-02	1,0E-02	2,9E-03	7,9E-04	1,9E-03	7,4E-04
12	9,5E-01	6,9E-04	8,3E-05	7,8E-03	2,2E-03	1,9E-04	3,2E-02	1,2E-02	2,8E-03	9,3E-04	1,9E-03	8,0E-04
13	9,5E-01	7,2E-04	1,1E-04	9,1E-03	2,7E-03	2,6E-04	3,1E-02	1,2E-02	2,8E-03	9,6E-04	1,8E-03	8,7E-04
14	9,5E-01	7,6E-04	1,3E-04	9,6E-03	3,2E-03	3,5E-04	3,2E-02	1,2E-02	2,7E-03	1,0E-03	1,9E-03	7,7E-04
15	9,5E-01	8,1E-04	1,5E-04	1,0E-02	3,7E-03	4,6E-04	3,0E-02	1,4E-02	2,7E-03	1,0E-03	1,8E-03	8,4E-04
16	9,5E-01	8,5E-04	1,7E-04	1,1E-02	4,4E-03	5,5E-04	2,9E-02	1,5E-02	2,7E-03	1,0E-03	1,7E-03	9,4E-04
17	9,5E-01	9,0E-04	2,1E-04	1,1E-02	4,9E-03	6,9E-04	2,8E-02	1,5E-02	2,6E-03	1,2E-03	1,7E-03	9,5E-04
18	9,5E-01	9,3E-04	2,6E-04	1,2E-02	5,6E-03	8,4E-04	2,7E-02	1,6E-02	2,4E-03	1,3E-03	1,7E-03	1,0E-03
19	9,5E-01	9,7E-04	2,9E-04	1,2E-02	6,2E-03	1,0E-03	2,7E-02	1,7E-02	2,4E-03	1,3E-03	1,6E-03	1,1E-03
20	9,5E-01	9,8E-04	3,1E-04	1,2E-02	6,9E-03	1,2E-03	2,6E-02	1,8E-02	2,5E-03	1,2E-03	1,6E-03	1,1E-03
21	9,5E-01	1,0E-03	3,4E-04	1,2E-02	7,6E-03	1,4E-03	2,6E-02	1,8E-02	2,5E-03	1,3E-03	1,6E-03	1,1E-03
22	9,5E-01	1,0E-03	3,7E-04	1,2E-02	8,3E-03	1,7E-03	2,5E-02	1,8E-02	2,5E-03	1,2E-03	1,5E-03	1,1E-03
23	9,5E-01	1,0E-03	3,9E-04	1,2E-02	8,9E-03	2,0E-03	2,5E-02	1,9E-02	2,4E-03	1,3E-03	1,5E-03	1,2E-03
24	9,5E-01	1,0E-03	4,1E-04	1,2E-02	9,5E-03	2,2E-03	2,4E-02	1,9E-02	2,4E-03	1,3E-03	1,5E-03	1,2E-03
25	9,5E-01	9,9E-04	4,4E-04	1,2E-02	9,9E-03	2,4E-03	2,4E-02	1,9E-02	2,4E-03	1,3E-03	1,5E-03	1,2E-03
26	9,5E-01	9,8E-04	4,4E-04	1,2E-02	1,1E-02	2,7E-03	2,3E-02	2,0E-02	2,4E-03	1,3E-03	1,4E-03	1,3E-03
27	9,5E-01	9,9E-04	4,8E-04	1,2E-02	1,1E-02	3,0E-03	2,3E-02	2,0E-02	2,4E-03	1,3E-03	1,4E-03	1,2E-03
28	9,5E-01	9,8E-04	5,1E-04	1,1E-02	1,1E-02	3,3E-03	2,3E-02	2,0E-02	2,4E-03	1,3E-03	1,4E-03	1,2E-03
29	9,5E-01	9,6E-04	5,1E-04	1,1E-02	1,2E-02	3,5E-03	2,3E-02	2,1E-02	2,5E-03	1,2E-03	1,4E-03	1,3E-03
30	9,5E-01	9,6E-04	5,4E-04	1,1E-02	1,2E-02	3,8E-03	2,3E-02	2,1E-02	2,4E-03	1,3E-03	1,4E-03	1,3E-03
31	9,5E-01	9,5E-04	5,4E-04	1,0E-02	1,3E-02	4,1E-03	2,3E-02	2,1E-02	2,6E-03	1,2E-03	1,4E-03	1,3E-03
32	9,5E-01	9,3E-04	5,5E-04	1,0E-02	1,3E-02	4,3E-03	2,3E-02	2,1E-02	2,5E-03	1,3E-03	1,4E-03	1,3E-03
33	9,5E-01	9,3E-04	5,7E-04	9,9E-03	1,3E-02	4,7E-03	2,3E-02	2,1E-02	2,4E-03	1,3E-03	1,4E-03	1,3E-03
34	9,5E-01	9,0E-04	5,8E-04	9,5E-03	1,3E-02	4,8E-03	2,2E-02	2,1E-02	2,6E-03	1,1E-03	1,4E-03	1,3E-03
35	9,4E-01	9,0E-04	5,9E-04	9,4E-03	1,3E-02	5,1E-03	2,2E-02	2,1E-02	2,6E-03	1,1E-03	1,4E-03	1,3E-03
36	9,4E-01	8,9E-04	5,9E-04	9,1E-03	1,4E-02	5,3E-03	2,3E-02	2,1E-02	2,6E-03	1,1E-03	1,4E-03	1,3E-03
37	9,4E-01	8,8E-04	6,0E-04	8,7E-03	1,4E-02	5,6E-03	2,3E-02	2,1E-02	2,7E-03	1,0E-03	1,4E-03	1,3E-03
38	9,4E-01	8,6E-04	6,1E-04	8,5E-03	1,4E-02	5,7E-03	2,3E-02	2,1E-02	2,6E-03	1,1E-03	1,4E-03	1,3E-03
39	9,4E-01	8,4E-04	6,1E-04	8,6E-03	1,4E-02	5,9E-03	2,3E-02	2,0E-02	2,7E-03	9,9E-04	1,4E-03	1,3E-03
40	9,4E-01	8,3E-04	6,5E-04	8,0E-03	1,4E-02	6,0E-03	2,3E-02	2,0E-02	2,7E-03	1,0E-03	1,4E-03	1,3E-03
41	9,4E-01	8,3E-04	6,3E-04	7,8E-03	1,4E-02	6,2E-03	2,3E-02	2,0E-02	2,7E-03	1,0E-03	1,4E-03	1,2E-03
42	9,4E-01	8,1E-04	6,5E-04	7,5E-03	1,4E-02	6,3E-03	2,4E-02	2,0E-02	2,8E-03	9,6E-04	1,4E-03	1,2E-03
43	9,4E-01	8,0E-04	6,2E-04	7,3E-03	1,4E-02	6,4E-03	2,4E-02	2,0E-02	2,7E-03	1,0E-03	1,4E-03	1,2E-03
44	9,4E-01	7,8E-04	6,2E-04	7,4E-03	1,4E-02	6,6E-03	2,4E-02	1,9E-02	2,8E-03	9,7E-04	1,4E-03	1,3E-03
45	9,4E-01	7,7E-04	6,2E-04	6,9E-03	1,4E-02	6,7E-03	2,4E-02	1,9E-02	2,9E-03	8,5E-04	1,4E-03	1,2E-03
46	9,4E-01	7,5E-04	5,9E-04	6,6E-03	1,3E-02	6,7E-03	2,4E-02	1,9E-02	2,9E-03	8,3E-04	1,4E-03	1,2E-03
47	9,5E-01	7,2E-04	6,0E-04	6,3E-03	1,3E-02	6,7E-03	2,4E-02	1,9E-02	2,8E-03	9,8E-04	1,4E-03	1,2E-03
48	9,4E-01	7,3E-04	6,1E-04	6,7E-03	1,4E-02	7,0E-03	2,4E-02	1,9E-02	2,7E-03	1,1E-03	1,4E-03	1,3E-03
49	9,4E-01	7,0E-04	5,9E-04	6,0E-03	1,3E-02	6,8E-03	2,7E-02	1,7E-02	3,0E-03	7,6E-04	1,6E-03	1,1E-03
50	9,4E-01	7,0E-04	6,2E-04	5,9E-03	1,3E-02	7,0E-03	2,4E-02	1,9E-02	2,9E-03	8,5E-04	1,4E-03	1,2E-03
51	9,4E-01	7,1E-04	6,0E-04	5,8E-03	1,3E-02	7,2E-03	2,5E-02	1,8E-02	2,9E-03	8,5E-04	1,5E-03	1,2E-03
52	9,4E-01	6,9E-04	5,9E-04	5,7E-03	1,3E-02	7,2E-03	2,6E-02	1,7E-02	3,0E-03	7,3E-04	1,5E-03	1,2E-03
53	9,4E-01	6,7E-04	5,9E-04	5,5E-03	1,3E-02	7,1E-03	2,6E-02	1,7E-02	3,0E-03	7,6E-04	1,5E-03	1,2E-03
54	9,4E-01	6,7E-04	5,6E-04	5,4E-03	1,2E-02	7,1E-03	2,6E-02	1,7E-02	3,0E-03	7,8E-04	1,5E-03	1,2E-03
55	9,4E-01	6,5E-04	6,0E-04	5,2E-03	1,2E-02	7,1E-03	2,7E-02	1,7E-02	3,1E-03	6,7E-04	1,5E-03	1,1E-03
56	9,4E-01	6,4E-04	5,4E-04	5,0E-03	1,2E-02	7,2E-03	2,7E-02	1,6E-02	3,0E-03	7,5E-04	1,6E-03	1,1E-03
57	9,4E-01	6,3E-04	5,6E-04	4,9E-03	1,2E-02	7,1E-03	2,7E-02	1,6E-02	3,0E-03	6,9E-04	1,5E-03	1,1E-03
58	9,4E-01	6,2E-04	5,6E-04	4,8E-03	1,2E-02	6,9E-03	2,8E-02	1,6E-02	3,0E-03	7,1E-04	1,6E-03	1,1E-03
59	9,4E-01	6,1E-04	5,4E-04	4,8E-03	1,2E-02	7,1E-03	2,8E-02	1,6E-02	3,1E-03	6,5E-04	1,6E-03	1,1E-03
60	9,5E-01	5,9E-04	5,2E-04	4,3E-03	1,1E-02	6,7E-03	3,0E-02	1,4E-02	3,1E-03	6,7E-04	1,8E-03	9,1E-04
<b>S</b>	<b>5,7E+01</b>	<b>4,3E-02</b>	<b>2,4E-02</b>	<b>4,5E-01</b>	<b>5,4E-01</b>	<b>2,2E-01</b>	<b>1,7E+0</b>	<b>9,4E-01</b>	<b>1,7E-01</b>	<b>5,4E-02</b>	<b>1,0E-01</b>	<b>6,0E-02</b>
<b>m</b>	<b>9,5E-01</b>	<b>7,2E-04</b>	<b>4,0E-04</b>	<b>7,4E-03</b>	<b>8,9E-03</b>	<b>3,7E-03</b>	<b>2,8E-02</b>	<b>1,6E-02</b>	<b>2,8E-03</b>	<b>8,9E-04</b>	<b>1,7E-03</b>	<b>1,0E-03</b>

Tabelle B.8.3 Konzentrationen der Gaskomponenten bei thermischer Behandlung von Aktivkohle-dotierter Modellflugasche

### 9.3 Abkürzungsverzeichnis

GC	Gaschromatographie
HRGC	High Resolution Gas Chromatography
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
MS	Massenspektroskopie
PCBz	Polychlorierte Benzole
PCPh	Polychlorierte Phenole
PCP	Pentachlorphenol
PCDD	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCN	Polychlorierte Naphthaline
PAK	Polycyclische Aromaten
SIM	Single/ Selected Ion Monitoring
SIMS	Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie
SNMS	Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektroskopie
TA	Technische Anleitung
TEF	Toxic Equivalent /Equivalency Factor
TEQ	Toxic Equivalent