

Entwicklung einer Non-Target-Analysestrategie zur  
Untersuchung komplexer Kohlenstoffgemische aus  
dem Bereich feuerfester Anwendungen

von

Julia Doll  
aus Andernach

Angenommene Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften

Fachbereich 3: Mathematik/Naturwissenschaften

Universität Koblenz

Gutachter:

Prof. Dr. Dr. h.c. Peter Quirnbach

Prof. Dr. Helge Jansen

Prof. Dr. Ralf Zimmermann

Prüfungskommission:

Prof. Dr. Dr. h.c. Peter Quirnbach

Prof. Dr. Helge Jansen

Prof. Dr. Bernhard Köppen

Tag der mündlichen Prüfung: 09.08.2023

## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und alle von mir für die Arbeit benutzten Hilfsmittel und Quellen in der Arbeit angegeben habe sowie Anteile beteiligter Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter sowie anderer Autorinnen oder Autoren klar gekennzeichnet sind.

Ich habe keine entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- oder Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen.

Ich habe die Dissertation nicht in gleicher oder ähnlicher Form als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder wissenschaftliche Prüfung im In- oder Ausland eingereicht, sowie keine andere Abhandlung in einen anderen Fachbereich oder einer anderen wissenschaftlichen Hochschule als Dissertation eingereicht.

Mir ist bewusst, dass ein Verstoß gegen einen der vorgenannten Punkte den Entzug des Dokortitels bedeuten und ggf. auch weitere rechtliche Konsequenzen haben kann.

Koblenz, 19.04.2023

---

Unterschrift

---

## VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Integrierte Naturwissenschaften in der AG Technische Chemie und Korrosionswissenschaften der Universität Koblenz unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. Peter Quirmbach.

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden vorab veröffentlicht:

- [1] J. Doll, A. Masoudi Alavi und P. Quirmbach, „Comparative analytical characterization of two carbonaceous binders used in refractory materials“ in *Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR 2022): 17th Biennial Worldwide Congress on Refractories: Chicago, Illinois, USA, 15-18 March 2022, 2022*.
- [2] J. Doll, A. Masoudi Alavi und P. Quirmbach, „High-Resolution Mass Spectrometry and Multivariate Statistics: A Powerful Tool for the Characterization and Discrimination of Refractory Materials“, *Refractories Worldforum*, Jg. 15, Nr. 1, 2023.

An dieser Stelle möchte ich allen Personen meinen großen Dank aussprechen, die mich bei der Arbeit an dieser Dissertation unterstützten und die Promotion so ermöglichten.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. Peter Quirmbach für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit. Durch seine stets offene Tür bei gleichzeitig gegebener Forschungsfreiheit und dem entgegengebrachten Vertrauen hat er maßgeblich zu meiner wissenschaftlichen und persönlichen Entwicklung beigetragen. Besonders bedanken möchte ich mich für die eingeräumten Möglichkeiten zur nationalen und internationalen Vernetzung innerhalb der Wissenschaft und der Industrie.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Helge Jansen für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn Prof. Dr. Ralf Zimmermann für die Übernahme des Drittgutachtens.

Mein ausdrücklicher Dank gilt Frau Dr. Almuth Sax sowie meinen Arbeitskolleginnen und Arbeitskollegen der AG Technische Chemie und Korrosionswissenschaften für die angenehme Atmosphäre und Zusammenarbeit. Hervorheben möchte ich Dr. Alena Stein, Anita Razavi, Sarah Andreas und Dr. Dominik Hahn. Danke für die zahlreichen wissenschaftlichen, privaten und motivierenden Gespräche, die meinen Arbeitsalltag erheblich verbesserten. Mein besonderer Dank gilt zudem Dr. Ali Masoudi Alavi für seine ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ich danke dem Ministerium für Wissenschaft und Gesundheit des Landes Rheinland-Pfalz für die Förderung im Rahmen des Forschungskollegs „Max-von-Laue Institute of Advanced Ceramic Material Property Studies – CerMaProS“.

Mein Dank gilt auch allen Teilnehmenden des Forschungskollegs CerMaProS. Die Zusammenarbeit im Zuge des Kompetenzaufbauprogramms sowie der wissenschaftliche und weniger wissenschaftliche Austausch waren eine wertvolle Stütze während meiner Promotionszeit und haben diese bereichert.

Darüber hinaus möchte ich mich bei den Mitarbeitenden der Kooperationsgruppe Comprehensive Molecular Analytics des Helmholtz-Zentrums Münchens und insbesondere bei Dr. Uwe Käfer für die Durchführung der chromatographischen und erster massenspektrometrischer Untersuchungen sowie die wertvollen Anregungen zu deren Auswertung bedanken.

Abschließend gilt der größte Dank meinen Eltern, für ihre bedingungslose Unterstützung und ihr uneingeschränktes Vertrauen in mich, sowie meinem Partner Fabian, für seine unerschöpfliche Geduld und Zuversicht. Ihr habt mir den nötigen Rückhalt und die Kraft gegeben, die mich zu diesem Punkt gebracht haben.

---

## KURZZUSAMMENFASSUNG

Organische Bindemittelgemische und Prozessadditive werden aufgrund ihrer eigenschaftsverbessernden Wirkung seit langer Zeit in feuerfesten Materialien eingesetzt. Insbesondere Steinkohlenteerpeche können tausende chemische Verbindungen enthalten, von denen vor allem polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) als kanzerogen und mutagen bekannt sind und somit sowohl eine Gefahr für die Umwelt als auch die menschliche Gesundheit darstellen. Doch trotz intensiver Forschung ist der genaue strukturelle Aufbau dieser Kohlenstoffgemische weiterhin nicht vollständig aufgeklärt. Dies erweist sich als zunehmend problematisch, vor allem mit Hinblick auf immer strengere gesetzliche Anforderungen im Zuge von REACH, der europäischen Chemikalienverordnung zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe. Darüber hinaus ist die Kenntnis der strukturellen und chemischen Zusammensetzung auch für eine optimale Verarbeitung der Kohlenstoffgemische zu hochwertigen technischen Produkten von nicht zu unterschätzender Bedeutung.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst eine Analysestrategie zur Untersuchung komplexer, PAK-haltiger Kohlenstoffgemische entwickelt. Aufgrund ihrer Komplexität kommt hierbei eine Kombination unterschiedlicher Methoden, darunter Elementaranalyse, Lösemittelextraktion, Thermogravimetrie, Differenz-Thermoanalyse, Raman- und Infrarotspektroskopie sowie hochauflösende Massenspektrometrie zum Einsatz. Darüber hinaus erfolgt die Ausarbeitung einer Verfahrensweise zur Auswertung massenspektrometrischer Daten auf Basis multivariater statistischer Methoden wie der hierarchischen Clusteranalyse und der Hauptkomponentenanalyse.

Durch die Anwendung der so entwickelten Analysestrategie auf verschiedene industriell verwendete kohlenstoffbasierte Bindemittelgemische konnten charakteristische Eigenschaften, darunter Aromatizität, Molekularmassenverteilung, Alkylierungsgrad und elementare Zusammensetzung, aufgeklärt werden. Zudem wurde nachgewiesen, dass die Verknüpfung der hochauflösenden Flugzeit-Massenspektrometrie mit einer multivariaten statistischen Datenauswertung ein schnelles und effektives Instrument zur Klassifizierung komplexer Bindemittelgemische und zur Identifizierung charakteristischer Molekülstrukturen darstellt.

Darüber hinaus erfolgt die Applikation der Analysestrategie auf bereits gefertigte feuerfeste Erzeugnisse. Hierbei konnten trotz des geringen Anteils der enthaltenen organischen Phase charakteristische Strukturmerkmale jeder Probe identifiziert und extrahiert werden, die eine zweifelsfreie Klassifizierung der feuerfesten Erzeugnisse ermöglichten.

---

## ABSTRACT

Organic binder mixtures and process additives have been used in refractory materials for a long time due to their property-improving effect. Coal tar pitches in particular can contain thousands of chemical compounds, of which especially polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are known to be carcinogenic and mutagenic and thus pose a risk to both the environment and human health. However, despite intensive research, the exact structure of these carbon mixtures is still not fully clarified. This is becoming an increasing problem, especially with regard to more stringent legal requirements arising from REACH, the European Chemicals Regulation for the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals. Furthermore, the knowledge of the structural and chemical composition is also of great importance for optimal processing of the carbon mixtures to high-quality technical products.

In the present work, an analytical strategy for the investigation of complex carbon mixtures containing PAHs is developed. Due to their complexity, a combination of different methods is used, including elemental analysis, solvent extraction, thermogravimetry, differential thermal analysis, raman and infrared spectroscopy as well as high-resolution mass spectrometry. In addition, a procedure for the evaluation of mass spectrometric data based on multivariate statistical methods such as hierarchical cluster analysis and principal component analysis is developed.

The application of the developed analytical strategy to various industrially used carbon-based binder mixtures allowed the elucidation of characteristic properties, including aromaticity, molecular mass distribution, degree of alkylation and elemental composition. It was also shown that combining high-resolution time-of-flight mass spectrometry with multivariate statistical data analysis is a fast and effective tool for the classification of complex binder mixtures and the identification of characteristic molecular structures.

In addition, the analytical strategy was applied to manufactured refractory products. Despite the small amount of the contained organic phase, characteristic structural features of each sample could be identified and extracted, which enabled an unambiguous classification of the refractory products.

---

# INHALTSVERZEICHNIS

I	Abbildungsverzeichnis .....	IX
II	Tabellenverzeichnis.....	XV
III	Abkürzungs- und Einheitsverzeichnis.....	XVII
1	Einleitung und Zielsetzung .....	1
2	Stand der Wissenschaft und Technik .....	3
2.1	Kohlenstoff in feuerfesten Werkstoffen .....	3
2.2	Steinkohlenteerpeche .....	5
2.2.1	Herstellung.....	5
2.2.2	Charakterisierung.....	6
2.2.3	Thermisches Verhalten .....	12
2.3	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe.....	15
2.3.1	Struktureller Aufbau .....	15
2.3.2	Toxizität.....	17
2.3.3	Gesetzgebung.....	20
3	Experimentelle Durchführung.....	21
3.1	Materialien .....	21
3.1.1	Bindemittelgemische.....	21
3.1.2	Magnesia-Kohlenstoff-Steine .....	21
3.2	Analysemethoden .....	22
3.2.1	Elementaranalyse .....	22
3.2.2	Lösemittelextraktion .....	23
3.2.3	Infrarot-Spektroskopie, ATR-FTIR .....	24
3.2.4	Raman-Spektroskopie .....	25
3.2.5	Simultane thermische Analyse, STA .....	26
3.2.6	Hochauflösende Flugzeit-Massenspektrometrie, DIP-HR-TOFMS.....	26
3.3	Prozessierung hochaufgelöster Massenspektren.....	29
3.3.1	Basisverarbeitung, Filter und Normierung .....	31
3.3.2	Zuordnungsalgorithmus .....	31
3.3.3	Statistische und multivariate Datenanalyse .....	34
3.3.3.1	Varianzanalyse, ANOVA .....	34
3.3.3.2	Hierarchische Clusteranalyse, HCA .....	34

---

3.3.3.3	Hauptkomponentenanalyse, PCA .....	35
4	Ergebnisse .....	38
4.1	Charakterisierung komplexer Bindemittelgemische.....	38
4.1.1	Elementaranalyse .....	38
4.1.2	Lösemittelextraktion .....	39
4.1.3	Infrarot-Spektroskopie .....	41
4.1.4	Raman-Spektroskopie .....	46
4.1.5	Simultane thermische Analyse.....	49
4.1.6	Hochauflösende Flugzeit-Massenspektrometrie .....	52
4.1.6.1	Methodenvalidierung .....	53
4.1.6.2	Struktureller und chemischer Aufbau.....	57
4.1.6.3	Statistische Untersuchungen.....	76
4.2	Klassifizierung von Magnesia-Kohlenstoff-Steinen.....	86
4.2.1	Raman-Spektroskopie .....	86
4.2.2	Simultane thermische Analyse.....	87
4.2.3	Hochauflösende Flugzeit-Massenspektrometrie .....	90
4.2.3.1	Struktureller und chemischer Aufbau .....	90
4.2.3.2	Statistische Untersuchungen .....	95
5	Diskussion.....	104
5.1	Entwicklung einer Analysestrategie zur Charakterisierung komplexer Bindemittelgemische .....	104
5.1.1	Evaluation der Analysemethoden .....	104
5.1.2	Charakterisierung der Bindemittelgemische.....	110
5.1.3	Relevanz einer statistischen Datenauswertung .....	119
5.2	Applikation der Analysestrategie auf Magnesia-Kohlenstoff-Steine .....	124
6	Zusammenfassung und Ausblick .....	132
7	Literatur.....	136
	Anhang .....	XIX



# I ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1:	Grundstoffpyramide feuerfester Werkstoffe (in Anlehnung an Barthel et al. [5]).....	3
Abbildung 2:	Exemplarische Vertreter der in Steinkohlenteerpechen nachgewiesen Verbindungsklassen: PAK (a), PAK mit integrierten Fünfringen (b), heterosubstituierte PAK (c), alkylierte PAK (d), Carbonyl-Derivate von PAK (e), Oligo-Aryle (f), teilweise hydrierte PAK (g), polyzyklische heteroatomare Verbindungen (h) .....	7
Abbildung 3:	TG-, DTG- und DTA-Kurve eines Steinkohlenteerpechs [43].....	12
Abbildung 4:	Modell der Carbonisierung und Graphitierung [47] .....	14
Abbildung 5:	Schematische Darstellung des Aufbaus polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe und typische Vertreter jeder Gruppe (in Anlehnung an Zander [14]) .....	15
Abbildung 6:	Strukturformel des Tropylium-Kations.....	17
Abbildung 7:	Schematische Darstellung des Metabolismus von Benzo[a]pyren zum endgültigen Kanzerogen Benzo[a]pyren-7,8-dihydrodiol-9,10-epoxid.....	18
Abbildung 8:	Struktur der Kanzerogene Benzo[a]pyren (links) mit charakteristischer Bay-Region und Dibenzo[def,p]chrysen (rechts) mit Bay- und Fjord-Region .....	19
Abbildung 9:	Rohzustand der untersuchten Bindemittel CTP1, CTP2 und CTP3 (v.l.n.r) .....	21
Abbildung 10:	Extraktionsschema und Probenbezeichnung der erhaltenen Fraktionen .....	23
Abbildung 11:	Komponenten eines Massenspektrometers .....	26
Abbildung 12:	Schematischer Aufbau eines Reflektor-Flugzeitmassenspektrometers (in Anlehnung an Lottspeich und Engels [72]).....	28
Abbildung 13:	Schematische Darstellung des Workflows zur Datenverarbeitung.....	30
Abbildung 14:	Grafische Darstellung eines PCA-Modells eines dreidimensionalen Datensatzes, welcher primär in einer Ebene liegt und Q- und T <sup>2</sup> -Ausreißer zeigt (in Anlehnung an Wise et al. [80]).....	36
Abbildung 15:	Durchschnittliche Massenanteile der durch die Ultraschallextraktion gewonnenen Fraktionen sowie deren Standardabweichungen .....	39

---

Abbildung 16:	Mikroskop-Aufnahmen der getrockneten Bindemittelfractionen. Aufgenommen mit einem Digitalmikroskop Leica DVM6.....	40
Abbildung 17:	FTIR-Spektren der untersuchten Bindemittelgemische zwischen $3300\text{ cm}^{-1} \geq \tilde{\nu} \geq 600\text{ cm}^{-1}$ .....	41
Abbildung 18:	FTIR-Spektren der untersuchten Bindemittel zwischen $3100\text{ cm}^{-1} \geq \tilde{\nu} \geq 2800\text{ cm}^{-1}$ (a) sowie $1700\text{ cm}^{-1} \geq \tilde{\nu} \geq 1000\text{ cm}^{-1}$ (b).....	42
Abbildung 19:	Entfaltete IR-Spektren der untersuchten Bindemittel zwischen $900\text{ cm}^{-1} \geq \tilde{\nu} \geq 700\text{ cm}^{-1}$ .....	44
Abbildung 20:	Verteilung der Solo-, Duo-, Trio- und Quatro-Wasserstoffpeaks auf Basis der normierten Peakhöhen nach der Entfaltung der IR-Spektren. Die Zuordnung erfolgte anhand von Literaturdaten nach Cerone et al. [83].....	45
Abbildung 21:	Raman-Spektren der untersuchten Bindemittel zwischen $400\text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 3500\text{ cm}^{-1}$ .....	46
Abbildung 22:	Entfaltetes Raman-Spektrum des ersten Replikats von CTP1 im Bereich zwischen $1000\text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 2000\text{ cm}^{-1}$ .....	48
Abbildung 23:	Gemittelte TG-Kurven (a) und DTA-Kurven (b) der STA-Messungen für $T \leq 1500\text{ °C}$ .....	50
Abbildung 24:	Entfaltete DTG-Kurven im Bereich zwischen $100\text{ °C} \leq T \leq 700\text{ °C}$ .....	51
Abbildung 25:	Normierte extrahierte Ionenströme der vier Analyten des PAK-Standards (a) sowie der Vergleich ihrer Literatur-Siedepunkte unter Atmosphärendruck und ihrer DIP-Freisetzungstemperaturen (b).....	54
Abbildung 26:	Verteilung der relativen Massengenauigkeit der DIP-HR-TOFMS-Dreifachbestimmung unterteilt in die Standard-Analyten, sowie Mittelwerte des relativen Fehlers, Stichprobenstandardabweichung und 95%-Konfidenzintervalle .....	55
Abbildung 27:	Venn-Diagramme der zugeordneten Verbindungen der Dreifachbestimmungen (1 = Verbindung tritt auf, 0 = Verbindung tritt nicht auf) .....	56
Abbildung 28:	DIP-HR-TOFMS-Messung von CTP1. Konturenplot mit der logarithmierten Intensität der detektierten $m/z$ in Abhängigkeit zur Analysezeit $t$ (mittig), Gesamtionenstrom in Abhängigkeit zur Analysezeit $t$ (oben) und Summenspektrum (rechts).....	58

---

Abbildung 29:	DIP-HR-TOFMS-Messung von CTP2. Konturenplot mit der logarithmierten Intensität der detektierten $m/z$ in Abhängigkeit zur Analysezeit $t$ (mittig), Gesamtionenstrom in Abhängigkeit zur Analysezeit $t$ (oben) und Summenspektrum (rechts).....	58
Abbildung 30:	DIP-HR-TOFMS-Messung von CTP3. Konturenplot mit der logarithmierten Intensität der detektierten $m/z$ in Abhängigkeit zur Analysezeit $t$ (mittig), Gesamtionenstrom in Abhängigkeit zur Analysezeit $t$ (oben) und Summenspektrum (rechts).....	59
Abbildung 31:	Vergrößerte Summenspektren des hochmolekularen Bereichs der untersuchten Bindemittel mit charakteristischen Massendifferenzen.....	61
Abbildung 32:	Vergrößerte Summenspektren des niederen molekularen Bereichs der untersuchten Bindemittel mit charakteristischen Massendifferenzen.....	63
Abbildung 33:	Normierte Intensitäten aller zugeordneten Verbindungsklassen für die drei untersuchten Bindemittelgemische. Die Fehlerbalken zeigen die Stichprobenstandardabweichungen der Dreifachbestimmung.....	65
Abbildung 34:	Durchschnittliche Anzahl an Doppelbindungsäquivalenten unterteilt nach den zugeordneten Verbindungsklassen. Die horizontalen Linien zeigen die klassenübergreifende mittlere Anzahl an DBE. Die gepunkteten Verbindungslinien dienen lediglich der visuellen Unterstützung.....	67
Abbildung 35:	Isoabundance-Diagramme der CH-Klasse (links) sowie der vier intensivsten heteroatomaren Klassen (rechts) von CTP1 .....	68
Abbildung 36:	Isoabundance-Diagramme der CH-Klasse (links) sowie der vier intensivsten heteroatomaren Klassen (rechts) von CTP2 .....	68
Abbildung 37:	Isoabundance-Diagramme der CH-Klasse (links) sowie der vier intensivsten heteroatomaren Klassen (rechts) von CTP3 .....	69
Abbildung 38:	Vergrößerte Isoabundance-Diagramme im Bereich der höchsten Intensitäten jedes Bindemittels .....	70
Abbildung 39:	Intensitäten von CH-Ionen des aromatischen und nicht-aromatischen Bereichs in Abhängigkeit zur Messzeit (a-c). Intensitätsverteilung der CH-Ionen mit $DBE < 4$ farblich unterteilt nach ihrer Anzahl an Kohlenstoffatomen (d-f). .....	72
Abbildung 40:	Intensität der Ionen mit mindestens einem Heteroatom in Abhängigkeit zur Messzeit für CTP1 .....	74

---

Abbildung 41:	Intensität der Ionen mit mindestens einem Heteroatom in Abhängigkeit zur Messzeit für CTP2 .....	75
Abbildung 42:	Intensität der Ionen mit mindestens einem Heteroatom in Abhängigkeit zur Messzeit für CTP3 .....	75
Abbildung 43:	Dendrogramm der unüberwachten hierarchischen Clusteranalyse der drei Bindemittel und ihrer drei Replikate .....	77
Abbildung 44:	Beschriebene Varianz sowie die Fehlerkurven der Kreuzvalidierung und Kalibrierung des unüberwachten PCA-Modells für die ersten sechs Hauptkomponenten als Basis für die Auswahl der Hauptkomponentenanzahl (a). Einfluss-Diagramm (engl. <i>Influence-Plot</i> ) für das unüberwachte PCA-Modell mit zwei Hauptkomponenten (b).....	78
Abbildung 45:	Biplot der Scores und Loadings der unüberwachten PCA. Farblich hervorgehobene Features in Abhängigkeit von ihrer Anzahl an Doppelbindungsäquivalenten.....	79
Abbildung 46:	Biplot der Scores und Loadings der unüberwachten PCA. Farblich hervorgehobene Features in Abhängigkeit von ihrer elementaren Zusammensetzung.....	79
Abbildung 47:	Häufigkeitsverteilung der ursprünglichen und potentiellen Marker-Features mit einer Klassenbreite von $m/z$ 20 .....	81
Abbildung 48:	Beschriebene Varianz, Fehlerkurven der Kreuzvalidierung und Kalibrierung des überwachten PCA-Modells für die ersten sechs Hauptkomponenten als Basis für die Auswahl der Hauptkomponentenanzahl (a) und Einfluss-Diagramm (engl. <i>Influence-Plot</i> ) für das überwachte PCA-Modell mit zwei Hauptkomponenten (b) .....	82
Abbildung 49:	Biplot der Scores und Loadings der überwachten PCA. Farblich hervorgehobene Features in Abhängigkeit von ihrer elementaren Zusammensetzung.....	83
Abbildung 50:	Loadings-Plot der ersten Hauptkomponente zeigt den Einfluss aller potentiellen Marker-Features, gruppiert nach verschiedenen Verbindungsklassen. Innerhalb einer Verbindungsklasse nehmen die $m/z$ mit dem Verlauf der Abzisse von links nach rechts zu. Eine detailliertere Darstellung ist dem Anhang A. 2 zu entnehmen. ....	84

---

Abbildung 51:	Loadings-Plot der zweiten Hauptkomponente zeigt den Einfluss aller potentiellen Marker-Features, gruppiert nach verschiedenen Verbindungsklassen. Innerhalb einer Verbindungsklasse nehmen die $m/z$ mit dem Verlauf der Abzisse von links nach rechts zu. Eine detailliertere Darstellung ist dem Anhang A. 2 zu entnehmen. ....	85
Abbildung 52:	Raman-Spektren der drei untersuchten MgO-C-Steine zwischen $400\text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 3000\text{ cm}^{-1}$ .....	86
Abbildung 53:	Entfaltete Raman-Spektren der drei untersuchten MgO-C-Steine im Bereich zwischen $1000\text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 2000\text{ cm}^{-1}$ .....	87
Abbildung 54:	Gemittelte TG-Kurven und ihre jeweilige erste Ableitung DTG (a) sowie DTA-Kurven (b) der STA-Messungen bei $T \leq 1500\text{ °C}$ .....	88
Abbildung 55:	DIP-HR-TOFMS-Messung von MgO-C1. Konturenplot mit der normierten Intensität der detektierten $m/z$ in Abhängigkeit zur Analysezeit $t$ (mittig), Gesamtionenstrom in Abhängigkeit zur Analysezeit $t$ (oben) und Summenspektrum (rechts).....	90
Abbildung 56:	DIP-HR-TOFMS-Messung von MgO-C2. Konturenplot mit der normierten Intensität der detektierten $m/z$ in Abhängigkeit zur Analysezeit $t$ (mittig), Gesamtionenstrom in Abhängigkeit zur Analysezeit $t$ (oben) und Summenspektrum (rechts).....	91
Abbildung 57:	DIP-HR-TOFMS-Messung von MgO-C3. Konturenplot mit der normierten Intensität der detektierten $m/z$ in Abhängigkeit zur Analysezeit $t$ (mittig), Gesamtionenstrom in Abhängigkeit zur Analysezeit $t$ (oben) und Summenspektrum (rechts).....	91
Abbildung 58:	Isoabundance-Diagramme von MgO-C1. Die Größe der Kreise repräsentiert die normierten Intensitäten. ....	92
Abbildung 59:	Isoabundance-Diagramme von MgO-C2. Die Größe der Kreise repräsentiert die normierten Intensitäten. ....	93
Abbildung 60:	Isoabundance-Diagramme von MgO-C3. Die Größe der Kreise repräsentiert die normierten Intensitäten. ....	93
Abbildung 61:	Normierte Intensitäten aller zugeordneten Verbindungsklassen für die drei untersuchten Steinproben. Die Fehlerbalken zeigen die Stichprobenstandardabweichungen der sieben Replikate.....	94

---

Abbildung 62:	Dendrogramm der unüberwachten hierarchischen Clusteranalyse der drei untersuchten MgO-C-Steine und ihrer sieben Replikate. Als Datenvorbereitung wurde eine Mittelwert-Zentrierung durchgeführt. ....	96
Abbildung 63:	Dendrogramm der unüberwachten hierarchischen Clusteranalyse der drei untersuchten MgO-C-Steine und ihrer sieben Replikate. Als Datenvorbereitung wurde eine Standardisierung durchgeführt. ....	97
Abbildung 64:	Häufigkeitsverteilung der ursprünglichen und potentiellen Marker-Features mit einer Klassenbreite von $m/z$ 20 .....	98
Abbildung 65:	Beschriebene Varianz, Fehlerkurven der Kreuzvalidierung und Kalibrierung des überwachten PCA-Modells für die ersten zehn Hauptkomponenten als Basis für die Auswahl der Hauptkomponentenanzahl (a) und Einfluss-Diagramm für das überwachte PCA-Modell mit zwei Hauptkomponenten (b) .....	99
Abbildung 66:	Scores-Plot der überwachten PCA der MgO-C-Proben.....	100
Abbildung 67:	Biplot der Scores und Loadings der überwachten PCA. Die Farbskala unterteilt die Features anhand ihrer Anzahl an DBE .....	101
Abbildung 68:	Biplot der Scores und Loadings der überwachten PCA. Farblich hervorgehobene Features mit großem Einfluss auf PC1 und unterteilt nach ihren Stoffklassen .....	102
Abbildung 69:	Biplot der Scores und Loadings der überwachten PCA. Farblich hervorgehoben sind Features der N-Klasse weiter unterteilt nach ihrer Anzahl an DBE .....	103
Abbildung 70:	Molekülwachstum polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe mit den zugehörigen Massendifferenzen sowie den Steigungen der planaren Limits .....	111
Abbildung 71:	Exemplarische Strukturen für die intensivsten $m/z$ jedes Bindemittelgemischs.....	114
Abbildung 72:	Workflow der statistischen Datenanalyse mit dem Ziel der Klassifizierung der Proben und der Identifikation chemischer Marker.....	120
Abbildung 73:	Workflow der entwickelten Analysestrategie basierend auf der Verknüpfung eines geeigneten instrumentellen Setups sowie einer zielgerichteten, flexiblen Datenprozessierung zur Klassifizierung und Charakterisierung kohlenstoffhaltiger, feuerfester Materialien.....	133

## II TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1:	Bezeichnung der Destillations-Fractionen mit zugehörigen Siedeintervallen, Massenanteilen und Hauptbestandteilen (in Anlehnung an RÖMPP [10]) .....	6
Tabelle 2:	In der Literatur verwendete Kombinationen aus Einlasssystem, Kopplung, Ionenquelle und Massenanalysator zur massenspektrometrischen Analyse von Steinkohlenteerpechen.....	10
Tabelle 3:	Angewandte Normen zur Untersuchung der elementaren Zusammensetzung.....	22
Tabelle 4:	Instrumenteller Aufbau und Messparameter der Raman-Messungen.....	25
Tabelle 5:	Instrument- und Messparameter TOFMS .....	29
Tabelle 6:	Zur Massenkalisierung verwendete Fragmente von Perfluortributylamin.....	31
Tabelle 7:	Verschiedene Massendefinitionen der wichtigsten Elemente und Isotope organischer Verbindungen. Isotopenhäufigkeit und Massen wurden entnommen aus Hesse et al. [75]. .....	32
Tabelle 8:	Randparameter zur Generierung des Summenformelrasters .....	33
Tabelle 9:	Elementare Zusammensetzung der untersuchten Bindemittelproben.....	38
Tabelle 10:	Peakparameter als Ergebnis der Entfaltung durch Gauss-Kurven (Gs) und Lorentz-Kurven (Lz).....	47
Tabelle 11:	Restmassen $m_R$ der untersuchten Bindemittelgemische, sowie deren Mittelwerte $M$ und Standardabweichungen $s$ der Dreifachbestimmung.....	49
Tabelle 12:	Referenzmaterialien der PAK-Mischung.....	53
Tabelle 13:	Zuordnungsquote, mittlere relative Massengenauigkeit sowie Standardabweichungen nach der Datenprozessierung der DIP-HR-TOFMS-Messungen der Bindemittelproben.....	56
Tabelle 14:	Relative Anzahl und Intensität der Features, die in allen Replikaten, in zwei Replikaten oder in einem Replikat auftreten. Abweichungen von 100 % sind auf Rundungen zurückzuführen.....	57
Tabelle 15:	Mittelwerte und Standardabweichungen der berechneten elementaren Zusammensetzung aus den DIP-HR-TOFMS-Daten der Bindemittelproben.....	66

---

Tabelle 16:	Ermittelte Steigung der Planar-Limits für die fünf häufigsten Verbindungsklassen .....	69
Tabelle 17:	Massenverluste der MgO-C-Proben in den einzelnen Temperaturbereichen .....	88
Tabelle 18:	Zuordnungsquote, mittlere relative Massengenauigkeit sowie Standardabweichungen nach der Datenprozessierung der DIP-HR-TOFMS-Messungen der MgO-C-Proben .....	90



### III ABKÜRZUNGS- UND EINHEITSVERZEICHNIS

$\alpha$	Signifikanzniveau
$\alpha^*$	angepasstes Signifikanzniveau nach Bonferroni-Korrektur
ANOVA	Varianzanalyse ( <i>engl. analysis of variance</i> )
APPI	Photoionisation bei Atmosphärendruck ( <i>engl. atmospheric pressure photoionization</i> )
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
BaP	Benzo[a]pyren
$c_{\text{coef}}$	Kopfenetischer Korrelationskoeffizient
CI	Chemische Ionisation
CTP	Probenbezeichnung Bindemittel ( <i>engl. coal tar pitch</i> )
CV	Kreuzvalidierung ( <i>engl. cross validation</i> )
Da	Dalton, atomare Masseneinheit
DBE	Doppelbindungsäquivalent
DIP	Direkteinlass-System in ein Massenspektrometer ( <i>engl. direct inlet probe</i> )
DTA	Differenz-Thermoanalyse
DTG	Erste Ableitung der TG-Kurve
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronensprayionisation
FT-ICR	Fourier-Transform Ionenzyklotronresonanz Massenspektrometrie
FTIR	Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie
Gs / Lz	Gauss- / Lorentz-Kurve
HA	Heteroatom (Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel)
H/C	Wasserstoff-zu-Kohlenstoff-Verhältnis
HCA	Hierarchische Clusteranalyse ( <i>engl. hierarchical cluster analysis</i> )
HI / AI / TI	Unlöslich in Heptan / Aceton / Toluol
HR-TOF-MS	Hochauflösende Flugzeit-Massenspektrometrie ( <i>engl. high-resolution time-of-flight mass spectrometry</i> )
HS / AS / TS	Löslich in Heptan / Aceton / Toluol

---

KI <sub>95</sub>	95%-Konfidenzintervall
LDI	Laser Desorption Ionisierung
M	Arithmetisches Mittel
<i>m/z</i>	Masse-zu-Ladungsverhältnis
MALDI	Matrix-assistierte Laser Desorption Ionisierung
MgO-C	Probenbezeichnung Magnesia-Kohlenstoff-Steine
OPLA	Out-of-plane Deformationsschwingungen
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCA	Hauptkomponentenanalyse ( <i>engl. principal component analysis</i> )
PFTBA	Perfluortributylamin, C <sub>12</sub> F <sub>27</sub> N
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
RMSEC	Fehler des Modells bezogen auf die Kalibrierung ( <i>engl. root mean square error of calibration</i> )
RMSECV	Fehler des Modells bezogen auf die Kreuzvalidierung ( <i>engl. root mean square error of cross-validation</i> )
RT <sub>1</sub>	Retentionszeit der ersten Dimension
s	Stichprobenstandardabweichung
STA	Simultane Thermische Analyse
SVHC	Sehr besorgniserregende Substanz ( <i>engl. substance of very high concern</i> )
TG	Thermogravimetrie
TIC	Gesamtionenstrom ( <i>engl. total ion current</i> )
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
w	Massenanteil

# 1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Der Einsatz von Kohlenstoff in feuerfesten Erzeugnissen führt zu einer signifikanten Verbesserung ihrer Materialeigenschaften. Dazu zählen insbesondere eine Verschleißminderung durch die Verringerung der Infiltrationstiefe von Schmelzen und Schlacken, eine Verbesserung der Thermoschockbeständigkeit durch die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit bei gleichzeitiger Reduzierung der Wärmedehnung sowie eine charakteristische Gefügefesibilität. Kohlenstoff wird durch zwei Formen in das Gefüge eingebracht. Einerseits durch anorganische Kohlenstoffträger, wie z.B. Graphit, andererseits in Form organischer Bindemittel, wie z.B. Kunstharze oder Peche. Insbesondere letztere stehen aufgrund ihrer bekannten gesundheits- und umweltschädlichen Eigenschaften vermehrt im Fokus von Behörden, Industrie und Wissenschaft. Doch trotz jahrzehntelanger Forschung ist die genaue chemische Zusammensetzung dieser Bindemittel weiterhin nicht vollständig aufgeklärt.

Für die Anwendung im Feuerfestbereich führt dieses Defizit zu zwei wesentlichen Problemen. Erstens traten in den vergangenen Jahren immer strenger werdende Gesetze und Vorschriften bezüglich des Gefahrenpotentials von Chemikalien in Kraft. Dies gilt insbesondere für die REACH-Verordnung der Europäischen Union aus dem Jahr 2007. Ziel dieser Initiative ist es, besonders besorgniserregende Stoffe zu identifizieren, zu regulieren und später in technologischen Anwendungen zu ersetzen. Auch Hochtemperatur-Steinkohlenteerpech wurde aufgrund seines hohen Anteils polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe als besonders besorgniserregende Substanz (SVHC) klassifiziert und steht seit 2017 auf der Liste der zulassungspflichtigen Stoffe nach Anhang XIV der REACH-Verordnung. Grundlage für die Aufnahme war die Einstufung als karzinogen, persistent, bioakkumulierbar und toxisch. Es besteht daher die Notwendigkeit eine zuverlässige Methode zur detaillierten Beschreibung und Charakterisierung derzeit verwendeter kohlenstoffhaltiger Materialien verfügbar zu machen, um bei weiteren Regulierungen in der Zukunft schnell und zielgerichtet reagieren zu können. Zweitens ist die Qualität der Kohlenstoffprodukte stark abhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung. Daher ist eine tiefgehende Kenntnis über den chemischen und strukturellen Aufbau der eingesetzten Kohlenstoffmaterialien unumgänglich für die Beurteilung und die Vorhersage der Qualität der produzierten feuerfesten Materialien.

Dass es trotz dieser Notwendigkeit ein Defizit in der Untersuchung der organischen Bindemittelgemische gibt, ist insbesondere auf deren ausgeprägte chemische Komplexität

zurückzuführen. Dies führte in der Vergangenheit vermehrt dazu, die Bindemittelgemische lediglich auf Basis ihrer prinzipiellen Struktur oder ihrer durchschnittlichen Eigenschaften wie Dichte, Erweichungspunkt, Verkokungswert und Viskosität zu beschreiben und zu charakterisieren. Darüber hinaus erfolgte eine Fokussierung auf die Target-Analyse einzelner, zuvor definierter Verbindungen wie Benzo[a]pyren oder die 16-EPA-PAK, einer Liste von 16, als prioritäre Schadstoffe eingestuft, polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Wurden hingegen vereinzelt Non-Target-Ansätze durchgeführt, also auf die Beschränkung nur weniger Substanzen verzichtet, fanden heteroatomare Verbindungsklassen nahezu keine Berücksichtigung. Dies ist wiederum mit Hinblick auf deren ähnliche Toxizität im Vergleich zu ihren homozyklischen Analoga zunehmend problematisch. Hinzu kommt, dass im Falle gefertigter kohlenstoffgebundener Feuerfestprodukte, die organische Phase nur mit einem geringen Massenanteil von bis zu 5 Gew.-% neben einer Vielzahl anderer meist anorganischer Phasen und Additive vorliegt, was eine zusätzliche Erhöhung der Komplexität zur Folge hat.

Insgesamt lässt sich hieraus ein grundlegender Nachholbedarf bei der detaillierten Beschreibung und Charakterisierung kohlenstoffhaltiger feuerfester Materialien ableiten. Gleichzeitig wird deutlich, dass für die Analyse dieser Gemische eine Kombination hochentwickelter Analyseverfahren notwendig ist. Aus dieser Motivation heraus ergibt sich als übergeordnetes Ziel dieser Arbeit die Entwicklung einer umfassenden Strategie zur Analyse kohlenstoffhaltiger Materialien auf der Basis eines Non-Target-Ansatzes. Aufbauend hierauf erfolgt dann die detaillierte Charakterisierung des chemischen und strukturellen Aufbaus dreier kohlenstoffbasierter Bindemittelgemische auf Pechbasis, die derzeit industriell Anwendung finden. Abschließend soll die entwickelte Analysestrategie auf ungleich komplexere, gefertigte Feuerfesterzeugnisse adaptiert werden, um diese anhand ihrer organischen Bestandteile zu klassifizieren.

## 2 STAND DER WISSENSCHAFT UND TECHNIK

### 2.1 Kohlenstoff in feuerfesten Werkstoffen

Feuerfeste Materialien sind für alle industriellen Prozesse, die hohe Temperaturen erfordern, unabdingbar. Nach DIN 51060 werden nichtmetallische keramische Werkstoffe mit einem Erweichungspunkt von  $T > 1500\text{ °C}$  als feuerfest definiert. Liegt der Erweichungspunkt bei  $T > 1800\text{ °C}$  ist von hochfeuerfesten Werkstoffen die Rede [3]. Hervorragende technologische Eigenschaften in Bezug auf Temperatur-, Korrosions- und Thermoschockbeständigkeit führen zu einem weitverbreiteten Einsatz unterschiedlichster feuerfester keramischer Werkstoffe in der Industrie. Typische Anwendungsbereiche sind hierbei die Zementindustrie genauso wie die Keramik- und Glasindustrie, die Chemie- und Erdölindustrie, sowie die Energieerzeugung oder die thermische Abfallverwertung. Der weltweit größte Abnehmer feuerfester Erzeugnisse ist mit einem Anteil von ca. 70 % allerdings die Eisen- und Stahlindustrie [4].

Chemisch betrachtet bestehen feuerfeste Erzeugnisse aus keramischen Komponenten mit hohen Schmelz- und Zersetzungspunkten. Sie sind nach Barthel [5] auf den sechs Grundoxiden  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  aufgebaut. Hinzu kommt die Kombination dieser Oxide mit Kohlenstoff (vgl. Abbildung 1).

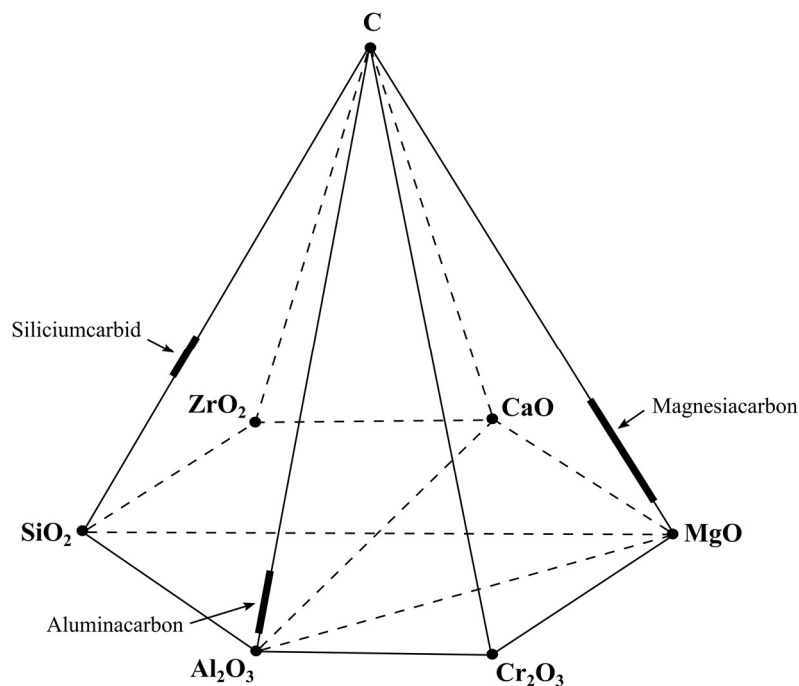


Abbildung 1: Grundstoffpyramide feuerfester Werkstoffe (in Anlehnung an Barthel et al. [5])

Hierbei wird der Kohlenstoff in zweierlei Form in das Gefüge eingebracht. Einerseits als anorganischer Kohlenstoffträger und andererseits als organisches Bindemittel. Als anorganischer Kohlenstoffträger kommt vor allem Graphit, vereinzelt auch Ruß, Petrolkoks oder kalzinierter Anthrazit zum Einsatz. Die Bevorzugung des Graphits liegt in dessen strukturellen Eigenschaften, die beim Einbringen in den feuerfesten Versatz auch auf den Werkstoff bzw. die Bauteile übertragen werden [6]. Graphit stellt die stabilste Modifikation des Kohlenstoffs dar und besteht aus planaren Schichten, in denen die einzelnen Kohlenstoffatome in hexagonalen Waben angeordnet sind. Durch die  $sp^2$ -Hybridisierung der Valenzelektronen existieren starke, kovalente Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen einer Schicht. Zwischen den Graphenschichten herrschen hingegen lediglich schwache Van-der-Waals-Kräfte. Durch diese Richtungsabhängigkeit kommt es bei Graphit zu einer enormen Anisotropie der Eigenschaften [7]. Aufgrund der delokalisierten  $\pi$ -Elektronenwolke ist Graphit entlang der Graphitschichten ein guter elektrischer und thermischer Leiter [7], was zu einer Verbesserung der Temperaturwechselbeständigkeit führt [8]. Zwischen den Schichten führen die schwachen Kräfte zu einer hohen Duktilität und somit zu einer Verminderung der Sprödigkeit, da sie einfach aneinander vorbeigleiten können [7]. Ein weiterer Vorteil der schwachen  $\pi$ -Bindungen liegt in der hieraus resultierenden geringen Oberflächenenergie und somit schlechten Benetzbarkeit durch Metallschmelzen und Schlacken [6]. Hierdurch wird die Infiltrationstiefe vom cm- in den mm-Bereich verringert, was zu einer deutlichen Verschleißminderung führt [8].

Für eine Steigerung der Grünfestigkeit wird zusätzlich organischer Kohlenstoff in den Versatz eingebracht, wodurch eine Bindung zwischen den keramischen Körnern erzeugt wird. Die Wahl des Binders ist maßgeblich davon abhängig, welche Prioritäten realisiert werden sollen. Hierbei steht die Optimierung technologischer Eigenschaften häufig in Konkurrenz zu Umwelt- oder Arbeitsschutzanforderungen. Prozesstechnisch müssen Bindemittel sowohl gut verarbeitbar als auch idealerweise stabil gegenüber längeren Lagerzeiten und höheren Temperaturen sein. Bezüglich ihrer Eigenschaften sind u.a. eine hohe Festigkeit nach der Aushärtung bzw. Verkokung, ein hoher Restkohlenstoffgehalt, ein gutes Benetzungsverhalten sowie eine graphitierbare Struktur notwendig. Zusätzlich werden eine toxikologische Unbedenklichkeit und Umweltverträglichkeit gefordert. Diese Liste lässt sich fortsetzen, aber bereits hiermit wird deutlich, dass diese Anforderungen durch kein Bindemittel vollumfänglich erfüllt werden können. Im Laufe der Zeit haben sich allerdings Peche und Phenolharze, sowie eine Kombination beider, aufgrund ihrer hohen Koksausbeute während der Pyrolyse als Bindemittel für kohlenstoffhaltige feuerfeste Erzeugnisse durchgesetzt [6].

Während Versätze mit Phenolharzen bei  $20\text{ °C} \leq T \leq 60\text{ °C}$  gemischt werden können, muss bei traditionellem Steinkohlenteerpech ein Heißmischverfahren angewendet werden. Hierbei werden Temperaturen von  $130\text{ °C} \leq T \leq 170\text{ °C}$ , in Abhängigkeit vom Erweichungspunkt des Pechs, benötigt [8].

Ihre Form erhalten die feuerfesten Steine durch Pressdrücke von  $100\text{ MPa} \leq p \leq 150\text{ MPa}$ , die durch Hochleistungspressen erzeugt werden [9]. Im Anschluss werden die geformten Erzeugnisse einer mehrstündigen Temperaturbehandlung unterzogen. Während pechgebundene Steine bei  $250\text{ °C} \leq T \leq 350\text{ °C}$  getempert werden, um die Warmfestigkeit zu erhöhen, werden harzgebundene Steine bei  $150\text{ °C} \leq T \leq 200\text{ °C}$  polymerisiert. Die eigentliche Verkokung der Bindemittel und somit die Bildung der Kohlenstoffbindung erfolgt erst nach der Zustellung bei Einsatztemperaturen unter leicht reduzierender Atmosphäre [8].

## 2.2 Steinkohlenteerpeche

### 2.2.1 Herstellung

Steinkohlenteerpeche waren lange Zeit das dominierende Bindemittel für die Herstellung kohlenstoffgebundener Feuerfestmaterialien. Hierbei standen neben den guten Eigenschaften nicht zuletzt auch wirtschaftliche Gedanken im Vordergrund. Bei der Herstellung von Steinkohlengkoks fallen ca. 3 % Steinkohlenteer als Pyrolyseprodukt an. Diese braune bis schwarze, hochviskose Flüssigkeit setzt sich chemisch aus mehr als 10.000 Verbindungen zusammen, die quantitativ jeweils nur in sehr geringen Mengen vorliegen. Durch eine anschließende erste fraktionierte Destillation erfolgt die Auftrennung des komplexen Gemisches in sechs unterschiedliche Fraktionen (vgl. Tabelle 1) [10].

Als Rückstand der Primärdestillation von Steinkohlenteer wird ein Normalpech mit einem Erweichungspunkt von  $T_E = 68\text{ °C}$  gewonnen. Dieses Normalpech erfüllt die geforderten Eigenschaften für den Einsatz als Prozessadditiv bei der Herstellung feuerfester Materialien im Allgemeinen nicht. Ziel der weiteren Verarbeitung ist insbesondere die Erhöhung der Verkokungsausbeute. Dies wird durch eine thermische Kondensation und Polymerisation des Normalpechs zu einem Hartpech erreicht, was gleichzeitig zu einer Erhöhung des Erweichungspunkts führt. Zur gezielten Einstellung der gewünschten Eigenschaften in der Anwendung als Feuerfestbindemittel werden die Peche untereinander und mit hochsiedenden aromatischen Steinkohlenteerfraktionen gemischt [11]. Zur Herstellung von Spezialpechen mit einem verminderten Benzo[a]pyreng Gehalt, wird das Steinkohlenteerpech für  $t > 10\text{ h}$  auf eine Temperatur von

$T = 360\text{ °C}$  erhitzt, während ein inerte Gasstrom hindurchgeleitet wird. Peche mit einem Benzo[a]pyrengelgehalt von weniger als 50 ppm können durch die Destillation bei Temperaturen  $T \leq 380\text{ °C}$  und einem Druck von  $p \leq 100\text{ Pa}$  erzeugt werden. Durch Hinzufügen von organischen Lösungsmitteln, speziellen Ölen oder Harzen erfolgt eine zielgerichtete Einstellung der Eigenschaften, um die Verarbeitbarkeit beim späteren Einsatz als Bindemittel zu gewährleisten [11, 12].

Tabelle 1: Bezeichnung der Destillations-Fractionen mit zugehörigen Siedeintervallen, Massenanteilen und Hauptbestandteilen (in Anlehnung an RÖMPP [10])

Siedeintervall (in °C)	Fraktion	Gew.-%	Hauptbestandteile
70-180	Leichtöl	< 3	BTX-Aromaten, Pyridin-Basen, Phenole, polymerisierbare aromatische Kohlenwasserstoffe
180-210	Carbolöl	< 3	Phenol, Kresole, Xylenole, Benzol-Homologe, Naphthalin, Pyridin-Basen
210-230	Naphthalinöl	10-12	Naphthalin
230-290	Waschöl	7-8	Naphthalin-Homologe, Indol, Biphenyl, 1,2-Dihydroacenaphthylen, Fluoren, Chinolin-Basen
300-400	Anthracenöl	20-28	Anthracen, Phenanthren, Carbazol
> 400	Normalpech	50-55	Mehrkernige carbozyklische und heterozyklische Aromaten

### 2.2.2 Charakterisierung

Steinkohlenteerpeche sind komplexe Gemische bestehend aus einer Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen. Die genaue chemische Zusammensetzung hängt stark von der Art des Rohmaterials sowie von den Temperaturen des Herstellungsprozesses ab [11]. Konservative Schätzungen geben eine Anzahl von 10.000 unterschiedlichen Verbindungen an, wobei es deutliche Anzeichen dafür gibt, dass diese Anzahl in Wirklichkeit weit überschritten wird [13]. Neben der dominanten Gruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe konnten außerdem alkylierte PAK, PAK mit integrierten Fünfringen, teilweise hydrierte PAK, Oligo-Aryle, heterosubstituierte PAK, Carbonyl-Derivate von PAK sowie polyzyklische heteroatomare Verbindungen nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 2) [14].



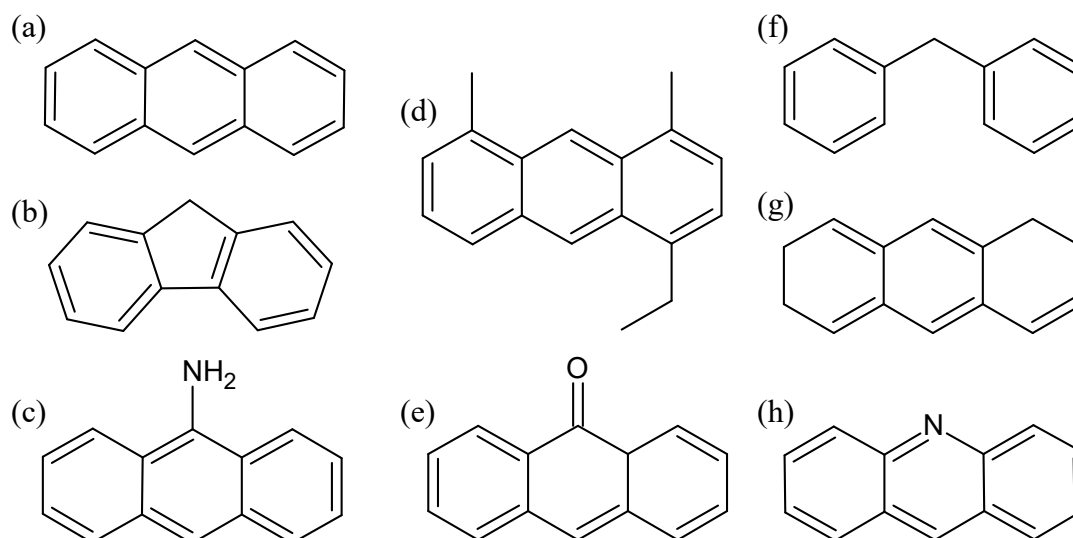


Abbildung 2: Exemplarische Vertreter der in Steinkohlenteerpechen nachgewiesenen Verbindungsklassen: PAK (a), PAK mit integrierten Fünfringen (b), heterosubstituierte PAK (c), alkylierte PAK (d), Carbonyl-Derivate von PAK (e), Oligo-Aryle (f), teilweise hydrierte PAK (g), polyzyklische heteroatomare Verbindungen (h)

Die große Anzahl unterschiedlicher Verbindungen zusammen mit dem breiten Intervall auftretender Molekularmassen führten dazu, dass Peche lange Zeit hauptsächlich durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie ihre durchschnittliche Struktur charakterisiert und klassifiziert wurden [15]. Als empirische Parameter wurden standardmäßig neben Dichte, Erweichungspunkt, Verkokungswert und Viskosität auch die Massenanteile an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff durch eine Elementaranalyse sowie die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie n-Hexan, Toluol und Chinolin bestimmt. Zur Optimierung der Pechverarbeitung und für eine zweckdienliche Einschätzung der Eignung unterschiedlicher Kohlenstoffgemische für spezifische Anwendungen im Bereich Feuerfest ist allerdings eine tiefgehende Kenntnis der Materialien, über die durchschnittlichen Eigenschaften hinaus, notwendig. Dies umfasst neben der chemischen Zusammensetzung insbesondere auch den strukturellen Aufbau der Ausgangspeche. Hierzu kommt in der Fachliteratur eine Kombination unterschiedlicher Fraktionierungs- und Analysemethoden zum Einsatz [16].

### Schritt 1: Fraktionierung

Aufgrund der großen Anzahl an Verbindungen in Steinkohlenteerpechen verfolgen viele Autoren eine Auftrennung der Probe in unterschiedliche Fraktionen, wobei die folgenden Methoden häufig eingesetzt werden.

Bei der Lösemittlextraktion erfolgt die Auftrennung der Probe auf Basis der Löslichkeit der einzelnen Verbindungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Die Lösemittlextraktion findet insbesondere in der Pechindustrie breite Anwendung, um Pech in die vier Fraktionen  $\alpha_1$ -Harze (unlöslich in Chinolin),  $\alpha_2$ -Harze (löslich in Chinolin, aber unlöslich in Benzol),  $\beta$ -Harze (unlöslich in Toluol) und  $\gamma$ -Harze (löslich in Toluol) zu unterteilen [6]. Als klassische Extraktionsmethode wird die Soxhlet-Extraktion auch in der Auftrennung von Pechen angewendet [17–21]. Als Alternative hat sich die Ultraschall-Extraktion etabliert, deren Vorteil in der geringen Temperatur und Extraktionszeit besteht [18, 19, 22]. Trotz geringerer Temperaturen konnten die PAK vollständig und zersetzungsfrei aus den Steinkohlenteerpechen extrahiert werden und es ergaben sich ähnliche Extraktionsausbeuten im Vergleich zur Soxhlet-Extraktion [18].

Die Planar-Chromatographie (PC) hat gegenüber der Lösemittlextraktion den Vorteil, dass eine bessere Separation der Pechproben beobachtet werden konnte, während gleichzeitig eine deutlich geringere Menge an Lösungsmittel verwendet werden musste [23]. Die Auftrennung der Steinkohlenteerpechproben erfolgt hauptsächlich entlang der Molekülgröße der einzelnen Verbindungen, welche mit zunehmender Unbeweglichkeit auf der Platte zunimmt [24–26]. Es handelt sich hierbei jedoch um eine nicht-quantitative Methode, bei der lediglich geringe Mengen jeder Fraktion gewonnen werden können [16, 27]. Die Säulenchromatographie [15] führt zu einer ähnlichen Separation wie die Planar-Chromatographie. Allerdings können die einzelnen Fraktionen quantitativ und in größeren Mengen gesammelt werden [16].

Die präparative Größenausschlusschromatographie (SEC) ermöglicht die Unterscheidung der Pechbestandteile hinsichtlich der Molekularmasse, was für die Bestimmung der Molekularmassenverteilung nützlich ist. Verbindungen mit kleinen Molekülmassen treten in die Poren der stationären Phase ein und eluieren so später, als solche mit hohen Molekularmassen [28].

Weitere chromatographische Methoden, die bei der Untersuchung von Steinkohlenteerpechen Anwendung finden, sind die Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) [29] sowie die Gaschromatographie (GC), diese vorwiegend als Kopplung mit der Massenspektrometrie [28, 30–34]. Bei beiden Methoden beruht die Trennung der Probe auf der Verweildauer der einzelnen Analyten in der stationären Phase. Da bei der GC die mobile Phase im gasförmigen Zustand vorliegt, sind hiermit nur leicht flüchtige und verdampfbare Komponenten zu trennen. Im Gegensatz dazu ist bei der HPLC auch eine Trennung nicht-flüchtiger Komponenten möglich, sofern diese im Lösungsmittel löslich sind, da die mobile Phase im flüssigen Zustand vorliegt.

## Schritt 2: Instrumentelle Analytik

Trotz vorheriger Fraktionierung der Proben ist für eine detaillierte und vollständige Analyse der Steinkohlenteerpeche eine Kombination verschiedener Analysemethoden unumgänglich.

Hierbei wurden insbesondere Untersuchungen mittels spektroskopischer Methoden wie Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) [15, 33–37], Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) [15, 38, 39], UV-VIS-Spektroskopie [33, 34, 36, 40] sowie Fluoreszenzspektroskopie [15, 33, 36, 40] durchgeführt. Durch FTIR konnten verschiedene auftretende Funktionalitäten in Steinkohlenteerpechen, wie N-H- und C=O-Gruppen, detektiert werden [35]. Außerdem ließen sich die Anteile von aromatischem und aliphatischem Wasserstoff,  $H_{ar}$  und  $H_{al}$ , (semi-)quantitativ bestimmen [33–36]. Der hohe relative Anteil des aromatischen Wasserstoffs  $H_{ar}/(H_{ar} + H_{al}) = 0,79$  in Steinkohlenteerpechen lässt auf einen geringen Grad der Ringsubstitution mit sehr kurzen Alkylseitenketten von maximal drei Kohlenstoffatomen schließen [36]. Diese Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit Studien, in denen Steinkohlenteerpeche mittels NMR untersucht wurden. Durch  $^1H$ -NMR-Analysen konnten Díaz et. al [38] zeigen, dass aliphatische Substituenten weniger als vier Kohlenstoffatome besitzen und die durchschnittliche Alkylseitenkettenlänge je nach Steinkohlenteerpech zwischen 1,2 und 2,3 liegt. Weiterhin sind mehr als 80 % aller Wasserstoffatome aromatisch, wobei hiervon lediglich 10-15 % in gewinkelten Regionen, wie Bay- oder Fjord-Region, auftreten (vgl. 2.3.1).  $^{13}C$ -NMR-Analysen zeigten außerdem, dass mehr als 90 % aller Kohlenstoffatome aromatisch sind [38]. UV-VIS-Untersuchungen lassen detaillierte Einblicke in die Molekülstrukturen zu. Für das untersuchte Steinkohlenteerpech konnten Gargiulo et. al zeigen, dass hierin insbesondere ortho-anellierte PAK (vgl. 2.3.1) enthalten sind, wodurch eine Differenzierung zu Pechen anderen Ursprungs möglich ist [33, 36]. Als Ergänzung zur UV-VIS-Spektroskopie kommt häufig die Fluoreszenzspektroskopie zum Einsatz. Die hohe Fluoreszenzeffizienz kleinerer PAK kann hierbei genutzt werden, um ihren Beitrag von dem großer PAK zu unterscheiden, die im sichtbaren Bereich stark absorbieren, aber nicht fluoreszieren [36]. Bereits 1993 gelang Kershaw [15] mit dieser Methode die Identifizierung einiger niedermolekularer Verbindungen im Molekularmassenbereich zwischen Pyren (202 Da) und Dibenzo[a,j]perylene (352 Da). Allgemeiner konnten in weiteren Studien ein breiter Emissionspeak im Wellenlängenbereich zwischen  $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$  beobachtet werden, was auf Zwei- bis Siebenringaromaten zurückzuführen ist [33, 36].

Trotz der wertvollen Erkenntnisse, die sich aus diesen spektroskopischen Analysemethoden ergeben, liegt der Fokus der Steinkohlenteerpechanalytik im Hinblick auf die chemische Zusammensetzung und den strukturellen Aufbau von Steinkohlenteerpechen auf der Massenspektrometrie. Hierbei kommt eine vielfältige Kombination unterschiedlicher Kopplungen, Ionenquellen und Massenanalysatoren zum Einsatz. Eine Übersicht der am meist verwendeten Verfahren mit den entsprechenden Studien ist Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: In der Literatur verwendete Kombinationen aus Einlasssystem, Kopplung, Ionenquelle und Massenanalysator zur massenspektrometrischen Analyse von Steinkohlenteerpechen

<b>Ionenquelle</b>	<b>Massenanalysator</b>	<b>Referenz</b>
<i>Direkteinlass (DIP)</i>		
EI	QMS	Kershaw, Black [22]
CI	QMS	Kershaw [15]
ESI	FT-ICR	Karaca, Morgan et al. [31]
APPI	Ionenfalle	Apicella, Tregrossi et al. [40] Russo, Ciajolo et al. [34]
APPI	FT-ICR	Zhang, Müllen [21]
LDI	TOFMS	Gargiulo, Apicella et al. [36] Gargiulo, Apicella et al. [33] Russo, Ciajolo et al. [34]
MALDI	TOFMS	Karaca, Morgan et al. [31] Zhang, Andersson et al. [41] Fan, Fei et al. [32] Fan, Li et al [20]
MALDI	FT-ICR	Zhang, Müllen [21]
<i>Kopplung mit Gaschromatographie (GC)</i>		
EI	QMS	Karaca, Millan-Agorio et al. [30] Gargiulo, Apicella et al. [33] Russo, Ciajolo et al. [34]
EI	Ionenfalle	Karaca, Morgan et al. [31] Fan, Fei et al. [32]
EI	Sektorfeld	Islas, Suelves et al. [28]
<i>Kopplung mit Pyrolyse + Gaschromatographie (Py-GC)</i>		
EI	QMS	Herod, Islas et al. [27] Islas, Suelves et al. [28] Karaca, Morgan et al. [31]

Die Kopplung eines Massenspektrometers mit einem Gaschromatographen hat den Vorteil der Auftrennung der Probenbestandteile vor der massenspektrometrischen Analyse. Hierdurch konnten konkrete polyzyklische Aromaten identifiziert, deren Anteil quantitativ bestimmt und

somit das kanzerogene Potential der Pechproben bewertet werden [34]. Als Nachteil erwies sich allerdings vermehrt die Beschränkung dieser Methode auf die volatile Fraktion der Proben. Die stärksten Signale im Chromatogramm zeigte die heptanlösliche Fraktion, die den größten Anteil kleiner volatiler Verbindungen enthält. Während die heptanunlösliche/toluollösliche Fraktion bereits deutlich verminderte Intensitäten aufwies, konnten für die toluolunlöslichen Fraktion nur sehr wenige Komponenten detektiert werden. Als größter identifizierbarer Bestandteil des untersuchten Steinkohlenteerpechs konnte Dibenzopyren mit sechs kondensierten Benzolringen und einer Molekularmasse von 302 Da nachgewiesen werden [31].

Zur Untersuchung der semi- und non-volatilen Fraktionen verfolgten einige Autoren daher den Ansatz einer vorgeschalteten Pyrolyse. Für kleinere Moleküle glich das Py-GC-Chromatogramm allerdings dem GC-Chromatogramm, was zeigt, dass diese Moleküle an der Pyrolyse-Plattform verdampfen, statt Bruchstücke zu bilden. Für größere Moleküle zeigten hingegen auch die Py-GC-Chromatogramme nahezu keine aromatischen Fragmente. Dies lässt darauf schließen, dass diese Verbindungen zu komplex sind, um kleinere gaschromatographisch detektierbare Bruchstücke zu bilden [27, 31].

Ein deutlich etablierter Ansatz zur Untersuchung der semi- und non-volatilen Pechfraktion stellt die direkte Injektion der Probe in das Massenspektrometer dar. Mit hochauflösenden Massenanalysatoren wie Fourier-Transform Ionenzyklotronresonanz Massenspektrometern (FT-ICR) oder mehrfach reflektierenden Flugzeitmassenspektrometern (TOFMS) lassen sich vielfältige analytische Fragestellungen beantworten ohne eine vorherige chromatographische Trennung der komplexen Proben. In zahlreichen Studien fanden verschiedene Ionisationsmethoden (vgl. Tabelle 2) Anwendung. Hierbei gibt es keine universell einsetzbare Ionenquelle, die alle Verbindungen in Steinkohlenteerpechen gleichermaßen ionisiert. Stattdessen hat jede Ionisationstechnik Vor- und Nachteile für spezifische chemische Strukturen. So handelt es sich sowohl bei der Elektronensprayionisation (ESI) als auch bei der Atmosphärendruck-Photoionisation (APPI) um Ionisationsmethoden, die unter atmosphärischem Druck stattfinden, was zu einer möglichen Bildung von Addukten führt. Gleichzeitig muss die Probe in gelöstem Zustand in das Massenspektrometer injiziert werden, was insbesondere bei Gemischen mit begrenzter Löslichkeit problematisch ist. Sowohl die Laser Desorption Ionisierung (LDI) als auch die Matrix-unterstützte Laser Desorption Ionisierung (MALDI) erfordern hingegen keine Löslichkeit der Proben. Während allerdings die LDI-Technik häufig durch Fragmentierung und Clusterbildung behindert wird und somit zu komplexen Massenspektren führt [21], wurden diese Nachteile bei der MALDI-Technik durch die Co-Kristallisation des Analyten mit einer chemischen Matrix

vermieden. Da die Energie des Laserlichts von der Matrix und nicht von dem Analyten selbst absorbiert wird, handelt es sich um eine sanfte und weitestgehend fragmentfreie Ionisierungsmethode [42], was die Analyse hochmolekularer Verbindungen ermöglicht. Zhang und Müllen gelang es so auch die toluolunlösliche Fraktion des untersuchten Steinkohlenteerpechs zu ionisieren und Verbindungen mit bis zu 100 Kohlenstoff- und 50 Wasserstoffatomen zu detektieren [21]. Dennoch verzichteten einige Autoren bewusst auf die Zugabe einer Matrix, aufgrund der Eigenschaft der untersuchten Pechproben selbst als Matrix zu fungieren [33, 34, 36].

### 2.2.3 Thermisches Verhalten

Für die Anwendung von Steinkohlenteerpechen als Bindemittel in der Feuerfestindustrie ist neben der chemischen Zusammensetzung insbesondere das Verhalten bei Temperaturbehandlung von entscheidender Bedeutung. In der Vergangenheit wurden zahlreiche thermoanalytische Studien zur Pyrolyse von Pechen durchgeführt, sodass das thermische Verhalten und somit der Bindemechanismus von Steinkohlenteerpech ausführlich in der Literatur beschrieben wird.

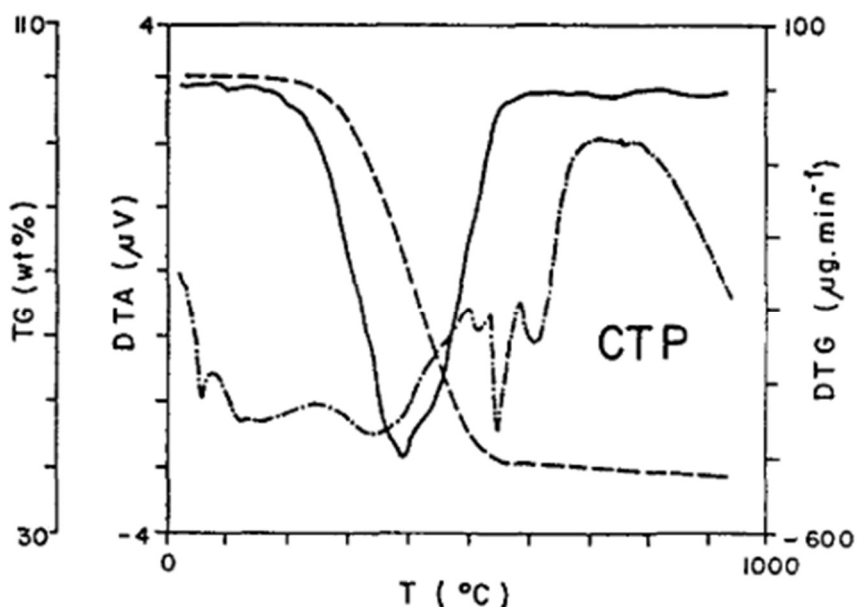


Abbildung 3: TG-, DTG- und DTA-Kurve eines Steinkohlenteerpechs [43]

Grundsätzlich erfolgt hierbei eine Aufteilung in drei Phasen [6, 43–46].

Temperaturbereich 1:  $T < 400\text{ °C}$

Bei niedrigen Temperaturen von  $T < 400\text{ °C}$  erfolgt zunächst die Destillation niedermolekularer Verbindungen, wobei die Verdampfungsrate mit steigenden Temperaturen zunimmt. Gleichzeitig kommt es zum Cracken aller nichtaromatischer Kohlenwasserstoffe und der Entstehung weiterer flüchtiger Fragmente [6].

Temperaturbereich 2:  $400\text{ °C} < T < 600\text{ °C}$

Im Bereich zwischen  $400\text{ °C} < T < 600\text{ °C}$  tritt der größte Massenverlust auf, der auch durch eine Schwindung des feuerfesten Werkstoffs sichtbar wird [6]. Er beruht auf der thermischen Zersetzung der organischen Verbindungen und der anschließenden Verdampfung niedermolekularer, volatiler Fragmente. Dies führt gleichzeitig zu einer Erhöhung der durchschnittlichen Molekularmasse innerhalb der Schmelze und einer hieraus resultierenden Phasentrennung. Hierbei liegt einerseits eine isotrope flüssige Matrix vor. Andererseits bilden hochmolekulare Verbindungen eine anisotrope flüssigkristalline Phase, die sogenannte kohlenstoffhaltige Mesophase. Mit ansteigender Temperatur nimmt der Anteil des Mesophasen-Pechs auf Kosten des isotropen Pechs zu, was zu einer signifikanten Verringerung der Fließfähigkeit führt [44].

Temperaturbereich 3:  $600\text{ °C} < T < 1000\text{ °C}$

Ab  $T > 600\text{ °C}$  tritt die eigentliche Pyrolyse des Materials ein. Es kommt zu einer Abspaltung von Wasserstoff, woraus erneut ein geringer Massenverlust resultiert [43]. Ausgehend von der kohlenstoffhaltigen Mesophase kommt es zur Ausbildung planarer aromatischer, lamellar geschichteter Strukturen, dem Halbkoks. Durch die weitere Dehydrierung und Verdampfen volatiler Spezies entsteht ein poröses Kohlenstoffgerüst mit graphitähnlichem Aufbau (vgl. Abbildung 4). Um dieses Koks tatsächlich in Graphitkristalle zu überführen sind allerdings Temperaturen von  $T > 2000\text{ °C}$  notwendig [6].

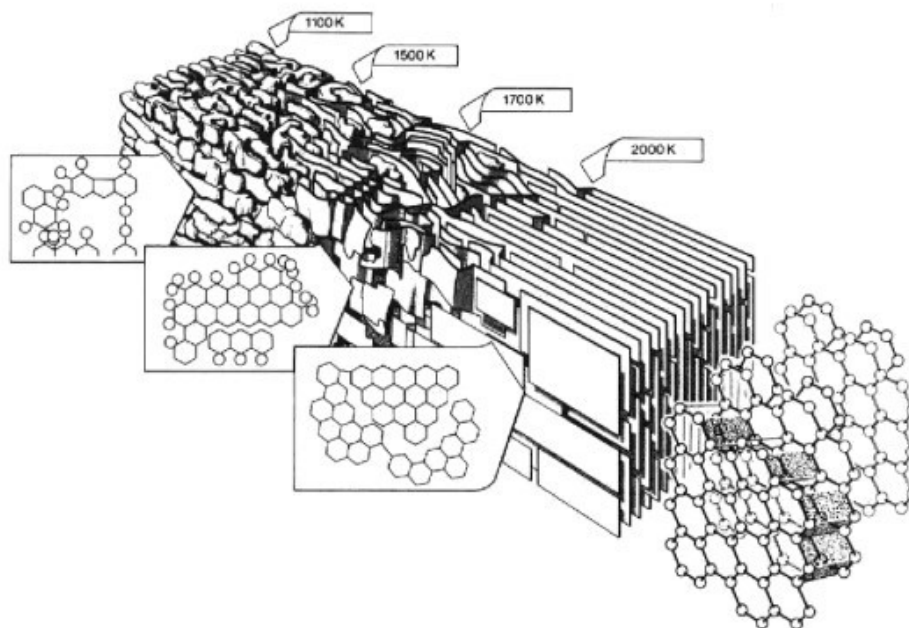


Abbildung 4: Modell der Carbonisierung und Graphitierung [47]

Der Gesamtmassenverlust, der Restkohlenstoffgehalt und die Struktur des Koksgerüst sind stark abhängig von den externen Versuchsbedingungen. Während bei der ursprünglichen Partikelgröße und der Durchflussrate kein nennenswerter Einfluss nachgewiesen wurde, konnten bei der Heizrate große Unterschiede festgestellt werden. Durch ein schnelles Aufheizen des Steinkohlenteerpechs, wurde der Gesamtmassenverlust sowie der Restkohlenstoffgehalt leicht reduziert [6, 44, 48]. Dies ist auf einen zurückbleibenden Anteil an niedermolekularen, gasförmigen Fragmenten und einen ungeordneten Kohlenstoffrest zurückzuführen [6].

Aufgrund des komplexen Aufbaus von Pechen treten bei der Untersuchung der Pyrolyse von Steinkohlenteerpech mittels Differenz-Thermoanalyse stark überlappende endotherme und exotherme Phänomene auf. Die Form der Kurve hängt davon ab, bei welcher Temperatur diese Effekte in welchem Umfang auftreten. Dies ist wiederum abhängig von der konkreten Zusammensetzung eines jeden Steinkohlenteerpechs [43, 45, 48]. Exotherme Phänomene während der Pyrolyse von Steinkohlenteerpech sind insbesondere auf Kondensations- und Polymerisationsreaktionen zurückzuführen. Endotherme Phänomene umfassen die Destillation kleiner oder weniger reaktiver Moleküle, Cracking sowie Depolymerisationsreaktionen [43].



## 2.3 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

### 2.3.1 Struktureller Aufbau

Da polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und strukturverwandte heterozyklische Verbindungen den größten Stoffklassenanteil in Pechen darstellen sind einige Untersuchungsmethoden und theoretische Konzepte, die bei der Analyse von PAK Anwendung finden, auch im Bereich der Steinkohlenteerpechuntersuchung hilfreich [13].

PAK können auf Basis ihres strukturellen Aufbaus in unterschiedliche Gruppen unterteilt werden. In der schematischen Grafik von PAK, dargestellt in Abbildung 5, wird das Zentrum eines Hexagons durch einen Punkt dargestellt. Eine Linie, die zwei benachbarte Punkte verbindet, zeigt die Kondensation dieser Hexagone an.

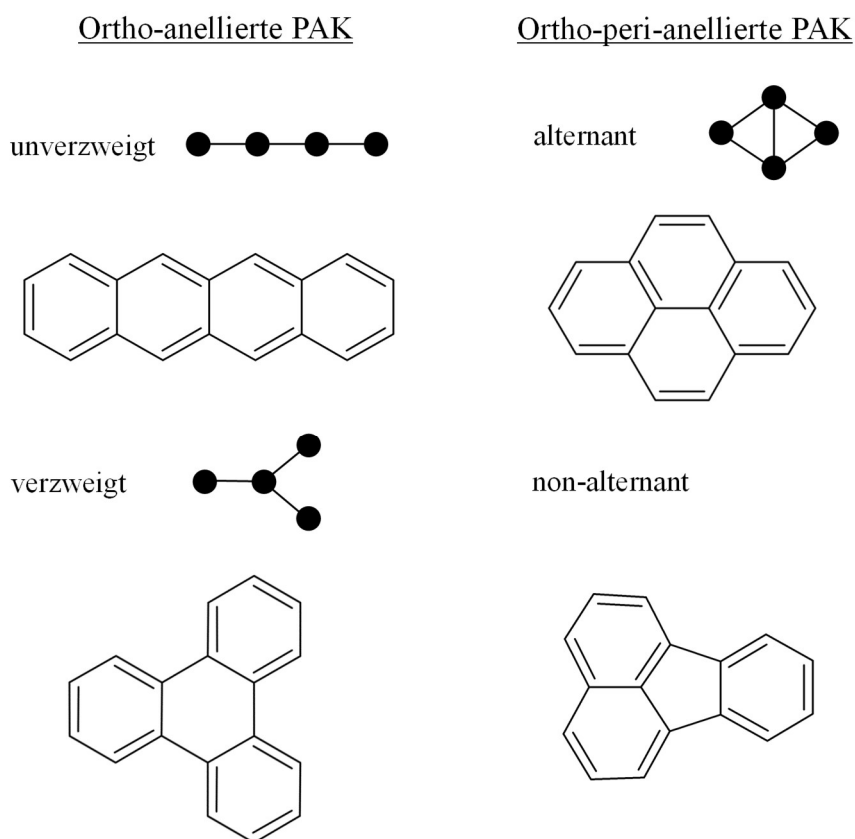


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Aufbaus polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe und typische Vertreter jeder Gruppe (in Anlehnung an Zander [14])

Während bei ortho-peri-anellierten PAK in diesen Grafiken Kreise enthalten sind, ist dies bei ortho-anellierten PAK nicht der Fall. Die Gruppe der ortho-peri-anellierten PAK kann weiter unterschieden werden in alternante und non-alternante Systeme, wobei alternante Verbindungen lediglich aus Hexagonen bestehen, während non-alternante Verbindungen mindestens ein Pentagon enthalten müssen. Die ortho-anellierten Systeme lassen sich weiter in unverzweigte und verzweigte Verbindungen unterteilen. Hierbei sind verzweigte Systeme bei gleicher Größe thermodynamisch stabiler und weniger reaktiv [14].

Bei der Strukturaufklärung organischer Moleküle wird häufig das Prinzip der Doppelbindungsäquivalente (DBE) herangezogen. Hierbei steht ein Doppelbindungsäquivalent für eine Doppelbindung oder einen Ring innerhalb des Moleküls. Durch Anwesenheit einer Dreifachbindung erhöht sich die Anzahl der Doppelbindungsäquivalente um zwei. Somit besitzen die ortho-anellierten Verbindungen in Abbildung 5 aufgrund ihrer vier Ringe und neun Doppelbindungen insgesamt 13 Doppelbindungsäquivalente, während die ortho-peri-anellierten Verbindungen 12 Doppelbindungsäquivalente aufweisen. Ist die Summenformel einer Verbindung bekannt, lässt sich die Anzahl an Doppelbindungsäquivalente anhand der Valenzen der einzelnen Elemente auch rechnerisch durch

$$DBE = -\frac{\alpha}{2} + \frac{\gamma}{2} + \delta + 1 \quad (1)$$

bestimmen [49]. Hierbei steht  $\alpha$  für die Anzahl an einwertigen Atomen, während  $\gamma$  die Anzahl der dreiwertigen und  $\delta$  die der vierwertigen Atome repräsentiert. Unter der Voraussetzung, dass Schwefel in organischen Heterozyklen als zweiwertiges Element vorliegt und somit, wie Sauerstoff, nicht in die Berechnung der DBE einfließt, gilt für organische Verbindungen der Form  $C_cH_hN_nO_oS_s$  folgender Ausdruck:

$$DBE = \frac{2c - h + n + 2}{2} \quad (2)$$

Die Anzahl an Doppelbindungsäquivalenten ist für Moleküle oder Ionen mit ungeraden Elektronenanzahl immer ganzzahlig. Bei Ionen mit gerader Elektronenanzahl ist der Wert hingegen halbzahlig. Dies lässt sich am Beispiel des häufig auftretenden Tropylium-Kations mit der Summenformel  $C_7H_7^+$  veranschaulichen (vgl. Abbildung 6).

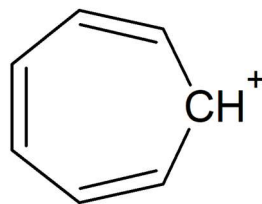


Abbildung 6: Strukturformel des Tropylium-Kations

Aufgrund des Rings und der drei Doppelbindungen besitzt das Kation 4 DBE. Mit

$$DBE = \frac{2 \cdot 7 - 7 + 2}{2} = 4,5$$

weicht der errechnete Wert aufgrund des fehlenden Wasserstoffatoms um 0,5 von dem tatsächlichen Wert ab und muss dementsprechend nach unten korrigiert werden [49].

### 2.3.2 Toxizität

Das Gefährdungspotential von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Hinblick auf die Risiken für die Umwelt und menschliche Gesundheit ist weitreichend untersucht und wurde in Übersichtsarbeiten internationaler Organisationen umfangreich zusammengefasst [50–54]. Während LD<sub>50</sub>-Werte für die letale Dosis zeigen, dass PAK lediglich eine moderate bis geringe akute Toxizität aufweisen, werden insbesondere ihre genotoxischen und kanzerogenen Eigenschaften als besorgniserregend eingestuft.

PAK selbst gehören der Klasse von Präkanzerogenen an, sind also in ihrer Ausgangsform nicht kanzerogen. Erst durch die Verstoffwechslung durch Enzyme der Cytochrom-P450-Familie (CYP) erfolgt die Überführung in ihre biologisch aktive Form. Die Metabolisierung, hier gezeigt am Beispiel von Benzo[a]pyren, erfolgt mehrstufig (vgl. Abbildung 7).

Zunächst wird Benzo[a]pyren durch CYP zu Benzo[a]pyren-7,8-oxid umgewandelt. In einer darauffolgenden Epoxid-Hydrolase wird durch die Addition eines Wassermoleküls das kanzerogene Benzo[a]pyren-7,8-dihydrodiol gebildet. Im finalen Schritt wird dieses durch eine erneute Oxidierung am selben Ring mittels CYP zu dem Kanzerogen Benzo[a]pyren-7,8-dihydrodiol-9,10-epoxid umgewandelt. Dieses reagiert nun entweder unter der Bildung kovalenter Addukte mit der DNA oder es erfolgt eine, erneut durch CYP induzierte, Entgiftung [55].

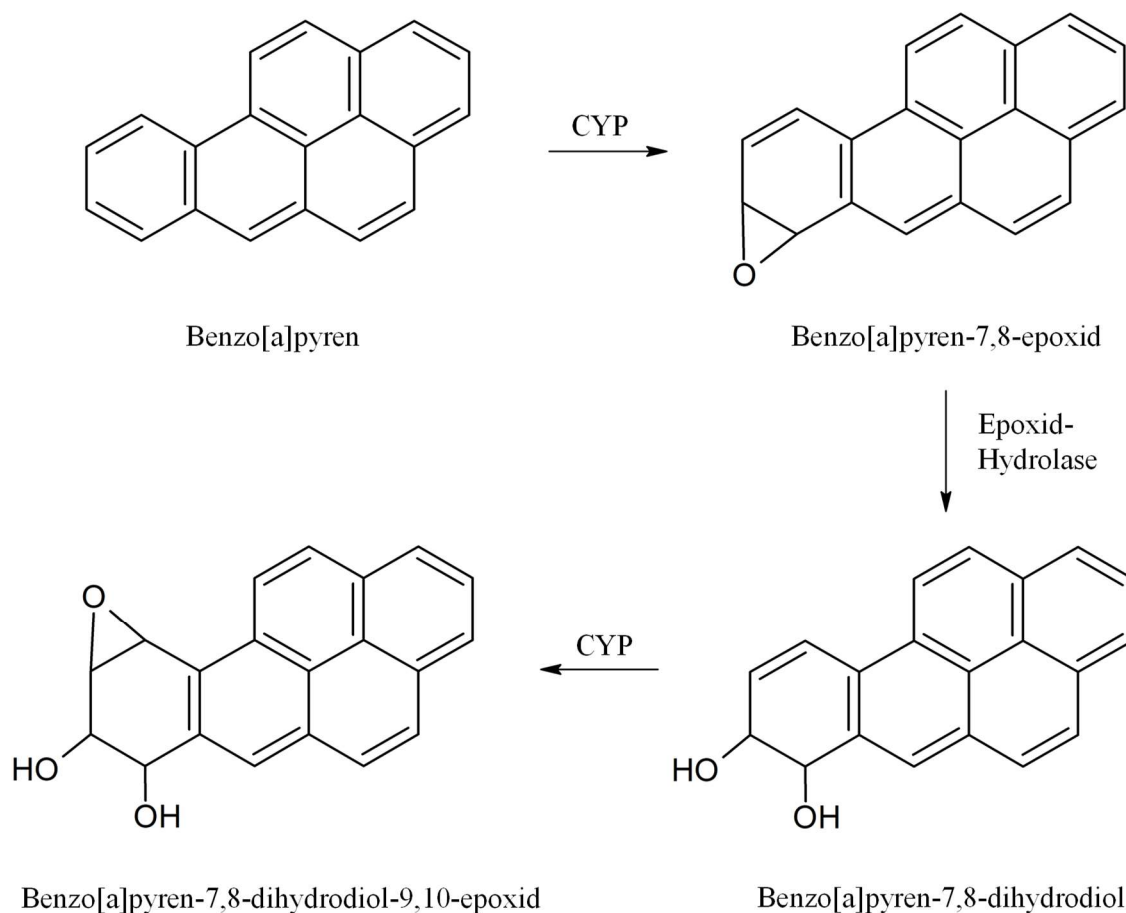


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Metabolismus von Benzo[a]pyren zum endgültigen Kanzerogen Benzo[a]pyren-7,8-dihydrodiol-9,10-epoxid

Ob eine Verbindung aus der Stoffgruppe der PAK eine kanzerogene Wirkung zeigt, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Eine entscheidende Rolle spielt hierbei der strukturelle Aufbau der Verbindung. So besitzen Drei- und Vierringaromaten im Allgemeinen ein geringeres kanzerogenes Potential als Fünf- und Sechsringaromaten [54]. Generell kann ein endgültiger Beweis für die Identifizierung eines Kanzerogens nur durch Karzinogenitätsstudien erbracht werden, welche bisher nur für vereinzelte Verbindungen durchgeführt wurden. Dennoch liefert die „Bay-Region-Theorie“ einen quantenmechanischen Ansatz, mit dessen Hilfe Rückschlüsse auf das kanzerogene Potential einer Verbindung möglich sind. Unter einer Bay-Region wird eine sterisch gehinderte Bucht zwischen vier Kohlenstoffatomen bzw. drei Benzolringen verstanden (vgl. Abbildung 8). Die Bay-Region-Theorie besagt, dass Diol-Epoxide, deren Epoxidring Teil dieser Bay Region ist, Hauptkandidaten für endgültige Kanzerogene sind [56]. Studien zur metabolischen Aktivierung von Chrysen stützen die Bay-Region-Theorie, indem gezeigt werden konnte, dass das 1,2-Dihydrodiol, welches eine Doppelbindung innerhalb der Bay-Region

besitzt, eine 20-fach höhere mutagene Reaktion hervorruft, als andere Dihydrodiole ohne eine solche Doppelbindung [57]. Übertroffen wird die Kanzerogenität von Verbindungen mit einer Bay-Region von solchen, die eine Fjord-Region aufweisen [50]. Hierbei handelt es sich um eine erweiterte Bay-Region, die fünf Kohlenstoffatome bzw. vier Benzolringe umfasst (vgl. Abbildung 8).

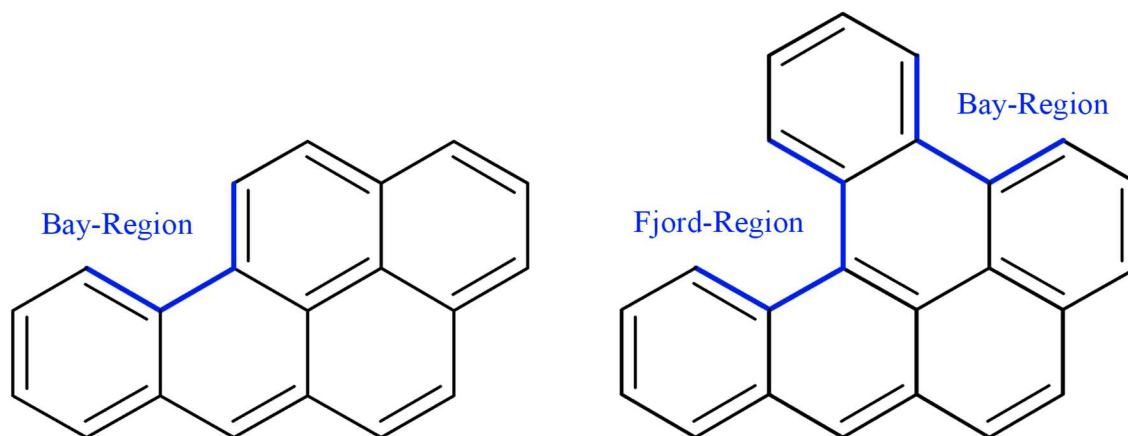


Abbildung 8: Struktur der Kanzerogene Benzo[a]pyren (links) mit charakteristischer Bay-Region und Dibenz[def,p]chrysen (rechts) mit Bay- und Fjord-Region

Da polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in der Umwelt nicht als Einzelkomponenten, sondern immer in einem komplexen Gemisch aus hunderten Verbindungen vorliegen, ist eine eigenständige Bewertung jeder Substanz kaum realisierbar. Daher erfolgt die Bewertung des Gefährdungspotentials einer Probe anhand einiger ausgewählter Verbindungen. Als allgemein akzeptierte Leitsubstanz hat sich Benzo[a]pyren durchgesetzt, da es einerseits eines der kanzerogensten bekannten PAK ist und andererseits in vergleichsweise hohen quantitativen Mengen vorkommt und somit gut analysierbar ist [54]. Gleichzeitig existiert eine Liste mit 16 PAK, u.a. Benzo[a]pyren, die bereits 1976 von der US-Environmental Protection Agency als prioritäre Schadstoffe eingestuft wurden und seitdem stellvertretend für die gesamte Gruppe der PAK analysiert werden.

Die Target-Analyse einzelner definierter Verbindung zur Risikoabschätzung eines komplexen Gemisches wie Pech geriet in der Vergangenheit allerdings zunehmend in Kritik [58, 59]. Andersson und Achten [58] benennen drei Hauptpunkte, die die Grenzen der Beschränkung auf die 16 EPA-PAK zum Ausdruck bringen:

- (1) Toxikologische Studien haben das Verständnis zu gesundheitsschädlichen Auswirkungen von PAK verbessert und eine Vielzahl weiterer Verbindungen wurden in das

Verzeichnis der verdächtigen oder bestätigten Kanzerogene aufgenommen. Dennoch wurde die Liste der 16-EPA-PAK seit ihrer Erstellung nicht verändert oder erweitert.

- (2) Alkylierte Derivate finden keine Berücksichtigung, obwohl es Anhaltspunkte dafür gibt, dass ihr toxikologisches Potential das der Ausgangsverbindungen sogar übertrifft.
- (3) Heterozyklische Verbindungen sind trotz bekannter Toxizität nicht vertreten.

Die Relevanz der einzelnen Punkte hängt stark vom Ursprung der Proben ab, denn nicht alle PAK-Quellen enthalten gleich große Anteile der zuvor aufgeführten Klassen [58]. Für Steinkohlenteerpeche ist insbesondere der dritte Punkt von entscheidender Bedeutung. Es ist davon auszugehen, dass hierin ein nicht zu vernachlässigender Anteil der Verbindungen auf die heterozyklischen Verbindungen zurückzuführen ist, welcher mit zunehmender durchschnittlicher Molekularmasse weiter ansteigt [13]. In verschiedenen Toxizitätstests konnte zudem gezeigt werden, dass genau diese Verbindungen eine ähnliche und teilweise sogar höhere Toxizität aufweisen als ihre homozyklischen Analoga [59, 60]. Dennoch fanden heteroatomare Verbindungen bei der Betrachtung kohlenstoffhaltiger Bindemittel der Feuerfestindustrie nahezu keine Berücksichtigung [33, 34, 36, 40, 41], was mit dem geringen Massenanteil heteroatomarer Elemente begründet wurde. Lediglich in den Studien von Zhang und Müllen [21] erfolgte erstmals die gezielte Berücksichtigung dieser Verbindungen bei der Analyse mittels FT-ICR-MS.

### 2.3.3 Gesetzgebung

Zum 01. Juni 2007 erließ die Europäische Union die REACH-Verordnung zur einheitlichen Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung von Chemikalien [61]. Ziel ist es, besonders besorgniserregende Stoffe (SVHC, *engl. Substance of Very High Concern*) zu identifizieren, zu regulieren und zu ersetzen. Auch Hochtemperatur-Steinkohlenteerpech (CAS-Nummer: 65996-93-2) ist aufgrund seines hohen Anteils polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe als SVHC klassifiziert und steht seit 2017 auf der Liste der zulassungspflichtigen Stoffe nach Anhang XIV der REACH-Verordnung. Grundlage für diese Aufnahme war die Einstufung als karzinogen (Kategorie 1B), persistent, bioakkumulierbar und toxisch (PBT), sowie sehr persistent und sehr bioakkumulierbar (vPvB). Seit dem 04. Oktober 2020 darf Hochtemperatur-Steinkohlenteerpech daher nur noch verwendet oder zur Verwendung in Umlauf gebracht werden, wenn eine gesonderte Zulassung für konkrete gewerbliche oder industrielle Anwendungen vorliegt. [62]

## 3 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

### 3.1 Materialien

#### 3.1.1 Bindemittelgemische

Als Bindemittel wurden drei Kohlenstoffgemische auf der Basis von Steinkohlenteerpechen mit unterschiedlichen Erweichungstemperaturen  $T_E$  verwendet, die im Folgenden als CTP1 ( $T_{E,CTP1} = 250 \text{ °C}$ ), CTP2 ( $T_{E,CTP2} = 110 \text{ °C}$ ) und CTP3 ( $T_{E,CTP3} = 150 \text{ °C}$ ) bezeichnet werden. Bei den Materialien handelt es sich um Ersatzprodukte für traditionelles Steinkohlenteerpech, die u.a. in kohlenstoffhaltigen Feuerfestprodukten als reiner Binder oder als Additiv in Kombination mit Phenolharzen Anwendung finden. Abbildung 9 zeigt den Rohzustand der Materialien. Zur Vergleichbarkeit der Untersuchungen wurde CTP2 fein gemahlen.



Abbildung 9: Rohzustand der untersuchten Bindemittel CTP1, CTP2 und CTP3 (v.l.n.r)

#### 3.1.2 Magnesia-Kohlenstoff-Steine

Als geformte Feuerfestmaterialien wurden drei Magnesia-Kohlenstoff-Steine verwendet, die im Folgenden als MgO-C1, MgO-C2 und MgO-C3 bezeichnet werden. Alle MgO-C-Steine enthalten einen Graphitanteil von 10 Gew.-% und unterschiedliche Bindemittelgemische mit einem Anteil zwischen 2,5 Gew.-% und 3 Gew.-%. Als Rohstoffbasis wurde in MgO-C1 eine Mischung aus Schmelzmagnesia (98 %) und Sintermagnesia verwendet. In MgO-C2 und MgO-C3 diente ausschließlich Schmelzmagnesia (97,5 %) als Rohstoffbasis. Alle Steine wurden bei  $T = 200 \text{ °C}$  getrocknet. Zur weiteren Analyse wurden die MgO-C-Steine zunächst grob zerkleinert und dann  $t = 10 \text{ min}$  mit einer Vibrations-Mikromühle Pulverisette 0 (Fritsch, Idar-Oberstein, Deutschland) fein gemahlen.

## 3.2 Analysemethoden

### 3.2.1 Elementaranalyse

Zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Bindemittel wurden Messungen an einem CHNS-Elementanalysator vario EL cube (Elementar, Langensfeld, Deutschland) durch das Prüflabor Ruhr Lab GmbH in Gelsenkirchen durchgeführt. Neben der quantitativen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel, wurden der Wasser- und Aschegehalt der Proben bestimmt. Der Sauerstoffgehalt ergibt sich aus der Differenz der Gesamtmasse und aller übrigen Komponenten. Die angewandten Methoden und Normen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Angewandte Normen zur Untersuchung der elementaren Zusammensetzung

Analytik	Methode	Norm
Wassergehalt $w(\text{H}_2\text{O})$	Trocknung (Massenkonstanz)	DIN 51718 (2002)[63]
Aschegehalt $w(\text{Asche})$	Erwärmung (Massenkonstanz)	DIN 51719 (1997)[64]
Kohlenstoffgehalt $w(\text{C})$	Verbrennung zu $\text{CO}_2$	DIN 51732 (2014)[65]
Wasserstoffgehalt $w(\text{H})$	Verbrennung zu $\text{H}_2\text{O}$	DIN 51732 (2014)[65]
Stickstoffgehalt $w(\text{N})$	Verbrennung zu $\text{N}_2$	DIN 51732 (2014)[65]
Schwefelgehalt $w(\text{S})$	Verbrennung zu $\text{SO}_2$	DIN 51724-3 (2012)[66]
Sauerstoffgehalt $w(\text{O})$	Berechnung der Differenz	DIN 51733 (2016)[67]

Das Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnis  $H/C$  wurde durch die Gleichung

$$\frac{H}{C} = \frac{w(H)}{1,00784 \text{ u}} : \frac{w(C)}{12,00000 \text{ u}} \quad (3)$$

bestimmt.



### 3.2.2 Lösemittlextraktion

Zur Bestimmung ihres Lösungsverhaltens wurden die Bindemittel durch aufeinanderfolgende Ultraschallextraktionen fraktioniert. Die Reihenfolge der verwendeten Lösungsmittel, sowie die Bezeichnung der gewonnenen Fraktionen sind Abbildung 10 zu entnehmen.

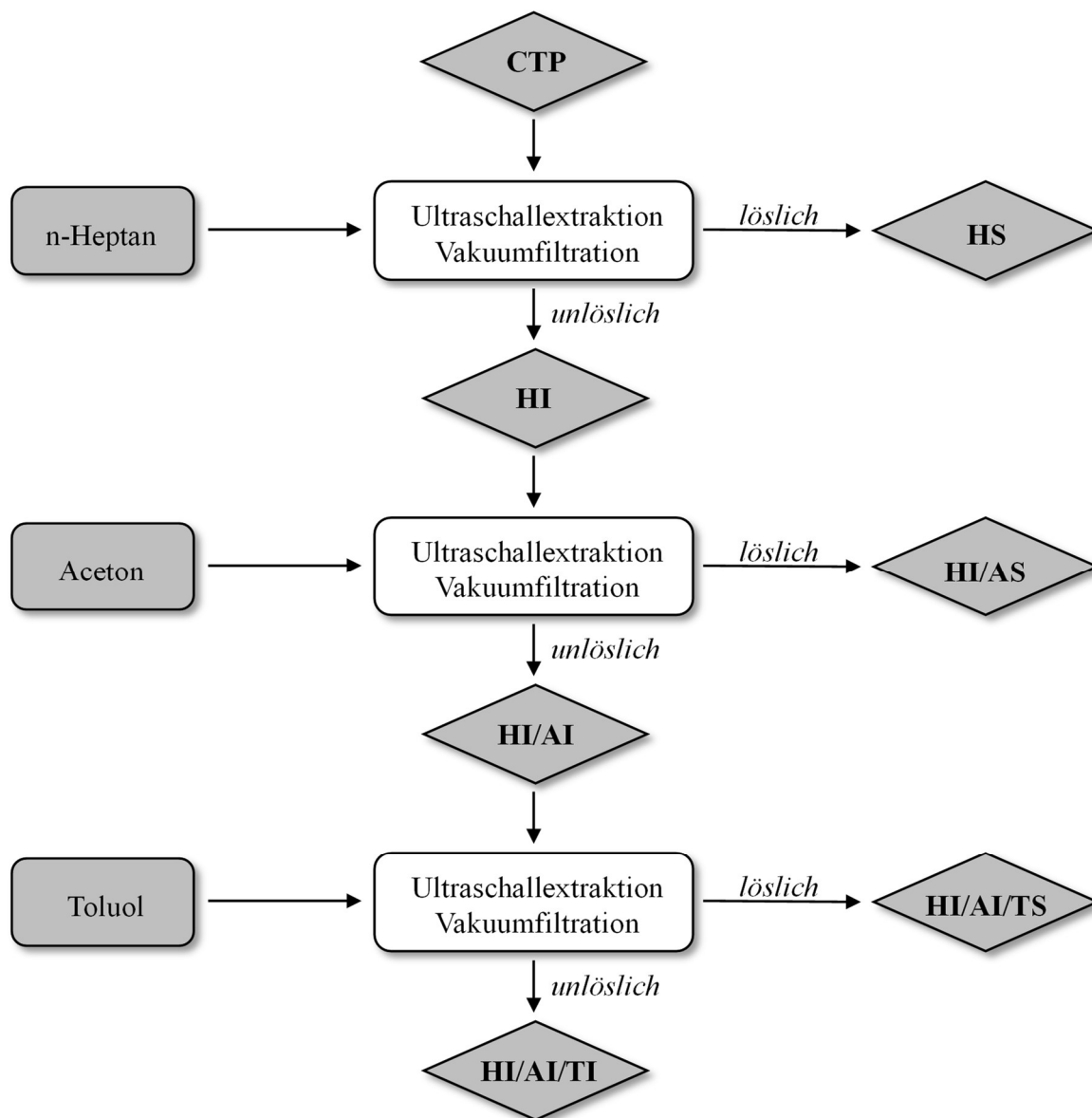


Abbildung 10: Extraktionsschema und Probenbezeichnung der erhaltenen Fraktionen

Die Probe wurde mit n-Heptan (Chemsolute, > 99,0 %) in einem Verhältnis von  $m/V = 1 \text{ g}/25 \text{ ml}$  gemischt. Die Extraktion erfolgte bei Raumtemperatur für  $t = 2 \text{ h}$  in einem Ultraschallbad Bandelin Sonorex RK 110H mit einer Leistung von  $P = 320 \text{ Watt}$  und einer

Frequenz von  $f = 35$  kHz. Im Anschluss wurde die Lösung durch einen Glasfaser-Rundfilter (MN 85/70 BF,  $\varnothing$  55 mm) mit einer Partikelretention von  $p_r = 0,6 \mu\text{m}$  vakuumfiltriert. Aus der löslichen Fraktion wurde das Lösungsmittel entfernt. Der unlösliche Rückstand wurde mit dem Lösungsmittel gewaschen und anschließend im Trockenschrank bei  $T = 45$  °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Die Extraktionen der unlöslichen Rückstände mit Aceton (Chemsolute, > 99,8 %) und Toluol (Chemsolute, > 99,5 %) erfolgten analog. Nach jedem Schritt wurde der Massenanteil der gelösten Fraktion bestimmt. Es wurde jeweils eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

### 3.2.3 Infrarot-Spektroskopie, ATR-FTIR

Das Prinzip der Infrarotspektroskopie basiert auf der Absorption von Strahlung und der damit einhergehenden Anregung von Molekülschwingungen. Aufgrund dieser charakteristischen Schwingungsfrequenz lassen sich Informationen über Teilstrukturen, wie funktionelle Gruppen, der untersuchten Verbindungen gewinnen. Bei der ATR-Infrarot-Spektroskopie erfolgt eine Messung des reflektierten Lichts, was Rückschlüsse auf die absorbierende Probe ermöglicht, sodass auch undurchsichtige Proben untersucht werden können. Grundlegende Erläuterungen zum Prinzip der IR-Spektroskopie sowie theoretische Grundlagen sind der einschlägigen Literatur zu entnehmen [68, 69].

Die ATR-FTIR-Messungen der Bindemittel und der feuerfesten Erzeugnisse erfolgten an einem IRPrestige-21 FTIR-Spektrometer (Shimadzu, Kyoto, Japan). Hierzu wurden die Pulverproben auf dem Diamant-Kristall verteilt und mit einem Anpressstempel verpresst. Die Spektren wurden durch die Akkumulation von  $n = 25$  Scans mit einer Auflösung von  $A = 4 \text{ cm}^{-1}$  im Bereich zwischen  $4000 \text{ cm}^{-1} \geq \tilde{\nu} \geq 400 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Zur Minimierung störender Untergrundsignale wurde zunächst eine Leermessung durchgeführt, die von den Probenspektren subtrahiert wurde.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software OriginPro (2020, OriginLab, Northampton, USA). Für die Entfaltung der Spektren wurde das entsprechende Wellenzahl-Intervall extrahiert. Die Basislinie wurde korrigiert, indem der linke und der rechte Endpunkt des Intervalls mit einer Geraden verbunden wurde. Dann wurden die Banden mithilfe einer minimalen Anzahl an Gauss-Kurven und der von Russo et al. [70] entwickelten Methodik angepasst.

### 3.2.4 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie basiert auf der unelastischen Streuung von Licht und lässt sich wie die IR-Spektroskopie der Schwingungsspektroskopie zuordnen. Durch die in den Raman-Spektren enthaltenen Informationen lassen sich Rückschlüsse auf intra- und intermolekulare Schwingungen ziehen, die zur Identifikation einer Substanz oder zu ihrer Strukturaufklärung nützlich sind.

Die Raman-Messungen der Bindemittel und der feuerfesten Erzeugnisse erfolgten an einem inVia QONTOR RE04 Raman Spektrometer Mikroskop (Renishaw, Wotton-under-Edge, UK). Details zum Messgerät und die Messparameter sind Tabelle 4 zu entnehmen. Für die Bindemittelproben wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

Tabelle 4: Instrumenteller Aufbau und Messparameter der Raman-Messungen

Parameter	Bindemittel CTP	MgO-C-Steine
Laser	405 nm (violett)	405 nm (violett)
Laserintensität	5 mW	250 mW
Detektor	Back illuminated CCD	Back illuminated CCD
Optisches Gitter	2400 l/mm	2400 l/mm
Objektiv	50x	50x
Akkumulierte Scans	20	10
Expositionszeit	10 s	10 s
Raman-Shift	400-3500 cm <sup>-1</sup>	100-3200 cm <sup>-1</sup>

Mit der Software Wire (v. 5.5, Renishaw, Wotton-under-Edge, UK) wurden zunächst Spikes aus den Spektren entfernt und auf einen Intensitätsbereich von  $I = [0,1]$  normiert.

Die Entfaltung der Spektren der Bindemittel wurde mit OriginPro (2020, OriginLab, Northampton, USA) durchgeführt. Hierbei wurde das entsprechende Wellenzahl-Intervall extrahiert. Die Basislinie wurde korrigiert, indem der linke und der rechte Endpunkt des Intervalls mit einer Geraden verbunden wurde. Dann wurden die Banden mithilfe einer minimalen Anzahl an Gauss- und Lorentz-Kurven angepasst.

### 3.2.5 Simultane thermische Analyse, STA

Die simultane thermische Analyse (STA) beschreibt die gleichzeitige Durchführung von thermogravimetrischen Messungen (TG) zur Bestimmung des Massenverlusts sowie Differenz-Thermoanalysen (DTA) zur Untersuchung der Reaktionswärme. Zur Untersuchung des Temperatur- und Emissionsverhaltens der Bindemittel wurden simultane thermische Analysen an einer STA 449C Jupiter (Netzsch, Selb, Deutschland) durchgeführt. Hierzu wurden die Proben in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel unter Argon-Atmosphäre mit einer Heizrate von  $v_h = 10 \text{ K/min}$  auf die Endtemperatur  $T = 1500 \text{ °C}$  erhitzt und gemessen. Es wurden  $m_{\text{CTP}} = 20 \text{ mg}$  Steinkohlenteerpech und  $m_{\text{MgO-C}} = 200 \text{ mg}$  MgO-C-Pulver eingewogen. Die Korrekturmessungen erfolgten anhand eines leeren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegels. Bei allen Proben wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

Die Entfaltung der DTG-Kurven der Bindemittel wurde mit OriginPro (2020, OriginLab, Northampton, USA) durchgeführt. Hierbei wurde das entsprechende Temperatur-Intervall extrahiert und die Peaks mit einer minimalen Anzahl an Gauss-Kurven angepasst.

### 3.2.6 Hochauflösende Flugzeit-Massenspektrometrie, DIP-HR-TOFMS

Die Massenspektrometrie ist eine vielseitig einsetzbare Messmethode zur qualitativen und quantitativen Analyse isolierter Substanzen oder komplexer Gemische. Das Verfahren basiert auf der Trennung gasförmiger Ionen im Hochvakuum anhand ihres Masse-zu-Ladungsverhältnisses  $m/z$ , sodass bei bekannter Ladung auf die Masse des Teilchens zurückgeschlossen werden kann [69]. Abbildung 11 zeigt den schematischen Aufbau eines Massenspektrometers.

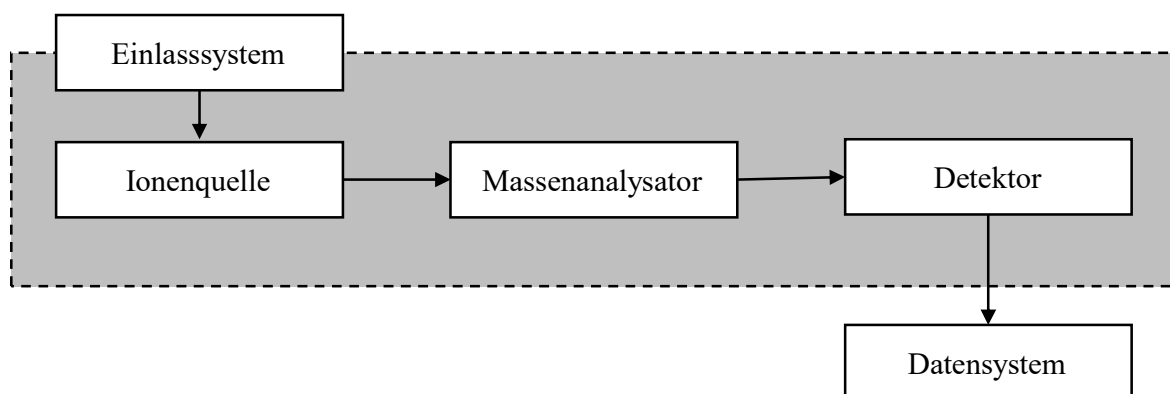


Abbildung 11: Komponenten eines Massenspektrometers

Die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden an einem hochauflösenden Flugzeitmassenspektrometer durchgeführt. Hierbei erfolgt die Bestimmung der Masse durch die Messung der Zeit, die die Ionen von der Ionenquelle bis zum Detektor benötigen. Hierzu werden die zuvor ionisierten Teilchen durch ein elektrisches Feld beschleunigt und treten in das feldfreie Flugrohr ein. Nach der Beschleunigung besitzen die Ionen die kinetische Energie

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = z \cdot e \cdot U \quad (4)$$

mit

- m := Masse des Ions
- v := Geschwindigkeit des Ions
- z := Ladungszahl
- e := Elementarladung
- U := Beschleunigungsspannung

Die Geschwindigkeit v ist bestimmt durch die Gesamtflugzeit t, die das Ion für die Durchquerung des Flugrohrs mit der Gesamtlänge L benötigt.

$$v = \frac{L}{t} \quad (5)$$

Einsetzen von (5) in (4) und Umstellung nach  $m/z$  führt zu folgendem Zusammenhang

$$\frac{m}{z} = \frac{2 \cdot e \cdot U}{L^2} t^2 \quad (6)$$

Da es sich bei der Spannung U, der Elementarladung e sowie der Gesamtlänge L um konstante Größen handelt, ist das Masse-zu-Ladungsverhältnis  $m/z$  proportional zum Quadrat der Gesamtflugzeit t und die Masse des Ions lässt sich direkt aus der entsprechenden Flugzeit ermitteln [71].

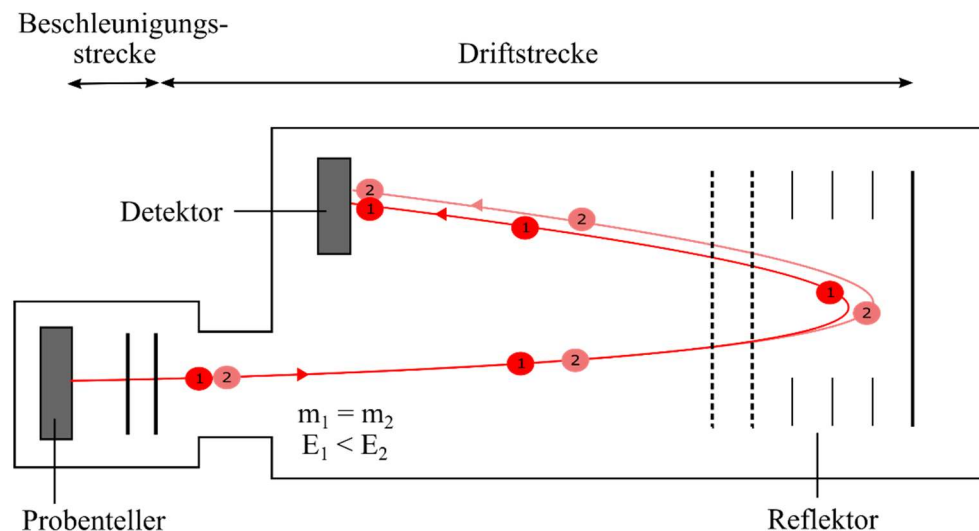


Abbildung 12: Schematischer Aufbau eines Reflektor-Flugzeitmassenspektrometers (in Anlehnung an Lottspeich und Engels [72])

Im einfachsten Fall besteht ein Flugzeitmassenspektrometer aus einem langen Flugrohr, an dessen Enden sich Ionenquelle bzw. Detektor befinden. Da im Idealfall alle Ionen die gleiche kinetische Energie besitzen, durchqueren leichte Ionen das Flugrohr schneller als Schwere und es kommt zu einer Auftrennung. Tatsächlich variiert die kinetische Energie der Ionen aber in einem gewissen Grad, sodass schwere Ionen mit einer hohen kinetischen Energie den Detektor zeitgleich zu leichten Ionen mit einer geringen kinetischen Energie erreichen. Bei Reflektor-TOFMS-Geräten (vgl. Abbildung 12) wird daher ein Reflektor eingebaut, der eine Richtungs-umkehrung der Ionen bewirkt. Hierbei dringen Ionen mit einer höheren kinetischen Energie weiter in den Reflektor ein, bevor sie abgelenkt werden. Hierdurch müssen sie einen längeren Weg bis zum Detektor zurücklegen, was die Unterschiede in der kinetischen Energie ausgleicht und die Auflösung stark verbessert [73].

Die massenspektrometrischen Untersuchungen erfolgten an einem Pegasus GC-HRT-4D (Leco, St. Joseph, USA), welches mit einem Direkteinlass-System (SIM GmbH, Oberhausen, Deutschland) ausgestattet ist. Die verwendeten Instrument- und Messparameter sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Instrument- und Messparameter TOFMS

Parameter	Einstellung
Temperatur in der Ionenquelle	250 °C
Druck in der Ionenquelle	$\approx 10^{-6}$ mbar
Akquisitionsrate	1 Hz
Massenbereich	$50 \leq m/z \leq 800$
Ionierungsmethode	Elektronenstoßionisation
Ionisierungsenergie	70 eV
Auflösung	> 25.000

Für die Analysen wurden die festen Proben manuell in einen Einwegprobenbehälter gegeben und mit der Schubstange in die Ionenquelle befördert. Der Probeniegel wurde von  $T = 40$  °C auf  $T = 400$  °C mit einer Heizrate von  $v_h = 1$  K/s aufgeheizt. Mit der anschließenden Haltezeit von  $t = 3$  min führt dies zu einer Analysezeit von  $t = 540$  s. Während der gesamten Messung wurde der Gasphase Perfluortributylamin (PFTBA) als interner Standard zur Massenkalisierung zugeführt.

Bei der Untersuchung der Bindemittel wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Für die Untersuchung der MgO-C-Pulver wurden sieben Replikate gemessen, wobei die Messreihenfolge zufällig war. Nach jeweils zwei Messungen wurde eine Leermessung durchgeführt.

Die weitere Verarbeitung der Daten erfolgte entsprechend Kapitel 3.3.

### 3.3 Prozessierung hochaufgelöster Massenspektren

Neben der Aufbereitung und Messung der Proben stellt die Verarbeitung der hochaufgelösten massenspektrometrischen Daten einen entscheidenden Schritt dar. Im folgenden Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Methoden beschrieben, auf deren Basis nachfolgend die Matlab-Skripte entwickelt wurden.

Abbildung 13 zeigt den Workflow der Datenverarbeitung.

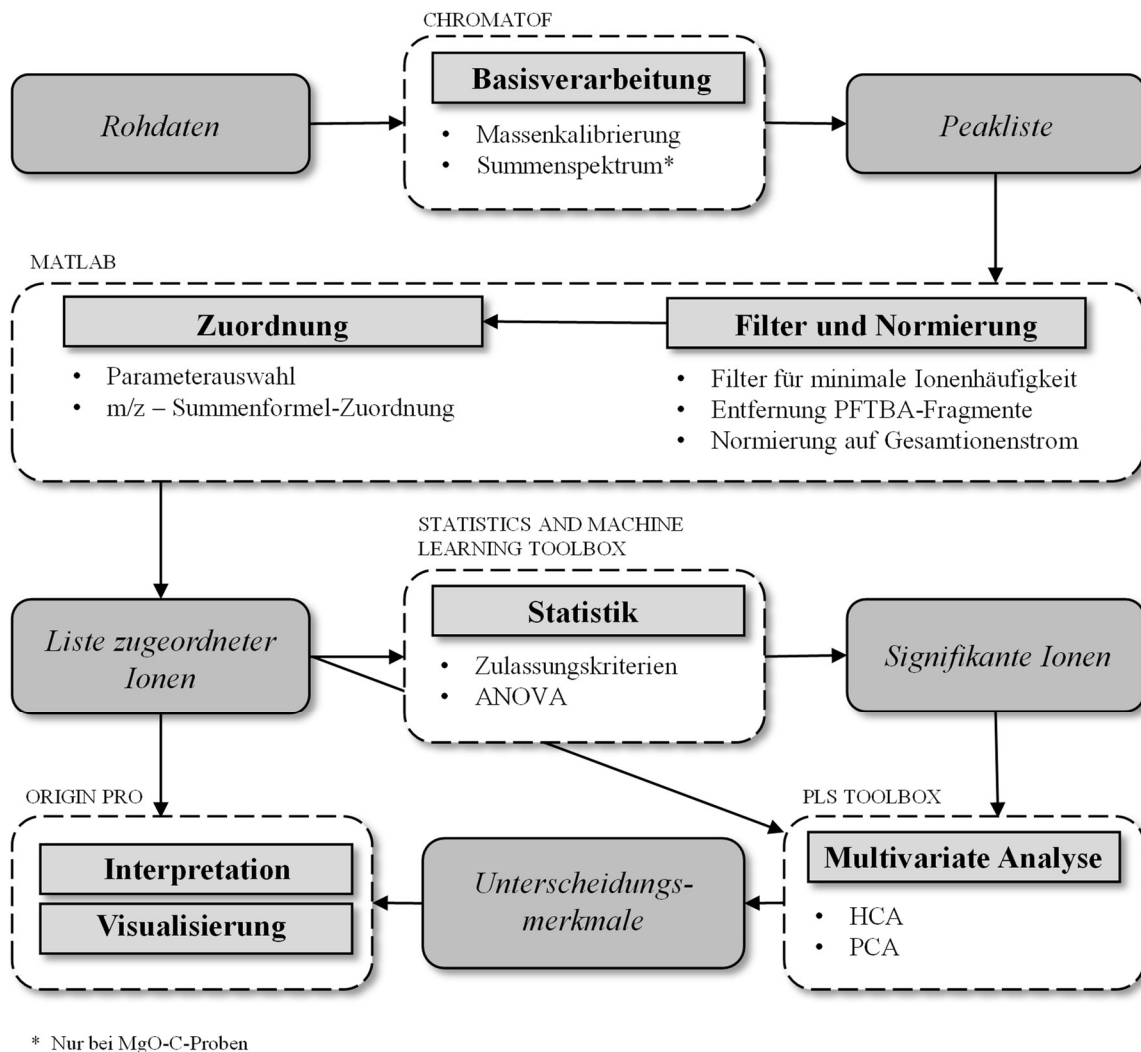


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Workflows zur Datenverarbeitung

Die Prozessierung und Visualisierung der Daten erfolgten mit den folgenden Software-Paketen:

- ChromaTOF (v. 5.10, Leco, St. Joseph, USA)
- Matlab (R2020b, The MathWorks, Natick, USA)
- Statistics and Machine Learning Toolbox (The MathWorks, Natick, USA)
- PLS\_Toolbox (v. 8.8.1, Eigenvector Research, Manson, USA)
- OriginPro (2020, OriginLab, Northampton, USA)



### 3.3.1 Basisverarbeitung, Filter und Normierung

Die Massenkalisierung der Massenspektren wurde anhand der typischen PFTBA-Fragmente (vgl. Tabelle 6) durchgeführt.

Tabelle 6: Zur Massenkalisierung verwendete Fragmente von Perfluortributylamin

Formel	Neutrale Masse	Ladung	Erwartetes $m/z$	Massenfenster, Da ( $\pm$ )
CF <sub>3</sub>	68,9957	1	68,9952	10
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	118,9920	1	118,9915	0,01
C <sub>3</sub> F <sub>5</sub>	130,9920	1	130,9915	10
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	218,9856	1	218,9851	10
C <sub>5</sub> F <sub>10</sub> N	263,9871	1	263,9866	0,1
C <sub>8</sub> F <sub>16</sub> N	413,9775	1	413,9770	0,01
C <sub>9</sub> F <sub>20</sub> N	501,9711	1	501,9706	0,1

Die  $m/z$ -Zahlen sowie ihre zugehörigen Intensitäten wurden zur weiteren Verarbeitung als .csv-Datei exportiert. Für die MgO-C-Proben wurde zusätzlich das Summenspektrum über die gesamte Analysedauer generiert und exportiert. Zur Verringerung der Prozessdauer und zur Minimierung des Untergrundrauschens wurden außerdem alle Signale mit einer Intensität  $I < 200$  entfernt. Es erfolgte eine Normierung jeder Probe auf den Gesamtionenstrom.

### 3.3.2 Zuordnungsalgorithmus

Durch die hochauflösende Massenspektrometrie ist es möglich bereits kleine Massendifferenzen zu unterscheiden und somit die chemische Zusammensetzung der detektierten Ionen zu bestimmen. Dieser Ansatz folgt der Tatsache, dass viele Ionen zwar eine identische nominelle Masse besitzen, sich ihre exakten Massen aber geringfügig voneinander unterscheiden. Solche Ionen werden als isobar bezeichnet [74].

Die exakte Masse eines Ions  $m_I$  mit  $n$  verschiedenen Isotopen ergibt sich durch

$$m_I = \sum_{i=1}^n k_i \cdot m_i \pm z \cdot m_e \quad (7)$$

wobei  $k_i$  die Anzahl und  $m_i$  die isotopische Masse des  $i$ -ten Isotops darstellt. Da im Falle der Elektronenstoßionisation die Ionisierung durch das Herausschlagen von Elektronen erfolgt,

muss das Produkt aus der Ladungszahl  $z$  mit der Masse eines Elektrons  $m_e = 5,4858 \cdot 10^{-4}$  u subtrahiert werden.

In dieser Arbeit lassen sich die Verbindungen auf die allgemeine Summenformel  $C_cH_hN_nO_oS_s$  beschränken. Die isotopischen Massen dieser Elemente sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Verschiedene Massendefinitionen der wichtigsten Elemente und Isotope organischer Verbindungen. Isotopenhäufigkeit und Massen wurden entnommen aus Hesse et al. [75].

Element	Isotop	Relative Häufigkeit in %	Relative Atommasse in u	Nominelle Masse in u	Isotopische Masse in u
H	$^1\text{H}$	99,985	1,00794	1	1,0078250
	$^2\text{H}$	0,015			2,0141102
C	$^{12}\text{C}$	98,90	12,011	12	12,000000
	$^{13}\text{C}$	1,10			13,003355
N	$^{14}\text{N}$	99,634	14,00674	14	14,003074
	$^{15}\text{N}$	0,366			15,000109
O	$^{16}\text{O}$	99,762	15,9994	16	15,994915
	$^{17}\text{O}$	0,038			16,999131
	$^{18}\text{O}$	0,200			17,999159
S	$^{32}\text{S}$	95,02	32,066	32	31,972072
	$^{33}\text{S}$	0,75			32,971459
	$^{34}\text{S}$	4,21			33,967868
	$^{35}\text{S}$	0,02			35,961079

Zusammen mit der Voraussetzung, dass, abgesehen von Kohlenstoff, lediglich monoisotope, einfachgeladene Ionen berücksichtigt werden, vereinfacht sich Gleichung (7) zu

$$m/z = c_1 \cdot m(^{12}\text{C}) + c_2 \cdot m(^{13}\text{C}) + h \cdot m(^1\text{H}) + n \cdot m(^{14}\text{N}) + o \cdot m(^{16}\text{O}) + s \cdot m(^{32}\text{S}) - m_e \quad (8)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann nun ein sogenanntes Summenformelraster generiert werden, in dem alle theoretisch möglichen Verbindungen sowie deren berechnete exakte Massen gespeichert werden. Für jede dieser Summenformeln erfolgt außerdem, durch Anwendung der Gleichung (2), die Bestimmung der zugehörigen Doppelbindungsäquivalente.

Die Anzahl an theoretisch möglichen Verbindungen ist zunächst unbegrenzt. Um im Anschluss allerdings eine zielgerichtete und plausible Zuordnung zu erreichen, müssen vorab Randparameter definiert werden, die unwahrscheinliche oder chemisch sinnlose Verbindungen aussortieren. Die in dieser Arbeit verwendeten Randparameter sind Tabelle 8 zu entnehmen.

Tabelle 8: Randparameter zur Generierung des Summenformelrasters

<b>Variable</b>	<b>Randparameter</b>
Anzahl an Kohlenstoffatomen, c	$2 \leq c \leq 100$
Anzahl an <sup>13</sup> C-Atomen, c <sub>2</sub>	$0 \leq c_2 \leq 2$
Anzahl an Wasserstoffatomen, h	$2 \leq h \leq 100$
Anzahl an Stickstoffatomen, n	$0 \leq n \leq 2$
Anzahl an Sauerstoffatomen, o	$0 \leq o \leq 2$
Anzahl an Schwefelatomen, s	$0 \leq s \leq 1$
Anzahl an Heteroatomen, HA	$0 \leq HA \leq 3$
Anzahl an Doppelbindungsäquivalenten, DBE	$0 \leq DBE \leq 50$
Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnis, H/C	$0,3 \leq H/C \leq 2,4$
Bereich des Masse-zu-Ladungsverhältnis, m/z	$50 \leq m/z \leq 800$

Durch den direkten Vergleich der berechneten Masse-zu-Ladungsverhältnisse des Summenformelrasters mit den experimentell bestimmten m/z, kann die Zuordnung einer passenden Summenformel erfolgen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass zwischen der berechneten exakten Masse und der experimentell bestimmten akkuraten Masse – je nach Art des Massenspektrometers – eine Massendifferenz auftritt. Diese Massendifferenz wird als absolute Massengenauigkeit bezeichnet. Die relative Massengenauigkeit ergibt sich durch

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{m_{\text{akkurat}} - m_{\text{exakt}}}{m_{\text{akkurat}}} \cdot 10^6 \quad (9)$$

und wird in parts per million, kurz ppm, angegeben. Sie liegt bei hochauflösenden Massenspektrometern im Bereich von 1-5 ppm [71].

Die Zuordnung der Summenformeln erfolgte anhand des kleinsten relativen Fehlers. Als notwendige Bedingung wurde der maximale relative Fehler zwischen der gemessenen Masse und der zugeordneten Masse auf  $\pm 5$  ppm festgesetzt. Sind innerhalb eines Fehlerfensters mehrere Summenformeln möglich, so wurde stets die mit dem geringsten Heteroatomanteil ausgewählt. Konnte innerhalb dieses Fehlerfensters keine Summenformel zugeordnet werden, so wurde das Signal aus den Spektren entfernt.

### 3.3.3 Statistische und multivariate Datenanalyse

Für die weitere statistische und multivariate Datenanalyse wurden alle Massenspektren einer Messreihe zu einem Datensatz zusammengefügt, wobei die zugeordneten Ionen als Variablen (auch: Features) fungieren.

#### 3.3.3.1 Varianzanalyse, ANOVA

Um die molekularen Unterschiede zwischen den Proben aufzuklären wurden alle zugelassenen Ionen mit den zugehörigen normierten Intensitäten einer einfaktoriellen Varianzanalyse (engl.: *Analysis of Variance*, kurz: ANOVA) unterzogen. Durch die multiple Testung derselben Stichprobe erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für einen Fehler 1. Art. Um diese sogenannte Alpha-Kumulierung zu vermeiden, kann eine Bonferroni-Korrektur zur Bestimmung des angepassten Signifikanzniveaus  $\alpha^*$  vorgenommen werden. Das angepasste Signifikanzniveau  $\alpha^*$  ergibt sich aus dem ursprünglichen Signifikanzniveau  $\alpha$  sowie der Anzahl aller durchgeführten Tests  $n$  mittels:

$$\alpha^* = \frac{\alpha}{n} \quad (10)$$

Als ursprüngliches Signifikanzniveau wurde  $\alpha = 0,05$  festgesetzt. Variablen mit p-Werten  $p < \alpha$  bzw.  $p < \alpha^*$  bei Durchführung einer Bonferroni-Korrektur wurden als statistisch signifikant betrachtet und aus dem Datensatz extrahiert.

#### 3.3.3.2 Hierarchische Clusteranalyse, HCA

Um chemische Gemeinsamkeiten zwischen den Messungen aufzuklären wurde eine hierarchische Clusteranalyse (engl. *Hierarchical Cluster Analysis*, kurz: HCA) durchgeführt. Bei der hierarchischen Clusteranalyse handelt es sich um ein distanzbasiertes Verfahren, das verschiedene Elemente anhand ihrer Ähnlichkeit zu Clustern zusammenfasst. Da im Zuge der hierarchischen Clusteranalyse standardmäßig keine Clusterzugehörigkeiten vorgegeben werden, gilt

es als ein unüberwachtes (engl. *unsupervised*) Verfahren. Agglomerative Clusterverfahren gehen zunächst davon aus, dass jedes Element in der Ähnlichkeits- oder Abstandsmatrix ein einzelnes Cluster bildet. In jeder Stufe des Verfahrens werden die Cluster dann nach einem zuvor definierten Algorithmus kombiniert. Die Auswahl des Algorithmus entscheidet maßgeblich darüber, wie das Maß der Ähnlichkeit zwischen einzelnen Elementen berechnet wird und welche Verknüpfungsregeln bei der Clusterbildung gelten. Hierbei stellt der kophenetische Korrelationskoeffizient  $c_{\text{coef}}$  ein Maß für die Güte der Clusterung dar [76]. Er kann Werte zwischen  $c_{\text{coef}} = 0$  und  $c_{\text{coef}} = 1$  annehmen, wobei die Genauigkeit der Clusterlösung mit Hinblick auf die Widerspiegelung der Originaldaten mit steigendem  $c_{\text{coef}}$  zunimmt. In dieser Arbeit erfolgte die Verknüpfung der Cluster auf Basis des Ward's Algorithmus. Dieser kombiniert bestehende Cluster so, dass die resultierende zusammengefasste Varianz innerhalb der Cluster minimiert wird [77]. Als Distanzmaß wurde die etablierte Euklidische Distanz verwendet. Die Daten wurden einer Power Transformation unterzogen, um die auftretende Varianzheterogenität zu verringern und um den Mittelwert zentriert (engl. *mean centered*) bzw. standardisiert (engl. *auto-scaled*) [78].

### 3.3.3.3 Hauptkomponentenanalyse, PCA

Die Hauptkomponentenanalyse (engl. *Principal Component Analysis*, kurz: PCA) ist eine vielseitige und leistungsstarke Methode, die einen Überblick über komplexe und multivariate Datensätze ermöglicht, zu denen auch hochaufgelöste Massenspektren zählen. Die PCA kann zur Aufdeckung von Beziehungen zwischen Variablen und Stichproben, zur Erkennung von Mustern oder zur Identifizierung von Ausreißern eingesetzt werden [79]. Die zentrale Idee der Hauptkomponentenanalyse besteht in der Reduzierung der Dimension des Datensatzes, der aus einer großen Anzahl Variablen besteht, unter der gleichzeitigen Beibehaltung möglichst vieler Informationen. Hierzu werden die Ursprungsvariablen durch eine möglichst geringe Anzahl aussagekräftiger Linearkombinationen, genannt Hauptkomponenten (engl. *Principal Components*, kurz: PCs), zusammengefasst. Die Anordnung der Hauptkomponenten erfolgt in absteigender Reihenfolge ihres Beitrags zur der von ihnen beschrieben Gesamtabweichung. So beschreibt die erste Hauptkomponente die Richtung der größten Varianz im Datensatz, während die zweite Hauptkomponente orthogonal zur ersten PC steht und die zweithöchste Abweichung innerhalb des Datensatzes wiedergibt (vgl. Abbildung 14).

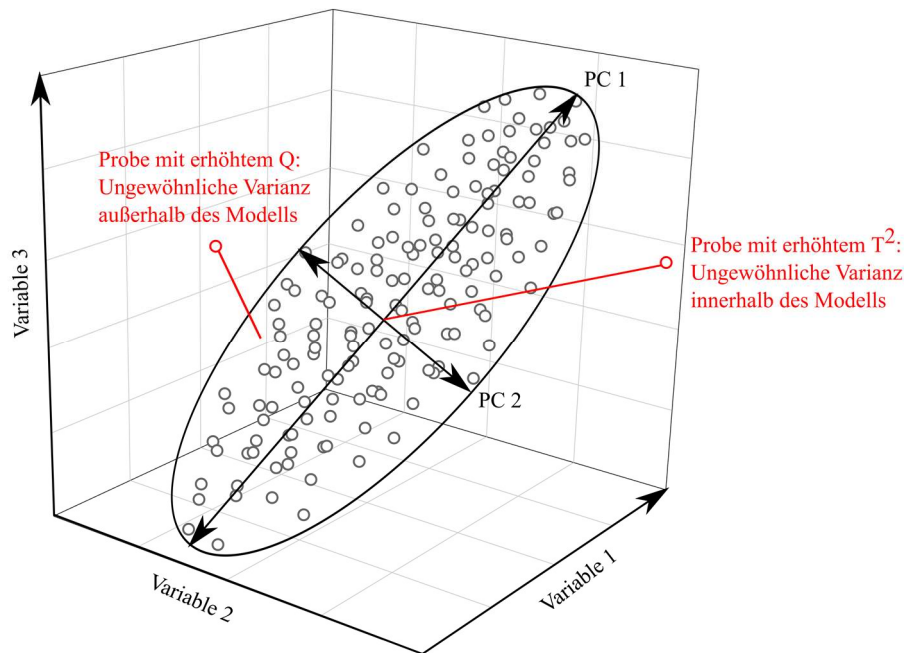


Abbildung 14: Grafische Darstellung eines PCA-Modells eines dreidimensionalen Datensatzes, welcher primär in einer Ebene liegt und Q- und T<sup>2</sup>-Ausreißer zeigt (in Anlehnung an Wise et al. [80])

Jede Linearkombination enthält die ursprünglichen Variablen und eine Gruppe von Koeffizienten, die auch als *Loadings* bezeichnet werden. Die Loadings beschreiben den Anteil, den jede Variable zu einer Hauptkomponenten beiträgt. Das Vorzeichen der Loadings gibt dabei an, ob eine Variable und eine Hauptkomponente positiv oder negativ korreliert sind. Gleichzeitig kann jedes Massenspektrum innerhalb des Datensatzes durch eine Linearkombination der Hauptkomponenten und einer weiteren Gruppe von Koeffizienten, den sogenannten *Scores*, beschrieben werden. Durch die Generierung eines Scores-Plots kann dann die Verteilung der einzelnen Proben dargestellt werden, während ein Loadings-Plot die Verteilung der Variablen aufzeigt. Beide Plots, sowie ein kombinierter Biplot, werden standardmäßig zur Auswertung einer Hauptkomponentenanalyse verwendet [81].

Vor Durchführung der unüberwachten PCA wurden die Daten einer Power Transformation unterzogen, um die auftretende Varianzheterogenität zu verringern und um den Mittelwert zentriert (engl. *mean centered*) [78]. Zur Bildung und Validierung des Modells wurde ein Kreuzvalidierungsalgorithmus (engl. *Cross-validation*, kurz: CV) eingesetzt. Die Verwendung einer Kreuzvalidierung ermöglicht sowohl die Bewertung der optimalen Komplexität eines Modells als auch die Abschätzung der Leistung eines Modells, wenn es auf unbekannte Daten trifft. Das Grundprinzip der Kreuzvalidierung besteht darin, einen Teil der Daten auszulassen, ein

Modell zu erstellen und dann die ausgelassenen Stichproben vorherzusagen. Die Aufteilung des Datensets erfolgte anhand der Venetian Blind Methode mit einer Anzahl an Datasplits von  $s = 10$ .

Für die Durchführung der überwachten PCA wurde die bekannte Gruppenstruktur in die Analyse eingefügt. Auch hierbei wurden die Daten einer Power Transformation unterzogen, um die auftretende Varianzheterogenität zu verringern. Dann wurden statistisch signifikante Ionen mittels ANOVA (vgl. 3.3.3.1) ermittelt, welche als Input für die überwachte PCA dienten. Im Anschluss wurden die Daten der CTP-Proben anhand der Variablen-Stabilität skaliert (engl. *vast-scaled*) und die der MgO-C-Proben erneut um den Mittelwert zentriert (engl. *mean centered*) [78].

## 4 ERGEBNISSE

### 4.1 Charakterisierung komplexer Bindemittelgemische

#### 4.1.1 Elementaranalyse

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurden Elementaranalysen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 9 dargestellt sind. In allen Proben nimmt Kohlenstoff mit  $w(\text{C}) > 90$  Gew.-% den mit Abstand größten Massenanteil ein, gefolgt von Wasserstoff mit  $w(\text{H}) > 4$  Gew.-%. Zusammen mit Gleichung (3) ergeben sich somit Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnisse von  $\text{H}/\text{C}_{\text{CTP1}} = 0,53$ ,  $\text{H}/\text{C}_{\text{CTP2}} = 0,62$  und  $\text{H}/\text{C}_{\text{CTP3}} = 0,52$ .

Tabelle 9: Elementare Zusammensetzung der untersuchten Bindemittelproben

	<b>CTP1</b>	<b>CTP2</b>	<b>CTP3</b>
Wassergehalt $w(\text{H}_2\text{O})$ in Gew.-%	0,22	0,30	0,19
Aschegehalt $w(\text{Asche})$ in Gew.-%	0,23	0,27	0,28
Kohlenstoffgehalt $w(\text{C})$ in Gew.-%	91,02	91,79	92,57
Wasserstoffgehalt $w(\text{H})$ in Gew.-%	4,07	4,80	4,05
Stickstoffgehalt $w(\text{N})$ in Gew.-%	0,93	0,84	0,88
Schwefelgehalt $w(\text{S})$ in Gew.-%	0,50	0,52	0,49
Sauerstoffgehalt $w(\text{O})$ in Gew.-%	3,03	1,48	1,54

Darüber hinaus werden in allen Proben geringe Massenanteile an Heteroatomen von  $w(\text{HA}) < 5$  Gew.-% detektiert, deren Verteilung sich probenübergreifend ähnelt. Sauerstoff zeigt den größten Massenanteil, gefolgt von Stickstoff und Schwefel. Insgesamt zeigt CTP1 im Vergleich zu CTP2 und CTP3 einen leicht erhöhten heteroatomaren Anteil, was hauptsächlich auf dem unterschiedlichen Sauerstoffgehalt basiert.



### 4.1.2 Lösemittlextraktion

Die Proben wurden mittels aufeinanderfolgender Ultraschallextraktion durch Heptan, Aceton und Toluol in die vier Fraktionen heptanlöslich HS, acetonlöslich HI/AS, toluollöslich HI/AI/TS und toluolunlöslich HI/AI/TI aufgetrennt, um somit Rückschlüsse über den strukturellen Aufbau der Bindemittel zu erhalten. Die Massenanteile der jeweiligen Fraktionen sind in Abbildung 15 dargestellt.

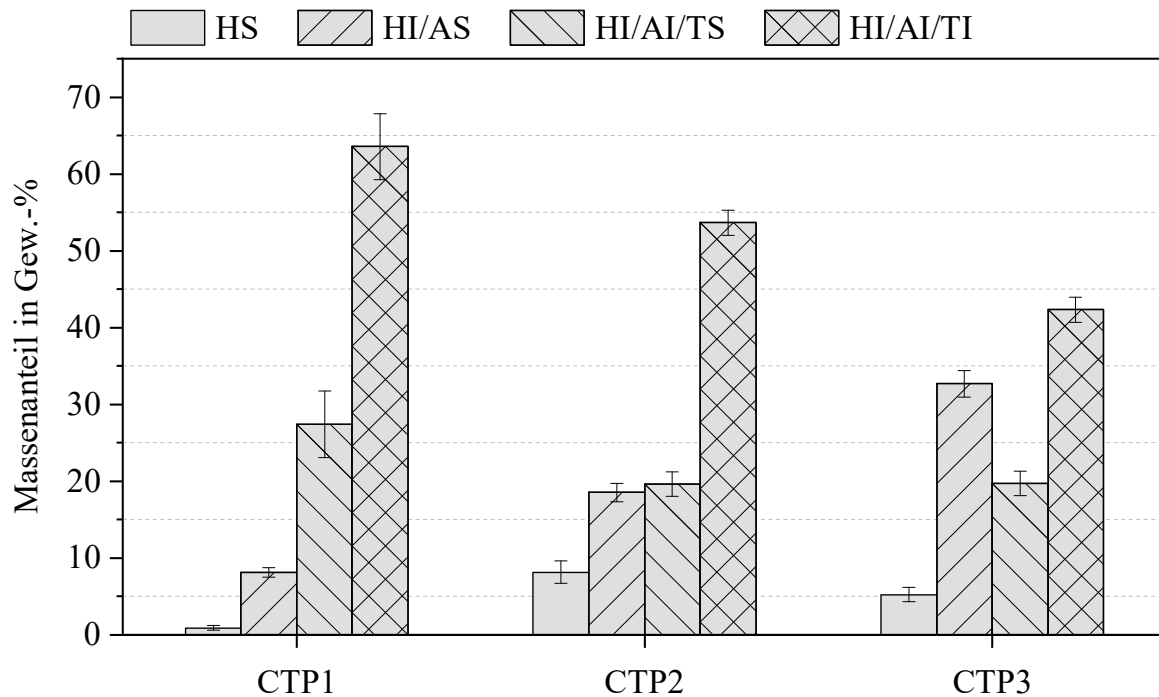


Abbildung 15: Durchschnittliche Massenanteile der durch die Ultraschallextraktion gewonnenen Fraktionen sowie deren Standardabweichungen

Für alle Proben stellt die toluolunlösliche Fraktion den größten Anteil der Proben dar, was die Anwesenheit hochmolekularer und somit schlecht löslicher Verbindungen zeigt. Der relative Anteil dieser Fraktion nimmt von CTP3 über CTP2 zu CTP1 ab. Im Gegensatz dazu stellt die heptanlösliche Fraktion HS in allen Bindemitteln den geringsten Anteil dar. Der Anteil der HS-Fraktion nimmt von CTP1 über CTP3 zu CTP2 zu, was auf einen erhöhten Anteil gesättigter Kohlenwasserstoffe in CTP2 und CTP3 im Vergleich zu CTP1 hindeutet. Ein deutlicher Unterschied zwischen den Bindemitteln ist für die aceton- und toluollöslichen Fraktionen zu beobachten, was die signifikant andere chemische Zusammensetzung der Bindemittel widerspiegelt. Während die relativen Massenanteile bei CTP1 deutlich zugunsten der toluollöslichen

Fraktion ausfallen, ist bei CTP3 eine Verschiebung zugunsten der acetonlöslichen Fraktion zu beobachten. Bei CTP2 kommen besitzen hingegen beide Fraktionen ähnliche Massenanteile.

Die Verschiedenartigkeit der Bindemittelfractionen ist auch an den mikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 16 zu erkennen.

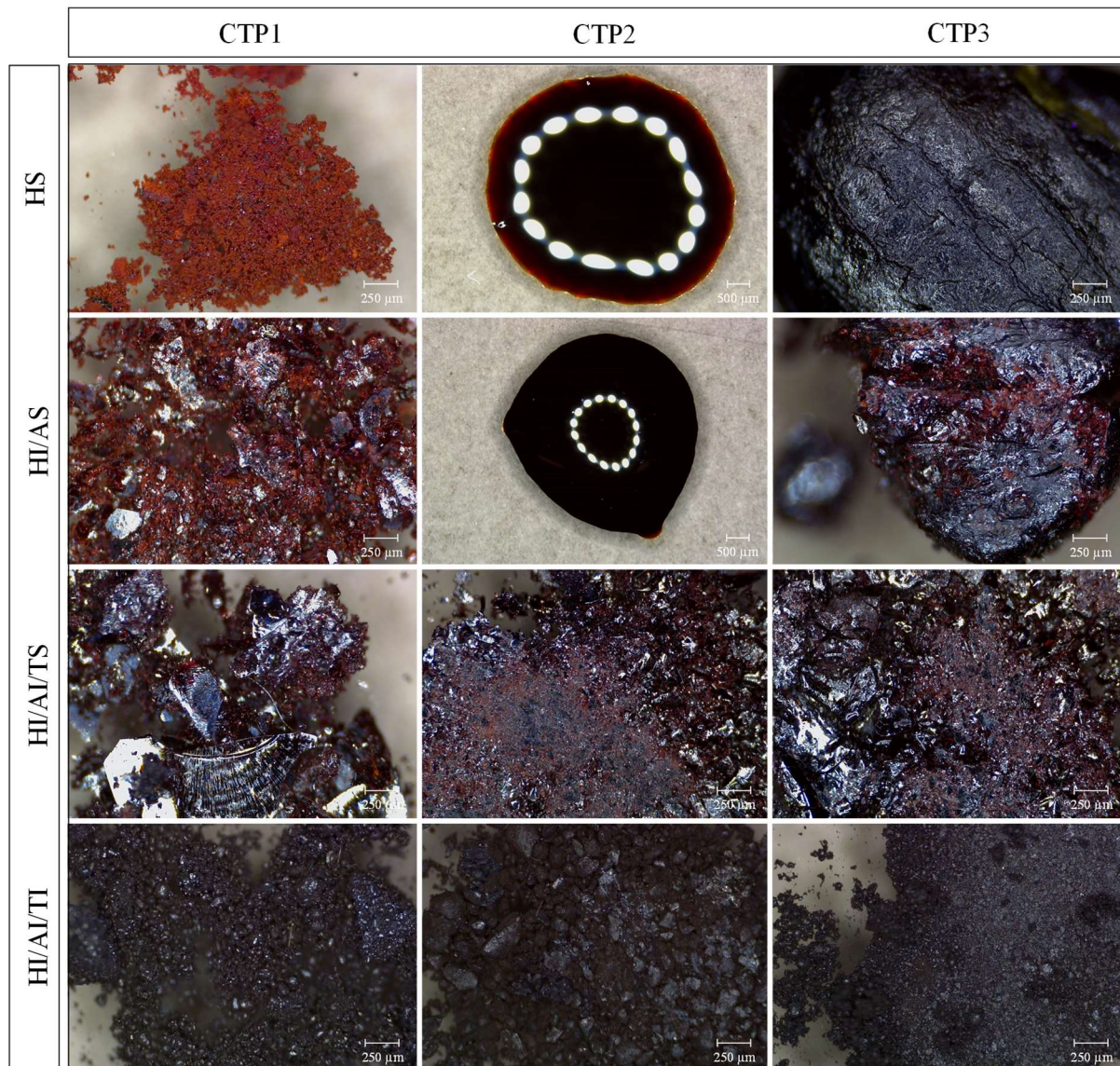


Abbildung 16: Mikroskop-Aufnahmen der getrockneten Bindemittelfractionen. Aufgenommen mit einem Digitalmikroskop Leica DVM6

Während bei CTP1 alle Fraktionen als Feststoff vorliegen, sind die HS- und HI/AS-Fractionen von CTP2 flüssig und von CTP3 hochviskose Massen. Darüber hinaus ist ein Farbwechsel von orange zu schwarz von löslichen hin zu unlöslichen Fraktionen zu beobachten.

### 4.1.3 Infrarot-Spektroskopie

Die FTIR-Spektren der untersuchten Bindemittelgemische sind in Abbildung 17 dargestellt. Der Kurvenverlauf der drei Spektren ist insgesamt sehr ähnlich. Es lassen sich drei Bereiche beobachten, in denen in allen Proben die intensivsten Banden auftreten und die Informationen über die unterschiedlichen C-H-Bindungen und das Kohlenstoff-Netzwerk liefern. Die Zuordnung der Banden erfolgte anhand von Hesse et al. [75], Russo et al. [70] und Carpentier et al. [82].

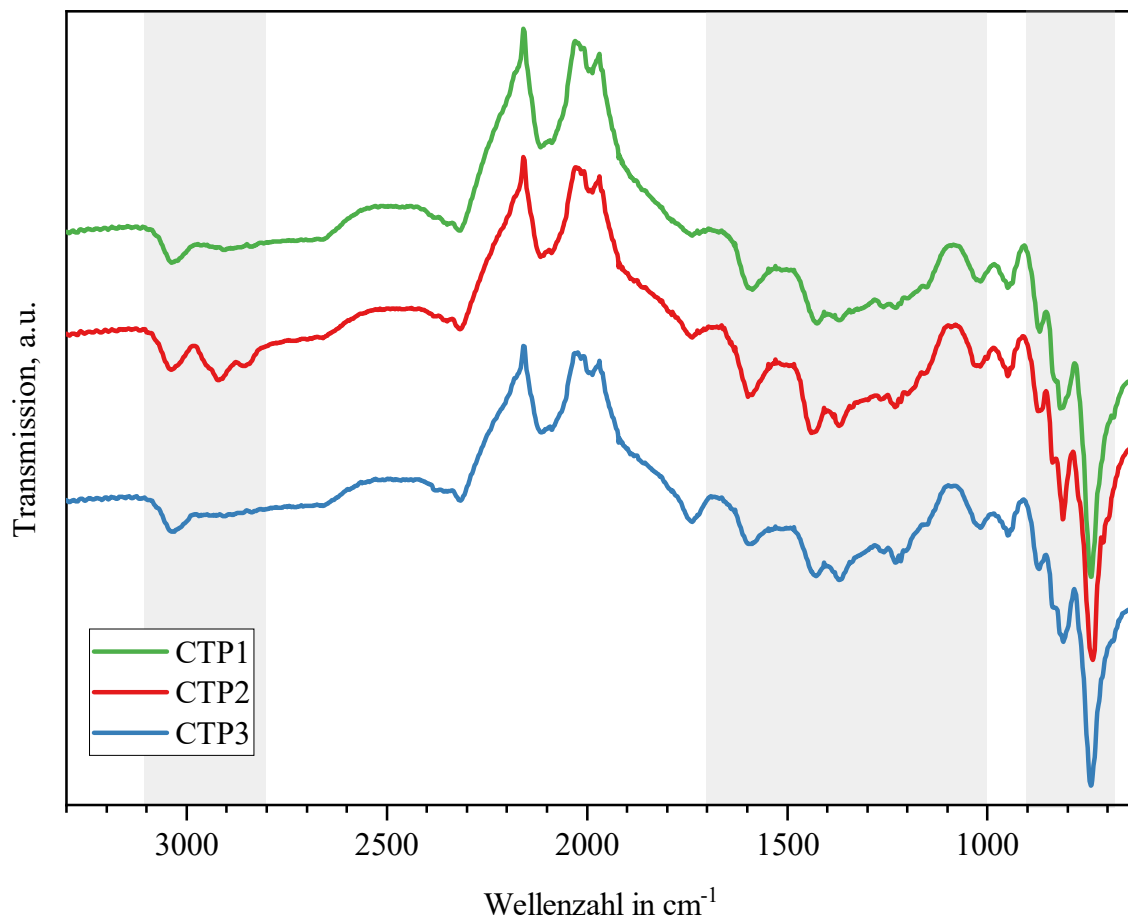


Abbildung 17: FTIR-Spektren der untersuchten Bindemittelgemische zwischen  $3300 \text{ cm}^{-1} \geq \tilde{\nu} \geq 600 \text{ cm}^{-1}$

#### Wellenzahlbereich 1: $3100 \text{ cm}^{-1} \geq \tilde{\nu} \geq 2800 \text{ cm}^{-1}$

Die Banden im hohen Wellenzahlbereich (vgl. Abbildung 18a) sind durch C-H-Valenzschwingungen bedingt. Alle Proben zeigen zwei überlappende Banden bei  $\tilde{\nu} = 3040 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu} = 3024 \text{ cm}^{-1}$ , die auf aromatische bzw. ungesättigte C-H-Bindungen zurückzuführen sind, wie sie in Aromaten und Alkenen auftreten. Die Banden im Bereich  $2970 \text{ cm}^{-1} \geq \tilde{\nu} \geq 2840 \text{ cm}^{-1}$

ergeben sich aus aliphatischen C-H-Valenzschwingungen. In diesem Bereich überlappen die symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der CH<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>-Gruppen.

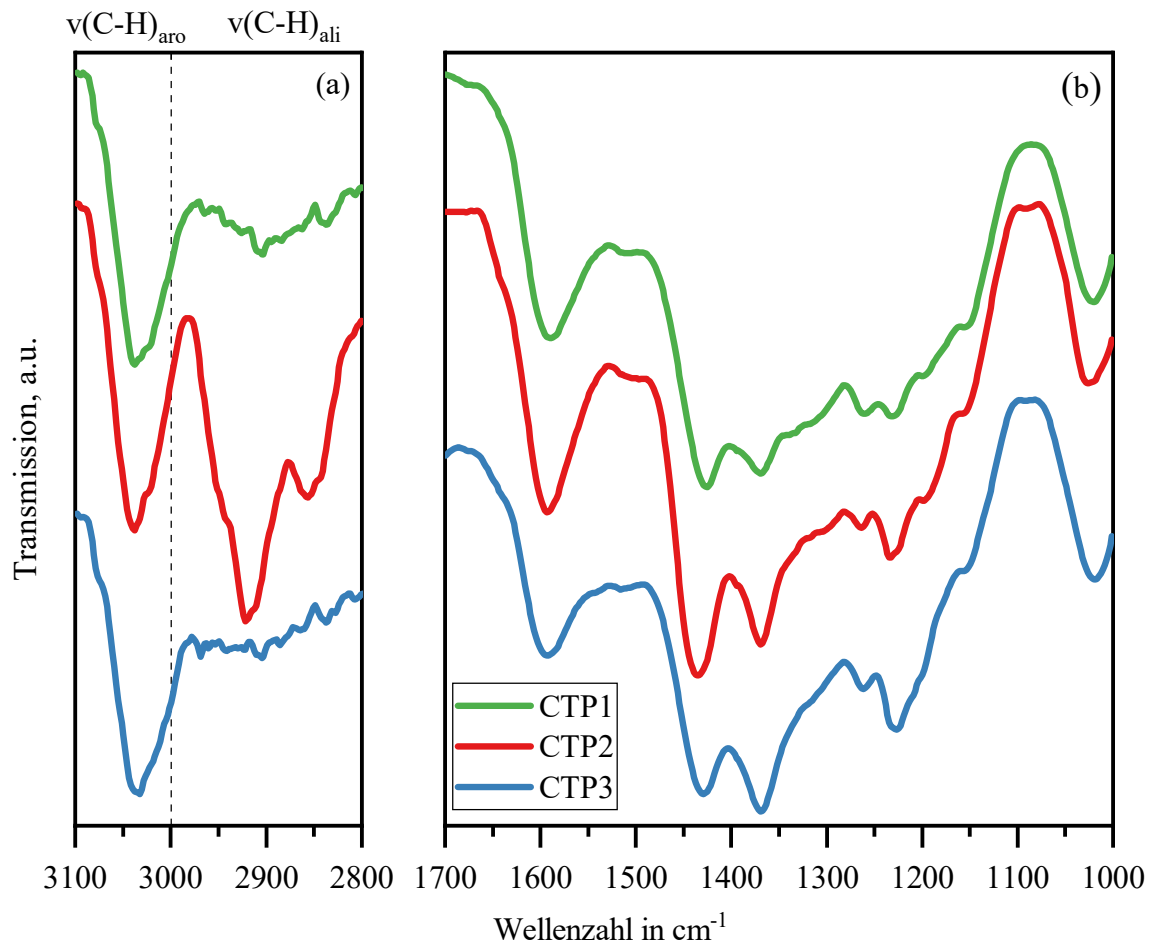


Abbildung 18: FTIR-Spektren der untersuchten Bindemittel zwischen  $3100\text{ cm}^{-1} \geq \tilde{\nu} \geq 2800\text{ cm}^{-1}$  (a) sowie  $1700\text{ cm}^{-1} \geq \tilde{\nu} \geq 1000\text{ cm}^{-1}$  (b)

Bei CTP1 und CTP3 ist in diesem Bereich ein breites Massif an gering intensiven Banden zu beobachten. Bei CTP2 tritt ein starker Peak bei  $\tilde{\nu} = 2920\text{ cm}^{-1}$  auf, der auf die asymmetrischen Valenzschwingung der CH<sub>2</sub>-Gruppe zurückzuführen ist. Die Peakschulter bei ca.  $\tilde{\nu} = 2950\text{ cm}^{-1}$  basiert auf der asymmetrischen Valenzschwingung der CH<sub>3</sub>-Gruppe. Bei  $\tilde{\nu} = 2858\text{ cm}^{-1}$  tritt ein Peak auf, der auf die symmetrische Valenzschwingung der CH<sub>2</sub>-Gruppe zurückzuführen ist. Die leichte Peakschulter bei  $\tilde{\nu} = 2868\text{ cm}^{-1}$  gehört zu der symmetrischen Valenzschwingung der CH<sub>3</sub>-Gruppe. Die Peakschulter in Richtung des niederfrequenten Bereichs bei  $\tilde{\nu} = 2840\text{ cm}^{-1}$  ist auf die symmetrische Valenzschwingung von CH<sub>2</sub>-Gruppen zurückzuführen, die zwei aromatische Ringe überbrücken. Insgesamt zeigt sich bei CTP2 eine Dominanz der CH<sub>2</sub>-Gruppen über die CH<sub>3</sub>-Gruppen. Außerdem ist das Verhältnis von aliphatischen zu aromatischen C-H-

Valenzschwingungen  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}/\nu(\text{C-H})_{\text{aro}}$  im Vergleich zu CTP1 und CTP3 deutlich erhöht. Dies spiegelt einen höheren Anteil alkylsubstituierter aromatischer Verbindungen oder die Anwesenheit gesättigter Kohlenwasserstoffe in CTP2 wider.

Wellenzahlbereich 2:  $1700 \text{ cm}^{-1} \geq \tilde{\nu} \geq 1000 \text{ cm}^{-1}$

Im Wellenzahlbereich  $1700 \text{ cm}^{-1} \geq \tilde{\nu} \geq 1000 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. Abbildung 18b) tritt durch die Absorption des Kohlenstoffgerüsts eine Kombination verschiedener Banden auf, wobei insbesondere die C=C-Valenzschwingungen und die C-H-Deformationsschwingungen stark überlappen und somit eine zweifelsfreie Zuordnung einzelner Banden unmöglich machen. Es ist zu beobachten, dass in allen Proben die gleichen Banden auftreten, die sich jedoch in ihren relativen Intensitäten unterscheiden. Der starke Peak bei  $\tilde{\nu} = 1600 \text{ cm}^{-1}$  ist auf C=C-Valenzschwingungen zurückzuführen. Die Intensität der Bande zeigt für alle Proben die Existenz asymmetrischer aromatischer Einheiten, die durch jegliche Art von Ringsubstitutionen entstehen. Diese Zuordnung wird auch durch die Banden zwischen  $1270 \text{ cm}^{-1} \geq \tilde{\nu} \geq 1200 \text{ cm}^{-1}$  unterstützt, die ebenfalls Defekten an den Molekülrändern durch Substitutionen oder innerhalb der polyaromatischen Strukturen, bspw. durch die Integration nicht-hexagonaler Ringe, zuzuordnen sind. Die Banden bei  $\tilde{\nu} = 1435 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu} = 1370 \text{ cm}^{-1}$  sind auf asymmetrische und symmetrische Deformationsschwingungen aliphatischer  $\text{CH}_{n=2-3}$ -Gruppen zurückzuführen. Im Einklang mit den Beobachtungen des hohen Wellenzahlbereichs, sind diese Banden bei CTP2 stärker ausgeprägt, als bei CTP1 und CTP3.

Wellenzahlbereich 3:  $900 \text{ cm}^{-1} \geq \tilde{\nu} \geq 700 \text{ cm}^{-1}$

In diesem Wellenzahlbereich treten für alle Proben intensive Banden auf, die auf out-of-plane-Deformationsschwingungen (OPLA) der aromatischen C-H-Bindungen zurückzuführen sind. OPLA-Banden reagieren empfindlich auf Ringsubstitutionen. Je mehr C-H-Bindungen an der Schwingung beteiligt sind, desto weiter ist die Bande in Richtung kleinerer Wellenzahlen verschoben. Je nach Anzahl benachbarter Wasserstoffatome in einem Ring, können diese in Solo-, Duo-, Trio- und Quatro-Strukturen unterschieden werden [70]. Da diese Banden allerdings teilweise überlappen, muss vor der Zuordnung zunächst eine Entfaltung der Spektren in diesem Bereich erfolgen. Das Ergebnis der Entfaltung ist in Abbildung 19 dargestellt. CTP1 und CTP3 lassen sich durch jeweils sechs Gauss-Kurven mit einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,9971$  bzw.  $R^2 = 0,9973$  beschreiben. CTP2 lässt sich durch sieben Gauss-Kurven mit einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,9967$  beschreiben. Alle Proben zeigen einen ausgeprägten Peak um  $\tilde{\nu} = 740 \text{ cm}^{-1}$ , der sich der Quatro-Struktur zuordnen lässt, sowie zwei Peaks um  $\tilde{\nu} = 815 \text{ cm}^{-1}$

und  $\tilde{\nu} = 840 \text{ cm}^{-1}$ , die auf Duo-Strukturen zurückzuführen sind. Darüber hinaus zeigen die Proben einen abgetrennten Peak bei  $\tilde{\nu} = 870 \text{ cm}^{-1}$ , der auf isolierte Wasserstoffatome, also die Solo-Struktur zurückzuführen ist. Zusätzlich sind weitere Peaks zu erkennen, die als Peakschultern in Erscheinung treten.

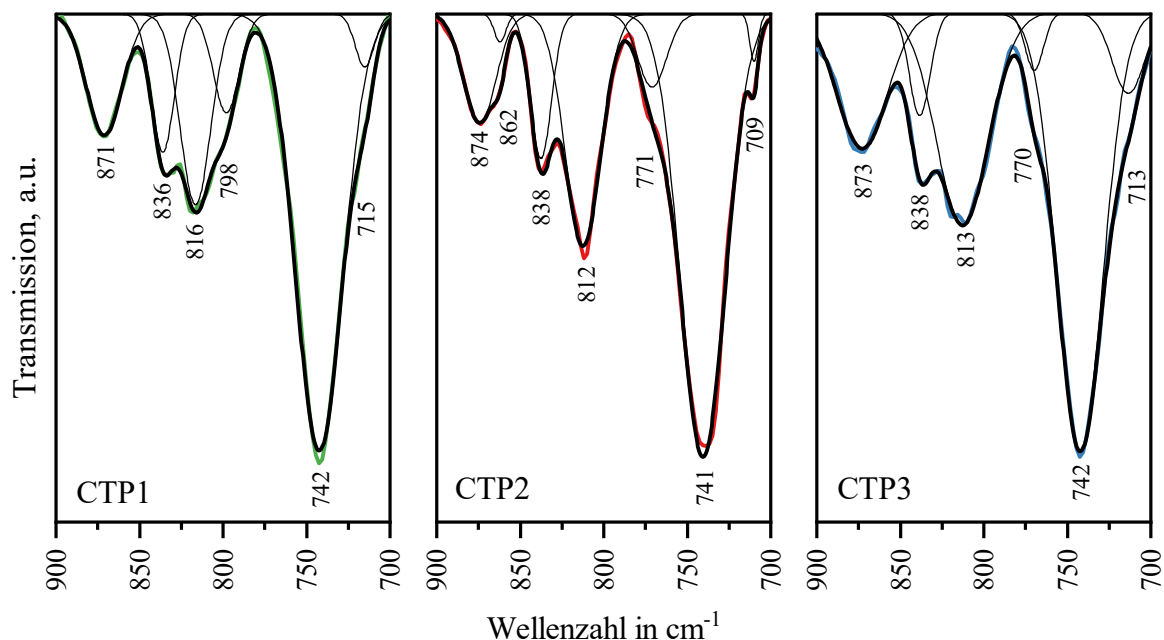


Abbildung 19: Entfaltete IR-Spektren der untersuchten Bindemittel zwischen  $900 \text{ cm}^{-1} \geq \tilde{\nu} \geq 700 \text{ cm}^{-1}$

Der deutlichste Unterschied tritt im Bereich zwischen  $800 \text{ cm}^{-1} \geq \tilde{\nu} \geq 770 \text{ cm}^{-1}$  auf. In CTP1 ist ein Peak bei  $\tilde{\nu} = 798 \text{ cm}^{-1}$  als Peakschulter des Duo-Peaks zu beobachten, der aufgrund seiner Lage auf Trio-Strukturen zurückzuführen ist. Dieser Peak tritt bei CTP2 und CTP3 nicht auf. Hier erscheint ein Peak um  $\tilde{\nu} = 770 \text{ cm}^{-1}$  als Peakschulter des Quatro-Peaks, der aufgrund seiner Lage mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls Trio-Strukturen zuzuordnen ist. Jedoch kommt es trotz einer vorherigen Entfaltung insbesondere bei Trio und Quatro-Wasserstoffpeaks in diesem Wellenzahlbereich zu Überlappungen, sodass dort eine zweifelsfreie Abtrennung von Trio- und Quatro-Strukturen nicht möglich ist. Darüber hinaus ist in allem Proben ein Peak um  $\tilde{\nu} = 715 \text{ cm}^{-1}$  als Peakschulter des Quatro-Peaks zu beobachten. In diesem Bereich überlappen sich die  $\text{CH}_2$ -Rocking-Deformationsschwingungen langer  $\text{CH}_2$ -Seitenketten mit den OPLA-Deformationsschwingungen der Quatro-Strukturen. Da allerdings insbesondere für CTP1 und CTP3 nur sehr schwache aliphatische Valenzschwingungen im hohen Wellenzahlbereich detektiert wurden, sind diese Peaks mit höherer Wahrscheinlichkeit den OPLA-Deformationsschwingungen der Quatro-Strukturen zuzuordnen. Dennoch wurden diese Banden für die

weitere Berechnung der relativen Intensitäten der Wasserstoffatomstrukturen außen vorgelassen. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abbildung 20 dargestellt.

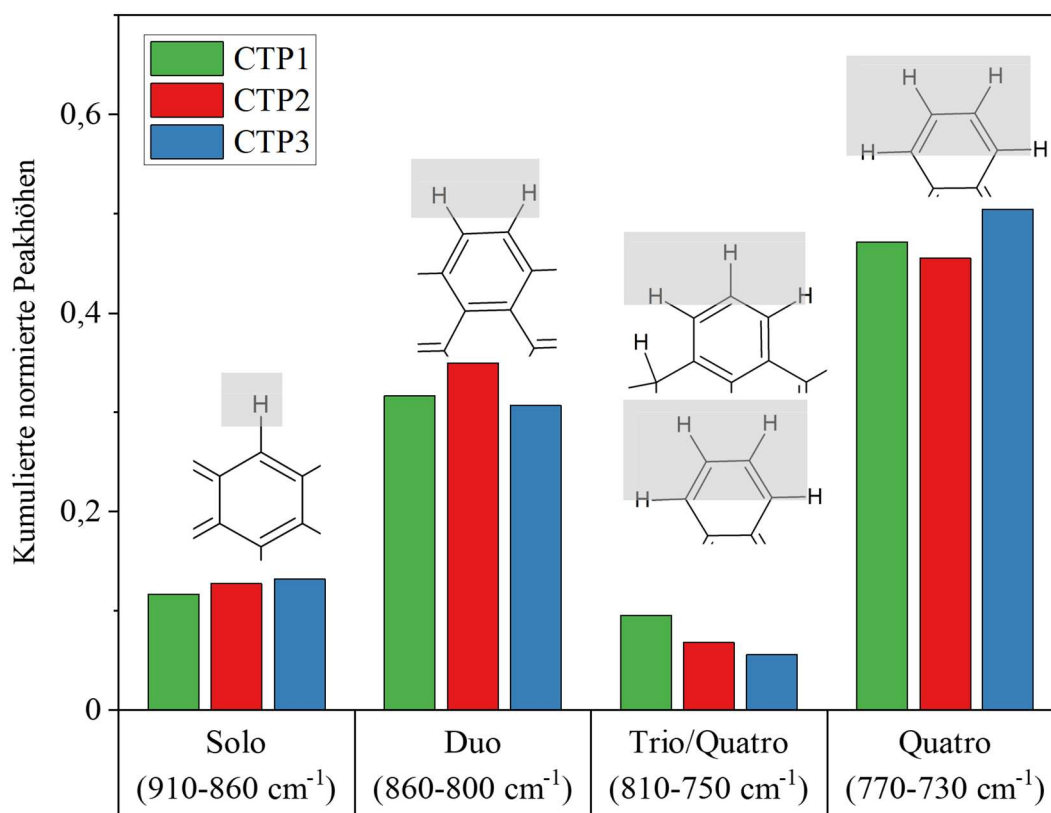


Abbildung 20: Verteilung der Solo-, Duo-, Trio- und Quatro-Wasserstoffpeaks auf Basis der normierten Peakhöhen nach der Entfaltung der IR-Spektren. Die Zuordnung erfolgte anhand von Literaturdaten nach Cerone et al. [83].

Alle Proben zeigen eine ähnliche Intensitätsverteilung. Die Quatro-Banden sind am intensivsten ausgeprägt. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass es sich bereits um eine konservative Berechnung handelt, da sowohl die Peaks bei  $\tilde{\nu} = 715 \text{ cm}^{-1}$  nicht berücksichtigt als auch ein Teil der Quatro-Strukturen als gemischte Trio/Quatro-Strukturen zugeordnet wurden. Dies zeigt den hohen Anteil an aromatischen Einheiten mit vier benachbarten Wasserstoffatomen, im Falle von Eindringen ortho-anellierter polyzyklischer Aromaten. Bemerkenswert ist zudem die geringe Intensität der Trio-Strukturen, die trotz einer möglichen Überbewertung aus o.g. Gründen, in allen Proben den geringsten Anteil darstellen. Dies deutet auf eine hohe Clustergröße der Verbindungen hin, da der relative Anteil an Trio-Strukturen mit zunehmender Clustergröße zugunsten von Solo- und Duo-Strukturen abnimmt [83].

#### 4.1.4 Raman-Spektroskopie

Abbildung 21 zeigt die Raman-Spektren der untersuchten Bindemittel. Der Verlauf der Kurven ist in allen Proben nahezu identisch. Es lassen sich zwei Bereiche mit deutlich erkennbaren Banden beobachten.

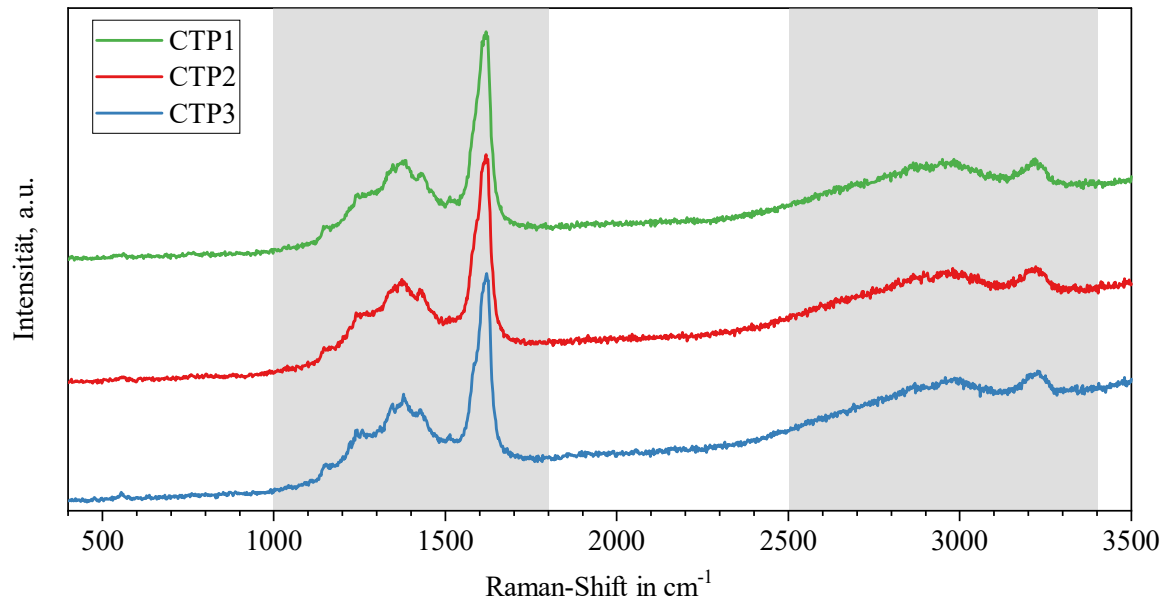


Abbildung 21: Raman-Spektren der untersuchten Bindemittel zwischen  $400 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 3500 \text{ cm}^{-1}$

##### Wellenzahlbereich 1: $1000 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 1800 \text{ cm}^{-1}$

Im Wellenzahlbereich  $1000 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 1800 \text{ cm}^{-1}$  kommt es zu einer starken Überlagerung der Banden. Um eine korrekte Zuordnung der Banden anhand ihrer Peakzentren vornehmen zu können, müssen die Signale in diesem Bereich zunächst entfaltet werden. Alle Spektren lassen sich durch jeweils vier Gauss-Kurven (Gs) und zwei Lorentz-Kurven (Lz) mit einem Bestimmtheitsmaß  $R^2 > 0,99$  beschreiben. Die Peakparameter als Ergebnis der Entfaltung sind für alle Proben in Tabelle 10 dargestellt.



Tabelle 10: Peakparameter als Ergebnis der Entfaltung durch Gauss-Kurven (Gs) und Lorentz-Kurven (Lz)

<b>Probe</b>	<b>Peakparameter</b>	<b>Gs 1</b>	<b>Gs 2</b>	<b>Lz 1</b>	<b>Gs 3</b>	<b>Lz 2</b>	<b>Gs 4</b>
CTP1 <sub>1</sub>	Zentrum, cm <sup>-1</sup>	1161	1243	1371	1436	1597	1620
	Fläche	2,15	7,43	88,02	0,92	43,75	16,00
	FWHM, cm <sup>-1</sup>	42	69	183	30	53	27
CTP1 <sub>2</sub>	Zentrum, cm <sup>-1</sup>	1156	1243	1372	1438	1597	1620
	Fläche	1,45	8,16	84,62	1,27	44,81	15,21
	FWHM, cm <sup>-1</sup>	34	81	181	25	53	27
CTP1 <sub>3</sub>	Zentrum, cm <sup>-1</sup>	1158	1244	1373	1435	1597	1620
	Fläche	1,48	8,00	85,72	0,93	44,43	15,71
	FWHM, cm <sup>-1</sup>	35	76	181	21	54	27
CTP2 <sub>1</sub>	Zentrum, cm <sup>-1</sup>	1160	1242	1371	1434	1596	1620
	Fläche	1,67	7,65	88,73	1,24	44,03	16,04
	FWHM, cm <sup>-1</sup>	39	74	186	21	54	28
CTP2 <sub>2</sub>	Zentrum, cm <sup>-1</sup>	1158	1245	1372	1434	1597	1620
	Fläche	1,44	6,98	78,71	1,16	42,45	13,73
	FWHM, cm <sup>-1</sup>	34	73	184	22	55	27
CTP2 <sub>3</sub>	Zentrum, cm <sup>-1</sup>	1156	1245	1373	1436	1596	1620
	Fläche	1,10	8,25	82,19	1,25	42,83	15,73
	FWHM, cm <sup>-1</sup>	32	79	181	24	54	28
CTP3 <sub>1</sub>	Zentrum, cm <sup>-1</sup>	1157	1240	1373	1436	1597	1621
	Fläche	1,95	7,50	76,48	1,15	37,71	14,38
	FWHM, cm <sup>-1</sup>	41	71	179	27	53	26
CTP3 <sub>2</sub>	Zentrum, cm <sup>-1</sup>	1156	1243	1376	1438	1598	1622
	Fläche	1,55	7,95	71,97	1,12	38,41	13,85
	FWHM, cm <sup>-1</sup>	35	73	170	28	53	26
CTP3 <sub>3</sub>	Zentrum, cm <sup>-1</sup>	1156	1243	1374	1437	1598	1621
	Fläche	1,31	8,48	73,87	1,32	41,12	14,71
	FWHM, cm <sup>-1</sup>	31	74	166	27	54	26

Aufgrund der Ähnlichkeit der Spektren ist das graphische Ergebnis der Entfaltung in Abbildung 22 exemplarisch für CTP1 dargestellt. Die Zuordnung der Banden erfolgte nach Brehm et al. [84], Casiraghi et al. [85] und Sadezky et al. [86].

Alle Spektren zeigen um  $\tilde{\nu} = 1600 \text{ cm}^{-1}$  eine scharfe G-Bande (auch: Graphit-Bande), die sich durch die in-plane Valenzschwingungen der  $sp^2$ -Kohlenstoffatome eines ideal graphischen Gitters ergibt. Darüber hinaus zeigen die Proben eine breite D-Bande (auch: Defekt-Bande) um  $\tilde{\nu} = 1370 \text{ cm}^{-1}$ , die auf Defekte und Störungen im Kohlenstoffgitter zurückzuführen ist. Auch die Bande bei  $\tilde{\nu} = 1620 \text{ cm}^{-1}$ , welche als Schulter der G-Bande auftritt, ist strukturellen Unordnung im Kohlenstoffgitter zuzuordnen. Die Banden bei  $\tilde{\nu} = 1160 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu} = 1240 \text{ cm}^{-1}$  und

$\tilde{\nu} = 1435 \text{ cm}^{-1}$  können solchen Kohlenwasserstoffstrukturen zugeordnet werden, die aus einer Kette aus  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffatomen mit abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen aufgebaut sind.

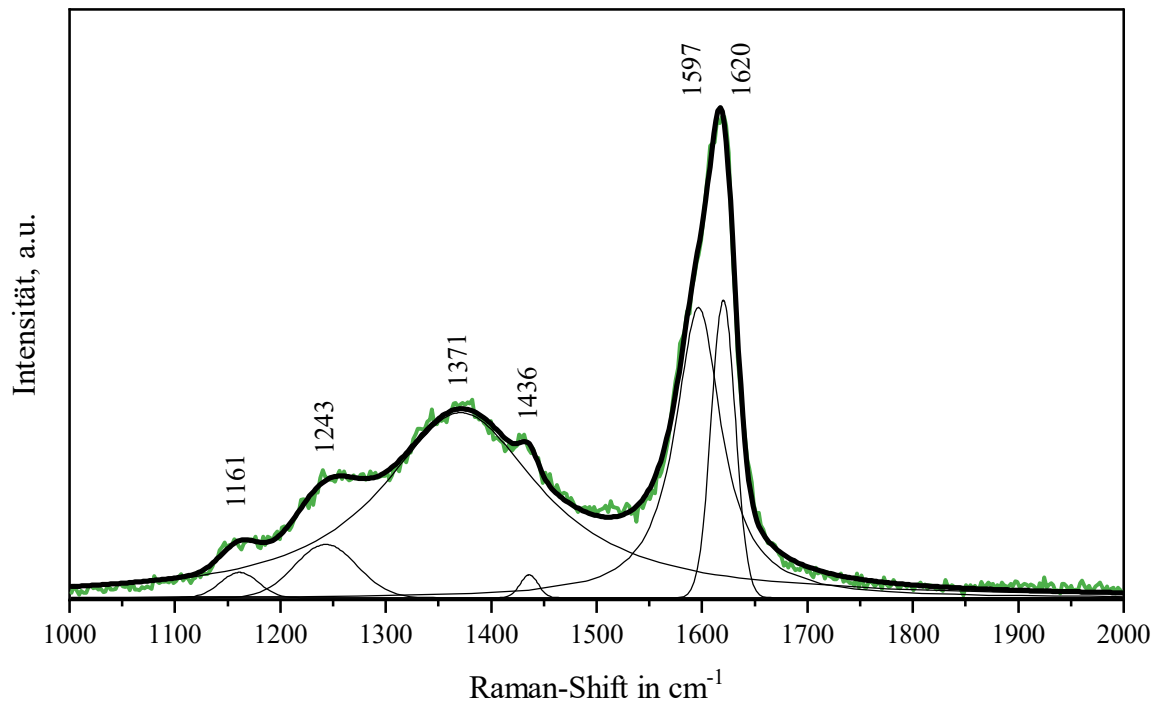


Abbildung 22: Entfaltetes Raman-Spektrum des ersten Replikats von CTP1 im Bereich zwischen  $1000 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 2000 \text{ cm}^{-1}$

### Wellenzahlbereich 2: $2500 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 3400 \text{ cm}^{-1}$

In diesem Wellenzahlbereich zeigen die Raman-Spektren einen breiten Peak um  $\tilde{\nu} = 2900 \text{ cm}^{-1}$ , der auf C-H-Valenzschwingungen zurückzuführen ist. Aufgrund seiner großen Breite und geringen Intensität ist eine zuverlässige Auftrennung der einzelnen Beiträge der Schwingungen von  $\text{sp}^3$  C-H<sub>x=2,3</sub> sowie von aromatischen und olefinischen  $\text{sp}^2$  C-H nicht möglich. Zudem ist bei  $\tilde{\nu} = 3220 \text{ cm}^{-1}$  eine Bande zu beobachten, welche Obertönen der Valenzschwingungen zuzuordnen lässt.

#### 4.1.5 Simultane thermische Analyse

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens der Bindemittelgemische und ihrer Volatilität wurden simultane thermische Analysen durchgeführt. Die Restmassen  $m_R$  der Bindemittelgemische nach Erhitzung auf  $T = 1500 \text{ °C}$  unter Argon-Atmosphäre sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Restmassen  $m_R$  der untersuchten Bindemittelgemische, sowie deren Mittelwerte  $M$  und Standardabweichungen  $s$  der Dreifachbestimmung

Probe	Restmasse $m_R$ in %			$M(m_R)$ in %	$s(m_R)$ in %
	1	2	3		
CTP1	63,67	63,27	62,96	63,30	0,36
CTP2	51,95	52,59	51,84	52,13	0,41
CTP3	48,59	48,00	44,97	47,19	1,94

Abbildung 23 zeigt die aufgenommenen Messkurven der TG- und DTA-Signale in Abhängigkeit der Temperatur.

Die DTA-Kurven (vgl. Abbildung 23b) weisen grundsätzlich eine starke Ähnlichkeit zueinander auf. Es wird deutlich, dass über den gesamten Messzeitraum sowohl endotherme als auch exotherme Phänomene auftreten, die sich aufgrund der Komplexität der Proben teilweise überlagern. Bei den DTA-Kurven handelt es sich also insgesamt um das Ergebnis der Überlappung konkurrierender Wärmeeffekte bedingt durch Verflüchtigungen, Polymerisations-, Polykondensations- und Crackingreaktionen, molekulare Umlagerungen sowie Wasserstoffübertragungen [43, 45, 87]. Hierbei ist zu beobachten, dass exotherme Effekte verstärkt bei niederen und endotherme Effekte bei höheren Temperaturen auftreten.

Auch die TG-Kurven (vgl. Abbildung 23a) zeigen grundsätzliche Gemeinsamkeiten. So sind bei niedrigen Temperaturen zunächst keine Massenverluste zu beobachten. Mit fortschreitender Messung kommt es zu starken Massenverlusten, bevor die Kurve bei höheren Temperaturen deutlich abflacht.

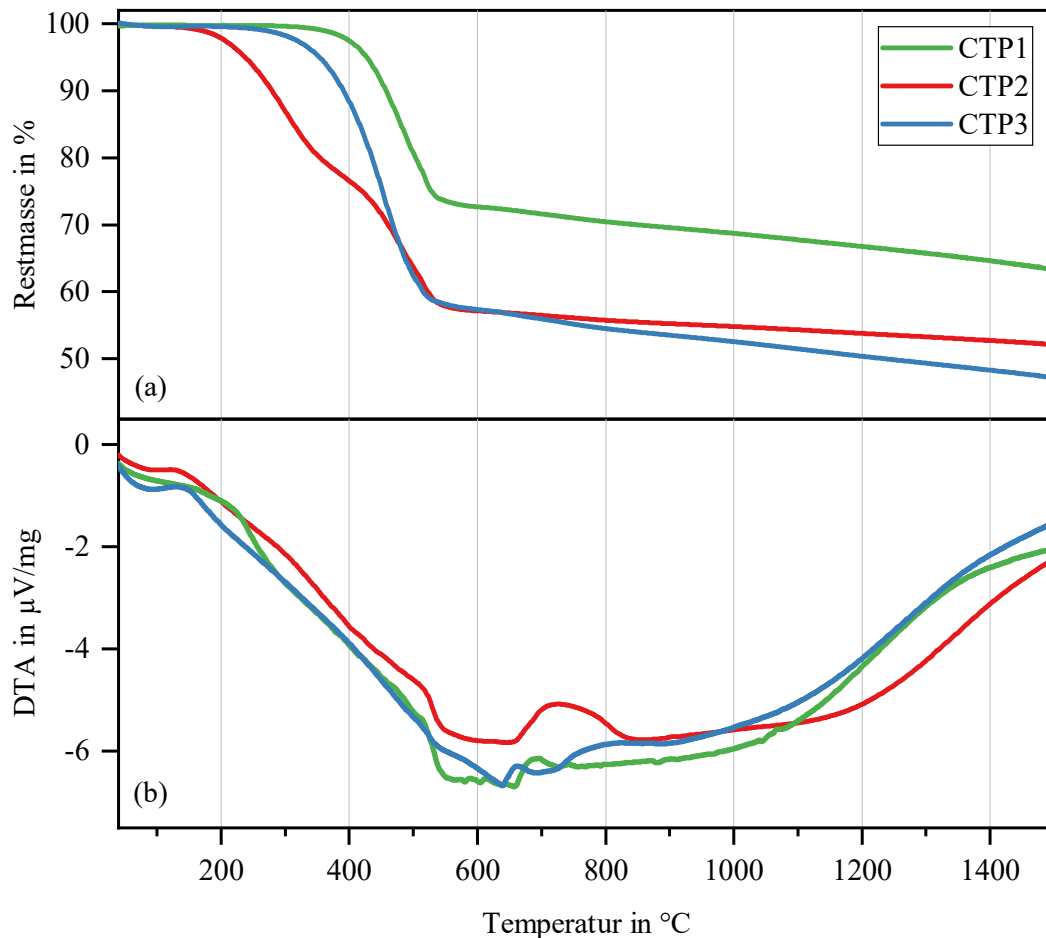


Abbildung 23: Gemittelte TG-Kurven (a) und DTA-Kurven (b) der STA-Messungen für  $T \leq 1500 \text{ }^\circ\text{C}$

Zusammengenommen lassen sich drei Bereiche voneinander abgrenzen.

#### Bereich 1: Massenkonstanz und endotherme Effekte

Zu Beginn der Messung ist bei allen Proben ein schwach exothermer Charakter zu erkennen. Dennoch tritt insbesondere bei CTP2 im Temperaturbereich  $110 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$  und bei CTP3 zwischen  $110 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 160 \text{ }^\circ\text{C}$  ein schwacher, endothermer Peak auf. Auch wenn dieses Phänomen bei CTP1 deutlich schwächer ausgeprägt ist, lässt sich auch hier beobachten, dass die negative Steigung der DTA-Kurve erst ab  $T > 230 \text{ }^\circ\text{C}$  deutlich zunimmt. Gleichzeitig gehen diese endothermen Effekte nicht mit einem unmittelbaren Massenverlust einher, sondern markieren vielmehr den Startpunkt der Massenverluste der jeweiligen Proben, sodass sie auf die unterschiedlichen Erweichungsbereiche der Bindemittelgemische zurückführen lassen [40, 43].

Bereich 2: Starker Massenverlust und exotherme Effekte

Mit ansteigenden Temperaturen kommt es bei allen Proben zu signifikanten und in der Summe exothermen Massenverlusten. Die Endtemperatur dieses Massenverlustes ist bei allen untersuchten Proben mit  $T = 600 \text{ °C}$  vergleichbar. Im Gegensatz dazu, weichen die Starttemperaturen deutlich voneinander ab, was den unterschiedlichen Anteil volatiler Verbindungen in den Proben zeigt. So beginnt der Massenverlust bei CTP2 bereits bei  $T = 220 \text{ °C}$  und ist somit deutlich weiter nach links verschoben als bei CTP3 mit  $T = 380 \text{ °C}$  und CTP1 mit  $T = 420 \text{ °C}$ . Zur detaillierten Untersuchung der Massenverluste wurde die erste Ableitung der TG-Kurven herangezogen (vgl. Abbildung 24).

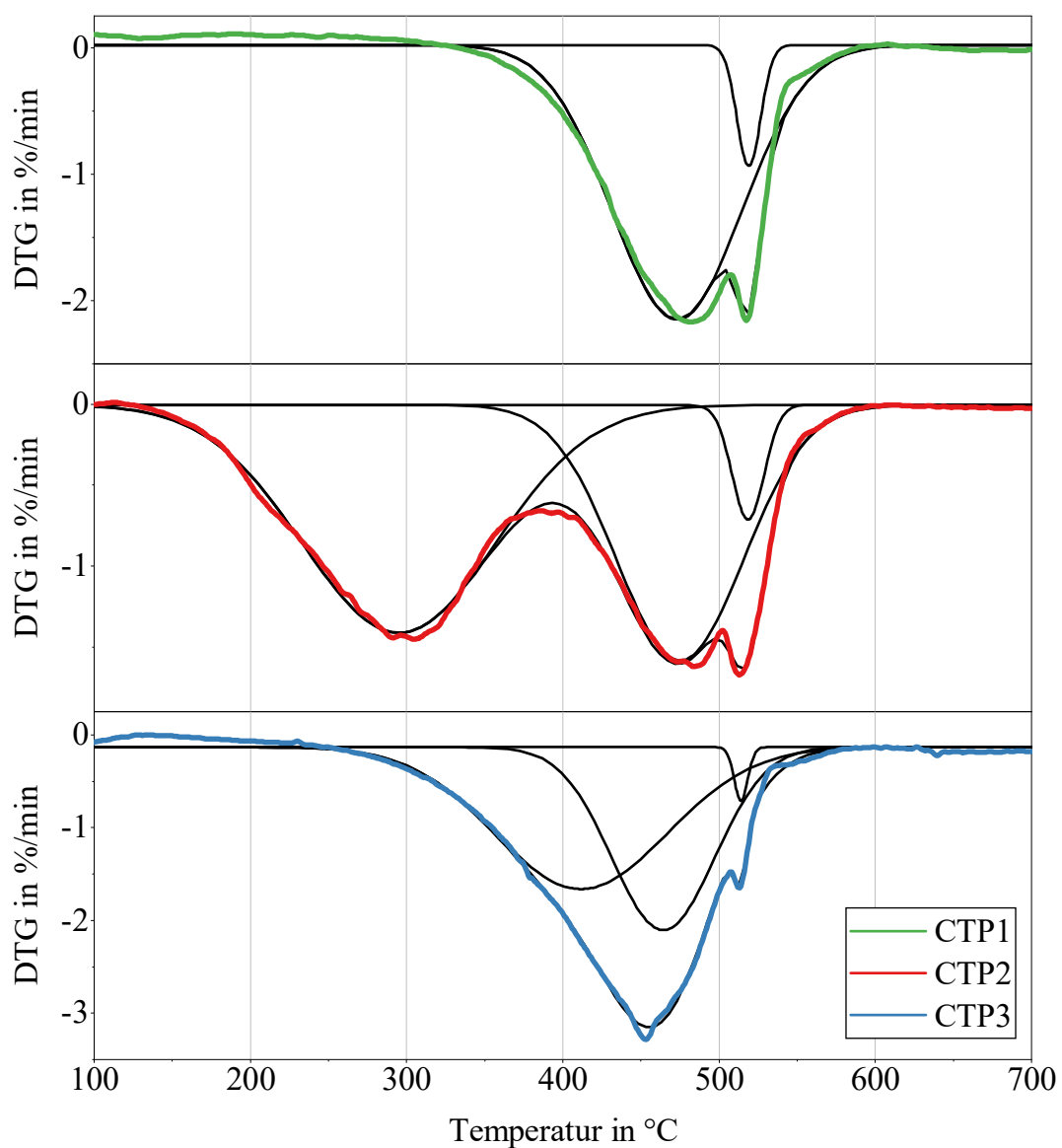


Abbildung 24: Entfaltete DTG-Kurven im Bereich zwischen  $100 \text{ °C} \leq T \leq 700 \text{ °C}$

Die DTG-Kurven zeigen, dass auch der Massenverlust in diesem Bereich das Resultat der Überlagerung unterschiedlicher Phänomene ist, sodass eine Entfaltung der Kurven vorgenommen wurde. Die DTG-Kurven von CTP2 und CTP3 wurden mit drei Gauss-Kurven und einer Güte von  $R^2 = 0,997$  angepasst, während der Fit von CTP1 ein  $R^2 = 0,986$  besitzt und aus zwei Gauss-Kurven aufgebaut ist.

Alle Proben zeigen zwei ähnliche Peaks, die ihre Maxima bei  $465\text{ °C} \leq T \leq 475\text{ °C}$  bzw.  $515\text{ °C} \leq T \leq 520\text{ °C}$  erreichen. Diese beiden Massenverluste gehen mit einem verstärkt exothermen Signal der DTA-Kurve einher, sodass es sich hierbei um Polymerisationsreaktionen mit der damit einhergehenden Abspaltung kleinerer, flüchtiger Moleküle handelt [43, 45]. Darüber hinaus zeigen CTP2 und CTP3 einen weiteren, breiten Massenverlust bei niedrigeren Temperaturen, der bei CTP1 nicht auftritt. Der maximale Massenverlust bei CTP2 wird hier bei  $T = 295\text{ °C}$  erreicht und tritt damit deutlich früher auf als der von CTP3 bei  $T = 412\text{ °C}$ . Dieser Massenverlust ist auf die Verflüchtigung thermisch stabiler Verbindungen mit geringem und mittlerem Molekulargewicht zurückzuführen [36, 40, 44, 45].

### Bereich 3: Konstanter Massenverlust und endotherme Effekte

Ab  $T > 600\text{ °C}$  überwiegen die endothermen Effekte, die ihr lokales Maximum zwischen  $650\text{ °C} \leq T \leq 700\text{ °C}$  erreichen. Gleichzeitig gehen diese mit einem leichten lineareren Massenverlust einher, der auf die abschließende Aromatisierung der Verbindungen und die hiermit einhergehende Abspaltung von Wasserstoff zurückzuführen ist [87]. Anhand der stetig abfallenden Masse bis  $T = 1500\text{ °C}$  wird deutlich, dass die Ausbildung der planaren aromatischen Strukturen auch bei der Endtemperatur nicht vollständig abgeschlossen ist [43].

#### **4.1.6 Hochauflösende Flugzeit-Massenspektrometrie**

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen mittels Direkteinlass in ein hochauflösendes Flugzeit-Massenspektrometer (DIP-HR-TOFMS) dargestellt. Hierbei ist den Ergebnissen hinsichtlich des strukturellen und chemischen Aufbaus der Bindemittelgemische ein Unterkapitel vorangestellt, das sich mit der Validierung der Methode und der sich anschließenden Prozessierung der massenspektrometrischen Daten befasst. Das letzte Teilkapitel zeigt dann einen umfassenden Ansatz zur Auswertung der Daten mittels multivariater statistischer Verfahren.

#### 4.1.6.1 Methodenvalidierung

Zur Untersuchung des Leistungspotentials der DIP-HR-TOFMS-Messungen wurden zunächst Messungen an einer bekannten PAK-Mischung mit den vier Referenzanalyten aus Tabelle 12 durchgeführt.

Tabelle 12: Referenzmaterialien der PAK-Mischung

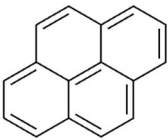
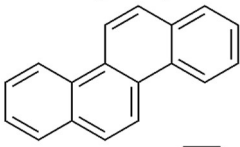
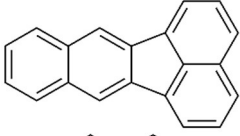
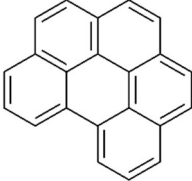
Nr.	Analyt	Summenformel	<i>m/z</i>	Struktur	Sdp. in °C [88]
1	Pyren	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202		404
2	Chrysen	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228		448
3	Benzo(k)fluoranthen	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252		480
4	Benzo(ghi)perylen	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276		550

Abbildung 25a zeigt die normierten extrahierten Ionenströme der Molekül-Ionen der Analyten in Abhängigkeit zur Analysezeit *t*.

Zu Beginn der Messung wird ausschließlich Pyren detektiert. Mit steigender Temperatur erfolgt auch die Freisetzung der weiteren Referenz-Analyten in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte. Die zeitlich versetzten Peakmaxima der Ionenströme zeigen eine thermische Trennung der Analyten, welche auf der sukzessiven Temperaturerhöhung basiert. Darüber hinaus ist zu beobachten, dass die vier Analyten direkt zu Beginn der Messung und somit bei niedrigen Temperaturen von  $T < 240$  °C detektiert werden. Der Vergleich der DIP-Freisetzungstemperaturen mit den Siedepunkten der Analyten unter Atmosphärendruck zeigt eine Temperaturdifferenz von  $\Delta T = 354$  °C  $\pm$  22 °C (vgl. Abbildung 25b). Diese effektive Siedepunktniedrigung ist auf den vorherrschenden Unterdruck im System zurückzuführen und erlaubt somit auch die Verdampfung höhermolekularer Analyten. In diesem Zusammenhang zeigt die Detektion von Pyren direkt zu Beginn der Messung allerdings auch, dass es durch den Unterdruck zu einer

unmittelbaren Verdampfung niedermolekularer Verbindungen kommt, bevor diese detektiert werden können.

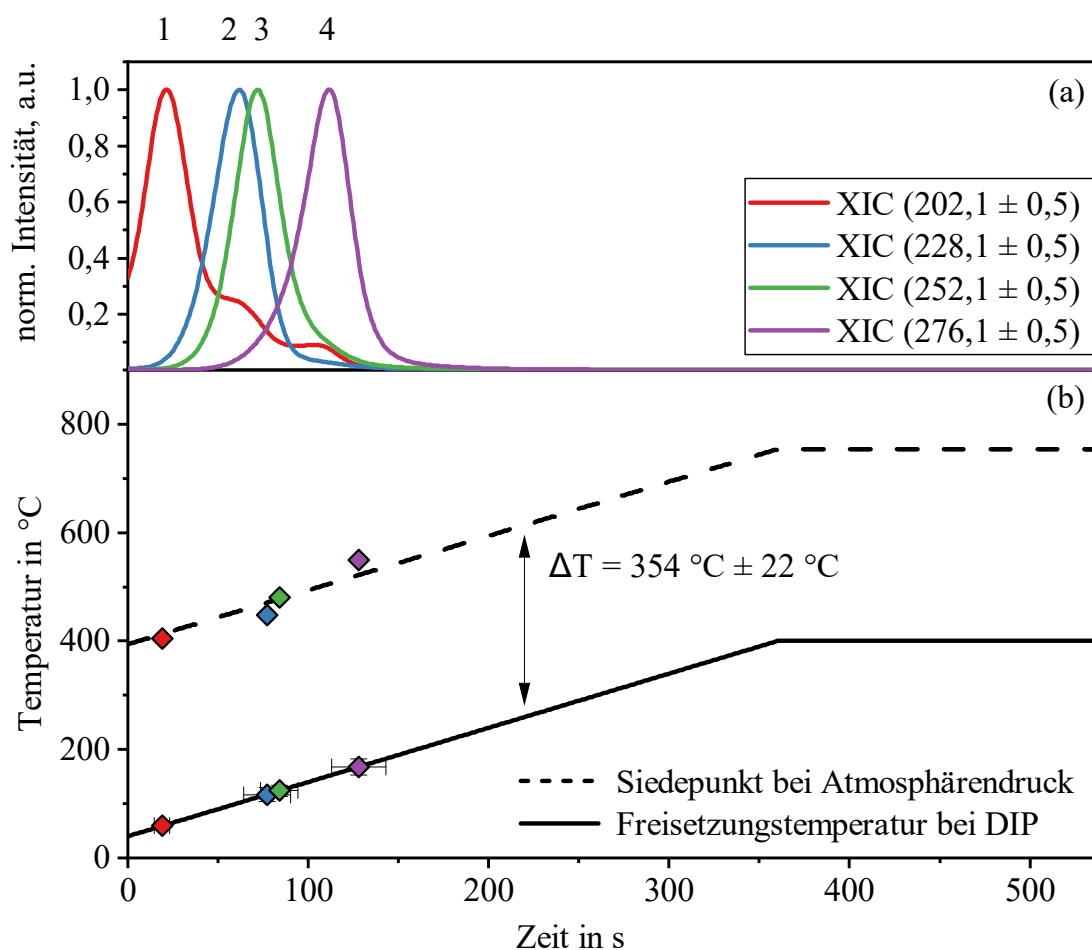


Abbildung 25: Normierte extrahierte Ionenströme der vier Analyten des PAK-Standards (a) sowie der Vergleich ihrer Literatur-Siedepunkte unter Atmosphärendruck und ihrer DIP-Freisetzungstemperaturen (b)

Als weitere Kriterien zur Untersuchung des Leistungspotentials der DIP-HR-TOFMS-Messungen wurden die Massengenauigkeit und die Auflösung der Messung der Referenz-Analyten betrachtet.

Über alle Messungen und alle Analyten hinweg wurden  $n = 5924$  Signale mit einer mittleren relativen Massengenauigkeit  $M_{MG} = 0,3612 \text{ ppm}$  und einer Standardabweichung  $s_{MG} = 1,1020 \text{ ppm}$  detektiert. Das 95 %-Konfidenzintervall ist durch  $KI_{95} = [0,3331 \text{ ppm}; 0,3892 \text{ ppm}]$  gegeben.

Abbildung 26 zeigt außerdem die Verteilung der relativen Massengenauigkeit separiert für jede Messung der Dreifachbestimmung und jeden der vier untersuchten Analyten.



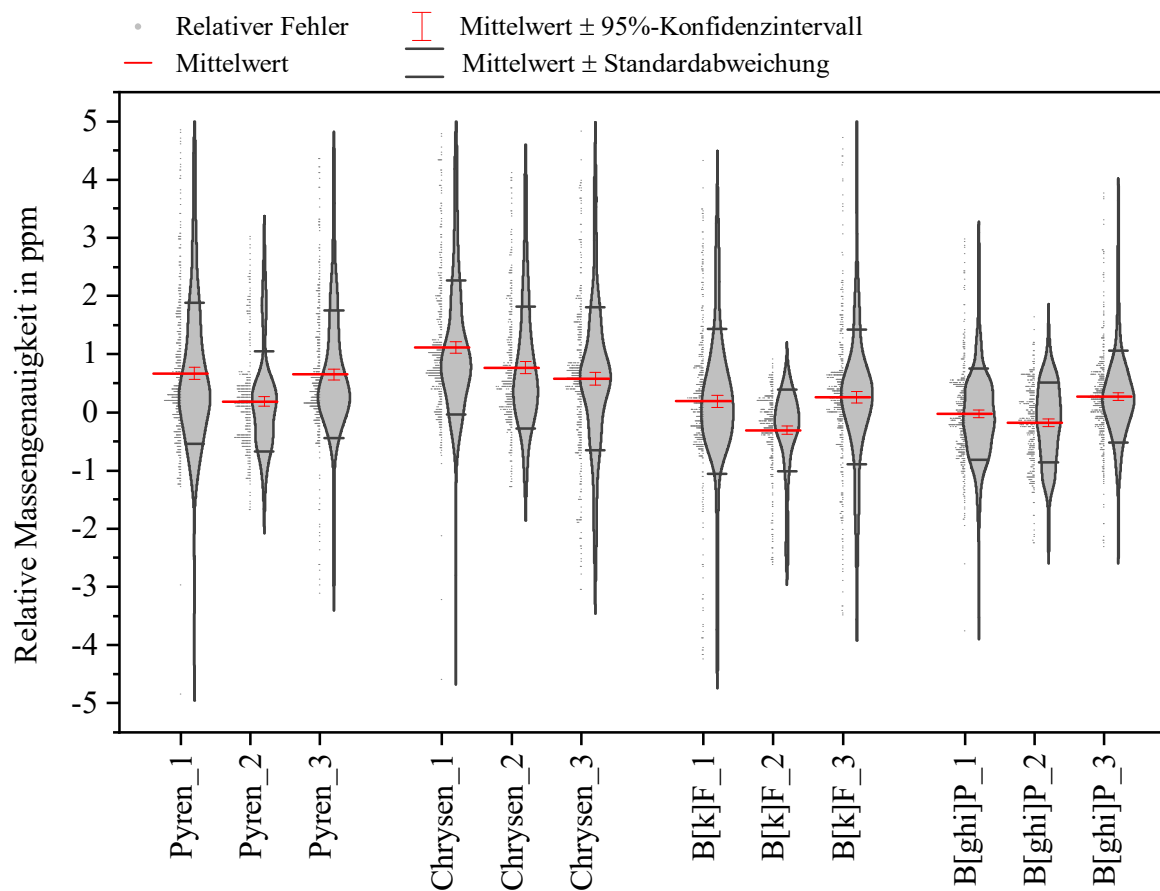


Abbildung 26: Verteilung der relativen Massengenauigkeit der DIP-HR-TOFMS-Dreifachbestimmung unterteilt in die Standard-Analyten, sowie Mittelwerte des relativen Fehlers, Stichprobenstandardabweichung und 95%-Konfidenzintervalle

Alle Mittelwerte  $M_{MG}$  liegen im Intervall  $I = [-0,31 \text{ ppm}; 1,12 \text{ ppm}]$ . Zudem sind keine Trends innerhalb der Messungen oder hinsichtlich einzelner Analyten auszumachen.

Die  $n = 5924$  Signale haben eine mittlere Auflösung  $M_A = 31307$  mit einer Standardabweichung  $s_A = 4197$ . Das 95 %-Konfidenzintervalls ist durch  $KI_{95} = [31200; 31414]$  gegeben.

Die Überprüfung der Reproduzierbarkeit, sowohl der Messmethode als auch der Datenprozessierung, erfolgte an den konkreten CTP-Bindemittelproben. Hierzu wurden von jeder Probe drei Replikate aufgenommen, welche im Anschluss unabhängig voneinander mit dem gleichen Skript prozessiert wurden. Tabelle 13 zeigt, dass in allen CTP-Proben mehr als 70 % aller detektierten Ionen innerhalb eines 5 ppm Fehlerfensters zugeordnet werden konnten. Die niedrigen Standardabweichungen der Zuordnungsquoten verdeutlichen die gute Reproduzierbarkeit der DIP-HR-TOFMS-Messungen und der anschließenden Datenverarbeitung.

Tabelle 13: Zuordnungsquote, mittlere relative Massengenauigkeit sowie Standardabweichungen nach der Datenprozessierung der DIP-HR-TOFMS-Messungen der Bindemittelproben

	CTP1	CTP2	CTP3
<b>Zuordnungsquote in %</b>	77,7 ( $\pm 1,4$ )	78,9 ( $\pm 1,6$ )	73,7 ( $\pm 1,3$ )
<b>Relative Massengenauigkeit in ppm</b>	1,92 ( $\pm 0,01$ )	1,89 ( $\pm 0,09$ )	1,94 ( $\pm 0,03$ )

Die Venn-Diagramme in Abbildung 27 bieten eine Übersicht der Verteilung einzelner Features innerhalb der aufgenommenen Replikate. Tritt ein Feature in einem Replikat auf, so wird ihm die Zahl 1 zugeordnet, tritt es hingegen nicht auf wird die Zahl 0 zugeordnet. Bei drei Replikaten ergeben sich so sieben Gruppen. Features, die in allen Replikaten auftreten werden der Gruppe 111 zugeordnet. Features, die in zwei Replikaten auftreten werden den Gruppen 110, 101 bzw. 011 und Features, die nur in einem Replikate auftreten werden den Gruppen 100, 010 bzw. 001 zugeordnet. Es wird deutlich, dass in allen Proben die Mehrheit der zugeordneten Features, bezogen auf deren Anzahl, in allen drei Replikaten (111) auftritt.

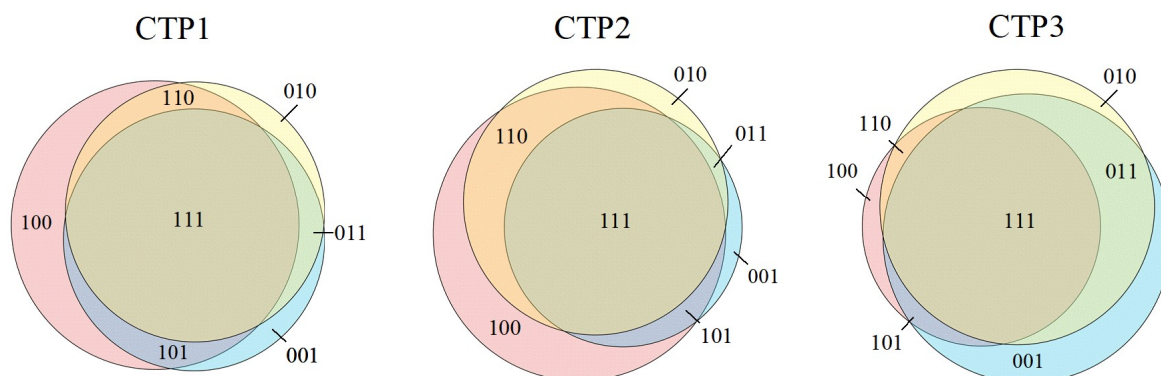


Abbildung 27: Venn-Diagramme der zugeordneten Verbindungen der Dreifachbestimmungen (1 = Verbindung tritt auf, 0 = Verbindung tritt nicht auf)

Tabelle 14 zeigt neben der relativen Anzahl der Gruppen auch deren relative Intensität.

Tabelle 14: Relative Anzahl und Intensität der Features, die in allen Replikaten, in zwei Replikaten oder in einem Replikat auftreten. Abweichungen von 100 % sind auf Rundungen zurückzuführen.

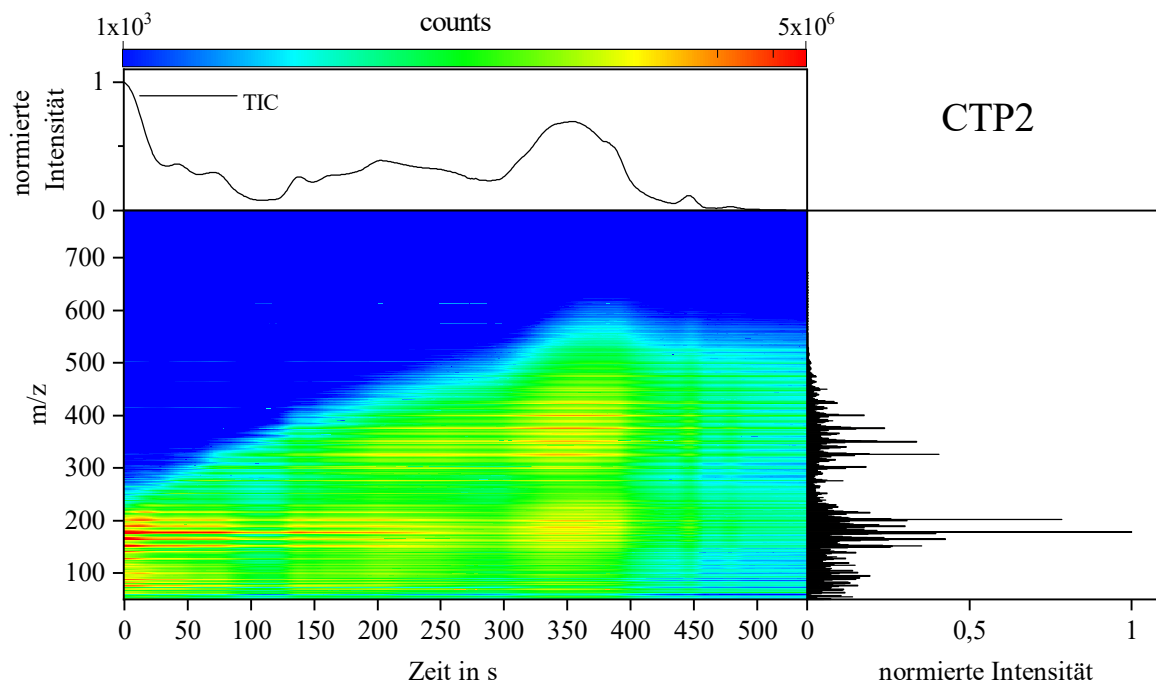
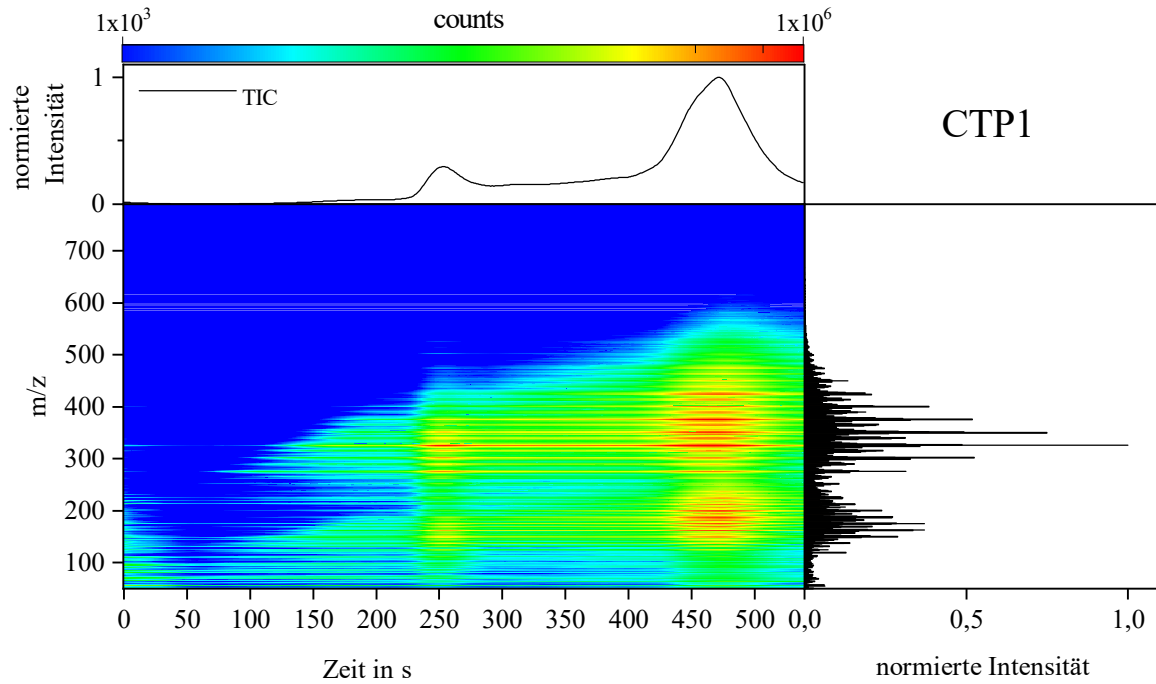
	<b>CTP1</b>	<b>CTP2</b>	<b>CTP3</b>
# Features, gesamt	30164	33576	32210
<i>Features in drei Replikaten (111)</i>			
Rel. Anzahl in %	55,6	50,9	49,8
Rel. Intensität in %	99,1 ( $\pm 0,4$ )	97,7 ( $\pm 0,9$ )	98,5 ( $\pm 1,6$ )
<i>Features in zwei Replikaten (110 oder 101 oder 011)</i>			
Rel. Anzahl in %	18,7	23,7	27,5
Rel. Intensität in %	0,6 ( $\pm 0,2$ )	1,4 ( $\pm 0,6$ )	1,0 ( $\pm 0,8$ )
<i>Features in einem Replikat (100 oder 010 oder 001)</i>			
Rel. Anzahl in %	25,6	25,4	22,7
Rel. Intensität in %	0,2 ( $\pm 0,2$ )	0,9 ( $\pm 0,9$ )	0,5 ( $\pm 0,7$ )

Hierbei wird deutlich, dass 111-Features probenübergreifend zwar nur etwa 50 % der Gesamtanzahl aber mehr als 97 % der Gesamtintensität repräsentieren. Bei den Verbindungen die nur in einem oder zwei Replikaten auftreten, handelt es sich also nur um solche mit einer sehr geringen Intensität bezogen auf die Gesamtintensität. Dies umfasst sowohl Verbindungen, die nur einen sehr geringen Anteil an der Probe ausmachen, als auch Untergrundsignale sowie Verunreinigungen.

#### **4.1.6.2 Struktureller und chemischer Aufbau**

##### 4.1.6.2.1 Molekularmassenverteilung

Die Konturenplots in Abbildung 28 bis Abbildung 30 zeigen die  $m/z$  der Ionen in Abhängigkeit zur Analysezeit. Aufgrund der starken Intensitätsunterschiede unterschiedlicher Ionen wurden die Intensitäten logarithmisch dargestellt. Die Summenspektren wurden durch die Addition der Intensitäten je  $m/z$  über die gesamte Analysezeit gebildet, während der Ionenstrom die addierte Intensität pro Sekunde beschreibt.



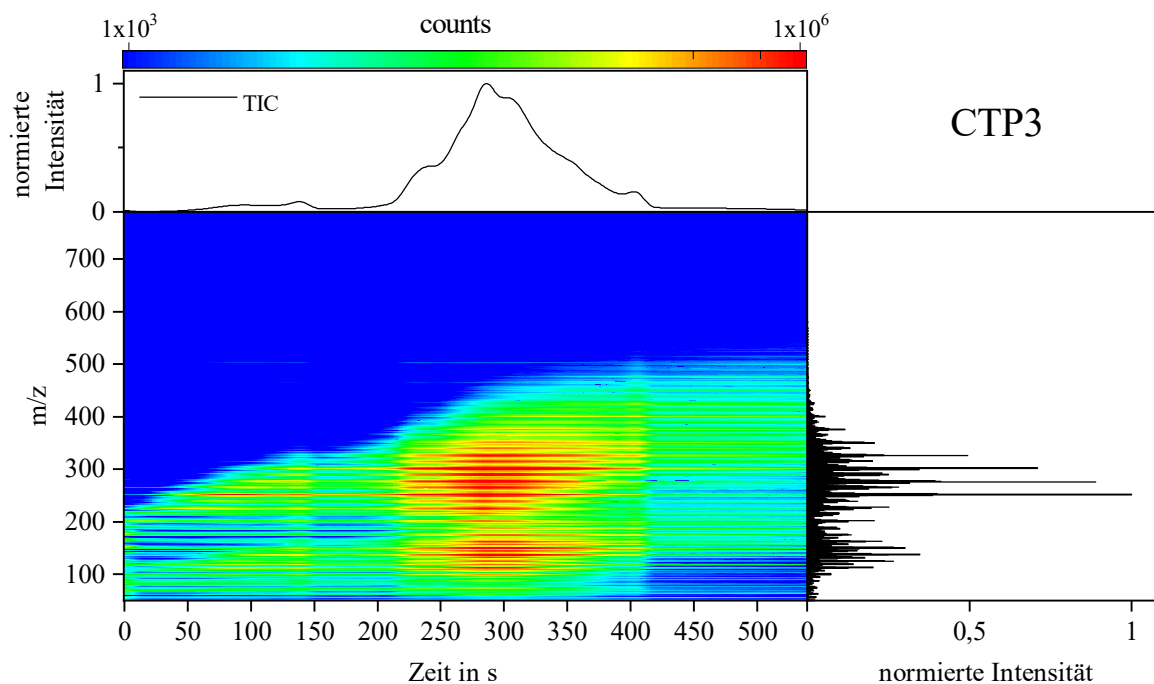


Abbildung 30: DIP-HR-TOFMS-Messung von CTP3. Konturenplot mit der logarithmierten Intensität der detektierten  $m/z$  in Abhängigkeit zur Analysezeit  $t$  (mittig), Gesamtionenstrom in Abhängigkeit zur Analysezeit  $t$  (oben) und Summenspektrum (rechts).

Es wird deutlich, dass bei CTP1 und CTP2 im gesamten Bereich zwischen  $50 < m/z < 600$  und bei CTP3 zwischen  $50 < m/z < 500$  verschiedenste Ionen detektiert werden. Die maximalen  $m/z$  steigen hierbei über die Analysezeit an. Dies ist auf den angelegten Temperaturgradienten zurückzuführen und zeigt gleichzeitig die thermische Auftrennung der Analyten. Dass trotz dieser Auftrennung zu jedem Zeitpunkt eine Vielzahl an  $m/z$  detektiert werden, liegt an der Komplexität der Proben und beweist die Existenz einer Vielzahl an Verbindungen.

Die Intensitätsverteilung der einzelnen Ionen hingegen unterscheidet sich zwischen den Proben deutlich, was insbesondere an den TIC-Kurven und Summenspektren erkennbar ist. Die TIC-Kurve von CTP1 zeigt bis  $t < 100$  s nur sehr geringe Intensitäten. Im Verlauf der Messung sind zwei deutliche Maxima bei  $t = 250$  s und  $t = 470$  s zu erkennen. Hierbei tritt der größte Anteil der Intensität am Ende der Messung bei  $t > 400$  s und somit bei der Endtemperatur  $T = 400$  °C auf. Im Gegensatz dazu erreicht der Gesamtionenstrom bei CTP2 sein Intensitätsmaximum direkt zu Beginn der Messung und somit bei niedrigen Temperaturen. Im weiteren Messverlauf werden dann konstant Ionen detektiert, bevor bei  $t = 350$  s ein lokales Maximum auftritt, dessen Intensität aber geringer ist als zu Beginn der Messung. Vergleichbar mit CTP1 werden auch bei CTP3 zu Beginn der Messung nur wenige Ionen detektiert. Die TIC-Kurve wird in diesem Fall

von einem breiten Bereich zwischen  $200 \text{ s} < t < 400 \text{ s}$  dominiert, in dem ein Großteil der Intensität auftritt.

Diese Unterschiede zwischen den Proben spiegeln sich auch in den zugehörigen Summenspektren wider. Das Summenspektrum von CTP1 zeigt zwei Bereiche mit erhöhter Intensität, deren Verteilungen gaußförmig aufgebaut sind. Hierbei ist der höhermolekulare Bereich zwischen  $m/z$  250 und  $m/z$  450 deutlich intensiver und erreicht sein Maximum bei  $m/z$  326. CTP3 zeigt einen ähnlichen Aufbau des Summenspektrums mit einer Verschiebung des Intensitätsmaximums hin zum niedermolekularen Bereich zwischen  $200 < m/z < 400$  und einem Intensitätsmaximum bei  $m/z$  252. Wie auch bei den TIC-Kurven unterscheidet sich das Summenspektrum von CTP2 deutlich von den beiden anderen Proben. Vergleichbar mit CTP1 ist auch hier eine gaußförmige Glocke zwischen  $250 < m/z < 450$  mit einem lokalen Maximum bei  $m/z$  326 zu beobachten. Die intensivsten  $m/z$  werden hier allerdings im niedermolekularen Bereich zwischen  $120 < m/z < 200$  und einem Intensitätsmaximum bei  $m/z$  178 erreicht. Darüber hinaus zeigt diese Probe auch im Bereich  $m/z < 100$  deutliche Peaks, die bei den anderen Proben nicht zu beobachten waren.

Neben den Unterschieden in der Intensitätsverteilung der Ionen ist allerdings in allen Proben eine grundsätzliche Ähnlichkeit im Aufbau der Summenspektren zu beobachten. Hierbei sind besonders die zwei separaten Gaußglocken, sowie die Dominanz einzelner Ionen charakteristisch. Abbildung 31 zeigt eine Vergrößerung der Summenspektren des hochmolekularen Bereichs.

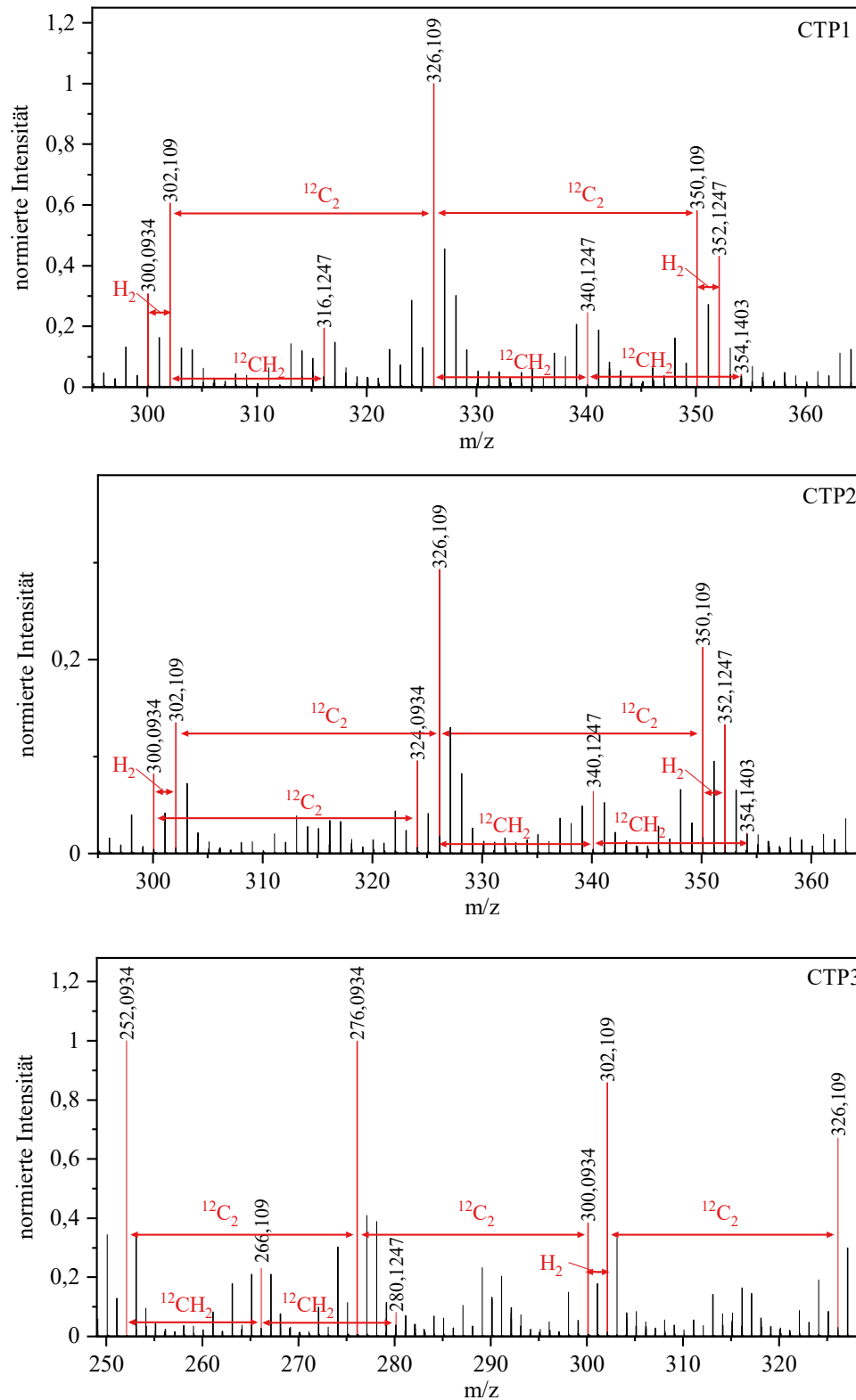


Abbildung 31: Vergrößerte Summenspektren des hochmolekularen Bereichs der untersuchten Bindemittel mit charakteristischen Massendifferenzen

Es ist zu beobachten, dass in allen Proben dieses Bereichs Ionen mit einem geraden  $m/z$  deutlich höhere Intensitäten aufweisen als solche mit einem ungeraden  $m/z$ . Dieses Phänomen ist vor allem auf zwei charakteristische und sich wiederholende Massendifferenzen zurückzuführen. Die signifikanteste Massendifferenz stellt  $\Delta m = 24$  Da dar, was der exakten Masse zweier Kohlenstoffatome  $C_2$  entspricht. Zudem kann vermehrt die Massendifferenz  $\Delta m = 2,0156$  Da beobachtet werden, welche auf der Inkorporation bzw. Eliminierung zweier Wasserstoffatome  $H_2$  basieren. Zusammengenommen sind diese beiden geradzahligen Massendifferenzen charakteristisch für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe mit der gleichen Anzahl aliphatischer Einheiten aber einer anderen Anzahl der aromatischen Kerne. Die Massendifferenz  $\Delta m = 14,0157$  Da basiert auf der Inkorporation bzw. Eliminierung einer  $CH_2$ -Einheit und kann auf Verbindungen mit der gleichen Anzahl aromatischer Kerne, aber einer unterschiedlichen Anzahl oder Länge aliphatischer Seitenketten zurückgeführt werden. Sie ist in allen Proben ausgehend von einem intensiven geradzahligen  $m/z$  zu beobachten. Hierbei zeigt sich allerdings, dass die Intensität mit steigender Anzahl an  $CH_2$ -Einheiten rapide nachlässt, wobei bereits die Inkorporation von lediglich einer  $CH_2$ -Einheit zu einer signifikanten Intensitätsminderung führt.

Die vergrößerten Summenspektren des niedermolekularen Bereichs sind in Abbildung 32 dargestellt.



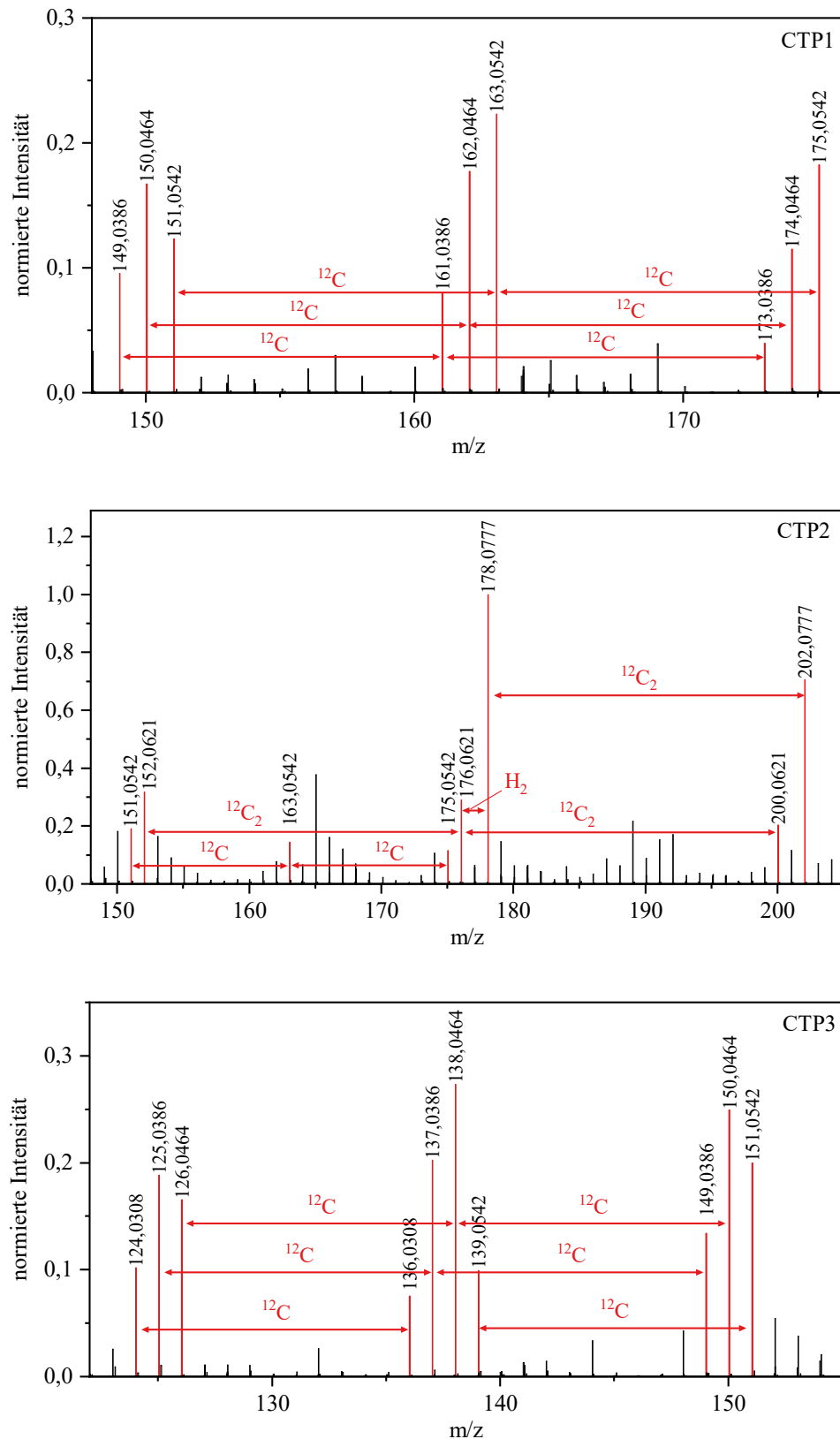


Abbildung 32: Vergrößerte Summenspektren des niederen molekularen Bereichs der untersuchten Bindemittel mit charakteristischen Massendifferenzen

Hier lassen sich zwei Phänomene unterscheiden. Zunächst wird deutlich, dass in allen Proben neben Ionen mit geradem  $m/z$  auch Ionen mit ungeraden  $m/z$  mit erhöhter Intensität auftreten. In CTP1 und CTP3 sind alle intensiven Ionen durch die Massendifferenz von  $\Delta m = 12$  Da getrennt, was der Masse eines Kohlenstoffatoms  $^{12}\text{C}$  entspricht. Ein Vergleich der intensiven Ionen dieses Bereichs mit den intensiven Ionen des hochmolekularen Bereichs (vgl. Abbildung 31) zeigt zudem, dass die Ionen bei halben  $m/z$  auftreten. Zusammengenommen zeigt sich daher, dass die intensiven Ionen dieses Bereichs für CTP1 und CTP3 ausschließlich auf doppelt geladene Ionen höhermolekularer Verbindungen zurückzuführen sind. Auch für CTP2 können diese Massendifferenzen beobachtet werden und die Zuordnung gilt analog. Im Gegensatz zu CTP1 und CTP3 sind hier allerdings zusätzlich die Massendifferenzen  $\text{C}_2$  und  $\text{H}_2$  zwischen den besonders intensiven geradzahligen Ionen zu beobachten. Diese zeigen analog zum höhermolekularen Bereich die Existenz polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, die neben den doppelt geladenen Ionen in diesem  $m/z$ -Bereich auftreten.

#### 4.1.6.2.2 Elementare Zusammensetzung

Zur Beschreibung der chemischen Zusammensetzung wurden die detektierten Verbindungen anhand ihrer integrierten Heteroatome N, O und S einer Verbindungsklasse zugeordnet. Ihre Intensitäten wurden über die gesamte Messdauer addiert und anschließend auf den Gesamtionenstrom normiert, um die Abweichungen der analysierten Probenmengen zu minimieren. Abbildung 33 zeigt die Verteilung aller zugeordneten Massenspuren in den drei verschiedenen Proben als Mittelwert der Dreifachbestimmung.

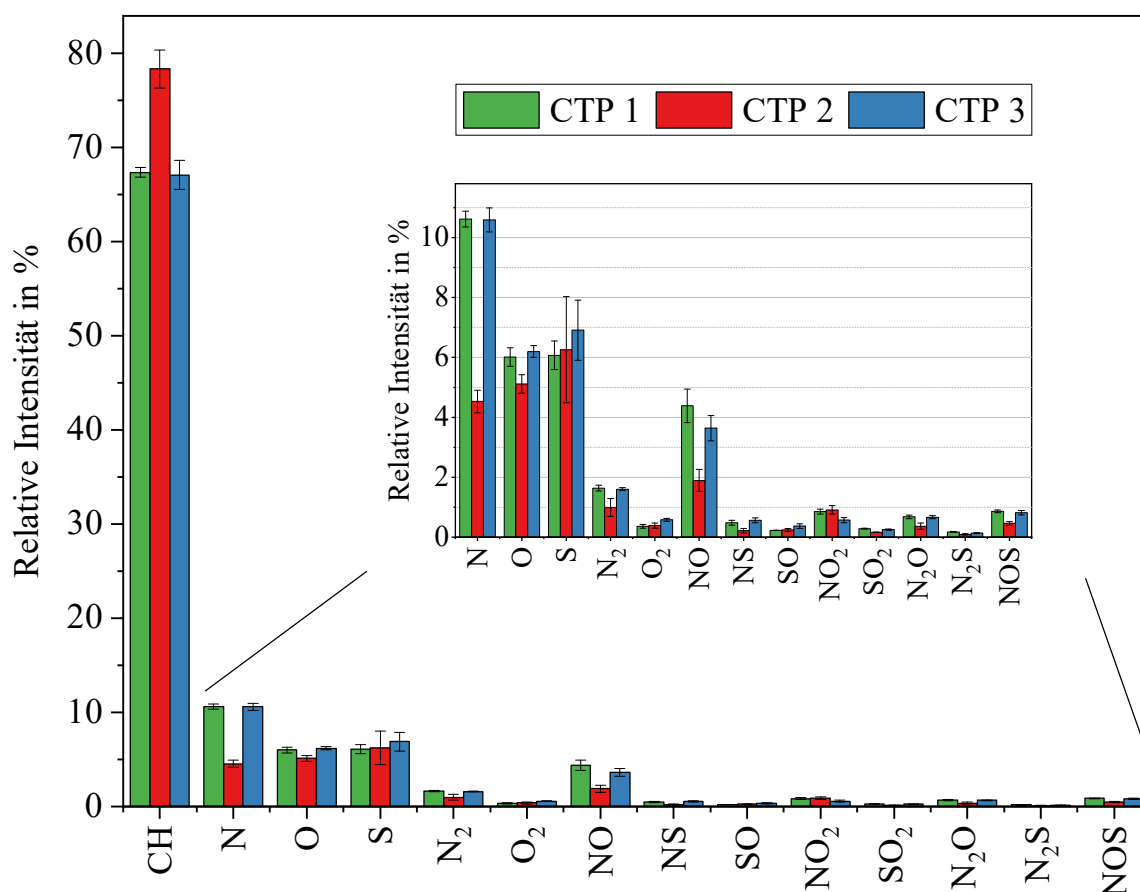


Abbildung 33: Normierte Intensitäten aller zugeordneten Verbindungsklassen für die drei untersuchten Bindemittelgemische. Die Fehlerbalken zeigen die Stichprobenstandardabweichungen der Dreifachbestimmung.

In allen Proben treten Verbindungen der CH-Klasse, also solche ohne ein integriertes Heteroatom, mit Abstand am häufigsten auf. Dennoch ist zu beobachten, dass bei CTP1 und CTP3 mehr als 30 % und bei CTP2 mehr als 20 % aller detektierten Verbindungen heteroatomaren Verbindungsklassen angehören. Hierbei treten vor allem die Stoffklassen N, O, S und NO mit erhöhten Intensitäten auf. Insgesamt weisen CTP1 und CTP3 über alle Verbindungsklassen hinweg eine große Ähnlichkeit auf. Bei CTP2 ist hingegen insbesondere bei Stoffklassen, die mindestens ein Stickstoffatom enthalten, eine im Vergleich geringere relative Intensität zu beobachten.

Mit Hilfe der zugeordneten Summenformeln lässt sich aus den relativen Intensitäten der detektierten Ionen und den Atommassen die elementare Zusammensetzung der untersuchten Proben ermitteln. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Mittelwerte und Standardabweichungen der berechneten elementaren Zusammensetzung aus den DIP-HR-TOFMS-Daten der Bindemittelproben

	CTP1	CTP2	CTP3
Kohlenstoffgehalt w(C) in Gew.-%	92,28 ( $\pm$ 0,06)	91,73 ( $\pm$ 0,48)	92,94 ( $\pm$ 0,21)
Wasserstoffgehalt w(H) in Gew.-%	4,74 ( $\pm$ 0,02)	5,75 ( $\pm$ 0,05)	4,85 ( $\pm$ 0,08)
Stickstoffgehalt w(N) in Gew.-%	1,11 ( $\pm$ 0,02)	0,66 ( $\pm$ 0,04)	1,16 ( $\pm$ 0,03)
Schwefelgehalt w(S) in Gew.-%	0,93 ( $\pm$ 0,06)	0,99 ( $\pm$ 0,33)	1,09 ( $\pm$ 0,11)
Sauerstoffgehalt w(O) in Gew.-%	0,94 ( $\pm$ 0,05)	0,86 ( $\pm$ 0,07)	0,95 ( $\pm$ 0,03)

In allen Proben nimmt Kohlenstoff mit  $w(\text{C}) > 90$  Gew.-% den mit Abstand größten Massenanteil ein, gefolgt von Wasserstoff mit  $w(\text{H}) > 4$  Gew.-%. Zusammen mit Gleichung (3) ergeben sich somit Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnisse von  $\text{H}/\text{C}_{\text{CTP1}} = 0,61$ ,  $\text{H}/\text{C}_{\text{CTP2}} = 0,75$  und  $\text{H}/\text{C}_{\text{CTP3}} = 0,62$ . Darüber hinaus werden in allen Proben geringe Massenanteile an Heteroatomen von  $w(\text{HA}) < 4$  Gew.-% detektiert, wobei CTP2 im Vergleich zu CTP1 und CTP3 einen geringeren heteroatomaren Anteil aufweist, was insbesondere auf den verminderten Stickstoffgehalt zurückzuführen ist.

#### 4.1.6.2.3 Struktureller Aufbau

Sowohl durch die Stoffklassenverteilung als auch durch die elementare Zusammensetzung ist bereits eine grobe Unterscheidung der Proben möglich. Dennoch werden durch die Summierung der Intensitäten strukturelle Unterschiede nicht berücksichtigt. Zur Strukturaufklärung wurde daher zunächst das Konzept der Doppelbindungsäquivalente DBE herangezogen. Abbildung 34 zeigt die durchschnittliche Anzahl an DBE unterteilt nach den unterschiedlichen Stoffklassen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Standardabweichungen der Dreifachbestimmung hier nicht dargestellt, sondern sind dem Anhang A. 1 zu entnehmen.

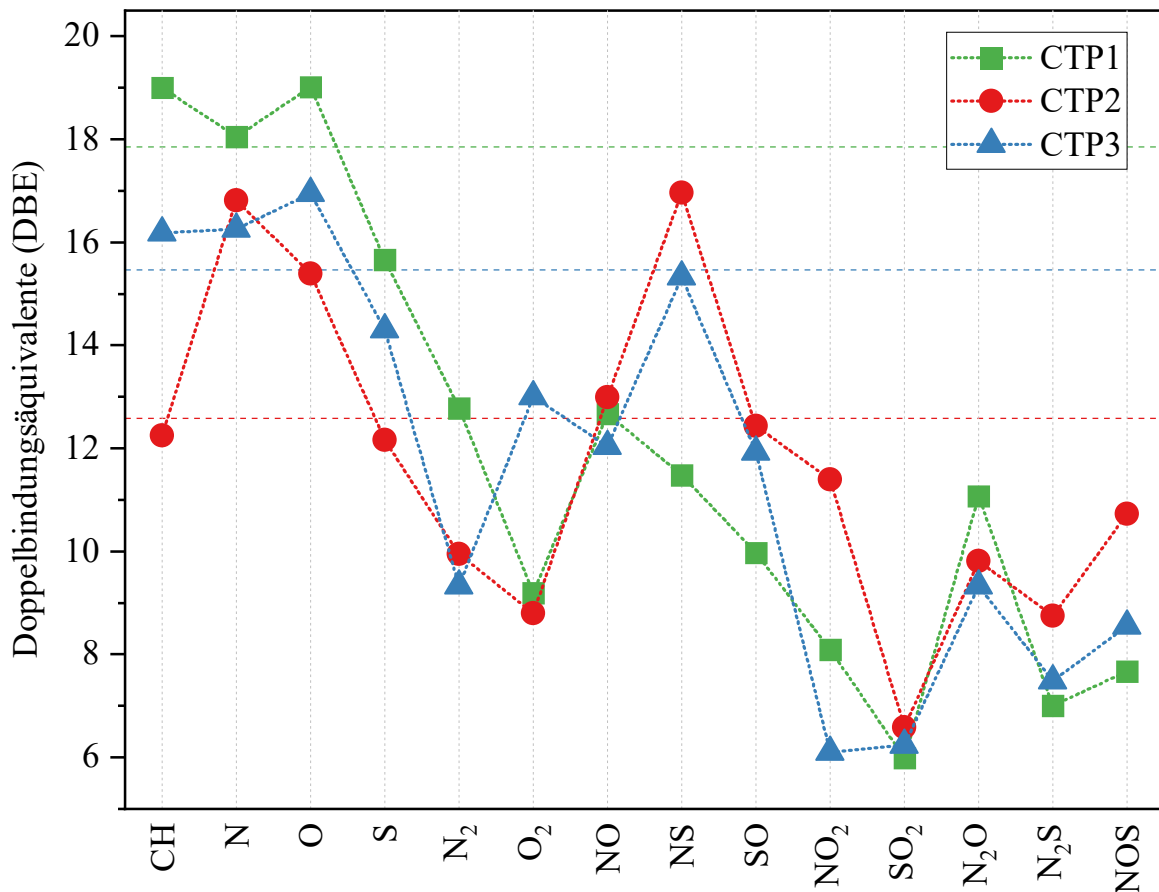


Abbildung 34: Durchschnittliche Anzahl an Doppelbindungsäquivalenten unterteilt nach den zugeordneten Verbindungsklassen. Die horizontalen Linien zeigen die klassenübergreifende mittlere Anzahl an DBE. Die gepunkteten Verbindungslinien dienen lediglich der visuellen Unterstützung.

Die klassenübergreifende mittlere Anzahl an DBE ist für CTP1 mit 18 DBE deutlich höher als für CTP3 mit 16 DBE und CTP2 mit 13 DBE. Der gleiche Trend ist auch für die intensiven Verbindungsklassen CH, O und S zu beobachten. Für die Stickstoffklasse zeigt CTP2 hingegen eine auffallend hohe mittlere Anzahl an DBE. Bemerkenswert sind zudem die Verbindungsklassen O<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub>. Für O<sub>2</sub> zeigt CTP3 durchschnittlich 13 DBE, während für CTP1 mit 10 DBE und CTP2 mit 9 DBE deutlich kleinere Werte beobachtet werden können. Bei NO<sub>2</sub> zeigt CTP2 mit 11 DBE einen deutlich höheren Wert als CTP1 und CTP3 mit 7 DBE bzw. 6 DBE. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass es sich um eine Verbindungsklasse mit einer sehr geringen relativen Intensität < 0,5 % und einer gleichzeitig überdurchschnittlichen Standardabweichung von 3,5 DBE im Falle von CTP2 (vgl. A. 1) handelt. Insgesamt lässt sich bei allen Proben feststellen, dass sich die mittleren DBE zwischen den Verbindungsklassen stark unterscheiden und insbesondere die gering intensiven Klassen eine unterdurchschnittliche mittlere Anzahl an DBE aufweisen.

Zur näheren Untersuchung des strukturellen Aufbaus der häufigsten Verbindungsklassen werden im Folgenden Isoabundance-Diagramme verwendet, welche in Abbildung 35-Abbildung 37 dargestellt sind. Hierbei werden die Doppelbindungsäquivalente gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Molekül aufgetragen, wodurch der strukturelle Aufbau der Probe erkennbar wird. Hierbei stehen jeder Kreis bzw. jede Kugel für eine individuelle Verbindung. Aufgrund der starken Intensitätsunterschiede wurden die CH-Verbindungen von den Übrigen getrennt dargestellt. Der Skalierungsfaktor zwischen der CH-Klasse und den heteroatomaren Klassen innerhalb einer Probe ist 1:10.

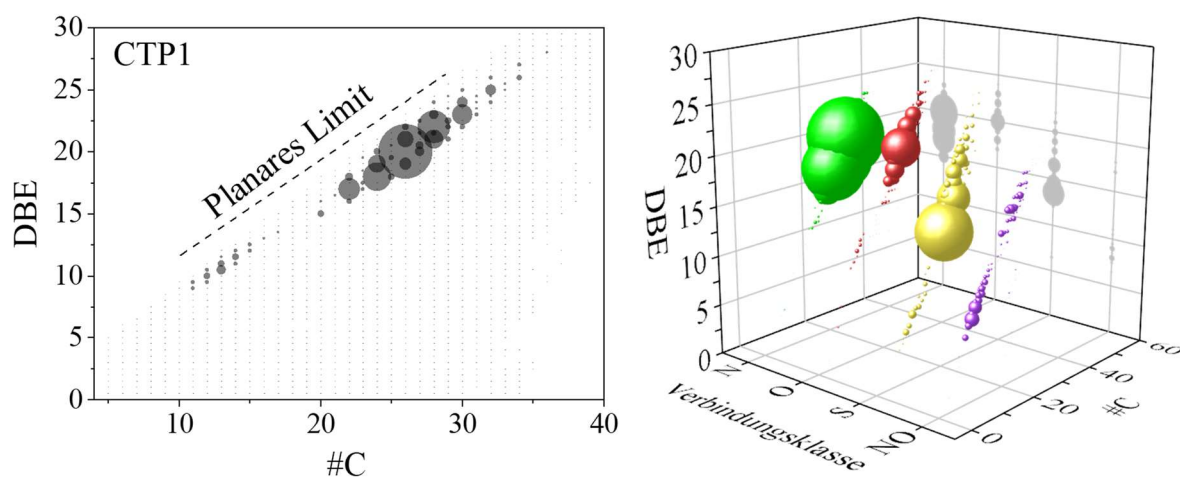


Abbildung 35: Isoabundance-Diagramme der CH-Klasse (links) sowie der vier intensivsten heteroatomaren Klassen (rechts) von CTP1

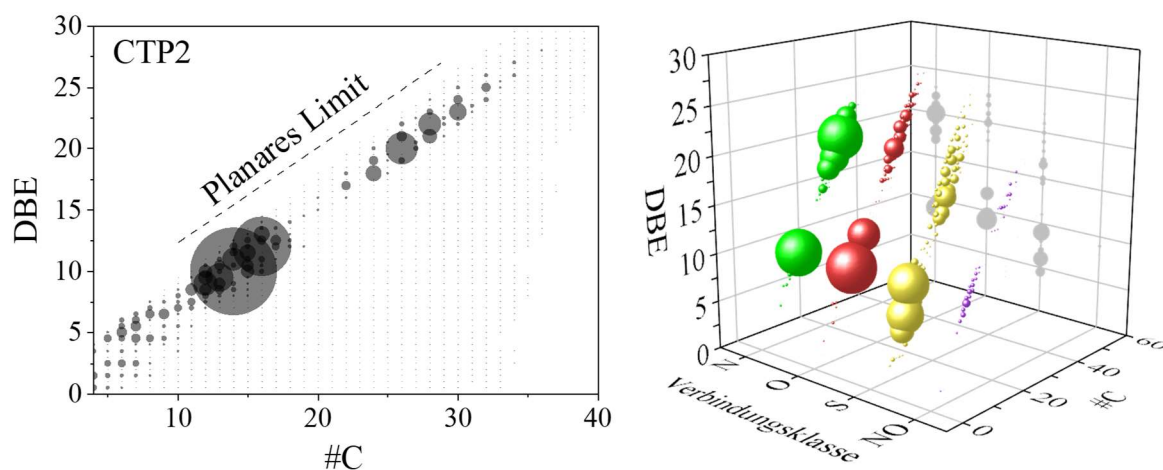


Abbildung 36: Isoabundance-Diagramme der CH-Klasse (links) sowie der vier intensivsten heteroatomaren Klassen (rechts) von CTP2

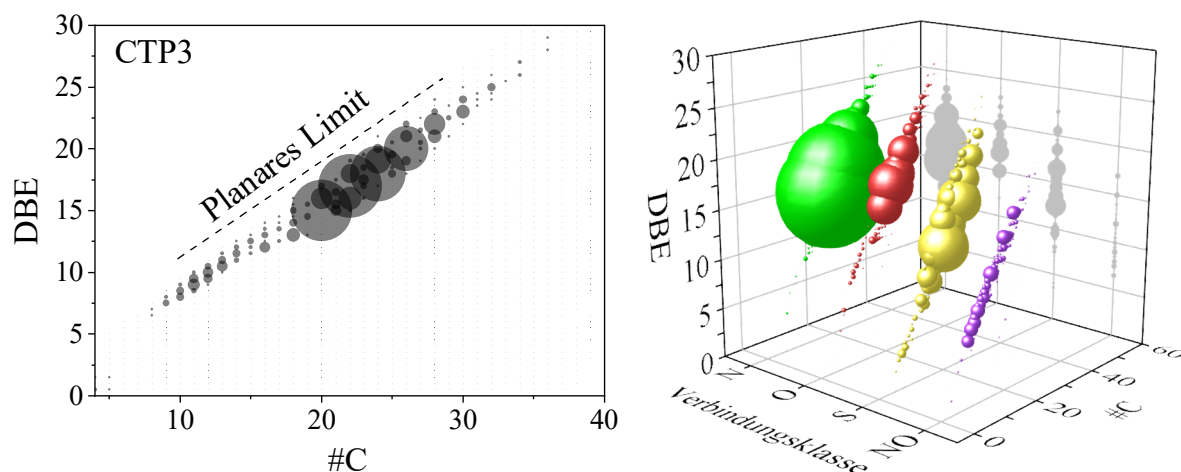


Abbildung 37: Isoabundance-Diagramme der CH-Klasse (links) sowie der vier intensivsten heteroatomaren Klassen (rechts) von CTP3

Über alle Proben und Stoffklassen hinweg ist eine starke Orientierung der intensiven Verbindungen an einer Diagonalen, dem sogenannten planaren Limit, zu beobachten. Planare Limits werden durch die lineare Regression von der maximalen Anzahl an Doppelbindungsäquivalenten bei einer gegebenen Kohlenstoffanzahl generiert und dienen als Werkzeug zur Vorhersage und zum Verständnis molekularer Strukturen [89]. Die ermittelten Steigungen  $m$  sind in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16: Ermittelte Steigung der Planar-Limits für die fünf häufigsten Verbindungsklassen

Verbindungsklasse	CTP1	CTP2	CTP3
CH	0,80	0,80	0,80
N	0,70	0,69	0,70
O	0,72	0,73	0,74
S	0,80	0,78	0,79
NO	0,72	0,71	0,71

Die lineare und nicht-lineare Integration von Benzolringen in ein bestehendes aromatisches System führt zu Steigungen von  $m = 0,75$  bzw.  $m = 1$ . Im Gegensatz dazu führt die Integration gesättigter Ringe zu einer Steigung von  $m = 0,25$  [89]. Insgesamt zeigt sich, dass die ermittelten Steigungen in der Tendenz verbindungsklassenabhängig und nicht probenabhängig sind. Die ermittelte Steigung der CH-Klasse ist für alle drei Proben  $m = 0,80$ . Dies zeigt, dass die lineare und nicht-lineare Addition von Benzolringen der vorherrschende Mechanismus für diese Verbindungsklasse und alle drei Proben ist. Für die heteroatomaren Stoffklassen sind die erhaltenen

Steigungen leicht nach unten verschoben und liegen zwischen  $0,69 \leq m \leq 0,80$ . Dies deutet darauf hin, dass dieser Mechanismus auch bei heteroaromatischen Verbindungen dominiert, wobei auch die die Addition gesättigter Ringe oder Seitenketten mögliche Reaktionen sind.

Unabhängig von dieser Gemeinsamkeit unterscheidet sich die Verteilung der Molekülintensitäten in den Isoabundance-Diagrammen allerdings deutlich. Hierbei ist neben der Verbindungs-klasse insbesondere zwischen dem aromatischen Bereich und dem nicht-aromatischen Bereich zu unterscheiden.

### 1. CH-Verbindungsklasse

#### *Aromatischer Bereich, $DBE \geq 4$*

In der CH-Klasse von CTP1 und CTP3 gehen  $97,40 \% \pm 0,04 \%$  bzw.  $98,00 \% \pm 1,22 \%$  der gesamten Intensität auf Verbindungen im aromatischen Bereich mit  $DBE \geq 4$  zurück. Hierbei zeigt CTP1 die höchsten Intensitäten zwischen  $17 \leq DBE \leq 25$ . Im Gegensatz dazu ist bei CTP3 der Bereich mit den höchsten Molekülintensitäten mit  $15 \leq DBE \leq 22$  in Richtung kleinerer Ringsysteme verschoben. Auch bei der CH-Klasse von CTP2 ist mit  $90,89 \% \pm 0,26 \%$  der Großteil der Intensität auf Verbindungen des aromatischen Bereichs zurückzuführen. Hier treten besonders Verbindungen mit  $9 \leq DBE \leq 12$  mit hohen Intensitäten auf. Außerdem sind analog zu CTP1 im Bereich zwischen  $17 \leq DBE \leq 25$  vereinzelt intensive Verbindungen zu beobachten, deren Intensitäten aber deutlich geringer sind als die des erstgenannten Bereichs.

Abbildung 38 zeigt die vergrößerten Bereiche der Isoabundance-Plots im Bereich der höchsten Intensitäten jedes Bindemittels.

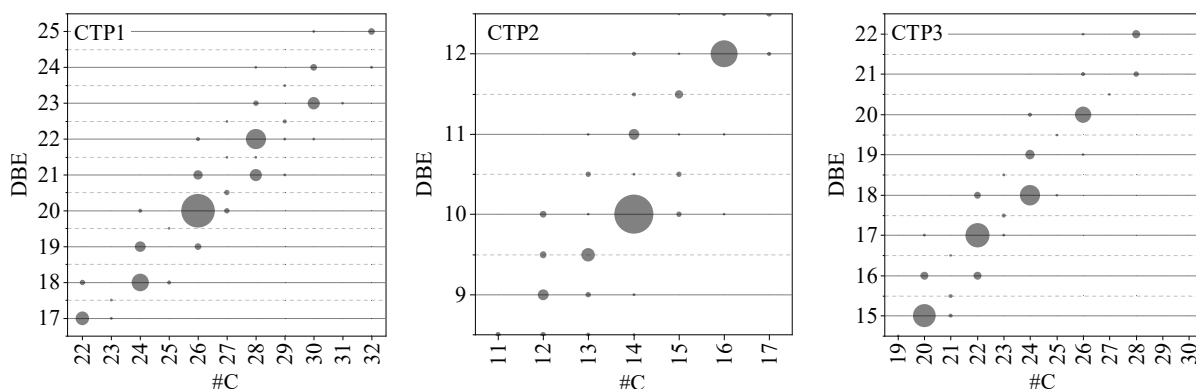


Abbildung 38: Vergrößerte Isoabundance-Diagramme im Bereich der höchsten Intensitäten jedes Bindemittels



In allen Proben weisen die Ionen mit ganzzahligen DBE eine höhere Intensität auf als solche mit einer halbzahligen Anzahl an DBE. Hierbei handelt es sich um Ionen mit einer ungeraden Anzahl an Elektronen und somit um potentielle Molekül-Ionen. Alle Ionen auf einer horizontalen Linie besitzen die gleiche Anzahl an DBE und somit den gleichen Grad der Sättigung, unterscheiden sich aber in ihrer Anzahl an Kohlenstoffatomen. Daher dient die Untersuchung der Verbindungen innerhalb einer Horizontalen als Indikator für den Alkylierungsgrad. Für alle Proben wird deutlich, dass innerhalb einer horizontalen Linie nur eine geringe Anzahl an Verbindungen auftritt. Zeitgleich nimmt die Intensität der Ionen ausgehend vom dominantesten Ion der Reihe mit steigender Anzahl an Kohlenstoffatomen schnell ab.

*Nicht-aromatischer Bereich, DBE < 4*

Abbildung 39d-f zeigt die Intensitätsverteilung der Ionen des nicht-aromatischen Bereichs. Es ist zu beobachten, dass in allen Proben die Ionen mit halbzahligen DBE eine höhere Intensität aufweisen als solche mit einer ganzzahligen Anzahl an DBE. Dies zeigt die Dominanz der Ionen mit einer geraden Anzahl an Elektronen, welche im Allgemeinen stabiler und auf Fragment-Ionen zurückzuführen sind [90].

CTP1 und CTP3 zeigen eine sehr ähnliche Intensitätsverteilung. Am häufigsten treten hier Ionen mit 1,5 DBE auf, was auf die Massenserie  $C_nH_{2n-1}$  ( $m/z = 55, 69, 83, 97, 111, \dots$ ) zurückzuführen ist. Hierbei handelt es sich um charakteristische Fragment-Ionen von Alkenen und Cycloalkanen. Die zweithäufigsten Ionen mit 0,5 DBE zeigen die Massenserie  $C_nH_{2n+1}$  ( $m/z = 43, 57, 71, 85, \dots$ ) und sind charakteristisch für Alkane und Alkylgruppen. Für beide Ionengruppen nimmt die Intensität mit steigender Anzahl an Kohlenstoffatomen pro Ion schnell ab. Im Gegensatz dazu treten in CTP2 Ionen mit 2,5 DBE und der Massenserie  $C_nH_{2n-3}$  ( $m/z = 67, 81, 95, 109, 123, \dots$ ) mit der größten Häufigkeit auf. Hierbei handelt es sich um typische Fragment-Ionen von Dienen, Cycloalkenen oder Alkinen. Zudem treten in dieser Probe auch Ionen mit 3,5 DBE mit vermehrter Häufigkeit auf. Hierbei handelt es sich insbesondere um die Massenserie  $C_nH_{2n-5}$  ( $m/z = 51, 65, 79, 93, 107, \dots$ ), welche auf Fragmente mit drei Doppelbindungsäquivalenten zurückzuführen ist [90].

Eine Untersuchung des Ursprungs der detektierten Fragment-Ionen wird erst durch eine Betrachtung des zeitlichen Auftretens dieser Fragmente möglich. Abbildung 39a-c zeigt die Intensität der nicht-aromatischen Ionen in äquidistanten Zeitintervallen von  $t = 50$  s im Vergleich zur Intensität der aromatischen Ionen.

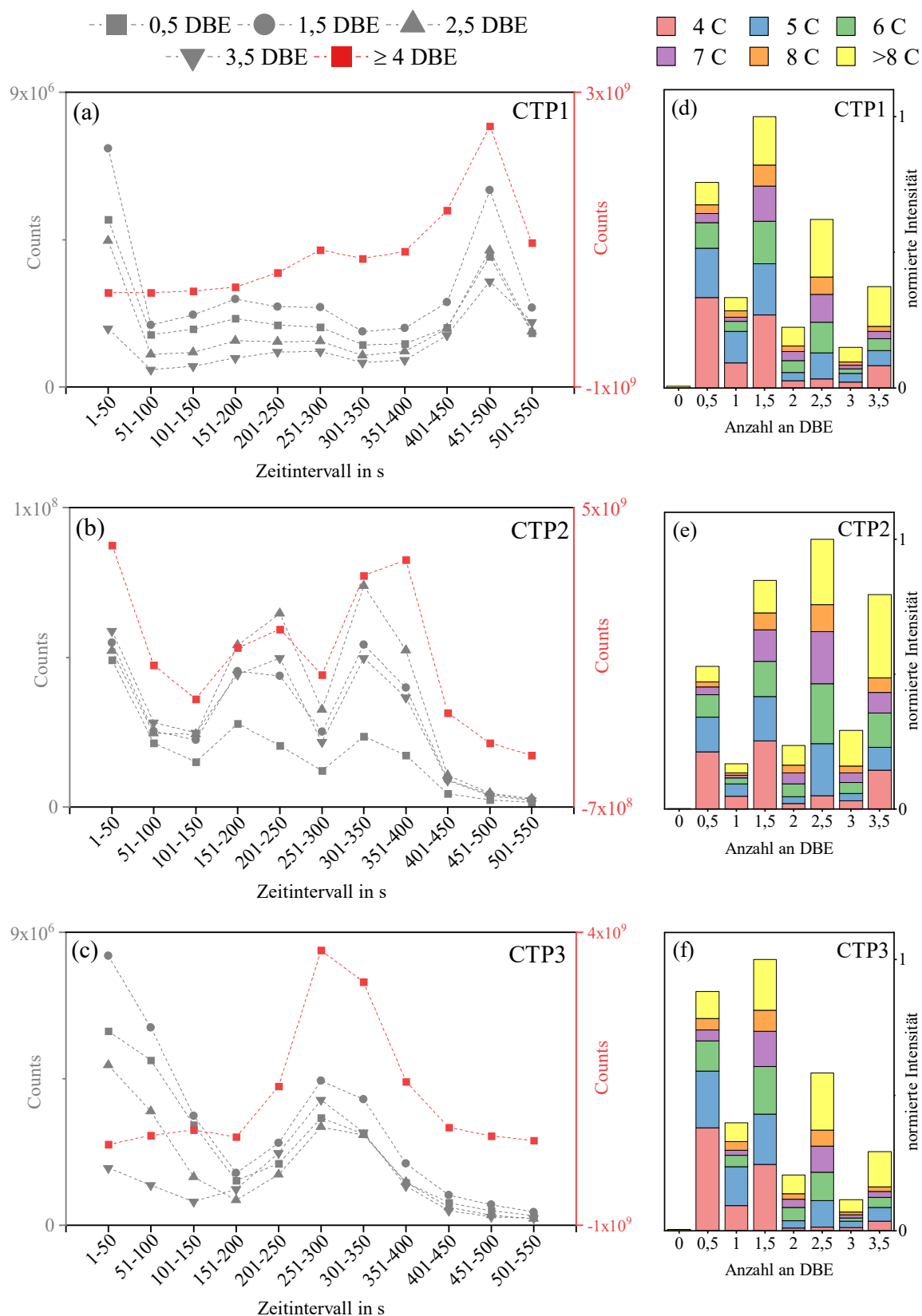


Abbildung 39: Intensitäten von CH-Ionen des aromatischen und nicht-aromatischen Bereichs in Abhängigkeit zur Messzeit (a-c). Intensitätsverteilung der CH-Ionen mit DBE < 4 farblich unterteilt nach ihrer Anzahl an Kohlenstoffatomen (d-f).

In CTP1 ist ab  $t \geq 51$  s eine starke Korrelation der Kurvenverläufe zu beobachten. Alle Kurven der nicht-aromatischen Ionen erreichen im Zeitintervall  $451 \text{ s} \leq t \leq 500 \text{ s}$  ein Maximum, welches mit dem Maximum der aromatischen Ionen identisch ist. Auch in CTP3 ist ab  $t \geq 151$  s eine vergleichbare Korrelation der Intensitätskurven mit einem Maximum im Zeitintervall  $251 \text{ s} \leq t \leq 300 \text{ s}$  zu beobachten. Dies zeigt das simultane Auftreten nicht-aromatischer Fragment-Ionen und aromatischer Ionen. Im Gegensatz dazu weichen zu Beginn der Messung die Kurvenverläufe stark voneinander ab. In beiden Proben zeigen die nicht-aromatischen Ionen im ersten Zeitintervall eine hohe Intensität, die im weiteren Messverlauf zunächst abflacht. Während sich allerdings die Intensitäten der nicht-aromatischen Ionen in CTP1 schon zwischen dem ersten und dem zweiten Zeitintervall deutlich reduzierten, werden bei CTP3 in den ersten drei Zeitintervallen erhöhte Intensitäten festgestellt. Die nicht-aromatischen Ionen der Proben zeigen hingegen sogar eine leicht ansteigende Intensität direkt zu Beginn der Messungen. Abweichend hiervon ist in CTP2 über den gesamten Messzeitraum eine starke Korrelation der aromatischen und nicht-aromatischen Ionen zu beobachten.

## 2. Heteroatomare Verbindungsklassen

Innerhalb der heteroatomaren Stoffklassen werden probenunabhängig nahezu ausschließlich Ionen im aromatischen Bereich detektiert. In CTP1 sind  $96,23 \% \pm 0,23 \%$  und in CTP3  $95,88 \% \pm 0,10 \%$  der Intensität heteroatomarer Ionen auf Verbindungen mit  $\text{DBE} \geq 4$  zurückzuführen. In CTP2 ist ihr Anteil mit  $93,48 \% \pm 1,54 \%$  nur leicht geringer. In Anbetracht der ohnehin geringen Intensitäten der heteroatomaren Verbindungsklassen erfolgt für diese Stoffklassen keine weitere Unterscheidung der Ionen in aromatische und nicht-aromatische Ionen.

Die Isoabundance-Diagramme der N- und O-Ionen zeigen für alle Proben eine zur CH-Klasse ähnliche Intensitätsverteilung. So sind diese Ionen bei CTP1 im Vergleich zu CTP3 hin zu höheren DBE verschoben, wobei bei beiden Proben jeweils ein intensiver Bereich zu beobachten ist. CTP2 zeigt hingegen zwei voneinander abgetrennte intensivere Bereiche, wobei die S- und die O-Klassen analog zur CH-Klasse im niedrigeren DBE-Bereich vergleichsweise höhere Intensitäten zeigen. Im Gegensatz dazu treten die N-Ionen auch im höheren DBE-Bereich mit großen Intensitäten auf. Die Ionen der S-Klasse sind in allen Proben im Vergleich zu den vorherigen heteroatomaren Klassen leicht hin zu kleineren DBE verschoben. Die NO-Klasse zeigt probenunabhängig vermehrt Ionen zwischen  $6 \leq \text{DBE} \leq 20$ . Im Gegensatz zu den übrigen Stoffklassen fällt auf, dass die Intensitäten der Ionen innerhalb dieser Klasse gleichverteilter und keine deutlichen Intensitätsmaxima auszumachen sind.

Neben der Anzahl an Kohlenstoffatomen und Doppelbindungsäquivalenten liefert auch das zeitliche Auftreten der einzelnen Stoffklassen in Abbildung 40 bis Abbildung 42 Informationen über den strukturellen Aufbau dieser Ionen.

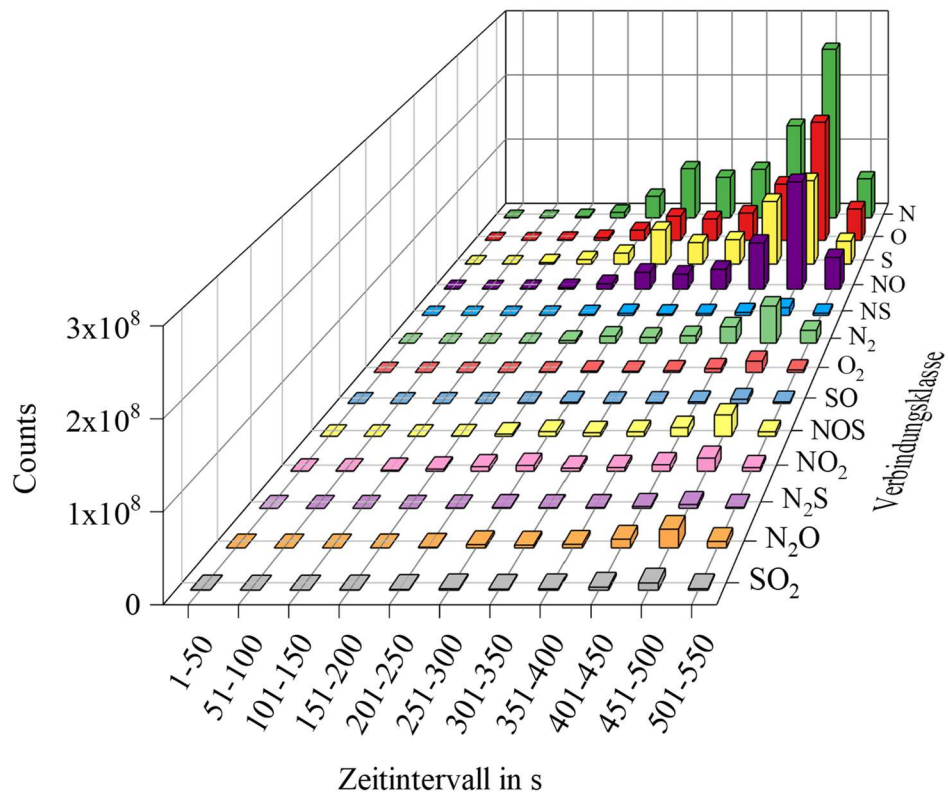


Abbildung 40: Intensität der Ionen mit mindestens einem Heteroatom in Abhängigkeit zur Messzeit für CTP1

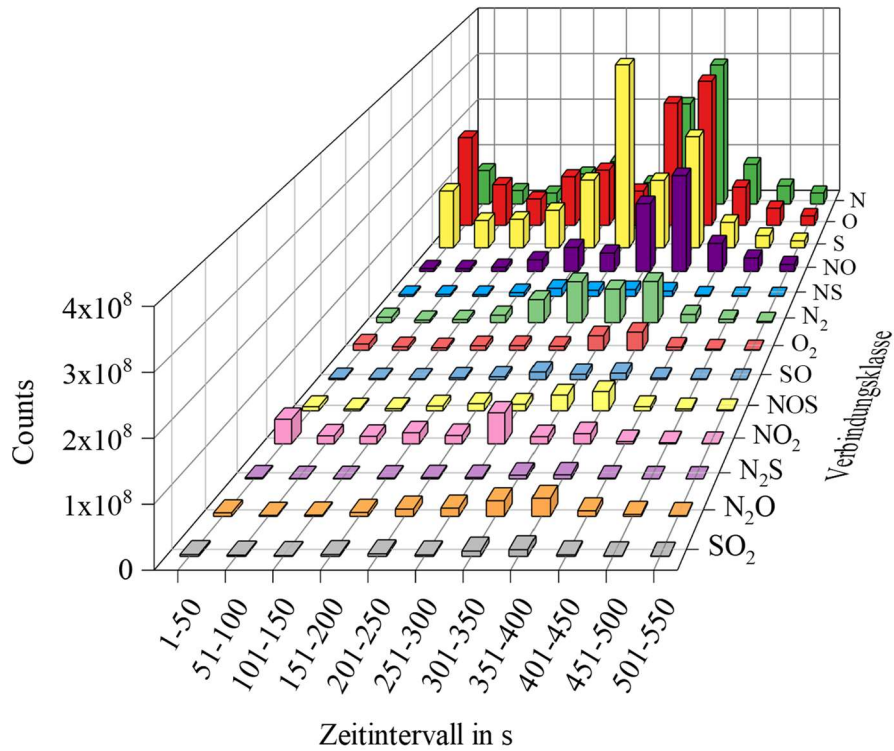


Abbildung 41: Intensität der Ionen mit mindestens einem Heteroatom in Abhängigkeit zur Messzeit für CTP2

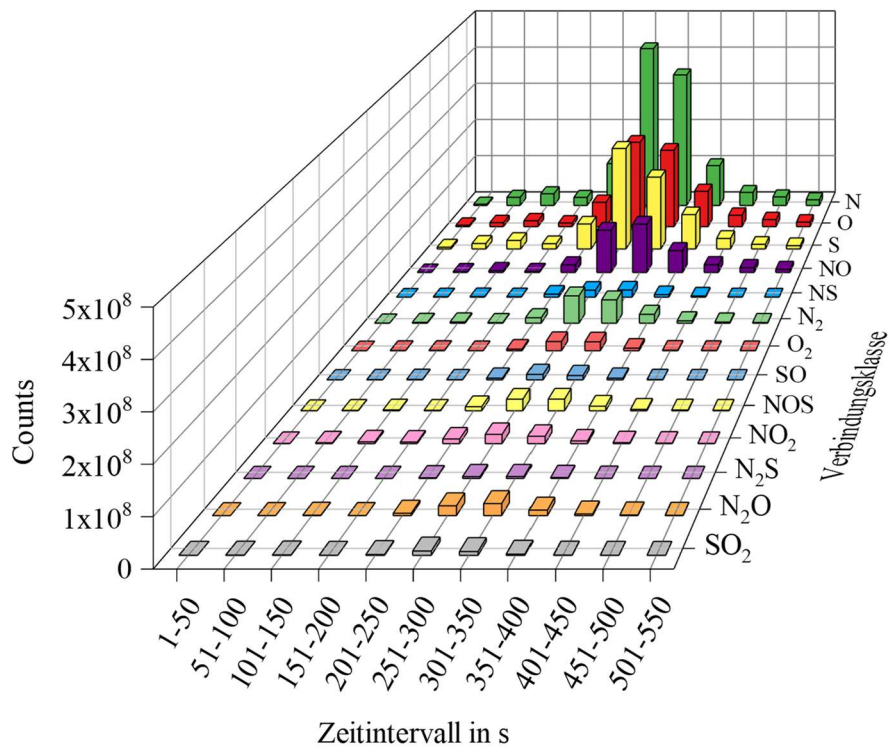


Abbildung 42: Intensität der Ionen mit mindestens einem Heteroatom in Abhängigkeit zur Messzeit für CTP3

In CTP1 werden in den ersten drei Zeitintervallen nahezu keine heteroatomaren Ionen detektiert. Ab dem vierten Zeitintervall kommt es in allen Stoffklassen zu einem Anstieg der Intensitäten. Sie erreichen ihr Maximum zwischen  $451 \text{ s} \leq t \leq 500 \text{ s}$  und fallen dann stark ab. CTP3 zeigt grundsätzlich ein ähnliches Verhalten der Intensitätskurven mit einer leichten Verschiebung in Richtung kürzerer Messzeiten. So werden in dieser Probe lediglich im ersten Zeitintervall keine Ionen detektiert, bevor es ab  $t \geq 51 \text{ s}$  zu einem leichten Anstieg der N-, O- und S-Ionen kommt. Alle Stoffklassen erreichen ihr Intensitätsmaximum zwischen  $251 \text{ s} \leq t \leq 350 \text{ s}$ , bevor es im weiteren Messverlauf zu einem starken Abfall der Intensitäten kommt. Im Gegensatz zu CTP1 und CTP3 zeigt CTP2 auch direkt zu Beginn starke Intensitäten der N-, O- und S-Ionen. Auch  $\text{N}_2$ -,  $\text{O}_2$ - und  $\text{NO}_2$ -Ionen werden mit geringen Intensitäten direkt zu Beginn der Messung gemessen. Im weiteren Verlauf tritt dann zunächst ein Intensitätsabfall auf, bevor es ab  $t \geq 151 \text{ s}$  stoffklassenübergreifend wieder zu einer deutlichen Zunahme kommt. Die  $\text{NO}_2$ - und S-Ionen erreichen die maximale Intensität zwischen  $251 \text{ s} \leq t \leq 300 \text{ s}$  und somit früher als die übrigen Stoffklassen, die ihre Maxima zwischen  $301 \text{ s} \leq t \leq 400 \text{ s}$  erreichen.

#### **4.1.6.3 Statistische Untersuchungen**

Wie in den vorherigen Kapiteln dargestellt, führt die Verwendung von hochauflösender Massenspektrometrie in Kombination mit einem komplexen Kohlenstoffgemisch ohne vorherige Probenaufbereitung zu einer großen Menge an Daten. Daher wurden im Folgenden unüberwachte (engl. *unsupervised*) und überwachte (engl. *supervised*) statistische Methoden zu einer umfassenden Analyse der Bindemittelgemische angewendet. Ziel ist hierbei die eindeutige Klassifizierung der Proben sowie die Identifizierung und Extraktion charakteristischer Verbindungen („Marker-Features“) für jedes Bindemittelgemisch.

##### Unüberwachte hierarchische Clusteranalyse, HCA

Abbildung 43 zeigt die Ergebnisse der unüberwachten hierarchischen Clusteranalyse. Der unüberwachte Ansatz dient der Klassifizierung der Bindemittel anhand ihrer massenspektrometrischen Charakteristika ohne die Beeinflussung der Analyse durch das Hinzufügen der bekannten Gruppenstruktur. Gruppenstruktur meint hierbei die Zuordnung jeder Messung zu einem der drei Bindemittelgemische. Der Abstand entlang der Abszisse ist ein Indikator für die Verschiedenartigkeit der massenspektrometrischen Daten.

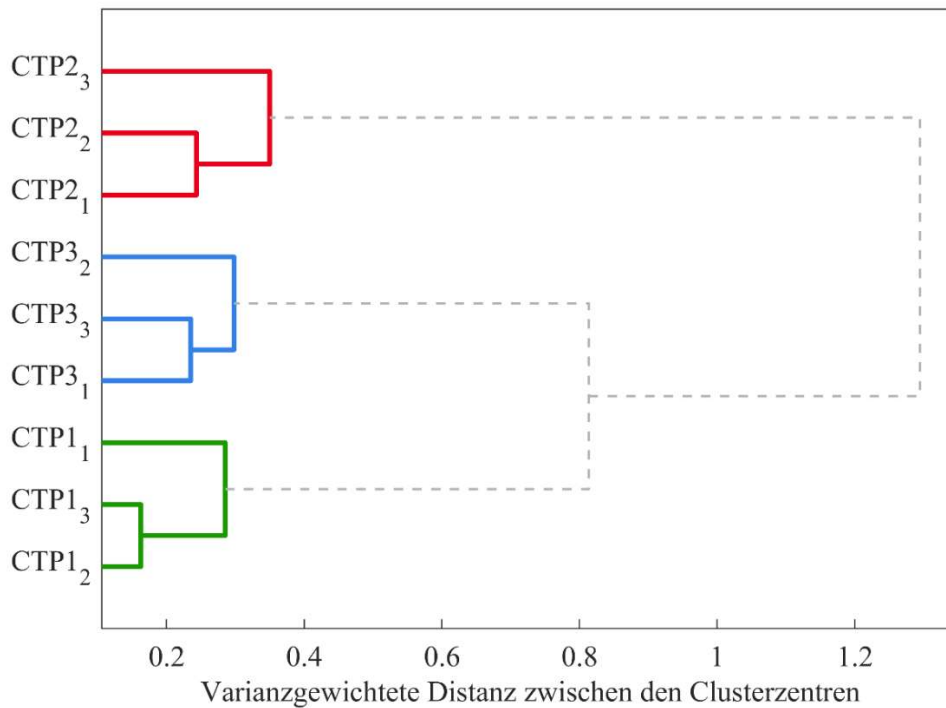


Abbildung 43: Dendrogramm der unüberwachten hierarchischen Clusteranalyse der drei Bindemittel und ihrer drei Replikate

Der kophenetische Korrelationskoeffizient von  $c_{\text{coef}} = 0,9825$  zeigt die gute Modellierung des Datensatzes durch das angewendete Clustermodell. Die deutliche Clusterung der drei Replikate jeder Probe beweist deren spektrale Ähnlichkeit. Die drei unterschiedlichen Bindemittel sind hingegen klar voneinander abgetrennt. In einer höheren Ebene formen CTP1 und CTP3 ein gemeinsames von CTP2 abgetrenntes Cluster, was die höhere strukturelle Ähnlichkeit dieser Proben zeigt.

#### Unüberwachte Hauptkomponentenanalyse, PCA

Zur Untersuchung der Ursache der Verschiedenartigkeit wurde in einem weiteren Schritt eine unüberwachte Hauptkomponentenanalyse auf den gleichen, um den Mittelwert zentrierten Datensatz angewendet. Abbildung 44a zeigt die Ausgabe der Kreuzvalidierung, sowie die durch die einzelnen Hauptkomponenten beschriebene und kumulative Varianz. Diese Ergebnisse bilden die Grundlage für die Entscheidung über die Anzahl der Hauptkomponenten für das PCA-Modell.

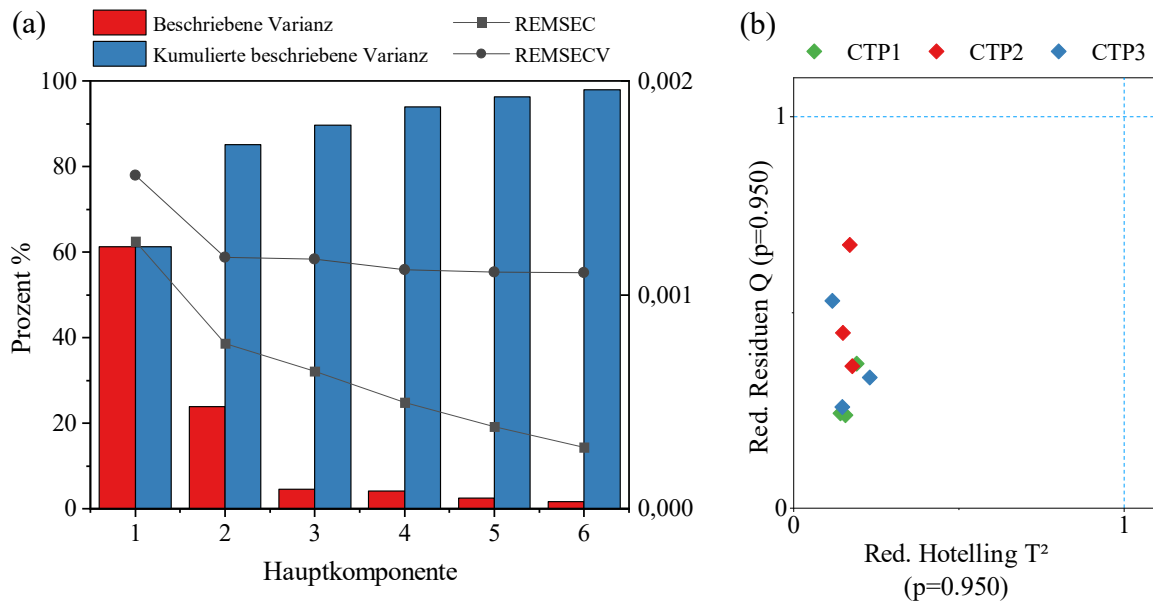


Abbildung 44: Beschriebene Varianz sowie die Fehlerkurven der Kreuzvalidierung und Kalibrierung des unüberwachten PCA-Modells für die ersten sechs Hauptkomponenten als Basis für die Auswahl der Hauptkomponentenanzahl (a). Einfluss-Diagramm (engl. *Influence-Plot*) für das unüberwachte PCA-Modell mit zwei Hauptkomponenten (b).

Die RMSECV-Kurve (engl. *root mean square error of cross-validation*), also der Fehler des Modells bezogen auf die Kreuzvalidierung, fällt direkt zu Beginn am stärksten und flacht danach zunehmend ab. Zudem werden bereits mit zwei Hauptkomponenten mehr als 85 % der Varianz des gesamten Datensatzes beschrieben. Eine Erweiterung des Modells auf drei Hauptkomponenten führt zu einer Erhöhung der beschriebenen Varianz auf 90 %. Im Zuge dessen driften allerdings hier die Fehlerkurven der Kreuzvalidierung RMSECV und der Kalibrierung RMSEC weit auseinander, was auf eine Überanpassung des Modells hinweist. Das Einfluss-Diagramm (engl. *Influence-Plot*) der Hotelling's  $T^2$  und Q-Residuen für ein PCA-Modell mit zwei Hauptkomponenten ist in Abbildung 44b dargestellt. Hierbei beschreibt die Abszisse den Einfluss einer Probe auf das Ergebnis des PCA-Modells, während die Ordinate die Abweichung zwischen den originalen und modellierten Daten, also die Anpassungsgüte des Modells, für eine Probe angibt. Es wird deutlich, dass innerhalb des Datensatzes keine Probe einen großen Einfluss auf das PCA-Ergebnis und eine gleichzeitig schlechte Wiedergabe durch das Modell aufweist. Daher wird der Datensatz im Folgenden durch ein PCA-Modell mit zwei Hauptkomponenten beschrieben, dessen Scores und Loadings in Abbildung 45 und Abbildung 46 dargestellt sind.



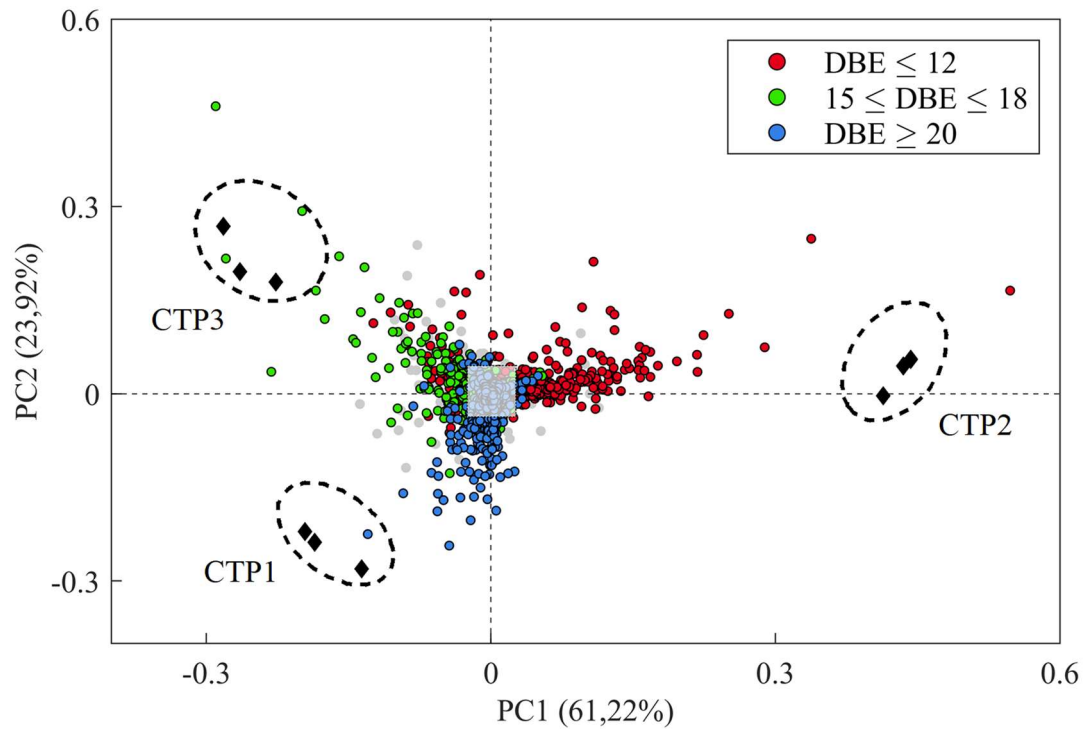


Abbildung 45: Biplot der Scores und Loadings der unüberwachten PCA. Farblich hervorgehobene Features in Abhängigkeit von ihrer Anzahl an Doppelbindungsäquivalenten

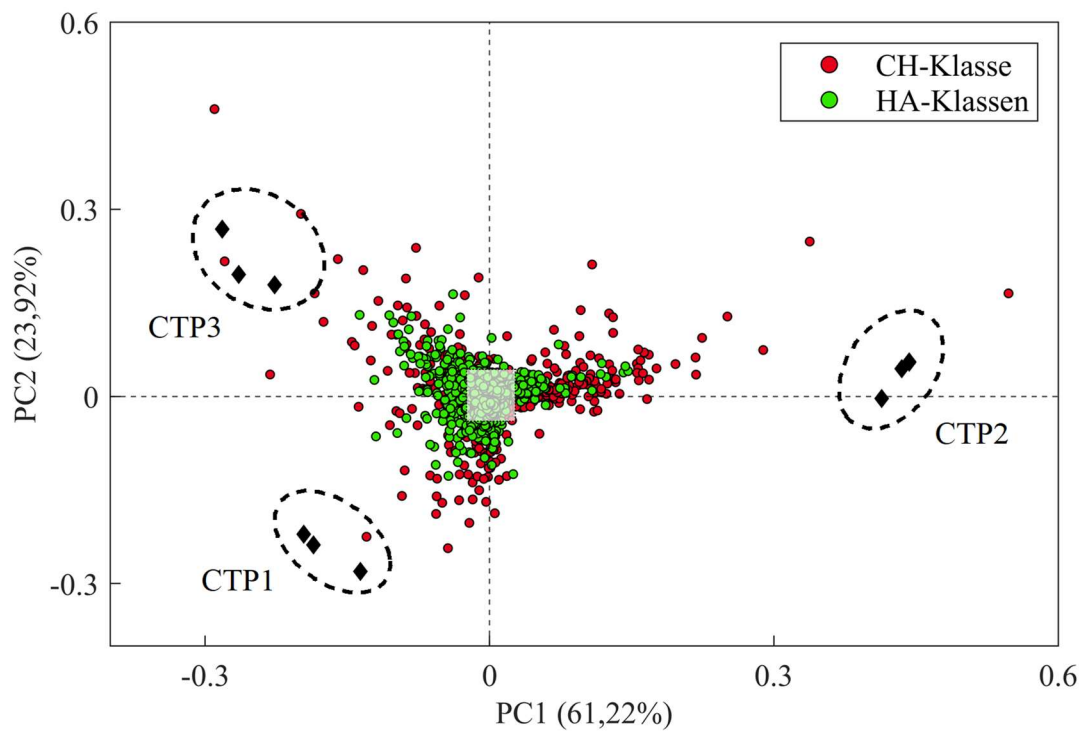


Abbildung 46: Biplot der Scores und Loadings der unüberwachten PCA. Farblich hervorgehobene Features in Abhängigkeit von ihrer elementaren Zusammensetzung

Die Scores-Plots zeigen eine enge Clusterung der drei Replikate jeder Messung, während sich die einzelnen Messungen der drei unterschiedlichen Probenarten nicht überschneiden. Die erste Hauptkomponente beschreibt 62 % der gesamten Varianz des Datensets und trennt CTP2 deutlich von CTP1 und CTP3 ab. Die Unterschiede zwischen CTP1 und CTP3 werden hingegen nahezu ausschließlich durch die zweite Hauptkomponente mit einer erklärten Varianz von 24 % beschrieben. Hierdurch zeigt sich eine größere spektrale Ähnlichkeit zwischen CTP1 und CTP3 im Vergleich zu CTP2. Die farblich hervorgehobenen Loadings in Abbildung 45 zeigen einen starken Einfluss der Molekülgröße auf die Klassifizierung der Bindemittel. So haben insbesondere Verbindungen mit  $\text{DBE} \leq 12$  einen stark positiven Einfluss auf die erste Hauptkomponente und sind somit signifikant für CTP2. Höhermolekulare Features haben hingegen einen negativen Einfluss auf die erste Hauptkomponente und sind daher signifikant für CTP1 und CTP3. Die weitere Differenzierung dieser Features erfolgt durch die zweite Hauptkomponente. Hierauf haben hauptsächlich Verbindungen mit  $\text{DBE} \geq 20$  einen negativen Einfluss und sind daher mit CTP1 korreliert, während Features mit  $15 \leq \text{DBE} \leq 18$  einen positiven Einfluss haben und somit mit CTP3 assoziiert sind.

Mit Hinblick auf die elementare Zusammensetzung der Features wird deutlich, dass nahezu ausschließlich Verbindungen ohne integriertes Heteroatom einen starken Einfluss auf die ersten beiden Hauptkomponenten haben (vgl. Abbildung 45). Darüber hinaus ist der Anteil der Features, die einen großen Einfluss auf das PCA-Modell haben sehr klein, während sich 98,8 % aller Features nah am Ursprung des Koordinatensystems innerhalb des weißen Quadrats befinden und somit nur einen geringen Einfluss auf die Klassifizierung der Proben haben.

Daher lässt sich insgesamt zusammenfassen, dass die größte Varianz zwischen den Bindemittelarten insbesondere durch einige wenige Verbindungen der CH-Klasse und deren Molekülgröße erklärt wird. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass sich die relative Intensität der Verbindungen sich unmittelbar auf die Erstellung des PCA-Modells auswirkt. Durch die gewählte Art der Datenvorbereitung werden Verbindungen mit hohen Intensitäten stärker gewichtet als solche mit geringeren Intensitäten. Bei einer Vielzahl an Verbindungen kann dies zu einer Unterrepräsentation der Features führen, die zwar für eine Probe sehr spezifisch sind, gleichzeitig aber nur eine geringe Intensität aufweisen („Marker-Features“).

### Einfaktorielle Varianzanalyse, ANOVA

Im Folgenden sollen daher spezifische Marker-Features für jede Probe identifiziert und extrahiert werden. Als gute Marker wurden solche Features betrachtet, deren Intensität innerhalb der Dreifachbestimmung eine geringe Standardabweichung und zwischen den Probenarten eine hohe Differenz aufweisen. Für eine erste Bestimmung potentieller Marker-Features wurde eine einfaktorielle Varianzanalyse durchgeführt. Bei einem Signifikanzniveau  $\alpha = 0,05$  konnte die Anzahl von 38.275 ursprünglichen Features auf 7.467 potentielle Marker-Features reduziert werden (vgl. Abbildung 47). Die Häufigkeitsverteilung der potentiellen Marker-Features bezogen auf  $m/z$  unterscheidet sich deutlich von der aller Features. Es ist zu beobachten, dass vor allem hochmolekulare Features nicht den oben definierten Kriterien genügen und bei der Varianzanalyse einen  $p$ -Wert von  $p > 0,05$  aufweisen. Die größte Anzahl signifikanter Features, welche potentiell zur Differenzierung der untersuchten Bindemittel geeignet sind, befinden sich hingegen im mittleren  $m/z$ -Bereich um  $m/z$  300.

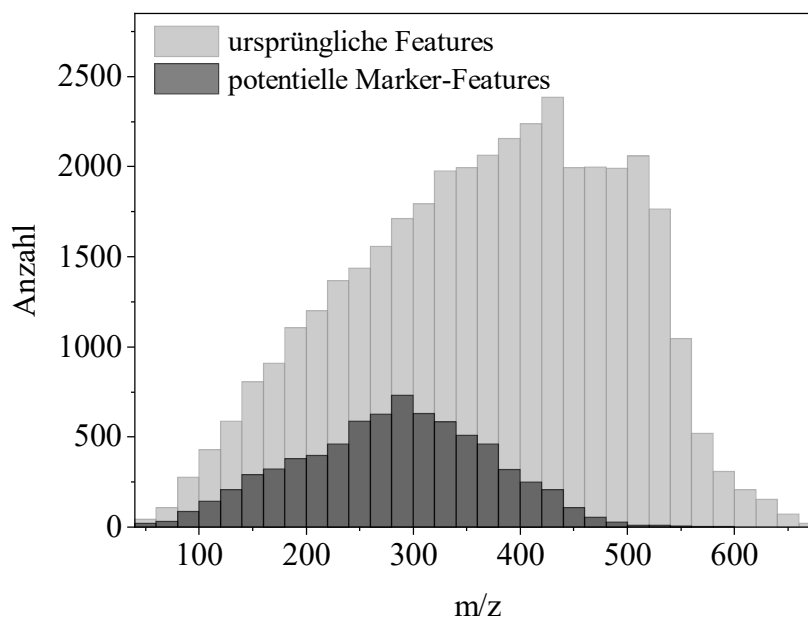


Abbildung 47: Häufigkeitsverteilung der ursprünglichen und potentiellen Marker-Features mit einer Klassenbreite von  $m/z$  20

### Überwachte Hauptkomponentenanalyse, PCA

Die durch die ANOVA extrahierten potentiellen Marker-Features wurden einer vast-Skalierung unterzogen, um die Sensitivität von Markern weiter zu erhöhen und dienten dann als Input für eine überwachte Hauptkomponentenanalyse. Der minimale Fehler der REMSEC-Kurve wird bereits bei zwei Hauptkomponenten erreicht, die zusammen 92 % der Gesamtvarianz beschreiben (vgl. Abbildung 48a). Da gleichzeitig das Einflussdiagramm keine Proben mit hohem  $T^2$  und  $Q$  zeigen (vgl. Abbildung 48b), wird der Datensatz mit einem PCA-Modell bestehend aus zwei Hauptkomponenten modelliert. Hierbei erklärt PC1 62 % und PC2 30 % der Varianz.

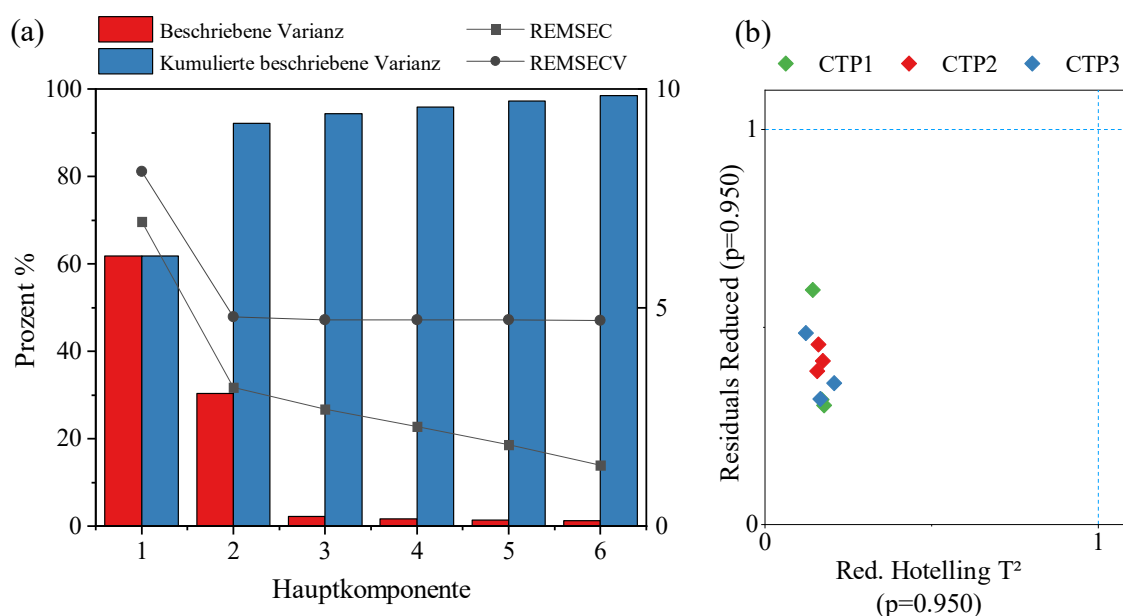


Abbildung 48: Beschriebene Varianz, Fehlerkurven der Kreuzvalidierung und Kalibrierung des überwachten PCA-Modells für die ersten sechs Hauptkomponenten als Basis für die Auswahl der Hauptkomponentenanzahl (a) und Einfluss-Diagramm (engl. *Influence-Plot*) für das überwachte PCA-Modell mit zwei Hauptkomponenten (b)

Mit Hinblick auf die Loadings in Abbildung 49 wird deutlich, dass Verbindungen der CH-Klasse weiterhin einen stark positiven Einfluss auf die erste Hauptkomponente haben und somit charakteristische Marker-Features für CTP2 darstellen. Im Gegensatz dazu, haben neben CH-Verbindungen auch Verbindungen mit integrierten Heteroatomen einen ausgeprägten negativen Einfluss auf die erste Hauptkomponente und sind somit charakteristische Marker für die Bindemittel CTP1 und CTP3. Für die zweite Hauptkomponente wird kein unmittelbarer Unterschied zwischen heteroatomaren und nicht heteroatomaren Verbindungen sichtbar. Beide

Verbindungstypen haben sowohl stark positive als auch negative Einflüsse auf PC2. Insgesamt wird durch den Biplot der überwachten PCA in Abbildung 49 aber klar deutlich, dass auch Marker-Features innerhalb der heteroatomaren Verbindungsklassen existieren.

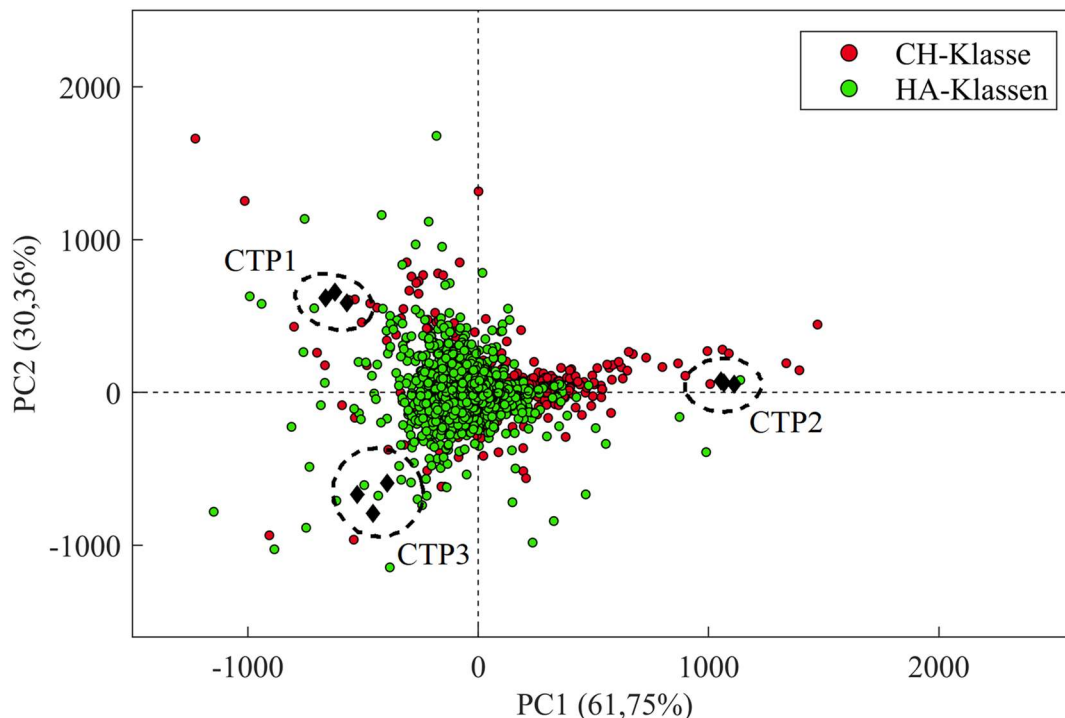


Abbildung 49: Biplot der Scores und Loadings der überwachten PCA. Farblich hervorgehobene Features in Abhängigkeit von ihrer elementaren Zusammensetzung

Zu weiteren Identifizierung dieser Marker wurde daher separat der Einfluss der unterschiedlichen Verbindungsklassen auf die erste und zweite Hauptkomponente untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 50 und Abbildung 51 dargestellt. Innerhalb einer Verbindungsklasse nehmen die  $m/z$  mit dem Verlauf der Abzisse von links nach rechts zu. Eine detaillierte Darstellung mit skaliertem x-Achsen ist dem Anhang A. 2 zu entnehmen.

Die Loadings der ersten Hauptkomponente in Abbildung 50 zeigen, dass der Großteil der Verbindungen mit mindestens zwei Heteroatomen einen negativen Einfluss auf PC1 haben und somit stark mit CTP1 und CTP3 korreliert sind. Lediglich einzelne niedermolekulare Verbindungen dieser Verbindungsklassen zeigen einen starken positiven Einfluss auf PC1 und stehen somit mit CTP2 in Zusammenhang. Die CH-Klasse sowie Verbindungen mit einem Sauerstoff oder einem Schwefelatom zeigen sowohl stark positive als auch stark negative Einflüsse auf PC1. Hierbei ist in diesen Verbindungsklassen der Trend zu beobachten, dass niedermolekulare Verbindungen vermehrt einen positiven Einfluss auf die erste Hauptkomponente besitzen und

somit mit CTP2 korreliert sind, während höhermolekulare Verbindungen einen negativen Einfluss hierauf haben und somit für CTP1 und CTP3 signifikant sind. Auch die Features mit einem Stickstoffatom zeigen sowohl positive als auch negative Einflüsse auf PC1. Hierbei überwiegt allerdings deutlicher als bei den drei Verbindungsklassen zuvor der negative Einfluss. Der beobachtete Trend hinsichtlich der Molekülgrößen ist allerdings auch in dieser Verbindungsklasse zu beobachten.

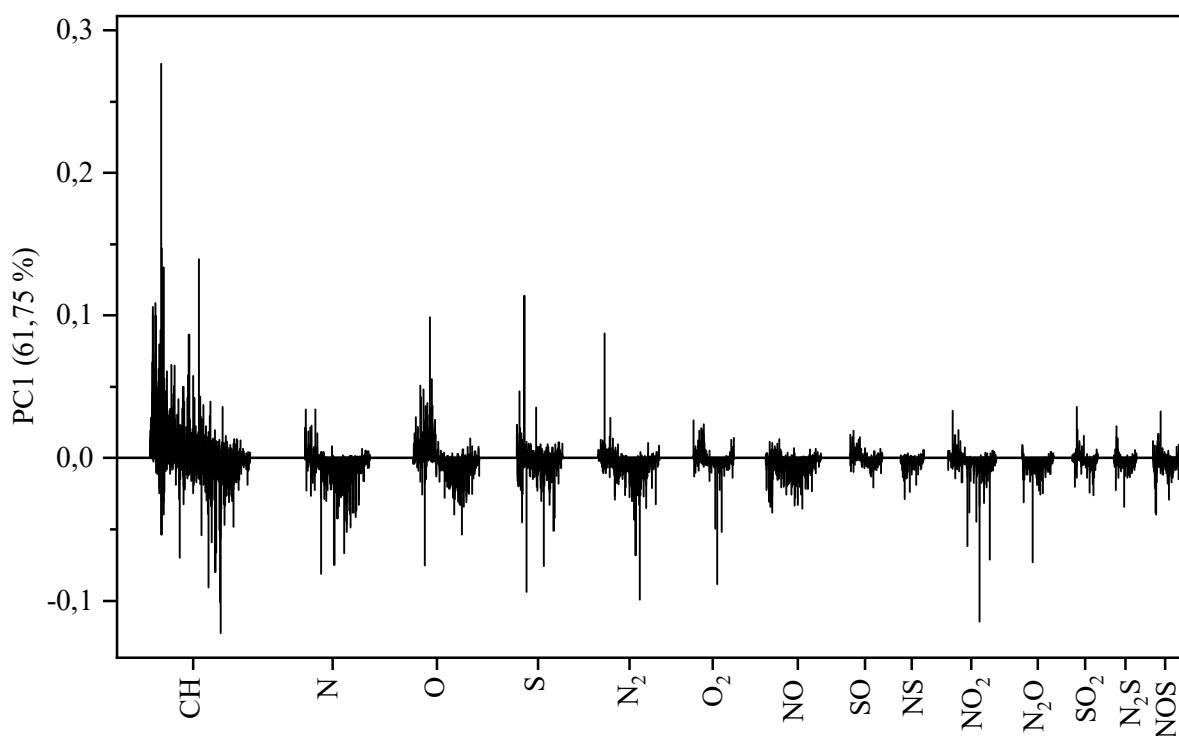


Abbildung 50: Loadings-Plot der ersten Hauptkomponente zeigt den Einfluss aller potentiellen Marker-Features, gruppiert nach verschiedenen Verbindungsklassen. Innerhalb einer Verbindungsklasse nehmen die  $m/z$  mit dem Verlauf der Abzisse von links nach rechts zu. Eine detailliertere Darstellung ist dem Anhang A. 2 zu entnehmen.

Die Loadings der zweiten Hauptkomponente in Abbildung 51 zeigen über alle Verbindungsklassen hinweg einen starken Einfluss der Molekülgröße. So haben Features mit kleinen und großen  $m/z$  einen positiven Einfluss auf PC2 und sind daher mit CTP1 korreliert, während solche im mittleren  $m/z$ -Bereich einen negativen Einfluss besitzen und mit CTP3 zusammenhängen. Darüber hinaus wird deutlich, dass für die Auftrennung von CTP1 und CTP3 nicht nur Features der CH-Klasse einen großen Einfluss besitzen, sondern auch heteroatomare Verbindungen charakteristische Features darstellen. So zeigen einige hochmolekulare Schwefel-, Stickstoff-, Sauerstoff- sowie N<sub>2</sub>- und NO<sub>2</sub>-Verbindungen einen sehr ausgeprägten positiven

Einfluss auf die zweite Hauptkomponente. Im Gegensatz dazu besitzen einzelne Features der Ionen mit drei integrierten Heteroatomen einen starken negativen Einfluss auf die zweite Hauptkomponente. Bemerkenswert ist darüber hinaus die O<sub>2</sub>-Klasse, bei der ein Großteil der Features einen überwiegend negativen Einfluss auf PC2 besitzt und somit in starker Korrelation zu CTP3 steht, während die übrigen Features dieser Klasse nur einen geringen positiven Einfluss aufweisen.

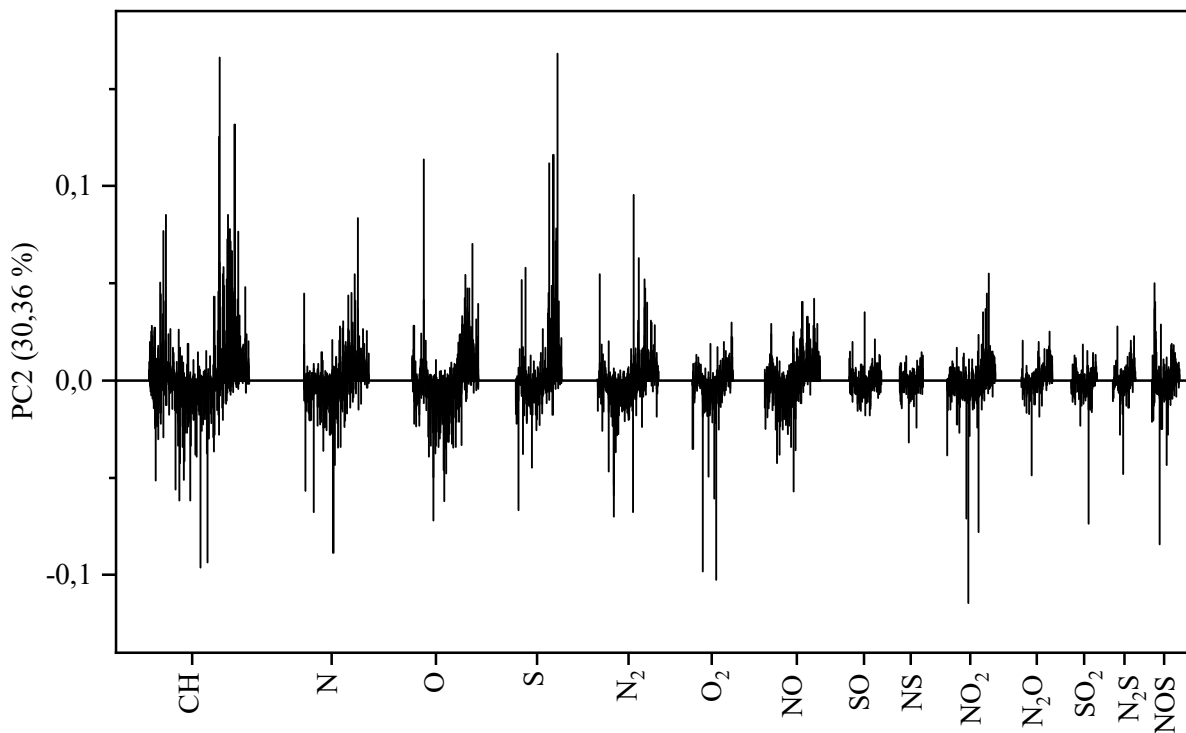


Abbildung 51: Loadings-Plot der zweiten Hauptkomponente zeigt den Einfluss aller potentiellen Marker-Features, gruppiert nach verschiedenen Verbindungsklassen. Innerhalb einer Verbindungsklasse nehmen die  $m/z$  mit dem Verlauf der Abzisse von links nach rechts zu. Eine detailliertere Darstellung ist dem Anhang A. 2 zu entnehmen.

## 4.2 Klassifizierung von Magnesia-Kohlenstoff-Steinen

### 4.2.1 Raman-Spektroskopie

Abbildung 52 zeigt die Raman-Spektren der experimentell untersuchten MgO-C-Steine.

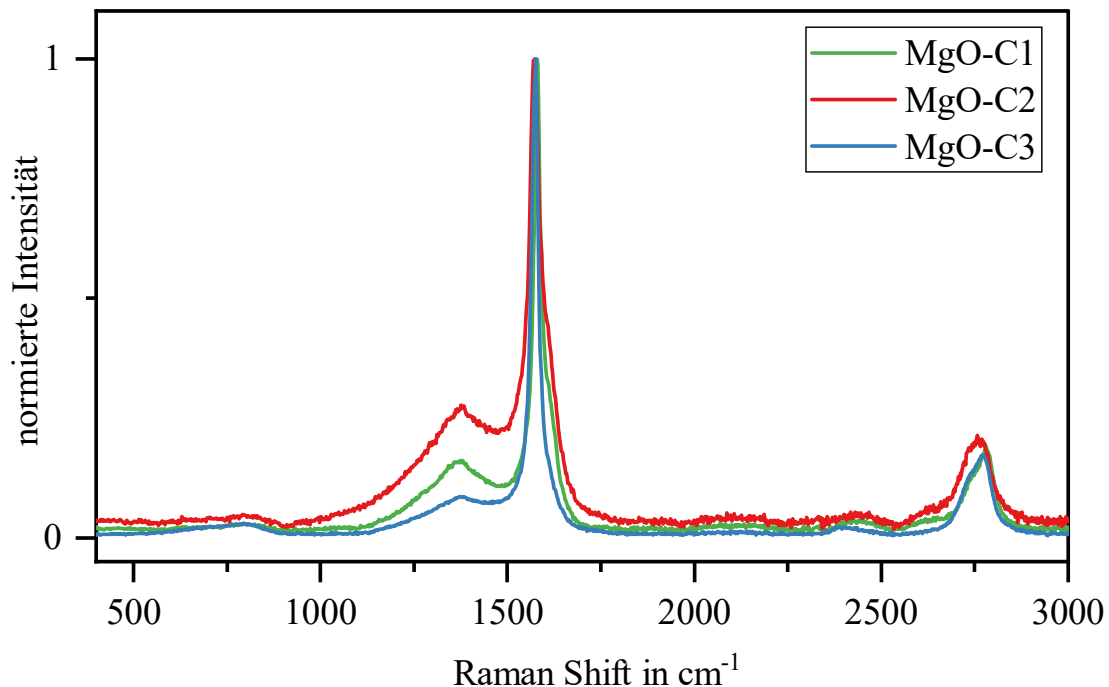


Abbildung 52: Raman-Spektren der drei untersuchten MgO-C-Steine zwischen  $400 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 3000 \text{ cm}^{-1}$

Alle Proben zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf mit mehreren überlappenden Banden im Bereich zwischen  $1000 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 2000 \text{ cm}^{-1}$  und  $2500 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 3000 \text{ cm}^{-1}$ , welche vor allem auf das in den Stein eingebrachte Graphit zurückzuführen sind. Die Entfaltung der Spektren im niederfrequenten Bereich in Abbildung 53 zeigt einen ausgeprägten G-Peak zwischen  $1574 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 1580 \text{ cm}^{-1}$ , der auf den in-plane Valenzschwingungen der  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffatome eines ideal graphitischen Gitters basiert. Darüber hinaus weisen die Proben eine breite aber deutlich schwächere D-Bande zwischen  $1381 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 1402 \text{ cm}^{-1}$  auf, deren Ursprung Defekte und Störungen im Kohlenstoffgitter sind. Auch die Bande bei  $\tilde{\nu} \approx 1615 \text{ cm}^{-1}$ , welche als Schulter der G-Bande auftritt, ist auf strukturelle Unordnung im Kohlenstoffgitter zurückzuführen. Das Intensitätsverhältnis zwischen G- und D-Bande variiert zwischen den Proben. So zeigt insbesondere MgO-C3 nur einen sehr gering intensiven D-Peak und eine deutlich weniger ausgeprägte Peakschulter der Graphitbande als die beiden anderen Proben. Bei den überlappenden Banden um  $\tilde{\nu} = 2750 \text{ cm}^{-1}$  handelt es sich um Obertöne der Valenzschwingungen im niederfrequenten Bereich, welche somit ebenfalls mit Graphit in Zusammenhang stehen.



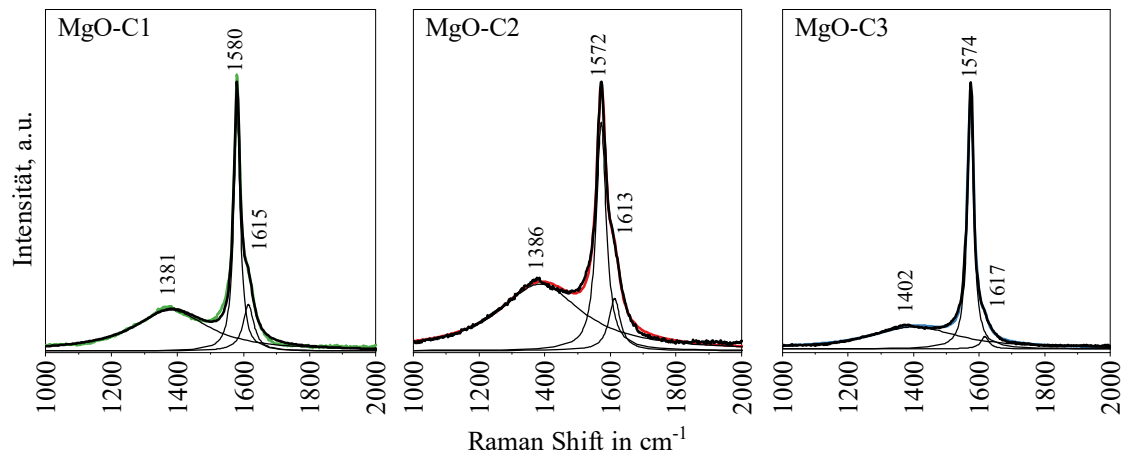


Abbildung 53: Entfaltete Raman-Spektren der drei untersuchten MgO-C-Steine im Bereich zwischen  $1000 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 2000 \text{ cm}^{-1}$

Insgesamt zeigt sich eine deutliche Überlagerung der Raman-Spektren durch das eingebrachte Graphit, sodass sich keine konkreten Erkenntnisse über die organischen Bindemittel ergeben.

#### 4.2.2 Simultane thermische Analyse

Zur Bestimmung des volatilen Anteils der Proben wurden simultane thermische Analysen durchgeführt. Abbildung 54 zeigt die aufgenommenen Messkurven der TG- und DTA-Signale in Abhängigkeit der Temperatur sowie die erste Ableitung der TG-Kurve.

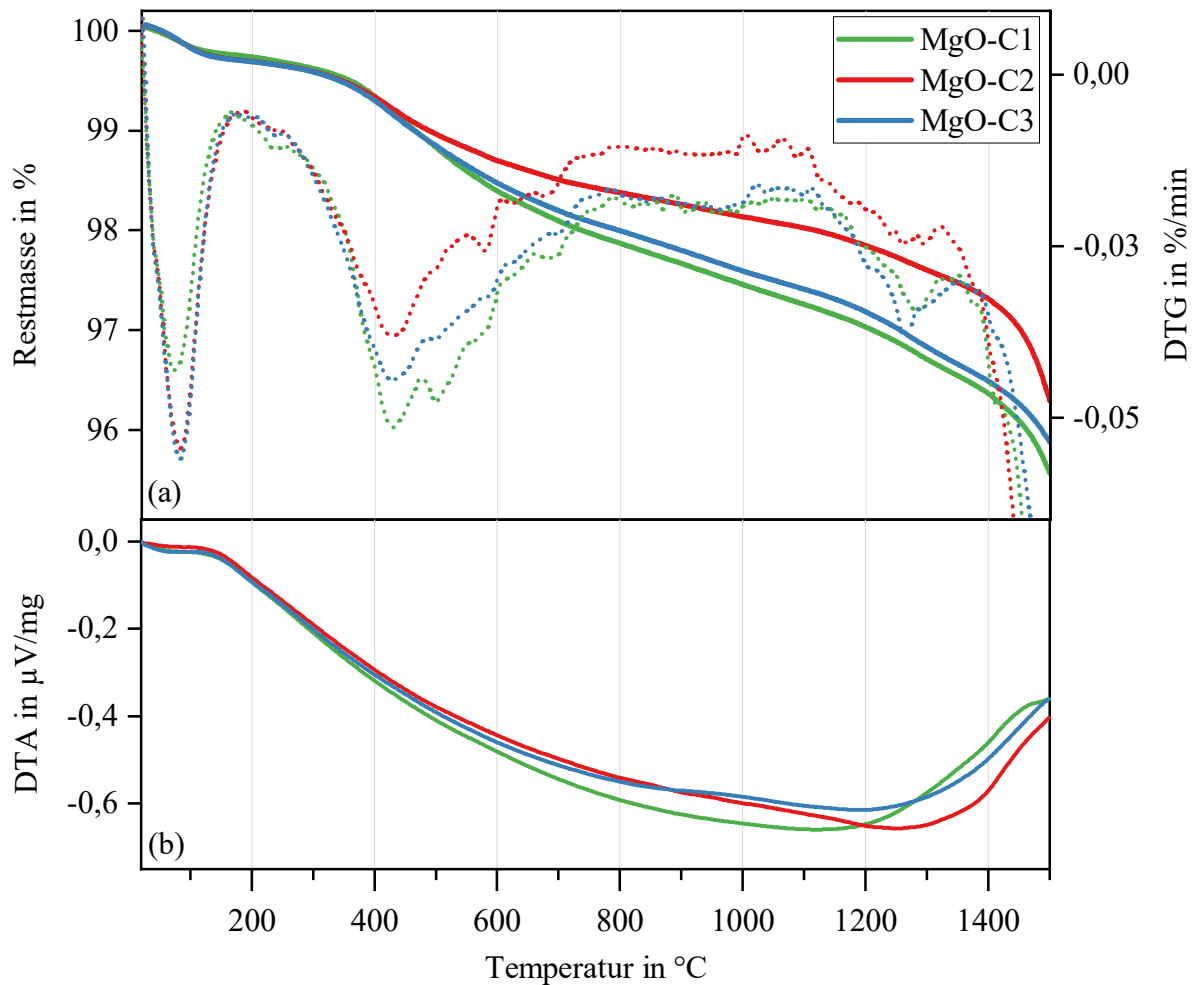


Abbildung 54: Gemittelte TG-Kurven und ihre jeweilige erste Ableitung DTG (a) sowie DTA-Kurven (b) der STA-Messungen bei  $T \leq 1500 \text{ }^\circ\text{C}$

Alle Proben zeigen grundsätzlich einen ähnlichen Verlauf der TG- und DTA-Kurven. Hierbei lassen sich drei Temperaturbereiche voneinander unterscheiden, deren prozentuale Massenverluste in Tabelle 17 dargestellt sind.

Tabelle 17: Massenverluste der MgO-C-Proben in den einzelnen Temperaturbereichen

Temperaturbereich	Massenverlust in %		
	MgO-C1	MgO-C2	MgO-C3
$25 \text{ }^\circ\text{C} < T < 200 \text{ }^\circ\text{C}$	0,3 ( $\pm 0,0$ )	0,3 ( $\pm 0,1$ )	0,3 ( $\pm 0,0$ )
$200 \text{ }^\circ\text{C} < T < 800 \text{ }^\circ\text{C}$	1,9 ( $\pm 0,4$ )	1,3 ( $\pm 0,1$ )	1,7 ( $\pm 0,1$ )
$800 \text{ }^\circ\text{C} < T < 1500 \text{ }^\circ\text{C}$	2,3 ( $\pm 0,5$ )	2,1 ( $\pm 0,0$ )	2,1 ( $\pm 0,2$ )

Temperaturbereich 1:  $25\text{ °C} < T < 200\text{ °C}$ 

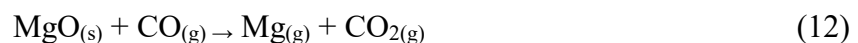
Zu Beginn der Messung ist ein geringer Massenverlust zu beobachten, der sein Maximum in MgO-C2 und MgO-C3 bei  $T = 81\text{ °C}$  und in MgO-C1 bei  $T = 72\text{ °C}$  erreicht. Die DTA-Kurven zeigen in diesem Bereich ein sehr schwaches und breites endothermes Signal, sodass der Massenverlust auf die Verdampfung leichtflüchtiger Verbindungen zurückzuführen ist.

Temperaturbereich 2:  $200\text{ °C} < T < 800\text{ °C}$ 

In diesem Temperaturbereich weisen alle Proben einen Massenverlust  $\Delta m > 1\%$  auf. Die DTG-Kurven zeigen, dass es hierbei zur Überlappung einer Vielzahl kleinerer Massenverluste kommt. Der maximale Massenverlust dieses Bereichs wird in allen Proben bei  $T = 430\text{ °C}$  erreicht. Darüber hinaus besitzt die DTG-Kurve von MgO-C1 einen deutlichen Peak bei  $T = 500\text{ °C}$ , der bei den anderen Proben nur sehr schwach ausgeprägt ist. MgO-C2 zeigt bei  $T = 580\text{ °C}$  einen deutlichen Peak der DTG-Kurve, der in MgO-C1 und MgO-C3 nur als Peakschulter erkennbar ist. Die DTA-Kurven weisen in diesem Bereich keine scharfen Peaks auf. Anhand des Kurvenverlaufs ist allerdings zu erkennen, dass die exothermen Phänomene in diesem Temperaturbereich dominieren.

Temperaturbereich 3:  $800\text{ °C} < T < 1500\text{ °C}$ 

Im weiteren Verlauf der Messung kommt es zunächst zu einem moderaten Massenverlust, der in seiner Intensität ab  $T > 1100\text{ °C}$  und insbesondere ab  $T > 1400\text{ °C}$  stark zunimmt. Zeitgleich nimmt der exotherme Charakter der DTA-Kurve mit steigender Temperatur ab. Die zunehmend endothermen Massenverluste in diesem Bereich sind auf die thermische Reduktion des MgO durch den enthaltenen Kohlenstoff zurückzuführen [91]. Durch die carbothermische Reaktion kommt es entsprechend der Reaktionsgleichungen



zur Bildung von ausschließlich gasförmigen Produkten und einem damit einhergehenden Massenverlust.

### 4.2.3 Hochauflösende Flugzeit-Massenspektrometrie

Bei den DIP-HR-TOFMS-Messungen der gemahlten Steinproben wurden sieben Replikate aufgenommen. Die mittleren relativen Massengenauigkeiten und Zuordnungsquoten mit den dazugehörigen Stichprobenstandardabweichungen sind Tabelle 18 zu entnehmen.

Tabelle 18: Zuordnungsquote, mittlere relative Massengenauigkeit sowie Standardabweichungen nach der Datenprozessierung der DIP-HR-TOFMS-Messungen der MgO-C-Proben

	MgO-C1	MgO-C2	MgO-C3
<b>Zuordnungsquote in %</b>	83,8 ( $\pm 1,5$ )	77,6 ( $\pm 2,5$ )	78,7 ( $\pm 2,2$ )
<b>Relative Massengenauigkeit in ppm</b>	2,03 ( $\pm 0,03$ )	1,60 ( $\pm 0,09$ )	1,81 ( $\pm 0,05$ )

#### 4.2.3.1 Struktureller und chemischer Aufbau

Die Konturenplots in Abbildung 55-Abbildung 57 zeigen die  $m/z$  der Ionen in Abhängigkeit zur Analysezeit. Die Farbskala repräsentiert die auf den Gesamtionenstrom normierte Intensität. Die Summenspektren wurden durch die Addition der Intensitäten je  $m/z$  über die gesamte Analysezeit gebildet, während der Ionenstrom die addierte Intensität pro Sekunde beschreibt.

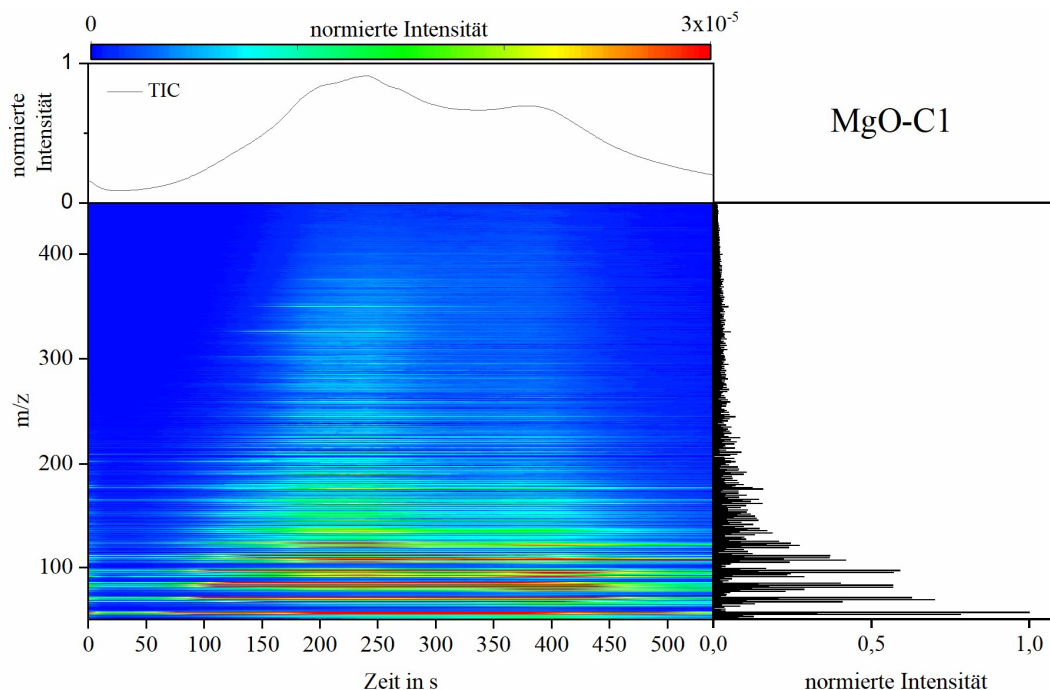


Abbildung 55: DIP-HR-TOFMS-Messung von MgO-C1. Konturenplot mit der normierten Intensität der detektierten  $m/z$  in Abhängigkeit zur Analysezeit  $t$  (mittig), Gesamtionenstrom in Abhängigkeit zur Analysezeit  $t$  (oben) und Summenspektrum (rechts)

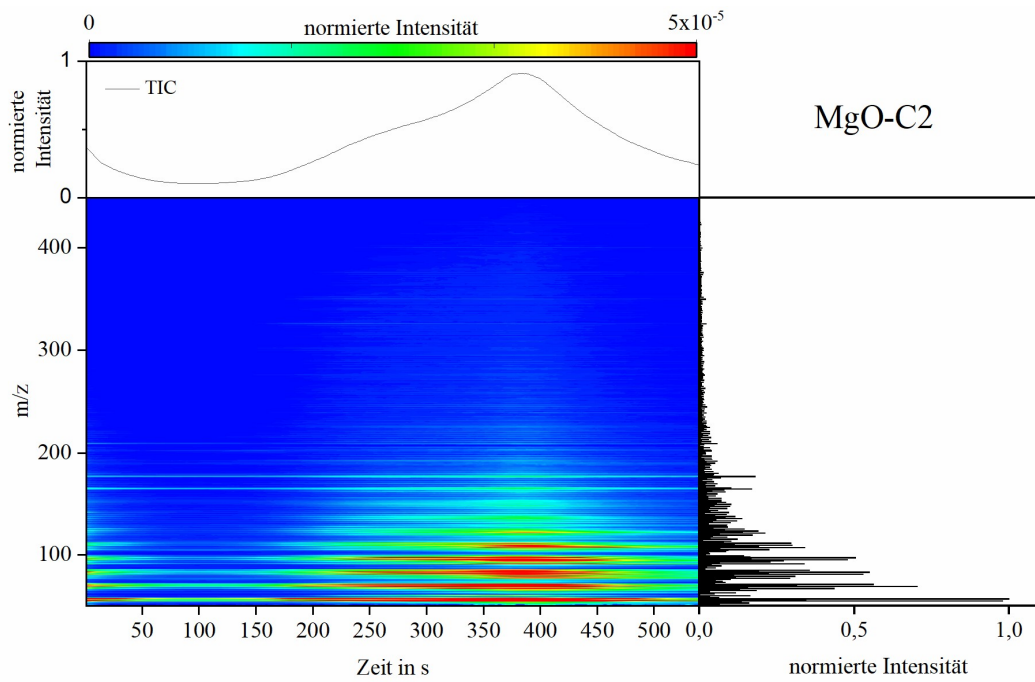


Abbildung 56: DIP-HR-TOFMS-Messung von MgO-C2. Konturenplot mit der normierten Intensität der detektierten  $m/z$  in Abhängigkeit zur Analysezeit  $t$  (mittig), Gesamtionenstrom in Abhängigkeit zur Analysezeit  $t$  (oben) und Summenspektrum (rechts)

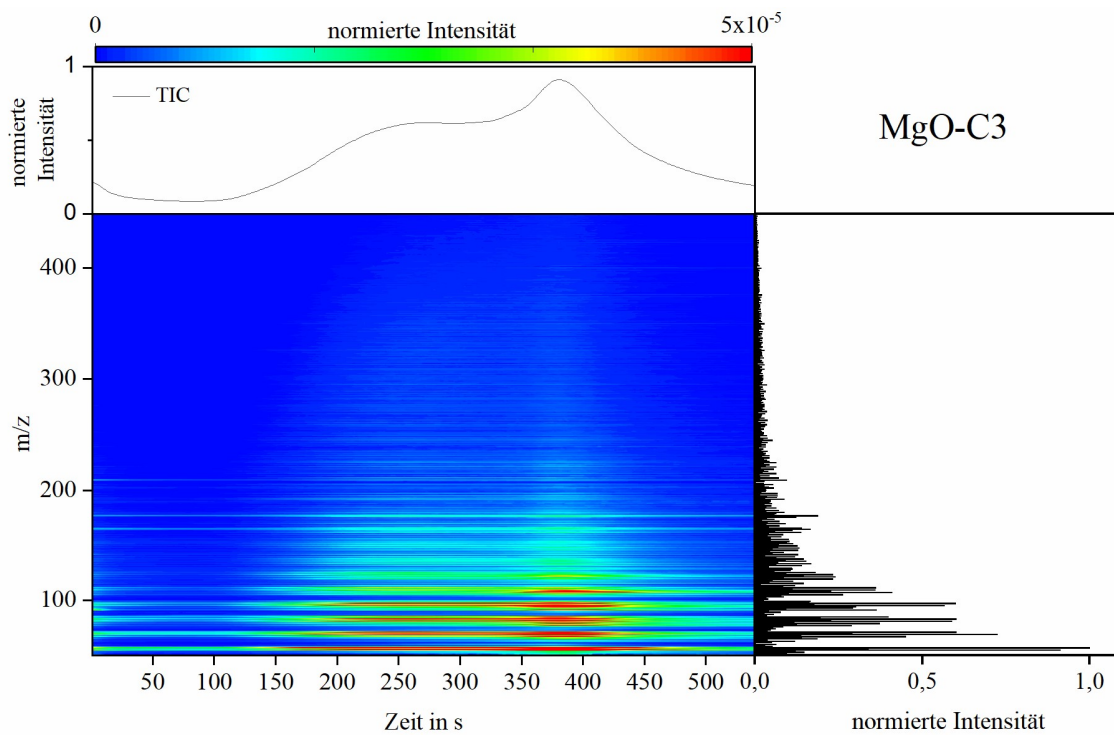


Abbildung 57: DIP-HR-TOFMS-Messung von MgO-C3. Konturenplot mit der normierten Intensität der detektierten  $m/z$  in Abhängigkeit zur Analysezeit  $t$  (mittig), Gesamtionenstrom in Abhängigkeit zur Analysezeit  $t$  (oben) und Summenspektrum (rechts)

Bei allen Proben werden direkt zu Beginn der Messung Ionen mit  $m/z < 120$  detektiert, bevor die Intensität des Gesamtionenstroms TIC zunächst wieder abnimmt. Im weiteren Verlauf der Messung sind dann zwei Peaks des TICs zu beobachten. Bei MgO-C1 sind diese deutlich abgetrennt und treten bei  $t = 240$  s und  $t = 390$  s auf. Bei MgO-C2 und MgO-C3 kommt es zu einer Überlagerung, wobei der erste Peak als Schulter des Maximums auftritt. Insgesamt wird deutlich, dass sich Ionenströme dieser beiden Proben im Gegensatz zu MgO-C1 sehr ähneln.

Dies spiegelt sich auch in den Konturenplots wider. In MgO-C2 und MgO-C3 werden über den gesamten Messzeitraum vor allem Ionen mit  $m/z < 200$  gemessen, während bei MgO-C1 vor allem zwischen  $150 \text{ s} < t < 450 \text{ s}$  auch höhermolekulare Ionen bis  $m/z < 400$  mit geringen Intensitäten auftreten. Über die gesamte Messung zeigt MgO-C1 mit  $m/z 183 \pm 16$  das höchste durchschnittliche  $m/z$ , gefolgt von MgO-C3 mit  $m/z 140 \pm 7$  und MgO-C2 mit  $m/z 118 \pm 7$ . Auffällig ist, dass in keiner der Proben eine starke Zunahme der maximalen  $m/z$  mit zunehmender Messzeit und somit steigender Temperatur zu beobachten ist. So treten auch am Ende der Messung vor allem Ionen mit  $m/z < 120$  mit starken Intensitäten auf, was eine starke Fragmentierung oder thermische Zersetzung der enthaltenen Verbindungen zeigt.

Die Summenspektren aller Proben zeigen die starke Dominanz einiger weniger Ionen im Vergleich zu der großen Anzahl an Ionen, die lediglich eine geringe Intensität besitzen. Zur näheren Untersuchung des strukturellen Aufbaus dieser Ionen können die Isoabundance-Diagramme in Abbildung 58 bis Abbildung 60 herangezogen werden, welche sich in zwei Bereiche unterteilen lassen.

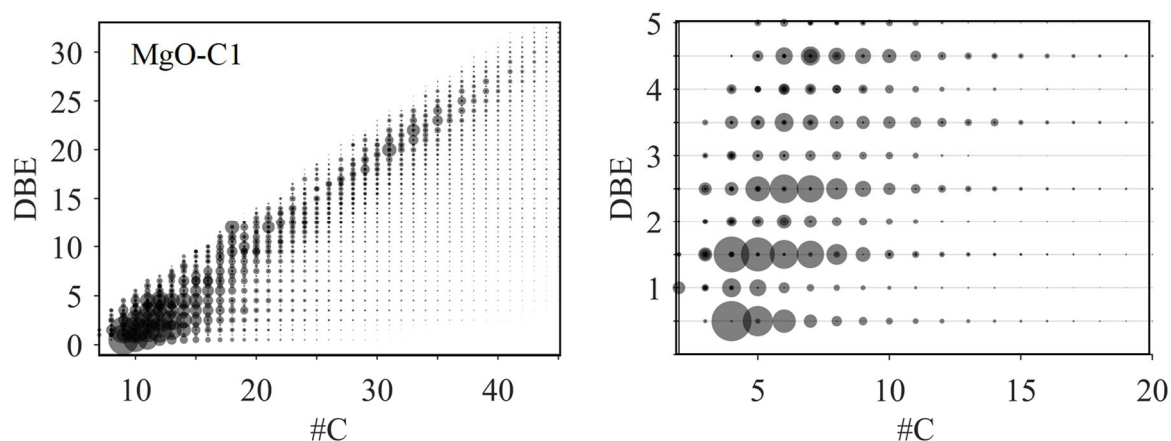


Abbildung 58: Isoabundance-Diagramme von MgO-C1. Die Größe der Kreise repräsentiert die normierten Intensitäten.

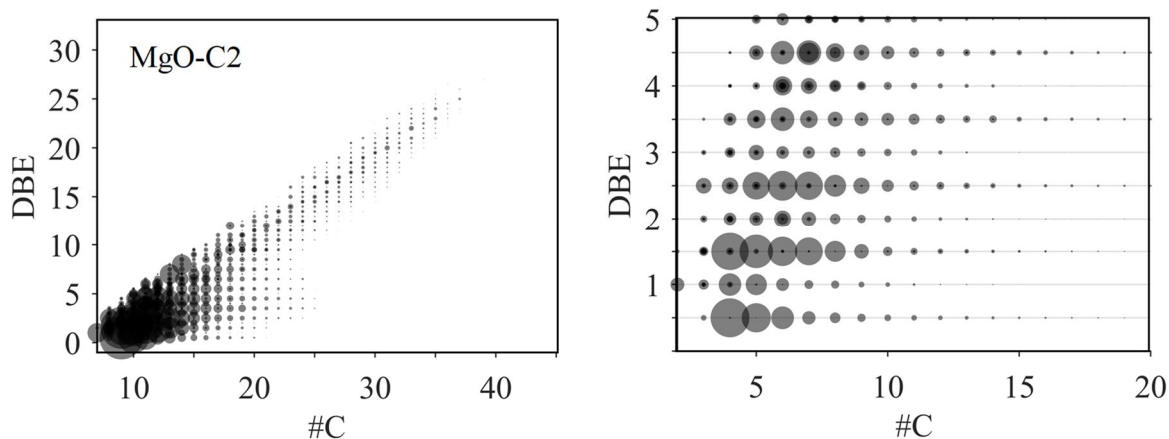


Abbildung 59: Isoabundance-Diagramme von MgO-C2. Die Größe der Kreise repräsentiert die normierten Intensitäten.

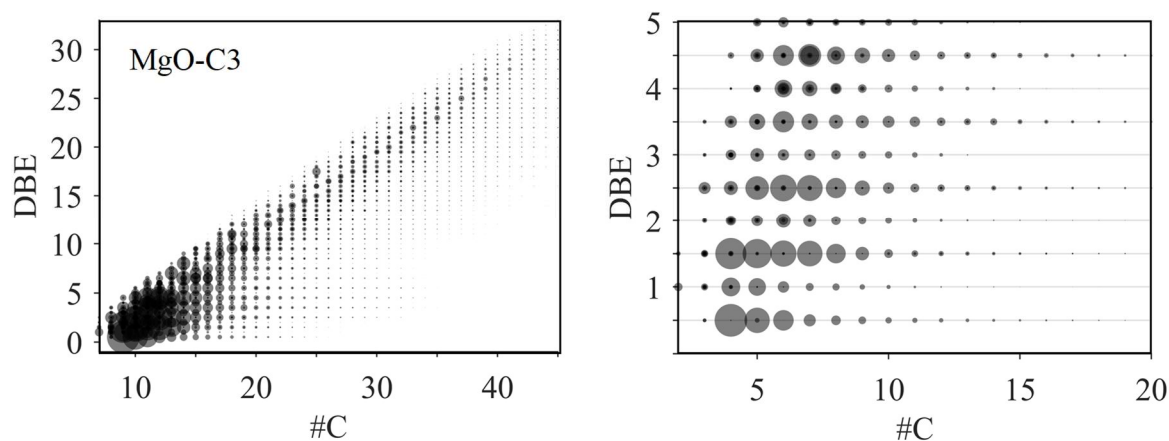


Abbildung 60: Isoabundance-Diagramme von MgO-C3. Die Größe der Kreise repräsentiert die normierten Intensitäten.

Ab  $\text{DBE} > 5$  ist in allen Proben eine starke Orientierung der Verbindungen an dem planaren Limit zu erkennen, während gleichzeitig je DBE nur wenige Verbindungen detektiert werden. Es ist zu beobachten, dass die relative Intensität der aromatischen Verbindungen bei MgO-C1 am höchsten und bei MgO-C2 an geringsten ist.

Im Bereich  $\text{DBE} \leq 5$  treten bei allen Proben die intensivsten Verbindungen auf. Insgesamt umfasst dieser Bereich bei MgO-C1 mehr als 50 %, bei MgO-C3 mehr als 60 % und bei MgO-C2 mehr als 70 % der Gesamtintensität. Die vergrößerten Diagramme dieses Bereich zeigen, dass insbesondere Ionen mit halbzahligen DBE die höchsten Intensitäten aufweisen. Zudem ist zu beobachten, dass innerhalb einer DBE-Klasse teilweise mehr als 15 Ionen auftreten, wobei die

Intensität der Ionen mit steigender Anzahl an Kohlenstoffatomen abnimmt. In allen Proben haben Verbindungen mit einer Anzahl von 0,5 DBE, 1,5 DBE und 2,5 DBE die höchsten Intensitäten. Hierbei sind Verbindungen mit 0,5 DBE auf die Massenserie  $C_nH_{2n+1}$  ( $m/z = 43, 57, 71, 85, \dots$ ) zurückzuführen, wobei es sich um typische Fragmente von Alkylgruppen handelt. Bei den Ionen mit 1,5 DBE handelt es sich um Fragment-Ionen der Massenserie  $C_nH_{2n-1}$  ( $m/z = 55, 69, 83, 97, 111, \dots$ ), die typisch für Alkene und Cycloalkane sind. Die Ionen mit 2,5 DBE sind auf die Massenserie  $C_nH_{2n-3}$  ( $m/z = 67, 81, 95, 109, 123, \dots$ ) zurückzuführen, wobei es sich um typische Fragmente von Dienen oder Cycloalkenen handelt [90]. Insgesamt zeigen alle Proben in diesem Bereich eine große Ähnlichkeit zueinander.

Zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung wurden die detektierten Verbindungen anhand ihrer integrierten Heteroatome N, O und S einer Verbindungsklasse zugeordnet. Abbildung 61 zeigt die Verteilung aller zugeordneten Massenspuren in den drei verschiedenen Proben als Mittelwert der sieben Replikate.

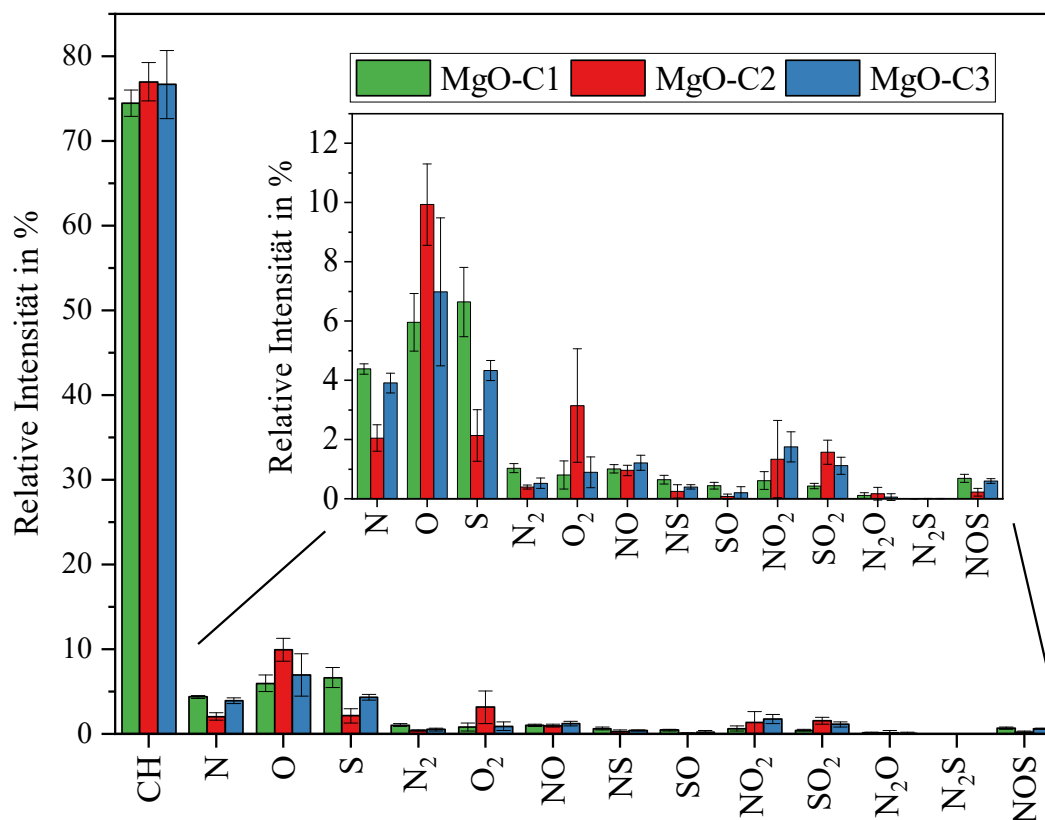


Abbildung 61: Normierte Intensitäten aller zugeordneten Verbindungsklassen für die drei untersuchten Steinproben. Die Fehlerbalken zeigen die Stichprobenstandardabweichungen der sieben Replikate.



In allen Proben sind mehr als 75 % aller detektierten Features auf Ionen ohne integriertes Heteroatom zurückzuführen. Der größte Unterschied zwischen den Proben ist in der Intensitätsverteilung der heteroatomaren Verbindungsklassen zu beobachten. So zeigt MgO-C2 im Vergleich zu MgO-C1 und MgO-C3 höhere relative Intensitäten der sauerstoffhaltigen Verbindungen der Klassen O und O<sub>2</sub>. Im Gegensatz dazu werden in MgO-C1 und MgO-C3 auch Ionen mit einem Stickstoff bzw. einem Schwefelatom in höheren Intensitäten detektiert als in MgO-C2.

#### **4.2.3.2 Statistische Untersuchungen**

Zur Beschreibung und Klassifizierung der Proben anhand ihres massenspektrometrischen Fingerprints wurden unüberwachte (engl. *unsupervised*) und überwachte (engl. *supervised*) statistische Ansätze durchgeführt.

##### Unüberwachte hierarchische Clusteranalyse, HCA

Als Input in die unüberwachte hierarchische Clusteranalyse dienten die 21 prozessierten Summenspektren der drei MgO-C-Proben. Es wurden zwei Modelle erstellt, die sich in der Wahl der Methode der Datenvorbereitung unterscheiden. Durch beide Modelle lassen sich Rückschlüsse über die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Proben ziehen.

Abbildung 62 zeigt das Ergebnis der hierarchischen Clusteranalyse aller zugeordneten Ionen, wobei alle Variablen um den Mittelwert zentriert (engl. *mean centered*) wurden. Dies bedeutet auch, dass die absoluten Intensitäten der einzelnen Variablen einen direkten Einfluss auf das Modell haben.

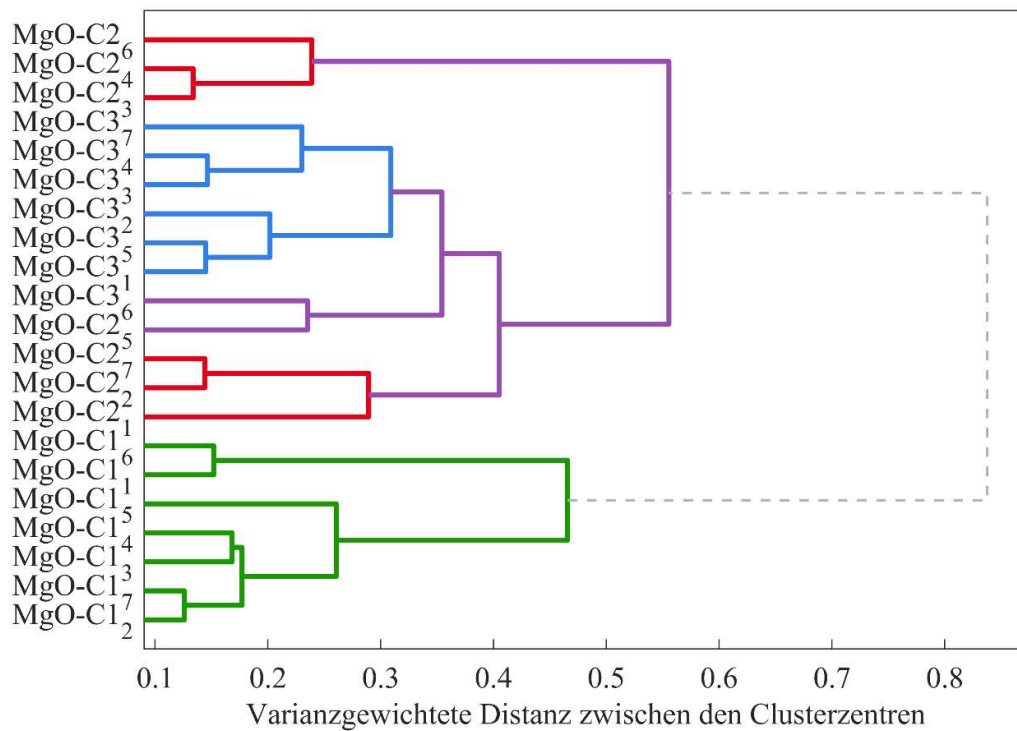


Abbildung 62: Dendrogramm der unüberwachten hierarchischen Clusteranalyse der drei untersuchten MgO-C-Steine und ihrer sieben Replikate. Als Datenvorbereitung wurde eine Mittelwert-Zentrierung durchgeführt.

Der kophenetische Korrelationskoeffizient von  $c_{\text{coef}} = 0,73$  bestätigt eine adäquate Wiedergabe des Datensatzes durch das angewendete Clustermodell. Die sieben Replikate von MgO-C1 werden durch das Modell zusammen geclustert und sind zudem deutlich von den anderen zwei Proben abgetrennt. Im Gegensatz dazu ist die hier angewandte unüberwachte Clusteranalyse nicht in der Lage zwischen den Proben MgO-C2 und MgO-C3 zu unterscheiden. So bilden zwar die Replikate 1-5 und 7 von MgO-C3 ein zusammenhängendes Cluster, aber Replikat 6 ist hier von abgetrennt und zeigt eine größere Ähnlichkeit zum Spektrum des fünften Replikats der Probe MgO-C2. Darüber hinaus zeigt MgO-C2 zwei weitere separierte Cluster mit jeweils drei Replikaten der Probe. Insgesamt zeigen MgO-C2 und MgO-C3 unter Einbeziehung der absoluten Intensitäten eine größere spektrale Ähnlichkeit zueinander als zu MgO-C1.

Abbildung 63 ist das Ergebnis der hierarchischen Clusteranalyse aller zugeordneten Ionen, wobei alle Variablen um den Mittelwert zentriert und zusätzlich auf eine Standardabweichung von Eins normiert (*engl. autoscaled*) wurden. Dies führt dazu, dass allen Variablen die gleiche Wichtigkeit zukommt und die absoluten Intensitäten der einzelnen Variablen nicht direkt in die Analyse einfließen.

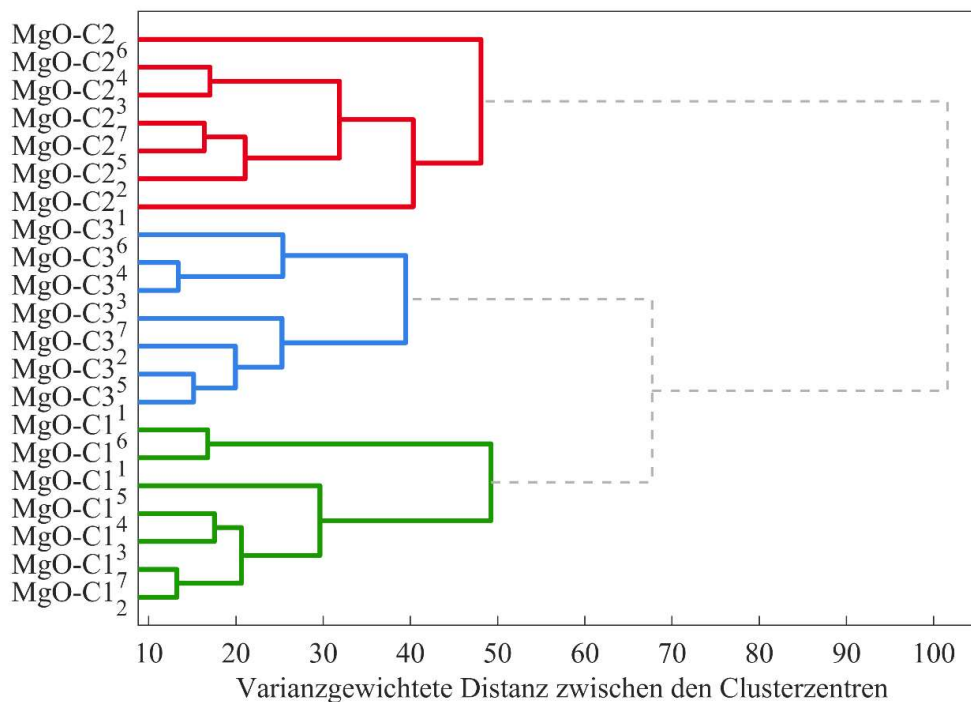


Abbildung 63: Dendrogramm der unüberwachten hierarchischen Clusteranalyse der drei untersuchten MgO-C-Steine und ihrer sieben Replikate. Als Datenvorbereitung wurde eine Standardisierung durchgeführt.

Der kophenetische Korrelationskoeffizient des Modells beträgt  $c_{\text{coef}} = 0,69$  und ist somit im Vergleich zu dem Modell mit den mittelwertzentrierten Daten leicht verringert. Die sieben Replikate aller Proben sind zusammen geclustert, während die unterschiedlichen MgO-C-Steine deutlich voneinander abgetrennt sind. Insgesamt weisen unter der Voraussetzung, dass allen Variablen die gleiche Bedeutung zukommt, MgO-C1 und MgO-C3 eine größere spektrale Ähnlichkeit zueinander auf als zu MgO-C2. Darüber hinaus ist im Fall von MgO-C2 zu beobachten, dass die Replikate 1 und 6 eine erhöhte Distanz zu den übrigen Replikaten der Probe besitzen.

### Einfaktorielle Varianzanalyse, ANOVA

Zur Reduzierung der Features auf potentielle Klassifikatoren wurde eine einfaktorielle Varianzanalyse mit anschließender Bonferroni-Anpassung zur Korrektur der Alpha-Fehlerakkumulation durchgeführt. Nach Gleichung (10) verringert sich so das ursprünglich festgesetzte Signifikanzniveau von  $\alpha = 0,05$  auf  $\alpha^* = 7,3 \cdot 10^{-5}$ . Hierdurch konnten die ursprünglichen 725 Features auf 299 potentielle Klassifikatoren reduziert werden. Die Häufigkeitsverteilungen dieser Klassifikatoren bezogen auf die  $m/z$  ist größtenteils vergleichbar mit der aller ursprünglichen Features. Lediglich im Bereich um  $m/z$  250 stellen überdurchschnittlich viele Verbindungen potentielle Klassifikatoren dar.

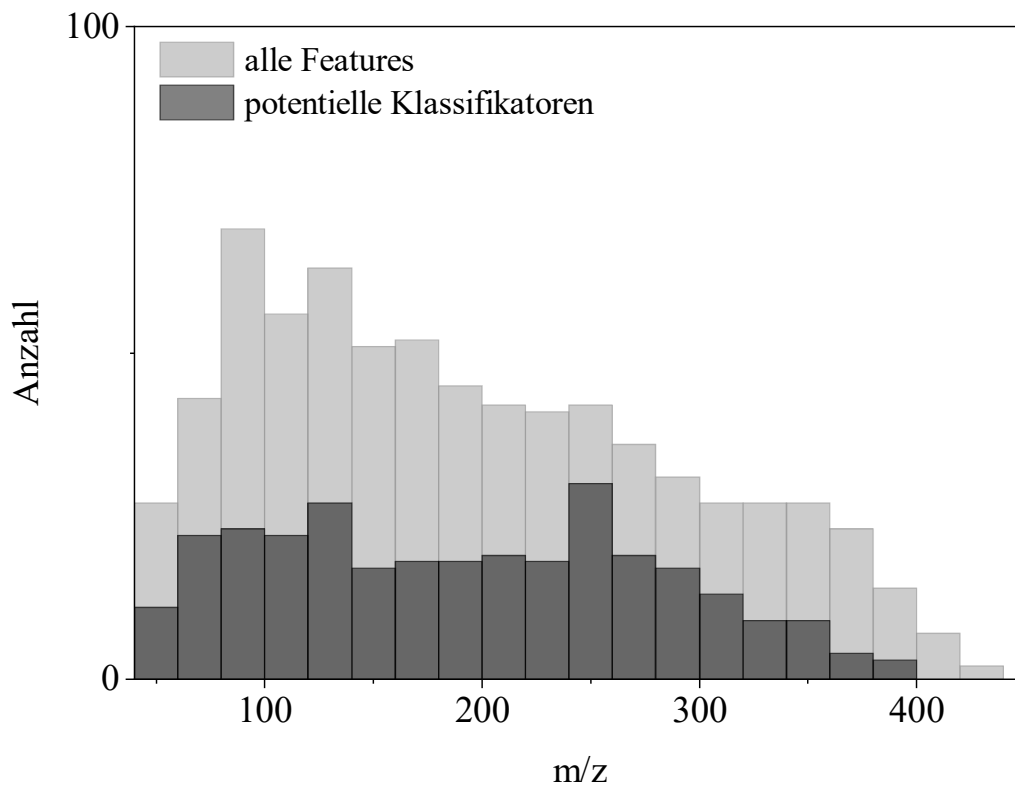


Abbildung 64: Häufigkeitsverteilung der ursprünglichen und potentiellen Marker-Features mit einer Klassenbreite von  $m/z$  20

### Überwachte Hauptkomponentenanalyse, PCA

Die durch die ANOVA extrahierten potentiellen Klassifikatoren dienten als Input für eine überwachte Hauptkomponentenanalyse. Abbildung 65 zeigt die Ergebnisse für die Anpassung des PCA-Modells.

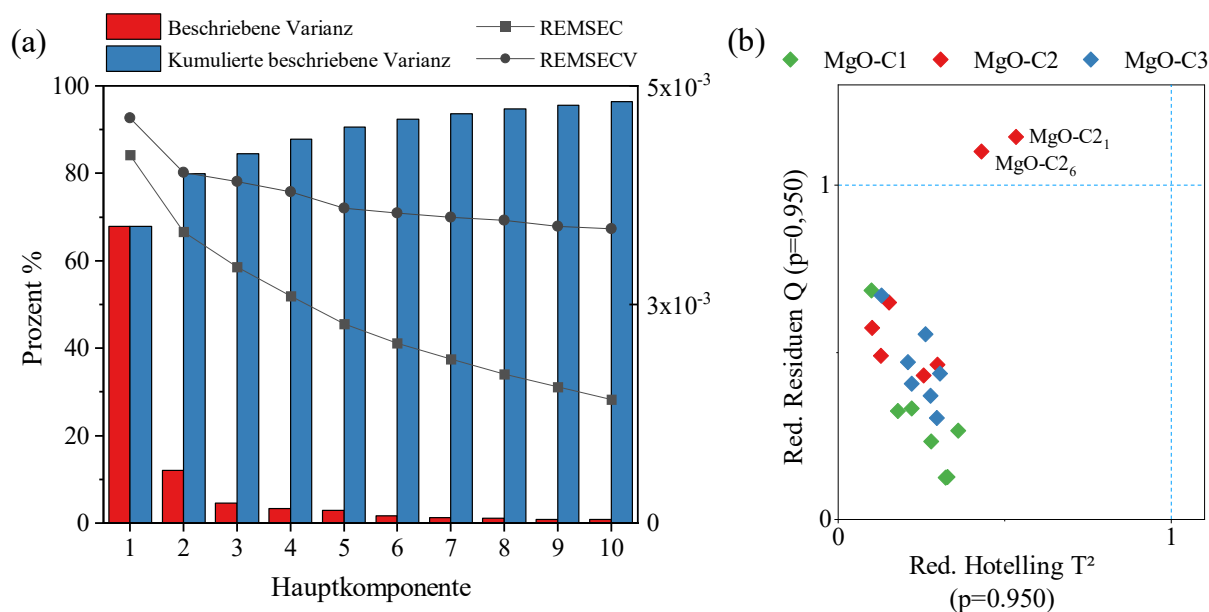


Abbildung 65: Beschriebene Varianz, Fehlerkurven der Kreuzvalidierung und Kalibrierung des überwachten PCA-Modells für die ersten zehn Hauptkomponenten als Basis für die Auswahl der Hauptkomponentenanzahl (a) und Einfluss-Diagramm für das überwachte PCA-Modell mit zwei Hauptkomponenten (b)

Die RMSECV-Kurve fällt direkt zwischen der ersten und der zweiten Hauptkomponente am stärksten und flacht mit zunehmender Anzahl an Hauptkomponenten deutlich ab. Mit zwei Hauptkomponenten werden 80 % der Varianz des gesamten Datensatzes beschrieben (vgl. Abbildung 65a). Das Einfluss-Diagramm der Hotelling's  $T^2$  und Q-Residuen für ein PCA-Modell mit zwei Hauptkomponenten zeigt, dass 19 der 21 Proben innerhalb der 95% Q- und Hotelling's  $T^2$ -Limits liegen und somit gut durch die PCA modelliert werden (vgl. Abbildung 65b). Zwei Replikate von MgO-C2 liegen leicht über dem 95% Q-Limit und sind somit schlechter durch das Modell repräsentiert als die übrigen Proben. Gleichzeitig liegen sie aber eindeutig im Bereich des 95% Hotelling's  $T^2$ -Limits und haben somit keinen exorbitanten Einfluss auf das Modell. Eine Erhöhung der Anzahl an Hauptkomponenten bis  $n = 5$  führt nicht zu einer signifikanten Verbesserung des Einfluss-Plots. Die beiden Replikate liegen stets außerhalb des 95% Q-Limits oder haben sogar stark erhöhte Hotelling's  $T^2$ -Werte und nehmen somit bei schlechter Wiedergabe einen starken Einfluss auf das Modell. Zeitgleich nimmt die kumulierte

beschriebene Varianz mit zunehmender Anzahl an Hauptkomponenten ab  $n = 3$  nur langsam zu, während die Fehlerkurven stark auseinanderdriften. Schlussfolgernd wird der Datensatz daher im Folgenden mit einem PCA-Modell aus zwei Hauptkomponenten beschrieben. Bei den zwei MgO-C-Replikaten könnte es sich um potentielle Ausreißer handeln. Aufgrund der oben genannten Gründe werden sie aber dennoch bei der weiteren Analyse berücksichtigt.

Der Scores-Plot in Abbildung 66 zeigt eine Clusterung der drei MgO-C-Proben und ihrer sieben Replikate. Die erste Hauptkomponente separiert MgO-C1 klar von MgO-C2, während die Abtrennung von MgO-C3 zusätzlich auf der zweiten Hauptkomponente basiert. Innerhalb der Proben ist eine Streuung der Replikate zu beobachten. Hierbei fällt auf, dass MgO-C1 und MgO-C3 insbesondere entlang von PC1 eine Varianz aufweisen, während MgO-C2 zusätzlich Replikate mit einer Varianz in Richtung von PC2 besitzt. Hierbei handelt es sich um die beiden Replikate, die zuvor als potentielle Ausreißer identifiziert wurden.

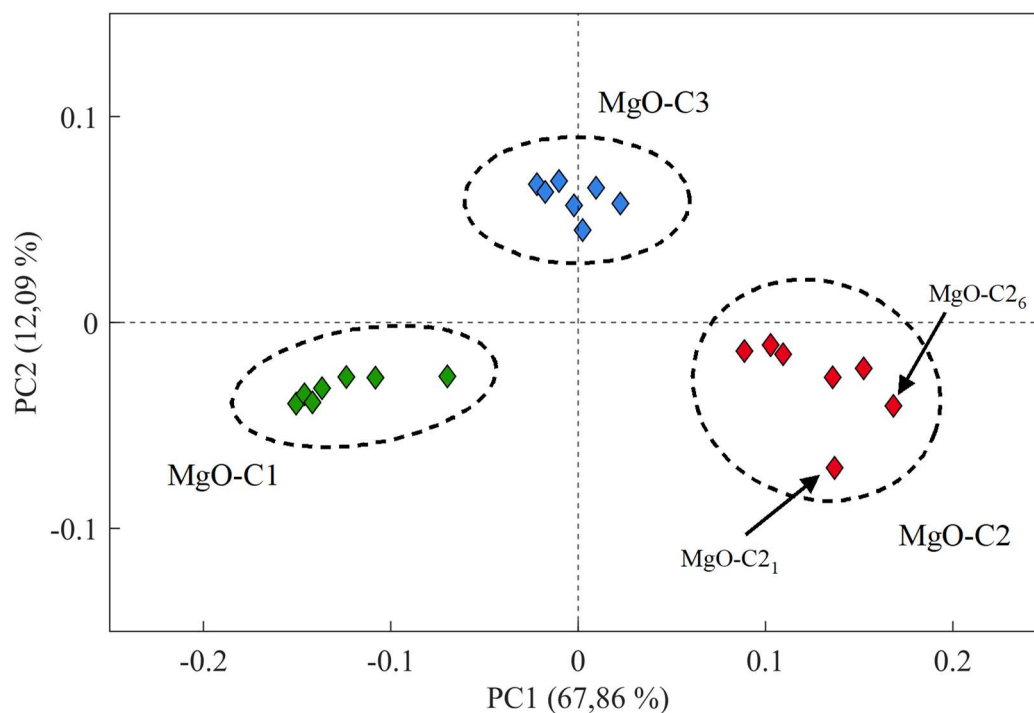


Abbildung 66: Scores-Plot der überwachten PCA der MgO-C-Proben

Zur Untersuchung der Verschiedenartigkeit der Proben werden die Biplots der PCA in Abbildung 67 - Abbildung 69 herangezogen. Hierbei werden die Scores durch schwarze Rauten und die Loadings durch Kreise dargestellt.

Die farblich hervorgehobenen Loadings in Abbildung 67 zeigen einen markanten Einfluss der Anzahl der Doppelbindungsäquivalente auf die Klassifizierung der MgO-C-Proben. So haben nahezu alle Features mit  $\text{DBE} \geq 10$  einen stark negativen Einfluss auf die erste Hauptkomponente und sind somit mit MgO-C1 korreliert. Bei der Analyse dieser Features fällt zudem auf, dass es sich vermehrt um Verbindungen mit ganzzahligen DBE handelt. Für die zweite Hauptkomponente stellt die Anzahl an DBE hingegen kein diskriminierendes Merkmal dar.

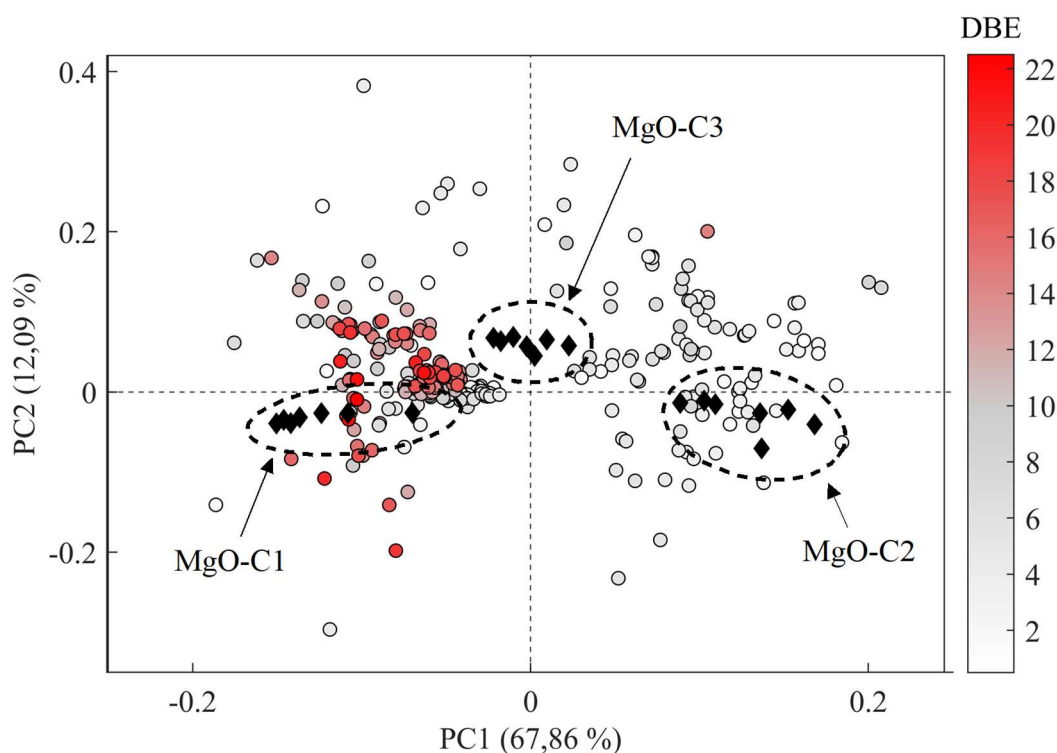


Abbildung 67: Biplot der Scores und Loadings der überwachten PCA. Die Farbskala unterteilt die Features anhand ihrer Anzahl an DBE

Neben der Molekülgröße sind auch einzelne Verbindungsklassen für die Unterscheidung der Proben essentiell. Abbildung 68 zeigt, dass sich abgesehen von vier Features alle sauerstoffhaltigen Verbindungen in der rechten Hälfte des Biplots befinden und somit einen positiven Einfluss auf PC1 besitzen. Darüber hinaus zeigen Verbindungen der O<sub>2</sub>-Klasse zusätzlich einen ausschließlich negativen Einfluss auf PC2. Dies belegt eine stark positive Korrelation der

Sauerstoffverbindungen mit MgO-C2. Insgesamt weisen die sauerstoffhaltigen Verbindungen vermehrt eine halbzahlige Anzahl an DBE auf und sind somit auf Fragment-Ionen zurückzuführen.

Im Gegensatz dazu haben schwefelhaltige Features einen ausschließlich negativen Einfluss auf PC1 und sind somit signifikant für MgO-C1. Bei einer Analyse der S-Verbindungen ist zu beobachten, dass es sich vermehrt um aromatische Verbindungen mit DBE > 9 handelt.

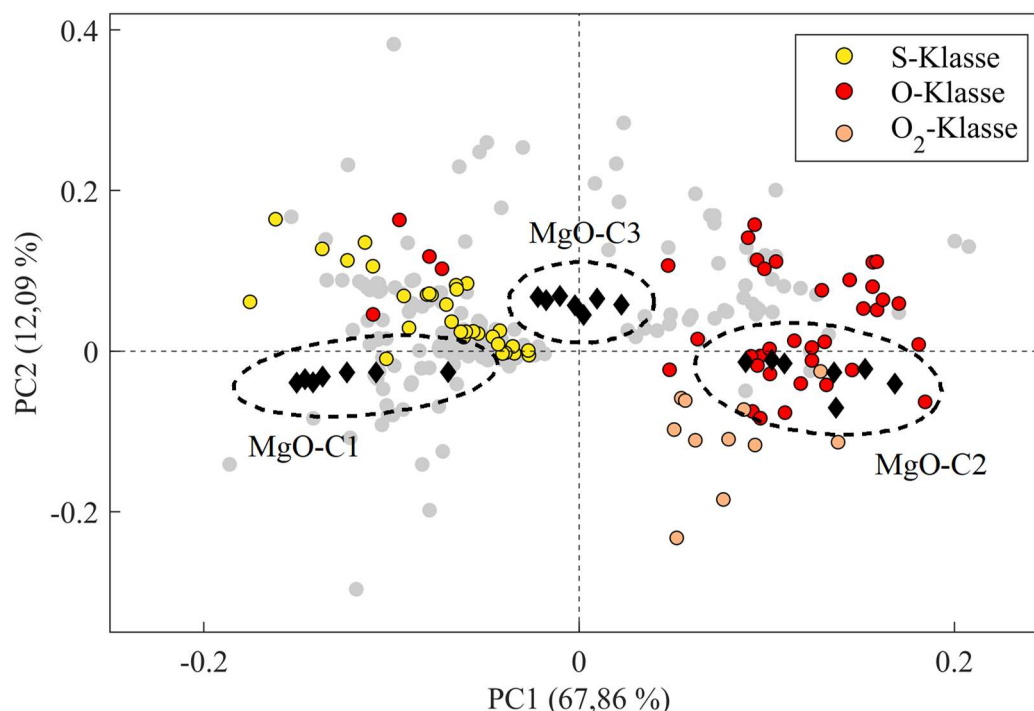


Abbildung 68: Biplot der Scores und Loadings der überwachenden PCA. Farblich hervorgehobene Features mit großem Einfluss auf PC1 und unterteilt nach ihren Stoffklassen

Features der Stickstoffklasse sind nur in den oberen beiden und dem unteren linken Quadranten des Biplots zu beobachten (vgl. Abbildung 69). Dies belegt die negative Korrelation von stickstoffhaltigen Features mit der Probe MgO-C2, deren Scores ausschließlich im unteren rechten Quadranten auftreten. Eine weitere Unterscheidung der N-Features anhand ihrer Anzahl an DBE zeigt, dass Verbindungen mit  $\text{DBE} \geq 8$  einen ausschließlich negativen Einfluss auf PC1 und nur einen geringen Einfluss auf PC2 haben. Sie sind daher für MgO-C1 charakteristisch. Im Gegensatz dazu hat der Großteil der N-Feature mit  $\text{DBE} < 8$  einen positiven Einfluss auf PC2 und ist somit mit MgO-C3 korreliert, die als einzige Probe im oberen Bereich des Biplots angesiedelt ist.



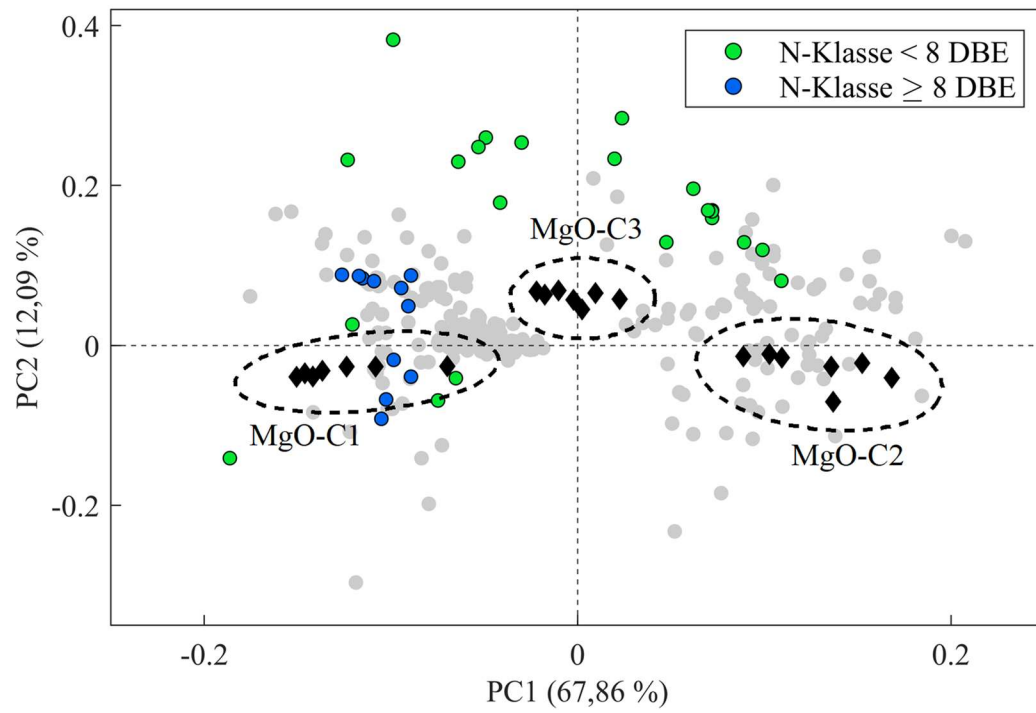


Abbildung 69: Biplot der Scores und Loadings der überwachten PCA. Farbig hervorgehoben sind Features der N-Klasse weiter unterteilt nach ihrer Anzahl an DBE

## 5 DISKUSSION

### 5.1 Entwicklung einer Analysestrategie zur Charakterisierung komplexer Bindemittelgemische

#### 5.1.1 Evaluation der Analysemethoden

Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Entwicklung einer Analysestrategie zur Untersuchung komplexer Kohlenstoffgemische, die in der Feuerfestindustrie als Bindemittel und Prozessadditive Anwendung finden. Das übergeordnete Ziel war es daher, zunächst eine konsistente Abfolge analytischer Verfahren zur Beschreibung, Charakterisierung und Klassifizierung kommerziell genutzter Kohlenstoffgemische zu erarbeiten. Hierbei lag der Fokus auf der Entwicklung eines Non-Target-Ansatzes, also der umfassenden Analyse der Zusammensetzung abseits von einzelnen und zuvor eigens definierten Verbindungen durch die Verwendung komplementärer und sich ergänzender Analysemethoden.

Als Gründe für das bisherige Fehlen einer einheitlichen Analysestrategie konnten durch die Kombination aus Literaturrecherchen und ersten Untersuchungsergebnissen insbesondere vier kritische Eigenschaften der Proben identifiziert werden: Die Vielzahl an Verbindungen, deren strukturelle Ähnlichkeit, ihre geringe Volatilität und mäßige Löslichkeit.

#### 1. Vielzahl an Verbindungen

Bereits konservative Schätzungen gehen von mehr als 10.000 unterschiedlichen Verbindungen in den relevanten Kohlenstoffgemischen aus, wobei es deutliche Anzeichen für eine weitaus größere Anzahl an Verbindungen gibt [13]. Die hieraus resultierende hohe Komplexität der untersuchten Proben wird auch durch die STA-Messungen deutlich, bei denen starke Überlagerungen beobachtet wurden und daher sowohl die DTA- als auch die TG-Kurve nur die Summe einer Vielzahl von Phänomenen widerspiegeln. Unterstützt wird dies darüber hinaus durch die massenspektrometrischen Untersuchungen der Bindemittel, bei denen in allen untersuchten Proben mehr als 30.000 Ionen detektiert und zugeordnet wurden.

#### 2. Strukturelle Ähnlichkeit

Die Elementaranalysen zeigten leicht unterschiedliche H/C-Verhältnisse sowie Heteroatomanteile in den untersuchten Bindemitteln und auch die STA-Messungen ergaben ein zeitversetztes

Auftreten der Massenverluste. Somit beweisen diese beiden Analysemethoden grundsätzlich eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Proben, lassen aber gleichzeitig keine eindeutige Erklärung für die Ursache dieser Verschiedenartigkeit zu. Die spektroskopischen Methoden mittels IR und Raman zeigten hingegen sogar eine so starke Ähnlichkeit der Kurven, dass eine Unterscheidung der Proben durch diese Analysemethoden gänzlich unmöglich war.

### 3. Geringe Volatilität

Die STA-Messungen wiesen bei allen untersuchten Bindemitteln keine nennenswerten Massenverluste bis  $T < 200\text{ °C}$  nach. Während CTP2 ab  $T > 220\text{ °C}$  einen ersten Massenverlust zeigt, ist dieser bei den beiden anderen Bindemittelgemischen noch weiter in Richtung höherer Temperaturen von  $T > 350\text{ °C}$  verschoben. Dies beweist den nur sehr geringen Anteil flüchtiger Verbindungen und die insgesamt geringe Volatilität der untersuchten Bindemittelgemische. Diese Ergebnisse bilden gleichzeitig ein Ausschlusskriterium für die Anwendung der Gaschromatographie. Die GC stellt aufgrund ihrer hohen Trennungskapazität zwar ein leistungsstarke Analysemethode zur Auftrennung komplexer Gemische dar, ist aber auf die Untersuchung leicht volatiler Verbindungen mit Siedepunkten  $T < 450\text{ °C}$  beschränkt [92].

### 4. Mäßige Löslichkeit

Durch die Lösemittlextraktion wurde für alle Proben ein toluolunlöslicher Anteil von  $TI > 40\%$  ermittelt. Diese insgesamt mäßige Löslichkeit der Bindemittel schließt eine Anwendung der Flüssigkeitschromatographie im Gegensatz zur Gaschromatographie zwar nicht aus, ist allerdings durchaus ein limitierender Faktor.

Insgesamt verdeutlichen die Ergebnisse, dass standardmäßig verwendete Analysemethoden zur Charakterisierung organischer Proben aufgrund der oben aufgeführten Eigenschaften für eine umfassende Beschreibung der vorliegenden Bindemittelgemische nicht geeignet sind. Entweder erwiesen sie sich als nicht ausreichend, wie im Fall der spektroskopischen Methoden sowie der Elementaranalysen oder sie sind aufgrund der o.g. Eigenschaften gar nicht oder nur begrenzt anwendbar, wie im Fall der chromatographischen Methoden. Als besonders geeignet hat sich hingegen der Direkteinlass der Proben in ein hochauflösendes Flugzeitmassenspektrometer erwiesen, da dieser Ansatz eine Lösung für die vier besonders kritischen Eigenschaften der Proben bietet.

Zunächst zeigten die Untersuchungen der PAK-Mischung eine deutliche Auftrennung der vier Referenzanalyten über den Messverlauf. Aufgrund des angewendeten Temperaturgradienten

erfolgte die Verdampfung und somit auch die Detektion der Verbindungen zeitlich versetzt und in Abhängigkeit ihrer Siedepunkte. Dies führt zu einer deutlichen Verminderung der Komplexität der Probe, da anders als bei den spektroskopischen Methoden, nur ein Bruchteil der Verbindungen zur gleichen Zeit analysiert wird.

Darüber hinaus erreichten die Referenzmessungen eine mittlere relative Massengenauigkeit von  $M = 0,3612 \text{ ppm} \pm 1,1020 \text{ ppm}$ . Diese hohe Massengenauigkeit in Kombination mit einer geringen Standardabweichung ermöglicht die zuverlässige Zuordnung der Summenformeln anhand der exakten Massen und somit die Unterscheidung strukturell ähnlicher Verbindungen.

Ein Vergleich der Siedetemperaturen der Referenzanalyten mit der Freisetzungstemperatur bei den DIP-HR-TOFMS-Messungen ergab eine Temperaturdifferenz von  $\Delta T \approx 350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dies steht in guter Übereinstimmung mit früheren Studien, in denen eine Siedepunktniedrigung von  $\Delta T \approx 330 \text{ }^\circ\text{C}$  ermittelt wurde [93]. Gemäß der Clausius-Clapeyron-Beziehung [94]

$$\ln P = - \frac{\Delta H_v}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + C \quad (14)$$

mit

P := Dampfdruck

$\Delta H_v$  := Molare Verdampfungsenthalpie

R := Allgemeine Gaskonstante

T := Temperatur

C := Spezifische Konstante

wird der effektive Siedepunkt der Verbindungen durch den im System herrschenden Unterdruck herabgesetzt. Dies führt dazu, dass auch die vorwiegend schwerflüchtigen Verbindungen der Bindemittel bei niedrigen Temperaturen verdampfen und somit detektiert werden können, was auch durch den Nachweis von Verbindungen mit bis zu  $m/z < 600$  in den untersuchten Bindemitteln deutlich wurde. Ein mögliches Problem stellt hierbei die unmittelbare Verdampfung leichtflüchtiger Verbindungen dar, noch bevor diese detektiert werden können. So wurde Pyren mit einem Siedepunkt von  $T = 404 \text{ }^\circ\text{C}$  direkt zu Beginn der Messung mit vergleichsweise hohen Intensitäten detektiert und der Ionenstrom erreichte sein Maximum bereits bei einer DIP-Freisetzungstemperatur von  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ursache hierfür kann eine Unterrepräsentation leichtflüchtiger Verbindungen sein, die entweder gar nicht oder nur in Teilen detektiert werden.

Zusammen mit den Ergebnissen der STA-Messungen der Bindemittel wird allerdings klar, dass dieses Problem insbesondere für die Proben CTP1 und CTP3 nur von untergeordneter Bedeutung ist. Beide Proben zeigen erst ab  $T > 350\text{ °C}$  einen deutlichen Massenverlust, was den geringen Anteil leichtflüchtiger Verbindungen beweist. In CTP2 tritt der erste Massenverlust hingegen schon bei geringeren Temperaturen auf, sodass eine Unterrepräsentation sehr volatiler Verbindungen hier nicht ausgeschlossen werden kann. Für eine bessere Bewertung wurden daher für diese Probe ergänzende GC x GC–HR-TOFMS-Untersuchungen durchgeführt (vgl. A. 3). Hierbei wurde der 2-Ring-Aromat Naphthalin mit der Summenformel  $C_{10}H_8$  als die volatilste Verbindung von CTP2 identifiziert, welche mit einer vergleichsweise hohen Intensität auftritt. Die überwiegende Mehrheit der Analyten ist hingegen erst im mittleren und hinteren Bereich des Chromatogramms bei Retentionszeiten  $RT_1 > 2000\text{ s}$  angesiedelt und somit noch deutlich weniger volatil. Gleichzeitig zeigt der extrahierte Ionenstrom von  $C_{10}H_8$  aus den DIP-HR-TOFMS-Messungen dieser Probe (vgl. A. 4), dass auch hier direkt zu Beginn der Messung Naphthalin detektiert wurde. Ein Vergleich der Peakflächen der Verbindungen  $C_{10}H_8$  (Naphthalin),  $C_{14}H_{10}$  (Phenanthren, Anthracen) und  $C_{16}H_{10}$  (u.a. Pyren) in dem GC-Chromatogramm mit den Intensitäten ihrer extrahierten Ionenströme aus den DIP-HR-TOFMS-Messungen lässt allerdings auf eine Unterrepräsentation von Naphthalin schließen. Belegt wird diese Aussage auch dadurch, dass das Peakmaximum dieses Ionenstroms nicht im Messbereich liegt, während dies sowohl für  $C_{14}H_{10}$  als auch für  $C_{16}H_{10}$  der Fall ist. Insgesamt verdeutlicht der Vergleich mit der gaschromatographischen Untersuchung, dass bei den DIP-HR-TOFMS-Messungen von CTP2 aufgrund des vorherrschenden Unterdrucks zwar von einer Unterrepräsentation der enthaltenen 2- und 3-Ring-Aromaten auszugehen ist. Eine vollständige Nichtberücksichtigung einer Vielzahl sehr flüchtiger Verbindungen ist hingegen auch in dieser Probe auszuschließen.

Die Injektion der Proben erfolgte bei den DIP-HR-TOFMS-Messungen im festen Zustand, sodass die mäßige Löslichkeit der Bindemittelgemische kein Problem darstellt. Darüber hinaus hat diese Art der Injektion den Vorteil, dass die komplette Probe ohne eine aufwändige Probenvorbereitung analysiert wird und somit potentielle Fehlerquellen minimiert werden.

Die Ionisation der Analyten erfolgte bei den DIP-HR-TOFMS-Messungen durch die Elektronenstoßionisation bei 70 eV, wobei es sich um eine sehr reproduzierbare Methode handelt. Gleichzeitig führt die Ionisierungsmethode allerdings grundsätzlich auch zu einer hohen Fragmentierung von Verbindungen und zu einer geringen Intensität der Molekül-Ionen. Besonders betroffen hiervon sind molekulare Strukturen mit einer geringen Bindungsenergie [90, 93]. Die Ergebnisse der PAK-Referenzmessungen zeigten für alle vier untersuchten Analyten einen

deutlichen Ionenstrom des jeweiligen Molekül-Ions. Der zerstörungsfreie Nachweis dieser Molekül-Ionen ist auf den strukturellen Aufbau der Analyten zurückzuführen. Aufgrund ihres ausgeprägten delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystems sind polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, im Gegensatz zu aliphatischen Verbindungen, in der Lage, eine Ladung auszugleichen und somit eine Fragmentierung zu verhindern. Das Resultat sind intensive Molekülpeaks und nur eine geringe Fragmentierung [90, 93].

Insgesamt zeigte sich durch die Analyse der Bindemittelgemische mit den Standardmethoden und der PAK-Referenz mit der hochauflösenden Flugzeit-Massenspektrometrie, dass insbesondere letztere eine geeignete Analyseverfahren zur Charakterisierung komplexer PAK-haltiger Gemische ist. Neben der Wahl der für die Proben geeigneten Analyseverfahren und der experimentellen Generierung der Daten, ist insbesondere bei der DIP-HR-TOFMS die Qualität der anschließenden Verarbeitung der großen Datenmengen entscheidend.

Der relevante Schritt zur Auswertung und Interpretation hochaufgelöster massenspektrometrischer Daten ist die Zuordnung einer Summenformel zu jeder experimentell ermittelten akkuraten Masse eines detektierten Ions. Hierzu wird zunächst ein Summenformelraster mit allen potentiell möglichen Referenzverbindungen erstellt, welches auf die Zusammensetzung der untersuchten Proben angepasst werden muss (vgl. Kapitel 3.3.2). Die in dieser Arbeit verwendete Parameterkombination (vgl. Tabelle 8) beruht auf Studienergebnissen zu verwandten Proben sowie den experimentellen Untersuchungen der Bindemittel mit den Standardmethoden.

Grundsätzlich handelt es sich bei den Bindemitteln um Gemische aus organischen Verbindungen, die sich auf die allgemeine Summenformel  $C_cH_hN_nO_oS_s$  beschränken lassen.

Die Elementaranalysen zeigten, dass der Massenanteil der Heteroatome Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel in allen Proben kleiner als  $w(\text{HA}) < 5$  Gew.-% ist. Gleichzeitig zeigten die IR-Messungen keine eindeutigen Banden, die auf eine erhöhte Häufigkeit einzelner heteroatomarer Verbindungsklassen hindeuten. Auch die Banden der Raman-Spektren lassen sich ausschließlich auf Kohlenwasserstoffe zurückführen. Daher wurde der maximale Anteil der Heteroatome pro Molekül auf  $\text{HA} \leq 3$  beschränkt.

Darüber hinaus zeigten die Elementaranalysen für alle Proben einen abnehmenden Massenanteil von Sauerstoff über Stickstoff hin zu Schwefel. Dies führte zu der Bedingung, dass lediglich ein Schwefelatom pro Molekül zugelassen wurde, während die maximale Anzahl von Stickstoff- und Sauerstoffatomen auf zwei festgesetzt wurde.

Grundsätzlich besitzen die drei Heteroatome ein oder mehrere stabile Isotope. Die relative Häufigkeit der Sauerstoff- und Stickstoffisotope ist allerdings kleiner als 0,4 %, sodass bewusst auf deren Berücksichtigung verzichtet wurde. Schwefel besitzt mit  $^{34}\text{S}$  und einer relativen Häufigkeit von mehr als 4 % ein vergleichsweise häufig auftretendes Isotop. Aufgrund der insgesamt sehr geringen Massenanteile von Schwefel mit  $w(\text{S}) \approx 0,5$  Gew.-% wurde allerdings auch bei Schwefel nur die monoisotope Masse berücksichtigt. Anders verhält es sich bei Kohlenstoff, der bei den Elementaranalysen einen sehr hohen Massenanteil von  $w(\text{C}) > 90$  Gew.-% zeigte und bei dem das  $^{13}\text{C}$ -Atom mit einer Wahrscheinlichkeit von  $p(^{13}\text{C}) = 1,1$  % auftritt. Die statistische Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von  $k$   $^{13}\text{C}$ -Atomen in einem Molekül mit insgesamt  $n$  Kohlenstoffatomen ergibt sich durch:

$$P(X = k) = \binom{n}{k} \cdot p(^{13}\text{C})^k \cdot (1 - ^{13}\text{C})^{n-k} \quad (15)$$

Für den untersuchten Referenz-Analyten Pyren mit der Summenformel  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$  beträgt die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines  $^{13}\text{C}$ -Atoms somit bereits  $P(X = 1) = 14,9$  %, während die Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten von zwei bzw. drei  $^{13}\text{C}$ -Atomen durch  $P(X = 2) = 1,2$  % bzw.  $P(X = 3) = 0,1$  % gegeben sind. Darüber hinaus ist aufgrund der geringen Volatilität der Verbindungen, die durch die STA-Messungen nachgewiesen wurde, als auch aufgrund der mäßigen Löslichkeit von insgesamt deutlich höhermolekularen Verbindungen mit einer großen Anzahl an Kohlenstoffatomen pro Molekül auszugehen. Bereits für den leicht höhermolekularen Referenz-Analyten Benzo(ghi)perylen mit der Summenformel  $\text{C}_{22}\text{H}_{12}$  erhöhen sich die Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten von  $^{13}\text{C}$ -Atomen auf  $P(X = 1) = 19,2$  %,  $P(X = 2) = 2,2$  bzw.  $P(X = 3) = 0,2$  %. Auf dieser Grundlage wurden  $^{13}\text{C}$ -Isotope im Gegensatz zu den heteroatomaren Isotopen für die Generierung des Summenformelrasters zugelassen. Aufgrund der deutlich minimierten Wahrscheinlichkeiten für  $P(X = 3)$  wurde die maximale Anzahl der  $^{13}\text{C}$ -Atome auf zwei beschränkt.

Die H/C-Verhältnisse aller Proben lagen zwischen  $0,52 \leq \text{H/C} \leq 0,63$ . Die H/C-Verhältnisse sind charakteristisch für unsubstituierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, wie sie in Steinkohlenteerpechen auftreten [33, 34, 36]. Die Ergebnisse der Elementaranalyse stehen in Übereinstimmung mit dem ausgeprägten OPLA-Bereich der IR-Messungen, der auf aromatische C-H-Bindungen zurückzuführen ist sowie der geringen Löslichkeit der Proben in dem Alkan n-Heptan. Da diese Ergebnisse indizieren, dass es sich bei polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen um das dominante Strukturmerkmal der Proben handelt, wurde das H/C-

Verhältnis nach oben durch  $H/C < 2,4$  beschränkt, während auch vergleichsweise kleine H/C-Verhältnisse bis  $H/C > 0,3$  zugelassen wurden.

Insgesamt konnten durch das so generierte Summenformelraster in allen Proben mehr als 70 % aller detektierten Ionen innerhalb eines 5 ppm Fehlerintervalls und mit einer durchschnittlichen relativen Massengenauigkeit  $M_{MG} = 1,92$  ppm zugeordnet werden. Die Nicht-Zuordnung der übrigen Ionen lässt sich durch verschiedene Ansätze begründen. Erstens wurde das Fehlerintervall mit 5 ppm bewusst konservativ gewählt, da die Qualität der Zuordnung gegenüber ihrer Quantität präferiert wurde. Die gute Reproduzierbarkeit der Datenverarbeitung wird auch durch die Venn-Diagramme (vgl. Abbildung 27) deutlich, die zeigen, dass mehr als 97 % aller zugeordneten Ionen in allen drei Replikaten auftreten. Zweitens führen auch die oben aufgeführten Beschränkungen zu einer Verringerung der Zuordnungsquote, da einzelne unwahrscheinliche oder isotope Verbindungen im Summenformelraster keine Berücksichtigung finden und somit für eine Zuordnung nicht zur Verfügung stehen. Drittens ist anzumerken, dass mehrfachgeladene Ionen bewusst keine explizite Berücksichtigung finden, da sie für die chemische Charakterisierung der Probe von untergeordneter Bedeutung sind. Im Fall von hochmolekularen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen ist allerdings aufgrund ihres ausgeprägten  $\pi$ -Elektronensystems von einer nicht unbedeutenden Anzahl mehrfach geladener Ionen auszugehen [90, 95].

### 5.1.2 Charakterisierung der Bindemittelgemische

#### *Struktureller Aufbau*

In den DIP-HR-TOFMS-Messungen besaßen probenübergreifend mehr als 90 % aller zugeordneten Ionen vier oder mehr Doppelbindungsäquivalente, während die durchschnittliche Anzahl an Doppelbindungsäquivalenten sogar deutlich größer als zehn war. Außerdem zeigten die Summenspektren im niedermolekularen Bereich insbesondere doppelt geladene Ionen, die auf die Existenz mesomeriestabilisierter Strukturen hinweisen [90]. Daraus lässt sich die zu erwartende klare Dominanz polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in allen untersuchten Bindemitteln ableiten. Diese steht im Einklang mit den Ergebnissen anderer Studien an verwandten Proben [33, 34, 36, 40, 41] sowie den zuvor diskutierten Ergebnissen der Elementaranalysen, IR-Messungen und Löslichkeitsuntersuchungen.

Aus allen zugeordneten Ionen der Summenspektren unterschieden sich die intensivsten Verbindungen um  $\Delta m = 24$  Da und  $\Delta m = 2,0156$  Da bzw.  $\Delta m = 26,0156$  Da. Diese Massendifferenzen sind gemäß der 24/26-Regel auf die Einbringung von  $C_2$ - und  $C_2H_2$ -Einheiten in das bestehende



aromatische System sowie intramolekulare Umlagerungen während der Verkokung großer polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe zurückzuführen [41, 96]. Gleichzeitig zeigten die Isoabundance-Diagramme eine starke Orientierung der intensivsten Verbindungen am planaren Limit. Die lineare Regression dieser Diagonale ergab bei allen untersuchten Bindemitteln eine Steigung von  $m = 0,8$  für die CH-Verbindungen, was in Einklang zu früheren Studien steht [34, 41]. Die ermittelte Steigung in Kombination mit den charakteristischen Massendifferenzen zeigt, dass die lineare und nicht-lineare Addition von Benzolringen der vorherrschende Mechanismus für die Erweiterung der aromatischen Systeme in allen untersuchten Bindemitteln darstellt (vgl. Abbildung 70).

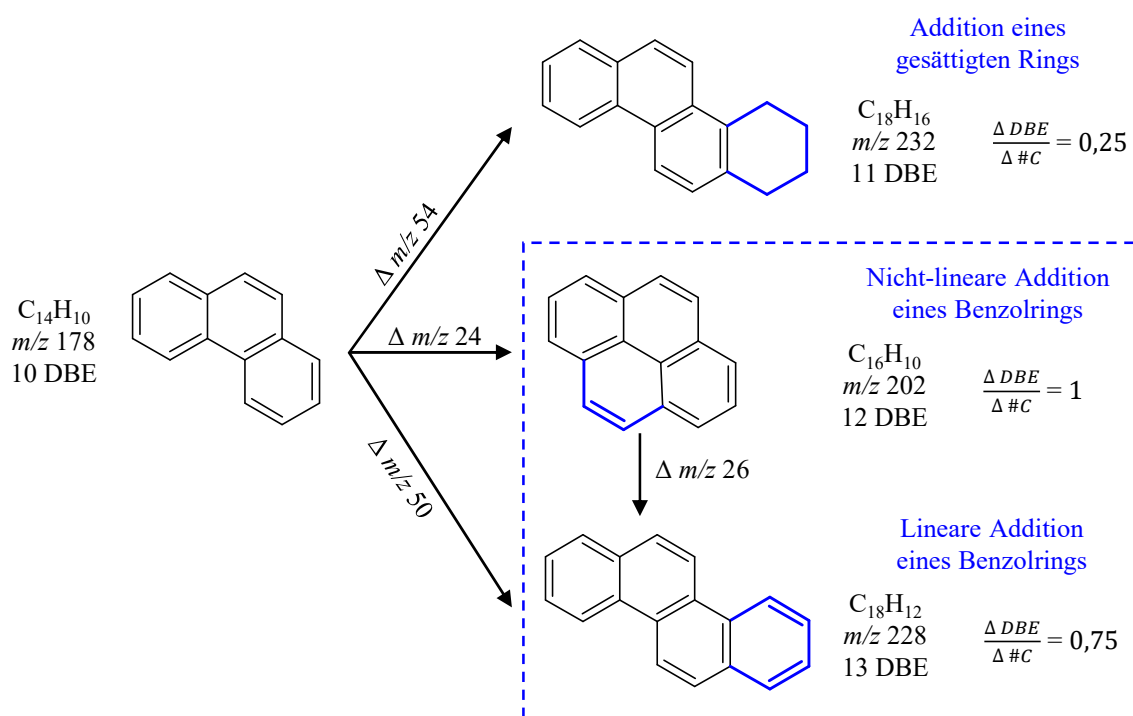


Abbildung 70: Molekülwachstum polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe mit den zugehörigen Massendifferenzen sowie den Steigungen der planaren Limits

Dies wird weiterhin durch die Ergebnisse der IR-Messungen unterstützt. Durch die Entfaltung der OPLA-Banden konnte eine starke Ausprägung der Quatro-Strukturen nachgewiesen werden, die auf den hohen Anteil aromatischer Einheiten mit vier benachbarten Wasserstoffatomen zurückzuführen sind. Dieses Strukturmerkmal ist charakteristisch für ortho-anellierte PAK, wie sie durch die lineare Addition eines Benzolrings entstehen. Neben den Quatro-Strukturen zeigten auch die Duo-Strukturen eine vergleichsweise hohe Intensität, die sowohl bei der linearen als auch bei der nicht-linearen Addition eines Benzolrings an das bestehende System auftreten.

Neben den aromatischen Ionen mit  $\text{DBE} \geq 4$  konnte in allen Proben lediglich ein geringer Anteil an nicht-aromatischen Ionen mit  $\text{DBE} < 4$  detektiert werden, was die hohe Aromatizität aller Proben zeigt. Der relative Anteil dieser Ionen ist allerdings in CTP2 mit 9 % im Vergleich zu CTP1 mit 3 % und CTP3 mit 2 % deutlich erhöht, was den höheren Sättigungsgrad dieser Probe indiziert. Dieses Ergebnis wird durch das erhöhte H/C-Verhältnis von CTP2, welches in den Elementaranalysen beobachtet wurde, bestätigt. Darüber hinaus zeigte das IR-Spektrum dieser Probe einen ausgeprägten Bereich zwischen  $2970 \text{ cm}^{-1} \geq \tilde{\nu} \geq 2840 \text{ cm}^{-1}$ , der auf aliphatische C-H-Valenzschwingungen zurückzuführen ist und in den anderen Bindemitteln nur eine geringe Intensität aufwies. Auch das hieraus resultierende größere Verhältnis von aliphatischen zu aromatischen C-H-Valenzschwingungen  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}/\nu(\text{C-H})_{\text{aro}}$  in CTP2 zeigt den höheren Sättigungsgrad dieser Probe.

Grundsätzlich kommen unterschiedliche Ursachen für die Erhöhung des Sättigungsgrades in Betracht: die Existenz alkylsubstituierter oder teilweise hydrierter Aromaten oder auch die Anwesenheit aliphatischer Kohlenwasserstoffe. Zur Differenzierung des Ursprungs der Fragment-Ionen kann daher ihr zeitliches Auftreten in Abbildung 39 herangezogen werden. In CTP1 und CTP3 ist für  $t \geq 151 \text{ s}$  eine starke Korrelation der Ionenströme der aromatischen und nicht-aromatischen Ionen zu beobachten. Dieses simultane Auftreten, insbesondere bei den hohen Temperaturen zum Ende der Messung, lässt darauf schließen, dass es sich bei den nicht-aromatischen Ionen um Fragmente hochmolekularer aromatischer Kohlenwasserstoffe handelt. Zu Beginn der Messung zeigten hingegen beide Proben ein verstärktes Auftreten nicht-aromatischer Fragment-Ionen, welches nicht in Proportion zum Auftreten der aromatischen Ionen steht. Zusammen mit den niedrigen Temperaturen zu Beginn der Messung ist in diesem Bereich von den Fragment-Ionen aliphatischer Strukturen auszugehen. Hierbei zeigte CTP3 im Vergleich zu CTP1 ein breiteres Zeitintervall in dem diese Ionen mit erhöhten Intensitäten auftraten, was auf den leicht erhöhten Anteil aliphatischer Verbindungen in dieser Probe hindeutet. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Löslichkeitsuntersuchungen, in denen CTP3 im Vergleich zu CTP1 eine erhöhte Löslichkeit in n-Heptan aufwies. Für CTP2 konnte über den gesamten Messverlauf eine starke Korrelation der Ionenströme beobachtet werden. Während auch in dieser Probe die Fragment-Ionen bei höheren Temperaturen in starker Korrelation zu hochmolekularen PAK stehen, gestaltet sich die Unterscheidung des Ursprungs der Fragment-Ionen zu Beginn der Messung schwieriger. Aufgrund der hohen Intensitäten niedermolekularer Verbindungen zeigt der Ionenstrom der aromatischen Ionen bereits zu Beginn eine sehr hohe Intensität. Auf Basis der Ergebnisse der anderen beiden Bindemittel sowie der Ergebnisse von CTP2 für

das Ende der Messung ist davon auszugehen, dass ein Großteil der hierzu korrelierenden Fragment-Ionen ebenfalls auf höhermolekulare Aromaten zurückzuführen ist. Darüber hinaus zeigt CTP2 allerdings eine deutlich höhere Löslichkeit in n-Heptan als die beiden anderen Bindemittel, sodass zusätzlich von einem erhöhten Anteil aliphatischer Verbindungen in CTP2 ausgegangen werden muss. Dies wird auch durch die ergänzenden GC x GC-HR-TOFMS-Messungen dieser Probe bestätigt, die einen geringen Anteil aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge zwischen 10 und 15 Kohlenstoffatomen zeigten (vgl. A. 3).

Gleichzeitig wurde die Massendifferenz  $\Delta m/z = 14,0157$ , im Vergleich zu den zuvor diskutierten Massendifferenzen, lediglich in sehr geringem Ausmaß beobachtet. Diese ist auf die Inkorporation einer  $\text{CH}_2$ -Einheit zurückzuführen und daher charakteristisch für eine Alkylierung [41]. Darüber hinaus nahm die Intensität der Ionen mit zunehmender Anzahl an  $\text{CH}_2$ -Einheiten schnell ab, wobei bereits die Inkorporation von einer  $\text{CH}_2$ -Einheit zu einem signifikanten Intensitätsverlust führte. Die Isoabundance-Diagramme zeigten darüber hinaus auf einer horizontalen Linie nur maximal zwei Verbindungen, die auf die intensivste Verbindung dieser DBE-Klasse folgten. Insgesamt ist daher in allen Proben von einem sehr geringen Grad der Alkylierung mit sehr kurzen Seitenketten auszugehen. Dies steht in gutem Einklang mit den Ergebnissen früherer Studien, in denen für Steinkohlenteerpeche vor allem Aromaten ohne oder mit kurzen Alkylketten mit weniger als fünf Kohlenstoffatomen detektiert wurden [36, 38, 41].

### Molekularmassenverteilung

Die Summenspektren der DIP-HR-TOFMS-Messungen zeigten eine Verschiebung der Intensitätsmaxima von CTP2 über CTP3 hin zu CTP1 in Richtung größerer  $m/z$ . Dies ist auf die unterschiedliche Molekularmassenverteilung den untersuchten Bindemitteln zurückzuführen. So wurde in CTP2 das Intensitätsmaximum bei  $m/z$  178 nachgewiesen, was der Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  entspricht. Hierbei handelt es sich um einen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoff mit drei anellierten Benzolringen wie Phenanthren oder Antracen. Daneben zeigten in dieser Probe vor allem Verbindungen mit  $9 \leq \text{DBE} \leq 12$  hohe Intensitäten, was insgesamt auf Drei- und Vierringaromaten zurückzuführen ist. Im Vergleich dazu zeigte CTP3 das Intensitätsmaximum bei  $m/z$  252. Hierbei handelt es sich um Verbindungen mit der Summenformel  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$  und somit um 5-Ring-Aromaten wie Benzo[a]pyren oder dessen Isomere. Insgesamt enthält diese Probe besonders intensive Verbindungen im Bereich  $15 \leq \text{DBE} \leq 22$ , was auf PAK mit fünf bis acht anellierten Benzolringen zurückzuführen ist. CTP1 zeigte die höchste Intensität hingegen erst bei  $m/z$  326 und somit bei Verbindungen mit der Summenformel

$C_{26}H_{14}$ , welche auf 7-Ring-Aromaten wie Peropyren sowie dessen Isomere beruhen. Auch der Bereich der intensiven Ionen ist in dieser Probe hin zu höheren DBE zwischen  $17 \leq DBE \leq 25$  und somit zu Verbindungen mit sechs bis neun anellierten Benzolringen verschoben.

Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den TG- und DTG-Kurven der STA-Messungen. So zeigten die STA-Messungen für CTP2 einen ersten Massenverlust bei  $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$ , während dieser für CTP3 mit  $T = 380 \text{ }^\circ\text{C}$  und CTP1 mit  $T = 420 \text{ }^\circ\text{C}$  deutlich in Richtung höherer Temperaturen verschoben ist. Gleichzeitig steht dies auch im Einklang mit den unterschiedlichen Erweichungspunkten der untersuchten Bindemittel, welcher bei CTP2  $\Delta T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$  geringer ist als bei CTP3 und sogar  $\Delta T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  geringer als bei CTP1.

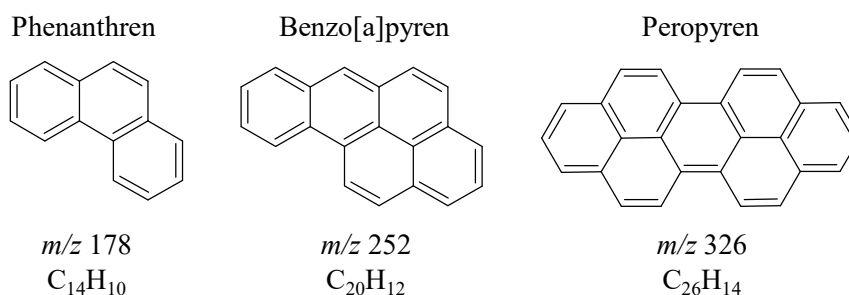


Abbildung 71: Exemplarische Strukturen für die intensivsten  $m/z$  jedes Bindemittelgemischs

Auffällig sind darüber hinaus allerdings die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchung. Hier besaß CTP1 erwartungsgemäß die geringste Löslichkeit. Die Löslichkeit von CTP3 war hingegen im Vergleich zu der von CTP2 höher, was im Kontext seiner zuvor diskutierten höheren Molekularmassen zunächst widersprüchlich erscheint. Eine mögliche Erklärung hierfür liefern die Isoabundance-Diagramme der Bindemittel. Neben dem dominanten Bereich der 3- und 4-Ring-Aromaten konnten in CTP2 analog zu CTP1 auch 6-9-Ring-Aromaten mit erhöhter Intensität nachgewiesen werden. Ein Vergleich der TIC-Kurven dieser beiden Bindemittel (vgl. Abbildung 28 und Abbildung 29) zeigt zudem, dass beide Proben im Bereich  $t > 350 \text{ s}$  lokale Maxima aufweisen. Der Unterschied der TIC-Kurven besteht hingegen hauptsächlich zu Beginn der Messung, wo CTP2 im Gegensatz zu CTP1 hohe Intensitäten aufweist. Auch ein Vergleich der entfalteten DTG-Kurven dieser beiden Bindemittel zeigt eine auffällige Ähnlichkeit. Ihr Unterschied ist nahezu ausschließlich auf den Temperaturbereich  $T < 400 \text{ }^\circ\text{C}$  zurückzuführen. Die Gesamtheit dieser Ergebnisse lässt den Schluss zu, dass CTP1 und CTP2 grundsätzlich aus der gleichen Basis aus hochmolekularen PAK aufgebaut sind, wobei in CTP2 zusätzlich eine hohe Konzentration niedermolekularer Verbindungen beigemischt wurden. Hierbei handelt es sich

um gängiges Prozedere zur Modifizierung eines Bindemittels zur Einstellung der gewünschten Eigenschaften, insbesondere der Erweichungstemperatur, um eine optimale Verarbeitbarkeit innerhalb der jeweiligen Anwendungsbereiche zu gewährleisten [11, 84]. Der vergleichsweise hohe unlösliche Anteil beider Proben im Vergleich zu CTP3 lässt zudem darauf schließen, dass ihr relativer Anteil hochmolekularer Verbindungen, die aufgrund ihrer Siedepunkte nicht mittels DIP-HR-TOFMS analysiert werden können, insgesamt größer ist. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Restmassen der Bindemittel bei thermischer Behandlung bis  $T = 1500\text{ °C}$ , bei der CTP3 mit weniger als 50 % die geringste Restmasse und somit den geringsten Verkokungsgrad der drei untersuchten Bindemittel zeigte.

Durch die gezielte Modifizierung der Bindemittel wird allerdings ein bedeutendes Problem bestehender Analyseverfahren offensichtlich. Im Gegensatz zu CTP3 enthalten sowohl CTP1 als auch CTP2 einen auffällig geringen Anteil an 5-Ring-Aromaten. Dies ist insbesondere aufgrund der im Übrigen exorbitanten Anteile an höhermolekularen PAK in CTP1 sowie nieder- und höhermolekularer PAK in CTP2 bemerkenswert. Die grundsätzliche Molekularmassenverteilung der Proben lässt den Schluss zu, dass für die Herstellung von CTP1 gezielt kleine Ringsysteme mit weniger als fünf kondensierten Ringen abgetrennt wurden. Dies führt zwar einerseits zu verbesserten thermischen Eigenschaften, wie einer erhöhten Verkokungsausbeute, andererseits allerdings auch zu einer schlechteren Verarbeitbarkeit des Bindemittelgemischs aufgrund der gleichzeitig erhöhten Erweichungstemperaturen. Durch die Addition niedermolekularer Verbindungen mit bis zu vier kondensierten Ringen bei CTP2 kann dann im Folgenden die Erweichungstemperatur gezielt eingestellt werden, um den bestmöglichen Kompromiss aus Verarbeitbarkeit und Verkokungsgrad zu erreichen. Der durch diese Modifikation drastisch reduzierte Anteil an 5-Ring-Aromaten bei gleichzeitiger Beibehaltung der übrigen Ringsysteme ist aus prozesstechnischer Sicht allerdings nicht zu erklären. Vielmehr müssen hierbei rechtliche und toxikologische Aspekte berücksichtigt werden. Durch die generelle Reduzierung des Anteils der 5-Ring-Aromaten sinkt auch zwangsweise der Anteil an Benzo[a]pyren (BaP), der Leitkomponente zur Bestimmung des kanzerogenen Potentials eines PAK-Gemischs. Benzo[a]pyren wurde hierbei bewusst als Indikatormolekül zur Abschätzung des Gefährdungspotentials ausgewählt, da es in unveränderten PAK-Gemischen in vergleichsweise hohen Intensitäten auftritt, somit gut nachweisbar ist und gleichzeitig ein starkes Kanzerogen darstellt [54]. Problematisch ist diese Art der Risikoabschätzung allerdings im dargestellten Fall gezielt modifizierter Bindemittel. Hier suggeriert die Minimierung des BaP-Gehalts, dass es sich bei den modifizierten Bindemitteln im Vergleich zu traditionellem Steinkohlenteerpech um

gesundheitlich unbedenkliche und umweltfreundliche Binder handelt. Dies darf im Hinblick auf die übrige Zusammensetzung der Bindemittelgemische allerdings stark angezweifelt werden und zeigt, dass die Target-Analyse einzelner Verbindungen zur Bestimmung des Gefährdungspotentials solch komplexer Gemische sowohl ungenügend als auch stark manipulierbar ist.

Das Gefährdungspotential eines Gemischs hängt grundsätzlich von einer Vielzahl von Faktoren und insbesondere der Konzentration und dem strukturellen Aufbau der Verbindungen ab. Zu seiner exakten Beschreibung sind einzelne Kanzerogenitäts-, Toxizitäts- und Mutagenitätsstudien zu den jeweiligen Verbindungen notwendig. Aus der Vielzahl der detektierten Verbindungen der DIP-HR-TOFMS-Messungen wird deutlich, dass dies für die untersuchten komplexen Gemische nicht umsetzbar ist. Dennoch können durch den Non-Target-Ansatz der DIP-HR-TOFMS-Messungen erste Einschätzungen hinsichtlich des Gefährdungspotentials der untersuchten Proben in ihrer Anwendung als Bindemittel in der Feuerfestindustrie getroffen werden. Studien ergaben, dass PAK vor allem als lokale Kanzerogene, wie Lungenkrebs durch Inhalation oder Hautkrebs durch Hautresorption, wirken [54, 97]. In den STA- und DIP-HR-TOFMS-Messungen zeigten CTP2 und CTP3 im Vergleich zu CTP1 höhere Konzentrationen semi-volatiler Verbindungen, die bei der thermischen Behandlung feuerfester Materialien als Emissionen entweichen können. Da außerdem das kanzerogene Potential grundsätzlich mit steigender Ringgröße ansteigt [54, 98] ist bei CTP3 insgesamt von einem erhöhten Gefährdungspotential im Vergleich zu CTP2 auszugehen. Zwar zeigte auch CTP1 einen hohen Anteil an Verbindungen mit großen Ringssystemen, allerdings ist aufgrund der vergleichsweise geringen Volatilität dieser Verbindungen von einer geringeren Emissionskonzentration auszugehen, was wiederum das Expositionsrisiko reduziert.

#### Elementare Zusammensetzung

Ein großes Defizit früherer Studien [33, 34, 36, 40, 41] ist die Nicht-Berücksichtigung heteroatomarer Verbindungen, die mit dem geringen Massenanteil an Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel in den Elementaranalysen begründet wurde. Zhang und Müllen [21] führten zudem die nicht ausreichende Massenauflösung der verwendeten Instrumente als mögliche Ursache für dieses Defizit an und analysierten Steinkohlenteerpeche dann erstmals unter Berücksichtigung heteroatomarer Verbindungen mittels FT-ICR-MS.

In dieser Arbeit erfolgte erstmals die Berücksichtigung heteroatomarer Verbindungen bei der Untersuchung modifizierter Steinkohlenteerpechbinder durch die Analyse mittels DIP-HR-

TOFMS. Die kritischsten Massensplits, die hierbei aufgelöst werden müssen, sind  $C_3/S_4$  (3,4 mDa),  $^{13}C/N$  (8,1 mDa) und  $CH_2/N$  (12,6 mDa). Insbesondere für die vollständige Unterscheidung von  $C_3/S_4$  Ionen ist eine Massenauflösung von 100.000 notwendig [93, 99]. Dennoch zeigten Studien an einem vergleichbaren instrumentellen Setup und einer anderen Probematrix, dass eine zuverlässige Zuordnung der Summenformeln und eine robuste Vergleichbarkeit der Proben auch ohne die vollständige Auflösung möglich ist [93]. Hierfür ist insbesondere große Achtsamkeit bei der Wahl der Parameter für die Summenformelzuordnung zu geben, die bereits in 5.1.1 diskutiert wurde. Aufgrund der Ergebnisse der Elementaranalysen ist von einem insgesamt geringen Anteil heteroatomarer Verbindungen in den Bindemittelgemischen auszugehen. Daher ist bei Zuordnung der Summenformel eine Überrepräsentation der heteroatomaren Verbindungen zu vermeiden. Aus diesem Grund wurde für den Fall, dass beide Ionen der o.g. kritischen Massensplits innerhalb des 5 ppm Fehlerfensters in Betracht kommen, bewusst immer die nicht-heteroatomare Kohlenwasserstoffverbindung ausgewählt. Durch diesen Zusatz konnte gesichert werden, dass es sich bei den zugeordneten heteroatomaren Verbindungen auch tatsächlich um solche handelt. Im Gegensatz dazu wurden vereinzelte mögliche Fehlzusordnungen von heteroatomaren Verbindungen als nicht-heteroatomare Kohlenwasserstoffe aufgrund des ohnehin großen Intensitätsüberschusses dieser Verbindungsklasse als weniger problematisch angesehen.

Anhand der zugeordneten Summenformeln wurde die elementare Zusammensetzung der Probe berechnet. Die geringen Standardabweichungen zwischen den Replikaten zeigt die gute Reproduzierbarkeit der Zuordnung. Darüber hinaus beweist ein Vergleich der Elementaranalysen mit den berechneten elementaren Zusammensetzungen aus den DIP-HR-TOFMS-Messungen eine gute Übereinstimmung der Massenanteile und somit die Sinnhaftigkeit der Heteroatomverteilung auf Grundlage der zuvor diskutierten Parameter und Regeln. In beiden Fällen stellten Kohlenstoff mit  $w(C) > 90$  Gew.-% und Wasserstoff mit  $w(H) > 4$  Gew.-% die größten Massenanteile in den Proben dar. Das H/C-Verhältnis war für CTP2 in beiden Fällen größer als für CTP1 und CTP3, die ähnliche H/C-Verhältnisse aufwiesen. Während die Elementaranalysen H/C-Verhältnisse zwischen  $0,52 \leq H/C \leq 0,63$  zeigen, waren diese bei den DIP-HR-TOFMS-Messungen leicht nach oben zu  $0,61 \leq H/C \leq 0,75$  verschoben. Dies ist allerdings dadurch zu erklären, dass bei der Elementaranalyse alle Analyten der Probe oxidiert und detektiert werden, während bei den DIP-HR-TOFMS-Messungen sehr hochmolekulare Analyten nicht verdampft und somit auch nicht detektiert werden können. Mit steigender Molekularmasse kommt es aber zu einer Reduzierung des H/C-Verhältnisses, was die erhöhten H/C-Verhältnisse der DIP-HR-

TOFMS-Messungen im Vergleich zu den Elementaranalysen erklärt. Hinsichtlich der Heteroatome zeigten beide Analysen einen geringen Massenanteil  $w(\text{HA}) < 5 \text{ Gew.-%}$ . Für Schwefel und Stickstoff waren die Massenanteile in den DIP-HR-TOFMS-Messungen im Vergleich zu den Elementaranalysen leicht erhöht, was erneut durch das Fehlen sehr hochmolekularer Verbindungen in den DIP-HR-TOFMS-Messungen erklärt werden kann. Der leicht verringerte Sauerstoffanteil könnte darauf zurückzuführen sein, dass das Sauerstoffatom zum Teil nicht im Ringsystem integriert auftritt und es so aufgrund der harten Ionisation zu einer Abspaltung kommt. Da der detektierte Massenbereich nach unten durch  $m/z > 50$  beschränkt ist, würden kleine (sauerstoffhaltige) Fragment-Ionen nicht detektiert und somit bei der Berechnung der elementaren Zusammensetzung nicht berücksichtigt. Darüber hinaus ist allerdings zu berücksichtigen, dass der Sauerstoffgehalt, im Gegensatz zu den übrigen Elementen in den Elementaranalysen, lediglich durch die Differenzbildung berechnet und nicht experimentell bestimmt wird. Der Literaturvergleich zu der chemischen Zusammensetzung ähnlicher Proben zeigten einen kombinierten Sauerstoff- und Schwefelanteil von  $w(\text{O+S}) = 1,75 \text{ Gew.-%}$  [100] bzw.  $w(\text{O+S}) = 2,1 \text{ Gew.-%}$  [34, 40], sodass auch eine Überrepräsentation des Sauerstoffs in den Elementaranalysen nicht auszuschließen ist.

Trotz der zuvor diskutierten Priorisierung nicht-heteroatomarer Verbindungen gegenüber solchen mit integriertem Heteroatom, zeigten die DIP-HR-TOFMS-Messungen probenübergreifend einen hohen relativen Anteil heteroatomarer Ionen. Während in CTP2 mehr als 20 % der Gesamtintensität auf heteroatomare Verbindungen zurückzuführen ist, liegt deren relative Häufigkeit für CTP1 und CTP3 sogar über 30 %. Dieses Ergebnis ist insbesondere im Zusammenhang mit den niedrigen heteroatomaren Massenanteilen von weniger als  $w(\text{HA}) < 5 \text{ Gew.-%}$  bemerkenswert und widerlegt die Argumentation der Vernachlässigbarkeit heteroatomarer Verbindungen aufgrund geringer Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalte in den Elementaranalysen.

Insgesamt ergab sich also einerseits die zwingende Notwendigkeit zur Untersuchung heteroatomarer Probenstandteile. Andererseits ist auch deren zuverlässige Durchführung mittels DIP-HR-TOFMS möglich, sofern vorher eine auf die Probe und Fragestellung angepasste Parameterauswahl durchgeführt wurde.

Alle Proben zeigten wie zu erwarten eine klare Dominanz der CH-Klasse. Unter den heteroatomaren Verbindungsklassen traten insbesondere Ionen mit einem Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom mit den höchsten Intensitäten auf. Hinsichtlich des strukturellen Aufbaus dieser



Verbindungsklassen zeigten die Isoabundance-Diagramme eine große Ähnlichkeit zu der CH-Klasse der entsprechenden Probe. Die Steigung der planaren Limits war auch in diesen Verbindungsklassen probenübergreifend  $m > 0,69$  und der Anteil der Ionen mit mehr als vier Doppeläquivalenten war größer als 93 %. Zusätzlich konnte eine starke Korrelation des zeitlichen Auftretens von Ionen dieser Verbindungsklassen mit den Ionen der CH-Klasse beobachtet werden. Zusammengefasst lässt sich daher schlussfolgern, dass es sich um polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe mit einem in das Ringsystem integrieren Heteroatom oder anders resonanzstabilisierte Strukturen wie polyzyklische aromatische Aniline oder Phenole handelt. Die leichte Reduzierung der mittleren Anzahl an DBE im Vergleich zur CH-Klasse, die insbesondere bei den Schwefelverbindungen auftritt, lässt sich mit der zuvor diskutierten Priorisierung nicht-heteroatomarer Ionen begründen. Mit zunehmender Molekularmasse steigt die Wahrscheinlichkeit, dass innerhalb des zulässigen Fehlerintervalls sowohl eine  $C_3$  als auch eine  $SH_4$ -Zuordnung möglich ist. Aufgrund der getroffenen Auswahlregel wird in diesem Fall stets  $C_3$  zugeordnet, sodass insbesondere im hochmolekularen Bereich von einer Unterrepräsentation der Schwefelverbindungen auszugehen ist.

Die übrigen geringintensiven heteroatomaren Verbindungsklassen zeigten probenübergreifend eine tendenziell geringere mittlere Anzahl an DBE. Gleichzeitig konnte allerdings auch hier eine starke zeitliche Korrelation mit dem Gesamtionenstrom der Probe beobachtet werden. Gemeinsam betrachtet ist daher davon auszugehen, dass es sich bei diesen Ionen vermehrt um Fragment-Ionen größerer Systeme handelt.

### 5.1.3 Relevanz einer statistischen Datenauswertung

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigten das hohe Potential der mit einem Direkteinlass-System ausgestatteten hochauflösenden Flugzeit-Massenspektrometers zur detaillierten Beschreibung des strukturellen und chemischen Aufbaus komplexer Kohlenstoffgemische. Allerdings führte diese Analysemethode gleichzeitig zur Generierung großer Datenmengen, bei denen auf Basis der einzelnen konkreten Fragestellungen eine zielgerichtete Extraktion, Filterung und Verarbeitung der Daten durchgeführt werden muss. Bei einer zunehmenden Anzahl an Proben und Replikaten ist diese Art der Datenanalyse einerseits sehr zeitaufwändig, andererseits birgt sie bei einer starken Ähnlichkeit der Proben das Risiko entscheidende Unterschiede zu übersehen oder unbewusst herauszufiltern. Durch die kurzen Analysezeiten der DIP-HR-TOFMS-Messungen von  $t = 540$  s ist allerdings eine Mehrfachbestimmung der Proben problemlos möglich, wodurch das notwendige Kriterium zur Anwendbarkeit statistischer Verfahren gegeben ist.

Daher wurde in dieser Arbeit ein Workflow für eine statistische Datenanalyse entwickelt, dessen Übersicht in Abbildung 72 dargestellt ist.

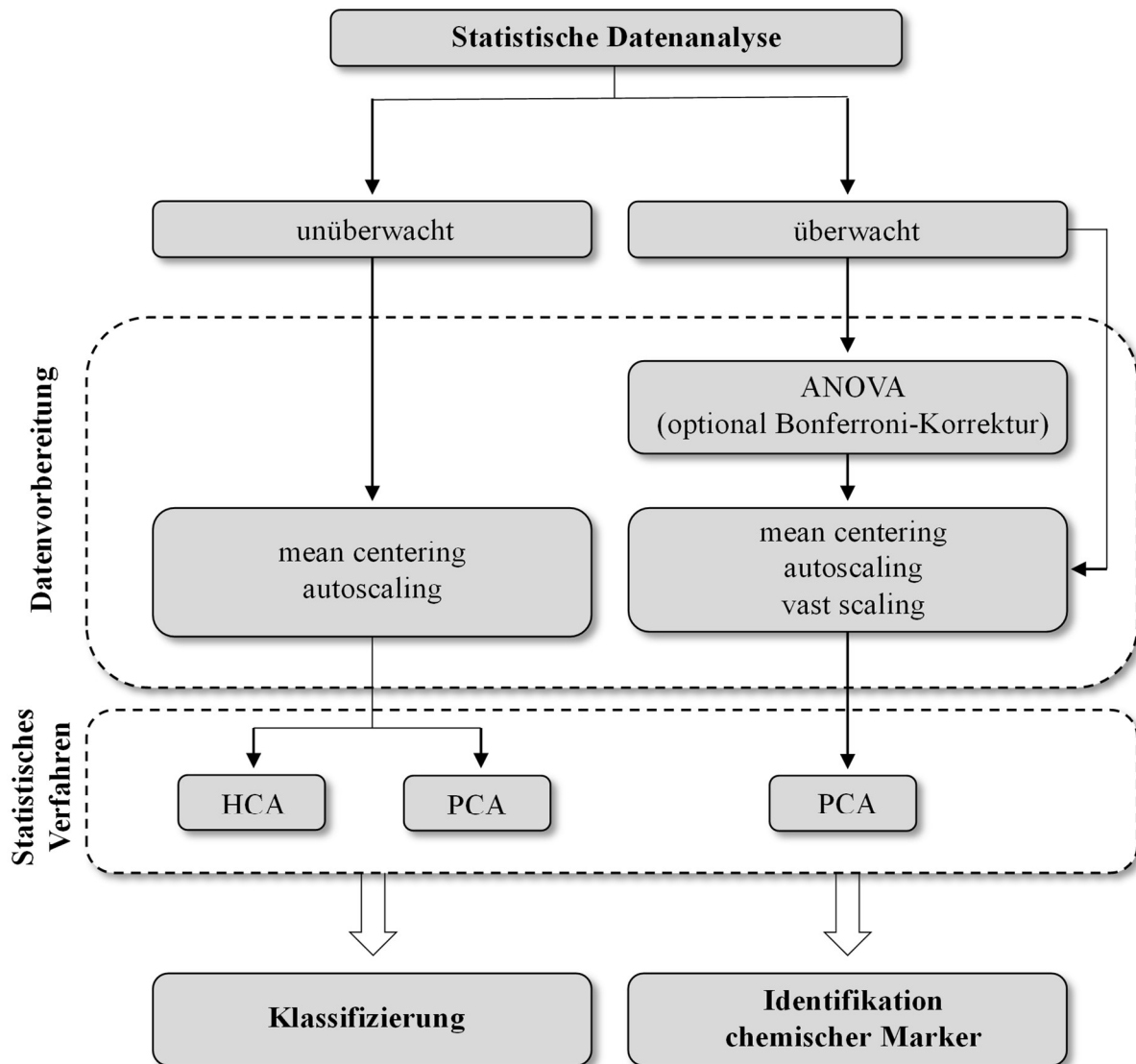


Abbildung 72: Workflow der statistischen Datenanalyse mit dem Ziel der Klassifizierung der Proben und der Identifikation chemischer Marker

Zu einer ersten Klassifizierung der Bindemittelgemische wurde ein unüberwachter Ansatz angewendet. Dies bedeutet, dass die prozessierten massenspektrometrischen Datensätze ohne das Hinzufügen weiterer Informationen, wie Kenntnisse über den strukturellen Aufbau oder die Gruppenstruktur der Probenmatrix, als Grundlage für die statistischen Untersuchungen dienen. Dies hat den großen Vorteil, dass es sich hierbei um einen maximal objektiven Ansatz ohne die bewusste oder unbewusste Beeinflussung durch den Anwender handelt. Dadurch können die so generierten Ergebnisse auch für eine Methodvalidierung und -bewertung verwendet werden.

So konnte bei der unüberwachten hierarchische Clusteranalyse (HCA) eine klare Gruppierung der drei Replikate jeder Probe beobachtet werden, was deren spektrale Ähnlichkeit beweist. Hieraus lässt sich sowohl die gute Reproduzierbarkeit der DIP-HR-TOFMS-Messungen als auch der anschließenden Datenprozessierung schlussfolgern. Diese Ergebnisse stehen daher in guter Übereinstimmung mit denen der Venn-Diagramme, die ebenfalls eine große Ähnlichkeit der aufgenommenen Replikate zeigten. Dies unterstreicht das Potential einer unüberwachten HCA als ein direktes und schnelles Tool zur Überprüfung und Aufdeckung der Gruppenstruktur, insbesondere für den Fall einer steigenden Anzahl an Replikaten für die eine Analyse der Venn-Diagramme nicht weiter praktikabel ist.

Darüber hinaus zeigte die HCA eine klare Abtrennung der drei Bindemittelgemische voneinander, was unmittelbar deren Verschiedenartigkeit beweist. Die Clusterung der Proben CTP1 und CTP3 in einer höheren Ebene zeigt zudem, dass zwischen diesen beiden Proben im Vergleich zu CTP2 eine größere spektrale Ähnlichkeit besteht. Darüber hinaus lassen sich aus den Ergebnissen der HCA allerdings keine Rückschlüsse auf den Ursprung der Verschiedenartigkeit der Bindemittelgemische ziehen. Zu deren Aufklärung wurde daher in einem weiteren Schritt eine ergänzende unüberwachte Hauptkomponentenanalyse (PCA) durchgeführt.

Der Scores-Plot der unüberwachten PCA bestätigt die in der HCA beobachtete Clusterung der Replikate und Separierung der verschiedenen Bindemittelgemische. Die Loadings zeigten darüber hinaus den starken Einfluss der Größe der aromatischen Systeme auf die Klassifizierung der Proben. So waren insbesondere Verbindungen mit  $DBE \leq 12$  sehr stark mit CTP2 korreliert, während Verbindungen zwischen  $15 \leq DBE \leq 18$  mit CTP3 und solche mit  $DBE \geq 20$  mit CTP1 im Zusammenhang standen. Diese Ergebnisse stehen im guten Einklang mit den zuvor diskutierten Ergebnissen der DIP-HR-TOFMS-, STA- und Löslichkeitsuntersuchungen hinsichtlich der unterschiedlichen Molekularmassenverteilungen der drei Bindemittelgemische.

Außerdem wurde deutlich, dass nur wenige Verbindungen für die Klassifizierung verantwortlich waren, während sich die große Mehrheit der Features nah am Ursprung des Koordinatensystems befanden und somit nur einen sehr geringen oder keinen Einfluss auf das PCA-Modell hatten. Dies lässt sich auf die gewählte Art der Datenvorbereitung, das mean centering, zurückführen. Hierbei werden die einzelnen Variablen lediglich um den Mittelwert zentriert, es erfolgt allerdings keine weitere Normierung [78]. Dies führt dazu, dass Verbindungen mit hohen Intensitäten stärker gewichtet werden als solche mit geringen Intensitäten [78, 101]. Mit Blick auf die deutlichen Intensitätsunterschiede der Verbindungen, die bereits durch die

Summenspektren sichtbar wurde, ist es daher nicht verwunderlich, dass einige wenige sehr intensive Ionen auch den größten Einfluss auf die Klassifizierung der Proben haben, während die vielen gering intensiven Ionen nur einen schwachen Einfluss ausüben. Gleichzeitig konnte beobachtet werden, dass die Klassifizierung nahezu ausschließlich auf nicht-heteroatomare Verbindungen zurückzuführen ist, was ebenfalls aus oben genannten Gründen und der deutlich höheren Intensitäten der CH-Ionen sowie der generellen Dominanz der CH-Verbindungsklasse zu erwarten war. Insgesamt stehen die Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse also in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus 5.1.2, sodass es sich bei der gewählten Datenvorbereitung um eine sehr geeignete Methode zur ersten Klassifizierung und Untersuchung der Gründe für die Unterschiedlichkeit der Bindemittel handelt.

Gleichzeitig führt diese Art der Datenvorbereitung allerdings zu einer Unterrepräsentation gering intensiver Verbindungen [78, 101], was sich im Zuge ausgewählter Fragestellungen als problematisch herausstellen kann. So können z.B. auch Verbindungen mit geringen Intensitäten für eine Probe charakteristisch oder aufgrund ihrer toxikologischen, chemischen oder strukturellen Eigenschaften besonders interessant sein. Liegt der Fokus also auf einer umfassenderen Beschreibung der Proben anstatt einer reinen Klassifizierung, kann eine intensitätsunabhängigere Betrachtung der Features notwendig sein. Die gängigste Methode stellt hierbei das autoscaling dar [78, 102], bei dem alle Variablen um den Mittelwert zentriert und zudem auf eine Standardabweichung von Eins normiert werden, wodurch jeder Variable eine vergleichbare Gewichtung zukommt [78, 103]. Nachteilig ist allerdings, dass so auch Fehlzuordnungen und Untergrundsignale eine große Bedeutung zugemessen wird [78]. Beides ist in Anbetracht von mehr als 38.000 berücksichtigten Variablen nicht auszuschließen. Daher wurde in diesem Fall bewusst von einem autoscaling des Datensatzes abgesehen und stattdessen eine Varianzanalyse (ANOVA) gefolgt von einem vast scaling der Daten durchgeführt. Durch die ANOVA wurden einerseits Features aus dem Datensatz eliminiert, die zwischen den Bindemitteln keine signifikanten Intensitätsunterschiede aufwiesen und daher nicht zur Unterscheidung der Proben beitragen. Dies trifft insbesondere auf Untergrundsignale zu, die in allen Messungen in ähnlicher Weise auftreten. Andererseits können hierdurch auch solche Features eliminiert werden, die innerhalb der Replikatmessungen eine hohe Varianz aufweisen, wie dies bei Fehlzuordnungen der Fall ist, und somit auch als zuverlässige Marker-Features ausscheiden. Insgesamt konnte so die Anzahl der Variablen um mehr als 80 % reduziert werden, was zu einer erhöhten Robustheit des Modells führt. Die verbesserte Robustheit der überwachten PCA im Vergleich zur unüberwachten PCA wird insbesondere durch die Erhöhung der beschriebenen Varianz von 85 % auf

92 % deutlich. Durch das anschließende vast scaling der Daten erfolgte eine intensitätsunabhängige Gewichtung der Variablen anhand ihrer Variablenstabilität. So wurden Variablen die innerhalb der Replikate eine geringe Varianz aufweisen stärker gewichtet als solche mit einer hohen Varianz, was eine weitere Erhöhung der Robustheit zur Folge hat [78, 93]. Sowohl bei der ANOVA als auch beim vast scaling muss dem Datensatz die bekannte Gruppenstruktur zugefügt werden, sodass es sich hierbei zwangsweise um einen überwachten Ansatz handelt, was bei der weiteren Interpretation des Modells berücksichtigt werden muss.

Der Biplot der überwachten PCA zeigt wiederum die klare Separierung der Proben, wobei CTP2 durch die erste Hauptkomponente von CTP1 und CTP3 abgetrennt werden, während die Unterscheidung letzterer ausschließlich auf der zweiten Hauptkomponente beruht. Im Gegensatz zur unüberwachten PCA nahmen auch heteroatomare Ionen starken Einfluss auf das Modell. So wird deutlich, dass ein Großteil der Verbindungen mit mindestens zwei Heteroatomen einen negativen Einfluss auf PC1 haben, in Korrelation mit CTP1 und CTP3 stehen und somit potentielle Marker-Features für diese Bindemittelgemische darstellen. Im Gegensatz dazu sind die starken positiven Einflüsse auf PC1 nahezu ausschließlich auf CH-Ionen sowie niedermolekulare Ionen mit einem integrierten Heteroatom zurückzuführen. Darüber hinaus wurde deutlich, dass vor allem stickstoffhaltige Ionen stark mit CTP1 und CTP3 und nicht mit CTP2 korreliert sind. Diese Ergebnisse harmonisieren mit dem insgesamt geringeren heteroatomaren Anteil in CTP2, der sich sowohl auf den Elementaranalysen als auch aus der berechneten elementaren Zusammensetzung der DIP-HR-TOFMS-Messungen ergab. Die Unterscheidung von CTP1 und CTP3 durch PC2 basiert analog zur unüberwachten PCA weiterhin hauptsächlich auf der Molekülgröße. Hierbei sind nahezu verbindungsklassenübergreifend Ionen im mittleren  $m/z$ -Bereich stark mit CTP3 korreliert, während Ionen im hohen  $m/z$ -Bereich mit CTP1 in Zusammenhang stehen. Die überdies beobachtete Korrelation niedrigmolekularer  $m/z$  mit CTP1 ist auf doppelt geladene Ionen hochmolekularer PAK zurückzuführen und steht daher im Einklang mit den zuvor diskutierten Ergebnissen hinsichtlich der Molekularmassenverteilung der Bindemittelgemische. Insgesamt beweist die intensitätsunabhängige, überwachte PCA, dass auch heteroatomare Verbindungen potentielle Marker-Features für die Bindemittelgemische darstellen können. Dies wurde bereits durch die Isoabundance-Diagramme sowie die relativen Häufigkeiten der Verbindungsklassen indiziert und zeigt somit das Potential einer statistischen Datenauswertung zur Spurenanalytik der komplexen Bindemittelgemische.

Insgesamt stellt die Kombination statistischer Verfahren zur Auswertung der Daten ein leistungsfähiges und flexibles Tool zur Beschreibung und Klassifizierung komplexer

Bindemittelgemische dar. Durch die Verknüpfung verschiedener statistischer Verfahren mit einer gezielten und auf die Fragestellung angepassten Art der Datenvorbereitung erfolgte eine umfassende und schnelle Analyse der untersuchten Bindemittelgemische auf Basis der zuvor generierten Datensätze.

## 5.2 Applikation der Analysestrategie auf Magnesia-Kohlenstoff-Steine

Die untersuchten Kohlenstoffgemische liegen im Bereich feuerfester Anwendungen meist nicht isoliert vor. Vielmehr sind sie Bestandteil eines feuerfesten Versatzes und erfüllen hier die Funktion als Bindemittel oder eigenschaftsverbesserndes Prozessadditiv. Bei der Analyse feuerfester Materialien lag der Fokus früherer Studien überwiegend auf der Beibehaltung und Optimierung der chemischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften feuerfester Systeme bei gleichzeitiger Reduzierung schädlicher Emissionen durch die Kombination und Substitution verschiedener Bindemittel [104–109] sowie der Charakterisierung oxidischer und nicht-oxidischer anorganischer Bestandteile [110]. Eine Charakterisierung der organischen Bestandteile bereits gefertigter feuerfester Materialien erfolgte hingegen nicht. Dies ist mit Hinblick auf deren großen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des feuerfesten Materials sowohl erstaunlich als auch unzureichend. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war daher die Anwendung der entwickelten Analysestrategie auf reale feuerfeste Erzeugnisse in Form von Magnesia-Kohlenstoff-Steinen zur Beschreibung und Klassifizierung dieser Materialien auf Basis ihrer organischen Bestandteile.

Die in 5.1.1 diskutierten und für die Analyse als kritisch eingestuften Eigenschaften kohlenstoffhaltiger Bindemittelgemische treffen auf die gefertigten feuerfesten Materialien aufgrund ihres Aufbaus in gleicher Weise zu. Darüber hinaus konnten durch erste Ergebnisse der Standardmethoden zwei weitere Herausforderungen identifiziert werden, die sich direkt auf die Auswahl der Analysemethoden auswirken.

### 1. Geringer Massenanteil

Die STA-Messungen zeigten probenübergreifend einen Gesamtmassenverlust von weniger als 5 %. Hierbei trat der größte Massenverlust sogar erst ab  $T > 800$  °C auf. Einerseits befindet sich dieser außerhalb des für die DIP-HR-TOFMS zugänglichen Temperaturbereichs. Andererseits ist er zu großen Teilen auf die carbothermische Reduktion des MgO durch den enthaltenen Kohlenstoff zurückzuführen [91] und somit für die Charakterisierung der organischen Phase von

untergeordneter Bedeutung. Darüber hinaus zeigten alle Proben einen geringen Massenverlust von 0,3 % bei Temperaturen bis  $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Da alle MgO-C-Proben zuvor bei  $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet wurden, ist hierbei lediglich von verbliebenen flüchtigen Bestandteilen und einer Restfeuchtigkeit auszugehen, die ebenfalls für die weitere Charakterisierung wenig relevant sind. Insgesamt ist also lediglich von einem Massenanteil der organischen Phase zwischen  $1,3 \text{ Gew.}\% \leq w(\text{OP}) \leq 1,9 \text{ Gew.}\%$  auszugehen. Dies steht in guter Übereinstimmung zu den Binderanteilen der MgO-C-Steine, die durch den Hersteller durch  $2,5 \text{ Gew.}\% \leq w(\text{Binder}) \leq 3 \text{ Gew.}\%$  angegeben wurden und der bereits erfolgten Trocknung der Steine bei  $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Der geringe Massenanteil der organischen Phase stellt zum einen hohe Anforderungen an die Sensitivität der verwendeten Analysemethoden. Zum anderen wird deutlich, dass eine Lösemittelextraktion der MgO-C-Steine aufgrund des geringen organischen Anteils und der in 4.1.2 beobachteten Standardabweichungen von  $0,3 \text{ Gew.}\% < s < 4,3 \text{ Gew.}\%$  nicht zielführend ist. Gleiches gilt für die Durchführung von IR-Messungen, sodass auf beides bewusst verzichtet wurde.

## 2. Überlagerungen

Die Raman-Spektren zeigten für alle Proben einen ausgeprägten D- und G-Peak. Beide konnten zwar auch in den Raman-Spektren der isolierten Bindemittelgemische beobachtet werden und basieren so zum Teil auch auf der organischen Phase. Dennoch ist aufgrund des hohen Graphitanteils der Proben von  $w(\text{Graphit}) = 10 \text{ Gew.}\%$  ein Großteil der Intensität auf den anorganischen Kohlenstoff zurückzuführen. Sowohl eine Abtrennung beider Kohlenstoffformen als auch eine zuverlässige Unterscheidung der Proben ist anhand der Raman-Spektren daher nicht möglich. Darüber hinaus wird hierdurch deutlich, dass es auch bei den Elementaranalysen eine signifikante Beeinflussung der Massenanteile durch den enthaltenen Graphit zu erwarten ist und somit keine gesicherten Rückschlüsse auf die organische Phase gezogen werden können, sodass auch hierauf bewusst verzichtet wurde.

Insgesamt führten diese Ergebnisse zu einer Fokussierung auf die Analyse der Proben mittels DIP-HR-TOFMS, die bereits bei den Untersuchungen der isolierten Bindemittel den mit Abstand größten Mehrwert lieferte.

In allen Proben stellten die Ionen mit  $\text{DBE} \leq 5$  mit mehr als 50 % den größten Anteil an der detektierten Gesamtintensität dar, wobei deren relativer Anteil von MgO-C2 über MgO-C3 hin zu MgO-C1 anstieg. Hierbei zeigten die Isoabundance-Diagramme dieses Bereichs, dass die Intensität der Ionen mit halbzahligen DBE deutlich höher ist als die mit ganzzahligen DBE.

Gleichzeitig wurden auch bei hohen Temperaturen am Ende der Messung vor allem kleine Ionen  $m/z < 200$  und wenigen DBE detektiert. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit denen der isolierten CTP-Proben beweist grundsätzliche Unterschiede zwischen dem strukturellen Aufbau der Proben, sodass es sich bei den untersuchten Steinkohlenteerpechen nicht um das alleinige Bindemittel der untersuchten MgO-C-Steine handeln kann. Dies steht im Einklang mit dem gegenwärtigen Stand der Technik im Feuerfestbereich, wo häufig eine Kombination verschiedener Bindemittelarten und Additive zur optimalen Einstellung der Eigenschaften des gefertigten Feuerfesterzeugnisses und gleichzeitiger Reduktion schädlicher Emissionen angewendet wird. So sind vor allem Verknüpfungen schadstoffärmerer Kunstharze, insbesondere Resole und Novolake, mit den guten strukturellen Eigenschaften modifizierter Steinkohlenteerpeche oder festen Harzpulvern gängige Bindemittelgemische in diesem Bereich [8, 104, 111]. Auf dieser Grundlage wurden daher ergänzende DIP-HR-TOFMS-Messungen an einem flüssigen Resol- und einem festen Novolakharz durchgeführt (vgl. A. 5). Auch diese beiden Proben zeigten über den gesamten Messverlauf nahezu ausschließlich niedermolekulare Ionen mit  $m/z < 200$ . Hierbei ist die Intensität zu Beginn der Messung vor allem auf das Monomer Phenol zurückzuführen, wobei die Intensität mit steigenden Temperaturen zuerst abnimmt. Erst ab einer DIP-Freisetzungstemperatur von  $T = 380\text{ °C}$  bei dem Resol und  $T = 400\text{ °C}$  bei dem Novolak kommt es zu einer erneuten signifikanten Detektion von Ionen. Dies umfasst vor allem CH- und O-Ionen mit  $\text{DBE} < 5$ , was auf eine thermische Zersetzung zurückzuführen ist [112]. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den Heatmaps der MgO-C-Steine zeigt, trotz der vorherigen Trocknung dieser Proben, deutliche Ähnlichkeiten. So wurden auch in diesen Messungen zu Beginn leicht erhöhte Intensitäten gemessen, was auf die thermische Zersetzung noch freier Moleküle und unvollständig vernetzter Verbindungen zurückzuführen ist [113]. Dass in diesem Bereich, im Vergleich zu den isolierten Harzproben, deutlich weniger Ionen beobachtet werden, ist vor allem mit der vorherigen Trocknung der Steine und der damit einhergehenden Entweichung leichtflüchtiger Verbindungen zu erklären. Dies wird auch durch die Ergebnisse der STA-Messungen bestätigt, in denen die Proben im Temperaturbereich bis  $T = 200\text{ °C}$  lediglich einen geringen Massenverlust von 0,3 % aufwiesen. Zudem zeigten auch die MgO-C-Proben bei höheren Temperaturen vor allem niedermolekulare Ionen mit  $m/z < 200$ , wobei neben einer Vielzahl an CH-Ionen mit einer halbzahligen Anzahl an DBE, auch die sauerstoffhaltigen Ionen  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$  und  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}^+$  mit vergleichsweise hohen Intensitäten beobachtet werden konnten (vgl. A. 6). Beide stellten auch bei der thermischen Zersetzung der isolierten Harze das dominante Strukturmerkmale dar. Es ist daher auch bei den MgO-C-Proben in diesem Bereich von einer thermischen Zersetzung der organischen Phase und der Detektion der Zersetzungsprodukte der



vernetzten Komponenten auszugehen. Dies steht zudem im Einklang mit den STA-Messungen. Hier traten in allen Proben zwischen  $400\text{ °C} < T < 600\text{ °C}$  deutliche Massenverluste auf, wobei es sich um einen typischen Temperaturbereich für die Zersetzung vernetzter Phenolharze handelt [112–114].

Für die Ionen mit  $\text{DBE} > 5$  zeigten die Isoabundance-Diagramme eine starke Orientierung der intensiven Ionen an dem planaren Limit und gleichzeitig eine geringe Anzahl an Verbindungen je DBE-Klasse, sodass hierbei von höhermolekularen aromatischen Kohlenwasserstoffen auszugehen ist. Ein Vergleich der Isoabundance-Diagramme der Proben in diesem Bereich zeigte den erhöhten Anteil dieser Verbindungen in MgO-C1 im Vergleich zu den beiden anderen Proben.

Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung zeigten alle Proben eine klare Dominanz der CH-Klasse, die insgesamt mehr als 70 % der Gesamtintensität darstellte. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass ein Großteil dieser Ionen auf niedermolekulare Fragmente zurückzuführen ist, die sich sowohl aus der thermischen Zersetzung als auch aus der anschließenden harten Ionisierung der massenspektrometrischen Untersuchung ergeben. Im Fall von Reinstoffen ist diese Fragmentierung durchaus gewünscht, denn anhand charakteristischer Fragment-Muster lassen sich Verbindungen zuverlässig identifizieren [90]. Im vorliegenden Fall wurde allerdings eine Vielzahl an gleichen Fragment-Ionen mit hohen Intensitäten in allen MgO-C-Proben detektiert. Sie dienen daher nicht der Identifizierung der Probenbestandteile, sondern führen vielmehr zu einer Überlagerung der Massenspektren und überdecken so tatsächlich signifikante Unterschiede. Neben diesen CH-Ionen zeigte MgO-C2 erhöhte Intensitäten der sauerstoffhaltigen Verbindungsklassen O und O<sub>2</sub>, während MgO-C1 erhöhte Intensitäten der Ionen mit einem integrierten Schwefelatom aufwies. MgO-C3 ist über einen Großteil der Verbindungsklassen hinweg zwischen den beiden anderen Proben angesiedelt.

Zusammenfassend deuten die Ergebnisse bei allen Proben auf einen grundsätzlich sehr ähnlichen, auf einer Harzbindung basierenden Aufbau hin. Gleichzeitig konnten jedoch Unterschiede in der Molekularmassenverteilung und elementaren Zusammensetzung festgestellt werden. Darüber hinaus waren innerhalb der Proben bei den sieben Replikatmessungen erhöhte Varianzen der Intensitätsverteilungen der Isoabundance-Diagramme sowie vergleichsweise hohe Standardabweichungen der relativen Häufigkeiten der einzelnen Verbindungsklassen zu beobachten. Dies ist zum einen mit dem geringen Massenanteil der organischen Phase und den damit einhergehenden geringen Intensitäten zu erklären. Zum anderen ist zu berücksichtigen,

dass es sich bei den Proben um zerkleinerte feuerfeste Erzeugnisse handelt, welche auf Naturrohstoffen basieren. Auch wenn im Zuge der Probenvorbereitung eine vollständige Pulverisierung und Homogenisierung der Probe angestrebt wurde, sind Varianzen in der Probenzusammensetzung der einzelnen Replikate nicht auszuschließen. Zusammen mit der aufgeführten Dominanz nicht aussagekräftiger CH-Fragment-Ionen erschwert dies die Bestimmung signifikanter Unterschiede und macht die Anwendung statistischer Verfahren für eine zuverlässige Klassifizierung der MgO-C-Proben unumgänglich.

Für eine erste Klassifizierung wurden daher zunächst unüberwachte hierarchische Clusteranalysen durchgeführt, wobei einmal die relativen Intensitäten der Features Berücksichtigung fanden und einmal eine intensitätsunabhängige Datenvorbereitung angewendet wurde. Durch die intensitätsbasierte Clusterung in Abbildung 62 konnten alle MgO-C1-Replikate zuverlässig von den übrigen Proben abgetrennt werden. Eine Unterscheidung zwischen MgO-C2 und MgO-C3 war hingegen nicht möglich. Im Gegensatz dazu erfolgte durch die intensitätsunabhängige Clusterung in Abbildung 63 eine zuverlässige Abtrennung aller drei MgO-C-Proben voneinander. Zusätzlich bildeten MgO-C1 und MgO-C3 in einer höheren Ebene ein von MgO-C2 abgetrenntes Cluster. Zusammenbetrachtet lassen sich hieraus folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. MgO-C1 und MgO-C2 wurden sowohl mit als auch ohne die Berücksichtigung relativer Intensitäten zuverlässig voneinander separiert. Die organischen Phasen von MgO-C1 und MgO-C2 müssen daher jeweils vergleichsweise intensive charakteristische Strukturelemente aufweisen, die diese Unterscheidung möglich machen.
2. Unter Berücksichtigung der relativen Intensitäten herrscht eine sehr große spektrale Ähnlichkeit zwischen MgO-C2 und MgO-C3, d.h. ein Großteil der intensiven Strukturelemente tritt in beiden Proben mit vergleichbaren Häufigkeiten auf. Es ist daher davon auszugehen, dass ihre organischen Phasen zu großen Teilen ähnlich aufgebaut sind.
3. Der intensitätsunabhängige Vergleich ergibt hingegen eine größere spektrale Ähnlichkeit zwischen MgO-C1 und MgO-C3. Dies zeigt, dass MgO-C3 zum Teil auch die für MgO-C1 charakteristischen Strukturelemente aufweist. Zusammen mit der intensitätsabhängigen Separierung dieser beiden Proben wird deutlich, dass diese Strukturelemente in MgO-C3 in geringeren Anteilen vorliegen.

Zur Identifizierung der charakteristischen Strukturelemente der MgO-C-Proben wurde eine ergänzende Hauptkomponentenanalyse durchgeführt. Für die zielgerichtete Auswahl einer geeigneten Datenvorbereitung sind einige Überlegungen zu berücksichtigen. Sowohl die

Isoabundance-Diagramme als auch die hierarchische Clusteranalyse zeigten, dass ein Großteil der intensiven Verbindungen in allen drei Proben in einem ähnlichen Maß auftritt. Diese Verbindungen sind daher weder für eine Klassifizierung noch als charakteristische Strukturelemente geeignet, sondern überlagern solche vielmehr. Um diesen Ionen keinen übermäßigen Einfluss auf das PCA-Modell einzuräumen, ist daher eine intensitätsunabhängige Betrachtung aller Features in Erwägung zu ziehen. Aufgrund der, durch den niedrigen Massenanteil der organischen Phase bedingten, ohnehin geringen detektierten Intensitäten, ist allerdings auch von einem vergleichsweise hohen Untergrundrauschen auszugehen. Diesem würde durch die intensitätsunabhängige Betrachtung ebenfalls eine überproportionale Bedeutung zukommen [78]. Zudem sind die relativen Intensitäten der tatsächlich charakteristischen Strukturelemente durchaus von großem Interesse, wie aus den Ergebnissen der HCA deutlich wurde, sodass insgesamt eine intensitätsunabhängige Datenvorbereitung im vorliegenden Fall ausscheidet. Stattdessen wurde sich bewusst für eine vorangeschaltete Varianzanalyse entschieden, durch die Features ohne signifikanten Unterschied zwischen den Proben aus dem Datensatz herausgefiltert wurden. Durch die zusätzliche sehr konservative Bonferroni-Korrektur des Signifikanzniveaus konnte so eine Reduzierung der Variablen um 60 % erzielt werden, um nur potentiell charakteristische Strukturelemente mit ihren zugehörigen Intensitäten zur weiteren PCA zuzulassen.

Der Scores-Plot der PCA zeigte eine Clusterung der Replikate sowie die Abtrennung der verschiedenen MgO-C-Proben voneinander. Die deutliche Trennung von MgO-C1 und MgO-C2 durch PC1, welche mehr als 67 % der Gesamtvarianz beschreibt, unterstützt die Ergebnisse der HCA, dass die organischen Phasen dieser beiden Proben unterschiedliche charakteristische Strukturelemente aufweisen. Auch die Ansiedlung von MgO-C3 in der Mitte der beiden anderen Proben unterstützt die Schlussfolgerung, dass diese Probe sowohl charakteristische Strukturmerkmale von MgO-C1 als auch von MgO-C2 enthält. PC2 trennte vor allem MgO-C3 von den übrigen Proben ab. Dies lässt die weitere Schlussfolgerung zu, dass auch MgO-C3 Strukturmerkmale besitzt, die für diese Probe charakteristisch sind. Die reduzierte beschriebene Varianz von PC2 mit 12 % im Vergleich zu PC1 verdeutlicht allerdings, dass deren Einfluss auf das Modell deutlich geringer ist, was auf geringe Intensitäten dieser Features rückschließen lässt.

Durch die Loadings-Plots in Abbildung 67 bis Abbildung 69 konnten insgesamt sechs Strukturmerkmale identifiziert werden, die die größte Bedeutung für die Auftrennung der MgO-C-Proben hatten. Den größten Einfluss auf die erste Hauptkomponente hatten hierbei die Größe

des aromatischen Systems, schwefelhaltige Verbindungen, sauerstoffhaltige Verbindungen sowie stickstoffhaltige Verbindungen mit  $\text{DBE} \geq 8$ . Den größten Einfluss auf die zweite Hauptkomponente hatten hingegen stickstoffhaltige Verbindungen mit  $\text{DBE} < 8$  sowie sauerstoffhaltige Verbindungen mit zwei integrierten Sauerstoffatomen.

Durch die gemeinsame Analyse der Scores und Loadings können so charakteristische Strukturmerkmale für jede Probe extrahiert werden.

MgO-C1 zeigte eine starke Korrelation mit hochmolekularen Verbindungen mit  $\text{DBE} \geq 10$ , was insgesamt auf hochmolekulare aromatische Kohlenwasserstoffe zurückzuführen ist, die einen vergleichbaren strukturellen Aufbau aufweisen wie die zuvor analysierten PAK. Dies steht zudem in guter Übereinstimmung damit, dass MgO-C1 im Vergleich zu den beiden anderen Proben ein deutlich höheres mittleres  $m/z$  sowie einen höheren Anteil an Ionen mit  $\text{DBE} \geq 5$  zeigte. Darüber hinaus stellen aromatische schwefel- bzw. stickstoffhaltige Verbindungen charakteristische Strukturmerkmale dieser Probe dar, was in gutem Einklang mit den erhöhten relativen Intensitäten dieser Verbindungsklassen steht. Insgesamt wird hierdurch eine starke strukturelle Ähnlichkeit zu den untersuchten isolierten CTP-Bindemitteln deutlich.

Im Gegensatz dazu, ist MgO-C2 vor allem mit aliphatischen und nur gering aromatischen Fragment-Ionen mit  $\text{DBE} \leq 5$  korreliert, was in gutem Einklang zu dem geringen mittleren  $m/z$  dieser Probe steht. In elementarer Hinsicht ist ein stark negativer Zusammenhang mit schwefelhaltigen und ein negativer Zusammenhang mit stickstoffhaltigen Verbindungen festzustellen. Beides passt gut zu den geringen relativen Gesamtintensitäten dieser Verbindungsklassen. Darüber hinaus besteht allerdings eine sehr starke positive Korrelation mit sauerstoffhaltigen Verbindungen mit einem und auch zwei integrierten Sauerstoffatomen, die ebenfalls durch die Gesamtintensitäten dieser Verbindungsklassen bestätigt wird.

In den zuvor diskutierten Ergebnissen zeigte MgO-C3 sowohl Ähnlichkeiten zu MgO-C1 als auch zu MgO-C2. Mit Hinblick auf die mittlere Lage der Probe im Scores-Plots wird diese Ergebnisse auch durch die PCA bestätigt. Es ist daher davon auszugehen, dass MgO-C3 sowohl Strukturelemente hochmolekularer aromatischer Kohlenwasserstoffe als auch vermehrt sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe enthält. Dies wird zudem durch einen Vergleich der jeweiligen TIC-Kurven unterstützt. Hier zeigten alle Proben einen deutlichen Peak zwischen  $350 \text{ s} < t < 400 \text{ s}$ . Zusätzlich zeigte MgO-C1 aber einen intensiven Peak bei  $t = 240 \text{ s}$ . Dieser ist in MgO-C3 zwar nicht im gleichen Maß ausgeprägt, allerdings ist er hier deutlicher als in MgO-C2 als Peakschulter zu erkennen. Darüber hinaus ist bemerkenswert, dass nur MgO-C3

in der oberen Hälfte des Biplots liegt und somit positiv mit PC2 korreliert ist. Gleichzeitig zeigten die Loadings einen positiven Einfluss geringmolekularer, stickstoffhaltiger Fragmente mit DBE < 8 auf diese Hauptkomponente, sodass es sich hierbei um ein charakteristisches Strukturmerkmal von MgO-C3 handelt.

Insgesamt zeigte die multivariate Analyse, dass eine zweifelsfreie Unterscheidung der untersuchten feuerfesten Erzeugnisse trotz des geringen Massenanteils der organischen Phase und eines grundsätzlich ähnlichen strukturellen Aufbaus möglich ist. Darüber hinaus konnten für jede Probe charakteristische Strukturelemente identifiziert werden, die maßgeblich für die Unterschiede der organischen Phase verantwortlich sind. Dies bestätigt erneut das große Potential des kombinierten analytischen Ansatzes dieser Arbeit hinsichtlich der Adaption auf praxisrelevante Problemstellungen. So stellt insbesondere eine Verknüpfung der hierdurch generierten Ergebnisse mit weiteren materialwissenschaftlichen Untersuchungen feuerfester Systeme einen interessanten Ansatz für die Aufklärung entscheidender Struktur-Eigenschafts-Korrelationen dar.

## 6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer umfassenden Analysestrategie zur detaillierten Charakterisierung kohlenstoffhaltiger Materialien aus dem Bereich der Feuerfestindustrie. Die Methodenentwicklung und -validierung erfolgte an einem PAK-Standard sowie isolierten Bindemittelgemischen. Im Anschluss erfolgte eine Adaption auf gefertigte Feuerfesterzeugnisse.

Zur Evaluation eines geeigneten instrumentellen Setups wurden zunächst kritische Eigenschaften derzeit verwendeter PAK-haltiger Bindemittel durch die Untersuchung mittels standardmäßig verwendeter Analysemethoden herausgearbeitet. Der grundsätzliche strukturelle Aufbau wurde durch Raman- und ATR-FTIR-Messungen ermittelt, während Elementaranalysen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung durchgeführt wurden. Durch simultane thermische Analysen wurden das Temperaturverhalten sowie die Volatilität der Proben untersucht. Darüber hinaus erfolgten Löslichkeitsextraktionen in unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln. Diese Ergebnisse führten zu einer Fokussierung auf die Methode der hochauflösenden Flugzeit-Massenspektrometrie mit einem gekoppelten Direkteinlass-System, welche in den durchgeführten Referenzmessungen ein großes Potential zur Überwindung der zuvor extrahierten kritischen Eigenschaften zeigte.

Neben der Auswahl geeigneter und sich ergänzender Analysemethoden zeigt diese Arbeit die Bedeutung einer zielgerichteten Verarbeitung der komplexen hochaufgelösten massenspektrometrischen Daten. Auf Basis der Ergebnisse der Standardmethoden hinsichtlich des grundsätzlichen chemischen und strukturellen Aufbaus der Bindemittel wurde ein probenspezifischer Algorithmus für die Zuordnungen einer Summenformel zu den detektierten  $m/z$  entwickelt, der innerhalb der Replikate eine hohe Reproduzierbarkeit aufwies. Darüber hinaus wurde durch die Verknüpfung statistischer Verfahren eine Methode für eine umfassende Verarbeitung der massenspektrometrischen Daten herausgearbeitet, die aufgrund ihres hohen Maßes an Flexibilität auf spezifische Fragestellungen adaptierbar ist.

Eine Übersicht der, durch die Kombination eines geeigneten instrumentellen Setups sowie einer proben- und problemspezifischen Datenprozessierung, entwickelten Analysestrategie ist in Abbildung 73 dargestellt.

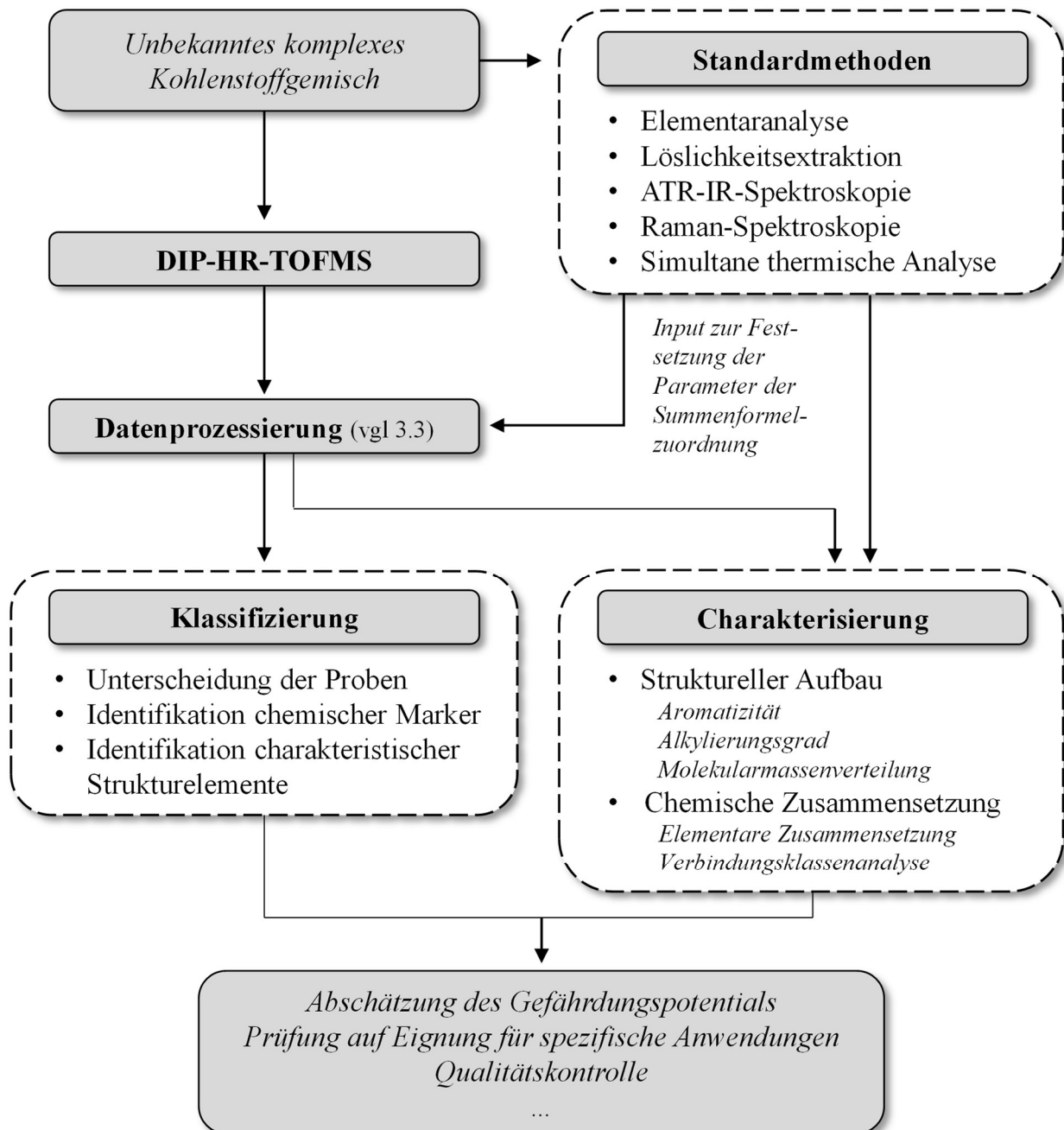


Abbildung 73: Workflow der entwickelten Analysestrategie basierend auf der Verknüpfung eines geeigneten instrumentellen Setups sowie einer zielgerichteten, flexiblen Datenprozessierung zur Klassifizierung und Charakterisierung kohlenstoffhaltiger, feuerfester Materialien

Die Ergebnisse der Anwendung dieser Analysestrategie auf drei isolierte und industriell verwendete kohlenstoffbasierte Bindemittel auf der Basis von Steinkohlenteerpech lässt sich durch folgende zentrale Aussagen zusammenfassen:

- Es konnte eine umfassende Beschreibung und Charakterisierung des strukturellen und chemischen Aufbaus der Bindemittelgemische herausgearbeitet werden. Hierbei wurden signifikante Unterschiede in der Aromatizität und der Molekularmassenverteilung aufgeklärt. Zudem konnten Rückschlüsse auf den Alkylierungsgrad, die elementare Zusammensetzung sowie das Auftreten einzelner Verbindungsklassen gezogen werden.
- Durch die Anwendung unüberwachter multivariater statistischer Methoden erfolgte eine schnelle und objektive Klassifizierung der Bindemittelgemische. Durch die Anwendung überwachter Ansätze konnten darüber hinaus für jede Probe charakteristische Molekülstrukturen abgeleitet werden.
- Trotz der geringen Massenanteile an Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel zeigten heteroatomare Verbindungsklassen einen vergleichsweise hohen Anteil an der Gesamtintensität. Die in früheren Studien fehlende Berücksichtigung dieser Verbindungsklassen ist daher nicht länger vertretbar.
- Die Molekularmassenverteilungen zeigten die Anfälligkeit von Target-Analysen einzelner Verbindungen wie Benzo[a]pyren oder den 16-EPA-PAK zur Bestimmung des Gefährdungspotentials eines modifizierten PAK-Gemischs. Insbesondere die massenspektrometrischen Untersuchungen bieten durch den Non-Target-Ansatz das Potential für eine umfassendere, erste Gefährdungseinstufung.

Da die Kohlenstoffgemische meist nicht isoliert vorliegen, sondern Teil eines feuerfesten Versatzes sind, erfolgte zudem die Applikation der Analysestrategie auf bereits gefertigte Feuerfesterzeugnisse, woraus sich folgende zentrale Aussagen ableiten lassen:

- Trotz des geringen Massenanteils der organischen Phase von weniger als 5 Gew.-% konnte die Analysestrategie in reduzierter Form erfolgreich auf die Feuerfesterzeugnisse angewendet werden. Aus instrumenteller Sicht stellten sich die massenspektrometrischen Untersuchungen sowie die simultanen thermischen Analysen am geeignetsten heraus, während die spektroskopischen Verfahren, sowie die Löslichkeits- und Elementaranalysen kaum anwendbar sind.



- Durch die Anwendung überwachter statistischer Methoden konnten charakteristische Strukturmerkmale jeder Probe identifiziert und extrahiert werden. Hierbei kam neben der Größe des aromatischen Systems insbesondere heteroatomaren Strukturen eine übergeordnete Bedeutung zu, was die Notwendigkeit ihrer Berücksichtigung weiter verstärkt.

Insgesamt stellt die in dieser Arbeit entwickelte Analysestrategie ein schnelles, reproduzierbares und robustes Instrument zur umfassenden Beschreibung und Charakterisierung komplexer PAK-haltiger Kohlenstoffgemische sowie zur eindeutigen Klassifizierung gefertigter kohlenstoffgebundener Feuerfesterzeugnisse dar. Aufgrund der Vielzahl an generierten Daten und der dargestellten Methode zur flexiblen Datenverarbeitung eröffnet sich breiter Anwendungsbereich. So ist neben der beschriebenen Gefahrenabschätzung der Materialien auch eine Anwendung im Bereich der Qualitäts- und Wareneingangskontrolle denkbar. Aufgrund der hohen Sensitivität der massenspektrometrischen Untersuchungen besteht zudem die Möglichkeit einer gezielten Spurenanalytik beispielsweise im Zuge von Prüfungen der Materialien hinsichtlich ihrer Eignung für spezifische Anwendungen. Insbesondere im Kontext der Entwicklung neuer Bindemittelgemische kann die Analysestrategie als schnelles und einheitliches Monitoring-Instrument zur umfassenden Beschreibung und Klassifizierung dieser neuartigen Materialien dienen.

Zukünftig sollten insbesondere anwendungsbezogene Studien zur Erweiterung der instrumentellen Analysemethoden durchgeführt werden. So zeigten die Ergebnisse dieser Arbeit das hohe Potential der hochauflösenden Flugzeit-Massenspektrometrie, welches durch die Verknüpfung mit unterschiedlichen Methoden zur Injektion der Proben weiter ausgebaut werden sollte. Hierbei ist insbesondere eine Erweiterung des HR-TOFMS zur Analyse des volatilen und non-volatilen Bereich anzustreben. Zur Untersuchung non-volatiler Verbindungen könnte sowohl die Kopplung mit der simultanen thermischen Analyse als auch die Injektion durch einen Pyrolyse-Injektion entscheidende Erkenntnisse liefern. Hierdurch könnte insbesondere das für den Feuerfestbereich wichtige Temperatur- und Emissionsverhalten der Materialien tiefergehend untersucht werden. Zur Untersuchung volatiler Bindemittelgemische ist darüber hinaus eine Kopplung mit der Gaschromatographie sinnvoll, wodurch sich weitere Möglichkeiten auch hinsichtlich einer Quantifizierung eröffnen. Zusammengefasst hätte dieser kombinierte Ansatz das Potential eine Vielzahl komplexer Bindemittelgemische mit unterschiedlichen Eigenschaften an nur einem instrumentellen Setup umfassend zu analysieren.

## 7 LITERATUR

- [1] J. Doll, A. Masoudi Alavi und P. Quirnbach, „Comparative analytical characterization of two carbonaceous binders used in refractory materials“ in *Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR 2022): 17th Biennial Worldwide Congress on Refractories : Chicago, Illinois, USA, 15-18 March 2022*, 2022.
- [2] J. Doll, A. Masoudi Alavi und P. Quirnbach, „High-Resolution Mass Spectrometry and Multivariate Statistics: A Powerful Tool for the Characterization and Discrimination of Refractory Materials“, *Refractories Worldforum*, Jg. 15, Nr. 1, 2023.
- [3] *Feuerfeste keramische Rohstoffe und feuerfeste Erzeugnisse- Definition der Begriffe feuerfest, hochfeuerfest*, 51060:2000-06, Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, Jun. 2000.
- [4] B. Buchberger, C. Majcenovic, J. Puhl und H. Barthel, „Verwendung feuerfester Werkstoffe und Marktverteilung“ in *Praxishandbuch Feuerfeste Werkstoffe: Aufbau - Eigenschaften - Prüfung*, G. Routschka und H. Wuthnow, Hg., 5 Aufl. Essen: Vulkan-Verlag, 2011, S. 6–13.
- [5] H. Barthel, G. Routschka und C. Majcenovic, „Feuerfeste Grundstoffe“ in *Praxishandbuch Feuerfeste Werkstoffe: Aufbau - Eigenschaften - Prüfung*, G. Routschka und H. Wuthnow, Hg., 5 Aufl. Essen: Vulkan-Verlag, 2011, S. 1–2.
- [6] M. Hampel und C. G. Aneziris, „Herstellung und Eigenschaften von Magnesia-Kohlenstoff-Erzeugnissen“ in *DKG Technische Keramische Werkstoffe*, J. Kriegesmann, Hg., Ellerau: HvB-Verlag, 2007, 1–102.
- [7] D. D. L. Chung, „Review Graphite“ (En;en), *J Mater Sci*, Jg. 37, Nr. 8, S. 1475–1489, 2002, doi: 10.1023/A:1014915307738.
- [8] G. Buchebner und H. Jansen, „Magnesiakohlenstoffsteine“ in *Praxishandbuch Feuerfeste Werkstoffe: Aufbau - Eigenschaften - Prüfung*, G. Routschka und H. Wuthnow, Hg., 5 Aufl. Essen: Vulkan-Verlag, 2011, S. 109–118.
- [9] W. Schulle, *Feuerfeste Werkstoffe*, 1. Aufl. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1990.
- [10] RÖMPP-Redaktion, *Steinkohlenteer*. [Online]. Verfügbar unter: <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-19-03937> (Zugriff am: 17. November 2020).

- [11] G.-P. Blümer, G. Collin und H. Höke, „Tar and Pitch“ in *Industrial carbon and graphite materials: Raw materials, production and applications*, H. Jäger und W. Frohs, Hg., Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2021, S. 172–210.
- [12] G. Buchebner, L. Sampayo, v. Samm, P. Blondot, S. Peruzzi und P. Boulanger, „Anker-syn - a new generation of periclase-carbon refractories using a carbonaceous binder“, *Refractories and Industrial Ceramics*, Jg. 46, Nr. 4, S. 291–294, 2005.
- [13] M. Zander und G. Collin, „A review of the significance of polycyclic aromatic chemistry for pitch science“, *Fuel*, Jg. 72, Nr. 9, S. 1281–1285, 1993.
- [14] M. Zander, „On the composition of pitches“ (en), *Fuel*, Jg. 66, Nr. 11, S. 1536–1539, 1987, doi: 10.1016/0016-2361(87)90014-7.
- [15] J. R. Kershaw, „The Chemical Composition of a Coal-Tar Pitch“, *Polycyclic Aromatic Compounds*, Jg. 3, Nr. 3, S. 185–197, 1993, doi: 10.1080/10406639308047870.
- [16] A. A. Herod, K. D. Bartle, T. J. Morgan und R. Kandiyoti, „Analytical methods for characterizing high-mass complex polydisperse hydrocarbon mixtures: an overview“ (eng), *Chemical reviews*, Jg. 112, Nr. 7, S. 3892–3923, 2012, doi: 10.1021/cr200429v.
- [17] Y. Yamada, T. Furuta und Y. Sanada, „Comparison of various structural analyses for pitch fractions“, *Anal. Chem.*, Jg. 48, Nr. 11, S. 1637–1639, 1976, doi: 10.1021/ac50005a055.
- [18] I. M. Afanasov, A. v. Kepman, V. A. Morozov, A. N. Seleznev und V. v. Avdeev, „Determination of Polyaromatic Hydrocarbons in Coal Tar Pitch“, *J Anal Chem*, Jg. 64, Nr. 4, S. 361–365, 2009, doi: 10.1134/S1061934809040078.
- [19] M. d. Guillén, J. Blanco, J. S. Canga und C. G. Blanco, „Study of the effectiveness of 27 organic solvents in the extraction of coal tar pitches“, *Energy Fuels*, Jg. 5, Nr. 5, S. 188–192, 1991.
- [20] X.-H. Fan, W. Li, L. Chen, T. Ouyang und Y. Fei, „Sequential Extraction of Coal Tar Pitch and Structural Characterization of Enriched Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons“, *ChemistrySelect*, Jg. 4, Nr. 17, S. 4874–4882, 2019, doi: 10.1002/slct.201900078.
- [21] W. Zhang und K. Müllen, „Analyzing solid fossil-fuel pitches by a combination of Soxhlet extraction and Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry“, *Carbon*, Jg. 167, S. 414–421, 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.05.039.
- [22] J. R. Kershaw und K. J. T. Black, „Structural characterization of coal-tar and petroleum pitches“, *Energy Fuels*, Jg. 7, S. 420–425, 1993.

- [23] M.-J. Lazaro, A. A. Herod und R. Kandiyoti, „Comparison of the fractionation of a coal tar pitch by solvent solubility and by planar chromatography“, *Fuel*, Jg. 78, Nr. 7, S. 795–801, 1999, doi: 10.1016/S0016-2361(98)00201-4.
- [24] W. Li, T. J. Morgan, A. A. Herod und R. Kandiyoti, „Thin-layer chromatography of pitch and a petroleum vacuum residue. Relation between mobility and molecular size shown by size-exclusion chromatography“ (eng), *Journal of chromatography. A*, Jg. 1024, 1-2, S. 227–243, 2004, doi: 10.1016/j.chroma.2003.10.020.
- [25] J.-P. Deelchand *et al.*, „Planar chromatographic separation of petroleum residues and coal-derived liquids“, *Journal of Chromatography A*, Jg. 830, Nr. 2, S. 397–414, 1999, doi: 10.1016/S0021-9673(98)00927-3.
- [26] A. A. Herod und K. Rafael, „Fractionation by planar chromatography of a coal tar pitch for characterisation by size-exclusion chromatography, UV fluorescence and direct-probe mass spectrometry“, *Journal of Chromatography A*, Jg. 708, S. 143–160, 1995.
- [27] A. A. Herod, C. Islas, M.-J. Lazaro, C. Dubau, J. F. Carter und R. Kandiyoti, „Correlation of pyrolysis-gas chromatography mass spectra and nuclear magnetic resonance spectra of pitch fractions separated by planar chromatography“, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, Jg. 13, Nr. 4, S. 201–210, 1999.
- [28] C. A. Islas, I. Suelves, J. F. Carter, A. A. Herod und R. Kandiyoti, „Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of pitch fractions recovered from preparative size exclusion chromatography: structural differences with increasing molecular size“, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, Jg. 16, Nr. 6, S. 481–495, 2002, doi: 10.1002/rcm.601.
- [29] Y. Martín, R. García, R. A. Solé und S. R. Moineiro, „Characterisation of pitch by HPLC“, *Chromatographia*, Jg. 47, 7/8, S. 373–382, 1998.
- [30] F. Karaca, M. Millan-Agorio, T. J. Morgan, I. D. Bull, A. A. Herod und R. Kandiyoti, „The Pentane- and Toluene-Soluble Fractions of a Petroleum Residue and three Coal Tars by Size Exclusion Chromatography and UV-Fluorescence Spectroscopy“, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, Jg. 63, Nr. 1, S. 129–137, 2008, doi: 10.2516/ogst:2007061.
- [31] F. Karaca *et al.*, „Molecular mass ranges of coal tar pitch fractions by mass spectrometry and size-exclusion chromatography“ (eng), *Rapid communications in mass spectrometry : RCM*, Jg. 23, Nr. 13, S. 2087–2098, 2009, doi: 10.1002/rcm.4104.
- [32] X. Fan, Y. Fei, L. Chen und W. Li, „Distribution and Structural Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Abundant in Coal Tar Pitch“, *Energy Fuels*, Jg. 31, Nr. 5, S. 4694–4704, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b03113.

- [33] V. Gargiulo *et al.*, „Structural Characterization of Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Part 2: Solvent-Separated Fractions of Coal Tar Pitch and Naphthalene-Derived Pitch“, *Energy Fuels*, Jg. 30, Nr. 4, S. 2574–2583, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b02576.
- [34] C. Russo *et al.*, „Investigation on chemical and structural properties of coal- and petroleum-derived pitches and implications on physico-chemical properties (solubility, softening and coking)“, *Fuel*, Jg. 245, S. 478–487, 2019.
- [35] M. d. Guillén, M. J. Iglesias, A. Dominguez und C. G. Blanco, „Semi-quantitative FTIR analysis of a coal tar pitch and its extracts and residues in several organic solvents“, *Energy Fuels*, Jg. 6, Nr. 6, S. 518–525, 1992.
- [36] V. Gargiulo *et al.*, „Structural Characterization of Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Part 1: The Case of Coal Tar Pitch and Naphthalene-Derived Pitch“, *Energy Fuels*, Jg. 29, Nr. 9, S. 5714–5722, 2015, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b01327.
- [37] M. Granda, J. Bermejo, S. R. Moinelo und R. Menendez, „Application of extrography for characterization of coal tar and petroleum pitches“, *Fuel*, Jg. 69, Nr. 6, S. 702–705, 1990, doi: 10.1016/0016-2361(90)90032-L.
- [38] C. Díaz und C. G. Blanco, „NMR: A Powerful Tool in the Characterization of Coal Tar Pitch“, *Energy Fuels*, Jg. 17, Nr. 4, S. 907–913, 2003, doi: 10.1021/ef020114r.
- [39] J. M. Andersen, P. R. Dennison, M. M. Maroto-Valer, C. E. Snape, R. Garcia und S. R. Moinelo, „Characterization of Pitch Fractions by Quantitative Solid State  $^{13}\text{C}$  NMR.“, 1994.
- [40] B. Apicella, A. Tregrossi, F. Stanzione, A. Ciajolo und C. Russo, „Analysis of Petroleum and Coal Tar Pitches as Large PAH“, *Chemical Engineering Transactions*, Jg. 57, S. 775–780, 2017.
- [41] W. Zhang, J. T. Andersson, H. J. Räder und K. Müllen, „Molecular characterization of large polycyclic aromatic hydrocarbons in solid petroleum pitch and coal tar pitch by high resolution MALDI ToF MS and insights from ion mobility separation“, *Carbon*, Jg. 95, S. 672–680, 2015.
- [42] N. Bjarnholt, B. Li, J. D'Alvise und C. Janfelt, „Mass spectrometry imaging of plant metabolites--principles and possibilities“ (eng), *Natural product reports*, Jg. 31, Nr. 6, S. 818–837, 2014, doi: 10.1039/c3np70100j.
- [43] A. Martínez-Alonso, J. Bermejo und J. M. d. Tascón, „Thermoanalytical studies of pitch pyrolysis: Comparison with polycyclic aromatic hydrocarbons“, *Journal of Thermal Analysis*, Jg. 38, S. 811–820, 1992.

- [44] G. W. Collett und B. Rand, „Thermogravimetric investigation of the pyrolysis of pitch materials. A compensation effect and variation in kinetic parameters with heating rate“, *Thermochimica Acta*, Jg. 41, S. 153–165, 1980.
- [45] M. Pérez, M. Granda, R. Santamaría, T. Morgan und R. Menéndez, „A thermoanalytical study of the co-pyrolysis of coal-tar pitch and petroleum pitch“, *Fuel*, Jg. 83, Nr. 9, S. 1257–1265, 2004, doi: 10.1016/j.fuel.2003.11.012.
- [46] R. García, A. Arenillas, J. L. Crespo, J. J. Pis und S. R. Moinelo, „A Comparative Tg-Ms Study of the Carbonization Behavior of Different Pitches“, *Energy Fuels*, Jg. 16, Nr. 4, S. 935–943, 2002, doi: 10.1021/ef0102871.
- [47] H. Marsh und J. Griffiths, „A high resolution electron microscopy study of graphitization of graphitizable carbons“ in *International Symposium on Carbon*, Toyohashi, Japan, 1982, S. 81.
- [48] M. d. Guillén, A. Dominguez, M. J. Iglesias, E. Fuente und C. G. Blanco, „Analysis of coal tar pitch: relations between thermal behaviour and composition“, *Fuel*, Jg. 75, Nr. 9, S. 1101–1107, 1996.
- [49] V. Pellegrin, „Molecular formulas of organic compounds: the nitrogen rule and degree of unsaturation“, *Journal of Chemical Education*, Jg. 60, Nr. 8, 1983.
- [50] DFG, „Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH): [MAK Value Documentation in German language, 2008]“ in *Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe: Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten und Einstufungen*, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Hg., 45. Aufl. Germany: Wiley-VCH, 2008, S. 1–210, doi: 10.1002/3527600418.mb0223orgd0045.
- [51] World Health Organization und International Programme on Chemical Safety, *Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons*. Geneva: World Health Organization, 1998. [Online]. Verfügbar unter: <https://incem.org/documents/ehc/ehc/ehc202.htm>
- [52] International Agency for Research on Cancer, *Polynuclear Aromatic Compounds, Part 3: Industrial Exposures in Aluminium Production, Coal Gasification, Coke Production, and Iron and Steel Founding: IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans Volume 34*. Lyon: IARC, 1984. [Online]. Verfügbar unter: <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Polynuclear-Aromatic-Compounds-Part-3-Industrial-Exposures-In-Aluminium-Production-Coal-Gasification-Coke-Production-And-Iron-And-Steel-Founding-1984>

- [53] International Agency for Research on Cancer, *Polynuclear Aromatic Compounds, Part 4: Bitumens, Coal-tars and Derived Products, Shale-oils and Soots: IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans Volume 35*. Lyon: IARC, 1985. [Online]. Verfügbar unter: <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Polynuclear-Aromatic-Compounds-Part-4-Bitumens-Coal-tars-And-Derived-Products-Shale-oils-And-Soots-1985>
- [54] Dutch Expert Committee on Occupational Standards, „BaP and PAH from coal-derived sources: Health-based calculated occupational cancer risk values of benzo[a]pyrene and unsubstituted non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons from coal-derived sources“, The Hague, 2006. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.healthcouncil.nl/binaries/healthcouncil/documents/advisory-reports/2006/02/21/bap-and-pah-from-coal-derived-sources/advisory-report-bap-and-pah-from-coal-derived-sources.pdf>.
- [55] A. H. Conney, „Induction of Microsomal Enzymes by Foreign Chemicals and Carcinogenesis by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: G. H. A. Clowes Memorial Lecture“, *Cancer Research*, Jg. 42, S. 4875–4917, 1982.
- [56] D. M. Jerina und R. E. Lehr, „The Bay-Region Theory: A Quantum Mechanical Approach to Aromatic Hydrocarbon-Induced Carcinogenicity“ in *Microsomes and Drug Oxidations: Proceedings of the Third International Symposium, Berlin, July 1976*, V. Ullrich, A. Hildebrandt und I. Roots, Hg., 1. Aufl., s.l.: Elsevier Reference Monographs, 1977, S. 709–720, doi: 10.1016/B978-0-08-021523-5.50098-5.
- [57] W. Levin *et al.*, „Evidence for Bay Region Activation of Chrysene 1,2-Dihydrodiol to an Ultimate Carcinogen“, *Cancer Res*, Jg. 38, Nr. 6, S. 1831–1834, 1978. [Online]. Verfügbar unter: <https://aacrjournals.org/cancerres/article/38/6/1831/482876/Evidence-for-Bay-Region-Activation-of-Chrysene-1-2>
- [58] J. T. Andersson und C. Achten, „Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes“ (eng), *Polycyclic Aromatic Compounds*, Jg. 35, 2-4, S. 330–354, 2015, doi: 10.1080/10406638.2014.991042.
- [59] O. Idowu, K. T. Semple, K. Ramadass, W. O'Connor, P. Hansbro und P. Thavamani, „Beyond the obvious: Environmental health implications of polar polycyclic aromatic hydrocarbons“ (eng), *Environment International*, Jg. 123, S. 543–557, 2019, doi: 10.1016/j.envint.2018.12.051.

- [60] M. Brinkmann *et al.*, „Heterocyclic aromatic hydrocarbons show estrogenic activity upon metabolization in a recombinant transactivation assay“ (eng), *Environ. Sci. Technol.*, Jg. 48, Nr. 10, S. 5892–5901, 2014, doi: 10.1021/es405731j.
- [61] *Verordnung (EG) Nr. 1907/2006: REACH-Verordnung*, 2006. [Online]. Verfügbar unter: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/ALL/?uri=CELEX%3A32006R1907>
- [62] *Verordnung (EU) 2017/ 999 zur Änderung von Anhang XIV der Verordnung (EG) Nr. 1907/ 2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH)*, 2017.
- [63] *Prüfung fester Brennstoffe- Bestimmung des Wassergehaltes und der Analysenfeuchtigkeit*, 51718:2002-06, Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, Jun. 2002.
- [64] *Prüfung fester Brennstoffe- Bestimmung des Aschegehaltes*, 51719:1997-07, Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, Jul. 1997.
- [65] *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff - Instrumentelle Methoden*, 51732:2014-07, Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, Jul. 2014.
- [66] *Prüfung fester Brennstoffe- Bestimmung des Schwefelgehaltes - Teil 3: Instrumentelle Verfahren*, 51724-3:2012-07, Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, Jul. 2012.
- [67] *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung der Elementarzusammensetzung und Berechnung des Sauerstoffgehaltes*, 51733:2016-04, Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, Apr. 2016.
- [68] H. G. O. Becker und R. Beckert, *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 23. Aufl. Weinheim: Wiley VCH, 2009.
- [69] D. A. Skoog und J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, 4. Aufl. Berlin: Springer, 1996.
- [70] C. Russo, F. Stanzione, A. Tregrossi und A. Ciajolo, „Infrared spectroscopy of some carbon-based materials relevant in combustion: Qualitative and quantitative analysis of hydrogen“, *Carbon*, Jg. 74, S. 127–138, 2014.
- [71] J. H. Gross, *Massenspektrometrie: Spektroskopiekurs kompakt*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019.
- [72] F. Lottspeich und J. W. Engels, *Bioanalytik*. Heidelberg: Spektrum Akad. Verl., 1998.
- [73] D. C. Harris, G. Werner und T. Werner, *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*, 8. Aufl. Berlin: Springer Spektrum, 2014. [Online]. Verfügbar unter: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-37788-4>



- [74] K. K. Murray, R. K. Boyd, M. N. Eberlin, G. J. Langley, L. Li und Y. Naito, „Definitions of terms relating to mass spectrometry (IUPAC Recommendations 2013)“, *Pure and Applied Chemistry*, Jg. 85, Nr. 7, S. 1515–1609, 2013, doi: 10.1351/PAC-REC-06-04-06.
- [75] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, S. Bienz, L. Bigler und T. Fox, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 9. Aufl. Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag, 2016.
- [76] R. R. Sokal und F. J. Rohlf, „The Comparison of Dendrograms by Objective Methods“, *Taxon*, Jg. 11, Nr. 2, S. 22–40, 1962.
- [77] P. A. Gore, „Cluster Analysis“ in *Handbook of applied multivariate statistics and mathematical modeling*, H. E. Tinsley, Hg., San Diego: Elsevier Academic Press, 2000, S. 297–321, doi: 10.1016/B978-012691360-6/50012-4.
- [78] R. A. van den Berg, H. C. J. Hoefsloot, J. A. Westerhuis, A. K. Smilde und M. J. van der Werf, „Centering, scaling, and transformations: improving the biological information content of metabolomics data“ (eng), *BMC genomics*, Jg. 7, S. 142, 2006, doi: 10.1186/1471-2164-7-142.
- [79] R. Bro und A. K. Smilde, „Principal component analysis“, *Anal. Methods*, Jg. 6, Nr. 9, S. 2812–2831, 2014, doi: 10.1039/C3AY41907J.
- [80] B. Wise, N. B. Gallagher, Butler Stephanie Watts, D. D. White Jr. und G. G. Barna, „Development and benchmarking of multivariate statistical process control tools for a semiconductor etch process: impact of measurement selection and data treatment ...“, *IFAC Proceedings Volumes*, Jg. 30, Nr. 18, S. 35–42, 1997. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1474667017423779>
- [81] M. Hur *et al.*, „Combination of statistical methods and Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry for more comprehensive, molecular-level interpretations of petroleum samples“ (eng), *Analytical Chemistry*, Jg. 82, Nr. 1, S. 211–218, 2010, doi: 10.1021/ac901748c.
- [82] Y. Carpentier *et al.*, „Nanostructuring of carbonaceous dust as seen through the positions of the 6.2 and 7.7  $\mu$  m AIBs“, *A&A*, Jg. 548, A40, 2012, doi: 10.1051/0004-6361/201118700.
- [83] A. Centrone *et al.*, „Structure of new carbonaceous materials: The role of vibrational spectroscopy“, *Carbon*, Jg. 43, Nr. 8, S. 1593–1609, 2005, doi: 10.1016/j.carbon.2005.01.040.

- [84] S. Brehm, C. Himcinschi, J. Kraus, B. Bock-Seefeld, C. Aneziris und J. Kortus, „Raman Spectroscopic Characterization of Environmentally Friendly Binder Systems for Carbon-Bonded Filters“, *Adv. Eng. Mater.*, S. 2100544, 2021, doi: 10.1002/adem.202100544.
- [85] C. Casiraghi, A. C. Ferrari und J. Robertson, „Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons“, *Phys. Rev. B*, Jg. 72, Nr. 8, 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.085401.
- [86] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner und U. Pöschl, „Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information“, *Carbon*, Jg. 43, Nr. 8, S. 1731–1742, 2005, doi: 10.1016/j.carbon.2005.02.018.
- [87] M. Dumont *et al.*, „Chemical, microstructural and thermal analyses of a naphthalene-derived mesophase pitch“, *Carbon*, Jg. 40, S. 1475–1486, 2002.
- [88] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, *GESTIS-Stoffdatenbank*. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp> (Zugriff am: 18. Januar 2023).
- [89] Y. Cho, Y. H. Kim und S. Kim, „Planar limit-assisted structural interpretation of saturates/aromatics/resins/asphaltenes fractionated crude oil compounds observed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry“ (eng), *Analytical Chemistry*, Jg. 83, Nr. 15, S. 6068–6073, 2011, doi: 10.1021/ac2011685.
- [90] F. W. McLafferty und F. Tureček, *Interpretation von Massenspektren*. Heidelberg, Berlin: Spektrum Akad. Verl.; Springer Spektrum, 1995.
- [91] L. Rongti, P. Wei und M. Sano, „Kinetics and mechanism of carbothermic reduction of magnesia“, *Metall and Materi Trans B*, Jg. 34, Nr. 4, S. 433–437, 2003, doi: 10.1007/s11663-003-0069-y.
- [92] T. Dutriez, M. Courtiade, D. Thiébaud, H. Dulot und M.-C. Hennion, „Improved hydrocarbons analysis of heavy petroleum fractions by high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography“, *Fuel*, Jg. 89, Nr. 9, S. 2338–2345, 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2009.11.041.
- [93] U. Käfer *et al.*, „Direct inlet probe - High-resolution time-of-flight mass spectrometry as fast technique for the chemical description of complex high-boiling samples“, *Talanta*, Jg. 202, S. 308–316, 2019.
- [94] O. L. I. Brown, „The Clausius-Clapeyron equation“, *J. Chem. Educ.*, Jg. 28, Nr. 8, S. 428, 1951, doi: 10.1021/ed028p428.

- [95] S. J. Pachuta *et al.*, „Excitation and dissociation of isolated ions derived from polycyclic aromatic hydrocarbons“, *J. Am. Chem. Soc.*, Jg. 110, Nr. 3, S. 657–665, 1988, doi: 10.1021/ja00211a001.
- [96] M. Alfè, B. Apicella, A. Tregrossi und A. Ciajolo, „Identification of large polycyclic aromatic hydrocarbons in carbon particulates formed in fuel-rich premixed ethylene flame“, *Carbon*, Jg. 46, S. 2059–2066, 2008.
- [97] R. Preuss, B. Rossbach, M. Wilhelm, T. Brüning und J. Angerer, „External and internal exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) among workers in the production of fire-proof materials - proposal of a biological monitoring guidance value“ (eng), *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, Jg. 209, Nr. 6, S. 575–580, 2006, doi: 10.1016/j.ijheh.2006.05.005.
- [98] J. F. Collins, J. P. Brown, S. V. Dawson und M. A. Marty, „Risk assessment for benzo-a-pyrene“ (eng), *Regulatory toxicology and pharmacology : RTP*, Jg. 13, Nr. 2, S. 170–184, 1991, doi: 10.1016/0273-2300(91)90020-V.
- [99] C. F. Klitzke, Y. E. Corilo, K. Siek, J. Binkley, J. Patrick und M. N. Eberlin, „Petroleomics by Ultrahigh-Resolution Time-of-Flight Mass Spectrometry“, *Energy Fuels*, Jg. 26, Nr. 9, S. 5787–5794, 2012, doi: 10.1021/ef300961c.
- [100] T. Wang, Y. Li, S. Sang, Y. Xu und H. Wang, „Effect of pitch powder addition on the microstructure and properties of carbon blocks for blast furnace“, *Ceramics International*, Jg. 45, Nr. 1, S. 634–643, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.09.221.
- [101] B. Wise, N. B. Gallagher, R. Bro, J. Shaver, W. Windig und R. S. Koch, *PLS\_Toolbox 4.0 Manual for the use with MATLAB*. Wenatchee, WA: Eigenvector Research, Inc., 2006.
- [102] L. Yi *et al.*, „Chemometric methods in data processing of mass spectrometry-based metabolomics: A review“ (eng), *Analytica Chimica Acta*, Jg. 914, S. 17–34, 2016, doi: 10.1016/j.aca.2016.02.001.
- [103] R. Bro und A. K. Smilde, „Centering and scaling in component analysis“, *J. Chemometrics*, Jg. 17, Nr. 1, S. 16–33, 2003, doi: 10.1002/cem.773.
- [104] C. G. Aneziris, d. Borzov, J. Ulbricht, J. Suren und H. Dern, „Phenolic Resins with Carbo-Resin Additions for Improved MgO-C Refractories“, *KEM*, 264-268, S. 1767–1770, 2004, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.264-268.1767.
- [105] C. G. Aneziris, U. Klippel, W. Schärfl und V. Stein, „Functional Refractory Material Design for Advanced Thermal Shock Performance Due to Titania Additions“, *Applied Ceramic Technology*, Jg. 4, Nr. 6, S. 481–489, 2007.

- [106] G. Bock, M. Hampel, S. Dudezig und C. G. Aneziris, „Application of bitumen based binders for production of MgO-C-refractories“.
- [107] G. Buchebner, R. Neuboeck und S. Grassegger, „Carbon-Bonding - a New Milestone on Low Emission Magnesia-Carbon Bricks“ in *UNITECR 2001*, Cancun, 2001, S. 324–335.
- [108] L. Jun, L. H. Xia und F. Haixia, „Influence of carbon binder on the strength of Magnesia-Carbon materials“ in *Advances in Engineering Research*, Bd. 27, *3rd International conference on material, mechanical and manufacturing engineering (IC3ME 2015): Guangzhou, China, June 27-28, 2015*, M. Fong, Hg., Amsterdam: Atlantis Press, 2015, S. 1815–1820.
- [109] T. Kuffa, G. Sucik und D. Hrsak, „The influence of carbon materials on the properties of MgO refractories“, *Materials and Technology*, Jg. 39, Nr. 6, S. 211–213, 2005.
- [110] A. H. de Aza, F. J. Valle, P. Ortega, P. Pena und S. de Aza, „Analytical Characterization of a Magnesia-Graphite Refractory“, *J American Ceramic Society*, Jg. 89, Nr. 5, S. 1704–1708, 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.00975.x.
- [111] C. G. Aneziris, d. Borzov, J. Ulbricht und J. Suren, „Kunstharzgebundene feuerfeste Magnesiicarbonerzeugnisse mit Steinkohlenteerharzzusatz für die Stahlindustrie“, *CFI Ceramic Forum International. (Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft)*, Jg. 80, Nr. 10, D25-D28, 2003.
- [112] Y. Chen, Z. Chen, S. Xiao und H. Liu, „A novel thermal degradation mechanism of phenol–formaldehyde type resins“, *Thermochimica Acta*, Jg. 476, 1-2, S. 39–43, 2008, doi: 10.1016/j.tca.2008.04.013.
- [113] J. Cui, Y. Yan, J. Liu und Q. Wu, „Phenolic Resin-MWNT Nanocomposites Prepared through an in situ Polymerization Method“, *Polym J*, Jg. 40, Nr. 11, S. 1067–1073, 2008, doi: 10.1295/polymj.PJ2008118.
- [114] C. Morterra und M. Low, „I.R. studies of carbons—VII. The pyrolysis of a phenol-formaldehyde resin“, *Carbon*, Jg. 23, Nr. 5, S. 525–530, 1985, doi: 10.1016/0008-6223(85)90088-0.

---

## ANHANG

### ANHANGSVERZEICHNIS

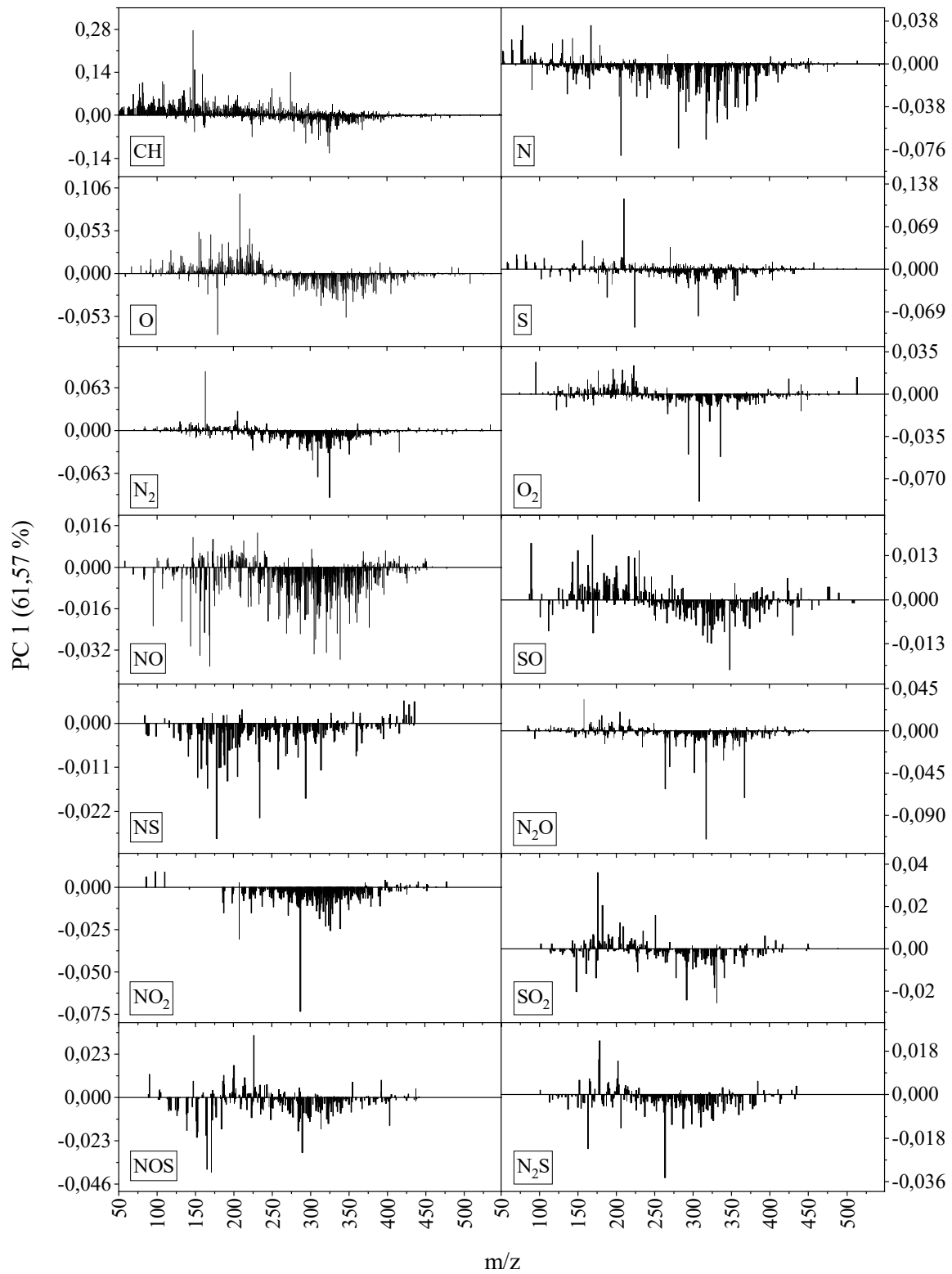
A. 1	Anzahl an Doppelbindungsäquivalenten der zugeordneten Verbindungsklassen aus den DIP-HR-TOFMS-Messungen.....	XX
A. 2	Loadings-Plots der Hauptkomponenten der überwachten PCA der CTP- Proben.....	XXI
A. 3	GC x GC-HR-TOFMS-Analyse von CTP2.....	XXIII
A. 4	Extrahierte Ionenströme ausgewählter Ionen der DIP-HR-TOFMS- Messungen von CTP2 .....	XXV
A. 5	DIP-HR-TOFMS-Untersuchungen eines Resol- und Novolakharzes.....	XXVI
A. 6	Extrahierte Ionenströme ausgewählter Ionen der DIP-HR-TOFMS- Messungen der MgO-C-Proben.....	XXVIII

## A. 1 Anzahl an Doppelbindungsäquivalenten der zugeordneten Verbindungsklassen aus den DIP-HR-TOFMS-Messungen

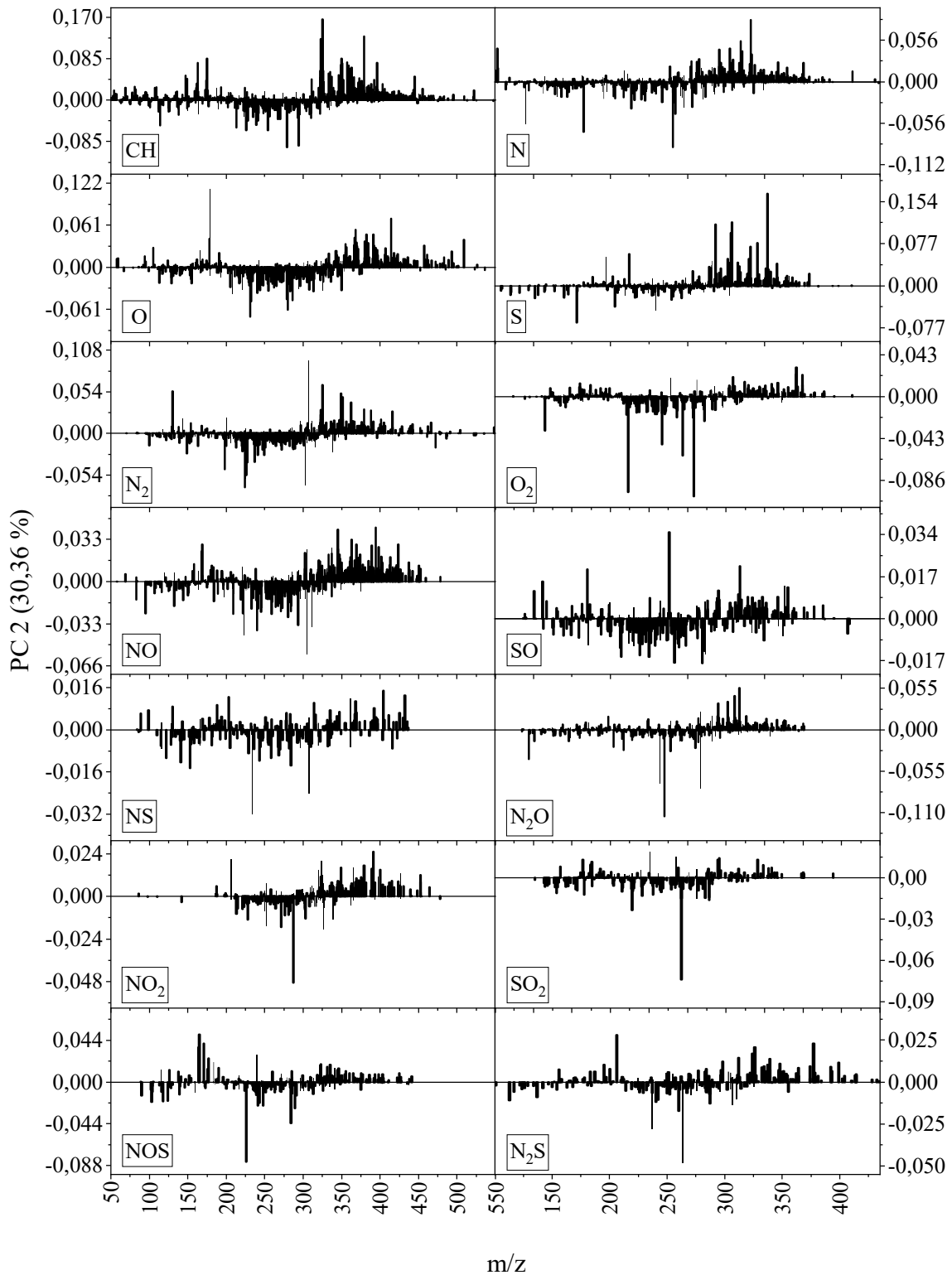
A. 1.1 Mittelwerte und Stichprobenstandardabweichung der Doppelbindungsäquivalente unterteilt nach Verbindungsklassen

Verbindungs- klasse	CTP1		CTP2		CTP3	
	M	s	M	s	M	s
CH	19,0	0,5	12,2	0,5	16,2	0,4
N	18,1	0,3	16,8	1,0	16,3	0,5
O	19,0	0,4	15,4	0,5	16,9	0,5
S	15,7	0,3	12,2	2,4	14,3	0,6
N <sub>2</sub>	12,8	0,2	9,9	0,9	9,3	0,3
O <sub>2</sub>	9,2	0,6	8,8	0,5	13,0	0,4
NO	12,7	0,2	13,0	0,6	12,0	0,5
NS	11,5	0,3	17,0	0,5	15,3	1,0
SO	10,0	0,1	12,4	2,0	11,9	0,7
NO <sub>2</sub>	8,1	0,1	11,4	3,5	6,1	0,9
SO <sub>2</sub>	6,0	0,1	6,6	0,6	6,2	0,1
N <sub>2</sub> O	11,1	0,1	9,8	0,4	9,3	0,4
N <sub>2</sub> S	7,0	0,3	8,8	0,0	7,5	0,5
NOS	7,7	0,2	10,7	1,0	8,6	0,6

## A. 2 Loadings-Plots der Hauptkomponenten der überwachten PCA der CTP-Proben



A. 2.1 Loadings von PC1 unterteilt nach Verbindungsklassen



A. 2.2 Loadings von PC2 unterteilt nach Verbindungsklassen



### A. 3 GC x GC-HR-TOFMS-Analyse von CTP2

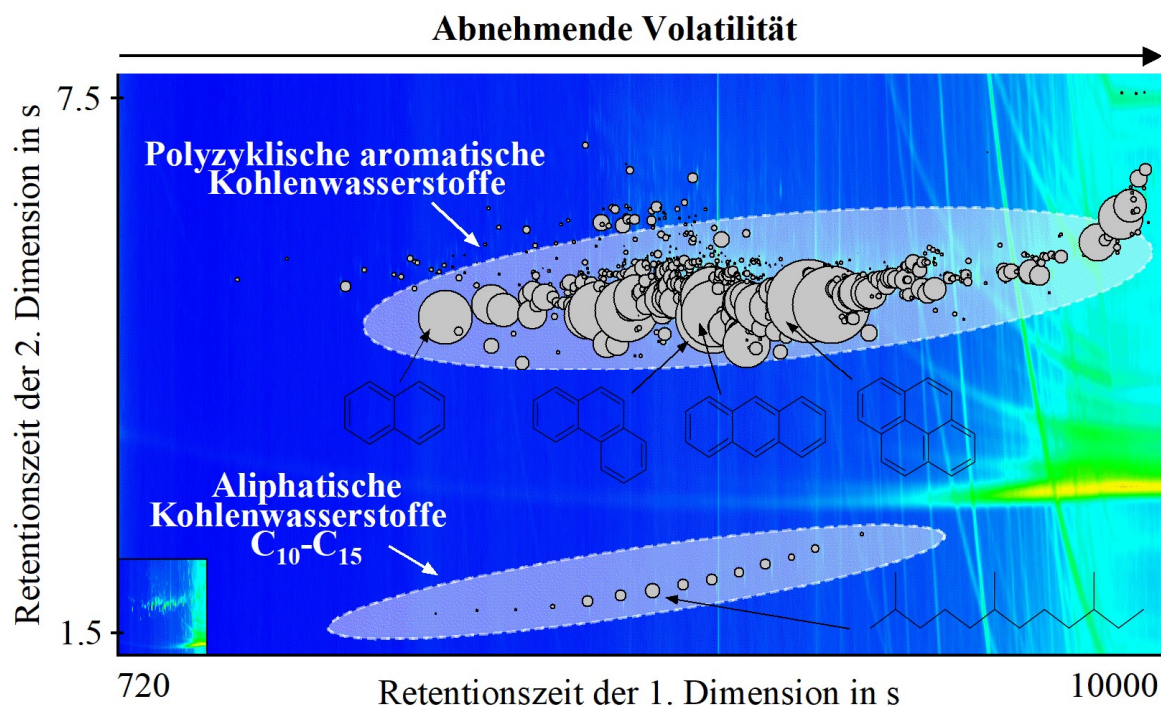
Die GC x GC-TOFMS-Analyse von CTP2 wurde am Helmholtz-Zentrum München in der Kooperationsgruppe Comprehensive Molecular Analytics von Dr. Uwe Käfer an einem Agilent 7890A Gaschromatograph (Agilent, Palo Alto, USA), ausgestattet mit einem Leco Pegasus HRT 4D (Leco, St. Joseph, USA), durchgeführt. Die verwendeten Messparameter sind A. 3.1 zu entnehmen.

#### A. 3.1 Messparameter der GCxGC-HR-TOFMS-Analyse

Parameter	Einstellung
Injektion	fest (OPTIC 4, GL Science, Eindhoven, Netherlands)
Temperaturprogramm Injektion	T = 50 °C – 10 K/s – 350 °C (Haltezeit: t = 10 min)
Split	1:200
Säule 1. Dimension	BPX50 (60 m x 0,25 mm; film: 0,25 µm)
Säule 2. Dimension	BPX1 (2,4 m x 0,1 mm; film: 0,1 µm)
Transferline	Agilent deactivated fused silica (0,8 m x 0,1 mm)
Trägergas	Helium
Modulationszeit	t = 6 s (Hot Pulse: t = 2 s; Cold Pulse: t = 1 s)
Temperaturprogramm erster Ofen	T = 50 °C (Haltezeit: t = 5 min) – 2 K/min – 350 °C (Haltezeit: t = 10 min)
Temperaturprogramm zweiter Ofen	T = 55 °C (Haltezeit: t = 7,5 min) – 2 K/min – 355 °C (Haltezeit: t = 7,5 min)
Temperaturprogramm Modulator-Ofen	T = 100 °C (Haltezeit: t = 15 min) – 2 K/min – 370 °C (Haltezeit: t = 15 min)
Temperatur Transferline	T = 300 °C
Akquisitionsrate	100 Hz
Massenbereich	m/z 15-500
Ionierungsmethode	Elektronenstoßionisation
Ionisierungsenergie	70 eV

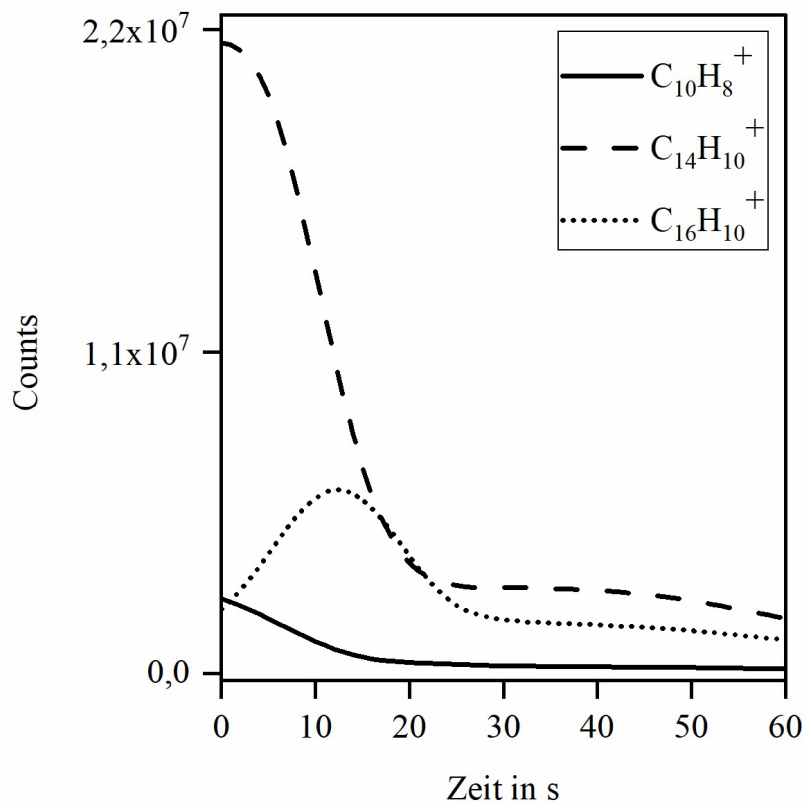
Die generierten GC x GC-HR-TOFMS-Daten wurden mit der Software ChromaTOF (Leco, St. Joseph, USA) und selbst erstellten Matlab-Skripten (R2020b, The MathWorks, Natick, USA) verarbeitet. Alle Massenspektren wurden anhand der Fragmente des internen Standards PFTBA nachkalibriert. Für das Peak-Picking wurden nur Peaks mit einem Signal-Rausch-Verhältnis

$s/n > 10$  und innerhalb der Retentionsbereiche  $RT1 \in [1000 \text{ s}, 8500 \text{ s}]$  &  $RT2 \in [4450 \text{ s}, 6800 \text{ s}]$  oder  $RT1 \in [3000 \text{ s}, 7400 \text{ s}]$  &  $RT2 \in [1900 \text{ s}, 2800 \text{ s}]$  oder  $RT1 > 8500 \text{ s}$  &  $RT2 > 5000 \text{ s}$  berücksichtigt. Die dargestellten Strukturen basieren auf dem besten Treffer des Datenbankabgleichs mit der NIST 02 MS-Bibliothek, bei einer Mindestähnlichkeit von 850.



A. 3.2 GC x GC-Chromatogramm von CTP2 nach dem Peak-Picking. Das Chromatogramm ist in der zweiten Dimension um  $t = 1,5 \text{ s}$  verschoben, um den Wrap-around zu korrigieren. Die Peakflächen werden durch die Größe der Kreise dargestellt.

#### A. 4 Extrahierte Ionenströme ausgewählter Ionen der DIP-HR-TOFMS-Messungen von CTP2



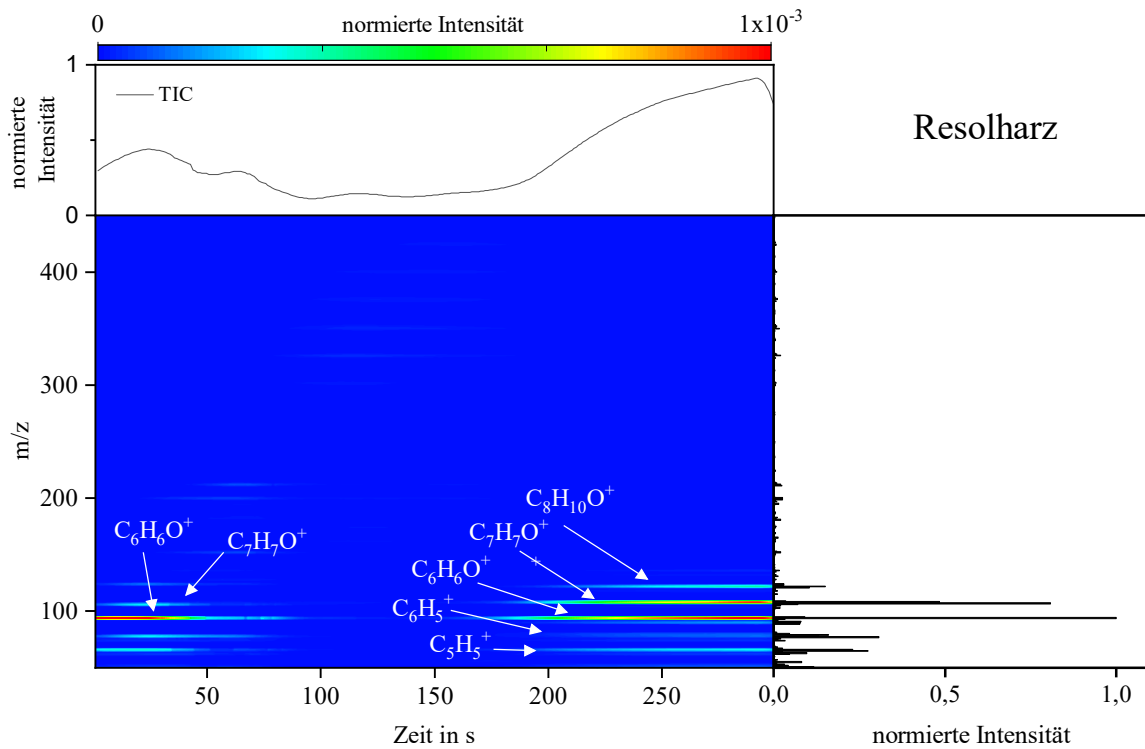
A. 4.1 Extrahierte Ionenströme von  $C_{10}H_8$ ,  $C_{14}H_{10}$  sowie  $C_{16}H_{10}$  aus den DIP-HR-TOFMS-Messungen von CTP2

## A. 5 DIP-HR-TOFMS-Untersuchungen eines Resol- und Novolakharzes

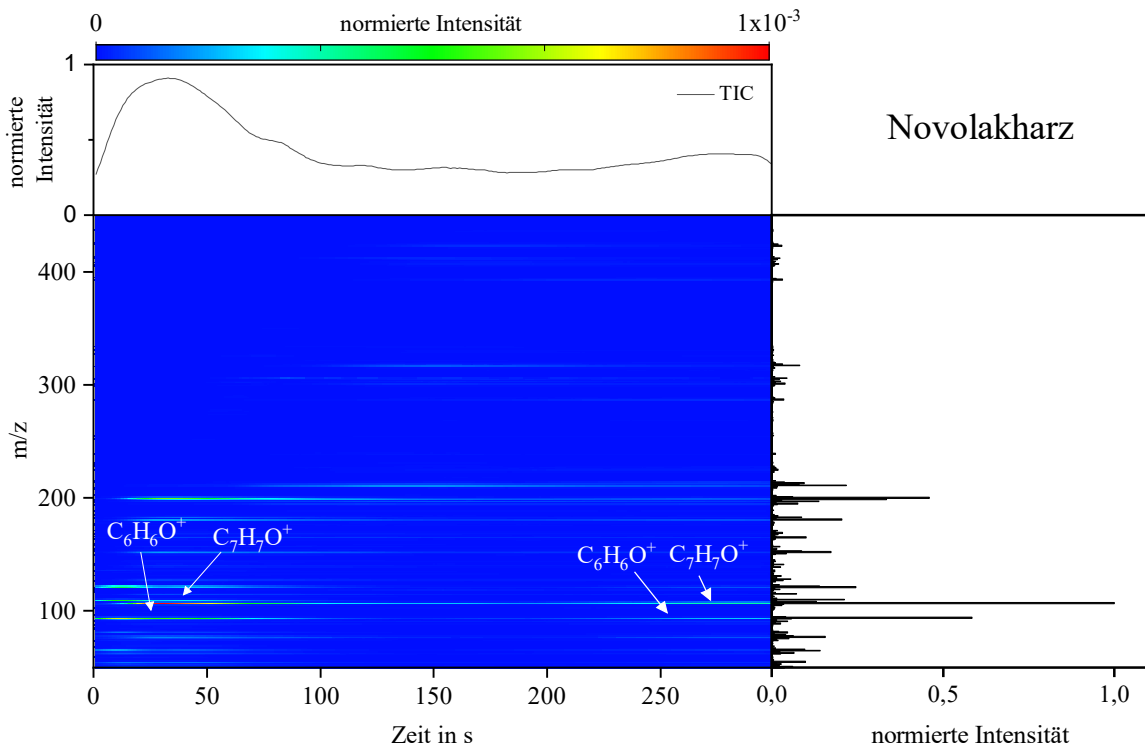
Zu Vergleichszwecken wurden ergänzende DIP-HR-TOFMS-Messungen an einem Resol- und einem Novolakharz durchgeführt. Bei dem Resolharz handelt es sich um Bakelite® PF 7392 FW, eine hochviskose Flüssigkeit mit einem Wassergehalt von 13 % und einem freien Phenolgehalt von 4,9 %. Bei dem Novolakharz handelt es sich um Bakelite® 0235 DP, welches als Pulver vorliegt. Die Schmelztemperatur liegt bei  $T = 85-95$  °C. Der freie Phenolgehalt wird mit 0,2 % angegeben.

Die DIP-HR-TOFMS-Messungen der Harzproben wurden am Helmholtz-Zentrum München in der Kooperationsgruppe Comprehensive Molecular Analytics von Dr. Uwe Käfer durchgeführt. Die Instrument- und Messparameter waren analog zu den aus 3.2.6. Der einzige Unterschied lag in der erhöhten Heizrate von  $v_h = 2$  K/s, wodurch die Höchsttemperatur von  $T = 400$  °C bereits nach  $t = 180$  s erreicht wurde. Zusammen mit einer anschließenden Haltezeit von  $t = 3$  min reduzierte sich die Gesamtanalysedauer somit auf  $t = 300$  s.

Die nachfolgende Prozessierung der massenspektrometrischen Daten erfolgte analog zu 3.3.

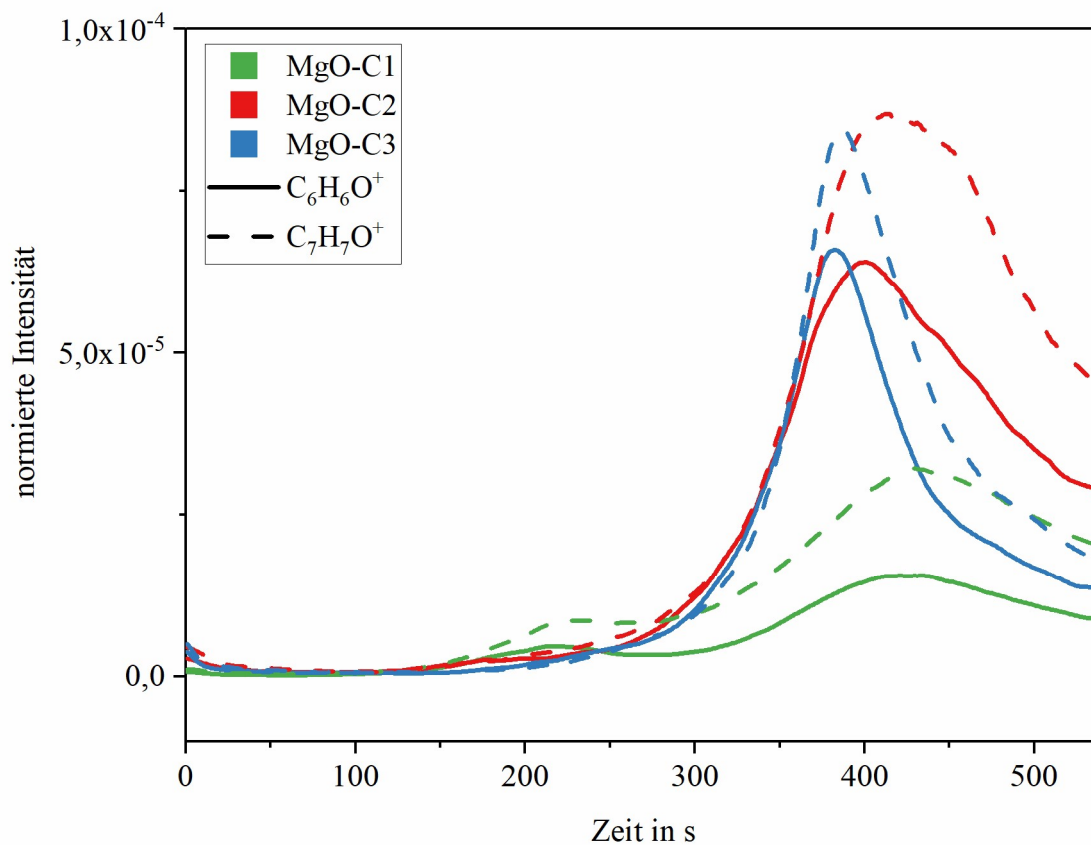


A. 5.1 DIP-HR-TOFMS-Messung des Resolharzes. Konturenplot mit der normierten Intensität der detektierten  $m/z$  in Abhängigkeit zur Analysezeit  $t$  (mittig), Gesamtionenstrom in Abhängigkeit zur Analysezeit  $t$  (oben) und Summenspektrum (rechts).



A. 5.2 DIP-HR-TOFMS-Messung des Novolakharzes. Konturenplot mit der normierten Intensität der detektierten  $m/z$  in Abhängigkeit zur Analysezeit  $t$  (mittig), Gesamtionenstrom in Abhängigkeit zur Analysezeit  $t$  (oben) und Summenspektrum (rechts).

## A. 6 Extrahierte Ionenströme ausgewählter Ionen der DIP-HR-TOFMS-Messungen der MgO-C-Proben



A. 6.1 Extrahierte Ionenströme von  $C_6H_6O^+$  und  $C_7H_7O^+$  aus den DIP-HR-TOFMS-Messungen der MgO-C-Proben