



**Brandbeschleuniger**

# Feuerteufeln das Handwerk legen – forensische Anwendung der Pyrolyse-GC

Bei der Durchführung forensischer Untersuchungen in den kriminaltechnischen Laboratorien dienen Materialspuren dazu, anhand ihrer stofflichen Eigenschaften kriminalistische Rückschlüsse zu ziehen. In Abhängigkeit vom Material und Matrix hat sich eine Vielzahl physikalisch-chemischer Untersuchungsmethoden etabliert. Als Ergänzung zu den eingeführten Verfahren zur Charakterisierung dieser Spuren wird im Labor des Landeskriminalamtes in Kiel seit einiger Zeit die Pyrolyse-Gaschromatographie erfolgreich eingesetzt.

## Autor:

*Dr. Holger Herdejürgen,  
Landeskriminalamt  
Schleswig-Holstein, Brand- und  
Explosionsursachenerforschung,  
Mühlenweg 166, 24116 Kiel*

Insbesondere bei der Herkunfts- und Produktzuordnung der Rückstände von Brandstellen, der Bestimmung von Materialeigenschaften ereignisrelevanter Gegenstände, aber auch bei der Untersuchung allgemeinen Spurenmaterials von Klebstoffen, Kunststoffen, Lacken und Fasern zur Ermittlung ihrer Eigenschaften, wurden gute Ergebnisse erzielt. Diese lassen teilweise eine weitergehende Differenzierung als die bisher eingesetzten Verfahren zu und ermöglichen im Einzelfall eine individualcharakteristische Zuordnung zwischen Spur und Vergleichsmaterial.

## Pyrolyse-GC als Mittel der Wahl

Die Messungen werden durchgeführt mit dem GERSTEL-Pyrolyse Modul (PM 1) in Verbindung mit einem GERSTEL-ThermoDesorptionsSystem (TDS) und dem GERSTEL-KaltAufgabeSystem (KAS). Das Probenmaterial wird mittels eines elektrisch beheizbaren, in dem Ofen des TDS befindlichen Pyrolysesta- bes thermisch zersetzt und die Pyrolyseprodukte mit dem Trägergasstrom in das KAS überführt. Nach Abschluss der Pyrolyse werden die Komponenten durch temperaturprogrammiertes Aufheizen auf die Kapillarsäule überführt und nach gaschromatographischer Trennung massenselektiv detektiert.

Ein wesentlicher Vorteil des modularen Aufbaus des Messsystems besteht darin, dass die Durchführung der Pyrolyse-GC/MS ohne wesentliche Umbauarbeiten neben der Vermessung von

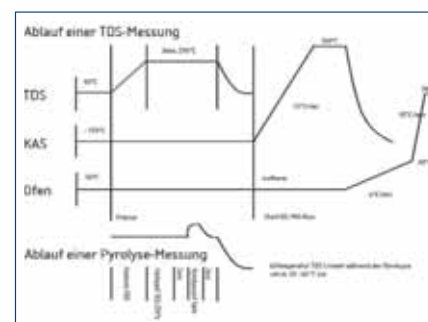


Abb. 1: Ablauf einer Pyrolyse-Messung (schematische Darstellung)

dampförmigen Proben nach Adsorption auf geeigneten Sammelröhrchen mit dem TDS möglich ist (etwa an Brandschuttproben, großvolumigen Textilproben oder Raumluftmessungen vor Ort zum Nachweis brennbarer Flüssigkeiten im Zusammenhang der Brandursachenforschung). Für die Pyrolyse-Messungen werden Materialmengen in der Größenordnung von 0,1 mg verwendet (siehe Tabelle Seite 18).

## Pyrolyseprodukte bei der Untersuchung von Brandrückständen

Haupt Einsatzgebiet der Pyrolyse-GC/MS ist im hiesigen Labor die Untersuchung zersetzlicher Bestandteile in Brandschuttproben. Brandstiftung geht oft einher mit dem Einsatz brennbarer Flüssigkeiten zu Brandbeschleunigung. Eine wichtige analytische Frage ist

daher die Bestimmung des Gehaltes derartiger Stoffe in Proben von der Brandstelle sowie ihre Herkunftsbestimmung. Bekanntermaßen enthalten Kraftstoffe und herkömmliche technische Lösemittelgemische eine Vielzahl einzelner Komponenten, die teilweise identisch sind mit denen, die bei der Pyrolyse von Kunststoffen oder anderer organischer Materialien entstehen. Derartige Materialien stellen in wechselnder Zusammensetzung einen Teil der Matrix von Brandschutzproben dar. Wichtiger Gesichtspunkt bei der Brandanalytik ist daher die sichere Differenzierung zwischen möglicher Brandlegungsmitteln und Pyrolyseprodukten.

Die Pyrolyse-GC/MS liefert zum einen Informationen über die Art der gebildeten Spezies und zusätzlich über die quantitative Zusammensetzung des Pyrolysats. Abbildung 2 zeigt die auf Tenax angereicherte Gasraumprobe eines Brandasservates, die mit dem TDS vermessen wurde, und im Vergleich dazu das Pyrogramm eines in der Probe enthaltenen Kunststoffmaterials, bei dem es sich um Reste eines Autostoßfängers handelt. Die im Dampfraum enthaltenen Komponenten lassen sich ausnahmslos dem niedrig siedenden Anteil des Pyrolysates des verbrannten Kunststoffmaterials zuordnen. Der Vergleich mit einer bei uns erstellten Bibliothek erlaubt die Identifikation des

vermessenen Kunststoffes (Polypropylen). Es wurde festgestellt, dass neben einer guten Reproduzierbarkeit auch eine Vergleichbarkeit von Messungen bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen weitgehend gegeben ist. Die Konzentrationen der Einzelkomponenten verändern sich zwar, weil aber die entstehenden Substanzen kontinuierlich mit dem Trägergasstrom aus der Pyrolysezone entfernt und im Kaltaufgabesystem sehr schnell heruntergekühlt werden, sind Folgereaktionen offenbar von untergeordneter Bedeutung und charakteristische Komponenten können über weite Temperaturbereiche nachgewiesen werden.

Während eines Realbrandes innerhalb von Gebäuden werden die brennbaren Bauteile und Objekte unter ventilationskontrollierten Bedingungen zersetzt. Der Verbrennungsprozess wird weitgehend dadurch bestimmt, welche Menge an Verbrennungsluft durch die vorhandenen Lüftungsöffnungen zuströmen kann. Er erfolgt im allgemeinen unter Sauerstoffmangel. Wie in dem oben beschriebenen Beispiel wurde daher auch für viele andere Systeme eine gute Vergleichbarkeit mit den real entstehenden Pyrolyseprodukten festgestellt. Zur Einordnung häufig vorkommender Materialien des Alltags wurden Produktproben handelsüblicher Kunststoffe, Lacke, Kleber u.a. als Vergleichsmaterialien vermessen. Beispiele sind in Abbildung 4 wiedergegeben.

Neben dem direkten Vergleich anhand des Fingerprints des Totalionenstromes sind die Massenspektren der wesentlichen Komponenten in einer entsprechenden Nutzerbibliothek abgelegt. Bei der Identifizierung der Komponenten anhand des Massenspektrums zur Untersuchung von Brandschutzproben ist auf diese Weise ein direkter Verweis auf die Vergleichsmessungen möglich, und man erhält eine Information auf die mögliche Herkunft der jeweiligen Substanz. So wird bei Auswertung der Brandschutzprobe in Abb. 2 mit der für Pyrolysemessungen erstellten Nutzerbibliothek beispielsweise für die bei 3,68 min (RI 851) nachgewiesene Komponente neben der Identifizierung als Dimethylhepten auf das Vergleichsmaterial Autostoßfänger verwiesen (Tabelle 2).

### Vergleichende Untersuchung von Klebstoffen

Neben der aufgabenspezifischen Untersuchung von Brandasservaten wird die Pyrolyse-GC/MS im Rahmen von Service-Messungen für andere Arbeitsgebiete verwendet. Das Anwendungsspektrum erstreckt sich über vielfältige Bereiche, bei denen aufgrund spezieller Probleme mit anderen analytischen Verfahren

RT	Library/ID	Herkunft
1,57	Formic acid	Kleber HT
1,66	Benzene	PVC_u 3,1
1,76	Benzene	Kleber TS
1,80	Benzene	Kleber AK
1,93	Acetic acid	Kleber TS
2,03	Acetic acid	Kleber AK
2,51	Toluene	PVC_u 3,1
2,53	Toluene	PS 2,1
2,61	Toluene	Kleber TS
2,64	Toluene	Kleber AK
3,31	Acetic acid, butyl ester	Kleber HT
4,05	Styrene	PS 2,1
8,23	1-Tridecene	PE HD
8,61	Caprolactam	Polyamid 5,3
8,99	Azulene	Kleber AK
8,99	Naphthalene	Kleber TS
9,18	1-Tetradecene	PE HD
10,04	1-Pentadecene	PE HD
10,32	Phenol, 2,6- bis (1,1-dimethylethyl)	Polyamid 5,3
10,35	1,3-Isobenzofurandione	Kleber HT
10,85	1-Hexadecene	PE HD
11,62	1-Heptadecene	PE HD
11,95	Benzene, 1-methoxy-4-(phenylethynyl)	PS 2,1
12,35	1-Octadecene	PE HD
12,66	Benzene, 1,1'-(1-butene-1,4-diyl) bis	PS 2,1
13,50	Hexadecanoic acid	PVC_u 3,1
14,73	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	Kleber HT
14,77	Octadecanoic acid	PVC_u 3,1
14,92	Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene) bis	PVC_u 3,1
15,33	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dibutyl ester	Kleber TS
15,38	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dibutyl ester	Kleber AK
15,44	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dibutyl ester	Kleber HT
17,54	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dipropyl ester	Kleber HT
18,73	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	Kleber TS

Übersicht der wesentlichen Komponenten der in den Abbildungen enthaltenen Messungen; Pyrolyse-Produkte und ihre Herkunft.

Abb. 2: Identifizierung von Pyrolyseprodukten in Brandschuttproben

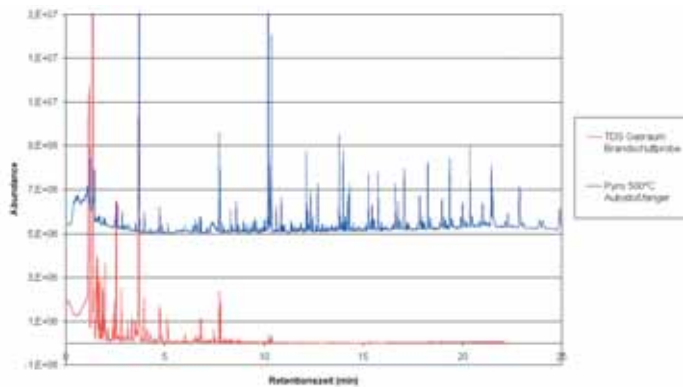


Abb. 3: Vergleich von Klebstoffen

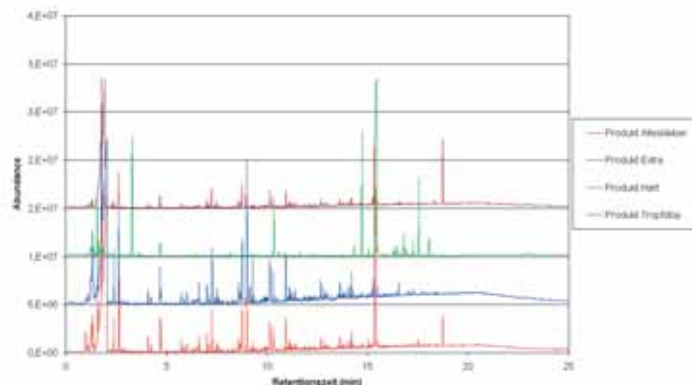
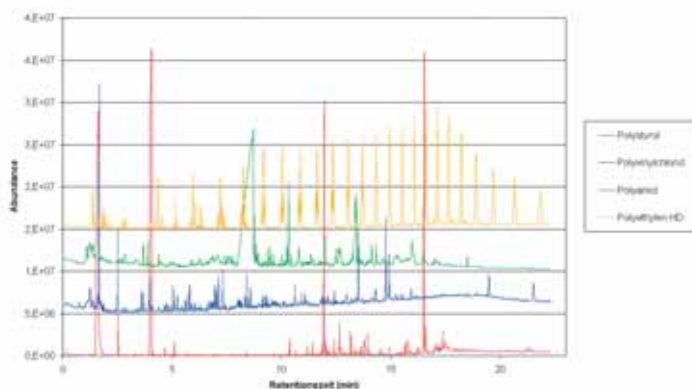


Abb. 4: Untersuchung von verschiedenen Kunststoffen



ren nach einer zusätzlichen Informationsquelle gesucht wird, um bei der Identifizierung von Materialproben oder einer möglichst charakteristischen Zuordnung zwischen Spuren- und Vergleichsmaterial zu weiterreichenden Ergebnissen zu kommen.

Als Beispiel seien die in Abbildung 3 auszugsweise wiedergegebenen Untersuchungen an Klebstoffen angeführt. Während ein Produkt ein Kleber auf Basis von Cellulosenitrat (Produkt Hart) war, handelte es sich im Gegensatz dazu bei den übrigen Produkten um Kleber auf Basis von Polyvinylestern. Eine Unterschei-

dung beider Gruppen war erwartungsgemäß problemlos möglich. Zudem lassen sich reproduzierbar innerhalb der Gruppe Unterschiede ausmachen, die auf wechselnden Begleitkomponenten, etwa Phthalsäureester und andere, beruhen und so eine individuelle Zuordnung beziehungsweise Differenzierung er möglichen. Im Gegensatz dazu liefert die infrarotspektroskopische Untersuchung an diesen Materialien allenfalls marginale Unterschiede, die eine sichere Aussage unmöglich machen, insbesondere wenn Störungen, beispielsweise durch Verunreinigungen oder partielle

thermische Zersetzung, hinzukommen. Die Methode wurde auch bei weiteren Klebstoffen für vergleichende Untersuchungen zum Zwecke der Produktzuordnung durchgeführt. Bei Klebern auf Basis von Polyvinylpyrrolidon (zum Beispiel in Klebestiften enthalten) ergaben sich Differenzierungsmöglichkeiten anhand ihrer Gehalte an Ethylenglycolderivaten und an Fettsäuren. Ähnlich erfolgreich waren Untersuchungen an Kraftfahrzeugreifen-gummi oder Aluminiumeffektlacken, die wegen der stark absorbierenden Füllmaterialien zu den spektroskopisch problematischen Matrices zählen. Die Ergebnisse geben Anlass zu der Hoffnung, dass auch für vergleichende Untersuchungen an weiteren organischen Materialien Informationen zu erhalten sind, die eine weitergehende Beurteilung kriminaltechnischen Spurenmaterials zulassen.

### Zusammenfassung

Bei der Untersuchung zur Charakterisierung von Spuren aus dem Bereich der Kriminaltechnik hat sich die Methode der Pyrolyse-GC für viele Anwendungsfälle bewährt. Die Messungen werden mit einem GERSTEL-PyrolyseModul (PM 1) in Verbindung mit dem TDS und dem KAS durchgeführt. Das Messsystem ermöglicht, ohne wesentliche Umbauarbeiten, die Durchführung von Pyrolyse-GC/MS neben der Vermessung von dampfförmigen Proben nach Adsorption auf geeigneten Sammelröhrchen mit dem TDS, etwa an Brandschuttproben, großvolumigen Textilproben oder Raumluftmessungen vor Ort zum Nachweis brennbarer Flüssigkeiten im Zusammenhang der Brandursachenforschung.

Bisher wurden Rückstände von Brandstellen untersucht, um die Zersetzungsprodukte von den als Brandlegungen mitteln verwendeten brennbaren Flüssigkeiten zu differenzieren. Die aus diesen Messungen erstellten Nutzerbibliotheken ermöglichen den schnellen Verweis auf die mögliche Herkunft von Bestandteilen in realen Brandschuttproben. Zusätzlich ist das Verfahren zur allgemeinen Charakterisierung zersetzlicher Stoffe geeignet und wird erfolgreich eingesetzt, um thermische Materialeigenschaften zu untersuchen oder vergleichende Untersuchungen an geeignetem Spurenmaterial durchzuführen, bei dem es sich um Klebstoffe, Kunststoffe, Lacke, Fasern usw. handeln kann. Das Verfahren liefert häufig aufgrund der Differenzierbarkeit von Einzelkomponenten, die nur in geringen Konzentrationen enthalten sind bzw. entstehen, individuellere Informationen als die spektroskopischen Verfahren.