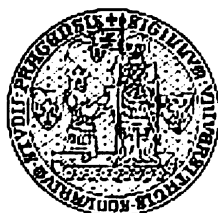


Bakalářská práce

# Studium produktů rozkladu PET pomocí vysoce rozlišené FT-IR spektroskopie a plynové chromatografie

Kristýna Sovová

Školitel: Doc. RNDr. Svatopluk Civiš, CSc.



Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie

Chemie životního prostředí



Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského

Akademie věd České republiky

Praha 2007

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem pod vedením Doc. RNDr. S. Civiše, CSc. pracovala samostatně a veškerou použitou literaturu jsem řádně citovala.

*Kristýna Sovová*

V Praze 22.4. 2007

Kristýna Sovová

## Poděkování

Ráda bych poděkovala Doc. RNDr. Svatopluku Civišovi, CSc. za pomoc, rady a obrovskou vstřícnost při vypracovávání této bakalářské práce.

Velký dík také patří Bc. Martinu Ferusovi, Mgr. Jaroslavu Cihelkovi a Bc. Petru Kubelíkovi za čas, který mi věnovali.

Zvláštní poděkování Technickému ústavu požární ochrany v Praze Modřanech za možnost využití jejich pracoviště.

V neposlední řadě bych chtěla poděkovat svým rodičům a bratrovi za podporu a velkou trpělivost.

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	7
<b>2</b>	<b>Teoretická část</b>	9
2.1	Infračervená spektroskopie	9
2.1.1	Podstata rotačně-vibračních energetických stavů molekul	9
2.2.	Princip Fourierovy transformace	13
2.2.1	Michelsenův interferometr	13
2.2.2	Fourierova transformace	14
2.2.3	Výhody Fourierovy transformace	15
<b>3</b>	<b>Experimentální část</b>	16
3.1	Spalování PET - metoda FT-IR spektroskopie	16
3.2	Instrumentace - FT-IR spektroskopie	16
3.2.1	Kyveta	16
3.2.2	Vakuová linka	16
3.2.3	Spektrometr Bruker IFS 120 HR	17
3.3	Měření spalin z PET spektrometrem IFS Bruker 120 HR	18
3.4	Spalování PET podle normy DIN 53 436	19
3.5	Instrumentace –DIN 53 436	19
3.5.1	Spalovací zařízení	19
3.5.2	Plynový chromatograf s hmotnostní detekcí	20
3.6	Měření s GC-MS	20
<b>4</b>	<b>Výsledky a diskuse</b>	21
4.1	Spektrum PET emisí	22
4.2	Acetylen	23
4.3	Acetaldehyd	24
4.4	Ethan	24
4.5	Ethen	25
4.6	Formaldehyd	25
4.7	Methan	26
4.8	Oxid uhelnatý	27
4.9	Propan	27
4.10	Stanovení CO, CO <sub>2</sub> a O <sub>2</sub> podle normy DIN 53 436	28

4.11	Výsledky plynové chromatografie s hmotnostní detekcí	29
4.12	Účinky látek nalezených v hoření PETu	31
<b>5</b>	<b>Závěr</b>	<b>34</b>
<b>6</b>	<b>Seznam literatury</b>	<b>35</b>
<b>7</b>	<b>Příloha - DIN 53 436</b>	<b>36</b>

## Seznam symbolů a zkratk

MIR	Middle infrared radiation (střední oblast infračerveného záření)
NIR	Near infrared radiation (oblast blízkého infračerveného záření)
FIR	Far infrared radiation (vzdálená infračervená oblast)
FT-IR	Fourier transform Infrared
$E$	energie
$h$	Planckova konstanta, $h=6,626176 \cdot 10^{-34}$ J·s
$\nu$	frekvence
$\lambda$	vlnová délka
$c$	rychlost světla ve vakuu
$\tilde{\nu}$	vlnčet
$\pi$	Ludolfovo číslo, $\pi = 3,141592\dots$
$\mu$	redukovaná hmotnost
$k$	silová konstanta
$\nu$	vibrační kvantové číslo
$N$	počet atomů
$\nu_s$	valenční vibrace symetrická
$\nu_{as}$	valenční vibrace antisymetrická
$\delta$	deformační vibrace
$B$	rotační konstanta molekuly
$J$	rotační kvantové číslo
$I(\delta)$	intenzita jako funkce optického dráhového rozdílu
$I(\nu)$	intenzita jako funkce vlnčtu infračerveného záření
$\delta_{max}$	maximální dráhový rozdíl paprsků
$I(\nu_j)$	intenzita záření na $j$ -té pořadnici vlnčtu $\nu_j$
$I(\delta_i)$	intenzita signálu z detektoru na $i$ -té pořadnici dráhovém rozdílu $\delta_i$
$T$	transmittance v (%)

# 1 Úvod

Nekontrolovatelný populační růst s sebou nese velké množství negativních dopadů na životní prostředí. Znečištění ovzduší, vody, půdy a s tím spojená ztráta biodiverzity, jsou hlavním nebezpečím. Dnešní konzumní společnost není schopna slevit ze svých nároků. Neustále se obklopuje novými a novými výrobky, které ani není schopna upotřebit a zahlcuje jimi prostor kolem sebe. Lidskou činností se tak do okolí denně dostává přemíra látek pro životní prostředí zcela cizích nebo je uměle zvyšováno množství látek hrajících klíčovou roli v přírodních cyklech, jejichž funkce je tímto narušována. Cenné a na život bohaté ekosystémy vyměňujeme za sterilní prostředí typu zemědělských monokultur a úspěšně tím urychlujeme vymírání rostlinných a živočišných druhů, což je vzhledem ke své nezvratelnosti a nenapravitelnosti podle mého názoru ten nejhorší důsledek lidské činnosti.

Tvorba odpadu je zásadním problémem jak z environmentálního, tak i ekonomického hlediska. V celé Evropě je generováno přibližně 15 milionů tun použitého plastového odpadu. Z tohoto množství je recyklováno pouhých 7% a zbytek je skládkován nebo spalován [1]. A právě spalování látek bohatých na uhlík je v posledních letech alternativou, které je věnováno mnoho pozornosti. Spalováním je totiž oproti skládkování dosaženo až 90% redukce [2]. Látky vznikající při spalování jsou často závažnými kontaminanty ovzduší, a tím i celého životního prostředí.

Pro tuto práci jsem si zvolila metodu vysoce rozlišené spektroskopie s Fourierovou transformací ke studiu polyethylenrereftalátu. Polyethylentereftalát (PET) se průmyslově připravuje polykondenzační reakcí etylenglykolu s kyselinou tereftalovou. Jde o pevnou, ale lehkou formu polyesteru. Díky své pevnosti, pružnosti a termální stabilitě má široké spektrum využití. Používá se jako obalový materiál na potraviny, nápoje, domácí čisticí prostředky nebo k výrobě vláken fungujících jako izolační hmota. PET patentovala roku 1941 britská společnost Calico Printer's v Manchesteru. Jako obalový materiál pak až v roce 1973 [3].

Pokud se chemického složení týče, tak se primárně polyethylentereftalát skládá pouze z uhlíku, vodíku a kyslíku (viz tab.1). Jde tedy v podstatě o čistou látku neobsahující např. halogeny jako je tomu v případě PVC.

Spalování polyethylentereftalátu a jiného materiálu se řídí německou normou DIN 53 436. Přesně se tato norma zabývá vznikem produktů termického rozkladu materiálu v proudu vzduchu a zkouškou jejich toxicity. Je rozdělena do tří částí. První část se zaměřuje

Tab.1 Složení materiálu PET

	PET
C (%)	62,2
H (%)	4,2
N (%)	0
S (%)	0
O (%)	33,6

na popis zařízení sloužícího k samotnému termickému rozkladu pevných a kapalných látek za definovaných podmínek v proudě vzduchu. Dále je zde popsán postup k určení zkušební teploty. Část dvě obsahuje samotnou metodu termického rozkladu látek v pevném stavu. Poslední, avšak nejrozsáhlejší část normy, se

týká zkoušek toxicity vzniklých produktů. Jde o metodu testující toxicitu inhalační. Vychází z výsledků testů na laboratorních zvířatech. Zahrnuje základní toxikologické pojmy, jakými jsou relativní akutní inhalační toxicita nebo často používaný termín  $LC_{50}$ . V této části je předepsán počet testačních zvířat nasazených do pokusu a také zařízení, ve kterém jsou zvířata exponována. Nechybí ani výčet limitních koncentrací významných toxikantů, které při termickém rozkladu vznikají, doplněný o doporučenou literaturu k dané problematice [4].

Tab.2 Limitní hodnoty jednotlivých komponent zahrnuté v normě DIN 53 436

Produkt	Objemová koncentrace
CO	> 8000 ppm
CO <sub>2</sub>	> 100000 ppm
HCN	> 250 ppm
O <sub>2</sub>	< 12%
X	jiné látky vedoucí ke 100% letalitě

Tématem této bakalářské práce je identifikace plyných produktů vzniklých při spalování PET láhví s využitím vysoce rozlišené infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací. Výsledky jsou následně porovnány s výsledky plynové chromatografie s hmotnostní detekcí. Podle literatury lze očekávat látky uvedené v tabulce č. 3.

Tab.3 Přehled některých látek nalezených v hoření PET [1]

Sloučenina	Koncentrace ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Sloučenina	Koncentrace ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
CO	245000	Benzaldehyd	30
CO <sub>2</sub>	1740000	Inden	1600
Methan	19900	Fenol	530
Ethan	350	Anthracen	280
Ethylen	8900	Fenanthren	1000
Acetylen	1100	Bifenyl	6500
Propylen	190	Fluoreny	600
Benzen	63900	Methylfluoreny	30
Toluen	62700	Dibenzofuran	5100
Ethylbenzen	10	Methylantracen	1200
Styren	3900	Naftalen	880



## 2 Teoretická část

### 2.1 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je analytickou metodou používanou především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Tato technika měří pohlcení nebo vyzáření infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem.

Infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0,78–1000 mm, což odpovídá rozsahu vlnočtů 12800–10 cm<sup>-1</sup>. Celá oblast bývá rozdělena na blízkou (NIR) 13000 - 4000 cm<sup>-1</sup>, střední (MIR) 4000 - 200 cm<sup>-1</sup> a vzdálenou infračervenou oblast (FIR) 200 - 10 cm<sup>-1</sup>, přičemž nejpoužívanější je střední oblast.

Principem metody je absorpce infračerveného záření při jeho průchodu látkou, během níž dochází ke změnám rotačně – vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je pak infračervené spektrum látky. [5]

#### 2.1.1 Podstata rotačně - vibračních energetických stavů molekul

Molekuly a atomy mají za vhodných podmínek schopnost pohlcovat nebo vyzářovat elektromagnetické vlnění pouze určitých vlnových délek. Tato schopnost je umožněna tím, že existují pouze v určitých kvantových stavech, které se liší obsahem energie. K pohlcení elektromagnetického vlnění dochází při přechodu ze stavu s nižší energií do stavu s vyšší energií. Při opačném přechodu dochází k jeho vyzáření ve formě fotonu. Frekvence pohlceného nebo vyzářeného vlnění závisí na rozdílu energií příslušných stavů. Pokud je  $\Delta E$  rozdíl energie mezi energetickými hladinami  $E_2$  a  $E_1$  ( $E_2 > E_1$ ) takovýchto dvou kvantových stavů, pak pro frekvenci  $\nu$  pohlceného či vyzářeného vlnění platí vztah

$$\Delta E = h \nu, \quad (1.1)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta,  $h = 6,6256 \cdot 10^{-34}$  J.s.

Vztah (1.1) je základním spektroskopickým vztahem mezi frekvencí  $\nu$  pohlceného resp. vyzářeného elektromagnetického vlnění a rozdílem  $\Delta E$  příslušných energetických hladin. Elektromagnetické vlnění je charakterizováno buď frekvencí nebo vlnovou délkou  $\lambda$ .

Mezi těmito dvěma veličinami platí následující vztah

$$\frac{c}{\lambda} = \nu \quad (1.2)$$

kde  $c$  je rychlost světla ve vakuu.

Ve spektroskopii je výhodné používat vlnočtu  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), protože je na rozdíl od vlnové délky přímo úměrný energii, jak je patrné ze vztahu

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (1.3)$$

po dosazení do vztahu (1.1) dostáváme

$$\Delta E = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad (1.4)$$

Molekuly vykonávají tři základní pohyby. Jde o pohyb translační, který z hlediska spektroskopie není významný, pohyb rotační a vibrační.

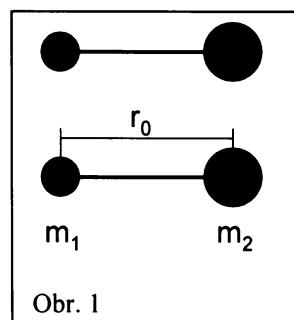
Pokud hovoříme o diatomické molekule, pak její vibrační chápeme periodickou změnu mezijaderné vzdálenosti. V klasické fyzice se jedná o popis oscilátoru, který je tvořený dvěma hmotnými body na pružině.

Pro jeho frekvenci platí:

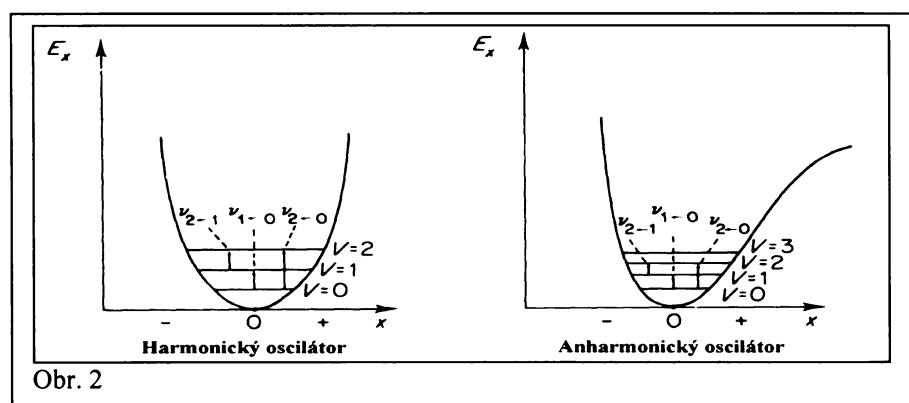
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (1.5)$$

kde  $\mu$  je redukovaná hmotnost a  $k$  je silová konstanta.

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.6)$$



Ze vztahu (1.5) je vidět, že frekvence vibrace diatomické molekuly závisí na síle poutající atomy, tj. na typu chemické vazby a na druhu, resp. hmotnosti vibrujících atomů (obr. 1). Při vibraci dochází k vychýlení atomů z rovnovážné polohy. Potenciální energie v případě harmonického oscilátoru je kvadratickou funkcí této výchylky. Grafickým znázorněním závislosti energie na změně vzdálenosti je parabola s minimem v rovnovážném stavu systému (viz obr. 2).



Obr. 2

Energie harmonického oscilátoru nabývá následujících hodnot:

$$E = hv \left( \nu + \frac{1}{2} \right), \quad (1.7)$$

kde  $\nu$  je vibrační kvantové číslo.

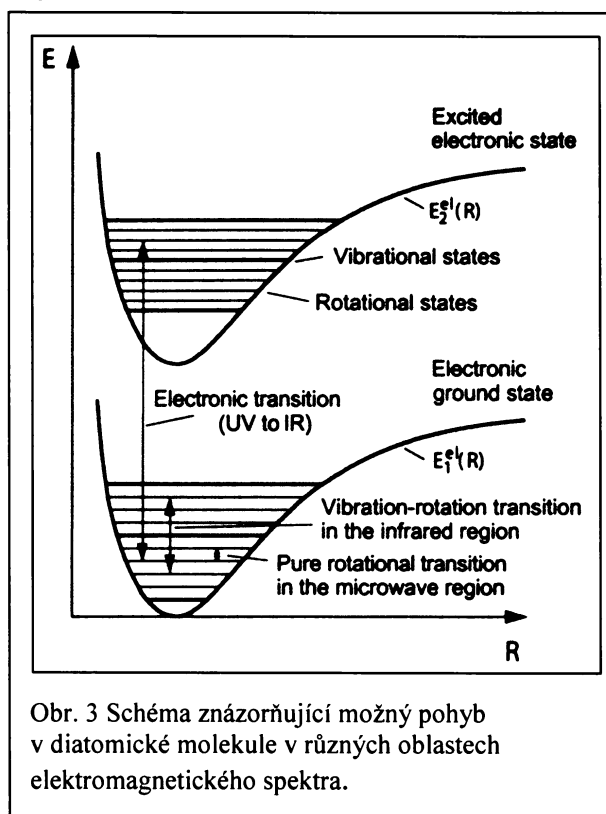
V aproximaci harmonického oscilátoru jsou dovolené pouze určité vibrační přechody, kdy se vibrační kvantové číslo  $\nu$  mění o jedničku ( $\Delta\nu=1$ ). To znamená, že přechody se uskutečňují jen mezi sousedními vibračními hladinami.

Pro rozdíl energetických hladin platí vztah (1.1). Dodáme-li molekule potřebnou energii ve formě elektromagnetického záření s energií rovnou rozdílu energetických hladin, dojde k přechodu mezi hladinami. Frekvence absorbovaného

záření se tedy musí rovnat frekvenci vibrace molekuly. Absorbací energie se zvýší amplituda vibrací, frekvence však zůstává nezměněna.

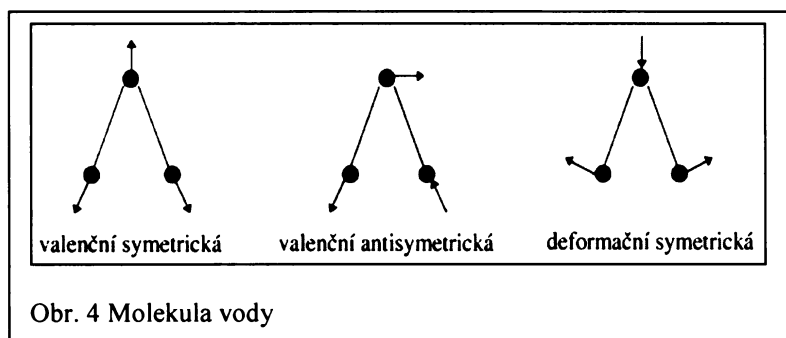
Frekvence, které odpovídají přechodům mezi základním a prvním excitovaným stavem, se nazývají základní. A jelikož je většina molekul za normální teploty v tomto základním vibračním stavu, tak jsou tyto přechody nejpravděpodobnější a tudíž nejintenzivnější. Ovšem tento případ často nesouhlasí se skutečností a dochází k anharmonicitě vibrací. Důsledkem je existence přechodů  $\Delta\nu = 2,3,\dots$ . Přechody s  $\Delta\nu \geq 1$  se označují jako vyšší harmonické frekvence (overtony). Tyto frekvence jsou přibližně násobkem základní frekvence. Pravděpodobnost těchto přechodů je však daleko menší, a proto je menší také jejich intenzita.

U polyatomové molekuly, je výsledná vibrace sumou normálních vibrací (harmonických pohybů). Při normální vibraci všechny atomy v molekule vibrují se stejnou frekvencí a ve stejné fázi (současně procházejí rovnovážnými polohami a současně dosahují maximálních výchylek), ale s různými amplitudami. To vše se odráží na počtu pásů v infračerveném spektru. Počet normálních vibrací pro danou molekulu je dán počtem jejich vibračních stupňů volnosti. Molekula s  $N$  atomy má  $3N$  stupňů volnosti a může konat pohyb translační a rotační, každý se třemi stupni volnosti, má tedy  $3N-6$  vibračních stupňů volnosti, tj.  $3N-6$  normálních vibrací. Výjimku tvoří lineární molekuly, které mají jen dva rotační



stupně volnosti (při rotaci kolem osy procházející spojnici atomů nedochází k přemísťování molekuly v prostoru), takže na vibrační pohyb zůstává  $3N-5$  stupňů volnosti.

Základní typy vibrací jsou valenční vibrace (jde o změnu vazebné délky) a deformační vibrace (změna vazebního úhlu). Příkladem může být molekula vody na obr. 4. Zde existují tři



možné normální vibrace. Při prvních dvou se vychylují atomy přibližně ve směru vazby a dochází ke změně její délky, proto se nazývá valenční a je označována symbolem  $\nu$ . Může

být buď symetrická  $\nu_s$  nebo antisymetrická  $\nu_{as}$ . Pokud se při vibraci atomy vychylují zhruba kolmo na směr chemické vazby a dochází při ní ke změně valenčního úhlu, jedná se o vibrace deformační  $\delta$ . Deformační vibrace mají nižší energii, a proto leží ve spektru při nižších frekvencích než valenční vibrace.

Ke zvýšení vibrační energie vazby absorpcí elektromagnetického záření může dojít pouze tehdy, pokud se při vibraci mění dipólový moment molekuly. Dipólovým momentem rozumíme vektor, jehož velikost závisí na distribuci kladných a záporných nábojů v molekule. Vibrace, při kterých dochází k jeho změně, se projeví v infračerveném spektru. Molekuly, jako např.  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ , dipólový moment nemají, a tak infračervené záření neabsorbují. Z toho vyplývá, že infračervená spektrometrie poskytuje informace především o polárních vazbách.

Ke každé vibrační hladině však také přísluší soustava energetických hladin rotace. Při přechodu mezi různými vibračními stavy se mohou současně měnit i rotační stavy, takže ve vibračním spektru se objeví řada linií, které odpovídají témuž vibračnímu přechodu a rozlišují se různými přechody mezi rotačními hladinami.

Z kvantově mechanické teorie rotačního pohybu plyne následující výraz pro energetické hladiny rotace lineární molekuly

$$E_r(J) = BJ(J+1), \quad (1.8)$$

kde  $B$  je rotační konstanta molekuly;  $B$  závisí na hlavním momentu setrvačnosti  $I$  pro rotaci molekuly kolem osy kolmé na spojnici atomů:

$$B = h/(8\pi^2cI), \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (1.9)$$

J značí rotační kvantové číslo, které nabývá hodnot

$$J = 0, 1, 2, \dots \quad (1.10)$$

Důležitým hlediskem je to, že se rotační přechody omezují pouze na dva tzv.dovolené přechody, které lze matematicky vyjádřit tímto způsobem

$$\Delta J = \pm 1 \quad (1.11)$$

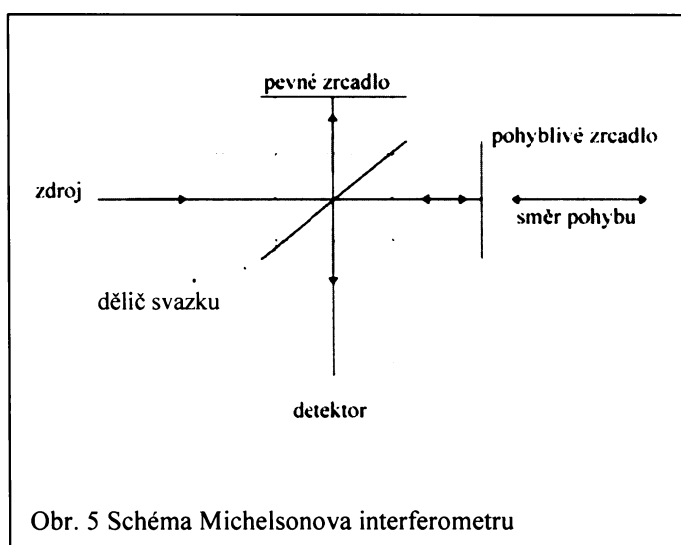
Jestliže sledujeme závislost intenzity záření v závislosti na vlnové délce při průchodu látkou, obdržíme tzv. absorpční spektrum.

V absorpčním spektru látek v plynném stavu pozorujeme řady linií seřazených do pásů. Každá z linií vypovídá o pohlcení energie soustavou molekul a přechodu části molekul z vibračně rotačního stavu s nižší energií do stavu s energií vyšší. Pro teoretický úvod byla použita literatura uvedená v citacích [5-9]

## 2.2 Princip metody Fourierovy transformace

### 2.2.1 Michelsonův interferometr

Michelsonův interferometr je nejčastějším typem interferometru používaným metodou infračervené spektroskopie. Jeho princip je znázorněn na obr. 5. Záření ze zdroje přichází na polopropustný dělič svazku, který jednu polovinu paprsků propustí k pohyblivému zrcadlu, druhá se odráží směrem k pevnému zrcadlu. Paprsky se od obou vzájemně kolmých zrcadel zpětně odrážejí a na děliči paprsků se podle polohy pohyblivého zrcadla buď



sčítají nebo odčítají. Je-li optická dráha paprsků v obou ramenech přístroje stejná, dojde pro všechny vlnové délky ke konstruktivní interferenci. Toho se užívá k určení této polohy. Na výstupu interferometru se měří celková intenzita prošlého záření na poloze zrcadla, tzv. *interferogram*. Tato hodnota je funkcí rozdílu optických drah v obou ramenech. Fourierovou transformací výsledné intenzity lze získat následně závislost záření na jeho frekvenci (vlnové délce), tzv. spektrum. Pro určení rozdílu optických drah v obou ramenech slouží laser s úzkou spektrální šířkou vyzařování. Jeho paprsek též prochází interferometrem

a je snímán fotodiodou. Infračervený signál se měří vždy v okamžiku, kdy je signál od laserového záření nulový. Dvě měřené polohy zrcadla jsou tedy vzdáleny o vlnovou délku laseru. Rozlišovací schopnost spektrometru je naopak dána celkovým posunem pohyblivého zrcadla.[5,8]

## 2.2.2 Fourierova transformace

Fourierova transformace je matematický vztah převádějící interferogram na spektrum. Mezi intenzitou na interferogramu jako funkcí optického dráhového rozdílu  $I(\delta)$  a intenzitou jako funkcí vlnočtu infračerveného záření  $I(\nu)$  platí právě tento vztah:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) d(\nu). \quad (2.1)$$

Inverzní transformace:

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d(\delta) \quad (2.2)$$

poskytuje ze získaného interferogramu infračervené spektrum. Protože má optický dráhový rozdíl konečnou hodnotu, je při záznamu interferogramu největší použitý dráhový rozdíl  $\delta_{\max}$  a interferogram je snímán také jen z jedné strany, tedy od optického dráhového rozdílu  $\delta=0$  :

$$I(\nu) = \int_0^{\delta_{\max}} I(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d(\delta) \quad (2.3)$$

Detektor neregistruje signál z detektoru analogovým způsobem, ale snímá diskrétní soubor  $N$  hodnot intenzit signálu v daném časovém intervalu [8]. Výsledný interferogram je složen z  $N$  bodů a Fourierovu transformaci interferogramu lze provést podle rovnice [9] :

$$I(\nu_j) = \sum_{i=1}^m I(\delta_i) \cos(2\pi\nu_j\delta_i) \Delta\delta_i, \quad (2.4)$$

kde  $I(\nu_j)$  je intenzita záření na  $j$ -té pořadnici vlnočtu  $\nu_j$  a  $I(\delta_i)$  je intenzita signálu z detektoru na  $i$ -té pořadnici dráhovém rozdílu  $\delta_i$  [9].

### 2. 2. 3 Výhody Fourierovy transformace

Spektrometr s Fourierovou transformací má oproti disperzním spektrometrům některé výhody. Je jí např. výhoda světelnosti, tzv. Jacquinotova, kdy spektrometrem prochází celý svazek záření o vysoké intenzitě. U disperzního přístroje s růstem rozlišovací schopnosti totiž dochází k velmi rychlému poklesu procházejícího světelného záření. Další výhodou je multiplexová (Felgettova) výhoda [10]. Celé spektrum je měřeno během jedné periody pohybu zrcadla. Tato skutečnost vede ke značné úspoře času a zvýšení poměru signálu k šumu. A konečně poslední důležitou výhodou je přesnost měření (výhoda Connesových), která závisí pouze na kalibraci He-Ne laseru. Vysoká rozlišovací schopnost je určena technickou dosažitelností velkého dráhového rozdílu [9].

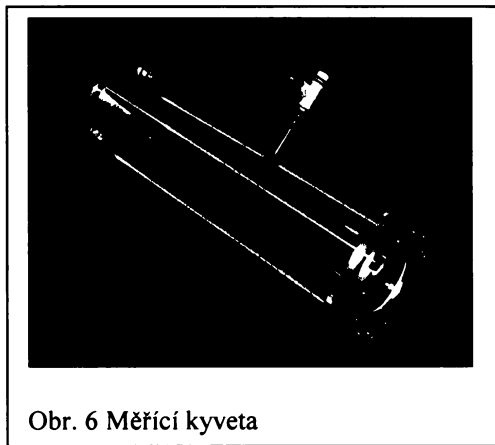
## 3 Experimentální část

### 3.1 Spalování PET - metoda FT-IR spektroskopie

Pro experiment byla použita čirá PET-láhev o objemu 1,5 l. Část byla nastříhána na centimetrové pásy. Do skleněné trubičky o délce 25 cm a průměru 1 cm byl vložen cca 2 g materiálu. Takto připravený vzorek byl spálen v proudu vzduchu a zároveň nasát do vakuové linky, ze které byla za atmosferického tlaku plněna měřicí kyveta.

### 3.2 Instrumentace – FT-IR spektroskopie

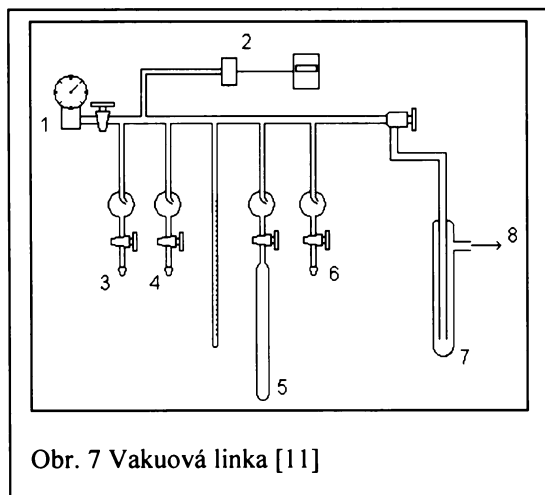
#### 3.2.1 Kyveta



Pro měření spalin z polyethyltereftalátové lahve byla použita skleněná kyveta (obr. 6) o délce 26,5 cm a průměru 5 cm. Kyveta je opatřena okénky z bromidu draselného, jimiž při měření prochází paprsek. Jako vstup slouží vakuový kohout.

#### 3.2.2 Vakuová linka

Spaliny byly nejprve nasáty do vakuové linky, ze které byla plněna měřicí kyveta.



Obr. 7 Vakuová linka:

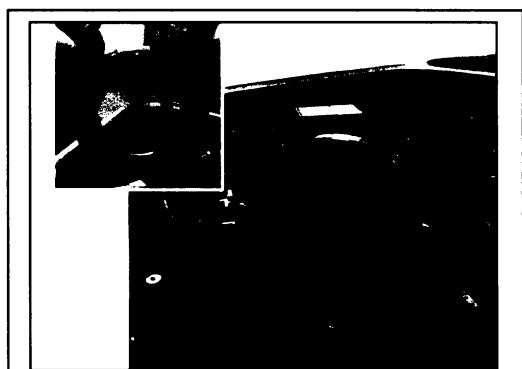
1. manometr,
2. manometr (digitální),
3. připojení kyvety,
4. připojení tlakové láhve
5. vymrazovací prst,
6. připojení nádoby (tlakové lahve) se vzorkem
7. vymrazovací láhev,
8. připojení k vakuu.



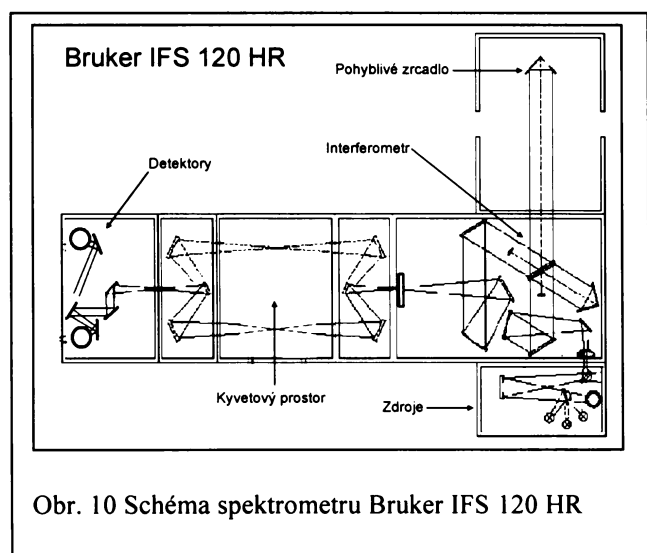
### 3. 2. 3 Spektrometr Bruker IFS 120 HR



Obr. 8 Spektrometr Bruker IFS 120 HR



Obr. 9 Dělič svazku



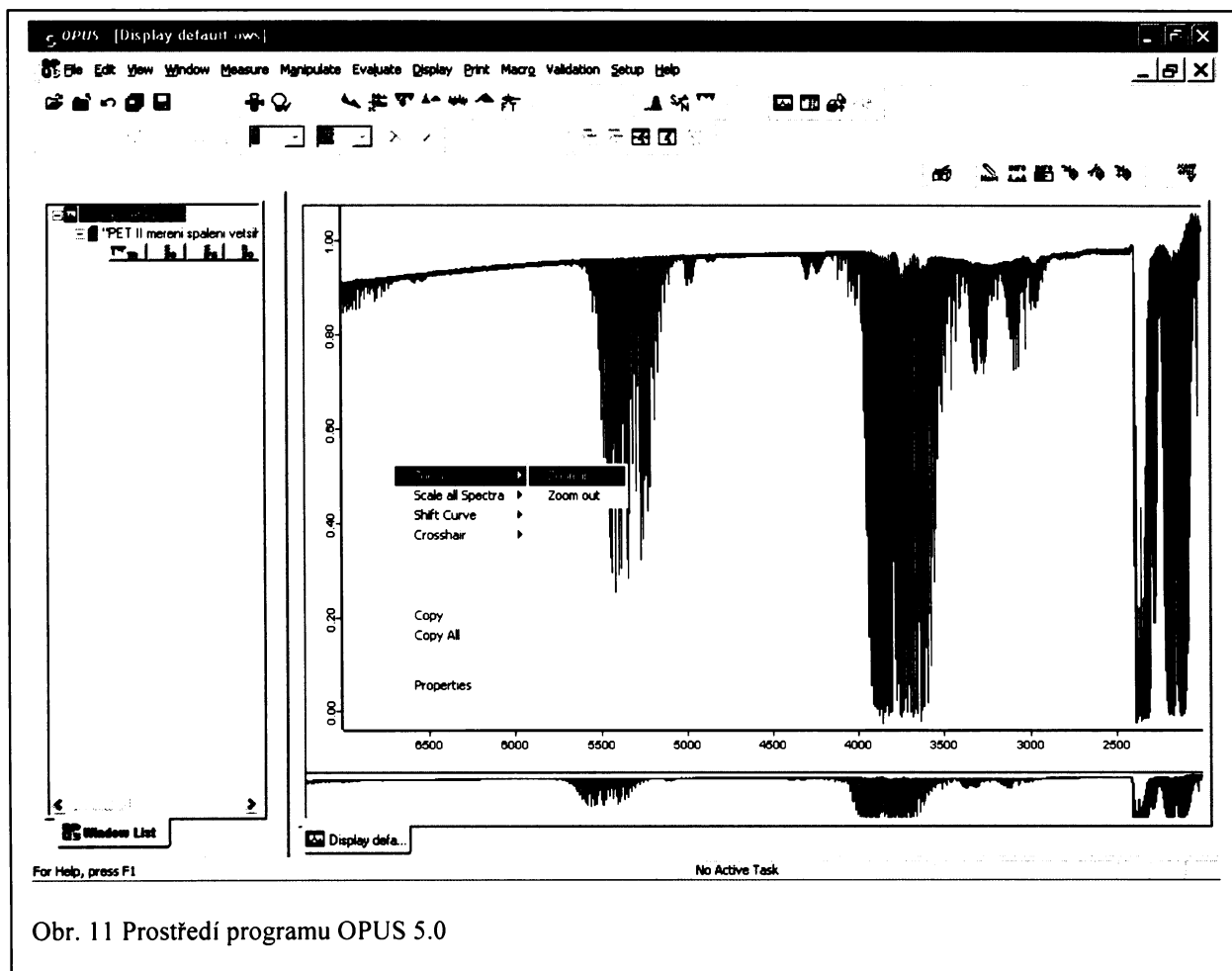
Obr. 10 Schéma spektrometru Bruker IFS 120 HR

Plynné emise ze spálení PET byly měřeny pomocí spektrometru Bruker IFS 120 HR (obr. 8 a 10). Příklad, jehož rozsah je  $500\text{ cm}^{-1}$  až  $10000\text{ cm}^{-1}$  s rozlišením dosahujícím  $0,0035\text{ cm}^{-1}$ , je schopen měřit jak absorpční, tak i emisní spektra. Srdcem spektrometru je Michelsenův interferometr. Zdrojem infračerveného záření byly zářič globar a wolframová žárovka pro oblast blízkého infračerveného záření. Nezbytnou součástí přístroje je dělič svazku (obr. 9). Pro experiment byly použity dva typy: KBr pro spektrální oblast středního infračerveného záření (MIR) a  $\text{CaF}_2$  pro blízkou infračervenou oblast (NIR). Pohyblivé zrcadlo se pohybuje v tunelu o délce 170 cm. Jeho poloha je kontrolována pomocí He-Ne laseru. In-Sb detektor byl určen především ke snímání blízké infračervené oblasti a Hg-Cd-Te detektor pro oblast středního infračerveného záření. Oba detektory byly chlazeny tekutým dusíkem [9]. Komunikaci se spektrometrem umožňoval počítač s programem OPUS. V programu OPUS bylo možno nastavit parametry pro měření spekter, jako např. snímanou oblast (MIR, NIR), rozsah vlnočtů atd. Program byl dále využit pro manipulaci s naměřenými spektry.

### 3.3 Měření spalin z PET spektrometrem IFS Bruker 120 HR

Nejdříve byly v programu OPUS 5.0 nastaveny parametry měření. Pro spektrální oblast NIR byl zvolen rozsah vlnočtů od 2000 do 7000  $\text{cm}^{-1}$  s rozlišením 0,02  $\text{cm}^{-1}$ . Jako dělič paprsků byl použit  $\text{CaF}_2$  a zdroj wolframové vlákno. Měření se uskutečňovalo v laserové oblasti InSb detektoru. Zdrojem pro oblast MIR byl zářič Globar, dělič svazku bromid draselný. Měřilo se v rozsahu 500 až 3000  $\text{cm}^{-1}$  s rozlišením 0,02  $\text{cm}^{-1}$ . Počet skenů (akumulací, dráha pohyblivého zrcadla), jak pro NIR, tak i MIR oblast, byl 50. Počet skenů determinuje i časovou náročnost měření. Padesát skenů při tomto rozlišení trvá zhruba 40 minut.

Do kyvetového prostoru byla nejprve vložena prázdná evakuovaná kyveta k proměření pozadí. Teprve poté byla naplněna vzorkem a znovu proměřena.



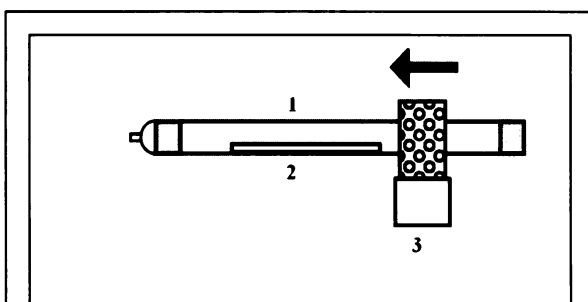
Obr. 11 Prostředí programu OPUS 5.0

### 3.4 Spalování PET podle normy DIN 53 436

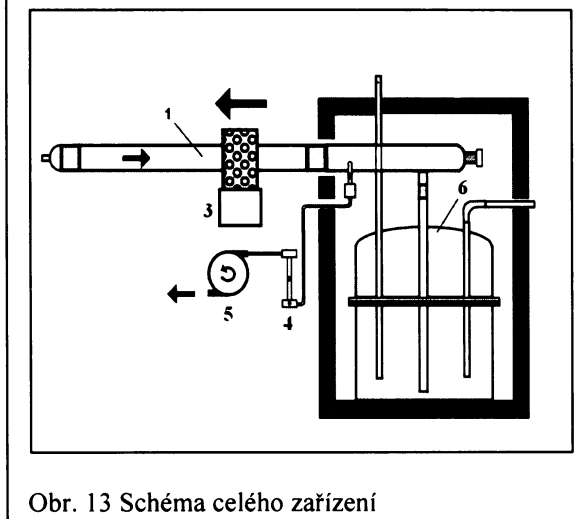
Polyethyltereftalátová folie („TENOLAN“) byla spálena v zařízení, které předepisuje německá norma DIN 53 436. Materiál byl nařezán na proužky o rozměrech 2x40 cm. Celý vzorek váží 14,88 g byl vložen do kyvety a kontinuálně spálen při teplotě 800°C a průtoku vzduchu 160 dm<sup>3</sup>/h. Celý proces trval 30 minut, což je doba, kterou norma stanovuje. V průběhu měření bylo v analyzátoch měřeno množství vznikajícího oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého a také úbytek kyslíku.

### 3.5 Instrumentace –DIN 53 436

#### 3.5.1 Spalovací zařízení



Obr. 12 Schéma spalovací trubice



Obr. 13 Schéma celého zařízení

Zařízení sloužící k termickému rozkladu pevných a kapalných látek (obr.12 a 13) se skládá z trubice z křemenného skla ( č.1), kruhové pece (č.3), průtokoměru (č.4) a kyvety (č.2). Pod číslem 5 je znázorněn směr proudu spalin, který je dále veden do analyzátoru plynů CO, CO<sub>2</sub>, popřípadě NO<sub>x</sub>. Číslo 6 je směšovací nádoba. Křemenná trubice je 100 cm dlouhá, s vnějším průměrem 4 cm a tloušťkou stěny 2 mm. Křemennou trubici svírající kruhová pec má délku 10 cm. Tato pec je schopna automatického, plynulého pohybu v podélném směru trubice s rychlostí 10 mm/min. Do topného vinutí je zabudován termočlánek, s jehož pomocí je teplota udržována na konstantní hodnotě. Teplota,

na kterou je pec rozpálena je identická s teplotou uvnitř křemenné trubice. Průtokoměr za každou časovou jednotku měří množství vzduchu přiváděné ke vzorku v trubici. Vzorek určený ke spalování je vkládán do kyvety, která je taktéž zhotovena z křemenného skla. Její příčný řez tvoří půlkruh s vnějším průměrem 1,5 cm a délkou 40 cm.

### 3.5.2 Plynový chromatograf s hmotnostní detekcí

Pro identifikaci organické složky byla použita metoda plynové chromatografie s hmotnostní detekcí. Tato analytická metoda je významná z hlediska vysoké separační účinnosti a ve spojení s hmotnostním detektorem dosahuje též vysoké citlivosti.

K měření byl použit plynový chromatograf typ GC 8000 TOP od firmy Finnigan s kvadrupolovým hmotnostním detektorem Voyager Thermo Quest Finnigan. Rozměry kolony byly 60 m délka, 0,25 mm vnější průměr, tloušťka 0,25  $\mu\text{m}$ , se směsí obsahující devadesát pět procent dimethylpolysiloxanu a pět procent diphenylpolysiloxanu. Výsledky byly srovnány s knihovnou NIST 2.0 [12].

### 3.6 Měření s GC-MS

Organická složka byla měřena ve dvou zkouškách. Při prvním měření byly spaliny z PET materiálu adsorbovány na saze zachycené do skelné vaty temperované na 70°C. Skelná vata byla v nástavci umístěna hned za spalovací trubicí. Následně byla ve vialce provedena standardní headspace\* analýza pseudotěkavých organických látek zachycených do sazí. Do vialky o objemu 20 ml byla vložena skelná vata spolu s vláknem carboxenu. Vialka byla z vnějšku zahřívána, přičemž došlo k adsorpci organických složek ze sazí na vlákno. Při druhé zkoušce bylo použito přímo carboxenové vlákno. To bylo umístěno ve speciálním nástavci přímo do proudu nefiltrovaných spalin o teplotě 60°C. Obě vlákna poté byla injektorem vložena do plynového chromatografu za tepelné desorpce 260°C. Carboxenové vlákno mělo průměr 75  $\mu\text{m}$ , jednalo se tedy o metodu SPME tzv. solid phase micro extraction.

---

\* metoda headspace – ve vialce dochází k vyrovnávání parciálních tlaků mezi kapalnou a plynnou fází, část těkavých látek přechází z kapalně fáze do plynné

## 4 Výsledky a diskuse

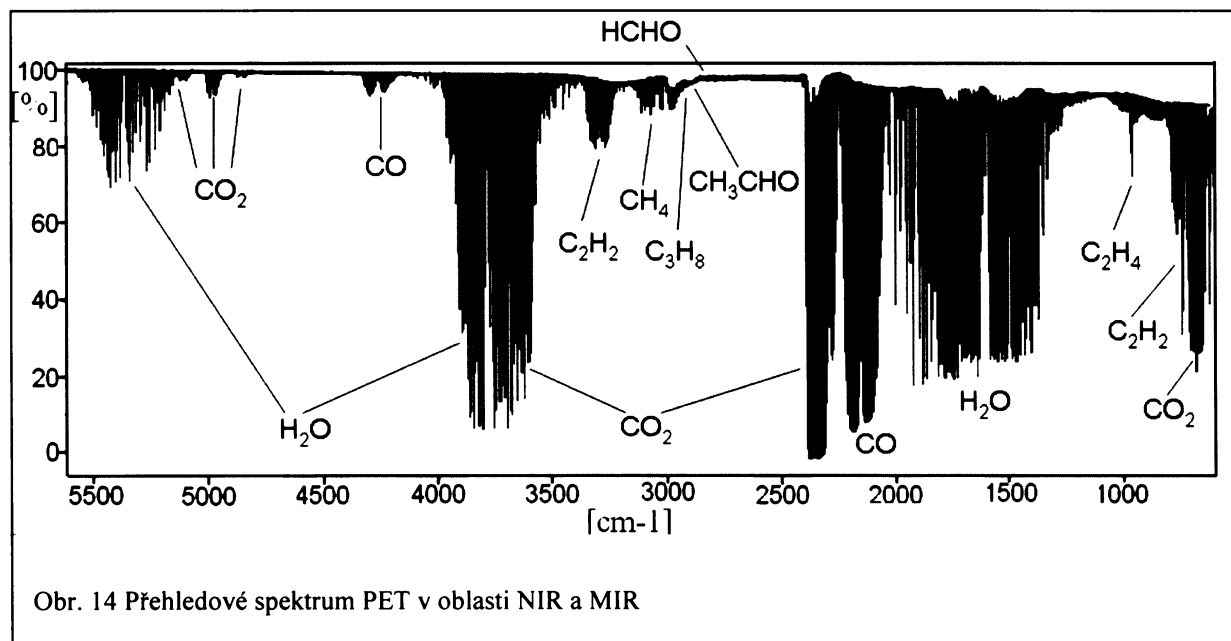
Pomocí FTIR-spektroskopie se podařilo změřit spektra látek přítomných ve spalinách PETu. Na základě porovnání s databázemi a spektry čistých látek naměřených v laboratoři FTIR-spektroskopie bylo možno identifikovat řadu sloučenin anorganického i organického původu. Následující kapitola obsahuje jejich výčet, přehled spekter. U každého spektra je popsán typ vibrace a rozsah, ve kterém daná látka absorbovala.

Tab. 4 Přehled identifikovaných látek nalezených po spálení PETu

Identifikovaná sloučenina	NIR oblast			MIR oblast		
	Rozsah vlnočtů [cm <sup>-1</sup> ]	v	Typ vibrace	Rozsah vlnočtů [cm <sup>-1</sup> ]	v	Typ vibrace
Acetaldehyd	2715	v <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> valenční			
Acetylen	3374	v <sub>1</sub>	CH valenční	730	v <sub>5</sub>	CH valenční
	3289	v <sub>3</sub>	CH valenční			
Ethan	2985	v <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub> valenční			
	2969	v <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> valenční			
	2954	v <sub>1</sub>	CH <sub>3</sub> valenční			
Ethen				949	v <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> kolébavá
Formaldehyd	2779,900	v <sub>1</sub>	CH <sub>2</sub> valenční			
	2778,478					
Methan	3019	v <sub>3</sub>	valenční vibrace			
Propan	2977	v <sub>1</sub>	CH <sub>3</sub> valenční			
	2962	v <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> deformační			

## 4.1. Spektrum PET emisí

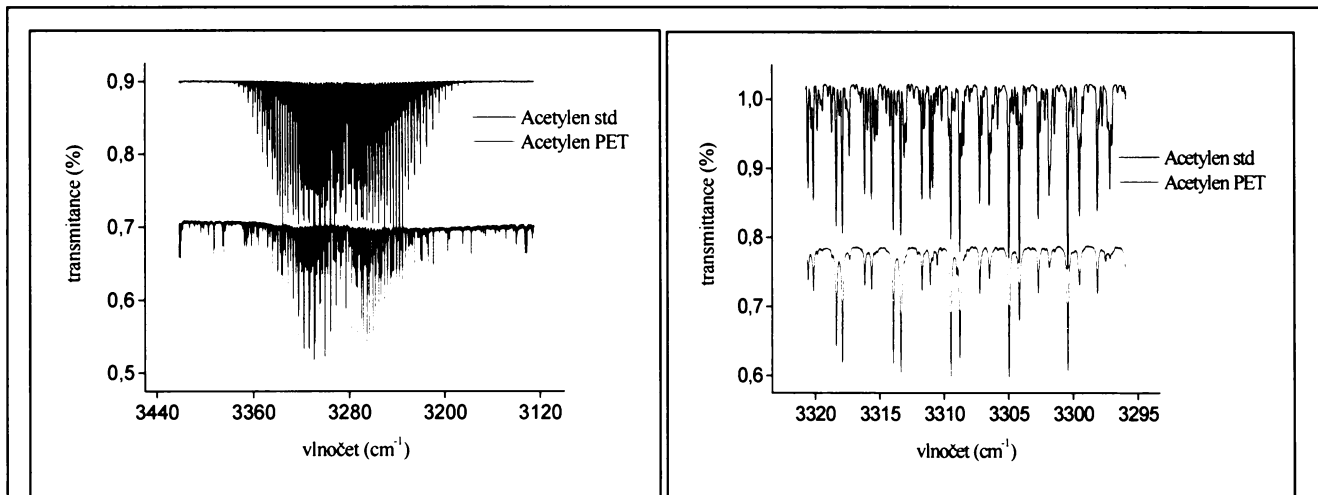
Následující spektrum zachycuje spalné produkty PET materiálu. PET materiál byl spálen v proudu vzduchu a při atmosférickém tlaku byla z vakuové linky plněna kyveta určená k měření plynných produktů pomocí FTIR spektroskopie. Obrázek č. 14 je ukázkou spektrální oblasti NIR a MIR. Podařilo se změřit a identifikovat homologickou řadu nasycených uhlovodíků methan, ethan a propan, nenasycené uhlovodíky ethen a acetylen a také aldehydy – acetaldehyd, formaldehyd.



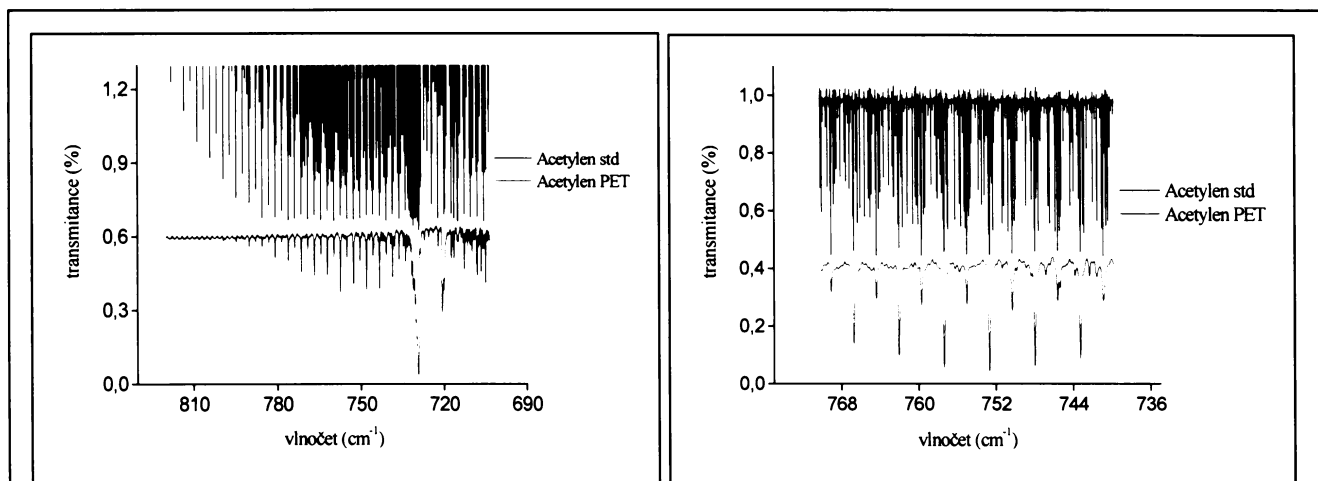
Následuje přehled spekter nebo spíše jen výseků ze spekter patřících jednotlivým látkám. Každá z identifikovaných specií je vždy porovnána se standardem - čistou látkou. K popisu spekter byla použita databáze HITRAN [13]. Na ose x jsou uvedeny rozsahy vlnočtů (cm<sup>-1</sup>) a osa y znázorňuje transmitanci (%).

## 4.2 Acetylen

Obrázek 15 zachycuje spektrum acetylenu změřeno v blízké infračervené oblasti NIR a obr. 16 je ukázkou acetylenu střední infračervené oblasti MIR.



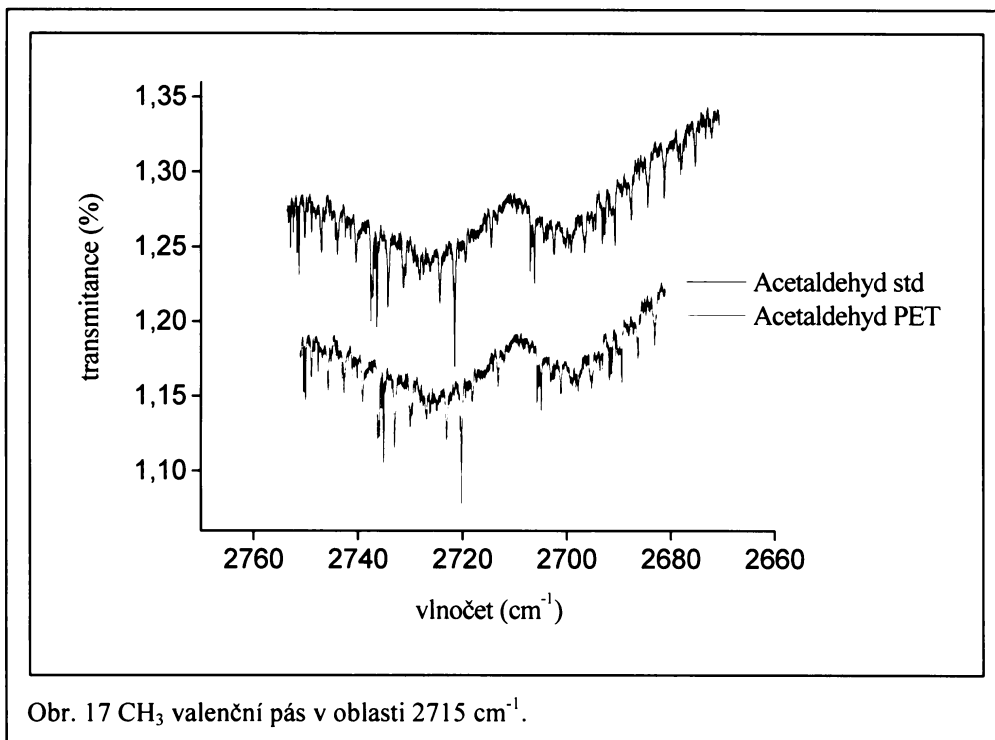
Obr. 15 Vibračně-rotální struktura pásu acetylenu na vlnočtech 3374 a 3289  $\text{cm}^{-1}$  v oblasti NIR. Vpravo je zvětšená oblast .



Obr. 16 Vlevo: CH valenční pás na vlnočtu 730  $\text{cm}^{-1}$  v oblasti MIR. Měřeno s rozlišením 0.02  $\text{cm}^{-1}$  za atmosf.tlaku.

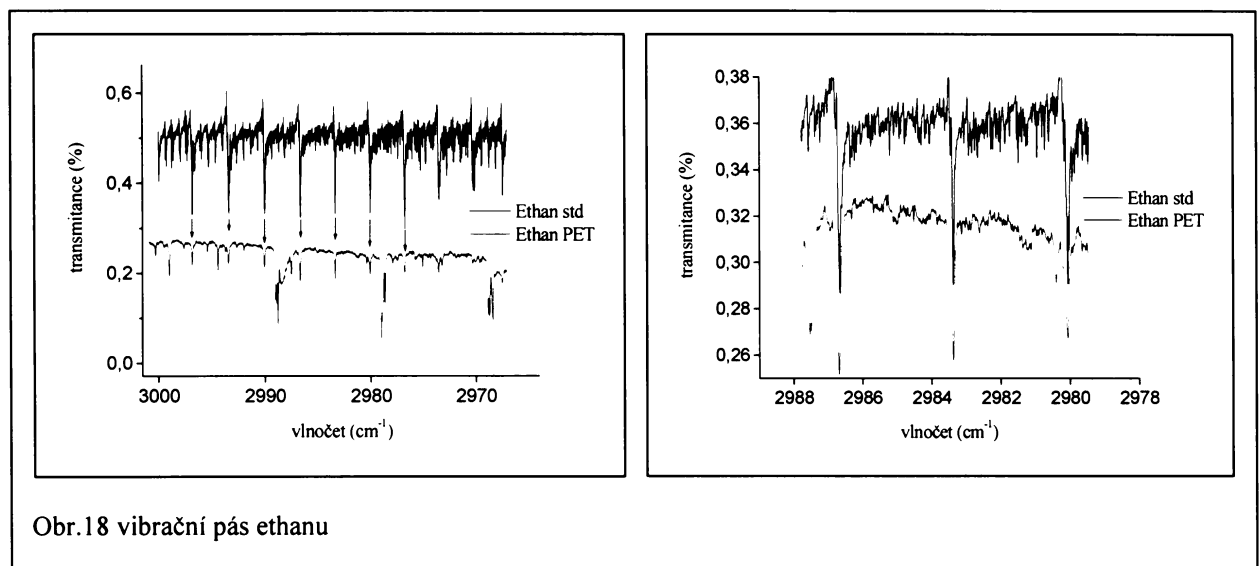
### 4.3 Acetaldehyd

Obrázek 17 je ukázkou spektra acetaldehydu identifikovaného v oblasti NIR.



### 4.4 Ethan

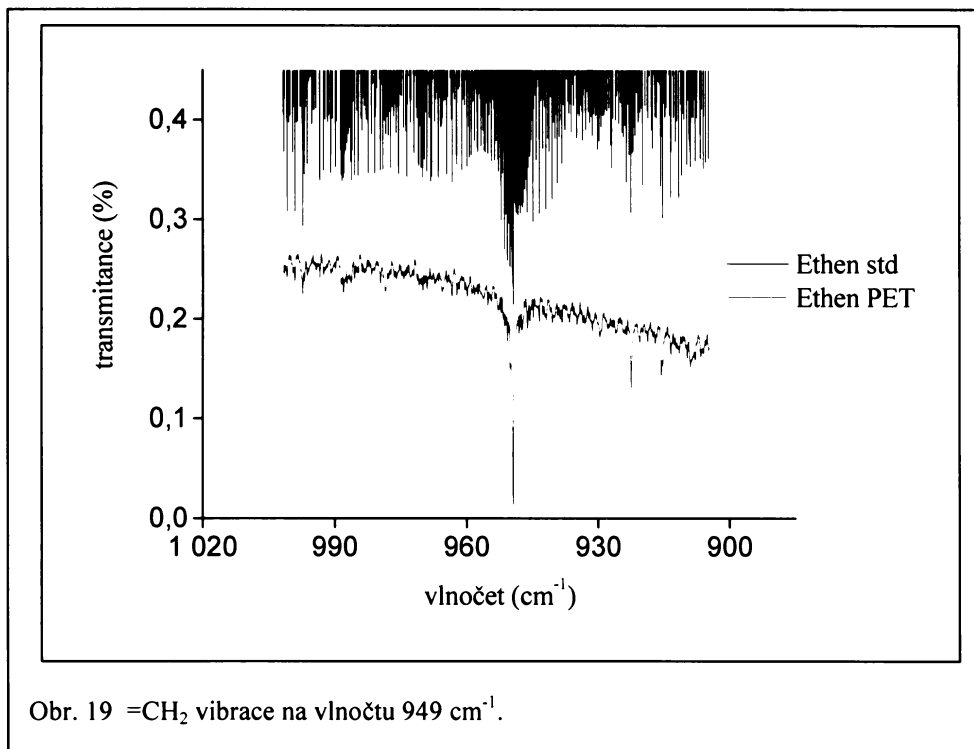
Spektrum ethanu, vibrační pás CH<sub>3</sub> v oblasti 3000 cm<sup>-1</sup>.





## 4.5 Ethen

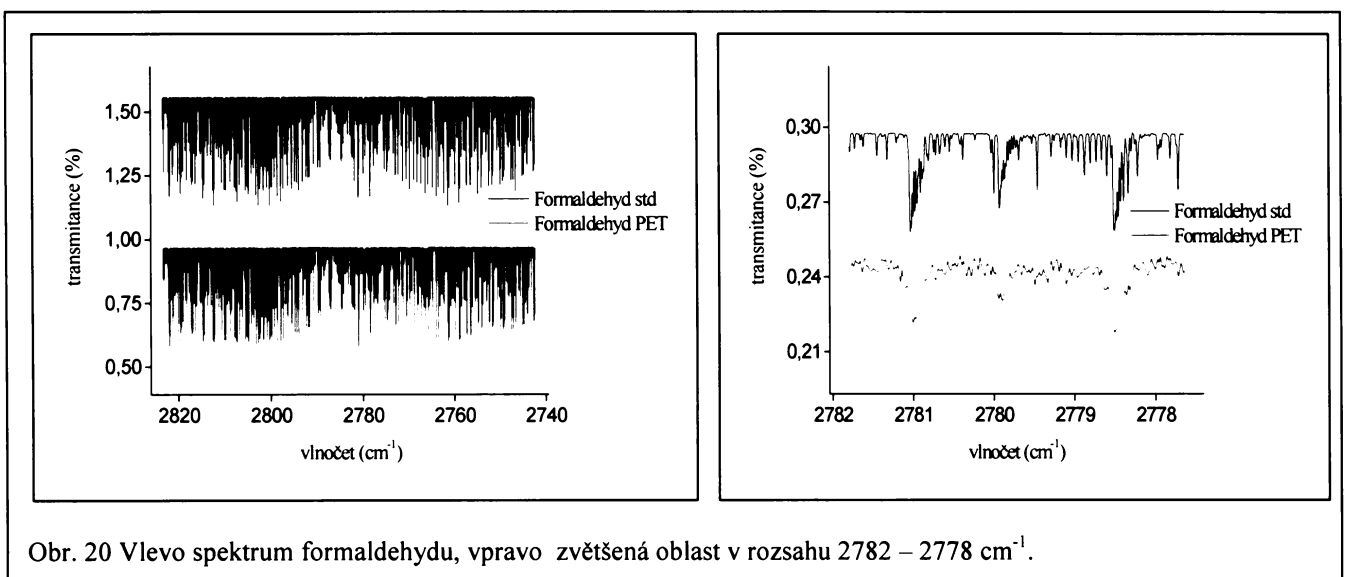
Obrázek 19 představuje výsek spektra ethenu v oblasti MIR na vlnočtu v oblasti 1000 až 900  $\text{cm}^{-1}$ .



Obr. 19  $=\text{CH}_2$  vibrace na vlnočtu 949  $\text{cm}^{-1}$ .

## 4.6 Formaldehyd

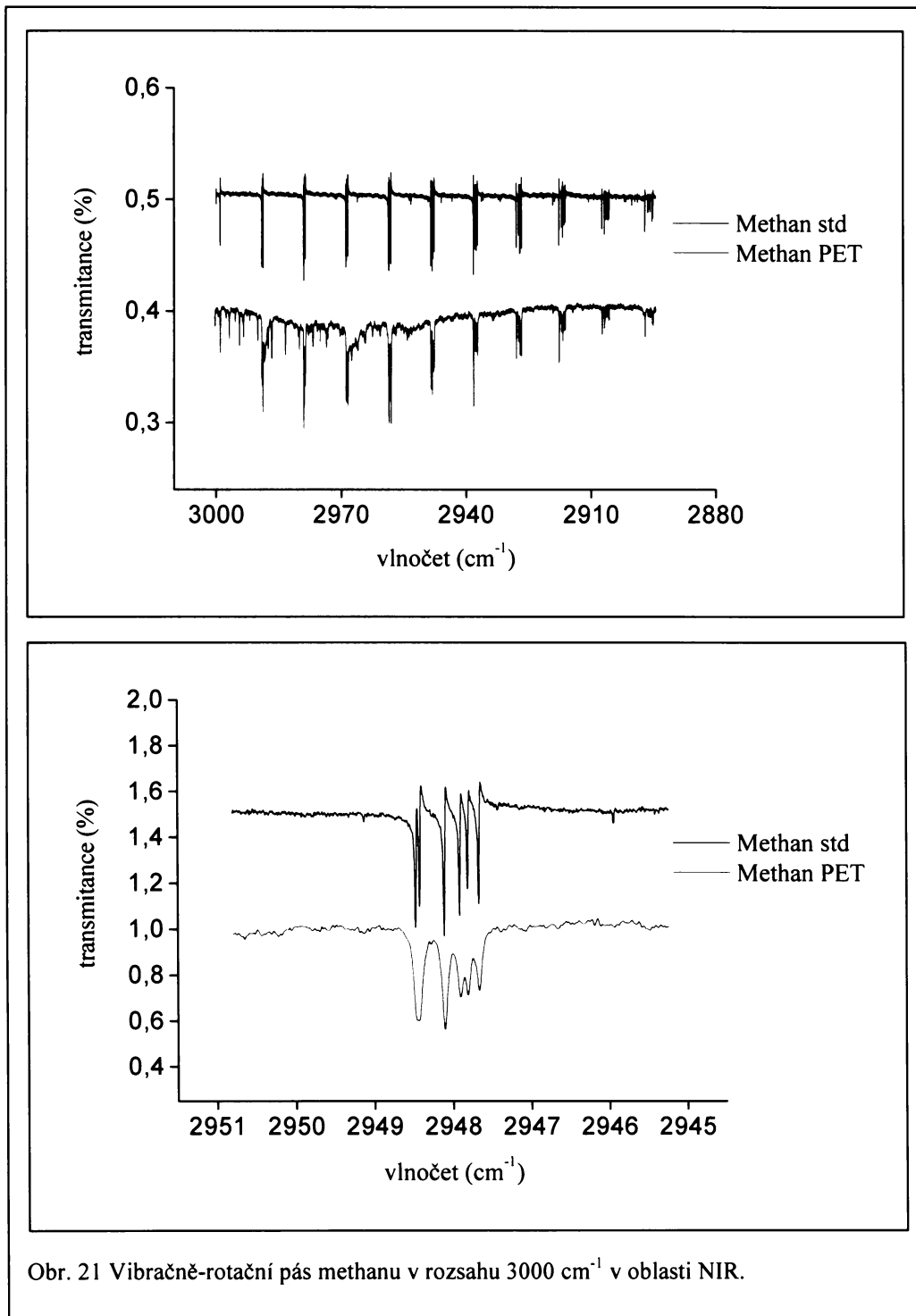
Formaldehyd v oblasti 2779,90 a 2778,48  $\text{cm}^{-1}$ .



Obr. 20 Vlevo spektrum formaldehydu, vpravo zvětšená oblast v rozsahu 2782 – 2778  $\text{cm}^{-1}$ .

## 4.7 Methan

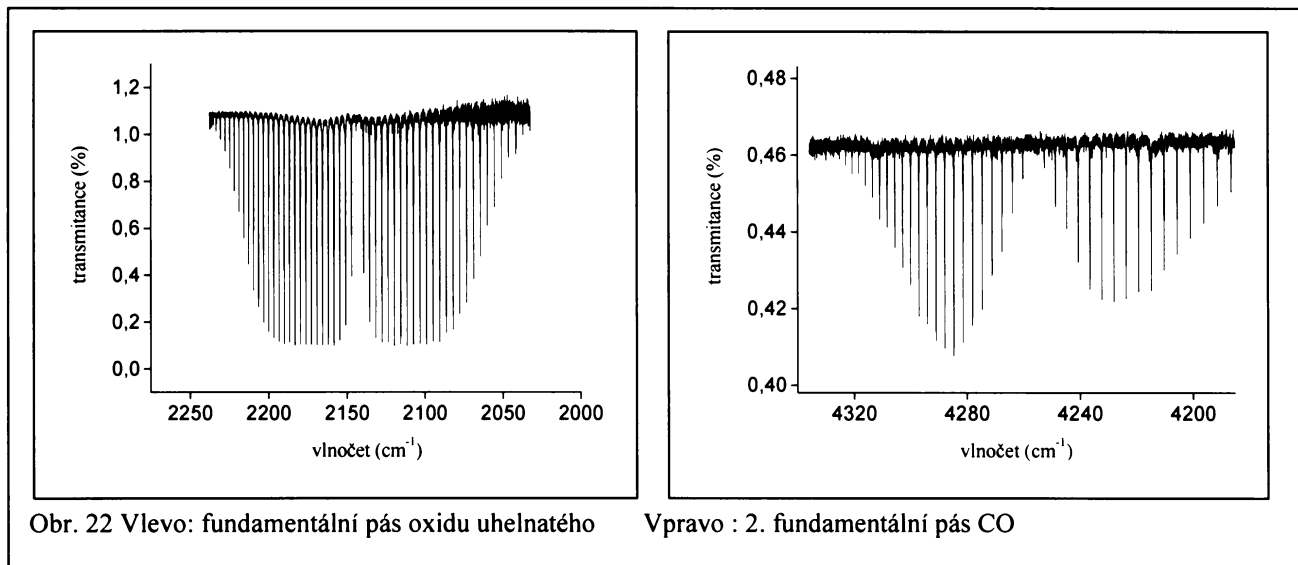
Obrázek 21 zachycuje vibračně-rotací pás v oblasti  $3000\text{ cm}^{-1}$ .



Obr. 21 Vibračně-rotací pás methanu v rozsahu  $3000\text{ cm}^{-1}$  v oblasti NIR.

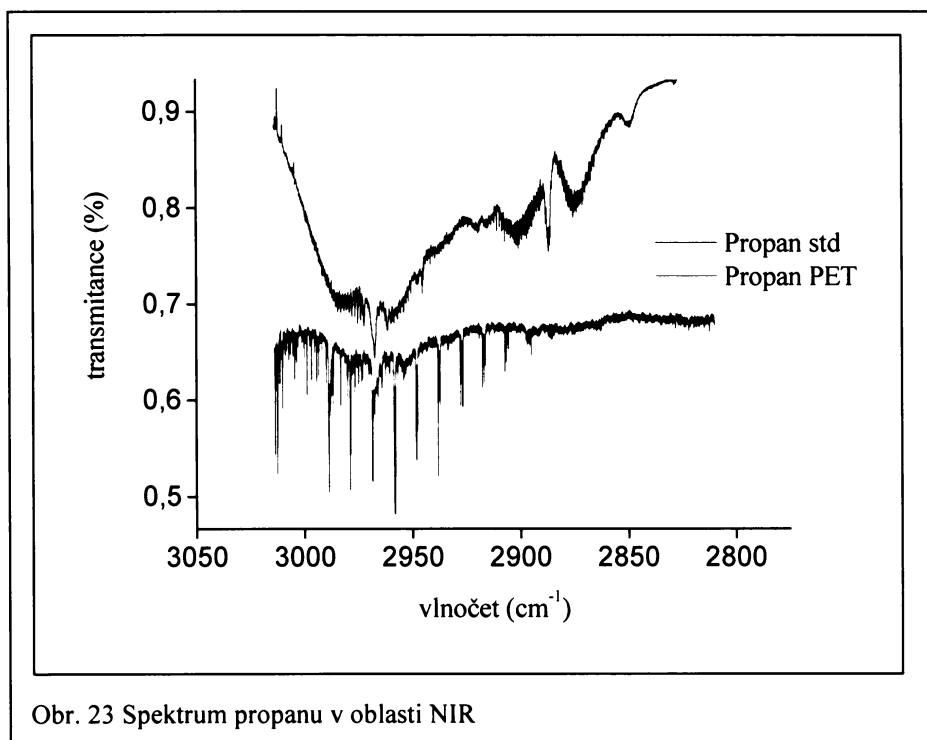
## 4.8 Oxid uhelnatý

Na obrázku 22 je znázorněn rotačně-vibrační pás oxidu uhelnatého.



## 4.9 Propan

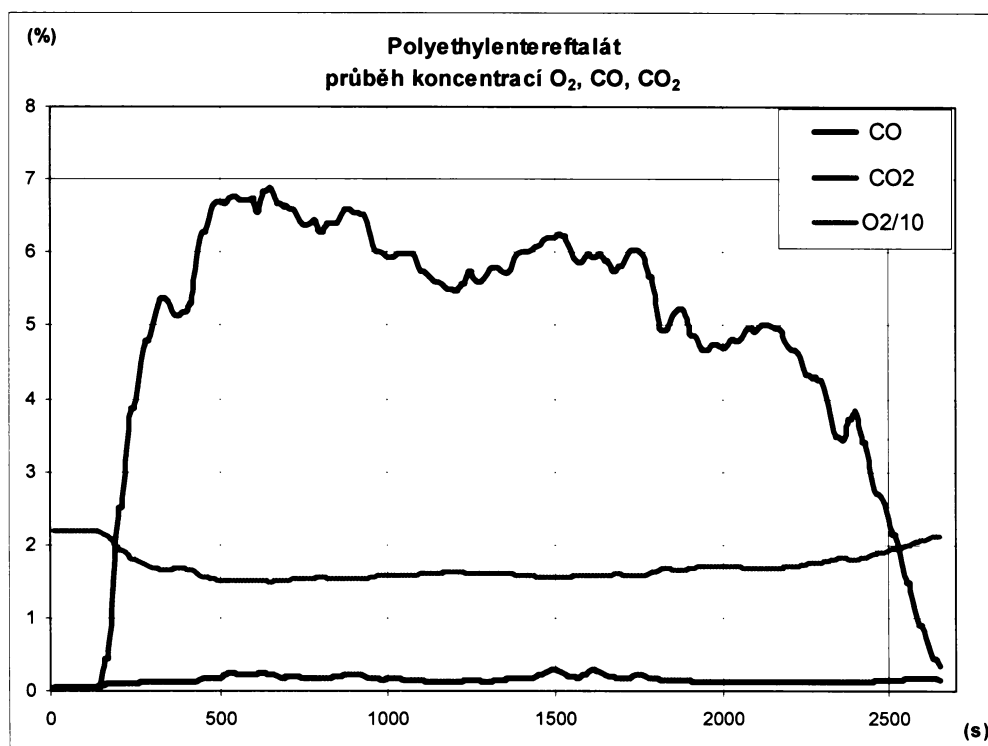
Následující spektrum zachycuje  $\text{CH}_3$  valenční pás v oblasti  $2977\text{ cm}^{-1}$  a  $\text{CH}_2$  v oblasti  $2962\text{ cm}^{-1}$ .



#### 4.10 Stanovení CO, CO<sub>2</sub> a O<sub>2</sub> podle normy DIN 53 436

Polyethylterftalát byl spálen postupem, který předepisuje německá norma DIN 53 436. Za teploty 800°C a při průtoku vzduchu 160 dm<sup>3</sup>/h bylo kontinuálně spáleno 14,88g materiálu. Každých 10 vteřin počítač zaznamenával změnu koncentrace hlavních produktů, jimiž byly oxid uhelnatý, oxid uhličitý a kyslík. U kyslíku se sledoval jeho úbytek v průběhu spalovacího procesu. Délku celého procesu norma stanovuje na dobu 30 minut. Výsledný průběh koncentrací produktů byl zpracován do grafu (viz obr. 24). Ze zváženého množství materiálu a zbytku popela bylo možné jednotlivé látky také kvantifikovat (viz.tab. 5) a porovnat je s mezními hodnotami uváděnými normou DIN 53 436.

Obr. 24 Průběh koncentrací CO<sub>2</sub>, CO a O<sub>2</sub>



Tab. 5 Objemové koncentrace produktů hoření PET

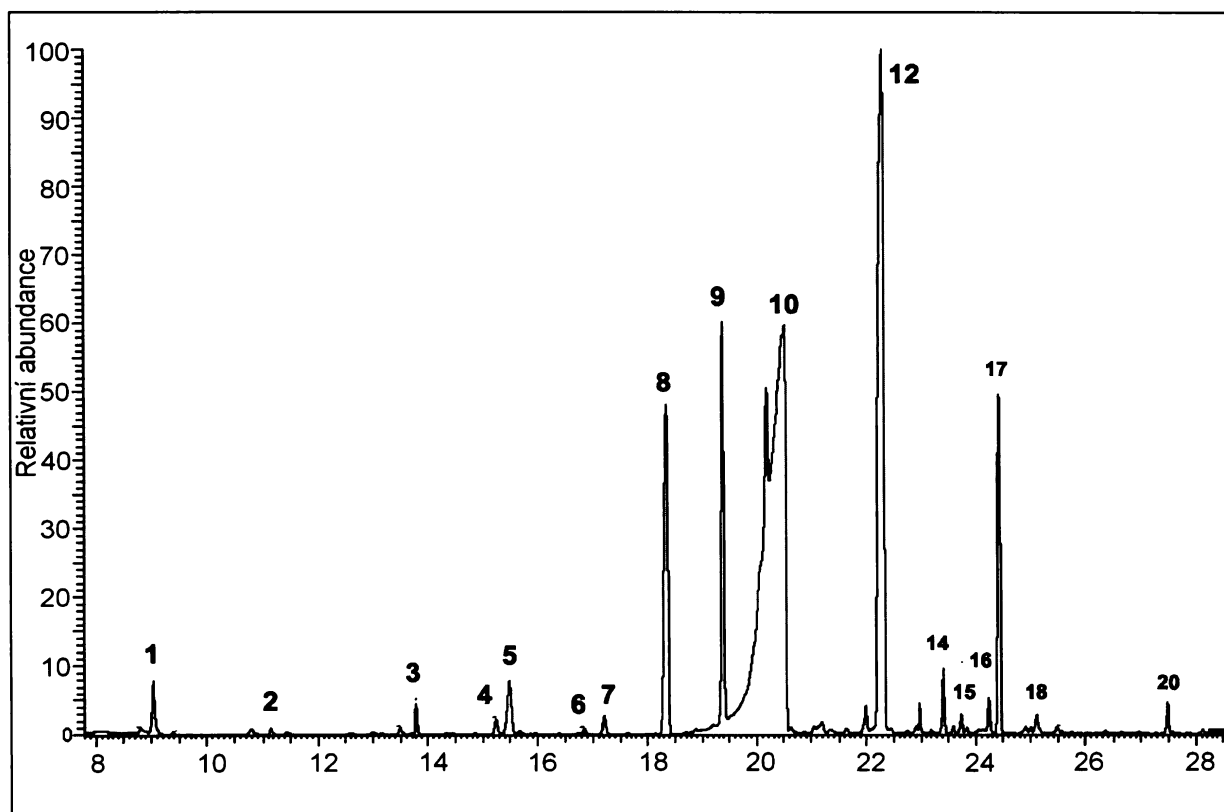
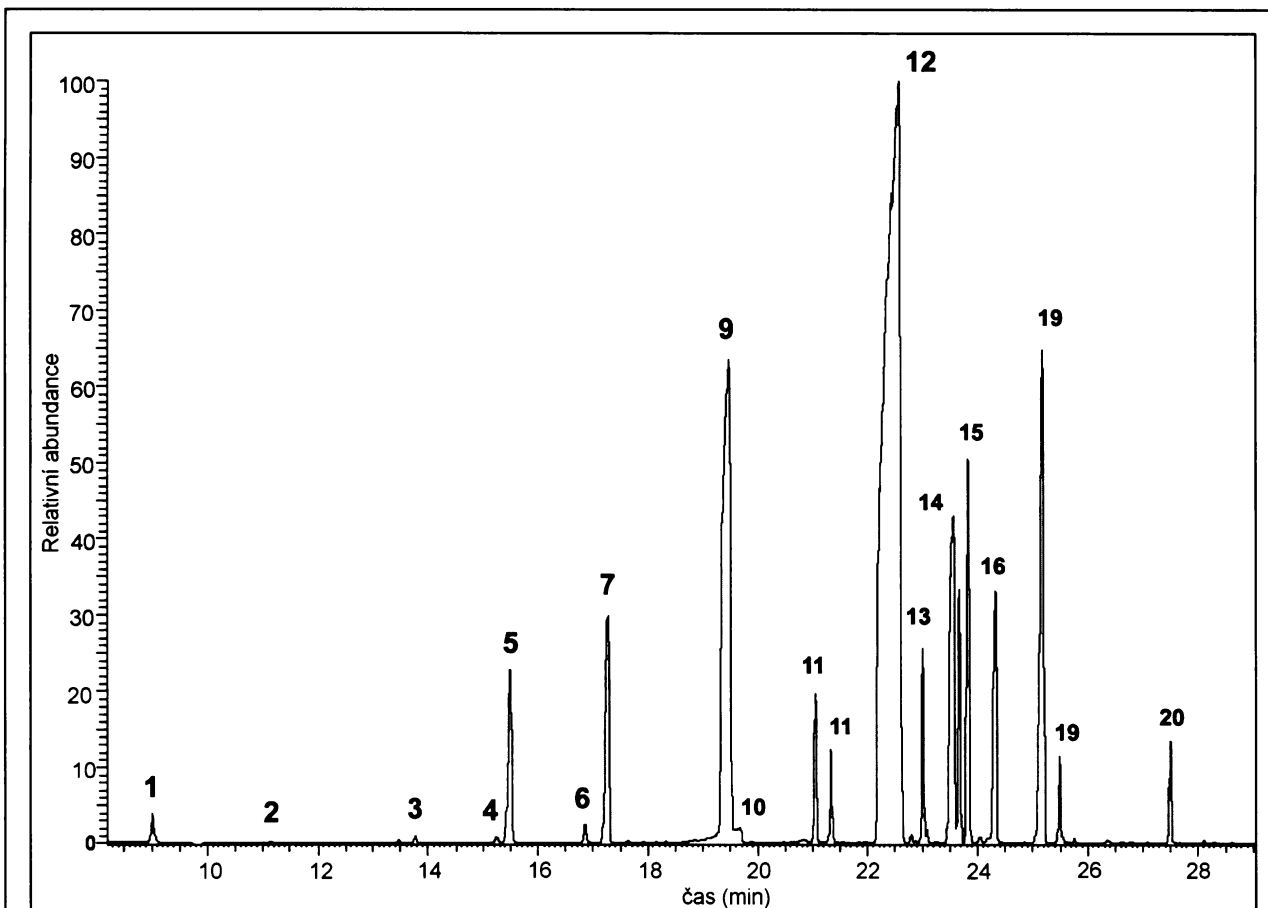
Produkt	Koncentrace	Limitní hodnoty uvedené v normě
CO	1683 ppm	> 8000 ppm
CO <sub>2</sub>	57410 ppm	> 100000 ppm
O <sub>2</sub>	16 %	< 12 %

## 4.11 Výsledky plynové chromatografie s hmotnostní detekcí

Plynovou chromatografií bylo identifikováno celkem dvacet organických specií, jejichž přehled je uveden v tabulce č. 6. Z kvalitativního hlediska poskytla obě stanovení prakticky shodné výsledky. Lišila se v přítomnosti pěti látek, a to acetylbenzoylu, 5-ethyl-1H-indol-2,3 dionu, fluorenu, jež byly identifikovány při druhém měření, dále difenylmethanu a methylfluoreny, jejichž přítomnost potvrdilo první stanovení. Záznamy chromatogramů udává na následující stránce obr. 25

Tab. 6 Výsledky GC-MS

Polyethyltereftalát			1.měření		2.měření	
ozn.	název	sum. vz.	plocha	podíl	plocha	podíl
1	benzen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	23,7	0,38	22,1	0,89
2	toluen	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	1,4	0,02	3,1	0,12
3	styren	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	4,8	0,08	10,4	0,42
4	benzaldehyd	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	5,3	0,08	6,2	0,25
5	fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	150,9	2,41	33,2	1,33
6	inden	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	11,6	0,19	1,7	0,07
7	acetofenon	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	227,2	3,64	8,6	0,34
8	acetylbenzoyl	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	nenalezen		197,4	7,91
9	naftalen	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	938,7	15,02	155,7	6,24
10	kyselina benzoová	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	20,1	0,32	1287,5	51,61
11	methylnaftaleny	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	130,8	2,09	4,3	0,17
12	bifenylyl	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	2981	47,71	576,8	23,12
13	difenylmetan	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	101,2	1,62	nenalezen	
14	bifenylen	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	414,5	6,63	19,5	0,78
15	methylbifenyly	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	429,6	6,88	6,6	0,26
16	dibenzofuran	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O	225,9	3,62	10,2	0,41
17	5 ethyl-1H-indol-2,3-dion	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	nenalezen		133	5,33
18	fluoren	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	nenalezen		9,1	0,36
19	methylfluoreny	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	529	8,47	nenalezen	
20	fenantren	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	53	0,85	9,5	0,38
	<b>plocha celkem:</b>		<b>6248,7</b>	<b>100,00</b>	<b>2494,9</b>	<b>100,00</b>



Obr. 25 Výsledky plynové chromatografie s hmotnostní detekcí.  
 Nahoře: organická složka adsorbovaná na saze zachycené ve skelné vatě.  
 Dole: organická složka zachycená přímo na vlákno carboxenu.

Z hlediska analýz těkavých látek si metoda plynové chromatografie zachovává prioritní postavení. Kombinace plynového chromatografu s hmotnostní detekcí, představuje velice účinné spojení separace s vysoce citlivou detekcí. Výhodou FT-IR spektroskopie je možnost sledování velice široké spektrální oblasti. Díky vysoké citlivosti bylo možno změřit i nepatrná množství látek ve spalinách PET. Ukázalo se, že FT-IR spektroskopie je vhodná pro měření látek s menší molekulovou hmotností. Páry složitých a těžších látek, které se podařilo identifikovat plynovou chromatografií, se v infračervených spektrech slévají a nejsou rozlišena. Dalším důvodem mohla být jejich nízká koncentrace.

Obě metody ve své podstatě poskytly očekávané výsledky. FT-IR spektroskopii se podařilo identifikovat těkavé alifatické uhlovodíky homologické řady C1-C3. Zajímavé bylo srovnání výsledků s literaturou. Oproti pracím Gullóna či Garcíi [1,2] byl ve spalinách PET nalezen formaldehyd a propan, jež výše zmíněné práce ve svých závěrech neuvádějí. Dalšími látkami byly acetylen, ethylen a samozřejmě voda spolu s oxidem uhelnatým a oxidem uhličitým, které jsou typickými produkty spalovacích procesů.

Plynovou chromatografií bylo identifikována široké spektrum látek. Zarážející byla absence těkavých alifatických uhlovodíků C2-C5 ve směsi. Možnou příčinou bylo jejich postupné vytěšňování aromáty v průběhu adsorpce na použitém carboxenovém vláknu.

## **4.12 Účinky látek nalezených v hoření PETu**

Alifatické uhlovodíky jako methan, ethan či propan nemají z hlediska toxikologického velký význam. Methan je nejjednodušším z homologické řady nasycených uhlovodíků. Spolu s ethanem se vyskytují v zemním plynu.

Obecně platí, že toxičtější jsou uhlovodíky nenasycené než nasycené a to díky své reaktivitě. Nalezený ethylen je klasickým produktem spalování. V přírodě se přirozeně vyskytuje jako fytohormon, jež urychluje zrání ovoce nebo též ovlivňuje odbourávání chlorofylu a opadávání listů a květů.

Nebezpečnost oxidu uhelnatého spočívá v jeho nepostřehnutelnosti smysly. Váže se zhruba dvěstěkrát pevněji k vazebnému místu pro kyslík na hemoglobinu než samotný kyslík a vzniká tak karboxyhemoglobin. Akutní otrava vede k zadušení. Vazba na hemoglobin je reversibilní a oxyhemoglobin lze regenerovat zvýšeným parciálním tlakem kyslíku. Menší expozice i chronické otravy se projeví bolestmi hlavy, bušením krve v hlavě, tlakem na prsou,

závratěmi. Mladší lidé jsou na oxid uhelnatý citlivější než starší. Je součástí všech emisí, které při spalování vznikají.

Oxid uhličitý je typickým skleníkovým plynem. Jeho zvyšování v atmosféře je nežádoucí vzhledem k možnému globálnímu oteplování. Za smrtelnou je považována koncentrace 40% objemových ve vzduchu [14].

Formaldehyd je látkou vyskytující se přirozeně kolem nás. Je však prokázaným karcinogenem, způsobuje podráždění očí, sliznic horních dýchacích cest a krku. Vzniká oxidací uhlovodíků v atmosféře. V přírodě je intermediátem v cyklu methanu, je jednou z volatilních látek, která vzniká v prvních stupních dekompozice rostlinných zbytků v půdě. Nejvýznamnějším antropogenním zdrojem formaldehydu je automobilová doprava a přímé emise z výroby a jeho následném použití (př. dřevotříska). Formaldehyd se však ve velké míře vyskytuje také ve vnitřním prostředí budov, kde ovlivňuje lidské zdraví. Nejběžnější produkty, které obsahují formaldehyd jsou pryskyřice, lepidla, izolační materiály, dřevotříska, překližky a tkaniny. Dalšími zdroji jsou cigaretový kouř nebo klasické vaření v domácnostech. Expoziční brány formaldehydu jsou ingesce, inhalace nebo pokožka. Vzhledem ke své rozpustnosti je formaldehyd absorbován v dýchacím a trávicím traktu a je zde též metabolizován. Formaldehyd se v organismu chová jako elektrofil. Je schopen reagovat s makromolekulami jakými jsou DNA či RNA, proteiny a vytvářet tak reversibilní adukty nebo způsobit ireversibilní překřížení vazeb těchto makromolekul [15].

Spolu s formaldehydem je acetaldehyd majoritním kontaminantem ovzduší a také vnitřního prostředí. U experimentálních zvířat byla prokázána karcinogenita, která způsobuje degenerativní změny epitelu dýchacích cest. V těle vzniká biotransformací ethanolu, je podezřelý z poškozování jater, dráždí sliznici a oči.

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH) vznikají spalováním organického materiálu a také přírodními procesy. Majoritním zdrojem jsou domácí topeniště (uhlí, dřevo), automobilová doprava. Nejznámějším je benzo[a]pyren, který je ukazatelem zastoupení PAHů v ovzduší. V hoření PET byl nalezen fenanthren nebo např. fluoreny. U laboratorních zvířat byl prokázán vznik nádorů.

Benzen je do prostředí v největší míře uvolňován z automobilové dopravy, a to až z 80%. Z celkového množství emisí uhlovodíků tvoří 5%. Do lidského organismu se dostává inhalací až 98-99% celkové denní expozice benzenu. Průměrný příjem činí 200 µg pro nekuřáky a 2mg pro kuřáky. Vdechnutý benzen je prakticky okamžitě absorbován plicemi. Udává se, že se takto absorbuje až 50%. Je prokázaným karcinogenem. Nebezpečí benzenu spočívá dále v tom, že nerespektuje přirozené bariery těla jako např. placentu.



Má silné narkotické účinky na centrální nervový systém. Vyvolává závratě, bolesti hlavy, letargii či nevolnost. Hlavními projevy opakované expozice benzenu jsou onemocnění kostní dřeně doprovázená anemií [16].

## 5 Závěr

Cílem této práce bylo identifikovat co možné největší spektrum látek vznikajících při spalování polyethylentereftalátu. Zároveň bylo snahou porovnat mezi sebou dvě metody, a to vysoce rozlišenou FT-IR spektroskopií s metodou plynové chromatografie. Ukázalo se, že se z části mohou tyto metody doplňovat. FT-IR spektroskopií se podařilo identifikovat těkavé uhlovodíky C1-C3. Plynovou chromatografií byly na druhé straně zjištěny složité látky jakými jsou např. bifenyl, methylfluoreny a jiné viz.tab. 6 na straně 28.

Shrnutí výsledků zachycuje tabulka 7.

Tab.7 Shrnutí výsledků

Produkt	FT-IR spektroskopie	GC-MS
CO	nalezen	nalezen <sup>*</sup>
CO <sub>2</sub>	nalezen	nalezen
acetaldehyd	nalezen	nenalezen
acetylen	nalezen	nenalezen
ethan	nalezen	nenalezen
ethen	nalezen	nenalezen
formaldehyd	nalezen	nenalezen
methan	nalezen	nenalezen
propan	nalezen	nenalezen
benzen	nenalezen	nalezen
toluen	nenalezen	nalezen
styren	nenalezen	nalezen
benzaldehyd	nenalezen	nalezen
fenol	nenalezen	nalezen
inden	nenalezen	nalezen
acetofenon	nenalezen	nalezen
acetylbenzoyl	nenalezen	nalezen
naftalen	nenalezen	nalezen
kyselina benzoová	nenalezen	nalezen
methylnaftaleny	nenalezen	nalezen
bifenyl	nenalezen	nalezen
difenylmetan	nenalezen	nalezen
bifenylen	nenalezen	nalezen
methylbifenyly	nenalezen	nalezen
dibenzofuran	nenalezen	nalezen
5 ethyl-1H-indol-2,3-dion	nenalezen	nalezen
fluoren	nenalezen	nalezen
methylfluoreny	nenalezen	nalezen
fenantren	nenalezen	nalezen

<sup>\*</sup> CO a CO<sub>2</sub> nebyly identifikovány přímo GC-MS, ale přítomnost byla potvrzena během spalování podle normy DIN 53 436.

## Seznam literatury

1. Martín-Gullón, I.; Esperanza, M.; Font, R.: Kinetic model for the pyrolysis and combustion of poly(ethylene terephthalate) (PET). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58-59, 635-650 (2001)
2. García, Angela N.; Esperanza, Mar M.; Font, R.: Comparison between product yields in the pyrolysis and combustion of different refuse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 68-69, 577-598 (2003)
3. Petcore <<http://www.petcore.org>>
4. Německá norma DIN 53 436
5. Trchová, J.: Jak vibrují atomy v molekulách. Dostupné z URL <http://www.otevrenaveda.cz/ov/users/Image/default/C1Kurzy/NH 2006 pdf/15.pdf> [cit. 22.12. 2006]
6. Papoušek, D. *O kvantech energie, molekulách a vesmíru*. 1. vyd. Praha : Academia, 1985. 216 s.
7. Horák, Milan, Papoušek, Dušan. *Infračervená spektra a struktura molekul : použití vibrační spektroskopie při určování struktury molekul*. 1. vyd. Praha : Academia, 1976. 840 s.
8. Rychlovský, P.; Čermáková, L.; Němcová, I. *Spektrometrické analytické metody*. Skriptum. 1. vyd. Praha : Vydavatelství Karolinum, 1997
9. Ferus, M. FT-IR spektrometrie plynných polutantů. Bakal. práce, PřF UK, Praha 2006
10. Gronholz, J.; Herres, W.: *Understanding FT-IR Data Processing*. Dr. Alfred Huethig Publishers, CAL 1984 (418 – 425).
11. Kubelík, P. Zdroje spektroskopických dat pro identifikaci molekul znečišťujících ovzduší. Bakal. práce, PřF UK, Praha 2006
12. Databáze NIST. Dostupné z URL <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>
13. Databáze HITRAN. Dostupné z URL <<http://cfa-www.harvard.edu/HITRAN/>>
14. Databáze TOXNET. Dostupné z URL <<http://toxnet.nlm.nih.gov/>>
15. Formaldehyde Chapter 5.8. Dostupné z URL <[http://www.euro.who.int/document/aicq/5\\_8formaldehyde.pdf](http://www.euro.who.int/document/aicq/5_8formaldehyde.pdf)>
16. Larsen, J., C.; Larsen P., B. : *Chemical carcinogens*. Environmental Science and Technology. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1998
17. Coates, J. : *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*. Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2000 (10815-10837)

## **Příloha – DIN 53 436**

Erzeugung thermischer Zersetzungsprodukte  
von Werkstoffen unter Luftzufuhr und ihre  
toxikologische Prüfung  
Zersetzungsgerät und Bestimmung der Versuchstemperatur

**DIN**  
**53 436**  
Teil 1

Producing thermal decomposition products from materials in an air stream and their toxicological testing, decomposition apparatus and determination of test temperature

Produits de décomposition thermique de matériaux dans un courant d'air et essais toxicologiques; appareil de décomposition et détermination de la température d'essai

Maße in mm

### 1 Zweck

Das in dieser Norm beschriebene Gerät (G) dient dazu, feste und flüssige Stoffe unter definierten Bedingungen im Luftstrom thermisch zu zersetzen.

Ferner wird ein Verfahren zur Bestimmung der Versuchstemperatur (T) beschrieben.

### 2 Bezeichnungen

#### 2.1 Bezeichnung für das Gerät

Bezeichnung für das Zersetzungsgerät zur Bestimmung der Versuchstemperatur (G)

Prüfgerät DIN 53 436 – G

#### 2.2 Bezeichnung des Verfahrens

Bezeichnung des Verfahrens nach DIN 53 436 Teil 1 (01) zur Bestimmung der Versuchstemperatur (T)

Prüfung DIN 53 436 – 01 – 81 – T

### 3 Gerät\*)

Das Gerät besteht aus einem Rohr aus Quarzglas (Abschnitt 3.1), einem Ringofen (Abschnitt 3.2) und einem Strömungsmesser (Abschnitt 3.3) und einer Kuvette (Abschnitt 3.4).

**3.1** Das Rohr aus Quarzglas (im folgenden kurz „Quarzrohr“ genannt) ist  $(1000 \pm 300)$  mm lang, hat einen äußeren Durchmesser von  $(40 \pm 1)$  mm und eine Wanddicke von  $(2 \pm 0,5)$  mm.

**3.2** Der das Quarzrohr umschließende Ringofen ist  $(100 \pm 1)$  mm lang und muß in Längsrichtung des Quarzrohres durch einen automatischen Vorschub kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von  $(10 \pm 0,5)$  mm/min bewegbar sein. Die Heizwicklung muß so bemessen sein, daß die Anforderungen hinsichtlich des Temperaturverlaufs (siehe Abschnitt 5.2) erfüllt sind und Temperaturen entsprechend Vergleichskörpertemperaturen (siehe Abschnitt 5.3) bis  $600^\circ\text{C}$  erreicht werden können. In der Heizwicklung ist ein Thermoelement eingebaut. Eine Regelvorrichtung muß in Verbindung mit diesem Thermoelement gestatten, die Vergleichskörpertemperatur entsprechend den Anforderungen nach Abschnitt 5.2 konstant zu halten.

**3.3** Der Strömungsmesser muß gestatten, die je Zeiteinheit zugeführte Luftmenge (Frischlufte bzw. Raumluft) auf 2 Prozent zu messen.

**3.4** Als Probenhalter dient eine Kuvette.

Die Kuvette ist eine Rohrschale aus Quarzglas von 1,7 mm Dicke, deren Querschnitt einen Halbkreisring von Außen-

radius  $(15 \pm 1)$  mm darstellt und deren Länge in der Regel 400 mm beträgt. An den Enden der Kuvette sind Wülste von 2 mm Höhe über die Rohrsohle ausgebildet (Bild 1). Wird ein anderer Probenhalter verwendet, muß er im Prüfbericht angegeben werden.

### 4 Vergleichskörper\*)

Der Vergleichskörper besteht aus einem Streifen aus nichtrostendem austenitischem Stahl (Kurzname nach DIN 17 440: X 10 CrNiTi 18 9; Werkstoffnummer: 1.4541) mit den Maßen  $(200 \times 5 \times 2)$  mm, auf dessen Mitte in eine Rinne (Tiefe 1 mm; Breite 1,2 mm) auf 10 mm Länge ein NiCr-Ni oder Chromel-Alumel Mantelthermoelement von 1 mm Außendurchmesser mit hochschmelzendem Silberlot hart aufgelötet und der mit zwei Auflagestiften von 1 mm Durchmesser versehen ist (Bild 2). Der Vergleichskörper ist vor der ersten Messung durch zweimaliges Aufheizen auf  $(550 \pm 50)^\circ\text{C}$  Vergleichskörpertemperatur anzulassen.

### 5 Bestimmung der Versuchstemperatur

Die Versuchstemperatur und die Temperaturverteilung werden mit dem in Abschnitt 4 beschriebenen Vergleichskörper bestimmt.

#### 5.1 Durchführung

Der Ofen wird in Stellung 1 (Bild 3) auf eine gewünschte Temperatur aufgeheizt. Die der vorgegebenen Ofentemperatur entsprechende Vergleichskörpertemperatur wird in der Weise bestimmt, daß der Vergleichskörper entsprechend dem Bild 3 in das Quarzrohr eingelegt<sup>1)</sup>, die Luftleitung<sup>2)</sup> an den Rohreingang angeschlossen und der Ofenvorschub in Richtung Stellung 2 (Bild 3) in Gang gesetzt wird. Die Temperatur der Meßstelle am Vergleichskörper wird punktwise oder kontinuierlich mit einem Kompensationsschreiber registriert. Die höchste der so registrierten Temperaturen stellt die Vergleichskörpertemperatur dar. Es sind mindestens drei Messungen bei gleicher Ofentemperatur durchzuführen. Die Abweichung zum Mittelwert darf nicht größer als  $\pm 3\%$  sein.

\*) Über die Bezugsquellen gibt Auskunft: DIN-Bezugsquellen für normgerechte Erzeugnisse im DIN-Büro, Burggrafenstraße 4-10, 1000 Berlin 30.

1) Wird die Messung ohne Kuvette durchgeführt, so ist dies im Versuchsbericht anzugeben.

2) Der Luftstrom ist dem Versuchsziel entsprechend zu wählen.

Fortsetzung Seite 2 und 3  
Erläuterungen Seite 3

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.

**5.2 Temperaturverlauf**

Der Verlauf der Meßstellentemperatur muß den Angaben in der Tabelle entsprechen bei einem Luftdurchsatz zwischen 100 und 300 l/h.

Meßzeitpunkt <i>t</i> Minuten	Temperatur $\theta$ der Meßstelle in Prozent des Maximalwertes $\theta_{max}$
$t_{\theta_{max}} - 10$	$(15 \pm 10)$
$t_{\theta_{max}} - 5$	$(65 \pm 10)$
$t_{\theta_{max}}$	100
$t_{\theta_{max}} + 5$	$(70 \pm 10)$
$t_{\theta_{max}} + 10$	$(45 \pm 10)$

**5.3 Versuchstemperatur**

Der Mittelwert der Vergleichkörpertemperaturen gilt als Versuchstemperatur.

**5.4 Referenzkurve**

Die bei verschiedenen Ofentemperaturen ermittelten Vergleichkörpertemperaturen können zur Kontrolle der Prüfeinrichtung in einer Referenzkurve dargestellt werden, aus der sich die zu einer gewünschten Vergleichkörpertemperatur zwischen 200 und 600 °C gehörende Reglerstellung für die Ofentemperatur bei gegebenem Luftstrom entnehmen läßt.

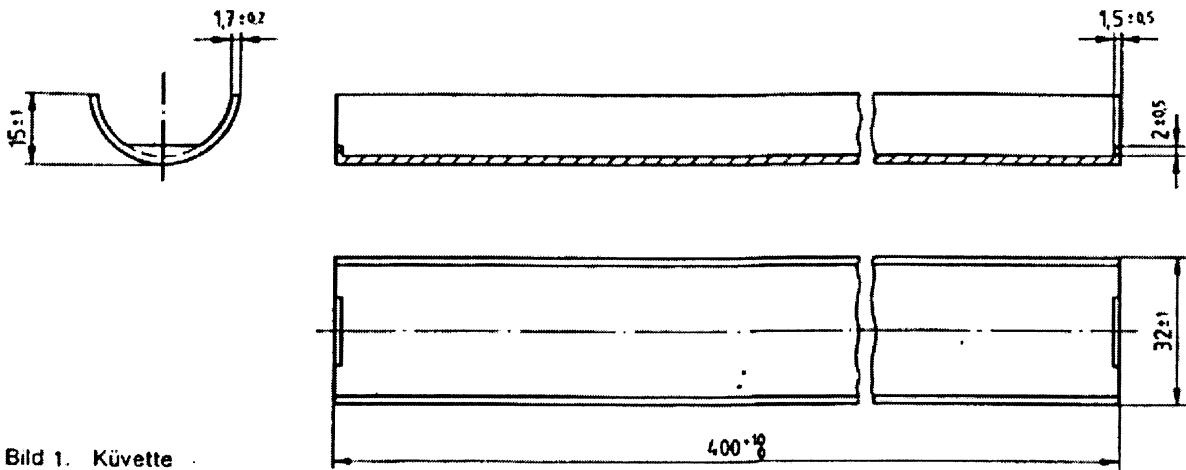


Bild 1. Küvette

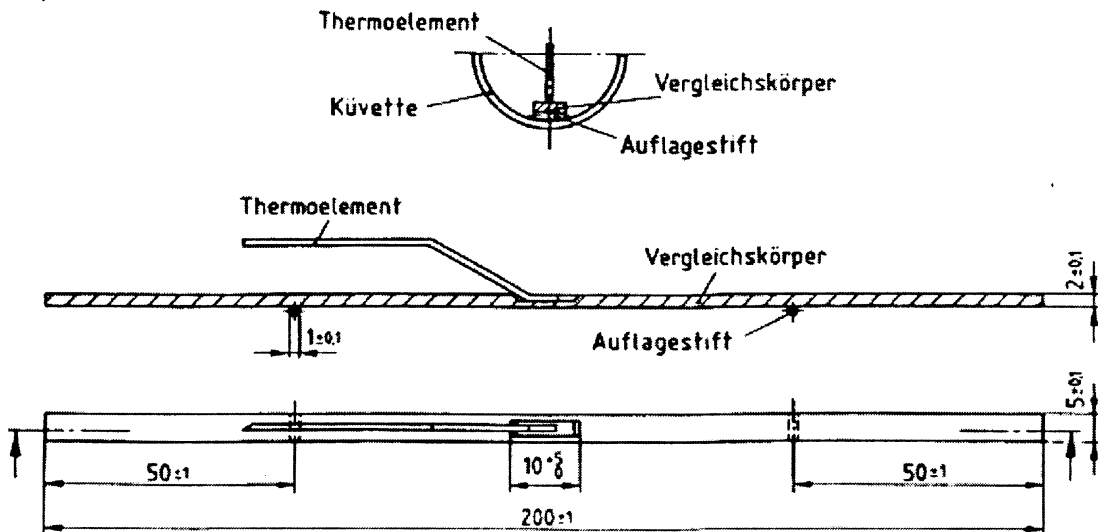


Bild 2 Vergleichskörper (a) und Lage in der Küvette (b)

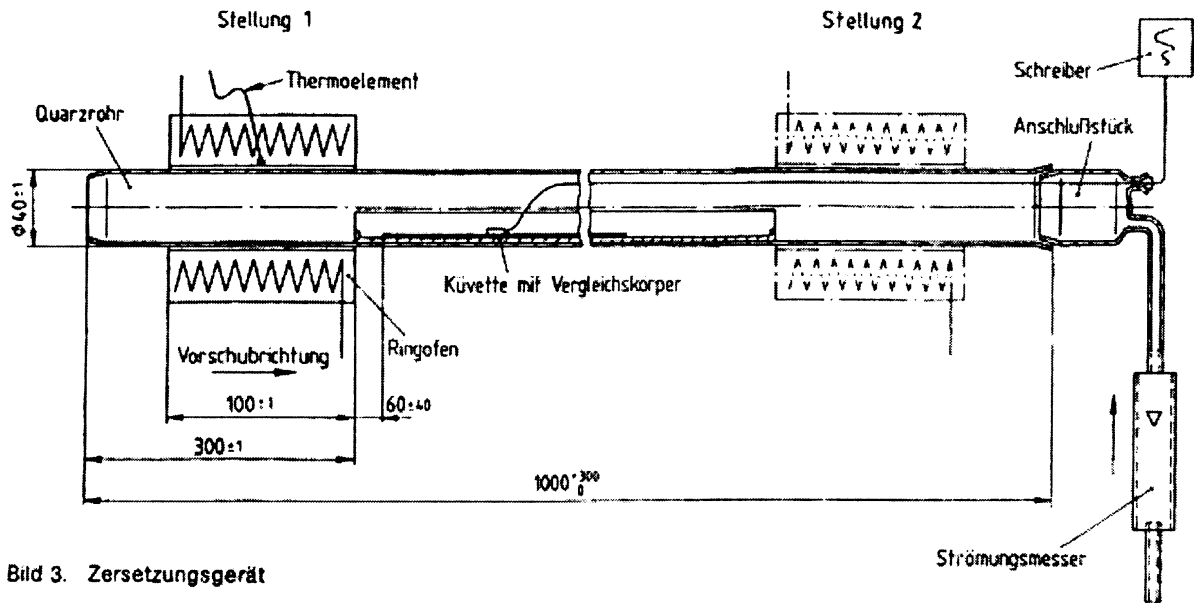


Bild 3. Zersetzungsgerät

### Weitere Normen

DIN 53436 Teil 2 (Vornorm) Erzeugung thermischer Zersetzungsprodukte von Werkstoffen unter Luftzufuhr und ihre toxikologische Prüfung; Verfahren zur thermischen Zersetzung

### Erläuterungen

Der Arbeitsausschuß NMP 853 „Prüfverfahren zur Ermittlung der Toxizität von Schwel- und Brandgasen“ hat diese Norm erarbeitet. Sie basiert auf dem in der Zwischenzeit zurückgezogenen Norm-Entwurf DIN 53436, Ausgabe August 1966.

Seit Ende 1966 wurden mit dem Zersetzungsgerät in zahlreichen Laboratorien Erfahrungen gesammelt, die in der vorliegenden Norm berücksichtigt wurden.

Die Beibehaltung der Versuchstemperatur in Form der sogenannten Vergleichskörpertemperatur war notwendig, da an Materialien unterschiedlicher Farben Infrarotabsorption und Wärmeleitfähigkeit bei gleicher vorgegebener Ofentemperatur unterschiedlicher Oberflächentempera-

turen eintreten, deren Messung mit vertretbarem Aufwand nicht möglich wäre.

Da in ungünstigen Fällen Verpuffungen beim Betrieb des Gerätes auftreten können, ist die Verwendung von Schutzvorrichtungen (engmaschiger Drahtkäfig) zu empfehlen; außerdem sollte auf möglichst große Querschnitte der Gasabzugsöffnungen geachtet werden.

Der Temperaturbereich von 200 bis 600 °C am Vergleichskörper, der durch Ofentemperatur zwischen etwa 300 und 700 °C eingestellt wird, wurde gewählt, da in diesem Bereich erfahrungsgemäß bei der Mehrzahl der Stoffe die pyrolytische Zersetzung erfolgt.

Generation of thermal decomposition products from materials in an air stream  
for toxicological testing; thermal decomposition method  
Génération de produits de décomposition thermique de matériaux dans un courant  
d'air pour des essais toxicologiques; méthode de décomposition thermique

Ersatz für die  
im Januar 1986  
zurückgezogene  
Ausgabe 04 81

Maße in mm

## 1 Zweck

Zweck des in dieser Norm beschriebenen Verfahrens ist eine einheitliche thermische Behandlung der zu prüfenden Werkstoffe, um kontinuierliche Zersetzungsprodukte zu erzeugen.

4.5 Bei Schüttgütern und Flüssigkeiten werden 1,2 g je 100 mm Länge gleichmäßig auf die Küvette des Gerätes verteilt. Feinkörnige Schüttgüter werden mit einem Druck von 1,5 g/cm<sup>2</sup> gepreßt (z. B. durch Auflegen eines Holzstabes mit den Maßen 400 mm x 30 mm x 15 mm).

## 2 Bezeichnung des Verfahrens

Bezeichnung des Verfahrens nach DIN 53 436 Teil 2 (02) zur thermischen Zersetzung (TH):

Prüfung DIN 53 436 - 02 - TH

## 3 Gerät

Nach DIN 53 436 Teil 1.

## 5 Versuchstemperatur

Als Versuchstemperaturen gelten die nach DIN 53 436 Teil 1 ermittelten Vergleichskörpertemperaturen, im Regelfall 300, 400, 500 und 600 °C.

Die Versuchstemperatur ist zu Beginn jeder Versuchsreihe, mindestens einmal täglich, zu überprüfen. Bei Proben, die ohne Küvette geprüft werden, ist der Vergleichskörper direkt auf der Quarzrohrsohle aufzulegen.

## 4 Herstellung und Vorbehandlung der Proben

4.1 Von dem zu prüfenden Werkstoff wird die Dichte bzw. die Flächenmasse nach den jeweiligen Prüfnormen bestimmt und gegebenenfalls die Dicke, auf ± 0,1 mm, gemessen.

4.2 Aus Werkstoffen, deren Dichte 0,4 g/cm<sup>3</sup> und mehr beträgt, werden Proben mit den Maßen 400 mm x 15 mm x 2 mm hergestellt<sup>1)</sup>, die anschließend mindestens 24 Stunden im Normalklima DIN 50 014-23/50-1 oder DIN 50 014-20/65-1 gelagert werden.

4.3 Bei Werkstoffen, deren Dichte weniger als 0,4 g/cm<sup>3</sup> ist, wird die Dicke so bemessen, daß die Massebelegung der eines Stoffes der Dichte 0,4 g/cm<sup>3</sup> entspricht. Die Probendicke darf maximal 30 mm betragen.

4.4 Flächige Stoffe (Folien, Textilien) werden gegebenenfalls mehrlagig so angeordnet, daß ihre Gesamtmasse auf die Probenlänge gleichmäßig verteilt zwischen 3,6 und 7,2 g beträgt. Die Anzahl der Lagen in Abhängigkeit von der flächenbezogenen Masse ist Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1.

Flächenbezogene Masse g/m <sup>2</sup>	Anzahl der Lagen
bis 200	6
über 200 bis 300	4
über 300 bis 400	3
über 400 bis 600	2
über 600	1

<sup>1)</sup> Abweichungen von diesen Maßen sind zulässig, müssen jedoch im Prüfbericht angegeben und begründet werden.

## 6 Lage von Küvette und Probe

Die Proben sollen sich mit ihren Breitseiten in horizontaler Ebene befinden (bei Werkstoffen, deren Dichte weniger als 0,4 g/cm<sup>3</sup> beträgt, siehe Abschnitt 4.3).

Die Küvette mit der Probe soll bei der Messung auf der Quarzrohrsohle aufliegen. Ein Küvettenende soll mit der Vorderkante des Ringofens bei Stellung 1 nach Bild 1 abschließen.

## 7 Anschluß von Prüfgeräten

Die Verbindung mit den Prüfgeräten ist über ein Rohr aus inertem Material von gleichem Querschnitt (mit geeigneten Schliffverbindungen oder Muffen) herzustellen. An seinem Ende sind das Expositionssystem bzw. andere Geräte unmittelbar anzuschließen.

## 8 Versuchsdurchführung

8.1 Der dem Versuchsziel entsprechend gewählte Luftstrom ist einzustellen.

8.2 Der Ringofen des Gerätes wird in Stellung 1 (siehe Bild 1) bis zum Erreichen der Temperatur, die der Versuchstemperatur entspricht, aufgeheizt.

8.3 Die Küvette mit der Probe wird in das Quarzrohr nach Abschnitt 6 eingelegt, der Vorschub in Gang gesetzt und der Ringofen bis in Stellung 2 durchgeföhren.

Fortsetzung Seite 2

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.



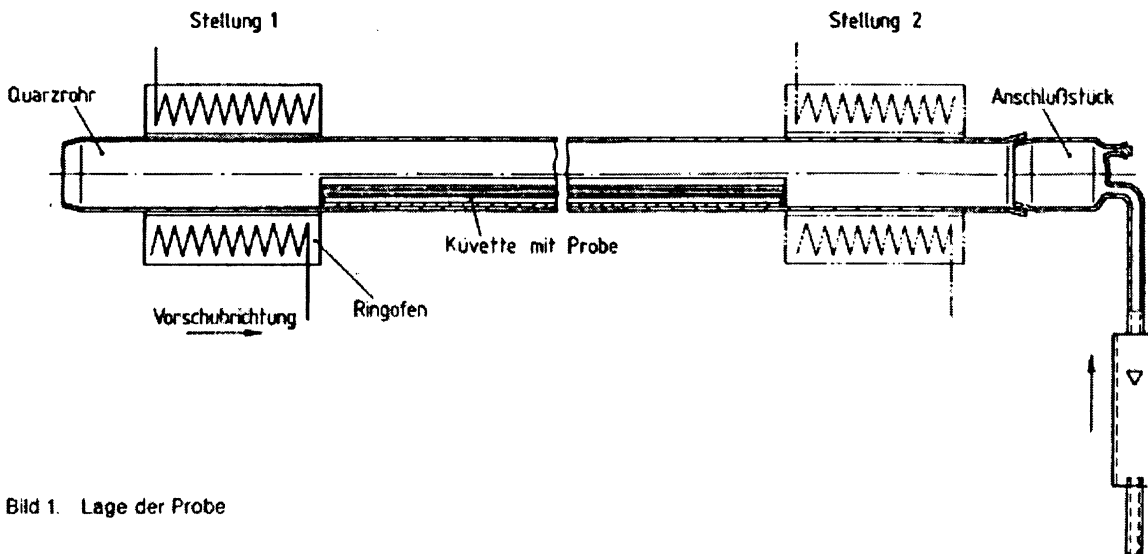


Bild 1. Lage der Probe

### Zitierte Normen

- DIN 50 014 Klimate und ihre technische Anwendung; Normalklimate  
DIN 53 436 Teil 1 Erzeugung thermischer Zersetzungsprodukte von Werkstoffen unter Luftzufuhr und ihre toxikologische Prüfung; Zersetzungsgerät und Bestimmung der Versuchstemperatur

### Weitere Unterlagen

- [1] H. J. Einbrodt, J. Hupfeld, F. H. Prager, H. Sand:  
The Suitability of the DIN 53 436  
Test Apparatus for the Simulation of a Fire Risk Situation with Flaming Combustion  
Journal of Fire Sciences, Vol. 2 - Dezember 1984, page 397

### Frühere Ausgaben

DIN 53 436 Teil 2: 04.81

### Änderungen

Gegenüber der im Januar 1986 zurückgezogenen Ausgabe April 1981 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- Vornormcharakter aufgehoben
- Norminhalt redaktionell überarbeitet.

### Erläuterungen

Die vorliegende Norm wurde vom Arbeitsausschuß NMP 853 „Prüfverfahren zur Ermittlung der Toxizität von Schwel- und Brandgasen“ erarbeitet.

Das Verfahren nach dieser Norm kann außer für die inhalationstoxikologische Untersuchung von Schwelgasen auch für andere Untersuchungen, beispielsweise analytisch-chemische, benutzt werden.

Für die Prüfung von Baustoffen der Baustoffklasse A (DIN 4102 Teil 1) sind die Prüfgrundsätze für nichtbrennbare (Baustoffklasse A) Baustoffe zu beachten (Mitteilungen des Instituts für Bautechnik, Heft 3/84).

Die Festlegung für die Versuchsdurchführung wurde im Hinblick auf die daran anschließende inhalationstoxikologische Untersuchung der Schwelgase nach DIN 53 436 Teil 3\*) getroffen. Für andere Untersuchungen, insbesondere des Flammenbrandes, müssen u. U. andere Bedingungen gewählt werden [1].

Die Probendicke wurde im Dichtebereich  $\geq 0,4 \text{ kg/m}^3$  konstant gehalten, so daß oberflächengleiche Proben vorliegen. Bei Stoffen von wesentlich geringerer Dichte sind entsprechend größere Probenvolumina erforderlich, um meßbare Effekte zu erhalten. Hier wurden gewichtsgleiche Proben (entsprechend der Massenbelegung eines Stoffes der Dichte  $0,4 \text{ kg/m}^3$ ) festgelegt.

Um auch bei schmelzbaren Stoffen sicherzustellen, daß die der thermischen Zersetzung ausgesetzte Oberfläche etwa gleich ist, werden die Stoffe in einer Küvette geprüft.

Beim Vergleich der Ergebnisse sind die unterschiedlichen Probenformen und -mengen zu beachten.

### Internationale Patentklassifikation

G 01 N 25/20

\*) Z. Z. noch Entwurf

Erzeugung thermischer Zersetzungsprodukte von  
Werkstoffen unter Luftzufuhr und ihre  
toxikologische Prüfung  
Verfahren zur inhalationstoxikologischen Untersuchung

**DIN**  
**53 436**  
Teil 3

Generation of thermal decomposition products from materials in an air stream for toxicological testing; method for testing the inhalation toxicity

Génération de produits de décomposition thermique de matériaux dans un courant d'air pour d'essai toxicologique; méthode d'essai de toxicité par inhalation

Diese Norm soll nur dazu angewendet werden, die akute Inhalationstoxizität thermischer Zersetzungsprodukte von Werkstoffen zu untersuchen und zu beschreiben, die durch Wärme- oder Flammeneinwirkung unter bestimmten Laboratoriumsbedingungen erzeugt werden.

Ihre Ergebnisse können nicht ohne weiteres zur Bewertung des toxischen Gesamtrisikos von Werkstoffen im Brandfall herangezogen werden, weil außer diesen weitere Parameter in Betracht gezogen werden müssen, nämlich Brennbarkeitsparameter und Umgebungsbedingungen (Sauerstoffmangel, Wärmebeanspruchung, physische Einflüsse)

## 1 Anwendungsbereich und Zweck

In der vorliegenden Norm werden inhalationstoxikologische Untersuchungen beschrieben.

Zweck der Verfahren ist es, die akute Inhalationstoxizität thermischer Zersetzungsprodukte im Tierexperiment zu bewerten. Die Untersuchungen können in verschiedenen Untersuchungsabschnitten (Verfahren A und B) durchgeführt werden. Die Wahl des geeigneten Verfahrens hängt von den jeweiligen Anforderungen ab, die für eine Bewertung der Inhalationstoxizität zugrunde gelegt werden.

Das Verfahren A dient zur vergleichenden Bewertung der relativen akuten Inhalationstoxizität *RAIT* von Stoffen, wobei entweder die Masse oder das Volumen der Probe und die Luftmenge nach DIN 53436 Teil 2 gleichgehalten werden. Die Versuche werden bei mehreren Temperaturen, z. B. 300, 400, 500, 600 °C durchgeführt.

Damit sind möglich:

- Vergleichende Aussagen zur relativen Inhalationstoxizität von Werkstoffen, z. B. aus gleichen Anwendungsgebieten oder vergleichend zu einem Standardmaterial bei verschiedener Versuchstemperatur.
- Vergleichende Aussagen zur relativen Inhalationstoxizität von Werkstoffen bei der gleichen Versuchstemperatur.
- Aussagen über die Toxizität in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur

Das Verfahren B dient zur Bestimmung der relativen akuten Inhalationstoxizität  $LC_{50}$  bei einer Temperatur. Es ermöglicht u. a. quantitative Aussagen auf der Basis von Konzentrations-Wirkungs-Beziehungen. Dieses Verfahren wird vorzugsweise bei der kritischen Versuchstemperatur durchgeführt.

## 2 Begriffe

### 2.1 Relative Akute Inhalations-Toxizität *RAIT*

Die Relative Akute Inhalations-Toxizität *RAIT* wird charakterisiert durch ein Letalitätsverhältnis, nämlich Anzahl gestorbener Tiere zur Gesamtzahl der im Tierversuch eingesetzten Tiere.

### 2.2 Relative akute Inhalationstoxizität $LC_{50}$

Die relative akute Inhalationstoxizität  $LC_{50}$  ( $LC$  = Lethal Concentration) gibt das Verhältnis der Masse der Probe zur eingesetzten Gesamtluftmenge an, bei der 50% der Versuchstiere unter festgelegten Versuchsbedingungen sterben.

### 2.3 Kritischer Versuchstemperaturbereich

Für die Temperaturabhängigkeit der relativen akuten Inhalationstoxizität *RAIT* kann aus den Versuchsergebnissen des Verfahrens A ein Bereich kritischer Versuchstemperaturen abgeschätzt werden. Von Bedeutung sind die untere Grenzversuchstemperatur, die kritische Versuchstemperatur und gegebenenfalls die obere Grenzversuchstemperatur.

- Die untere Grenzversuchstemperatur ist die untere Versuchstemperatur; bei der unter den festgelegten Versuchsbedingungen gerade noch alle Tiere das Versuchsende überleben.
- Die kritische Versuchstemperatur ist die Versuchstemperatur, bei der unter den festgelegten Versuchsbedingungen die höchste Letalitätsrate erreicht wird.
- Die obere Grenzversuchstemperatur ist die obere Versuchstemperatur, bei der unter den festgelegten Versuchsbedingungen gerade wieder alle Tiere das Versuchsende überleben.

## 3 Grundlage der Verfahren

Die Verfahren beruhen auf einem dynamischen Inhalationsprinzip, wobei Ratten den kontinuierlich erzeugten Zersetzungsprodukten im Gemisch mit Luft ausgesetzt werden. Das Gemisch soll über die gesamte Expositionszeit so konstant und reproduzierbar wie möglich zusammengesetzt sein.

In den Verfahren werden folgende Untersuchungssysteme herangezogen:

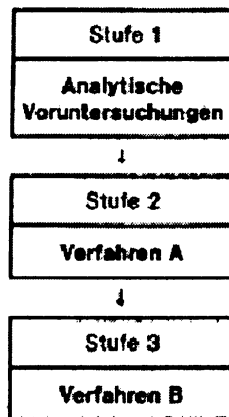
- 1 ein Expositionssystem
- 2 ein tiexperimentelles Untersuchungsverfahren
- 3 analytische Untersuchungsverfahren

Fortsetzung Seite 2 bis 8

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.

#### 4 Untersuchungskonzept

Wenn nicht andere Anforderungen vorliegen, wird folgendes Untersuchungskonzept empfohlen:



Der schematische Ablauf der Prüfungen ist in Anhang A beschrieben.

##### Analytische Voruntersuchungen

soll durch analytische Voruntersuchungen festgestellt werden, ob so hohe Volumenkonzentrationen bekannter toxischer Produkte in der Inhalationskammer (ohne Tiere) vorliegen, daß die Tiere bei Versuchen der Verfahren A oder B zwangsläufig sterben würden.

Als Bewertungskriterien bei 30minütiger Expositionszeit können z. B. herangezogen werden:

Tabelle 1.

Produkt	Volumenkonzentration
CO	> 8000 ppm
CO <sub>2</sub>	> 100000 ppm
HCN	> 250 ppm
O <sub>2</sub>	< 12 %
X	Volumenkonzentrationen anderer Stoffe, die zu einer 100% Letalität führen

... in der Tabelle 1 angegebenen Grenzwerte beziehen sich auf die Einzelkomponenten. Liegen Gemische vor, so können gegebenenfalls niedrigere Werte zugrunde gelegt werden. Weitere Werte sind der Literatur zu entnehmen.

Die analytischen Voruntersuchungen sind zu beiden Verfahren A und B durchzuführen. Liegen die Werte außerhalb der Grenzwerte, so muß die Konzentration der thermischen Zersetzungsprodukte im Tierversuch, beispielsweise durch Verdünnen mit Frischluft, entsprechend erniedrigt werden.

##### Verfahren A

Nach Verfahren A werden Ratten den kontinuierlich erzeugten Zersetzungsprodukten im Gemisch mit Luft ausgesetzt. Das Gemisch soll über die gesamte Expositionszeit so konstant und reproduzierbar wie möglich zusammengesetzt sein. Innerhalb der Versuchsreihe soll nur die Temperatur variiert werden.

##### Verfahren B

Bei Verfahren B werden zusätzlich Versuche mit abgestuften Konzentrationen durchgeführt, so daß eine Konzen-

trations-Wirkungs-Beziehung ermittelt werden kann. Unterschiedliche Konzentrationen werden erreicht, indem die erzeugten thermischen Zersetzungsprodukte mit unterschiedlichen Mengen Frischluft verdünnt werden. Vorzugsweise sollte dieses Verfahren bei der kritischen Versuchstemperatur durchgeführt werden. Je nach Untersuchungsziel können auch andere Temperaturstufen herangezogen werden.

#### 5 Bezeichnung der Verfahren

Bezeichnung des Verfahrens A nach DIN 53 436 Teil 3 (03) zur Bewertung der relativen akuten Inhalationstoxizität RAIT mit

einem Kopf/Nasen-Expositionssystem (K):

Prüfung DIN 53 436 – 03 – RAIT – K

einem Ganzkörper-Expositionssystem (G):

Prüfung DIN 53 436 – 03 – RAIT – G

Bezeichnung des Verfahrens B nach DIN 53 436 Teil 3 (03) zur Bestimmung der relativen Inhalationstoxizität LC<sub>50</sub> mit einem Kopf/Nasen-Expositionssystem (K):

Prüfung DIN 53 436 – 03 – LC 50 – K

einem Ganzkörper-Expositionssystem (G):

Prüfung DIN 53 436 – 03 – LC 50 – G

#### 6 Geräte

##### 6.1 Zersetzungsgerät

Für die Erzeugung der thermischen Zersetzungsprodukte ist das Gerät nach DIN 53 436 Teil 1 zu verwenden.

##### 6.2 Verbindungsstück

Das Expositionssystem (siehe Abschnitte 6.3 oder 6.4) wird mit dem Quarzrohr des Zersetzungsgerätes durch ein Verbindungsstück, wie es z. B. im Bild 1 dargestellt ist, verbunden.

##### 6.3 Kopf/Nasen-Expositionssystem (K)

Zu verwenden ist ein wissenschaftlich anerkanntes Expositionssystem (z. B. [1] und [2]). Das Volumen des Inhalationsraumes soll nicht größer als 10 l sein.

##### 6.4 Ganzkörper-Expositionssystem (G)

Zu verwenden ist eine Inhalationskammer, in der die Tiere in Einzel-Käfigen verteilt sind (z. B. [3]). Das Volumen der Inhalationskammer soll nicht größer als 12,5 l sein <sup>1)</sup>.

#### 7 Versuchstiere

Je Versuch werden mindestens fünf männliche und fünf weibliche junge, erwachsene Ratten eingesetzt. Die Versuchstiere werden vor und nach dem Versuch mit einem handelsüblichen Standardfutter und Trinkwasser ad libitum versorgt. Durchschnitts-Gewicht, Rattenstamm und Herkunft sind im Prüfbericht anzugeben.

<sup>1)</sup> Für bestimmte Zwecke können Abweichungen von diesen Festlegungen notwendig sein. Sie sind im Prüfbericht anzugeben und zu begründen.

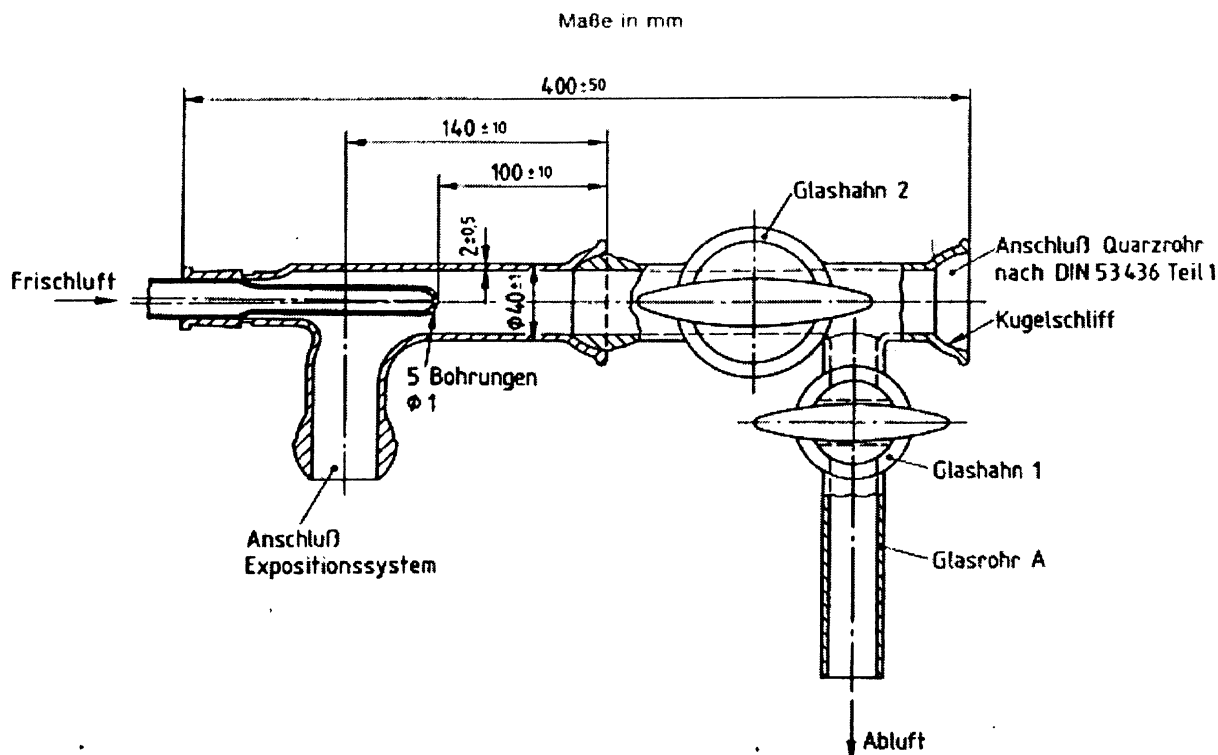


Bild 1. Verbindungsstück

## 8 Erzeugung des Inhalationsgemisches

**8.1 Bei Verfahren A** wird der Luftstrom durch das Quarzrohr nach DIN 53 436 Teil 2 auf einen konstanten Wert in l/h eingestellt.

Das so erzeugte Gemisch der Zersetzungsprodukte wird mit einem konstanten Frischluftstrom verdünnt. Bei hoher Toxizität des Inhalationsgemisches (z. B. zu hohe CO- bzw. HCN-Konzentrationen im analytischen Vorversuch Stufe 1 oder 100% Todesrate der Versuchstiere) kann die Menge Verdünnungsluft erhöht werden, doch ist dies im Prüfbericht anzugeben. Die Sauerstoffvolumenkonzentration in der Inhalationskammer soll nicht unter 12% liegen.

**8.2 Bei Verfahren B** wird der Luftstrom durch das Quarzrohr nach DIN 53 436 Teil 2 auf einen konstanten Wert in l/h eingestellt. Das so erzeugte Gemisch der Zersetzungsprodukte wird bei der jeweiligen Versuchstemperatur in mehreren Versuchsreihen mit unterschiedlichen jeweils konstanten Strömen von Frischluft verdünnt. Hierdurch werden unterschiedliche Konzentrationen thermischer Zersetzungsprodukte in mehreren Versuchen erzeugt, so daß sich eine Konzentrations-Letalitäts-Beziehung ergibt. Um eine gezielte Auswahl der Frischluftmenge zu ermöglichen, ist es zweckmäßig, vor Verfahren B Versuche nach Verfahren A durchzuführen.

## 9 Durchführung

Beim Kopf/Nasen-Expositionssystem werden die Versuchstiere einzeln so in die Tierröhre gebracht, daß sie mit ihren Schnauzen in den Inhalationsraum ragen.

Beim Ganzkörper-Expositionssystem werden die Versuchstiere in Käfigen in der Inhalationskammer verteilt.

Das jeweilige Expositionssystem wird zu Beginn des Versuches mit Hilfe des Verbindungsstückes an das mit der Probe beschickte Zersetzungsgerät (siehe DIN 53 436 Teil 1) angeschlossen. Der Glashahn 1 des Verbindungsstückes ist geöffnet, der Glashahn 2 (siehe Bild 1) geschlossen. Die Verdünnungsluft wird über ein Strömungsmeßgerät eingestellt und den Versuchstieren in dem Inhalationssystem zugeleitet. Das Inhalationssystem kann durch Anschluß an ein Saugluftsystem entsorgt werden, wobei darauf zu achten ist, daß im Inhalationssystem nur ein geringer Überdruck herrscht.

Der Ofen des Zersetzungsgerätes wird in Stellung 1 (siehe DIN 53 436 Teil 1) gebracht und der Vortrieb gestartet. Die Zersetzungsprodukte werden zunächst in ein Abluftsystem abgeleitet.

Nach zehn Minuten wird durch Öffnen des Glashahnes 2 und Schließen des Glashahnes 1 das Zersetzungsproduktgemisch dem Inhalationssystem unter Vermischung mit der Verdünnungsluft zugeleitet.

Nach der Expositionszeit wird Glashahn 2 geschlossen und Glashahn 1 geöffnet. Die Temperatur des Inhalationsgemisches im Atembereich der Tiere soll zwischen 22 und 30 °C liegen.

Während und nach der Expositionszeit werden die biologischen und analytischen Untersuchungen durchgeführt.

## 10 Dauer der Exposition und Nachbeobachtung

Die Exposition der Versuchstiere soll 30 Minuten dauern. Die Dauer ist im Prüfbericht anzugeben.

Die Dauer der Nachbeobachtung beträgt 14 Tage, wenn nicht Gründe für eine längere Zeitspanne sprechen.

## 11 Biologische Untersuchungen

Die Versuchstiere werden vor Versuchsbeginn (siehe Abschnitt 7) und während der Nachbeobachtung gewogen.

Die Zeitspanne bis zum Todeseintritt der Versuchstiere wird festgehalten.

Die während der Exposition erkennbaren Veränderungen der Versuchstiere werden protokolliert. Nach der Exposition werden die Versuchstiere täglich, falls erforderlich häufiger, auf erkennbare Vergiftungserscheinungen kontrolliert. Besonders geachtet werden sollte auf Veränderungen an den Augen, Schleimhäuten, dem Atmungs-, Kreislauf-, autonomen und zentralen Nervensystem, der somatomotorischen Aktivität sowie dem Verhaltensmuster. Besondere Aufmerksamkeit sollte Beobachtungen von Tremor, Krämpfen, Salivation, Dyspnoe, Lethargie, Narkose und Koma gegeben werden.

Unmittelbar nach der Exposition wird den Versuchstieren Blut zur Bestimmung von biologisch relevanten Parametern (COHb u.a.) entnommen.

Die während des Versuches gestorbenen oder nach Versuchsende getöteten Ratten werden sezziert und auf makroskopisch erkennbare Veränderungen untersucht, die bei speziellen Fragestellungen um histologische Untersuchungen, insbesondere der Atemwege, ergänzt werden können.

## 12 Analytische Untersuchungen

Während der Exposition ist der Verlauf der Volumenkonzentration an Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff in der Inhalationskammer im Atembereich der Tiere analytisch zu verfolgen.

Zusätzlich sind die Volumenkonzentrationen toxikologisch bedeutsamer Gaskomponenten (z. B. HCN, HCl) zu ermitteln. Die angewandten Meßverfahren sind im Prüfbericht anzugeben.

Nach Versuchsende wird das Gewicht der Proben auf  $\pm 0,1$  g bestimmt und die Differenz zum Anfangsgewicht nach DIN 53 436 Teil 2 ermittelt.

## 13 Anzahl der Versuche

Bei nicht eindeutigen Versuchsergebnissen sollte der jeweilige Versuch wiederholt werden.

## 14 Auswertung

Die folgenden Angaben umfassen nicht alle Kriterien der Inhalationstoxizität des geprüften Materials. Alle toxikologisch relevanten Hinweise sind in die Endbeurteilung einzu beziehen.

### 14.1 Relative akute Inhalationstoxizität $RAIT$ (Verfahren A)

Aufgrund der Versuchsergebnisse ist die relative akute Inhalationstoxizität  $RAIT$  für jede Versuchstemperatur wie folgt, gegebenenfalls nach Geschlechtern getrennt, als Funktion der Versuchsparameter anzugeben:

Entweder

$$a) \text{ } RAIT \left( \dots \text{ mm}^3 \text{ Material/l, } \dots \text{ } ^\circ\text{C, 30 min} \right) \\ = \frac{\text{Anzahl gestorbene Ratten}}{\text{Anzahl exponierte Ratten}}$$

oder

$$b) \text{ } RAIT \left( \dots \text{ mg Material/l, } \dots \text{ } ^\circ\text{C, 30 min} \right) \\ = \frac{\text{Anzahl gestorbene Ratten}}{\text{Anzahl exponierte Ratten}}$$

Dabei sind als Versuchsparameter anzugeben:

- a) — das Gewicht in mg oder das Volumen in  $\text{mm}^3$  der während der Expositionszeit von 30 min auf einer Länge von 300 mm beanspruchten Probe, oder
- das Differenzgewicht in mg dieses Versuchsmaterials vor und nach dem Versuch.

Diese Materialwerte sind auf die während der Expositionszeit zugeführten Gesamtluftmenge zu beziehen. Bei Gewichtsangaben ist entsprechend zu definieren.

- b) — die Versuchstemperatur
- die Expositionszeit von 30 min.

### 14.2 Relative akute Inhalationstoxizität $LC_{50}$ (Verfahren B)

Nach einem wissenschaftlich anerkannten Verfahren (siehe [4]) wird der  $LC_{50}$ -Wert mit Angabe der Vertrauensgrenzen bei einer gegebenen Irrtumswahrscheinlichkeit errechnet. Aufgrund der Versuchsergebnisse ist die relative akute Inhalationstoxizität  $LC_{50}$  bei der Versuchstemperatur und der Versuchsdauer wie folgt anzugeben.

$$\text{DIN 53 436-03-LC 50-K} \left( \dots \text{ } ^\circ\text{C, 30 min} \right) = \dots \text{ mg/l}$$

oder

$$\text{DIN 53 436-03-LC 50-G} \left( \dots \text{ } ^\circ\text{C, 30 min} \right) = \dots \text{ mg/l}$$

Die Mengenangabe mg bezieht sich auf das Materialgewicht der während der Expositionszeit von 30 min beanspruchten, 300 mm langen Probe, bezogen auf die während dieser Zeit zugeführten Gesamtluftmenge.

## 15 Prüfbericht

Im Prüfbericht sollten unter Hinweis auf diese Norm angegeben werden:

### 15.1 Untersuchungsbedingungen

- Angewandtes Verfahren
- Art des Expositionssystems, Größe des Inhalationsraumes, gegebenenfalls Begründung für Inhalationskammern, die größer als 12,5 l sind.
- Größe, Art und Bezeichnung der Probe, sowie Vorbehandlung (siehe DIN 53 436 Teil 2)

### 15.2 Expositionsbedingungen

- Expositionsdauer
- Nachbeobachtungszeit
- Temperatur des Inhalationsgemisches im Atembereich der Tiere
- Luftmengenströme
- Ergebnisse der analytischen Untersuchungen nach Abschnitt 12

### 15.3 Tierexperimentelle Angaben

- Rattenstamm, Herkunft und Haltungsbedingungen
- Gewicht der Versuchstiere vor der Exposition und in der Nachbeobachtungszeit
- Zeitspanne bis zum Todeseintritt der Versuchstiere

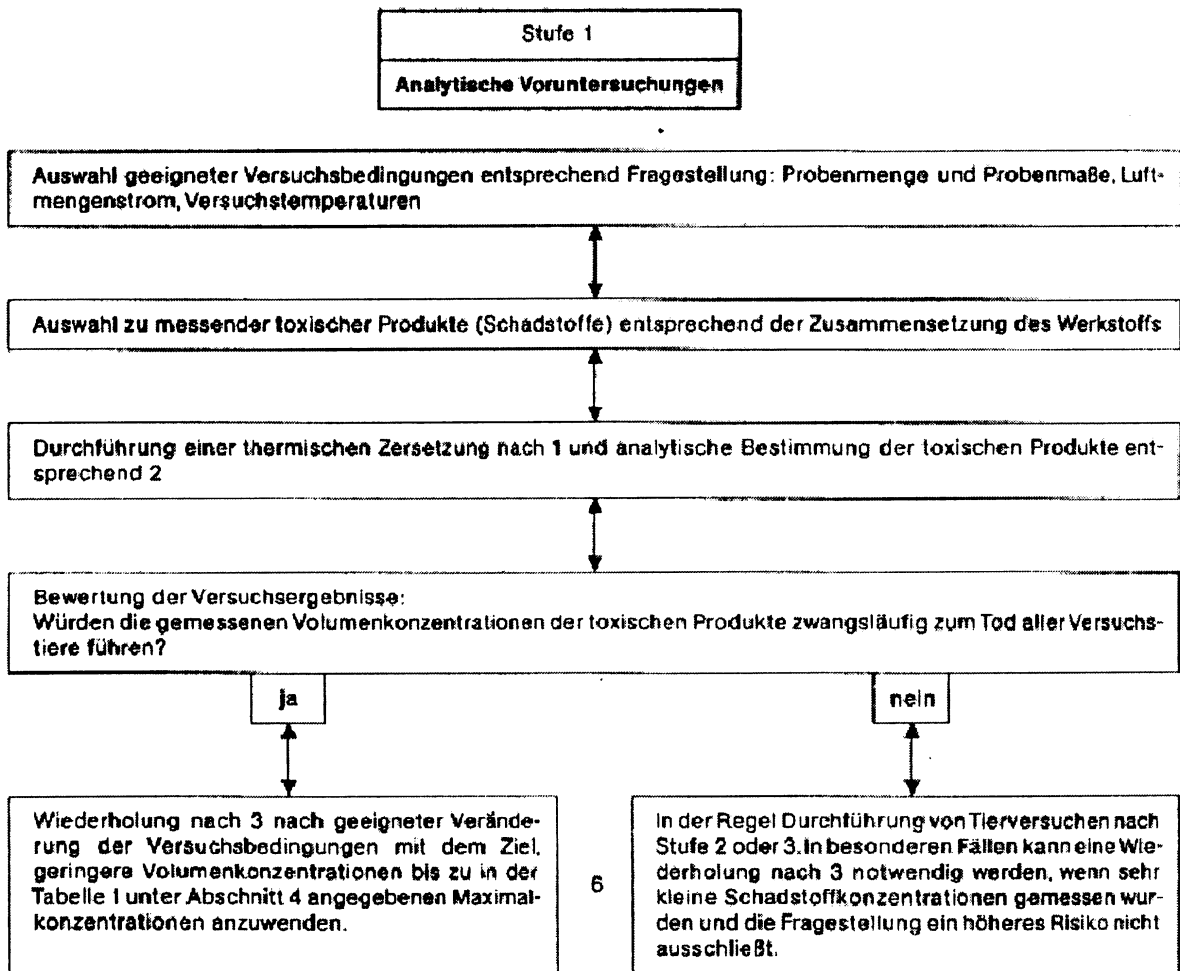
Ergebnisse der biologischen Untersuchungen nach Abschnitt 11  
 relative akute Inhalationstoxizität *RAIT* nach Abschnitt 14.1, gegebenenfalls auch *LC<sub>50</sub>* nach Abschnitt 14.2 und angewandtes Auswerteverfahren  
 Konzentrations-Letalitätskurve und Steigung

- Versuchstemperatur-Letalitätskurve
- Anzahl der Versuche

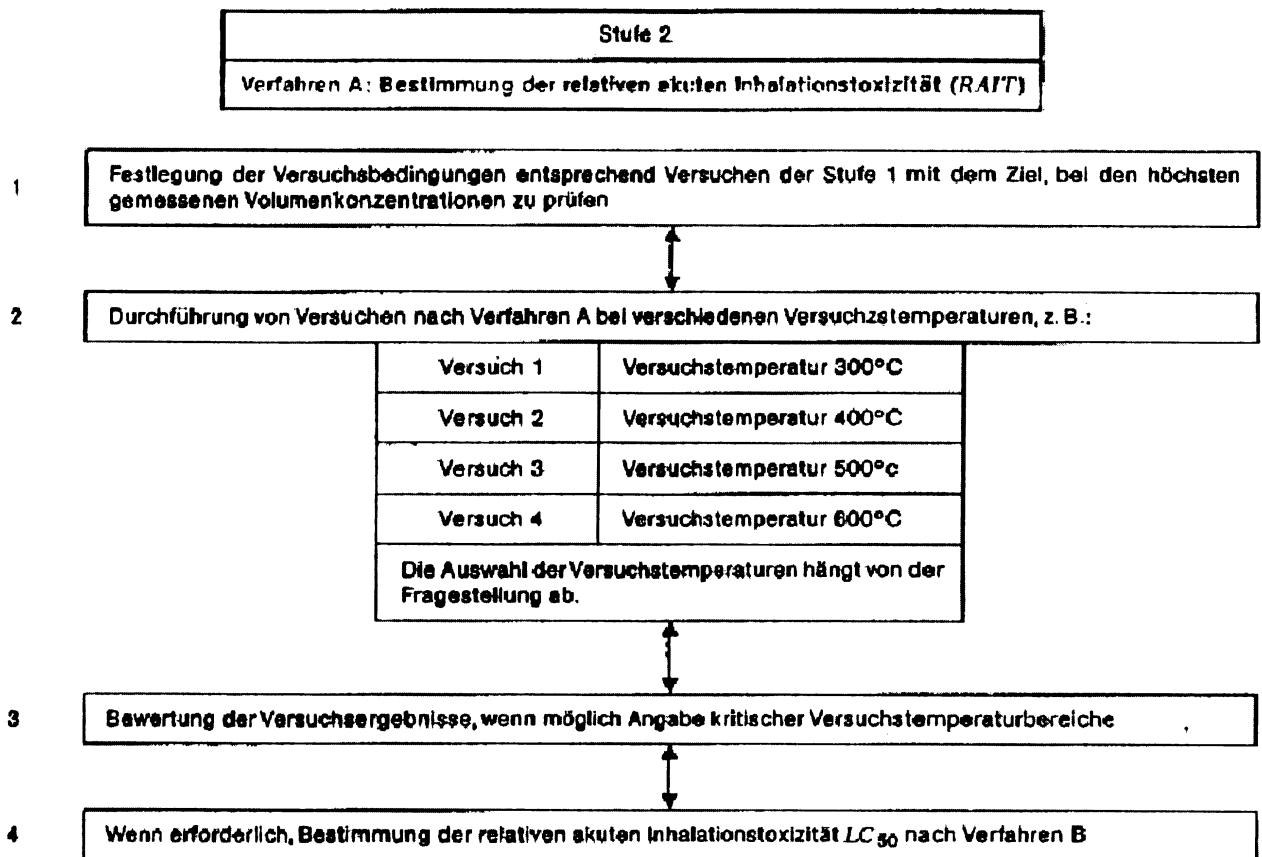
**15.4 Abweichungen von dieser Norm**

**15.5 Zeitraum der Prüfung**

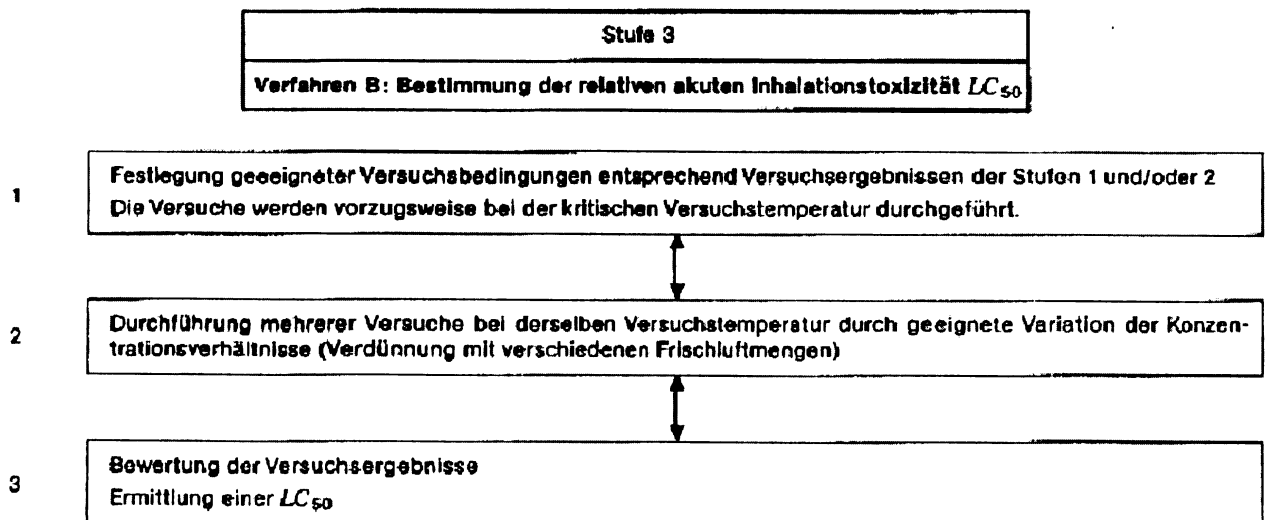
**Anhang A**  
**Schematischer Ablauf der Prüfungen**



**Schematischer Ablauf der Prüfungen**



**Schematischer Ablauf der Prüfungen**



## Zitierte Normen und andere Unterlagen

- DIN 53 436 Teil 1 Erzeugung thermischer Zersetzungsprodukte von Werkstoffen unter Luftzufuhr und ihre toxikologische Prüfung; Zersetzungsgerät und Bestimmung der Versuchstemperatur
- DIN 53 436 Teil 2 Erzeugung thermischer Zersetzungsprodukte von Werkstoffen unter Luftzufuhr und ihre toxikologische Prüfung; Verfahren zur thermischen Zersetzung
- [1] Robert F. Phalen: Inhalation Exposure of Animals; Environmental Health Perspectives Vol 16, 1976, 17–24
- [2] H. Niessen, H. Tietz, G. Hecht und G. Kimmeler: Über Vorkommen von Sulfoniumverbindungen in Metasystox(i) und Metasystox R und ihre physiologische Bedeutung; Archiv für Toxikologie 20, 1963, 44–60
- [3] Robert Drew and Sydney Laskin: Environmental Inhalation Chambers; Methods of Animal Experimentation, Vol IV, 1973, Academic Press, Inc. New York and London, 1.41
- [4] D. J. Finney: Probit-Analysis; Cambridge University Press 1971, 3. Auflage

## Weitere Normen und andere Unterlagen

- DIN 4102 Teil 1 Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen; Baustoffe, Begriffe, Anforderungen und Prüfungen
- ISO/DP 9122 Toxicity testing of fire effluents
- [5] W. D. Woolley and P. J. Fardell: Conference on „Smoke and Toxic Gases from Burning Plastics“, QMC Industrial Research LTD and The Fire Research Station, London, January 6–7, 1982: Basic Aspects of Combustion Toxicology
- [6] W. D. Woolley and P. J. Fardell: Fire Research Station UK, ISO/TC 92 WG 12 documents No. 101, 103, 106
- [7] H. L. Kaplan, A. F. Grand, G. E. Hartzell: Combustion Toxicology; Principles and Test Methods; Technomic Publishing Co., Inc. 1983
- [8] H.-J. Klimisch, H. W. Hollander and J. Thyssen: Combustion Toxicology 7, 210–220 (1980)
- [9] H.-J. Klimisch, H. W. Hollander and J. Thyssen: Combustion Toxicology 7, 243–256 (1980)
- [10] H.-J. Klimisch: Conference on „Smoke and Toxic Gases from Burning Plastics“, QMC Industrial Research LTD and The Fire Research Station, London, January 6–7, 1982: Concept and Experience with the Standardization of Test Methods According to DIN 53 436 for Determining the Relative Acute Inhalation Toxicity of Thermal Decomposition Products

## Erläuterungen

Die vorliegende Norm wurde vom Arbeitsausschuß NMP 853 „Prüfverfahren zur Ermittlung der Toxizität von Schweiß- und Brandgasen“ erarbeitet.

Die in DIN 53 436 Teil 3 angegebenen Untersuchungsverfahren sollen dazu dienen, die akute Inhalationstoxizität von Werkstoffen, die unter Laborbedingungen einer thermischen Zersetzung unterworfen wurden, im Tierexperiment zu charakterisieren, um tierexperimentelle Ergebnisse besser vergleichbar zu machen und um die Zahl von Tierversuchen so weit wie möglich zu reduzieren.

Das Untersuchungsverfahren basiert im wesentlichen auf drei Komponenten:

- 1 einem Gerät und einem Verfahren zur Erzeugung thermischer Zersetzungsprodukte (siehe DIN 53 436 Teil 1 und Teil 2) im Labormaßstab;
- 2 der analytischen Bestimmung toxischer Komponenten;
- 3 tierexperimentellen Untersuchungsverfahren zur qualitativen und quantitativen Charakterisierung der akuten Inhalationstoxizität.

Untersuchungen [5] bis [7] haben gezeigt, daß es möglich ist, mit dem Gerät und dem Verfahren nach DIN 53 436 Teil 1 und Teil 2 die bei charakteristischen Phasen eines Brandes entstehenden thermischen Zersetzungsprodukte zu simulieren, die für ein Risiko relevant sind. Alle Phasen eines Brandes zu simulieren ist jedoch nicht möglich. Das Verfahren nach DIN 53 436 Teil 2 ist aber dadurch ausgezeichnet, daß es durch einfache Variation technischer Parameter wie z. B. Temperatur, Probemenge, Luftdurchsatz usw. möglich ist, das Verfahren an die fortschreitenden Erkenntnisse, welche Phasen eines Feuers für die Risikoabschätzung wichtig sind, anzugleichen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen dürfen nicht isoliert betrachtet werden, sondern können nur als ein Teilaspekt einer Abschätzung des toxischen Gesamtrisikos gewertet werden. Für eine solche Bewertung des toxischen Gesamtrisikos gibt es noch keine wissenschaftlich akzeptierten Bewertungskriterien. Hierzu ist weitere intensive Forschung im Rahmen interdisziplinärer Zusammenarbeit notwendig. Als weitere wichtige Parameter müssen herangezogen werden: Brandcharakteristika des Werkstoffes (z. B. Entflammbarkeit, Flammenausbreitung, Wärmeentwicklung, Rauchdichte), Absenkung des Sauerstoffgehaltes während des Feuers, Hitzeeinwirkung usw. Die Relevanz toxikologischer Daten ist im Rahmen einer Gesamtrisiko-Bewertung festzustellen. Solange Bewertungskriterien auf wissenschaftlicher Basis nicht erarbeitet worden sind, ist eine Anwendung des Untersuchungsverfahrens zur Klassifizierung von Werkstoffen nicht sinnvoll.



Mit Hilfe der angegebenen Verfahren ist es möglich, die akute Inhalationstoxizität thermischer Zersetzungsprodukte an Tieren qualitativ (Art des toxischen Effektes) und quantitativ (Konzentrations-Wirkungs-Beziehung, Zeit-Wirkungsbeziehung) zu charakterisieren. Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens wurde durch Vergleichsuntersuchungen verschiedener Laboratorien nachgewiesen [8] bis [10]. Die Kriterien zur Bewertung der Inhalationstoxizität können nicht allein auf Zahlenwerten (z. B.  $LC_{50}$ ,  $LT_{50}$  usw.) basieren. Eine Endbeurteilung muß alle toxikologisch relevanten Befunde (z. B. der pathologischen Befunde, der Information zur Todeszeit und zur Steilheit der Wirkungskurven, zu den beobachteten Symptomen der Tiere während der Exposition und in der Nachbeobachtung u. a.) einbeziehen.

### **Internationale Patentklassifikation**

G 01 N 33/15