

# Messung des Giftgascocktails bei Bränden

Dipl.-Ing. (FH) Peter Basmer (Forschungsstelle für Brandschutztechnik an der Universität Karlsruhe (TH))

Dr. Gerhard Zwick (Ansyco GmbH, Karlsruhe)

## 1. Giftige Gase bei Bränden

Mehr als 60 % aller Tote bei Bränden sterben durch Vergiftung mit akut toxischen Gasen. Bei jedem Feuer entstehen große Rauchgasmengen, die in erster Linie das unsichtbare, geruchlose und äußerst giftige Kohlenmonoxid (CO) enthalten. Bei Vorhandensein von Kunststoffen wird zusätzlich ein Giftgascocktail mit Blausäure (HCN), Salzsäure (HCl), Ammoniak (NH<sub>3</sub>), Stickoxiden (NO<sub>x</sub>) und vielen weiteren Gasen gebildet. Deshalb ist der Schutz von Einsatzpersonal und Bevölkerung vor den akut-toxischen und weiteren, latent gefährlichen Giftstoffen äußerst wichtig.

Die Feuerwehr benötigt während des Einsatzes übersichtliche und mit Bewertung versehene Auskünfte über mögliche Brandprodukte und deren Zersetzung. Für die Messung der Konzentrationen von Brandgasen werden zwar viele Messmethoden wie Messröhrchen, elektrochemische Sensoren, Explosimeter, PID, IR u.a. verwendet<sup>1</sup>. Jedoch stellt die oft fehlende Selektivität und damit die begrenzte Aussagekraft der Ergebnisse ein Problem dar. Die recht teure und aufwendige GC-MS Methode eignet sich gut zur Identifizierung unbekannter organischer Schadkomponenten<sup>2</sup>. Zur Messung der Konzentrationen der akut-toxisch relevanten anorganischen Gase CO, HCl, HCN, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub> wurde bei den hier beschriebenen Versuchen ein mobiler FT-IR Analysator<sup>3</sup> eingesetzt. Hiermit wurden auch die zeitlichen Konzentrationsverläufe ermittelt.

## 2. Testpyrolysen und Brände mit Gasmessung

### 2.1 Vorhaben



An der Forschungsstelle für Brandschutztechnik (FFB) der Universität Karlsruhe wurden in einer kleinen Brandkammer Pyrolyse- und Brandversuche durchgeführt. Zuerst wurden Modellpyrolysen mit definierten Materialien wie PVC, Wolle und einer Elektronikplatine sowie ein Modellbrand mit einem Gemisch Holz/PVC/Kabel durchgeführt. Die Bildung der Gase aus diesen Materialien sollte bestimmt werden.

Im Rahmen der von der Berufsfeuerwehr Karlsruhe ausgerichteten 1. Fachkonferenz der Gebietseinheiten der Feuerwehren im Gebiet der Oberrheinkonferenz, wurde noch ein großer Brand- und Löschversuch an einem Modellzimmerbrand durchgeführt, der begleitend gemessen wurde.

Die kleine Brandkammer des FFB hat eine Größe von etwa 1 m<sup>3</sup> (vgl. Bild). Die Probenahme erfolgte etwa 30 cm über dem Brandgut mittels eines unbeheizten Teflonschlauchs mit Partikelfilter und Gaspumpe. Der FT-IR Analysator befindet sich links unterhalb der Brandkammer (gelbes Gehäuse).

### 2.2 Die FT-IR Messmethode

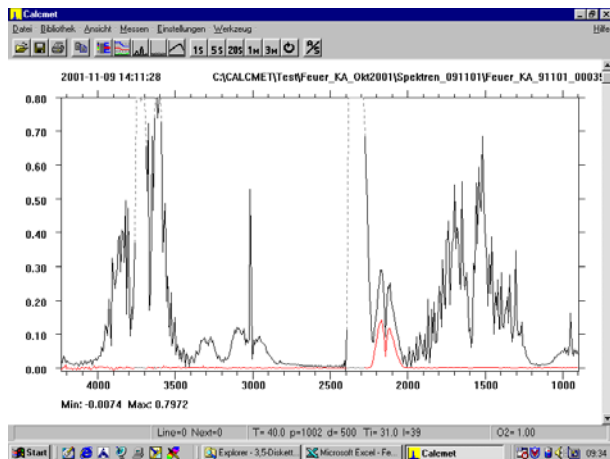
Die FT-IR Messmethode, die seit etwa 25 Jahren im Labor verwendet wird, erlaubt auch die Messung von Gasgemischen. Bei der FT-IR Methode werden Spektren im Infrarot - Bereich schnell gemessen und alle darin enthaltenen Signale ausgewertet. Die meisten organischen und anorganischen Gase zeigen charakteristische Absorptionssignale und können deshalb erfasst werden (außer Sauerstoff, Chlor, Schwefelwasserstoff). Mit dem GASMET Analysator

steht nun auch ein mobiles FT-IR Messsystem mit geeigneter Software zur Verfügung. Die zugehörige CALCMET Software bietet aufgrund eines neuen, patentierten Rechenvorgangs eine effektive Möglichkeit, die Konzentration von Gasen in Gemischen und deren Konzentrationsverlauf sofort anzuzeigen. Der Analysator ist mit 16 kg zwar mobil, aber nicht tragbar. Das System wird relativ einfach über einen Notebook PC bedient.

Die Schwierigkeit bei dem Einsatz von Infrarotanalysatoren liegt darin, dass sich die Signale vieler Messkomponenten überlagern. Die Software des FT-IR Analysators wertet alle vorhandenen Gase aus, um Bandenüberlagerungen im Spektrum zu kompensieren. Nur so sind selektive Ergebnisse zugänglich. Bei der Auswertung wurden hier die Konzentration von 31 Einzelkomponenten berechnet. Zur vereinfachten Darstellung wurden die Konzentrationen von einigen Gasgruppen zusammengefasst.

Berechnete Gaskomponenten:

Anorganisch, akut toxisch:	CO, HCl, HCN, NH <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> (NO + NO <sub>2</sub> );
Organisch, toxisch:	Formaldehyd, Acrolein, Phosgen;
Organisch, brennbar:	<b>C1-C2</b> (Methan, Ethan, Ethen, Acetylen);
Organisch, toxisch:	<b>Aromaten</b> (Benzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol, Ethylbenzol, Styrol, Phenol, Chlorbenzol),
Organisch, brennbar, toxisch:	<b>Organik</b> (Ethanol, Aceton, Essigsäure);
Andere Gase:	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> O, COS, CS <sub>2</sub> ;



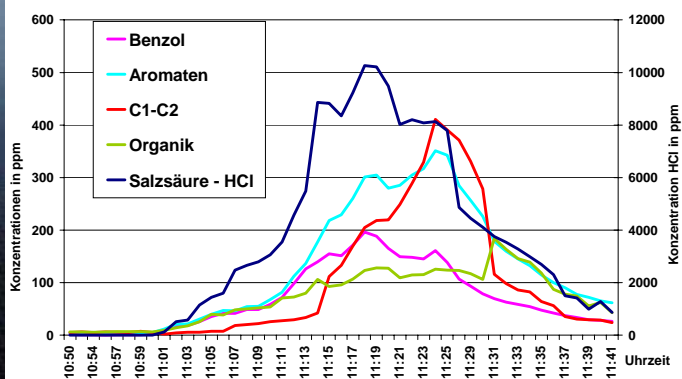
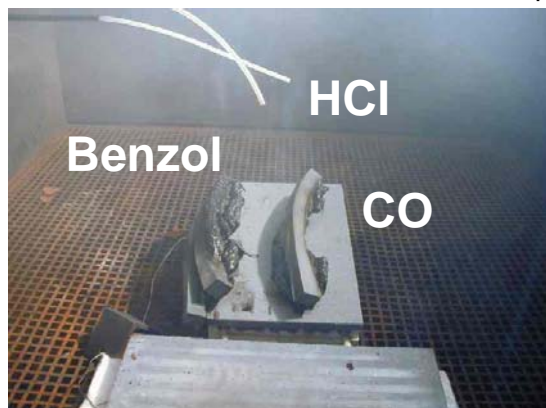
Ein FT-IR Spektrum während des Zimmerbrandes (schwarze Linie), CO Vergleichsspektrum (rote Linie), Methan = Spitze bei 3018 cm<sup>-1</sup>, Ethen = Spitze bei 957 cm<sup>-1</sup>, HCN und Acetylen: Bereich um 3300 cm<sup>-1</sup>; Große Signale von CO<sub>2</sub> und Wasser in anderen Bereichen des Spektrums;

Messdauer: 20 Sekunden, Messzelle 5 m bei 40 °C, MCT-Detektor (thermoelektrisch gekühlt)

Bei jedem Brandversuch bildete sich neben CO<sub>2</sub> immer giftiges Kohlenmonoxid sowie die hochflüchtigen und leicht brennbaren Gase Methan, Ethan, Ethen und Acetylen (als C1-C2 bezeichnet, ein oder zwei Kohlenstoffatome im Molekül) sowie je nach Brandgut weitere gefährliche Brandgase.

### 2.3 Pyrolyse von PVC

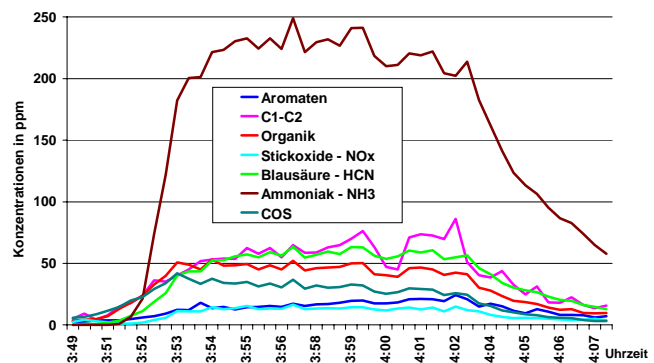
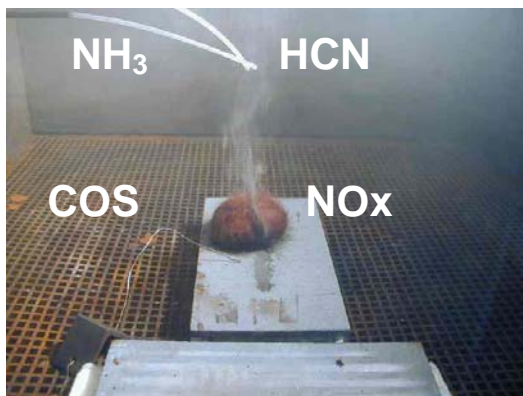
3 Hart-PVC Stäbe wurden auf einer Heizplatte für 50 min bis auf 400 °C erhitzt.



Die Entwicklung von Gas und Rauch setzt bei einer Temperatur der Heizplatte von etwa 300 °C ein. Bei der Pyrolyse von Hart-PVC entstanden sehr hohe Konzentrationen von mehr als 1 %-Vol. (10.000 ppm !) an Chlorwasserstoff. Die Spitzenkonzentrationen der aromatischen Kohlenwasserstoffe lag bei 350 ppm, bei einem Maximalwert von 200 ppm Benzol (!). Bis zu 270 ppm CO wurden gemessen.

## 2.4 Pyrolyse von Wolle

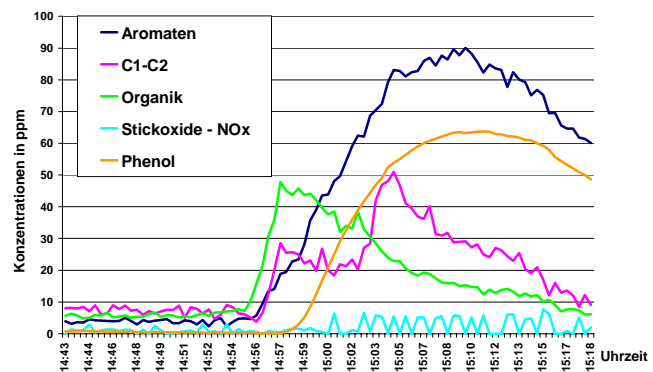
50 g Longhair-Mohair (60% Mohair, 40 % Acryl) wurden für 18 min bis auf 285 °C erhitzt.



Bei der Pyrolyse von Wolle setzt schon bei einer Temperatur von etwa 160 °C die sichtbare Gasentwicklung ein. Es wurden vor allem stickstoffhaltige Gase wie Ammoniak (max. 250 ppm), Blausäure (63 ppm) und Stickoxide (16 ppm) gemessen. Zusätzlich wurden schwefelhaltige Gase wie COS (42 ppm), SO<sub>2</sub> (3 ppm) und CS<sub>2</sub> (2 ppm) analysiert. Die Aromaten bildeten sich bis zu einer Konzentration von 21 ppm, bei einem Gehalt von max. 4 ppm für Benzol.

## 2.5 Pyrolyse einer Elektronikplatine

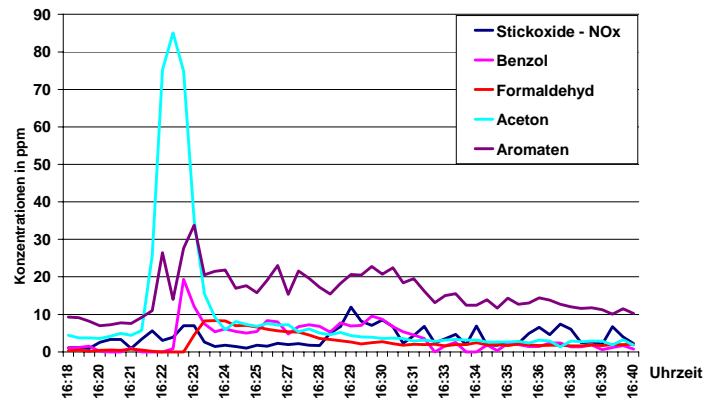
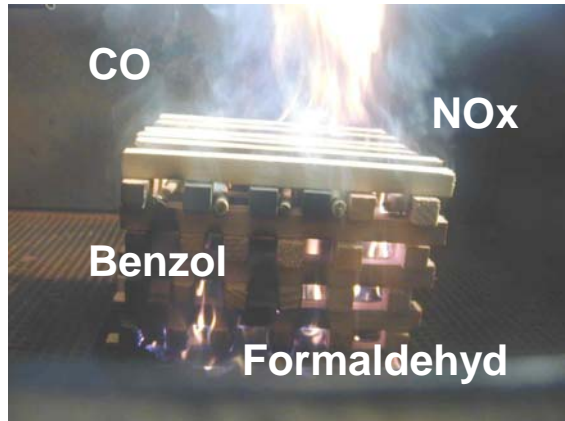
Eine PC-Graphikplatine wurde für 35 min bis auf 325 °C erhitzt.



Die merkliche Bildung von Rauch und Gas beginnt bei einer Temperatur von ca. 250 °C. Neben 70 ppm CO wurden hauptsächlich organische Komponenten gemessen (C1-C2, Aceton), wobei bei den Aromaten bis zu 16 ppm Benzol gebildet wurde. Die Konzentration von mehr als 60 ppm Phenol fiel besonders auf.

## 2.6 Modellbrand mit Holz, PVC und Kabelstücken

8 Lagen Holz à 6 Stäbe, 1 Lage mit 3 Stäben Holz, 3 Stäben Hart-PVC sowie 5 Stück ummanteltes Kupferkabel und 2 Streifen Weichholz wurden mit 100 ml Brennspritus in der Zündwanne angezündet. Die Messdauer betrug 22 min.



Nach der Zündung wurde eine hohe Konzentration von 1350 ppm an unverbranntem Brandbeschleuniger (Ethanol) gemessen. Gleichzeitig bildeten sich zu Anfang größere Mengen an C1-C2 Komponenten (bis 750 ppm). Die Aromaten (bis 33 ppm), darunter bis 19 ppm Benzol, sowie Formaldehyd (max. 8 ppm) folgten im weiteren Verlauf. Nach 10 Minuten Branddauer wurden auch bis 11 ppm Stickoxide detektiert. Bis zu 2700 ppm CO wurden gemessen.

## 2.7 Modellbrand eines Zimmers im Realmaßstab

In der Brandhalle der FFB wurde der vorhandene Modellbrandraum im Realmaßstab möbliert. Das Inventar mit einem Gesamtgewicht von 730 kg bestand u.a. aus Sitzgruppe, Regal, Schrank, Tisch, Holz, Zeitungen. Der Brandraum selbst hat die Maße von ca. 5 m x 5 m x 2,6 m. Er steht auf einer Waage in einer überdachten Halle von etwa 12 m Höhe.

Die Zündung des Musterzimmers erfolgte neben einer offenen Schranktür mit Hilfe von 0,5 Liter Brennspritus. Die Probennahme erfolgte zu Beginn der Messung im Brandraum direkt über der Sitzgruppe. Aufgrund der großen Hitze im Zimmer war bei der angewandten Probennahme über einen Schlauch nach einer gewissen Zeit keine weitere Probennahme möglich. Deshalb wurde nach etwa 11 Minuten auf die Probennahmestelle über dem Brandraum umgeschaltet, um die Luft oberhalb des Modellzimmers in der Halle zu analysieren. Die Temperatur an der Zimmerdecke innen betrug bereits nach 6 Minuten bis zum Zeitpunkt des Löschens nahezu 1000 °C.

Nach einem Abbrand von insgesamt 290 kg (40 %) wurde nach einer Versuchsdauer von 18 Minuten mit Druckluftschaumsystem (DLS) gelöscht.



Brandversuchshalle der Forschungsstelle



Zimmer mit der Probennahmestelle innen



Zündung ist erfolgt



Zimmer in Flammen



Flammen schlagen aus dem Fenster



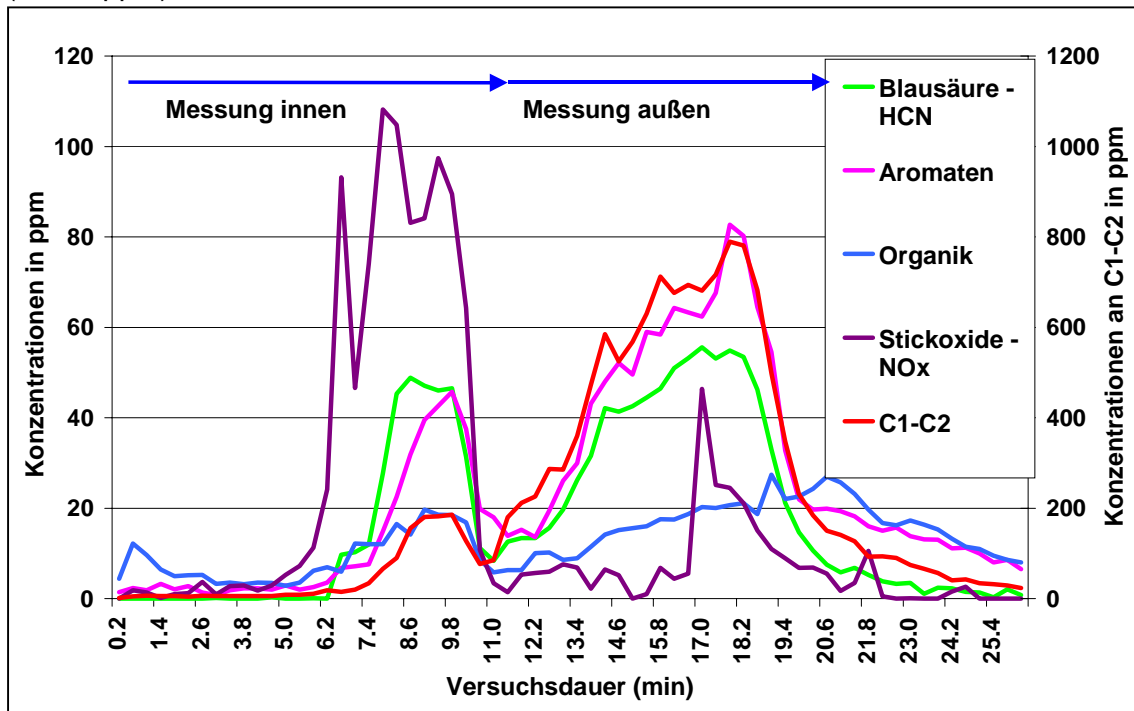
Zimmer nach dem Löschen

Die folgenden Grafiken zeigen die Verläufe der wichtigsten Brandgase während des Brandversuches. In der Zeit zwischen 5 und 11 Minuten stiegen die Konzentrationen im Zimmer stark an. Die Stickoxide erreichten Konzentrationen bis 110 ppm, Blausäure bis 49 ppm,  $\text{SO}_2$  bis 96 ppm, Salzsäure bis 1 ppm, Benzol bis 15 ppm und CO bis 1600 ppm.

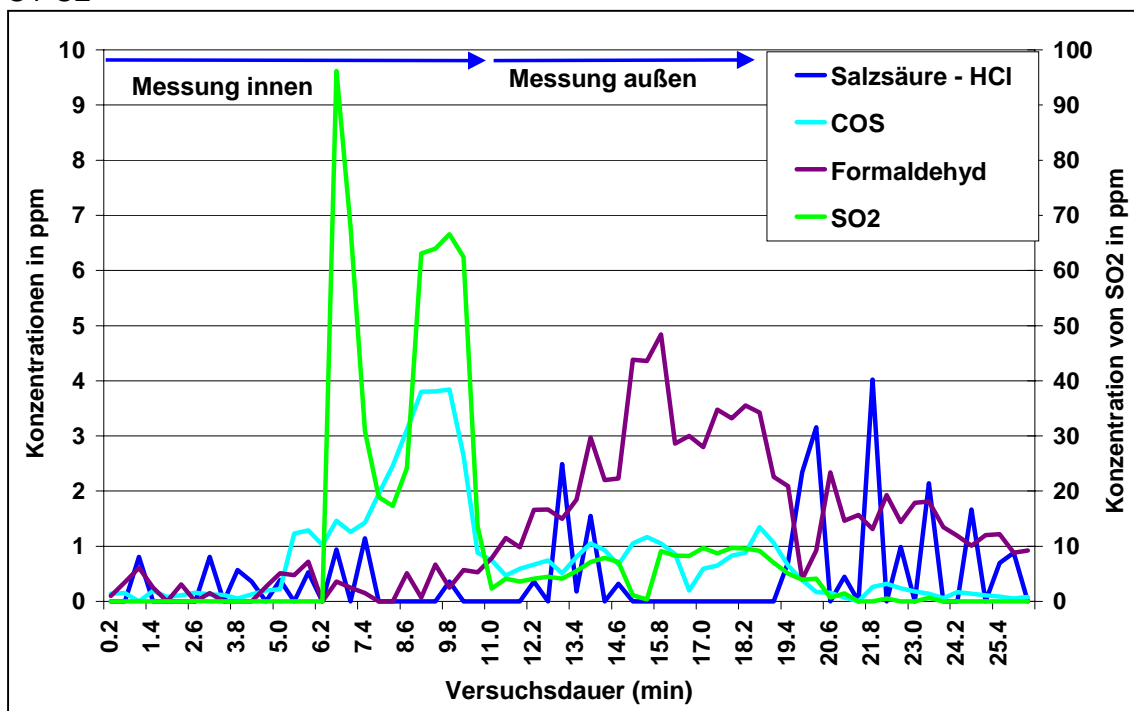
Die bei den hohen Temperaturen entstehenden Pyrolysegase verbrannten teilweise innerhalb und auch außerhalb des Brandraumes. Die sehr großen Mengen des dabei entstandenen Brandgasgemisches sammelten sich unterhalb der Hallendecke. Die

Brandgase wurden im weiteren Verlauf des Versuches über die vorhandene Abgasreinigung einer Rauchgasreinigung zugeführt.

In dem Gasgemisch unter dem Hallendach wurden in der Versuchszeit zwischen 11 und 19 Minuten maximale Konzentrationen von 44 ppm Stickoxide, 55 ppm Blausäure, 10 ppm SO<sub>2</sub>, 4 ppm Salzsäure, 43 ppm Benzol, 5 ppm Formaldehyd und 5100 ppm CO gemessen. Dieses Gasgemisch enthielt zusätzlich größere Mengen von unverbrannten flüchtigen C1-C2 Komponenten (bis 800 ppm) sowie andere organische und aromatische Kohlenwasserstoffe (bis 65 ppm).



Zimmerbrand: Konzentrationsverläufe der Gase HCN, Aromaten, Organik, Stickoxide und C1-C2



Zimmerbrand: Konzentrationsverläufe der Gase HCl, COS, Formaldehyd und SO<sub>2</sub>

### 3. Zusammenfassung und Bewertung

In der folgenden Tabelle sind die gemessenen maximalen Konzentrationswerte zusammengestellt (Werte über 1 ppm).

Brandgase		Modellpyrolysen/Brand				Zimmerbrand	
		Hart-PVC	Wolle	PC-Platine	Holz/PVC	Messstelle Innen	Messstelle außen
Kohlenmonoxid	CO	270	75	70	2700	1600	5100
Chlorwasserstoff	HCl	10000	0	0	11	1	4
Blausäure	HCN	5	63	5	3	49	55
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	3	250	1	8	0	1
Schwefeldioxid	SO <sub>2</sub>	7	3	1	3	96	10
Nitrose Gase	Nox	10	16	7	11	110	44
Kohlenoxidsulfid	COS	0	42	1	3	4	1
Formaldehyd	CH <sub>2</sub> O	17	2	1	8	1	5
Acrolein	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	0	1	0	0	3	2
Phosgen	COCl <sub>2</sub>	4	0	2	4	0	0
Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	200	4	16	19	15	43
Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	7	1	63	5	14	1
Aromaten		350	21	90	33	45	80
Organik		180	53	48	750	20	28
C1 - C2		400	90	50	1350	180	800

Für die anorganischen Gase CO, HCl, HCN, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> und die organischen Gase Formaldehyd, Acrolein, Benzol, Phenol bestehen aufgrund der Giftigkeit Regelungen über die maximal zulässigen Grenzwerte am Arbeitsplatz (MAK). Die Gruppen Aromaten und Organik enthalten weitere Komponenten mit individuellen Grenzwerten.

In der nächsten Tabelle werden eine Reihe von Grenzwerten (MAK) und kritischen Konzentrationen aufgelistet. Die Spalte „30 min Rettung“ bedeutet, dass bei der angegebenen Konzentration nach 30 Minuten Bewusstlosigkeit eintritt und damit keine Selbstrettung mehr möglich ist. In der Literatur sind z.T. unterschiedliche Werte angegeben.

<b>Gefährliche Brandgase</b>				
Grenzwerte für einzelne Gase in ppm				
	MAK Wert	30 - min Rettung	5 - min Tod	60 - min Tod
<b>Kohlenmonoxid CO</b>	30	1500	12000	4600 (30 min)
<b>Blausäure HCN</b>	1,9	100	250	100
<b>Chlorwasserstoff HCl</b>	5	100	14000	1000
<b>Ammoniak NH<sub>3</sub></b>	20	500	5000	
<b>Nitrose Gase NO<sub>x</sub></b>	5			300
<b>Schwefeldioxid SO<sub>2</sub></b>	0,5	100		500

Tabelle mit Grenzwerten für einzelne Gase <sup>4, 5, 6, 7</sup>

Schwerflüchtige Schadstoffe wie z.B. Dioxine, Furane, PAK treten zusätzlich auf. Sie sind meist partikelgebunden und stellen vor allem ein Problem in den Brandrückständen dar. Sie werden hier nicht behandelt und müssen auch mit anderen Methoden gemessen werden<sup>7</sup>.

Kein Zweifel kann daran bestehen, dass Brandrauch sehr gefährlich ist<sup>8</sup>. Ein Vergleich der hier gemessenen Maximalwerte mit den Grenzwerten bzw. den kritischen Konzentrationswerten zeigt, dass die Konzentrationen in den Giftgascocktails ausreichen, das Leben von Menschen akut zu gefährden bzw. um gesundheitsschädliche Folgen hervorzurufen.

Nicht zu unterschätzen sind zusätzliche Kombinationswirkungen wie z.B. Sauerstoffmangel im verrauchten Bereich, zusammen mit vermindertem Sauerstofftransport im Blut durch CO-Vergiftung und verminderte Verwertung des Sauerstoffs in den Körperzellen durch Blausäurevergiftung, die zu verstärkter Schädigung mit fatalen Folgen führen.

Deshalb ist bei dem Einsatz während eines Brandes die Verwendung von schwerem Atemschutz Pflicht. Besonders nach Tunnelbränden und Bränden in Lagerhallen muss an der noch warmen Brandstelle noch mit sehr gefährlichen und schädlichen Konzentrationen toxischer Brandgase gerechnet werden.



Die FT-IR Messung mit dem mobilen GASMET-Analysator und der patentierten Auswertemethode ist geeignet, eine Gefahrenbeurteilung von relevanten flüchtigen toxischen Gasen wie z.B. CO, HCl, HCN, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> sowie einer Reihe von organischen Komponenten durchzuführen. Sicherlich sind noch weitere Untersuchungen mit der vorgestellten FT-IR Messtechnik notwendig, um die Ergebnisse zu verfeinern bzw. um Möglichkeiten und Grenzen des Einsatzes im Brandfall zu ermitteln.

#### Literatur

1. Rönfeldt; Messtechnik im Feuerwehreinsatz, Kohlhammer Verlag (1995)
2. Föhl, Basmer, Schwarz; Forschungsbericht Nr. 106, Arbeitsgemeinschaft der Innenministerien der Bundesländer, Arbeitskreis V - Ausschuss für Feuerwehrangelegenheiten
3. Modell GASMET Dx-4000, Herstellers TEMET Instruments Oy, Helsinki (Finnland), Bezugsquelle bei Ansyco GmbH, Karlsruhe
4. MAK Liste (2001)
5. Greim, Buff; Zivilschutzforschung, Band 25, (1997), Bundesamt für Zivilschutz
6. Roth, Weller; Chemiebrände, Ecomed Verlag, (1986)
7. Finnische Brandforschungsstelle, Espoo, Finnland, (Private Mitteilung)
8. Widetschek; BLAULICHT 12-99