

BRANDSCHUTZ- FORSCHUNG

DER BUNDESLÄNDER

BERICHTE

Einsatzmöglichkeiten eines mobilen Vielkomponenten-FT-IR-Gasanalytators bei der Feuerwehr
Teile 1 und 2

137

STÄNDIGE KONFERENZ DER INNENMINISTER UND -SENATOREN DER LÄNDER
ARBEITSKREIS V – AUSSCHUSS FÜR FEUERWEHRANGELEGENHEITEN,
KATASTROPHENSCHUTZ UND ZIVILE VERTEIDIGUNG

**Ständige Konferenz der Innenminister und –senatoren der Länder,
Arbeitskreis V, Ausschuss für Feuerwehrangelegenheiten, Katastro-
phenschutz und zivile Verteidigung**

Forschungsbericht Nr. 137

**Einsatzmöglichkeiten eines mobilen
FT-IR-Gasanalytators**

von

Dipl.- Ing. (FH) Peter Basmer (Projektleiter)
Dr. Gerhard Zwick
(Dipl.-Chemiker)

Forschungsstelle für Brandschutztechnik
an der Universität Karlsruhe (TH) und
Ansyco Karlsruhe

Karlsruhe
September 2004

FA: Nr. 180 (2/2001)
FA: Nr. 184 (2/2002)

ISSN 0170-0060

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG	1
2.	FT-IR-MESSPRINZIP	3
2.1	Infrarot Spektroskopie	3
2.2	IR-Spektren	4
2.2.1	Transmissionsspektren	4
2.2.2	Absorptionsspektren	4
2.3	Quantitative Auswertung von IR-Spektren	5
2.4	Quantitative CALCMET – Auswertung	7
2.5	Allgemeiner Aufbau eines FT-IR-Spektrometers	8
2.6	Aufbau der GASMET™ Dx-4000 FT-IR-Analysatoren	9
2.6.1	IR-Quelle	9
2.6.2	Interferometer und Funktionsweise	9
2.6.3	Messzellen	12
2.6.4	Detektoren	12
2.7	Bemerkungen zur Auflösung von FT-IR- Spektrometern	13
2.8	Das Konzept der GASMET™ Dx- Serie	14
2.9	Allgemeine Spezifikation der GASMET™ Dx- Serie	15
2.10	Technische Spezifikation der GASMET™ Dx- Serie	15
2.10.1	Allgemeine Parameter	15
2.10.2	Spektrometer	15
2.10.3	Messzellen	15
2.10.4	Betriebsparameter	16
2.10.5	Elektrische Anschlüsse	16
2.10.6	Zustand des Messgases	16
2.10.7	Computer und Elektronik	17
2.10.8	Gehäuse	17
3.	PRÜFGASE	19
3.1	Fertige Prüfgase	19
3.2	Herstellung eigener Prüfgase	19
3.3	Dynamische Kalibriereinheit	20

4.	KALIBRIEREN VON GASMET-ANALYSATOREN	21
4.1	Allgemeine Hinweise	21
4.2	Einfacher Aufbau von Messanwendungen in CALCMET	21
4.3	Spektrensammlung	22
5.	FT-IR ANALYTIK IN DER PRAXIS	27
5.1	Versuchsaufbau und Durchführung von Modellbränden und Pyrolysen	27
6.	PYROLYSEN UND KLEINBRÄNDE IN EINER BRANDKAMMER	30
6.1	Pyrolyse von Wolle	30
6.2	Pyrolyse von hart-PVC	33
6.3	Pyrolyse einer Elektronikplatine	35
6.4	Modellbrand mit Holz, hart-PVC und Kabelstücken	37
6.5	Vergleich zwischen FT-IR Resultaten und GC/MS Analyseergebnissen	41
7.	MODELLBRAND EINES ZIMMERS	44
7.1	Probleme bei der Berechnung von Aromaten am Beispiel Zimmerbrand	46
8.	SCHADGASMESSUNG WÄHREND EINES GROSSBRANDES	48
8.1	Schadgasmessung	49
8.2	Messungen und Messergebnisse	49
8.3	Weitere Schadstoffe	53
9.	BRANDVERSUCH IM RÖFIX-TUNNEL	56
10.	VORVERSUCHE ZU UNTERSUCHUNGEN ZUM BRANDVERHALTEN VON DÄCHERN MIT ABDICHTUNGEN UND MIT UNTERSCHIEDLICHEN DÄMMSTOFFEN	66
11.	GASKONZENTRATIONEN WÄHREND EINES FLASHOVERS BEIM BRAND EINES ZIMMERS	69
12.	ZUSAMMENFASSUNG	77
13	LITERATUR	78

14	GLOSSAR	81
15	FRAGEN UND ANTWORTEN ZU FT-IR-ANALYSATOREN	83

HINWEIS

INHALT DER BERICHTS-CD

THEORIE DER FT-IR-SPEKTROSKOPIE

FT-IR-Spektroskopie.pdf

FT-IR SPEKTRENSAMMLUNG

Spektrenbuch-Mar2003.pdf

FT-IR ANALYTIK IN DER PRAXIS

Pyrolyse von Wolle.pdf

Pyrolyse von hart-PVC.pdf

Pyrolyse einer Elektronikplatine.pdf

Modellbrand mit Holz- hart-PVC und Kabel.pdf

Modellbrand eines Zimmers.pdf

Schadgasmessungen während eines Großbrandes.pdf

Brandversuch im Röfix-Tunnel.pdf

Untersuchung des Brandverhaltens unterschiedlicher Dämmstoffe.pdf

Gaskonzentrationen während eines Flashover.pdf

BERICHTSKENNBLATT

Nummer des Berichtes: <div style="text-align: center; font-weight: bold;">137</div>	Titel des Berichtes: Einsatzmöglichkeiten eines mobilen FT-IR-Gasanalytators	ISSN: <div style="text-align: center; font-weight: bold;">0170-0060</div>	
Autor: Dipl.-Ing.(FH) Peter Basmer (Projektleiter) Dr. Gerhard Zwick (Dipl.-Chemiker)	durchführende Institution: Forschungsstelle für Brandschutztechnik an der Universität Karlsruhe (TH), Hertzstraße 16 D-76187 Karlsruhe		
Nummer des Auftrages: <div style="text-align: center;">180 (2/2001) 184 (2/2002)</div>	auftraggebende Institution: Ständige Konferenz der Innenminister und – senatoren der Länder, Arbeitskreis V, Ausschuss für Feuerwehrangelegenheiten, Katastrophenschutz und zivile Verteidigung		
Datum des Berichtes: <div style="text-align: center; font-weight: bold;">September 2004*</div>			
Seitenzahl: <div style="text-align: center; font-weight: bold;">86</div>	Bilder: <div style="text-align: center; font-weight: bold;">67</div>	Tabellen: <div style="text-align: center; font-weight: bold;">12</div>	Literaturverweise: <div style="text-align: center; font-weight: bold;">27</div>
Kurzfassung: <p>Schnell scannende Infrarot- Messverfahren erlauben die simultane Messung von anorganischen und organischen Komponenten. Die Konzentrationen von CO, CO₂, HCl, HCN und NH₃ werden ebenso gemessen wie diejenigen von z. B. Aceton, Essigsäure, Benzol und weiteren Brandgasen. Allerdings ist die selektive Messung von vielen Einzelgasen in komplexen Gasgemischen wie Brandrauch nur durch geeignete Spektren- Auswertesoftware möglich.</p> <p>In Praxisversuchen mit unterschiedlichen zu verbrennenden Materialien wurden die Konzentrationen der freigesetzten Brandgase, insbesondere der toxisch relevanten Schadgase wie Kohlenmonoxid, Blausäure, Formaldehyd und Chlorwasserstoff ermittelt. Außerdem wurden für spezielle Brände wie z.B. beim Großbrand in einem Tunnel oder bei Test- Zimmerbränden im Realmaßstab weitere Schadgase wie z.B. Ammoniak, Acrolein, Schwefeldioxid und Nitrose Gase analysiert und quantifiziert.</p> <p>Besonders zu bemerken ist, dass die Ergebnisse praktisch sofort zur Verfügung stehen und eine kontinuierliche, aufzeichnende Messung erfolgt. Außerdem werden die aufgenommenen Spektren gespeichert und stehen zur späteren Auswertung und zur Dokumentation zur Verfügung.</p> <p>Während eines realen Brandereignisses, nämlich eines Großbrandes in einer Folienfabrik, wurden mit dem der Forschungsstelle für diese Untersuchung kostenlos zur Verfügung gestellten FT-IR Analysator GASME™ Dx-4000 Schadgasmessungen durchgeführt. Es zeigte sich dabei, dass der FT-IR Analysator grundsätzlich fähig ist, während eines Feuerwehreinsatzes als praktikables und mobiles Gasanalytengerät zu dienen und Daten über die Konzentrationen von toxisch relevanten Gasen zu liefern.</p>			
Schlagwörter: FT-IR-Analysator, FT-IR Spektroskopie, Rauchgasanalytik, Brandgase, Brand- und Rauchausbreitung, Modellbrände, reale Brände, Zimmerbrände, Schadgasmessung, Pyrolyse, Tunnelbrand, Flashover, Spektrensammlung			

* Eine Bericht-CD ist Bestandteil des Forschungsberichts

1. EINLEITUNG

Die Infrarotspektroskopie ist ein spektralanalytisches Verfahren zur Stoffcharakterisierung. Substanzen, die gas- oder dampfförmig vorliegen oder in den Gaszustand übergegangen sind, können in einer Gasküvette ohne Probenvorbereitung direkt spektrometriert werden. Durch Spiegeln des IR-Strahls und dadurch gegebene größere optische Weglänge in der Küvette können Substanzen im Konzentrationsbereich von 1000 bis 1 ml/m³ und kleiner photometriert werden. Das Messverfahren ist insbesondere zur Konzentrationsbestimmung von luftfremden Stoffen in der Arbeitsraumluft, im Abgas von Anlagen sowie in der Brandrauchanalytik geeignet.

Eine entscheidende Weiterentwicklung der IR-Spektroskopie ist durch die Anwendung der Fourier-Transform-Technik¹⁾ möglich geworden. Es ist nun möglich Spektren in Sekundenschnelle zu scannen und über die Fourier-Transformation zu erzeugen. Insgesamt zeichnen die Fourier-Transform-IR-Spektroskopie (FT-IR) drei Vorteile aus: Hohe Empfindlichkeit, Schnelligkeit und Wellenzahlenpräzision. Seit ~ 1990 werden kompakte und preiswerte Geräte angeboten, die sich durch leichte Bedienung und bequeme Handhabung auszeichnen. Das hier verwendete FT-IR-Spektrometer unterscheidet sich von gängigen Laborgeräten z.B. durch die Robustheit von Interferometer und Langwegmesszelle sowie durch die Art der Kalibrierung und die Berechnung der Konzentrationen unter Berücksichtigung der Bandenüberlagerungen.

Eine Vielzahl von Feuerwehreinsätzen kommt ohne Messtechnik überhaupt nicht mehr aus [1, 2]. Ebenso bedeutet das Vorhandensein von recht aufwendiger und komplizierter Messtechnik wie GC-MS, IMS, GDA u.a. noch nicht, dass die Messergebnisse hinsichtlich der Einsatzentscheidungen z.B. evakuieren/ nicht evakuieren oder der zeitweisen Gefährdung der Einsatzkräfte und der Bevölkerung sowie der eventuell zu erwartenden Langzeitschäden präzise beurteilt werden können [3]. Betrachtet man Messergebnisse bei einem Industriebrand [4] gemessener bzw. nicht gemessener Schadstoffkonzentrationen dann stellt sich die Frage: „Haben die Feuerwehren eventuell nicht die richtige Ausrüstung um solche Schadstoffkonzentrationen zu messen“?

Hier besteht noch großer Forschungs- und Handlungsbedarf.

¹⁾ Definiert durch Jean Baptist Joseph de Fourier (1768 –1830)

Eine wertvolle Hilfe bei der quantitativen Messung toxikologisch relevanter Schadstoffe können Gefahrstoffmessungen mittels FT-IR-Spektrometer sein. Ob diese FT-IR-Gasspektrometer die in sie gesetzten Erwartungen erfüllen oder nicht ist in dieser Arbeit niedergeschrieben.

Im Bericht wird ein mobiler FT-IR-Gasanalysator, GASMET™ Dx-4000, beschrieben. Dieses Gerät wurde der Forschungsstelle für Brandschutztechnik freundlicherweise bei Brand- und Pyrolysenversuchen sowie im Vor-Ort-Einsatz bei Großschadenereignissen durch die Firma ansyco (analytische Systeme und Komponenten GmbH) zur Verfügung gestellt. Die wissenschaftliche Betreuung und Bedienung des Gerätes war durch einen Mitarbeiter der Firma ansyco GmbH bei allen Versuchen gewährleistet. Vergleichbare mobile Geräte waren nicht erhältlich.

Der Dank der Forschungsstelle gilt besonders Herrn Dr. Gerhard Zwick und der Geschäftsführerin des Unternehmens Frau Ulla-Petra Merz für die kostenfreie Überlassung eines FT-IR-Analysators, der gerätespezifischen- und wissenschaftlichen Betreuung während der Versuche sowie der Diskussion und Bewertung der Analysenergebnisse.

Wegen Komplexität und Umfang der Thematik ist dem Bericht eine Berichts-CD beigelegt. Auf der CD ist ausführlich die Theorie der FT-IR-Spektroskopie als pdf- Datei abgelegt. Eine Spektrensammlung ergänzt die Thematik. Des Weiteren sind sämtliche Dateien zum Thema „FT-IR-Analytik in der Praxis“ mit farbigen Diagrammen und Bildern als pdf- Dateien auf der Berichts- CD abgelegt.

2. FT- IR MESSPRINZIP

2.1 Infrarot Spektroskopie

Wird Infrarotstrahlung durch eine Messzelle geschickt, die gasförmige Moleküle enthält, kann man beobachten, dass die IR Strahlung bei bestimmten Wellenlängen nicht gut durch die Probe durchgeht. Es werden nämlich interne Schwingungen und Rotationen der Atome in den Molekülen angeregt. Die Mehrzahl der Gase und Dämpfe absorbieren im Infrarot- Bereich des elektromagnetischen Spektrums Energie bei bestimmten Wellenlängen.

Bild 2.1 zeigt wie sich ein Gasmolekül verhält, wenn es mit IR Energie in Wechselwirkung tritt. Jede Schwingung, Rotation oder Kombinationen davon resultieren in der Absorption von IR- Strahlung bei bestimmten Wellenlängen.

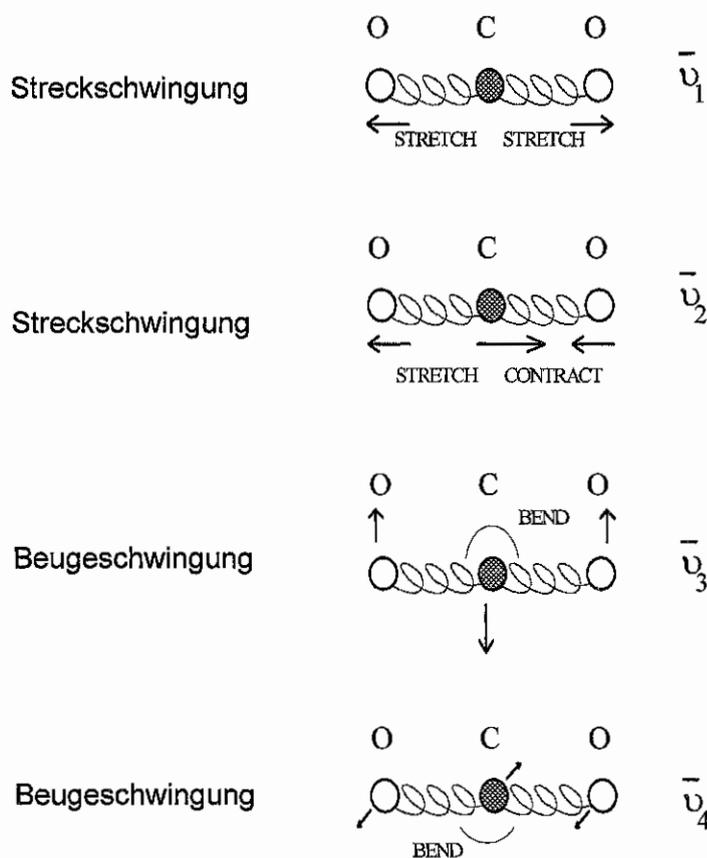


Bild 2.1: Normalschwingungen von CO₂.

Ein Infrarot- Spektrum zeigt graphisch an, in welchem Ausmaß bei jeder Wellenlänge Infrarot- Energie durch die Probe absorbiert wurde.

2.2 IR-Spektren

2.2.1 Transmissionsspektren

Die Detektoren messen die Intensität des durch das System gehenden Lichts als Funktion der Wellenlänge. Wird die Ausgangsintensität I durch die Eingangsintensität I_0 dividiert, erhält man die Transmission. Wird keine Energie absorbiert, ist der Wert der Transmission 1 (bzw. 100 %), d.h. 100 % des eingestrahnten Lichts bei dieser Wellenlänge gehen durch die Probe und kommen am Detektor an. Wird Energie absorbiert, wird die Transmission geringer.

$$T = I / I_0$$

2.2.2 Absorptionsspektren

Die Intensitäten bei allen Wellenlängen werden einmal ohne die Probe und einmal mit der Probe (welche sich in der Messzelle befindet) bestimmt. Man erhält ein Transmissionsspektrum. Meist wird jedoch mit Absorptionsspektren (Bild 2.2) gearbeitet. Die Absorption (= Extinktion) ist der dekadische Logarithmus der reziproken Transmission.

$$A = \log (1 / T) \quad \text{oder} \quad A = \log (I_0 / I)$$

Man misst bei jeder Wellenlänge den Wert von I_0 vor einer Messung mit Nullgas (entspricht dem Nullspektrum oder Hintergrundspektrum) und dann den Wert von I mit Messgas. Beide Werte werden vom Rechner bei allen Wellenlängen dividiert und jeweils der dekadische Logarithmus gebildet. Das Ergebnis ist das Infrarot-Spektrum in gewohnter Form.

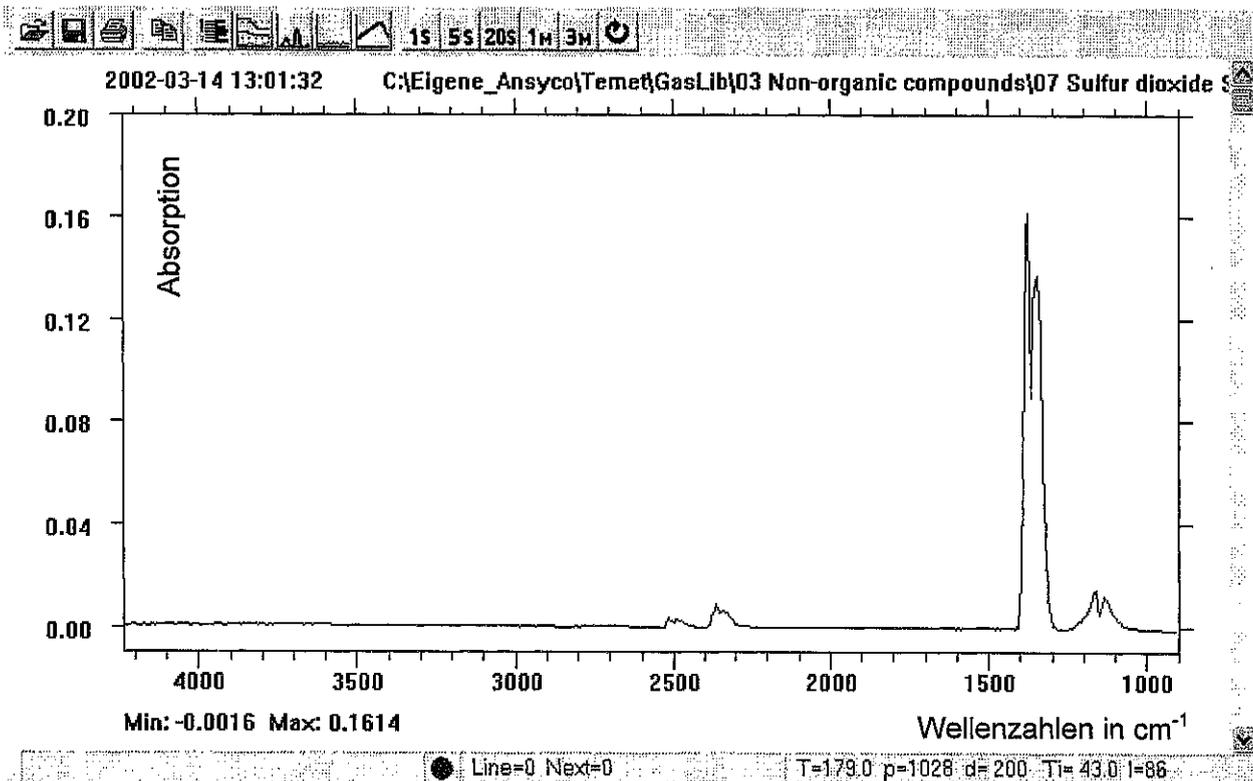


Bild 2.2: Absorptionsspektrum von SO₂.

2.3 Quantitative Auswertung von IR- Spektren

Die Darstellung im Absorptionsspektrum bietet den Vorteil, dass der Wert für die Absorption A (oder Extinktion im deutschen Sprachgebrauch) direkt proportional zur Länge der optischen Weglänge (d) und der Konzentration des zu messenden Gases (c) ist. Dies ergibt sich aus dem Gesetz von Lambert- Beer, welches für die Quantifizierung verwendet wird [5].

$$A = \log(I_0 / I) = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

Spezifisch für alle Komponenten, ergeben sich unterschiedliche, vom Aufbau eines Moleküls abhängige Grundabsorptionen, deren relative Höhe bei jeder Wellenlänge sich im Extinktionskoeffizient ε , ausdrückt. Der Extinktionskoeffizient ist für ein gegebenes Molekül bei gegebener Wellenlänge konstant. Da die optische Weglänge und der Extinktionskoeffizient konstant sind, ergibt sich eine direkte Abhängigkeit der Absorption von der Konzentration. So wird bei den meisten Einkomponentengeräten quantifiziert.

Das Lambert-Beer Gesetz enthält zwei Voraussetzungen. Erstens, dass die Strahlung monochromatisch ist und zweitens, dass der Extinktionskoeffizient sich nicht mit der Konzentration ändert. Wenn allerdings ein sehr großer Messbereich vorliegt, können Abweichungen des Koeffizienten auftreten. In kleinen Messbereichen ist die Absorption linear von der Konzentration abhängig. Druckänderungen können die Linienform der Peaks verändern. Die Feinstrukturen der Rotationsbanden werden durch Kollisionen der Gasmoleküle verändert. Änderungen der Temperatur können "heiße Peaks" im Spektrum erzeugen. Dabei ändert sich die Verteilung der Moleküle in den Energieniveaus. Es können auch Änderungen der Linienform auftreten.

Bei der Bestimmung der Konzentration eines Gases wird die Anzahl der Moleküle in der Gaszelle ermittelt. Die Anzahl der Gasmoleküle hängt linear vom Druck und von der Größe der Messzelle und reziprok linear von der Temperatur ab, wie sich näherungsweise aus dem idealen Gasgesetz ergibt.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

p = Druck; V = Volumen; n = Anzahl der Moleküle; R = Gaskonstante; T = Temperatur

2.4 Quantitative CALCMET - Auswertung

Bei der CALCMET - Software werden mehrere Banden bzw. spektrale Bereiche gleichzeitig bewertet. Das Gesetz ist für einige Komponenten nur linear bei relativ niedrigen Konzentrations- bzw. Absorptionsbereichen, so dass in manchen Fällen eine Linearisierung durchgeführt werden sollte. Einflüsse durch Temperatur und Druck müssen vor allem bei hoher spektraler Auflösung ebenfalls berücksichtigt werden.

Bei der hier angewendeten Mehrkomponentenanalyse wird ein Spektrum der Probe aufgenommen, das die Absorptionen aller Komponenten als Summe enthält. Das Messspektrum ist also eine lineare Kombination aller Einzelspektren. Es wird eine Auswertung bei allen Wellenlängen bzw. in den aktivierten Wellenlängenbereichen vorgenommen. Der Analysator kennt die einzelnen Spektren der zu messenden Komponenten, die in einer Bibliothek für die Referenzspektren abgelegt sind. Die auszuwertenden Referenzspektren, deren Konzentration bekannt ist, werden aktiviert. Der Rechner ermittelt durch Bestimmung von Multiplikatoren diejenige lineare Kombination der Referenzspektren, die sich vom gemessenen Spektrum am wenigsten unterscheidet. Der Unterschied zeigt sich im Restspektrum. Wenn es gelingt, ein dem gemessenen Spektrum ähnliches Spektrum zu errechnen, dann können aus den bekannten Konzentrationen der Referenzspektren und den ermittelten Multiplikatoren, die Konzentrationen der einzelnen Komponenten angegeben werden.

Beispiel:

Ein Spektrum wurde mit dem Analysator aufgenommen (s. Bild 2.3, Linie Spektrum). Das System kennt 2 Referenzspektren, nämlich für Komponente A und für Komponente B. Das System sucht nun Multiplikatoren für jedes Referenzspektrum. Es kombiniert die multiplizierten Referenzspektren und addiert die Werte bei jeder Wellenlänge zusammen. Dasjenige Ergebnisspektrum, das (in der Summe der Abweichungen bei jeder einzelnen Wellenlänge) am wenigsten vom gemessenen Spektrum abweicht, ist die Lösung. In unserem Fall wird die Lösung so sein, dass das Spektrum der Referenz A mal 2 genommen wird und das Spektrum der Referenz B mal 3 genommen wird. Die lineare Kombination der beiden Spektren bei allen Wellenlängen ergibt nahezu das Messspektrum. Da die ursprünglichen Konzentrationen der Referenzen bekannt sind, wird aus den ermittelten Multiplikatoren die aktuelle Konzentration errechnet.

für Referenz 1: $10 \text{ ppm} \times 2 = 20 \text{ ppm}$

für Referenz 2: $8 \text{ ppm} \times 3 = 24 \text{ ppm}$.

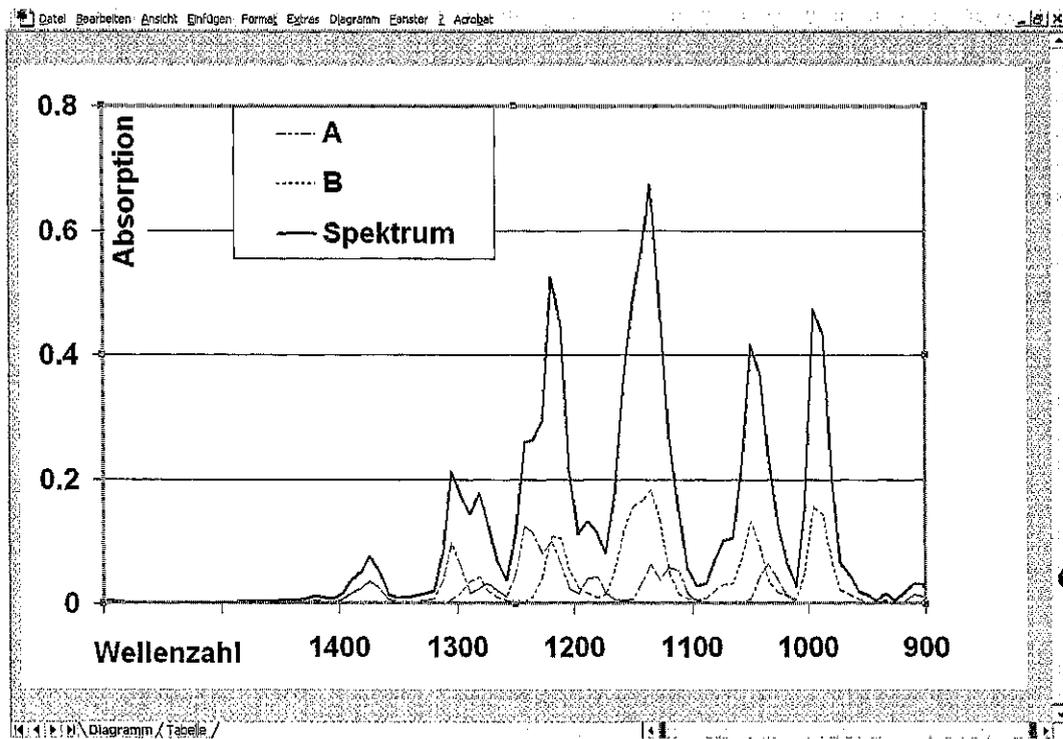
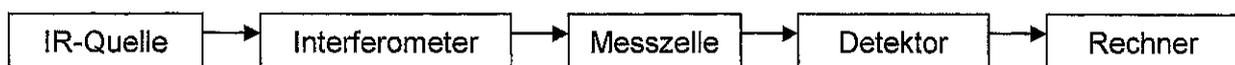


Bild 2.3: Prinzip der quantitative Mehrkomponentenanalyse von CALCMET

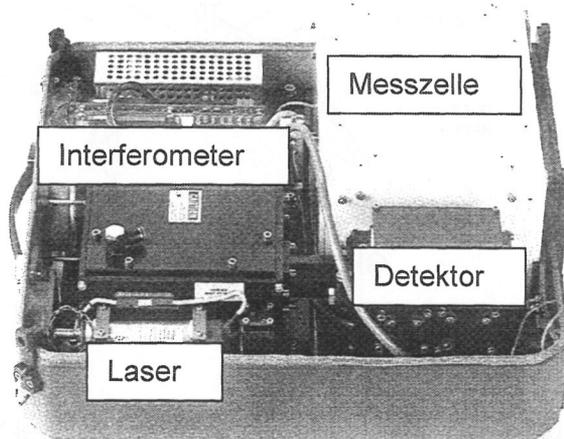
2.5 Allgemeiner Aufbau eines FT- IR - Spektrometers

Jedes FT-IR Spektrometer enthält einige grundsätzliche Komponenten. Eine Infrarot-Quelle strahlt breitbandiges Licht mit verschiedenen Wellenlängen aus. Die IR Strahlung geht durch das Interferometer, wo eine Modulation des Strahles stattfindet. Im Interferometer wird die inverse optische Fourier Transformation durchgeführt. Anschließend geht der modulierte Strahl durch die Messzelle, wo er auf die Gasprobe trifft. Anschließend wird am Detektor die Intensität gemessen. Das Signal wird dann digitalisiert und an einem Rechner ausgewertet. Dabei wird das Amplitude-Zeit-Signal (Interferogramm) durch die Fourier-Transformation in ein Amplitude-Frequenz-Signal (IR-Spektrum) umgerechnet.

Basiskomponenten eines FT-IR Spektrometers:



2.6 Aufbau der GASMET™ Dx-4000 FT-IR Analysatoren



Der FT-IR- Analysator Dx-4000 besitzt folgende Hauptkomponenten:

IR-Quelle, Interferometer, beheizte Messzelle, Detektor, einen internen Rechner für die Fourier-Transformation.

Ein externer Rechner ist zusätzlich notwendig für die Spektrenauswertung sowie ein Probennahmesystem.

Bild 2.4: Aufbau der GASMET™ Dx-Serie .

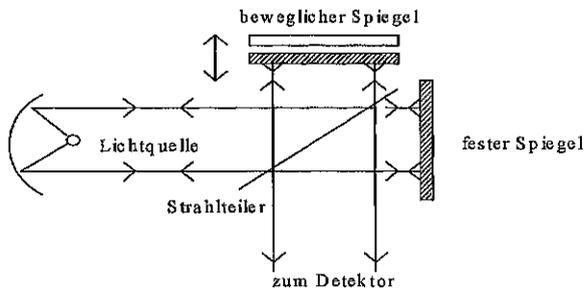
GASMET™ wendet die Fast Fourier Transformation (FTT) an, um das Spektrum aus dem Interferogramm zu berechnen. Das Transmissionsspektrum wird durch Division des Messspektrums und des Nullspektrums berechnet. Das Absorptionsspektrum wird durch Logarithmieren ermittelt. Mit einem externen Rechner werden aus den GASMET™ Daten mit Hilfe der CALCMET™ Software die Konzentrationen der einzelnen Komponenten berechnet.

2.6.1 IR-Quelle

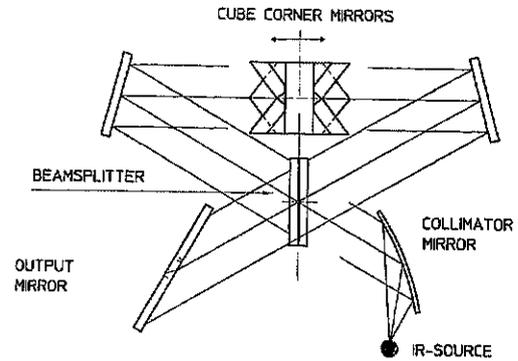
Als IR- Quelle dient keramisches SiC- Material (Globar). Die Quelle wird bei einer geregelten Temperatur betrieben und besitzt eine Lebensdauer von ca. 5 Jahren.

2.6.2 Interferometer und Funktionsweise

Die Hauptkomponente jedes FT-IR Spektrometers ist das Interferometer, dessen Prinzip 1881 von Michelson entwickelt wurde. Es enthält einen Strahlteiler sowie einen festen und einen beweglichen Spiegel. Die beiden Teilstrahlen legen unterschiedliche Wegstrecken zurück. Der Unterschied wird permanent verändert.



Michelson Interferometer



GICCOR Interferometer

Bild 2.5: Klassisches Michelson Interferometer und GICCOR Interferometer des Dx-4000.

Die GASMET Geräte enthalten ein robustes GICCOR- Interferometer, in dem das Spektrum erzeugt wird. Jedes Interferometer moduliert den von der IR-Quelle erzeugten Lichtstrahl. Der Lichtstrahl, der alle Wellenlängen im mittleren IR-Bereich enthält, wird an einem halbdurchlässigen Strahlteiler aufgeteilt. Die beiden Teilstrahlen legen im Interferometer verschiedene Wegstrecken zurück, werden zurückreflektiert und treffen sich wieder am Strahlteiler. Dort interferieren beide Teilstrahlen miteinander. Ist die Länge des Weges beider Teilstrahlen gleich, sind die Wellen in Phase und das Signal beider Wellen verstärkt sich zu einem Maximum. In dieser Interferometerposition haben alle Wellenlängen ein Maximum (Center Burst). Ist der Weglängenunterschied der beiden Teilstrahlen gerade eine halbe Wellenlänge, so löschen sie sich gegenseitig aus. Mit der stetigen Veränderung der

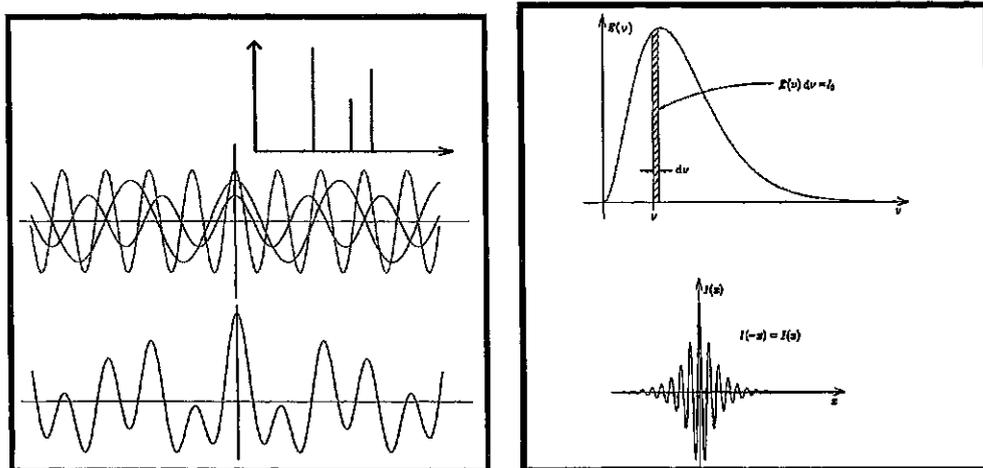


Bild 2.6: Interferogramm mit 3 Wellenlängen und mit Wellenlängenkontinuum

Interferometerposition und damit des Unterschiedes der Weglängen für beide Lichtstrahlen treten nun abwechselnd Verstärkungen und Auslöschungen auf, die am Detektor registriert

werden. Für eine Sinuswelle mit gegebener Wellenlänge resultiert eine neue Sinuswelle, die vom Wegunterschied der Teilstrahlen (bzw. von der Interferometerposition) abhängt. Wellen mit anderen Wellenlängen ergeben andere Sinuswellen, die ihre Maxima bei anderen Interferometerpositionen haben. Die Überlagerung aller interferierenden Wellen,

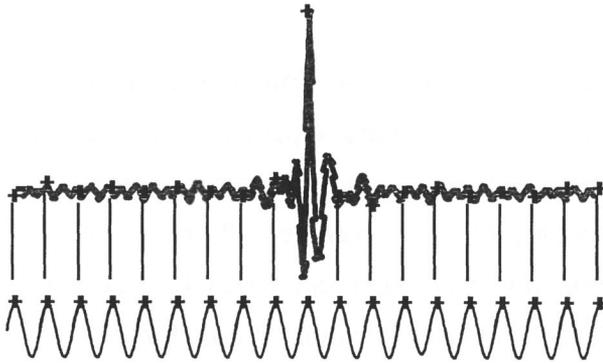


Bild 2.7: Interferogramm
von Probe und Laser

die der Detektor letztendlich registriert, ergeben das Interferogramm. Es enthält die Informationen sämtlicher Wellenlängen gleichzeitig (Fellgett / Multiplex- Vorteil). Da keine Blenden oder Gitter zur Separierung der Wellenlängen verwendet werden, trifft der gesamte Strahl den Detektor und es resultiert ein hoher Energiedurchsatz (Jacquinot / Throughput Vorteil). Simultan wird ein Laser mit viel kleinerer Wellenlänge eingestrahlt und dessen Interferogramm an einem separaten Detektor erfasst. Da die Laserwellenlänge konstant und bekannt ist, kann aus den Daten der Laser- Interferogramm- Maxima sowie der Lage des Center Burst der Weglängenunterschied beider Teilstrahlen bei den verschiedenen Interferometerpositionen bestimmt werden. Damit ergibt sich eine hohe Wellenlängengenauigkeit und Stabilität des Spektrums (Connes Vorteil).

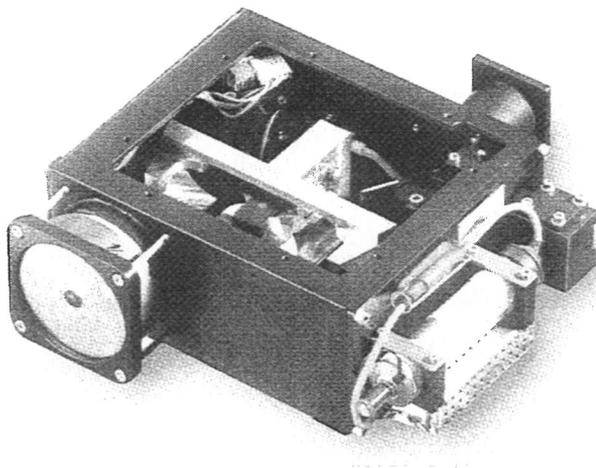


Bild 2.8:

GICCOR - Interferometer mit IR-Quelle und Laser

Die Fourier-Transformation erlaubt es, aus einem Interferogramm die Anteile der Einzelwellen zu berechnen. Nach der Fourier-Analyse des Interferogramms ergibt sich ein Transmissionsspektrum. Dieses ergibt nach Berücksichtigung des Nullspektrums das bekannte IR-Spektrum einer Probe, in dem die Absorption bei jeder Wellenlänge angezeigt wird.

In der Sekunde werden vom GASMET 10 Interferogramme aufgenommen, wobei sowohl bei der Hin- als auch bei der Rückbewegung des Interferometers registriert wird. Aus mehreren Interferogrammen kann ein Mittelwert gebildet werden, um ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis zu erlangen. Das permanent justierte, durch seine außergewöhnliche Bauweise auffällige GICCOR-Interferometer zeichnet sich durch einfachen, kompakten und robusten Aufbau sowie sehr gute thermische und Langzeitstabilität aus. Strahlteiler und Retroreflektor sind fest miteinander verbunden. Ein beweglicher Arm enthält insgesamt 4 einfache Planspiegel.

2.6.3 Messzellen

Das IR-Licht wird nach dem Interferometer in die Messzelle geleitet. Die Zellen der GASMET Analysatoren können bis 180 °C beheizt werden. Es werden Zellen mit Mehrfachreflexionen verwendet. Die Spiegeloberflächen der GASMET Reflexionszellen sind in die Endplatten graviert. Die Innenoberflächen der Spiegel und der Zellen sind komplett goldbeschichtet und deshalb korrosionsfest und praktisch frei von Memoryeffekten gegenüber Gasen. Für erhöhten Korrosionsschutz bei heißen, feuchten, chlorhaltigen Gasen sind auch Rhodium beschichtete Zellen erhältlich. Es stehen verschiedene Messzellen mit unterschiedlicher optischer Weglänge zur Verfügung. Für die Versuche wurde eine 5 m Zelle bei 50 °C eingesetzt.

<u>Serie</u>	<u>Opt. Weglänge (cm)</u>	<u>Volumen (Liter)</u>
Dx-4000	980/ 503/ 250/ 120/ 60	1,07

Die Reflexionszellen innerhalb der Geräteserien Dx-4000 sind austauschbar. Beim Austausch sind keine Justagearbeiten notwendig. Die Zellen sind meist mit BaF₂-Fenstern und Viton-O-Ringen ausgestattet. ZnSe Fenster werden bei DTGS Detektoren verwendet.

2.6.4 Detektoren

Am Lichtausgang der Zelle befindet sich der IR-Detektor. Standardmäßig wird bei den GASMET Geräten mit einem thermoelektrisch gekühlten MCT-Detektor mit einem Wellen-

längenbereich von $900\text{--}4250\text{ cm}^{-1}$ gearbeitet. Das Material Mercury-Cadmium-Tellur arbeitet Peltier-gekühlt bei -38 °C . Optional ist auch ein thermoelektrischer DTGS-Detektor erhältlich. Dieser besitzt einen Wellenlängenbereich von $700\text{--}4250\text{ cm}^{-1}$. Der DTGS-Detektor ist unempfindlicher als ein MCT-Detektor, bzw. benötigt doppelte Messzeit bei gleicher Empfindlichkeit. Bei den beschriebenen Versuchen wurde ein thermoelektrisch-gekühlter MCT-Detektor eingesetzt.

2.7 Bemerkungen zur Auflösung von FT-IR Spektrometern

Oft werden die GASMET Analysatoren mit hochauflösenden Forschungsspektrometern verglichen. Es soll bemerkt werden, dass hohe Auflösung für das Messen von Gasgemischen nicht unbedingt notwendig ist. Meist ist bei diesen Anwendungen das Signal/Rausch-Verhältnis der wichtigste Parameter.

Die Auflösung gibt an, wie gut sich zwei Absorptionslinien im Absorptionsspektrum auftrennen lassen. Hohe Auflösung erlaubt die Messung feiner Absorptionslinien und reduziert das Ausmaß der Bandenüberlagerung.

Wenn man eine unendlich hohe Auflösung hätte, gäbe es keine Abweichungen vom Lambert-Beer Gesetz. Jedoch bringt hohe Auflösung auch Nachteile mit sich. Einer davon ist erhöhter Signalrausch, der die Ergebnisse der Messung verschlechtert.

Es gibt zwei Gründe für die Erhöhung des Signal-Rausch Verhältnisses:

- In einem FT-IR Spektrometer bestimmt die Länge des Interferogramms die Auflösung. Je länger das Interferogramm (je größer der Wegunterschied der beiden Teilstrahlen), desto mehr Datenpunkte stehen zur Verfügung und desto höher ist die Auflösung. Die Messzeit wird ebenfalls erhöht, so dass sich in der gleichen Zeit weniger Interferogramme messen lassen. Dies führt zu erhöhtem Signalrausch und deshalb zu schlechterem Signal-Rausch Verhältnisses.
- Hohe Auflösung verlangt einen kleineren Spalt für den IR-Strahl, um Bandenverbreiterungen zu vermeiden. Ein kleinerer Spalt reduziert die Signalstärke und erhöht das Signalrauschen.

2.8 Das Konzept der GASMET™ Dx-Serie

Die GASMET™ ON-SITE SERIES sind tragbare bzw. transportable FT-IR Analysatoren für die qualitative Vielkomponentenmessung in anspruchsvollen Anwendungen der Gasmessung. Die Analysatoren der GASMET™ Dx-SERIE enthalten ein robustes Interferometer, eine beheizte korrosionsfeste Gasmesszelle und moderne Signalprozessoren. Der Analysator ist sehr flexibel einsetzbar und bietet zuverlässigen Betrieb für den Anwender.

Die Analysatoren der GASMET™ Dx-SERIE sind für vor-Ort Messungen ausgelegt. Die Spurenkonzentrationen von Schadgasen können selektiv in feuchten und korrosiven Gasproben gemessen werden. Die Messzellen sind bis 180 °C beheizbar. Der optische Lichtweg der Messzelle wird je nach der Anwendung ausgesucht.

Die GASMET™ Dx-SERIE bringt die Gasanalytik aus dem analytischen Labor in die industrielle Umgebung. Hardware und Software der Analysatoren bieten die Möglichkeit, schnelle Gasanalysen vor Ort durchzuführen. Die Kosten zur Unterhaltung vieler einzelner Analysatoren werden gesenkt. Die Grundkalibrierung der GASMET™ Analysatoren erfolgt mit Hilfe von Einkomponentenprüfgasen (nicht mit Gemischen).

Die Software der GASMET™ Analysatoren basiert auf einem patentierten CALCMET™ Multikomponenten Analyse Algorithmus. Die CALCMET™ Analysenmethode errechnet die Konzentrationen der einzelnen Gase in der Probe. Es müssen lediglich die Kalibrierspektren der zu messenden Komponenten in die Messbibliothek geladen werden. Die Erstellung von neuen Anwendungen ist somit einfach.

Die CALCMET™ für Windows Software wird in einer separaten Bedienungsanleitung behandelt.

Die Analysatoren der GASMET™ Dx-SERIE werden für eine große Anzahl unterschiedlicher Anwendungen eingesetzt. Die Messung von Gasen in Verbrennungsabluft (Kraftwerke, Müllverbrennung, Motoren) und in Abluft und Prozessproben (Chemische Industrie) ist möglich sowie Lösemittelgemische am Arbeitsplatz (BG, Behörden) oder in verschiedensten Forschungsvorhaben (Adsorption, Absorption, Pyrolyse, Photolyse, Katalyse) lassen sich damit realisieren.

2.9 Allgemeine Spezifikationen der GASMET™ Dx-Serie

- Nachweisgrenzen: 0,2 - 2 ppm (abhängig von Komponente und Gasgemisch).
- Diatomare homonucleare Gase wie N₂, O₂, H₂, Cl₂ und Edelgase wie He, Ne, Ar, Kr) sind mit IR nicht messbar.

2.10 Technische Spezifikationen der GASMET™ Dx-Serie

2.10.1 Allgemeine Parameter

Messprinzip:	FT-IR (Fourier Transform Infrarot)
Gasmessung:	Simultane Messung von bis zu 50 Gaskomponenten
Ansprechzeit:	<120 s, abhängig von Gasfluss, Messzeit und Zellenvolumen
Umgebungstemperatur:	20 ± 20 °C, optimal 15 - 25 °C, nicht kondensierend
Lagerungstemperatur:	-20 - 60 °C, nicht kondensierend
Stromversorgung:	12 VDC oder 100-240 VAC / 50 - 60 Hz

2.10.2 Spektrometer

Interferometer:	Temet® GICCOR Interferometer
Auflösung:	8 cm ⁻¹ oder 4 cm ⁻¹
Scan Frequenz:	10 Spektren/ s
Lichtstrahldurchmesser:	1"
Detektor:	Thermo-elektrisch gekühlter MCT oder DTGS
IR-Quelle	Keramisch, SiC, Temperatur 1550 K
Strahlteiler:	BaF ₂ oder ZnSe
Fenstermaterial:	BaF ₂ oder ZnSe
Wellenzahlbereich:	900 – 4200 cm ⁻¹ mit BaF ₂ /MCT 700 – 4200 cm ⁻¹ mit ZnSe/DTGS

2.10.3 Messzellen

Die Analysatoren der GASMET™ Dx-SERIE sind mit vom Anwender spezifizierten Gasmesszellen ausgestattet. Die Gaszelle befindet sich in einem thermostatisierten Ofen innerhalb des Analysators.

Aufbau:	Multireflexionszellen mit festen optischen Weglängen; 1,07 Liter Zellen: 0,6m; 1,2m; 2,5m; 5,0m oder 9.8m
Material:	100 % Gold/ Rhodium beschichtetes Aluminium
Spiegel:	aus der Zellenendplatte gearbeitet, beschichtet mit Gold/ Rh
Volumen:	Multireflexion: 1,07 l;
Gasanschlüsse:	Swagelok 6 mm bzw. 1/4"
Dichtungen:	Viton
Temperatur:	max. 180 °C
Gasdruck:	max. 2 bar
Gasfluss:	1-5 l/min
Ansprechzeit:	< 60 s
Gasfiltration:	Filtration von Partikeln (2 µm)
Gaszustand:	nicht kondensierend

2.10.4 Betriebsparameter

Kalibrierung Nullspektrum:	jede 24 Stunden mit Stickstoff (4.0 oder besser)
Drift Empfindlichkeit:	keine

2.10.5 Elektrische Anschlüsse

Digitalanschluss:	RS-232C, 9-poliger D-Stecker. Die Dx-SERIE wird mit einem externen Computer über das RS-232C Kabel verbunden. Der externe PC steuert den Analysator.
Netzanschluss:	Standard Kaltgerätestecker CEE-22, 12 V Anschluss

2.10.6 Zustand des Messgases

Gastemperatur:	nicht kondensierend; die Messgastemperatur sollte nicht höher als die Temperatur der Messzelle sein.
Probenpumpe:	separat angebaut
Gasfluss:	120 - 160 l/h
Gasfiltration:	Filtration von Partikeln (2µm) notwendig

Gasdruck: drucklos

2.10.7 Computer und Elektronik

Computer: Extern, nicht beinhaltet
Arbeitssystem: Windows 95, 98, 2000, NT, XP
Analysensoftware: CALCMET für Windows

2.10.8 Gehäuse

Material: Aluminium
Dimensionen (mm): 433 * 185 * 425
Gewicht: 16 kg
CE Zeichen: entspricht der EMI Richtlinie 89/336/EC für elektromagnetische Verträglichkeit.

Die GASMET Geräte sind mit dem CE Zeichen ausgestattet. Sie wurden durch den Hersteller getestet.

Immunität: EN 50082-2 (März1995) Tabelle 1:1.1, 1.2 und 1.4, und table 5 für Immunität gegen Störungen durch Radiofrequenzfelder, elektrostatische Entladungen und schnelle elektrische Überschläge.

Emission: EN 55022 (1987) Klasse A für gestrahlte und geleitete Emission.

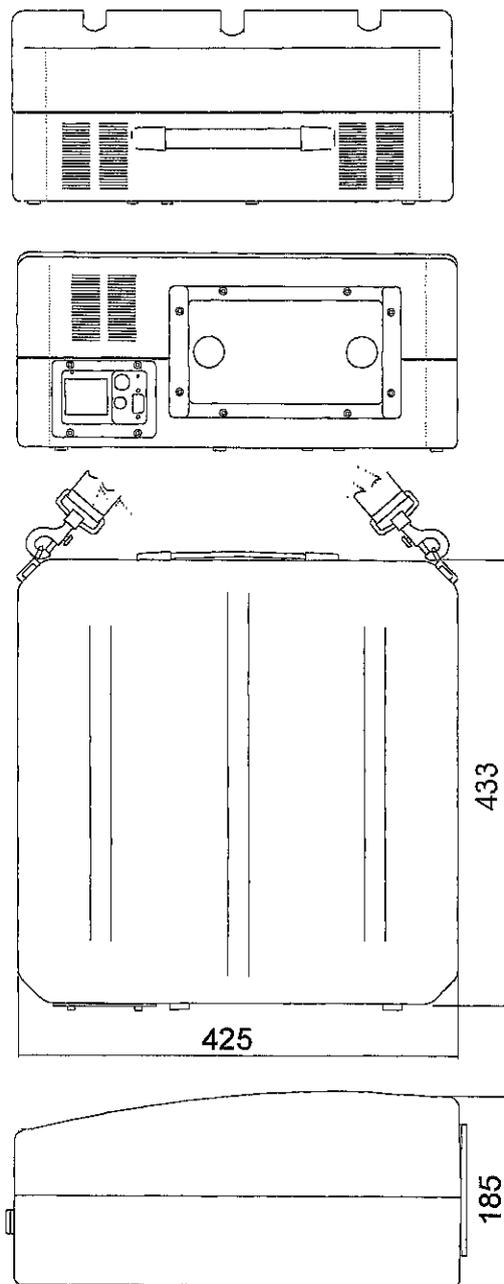


Bild 2.9: Gehäuseabmessungen des Dx-Analysators

3. PRÜFGASE

Die GASMET FT-IR-Analysatoren können nur dann richtig messen, wenn alle vorhandenen Komponenten als Referenzspektren im gewünschten Messbereich vorliegen. Um die Kalibrierung zu überprüfen oder um neue Kalibrierungen durchzuführen, müssen Prüfgase zur Verfügung stehen. Ein Prüfgas enthält nur eine bestimmte Einzelkomponente mit einer definierten Konzentration in einem IR-inaktiven Nullgas (Stickstoff oder synthetische Luft).

Bei der Aufnahme eines Prüfgasspektrums ist darauf zu achten, dass nur die Absorptionsspeaks der reinen Komponenten im Spektrum zu sehen sind. Dazu muss die Zelle sorgfältig mit Nullgas (z.B. Stickstoff) gespült werden, um vor allem Wasser und CO₂ vollständig zu entfernen. Manchmal ist es sinnvoll, auch das Interferometer zu spülen. Die eingestellte Messzeit muss mindestens so groß sein, wie die zu messende Komponente danach im Einsatz messen wird. Je länger die Messzeit, desto geringer der Signalrausch, desto besser das Signal/ Rausch- Verhältnis und desto besser die Nachweisgrenze.

Es ist empfehlenswert, vor der endgültigen Aufnahme des Prüfgasspektrums ein neues Nullspektrum aufzunehmen. Man speichert das Prüfgasspektrum als solches ab und gibt in das Menüfenster die Informationen über Konzentration und Messbedingungen ein. Jeder Komponente können mehrere Prüfgasspektren mit unterschiedlichen Konzentrationen zugeordnet werden. Damit ist bessere Linearität und bessere Kompensation möglich. Einzelne Prüfgasspektren können in sich noch linearisiert werden.

3.1 Fertige Prüfgase

Fertige Prüfgase vor allem für reaktive Gase wie HCl, NO, NO₂, NH₃, SO₂ sind im Handel erhältlich. Oft können fertige Prüfgase direkt verwendet bzw. mit Verdünnungseinrichtungen in die gewünschten Bereiche verdünnt werden. Die Aufgabe des Prüfgases erfolgt hier einfach im Durchfluss. Während des Durchflusses kann ein Referenzspektrum aufgenommen werden.

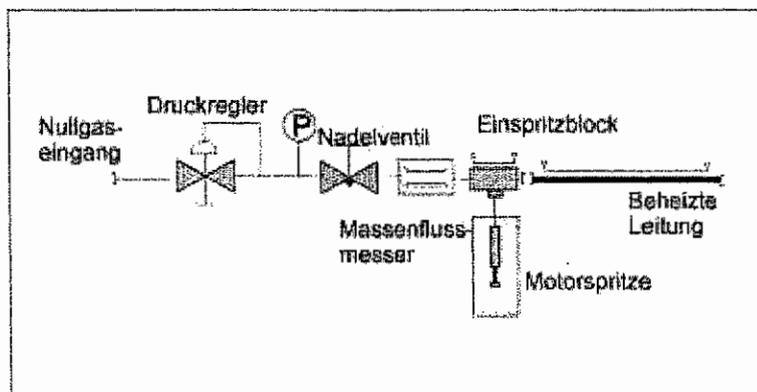
3.2 Herstellung eigener Prüfgase

Prüfgase können mit Hilfe von Kalibriereinheiten selbst hergestellt werden. Dazu sind Nullgas, eine geringe Menge der Reinkomponenten sowie ein Satz von Micro- oder Milliliterspritzen erforderlich. Die Zelle wird zuerst mit Nullgas gespült und ein neuer Hintergrund aufgenommen. Bei der statischen Methode wird die Messzelle mit Hilfe der Kalibriereinheit im Kreislauf gefahren und eine definierte Menge der Reinkomponenten über das Septum

zugeführt. Eine bessere Alternative ist die dynamische Herstellung. Es wird ein Spektrum aufgenommen und dies als Referenzspektrum manuell gespeichert, wobei die Konzentrationsangaben mit dem Spektrum gespeichert werden. Zu jedem Referenzspektrum werden die Informationen über optische Weglänge, Temperatur und Druck zur Korrektur mit abgespeichert.

3.3 Dynamische Kalibriereinheit (SYCOS K-DPG)

Bei dem Kalibrator SYCOS K-DPG werden mittels einer motorgetriebenen Spritze flüssige Standards in einen Nullgasstrom eindosiert. Größe und Vorschub der Spritze sowie der Nullgasfluss werden vorgegeben.



Die Nullgasmessung erfolgt mit einem thermischen Massendurchflussmesser und die Regelung mit einem Nadelventil. Der Spritzenvorschub wird digital eingestellt. Die flüssige Probe wird permanent in ein

beheiztes Mischgefäß zudosiert und mit Nullgas gemischt. Das System ist in einem Gehäuse aufgebaut. Die Konzentration berechnet sich, indem die dynamisch zugeführten Mengen von Komponente (in mg/min) und Nullgas (in l/min) eingesetzt werden.

$$\text{Konzentration (mg/m}^3\text{)} = \text{Menge Komponente (mg/min)} / \text{Menge Nullgas (m}^3\text{/min)}.$$

Bei Flüssigkeiten wird aus der Masse „mg“ über das Gasgesetz in Volumen „ml“ umgerechnet. Bei der Erzeugung hoher Konzentrationen muss zur Menge Nullgas das hinzudosierte Gasvolumen addiert werden.

4. KALIBRIEREN VON GASMET – ANALYSATOREN

4.1 Allgemeine Hinweise

Alle Komponenten in der Gasmatrix müssen kalibriert sein. Es muss mindestens ein Referenzspektrum jeder einzelnen Komponente vorliegen. Die Kalibrierspektren werden mit längerer Messzeit aufgenommen (1 min oder 3 min). Die Kalibrierungen müssen, außer für Wasser, nicht regelmäßig wiederholt werden. Für genaue Messungen sollten die Kalibrierspektren mit dem eigenen Analysator aufgenommen werden. Die Temperatur sollte in den Kalibrierspektren und Messspektren gleich sein. Der Konzentrationsbereich muss einkalibriert sein. Eine Reihe von Komponenten wie z.B. CO, NO, CH₄, H₂O zeigen ein nicht-lineares Verhalten. Hier müssen mehrere Referenzspektren mit unterschiedlichen Konzentrationen aufgenommen und die Spektren eventuell linearisiert werden.

Aufnahme von Referenzspektren (Ablauf):

- Nullspektrum messen
- Prüfgas Konzentration generieren
- Konzentration stabilisieren
- Gas messen
- Referenzspektrum abspeichern
- In der Bibliothek zuordnen
- Auswertebereiche einstellen
- linearisieren
- Interferenzen aktivieren

4.2 Einfacher Aufbau von Messanwendungen in CALCMET

Zur Messung von Gasgemischen werden die aufgenommenen Kalibrierspektren in der CALCMET Software aktiviert. Maximal 50 Gaskomponenten lassen sich simultan auswerten. Für jede Messkomponente können bis zu drei Auswertebereiche im verfügbaren Spektralbereich definiert werden. Sämtliche Bandenüberlagerungen aller anderen Komponenten in diesen aktiven Wellenlängenbereichen werden von der Software automatisch kompensiert. Es brauchen also wie bei den meisten Standardgeräten weder Gemischkalibrierungen noch aufwändige Rechenmodelle zur Auswertung jeder einzelnen Komponente erstellt werden [6].

4.3 Spektrensammlung

Zur quantitativen Auswertung der gemessenen IR-Spektren musste von jeder Komponente mindestens ein Referenzspektrum im berechneten Messbereich hergestellt werden. Hierzu wurde eine Bibliothek mit mehr als 200 Komponenten zur Verfügung. Man findet im Internet unter www.ansyco.de (Link: IR-Spektren-Sammlung) Abbildungen der Referenzspektren. In den nachfolgenden Bildern sind acht Absorptionsspektren abgebildet die bei der Bewertung der Gefahr bei allgemeinen Bränden von besonderem Interesse sind. Dargestellt ist die Absorption (Extinktion) über der Wellenzahl in cm^{-1} .

Bei allen Bränden in Gebäuden sowie bei Brandgut unbekannter Zusammensetzung sollten Referenzspektren von Chlorwasserstoff, Cyanwasserstoff, Formaldehyd und Kohlenmonoxid vorhanden sein. Je nach Brandgut ist es erforderlich, zusätzliche Referenzspektren wie z. B. Acrolein bei Baumwolle, Ammoniak bei Düngemittel, Schwefeldioxid bei Wolle, Seide und Nylon, Stickstoffdioxid bei Zelluloid, Fluorwasserstoff und dessen Verbindungen bei Teflonprodukten zu erstellen [7].

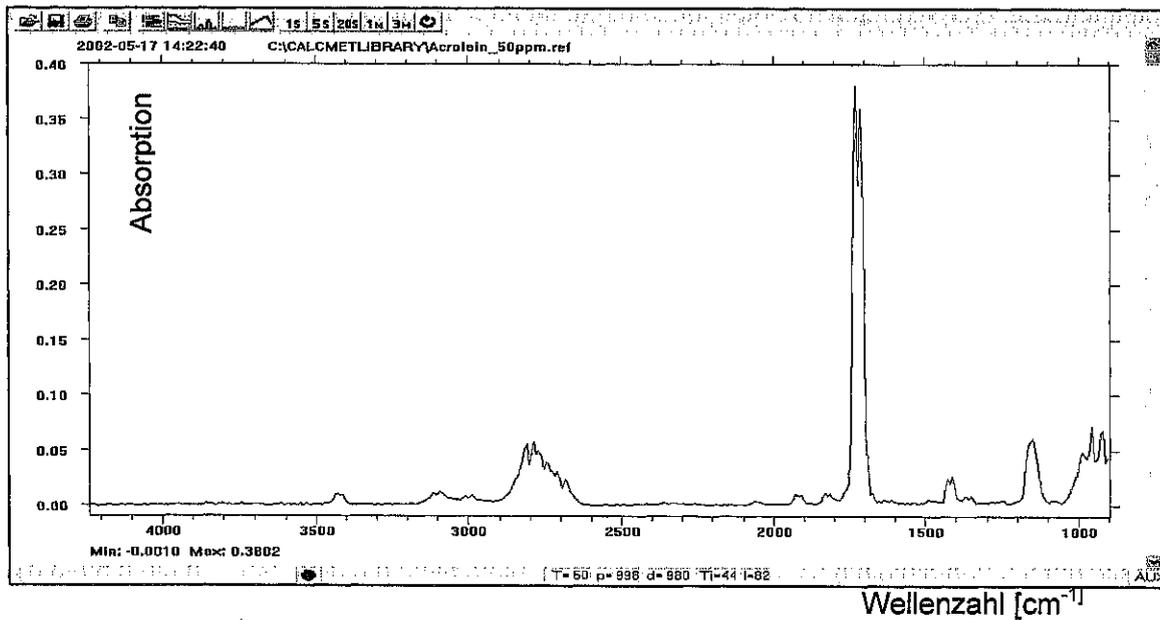


Bild 4.1: Referenzspektrum für 50 ppm Acrolein
(T = Temperatur in °C, p = Druck in hPa,
d = optische Weglänge der Messzelle in cm)

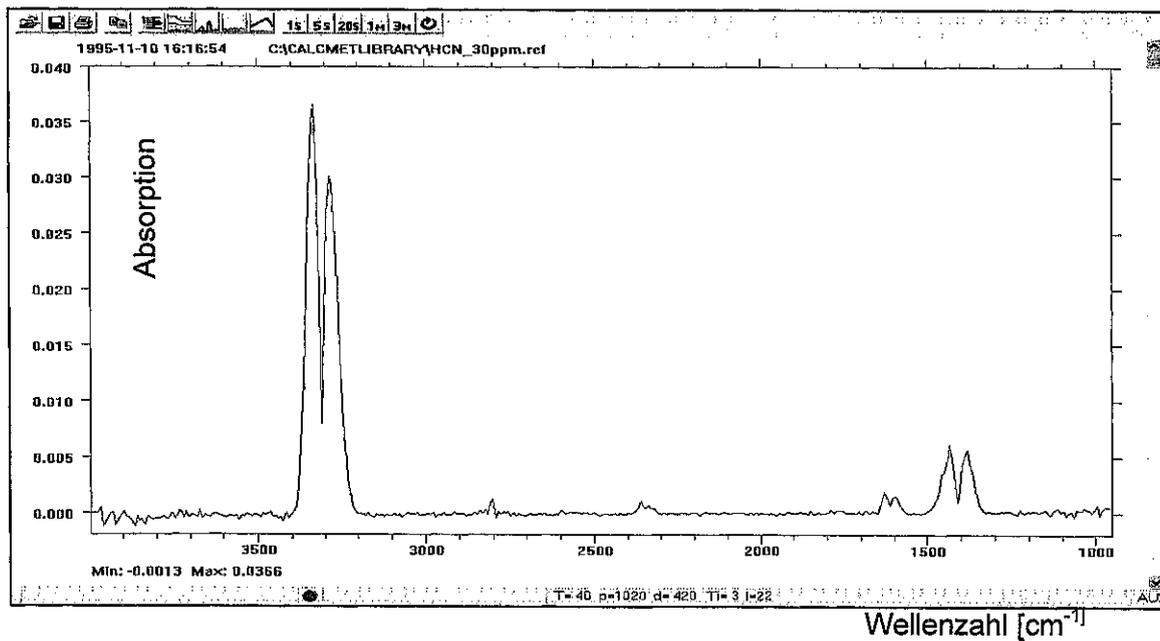


Bild 4.2: Referenzspektrum für 30 ppm Cyanwasserstoff

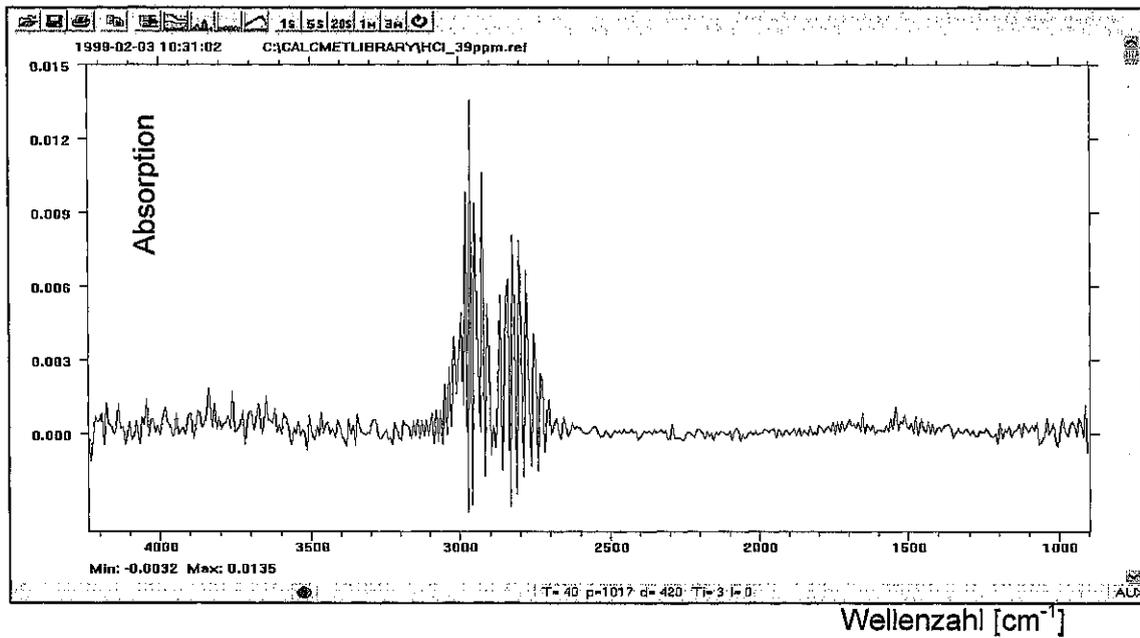


Bild 4.3: Referenzspektrum für 39 ppm Chlorwasserstoff

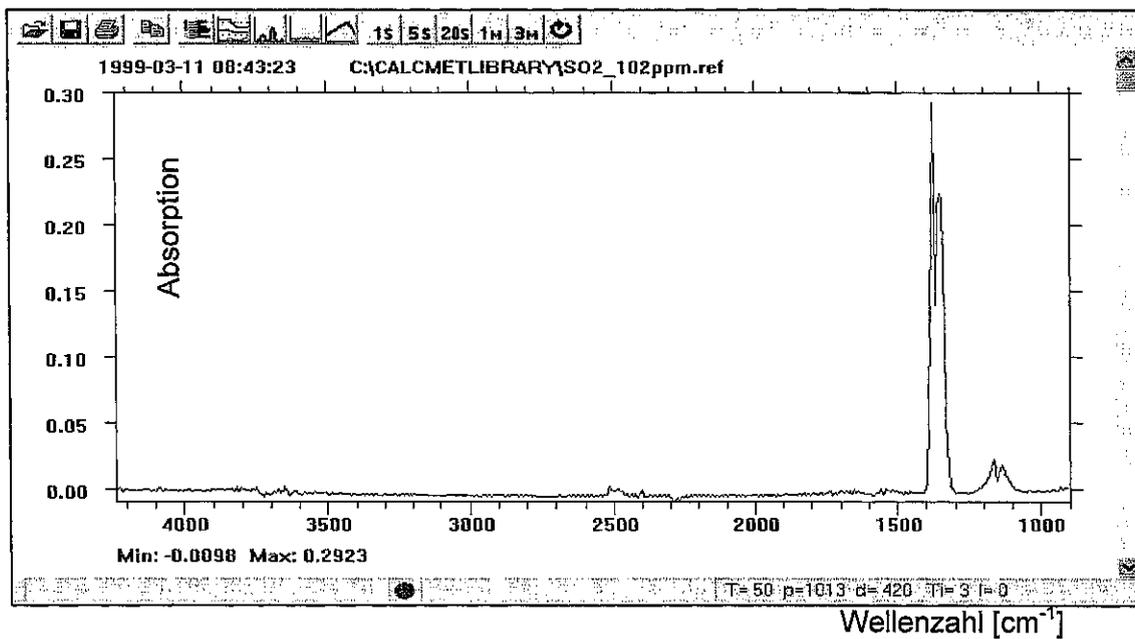


Bild 4.4: Referenzspektrum für 102 ppm Schwefeldioxid

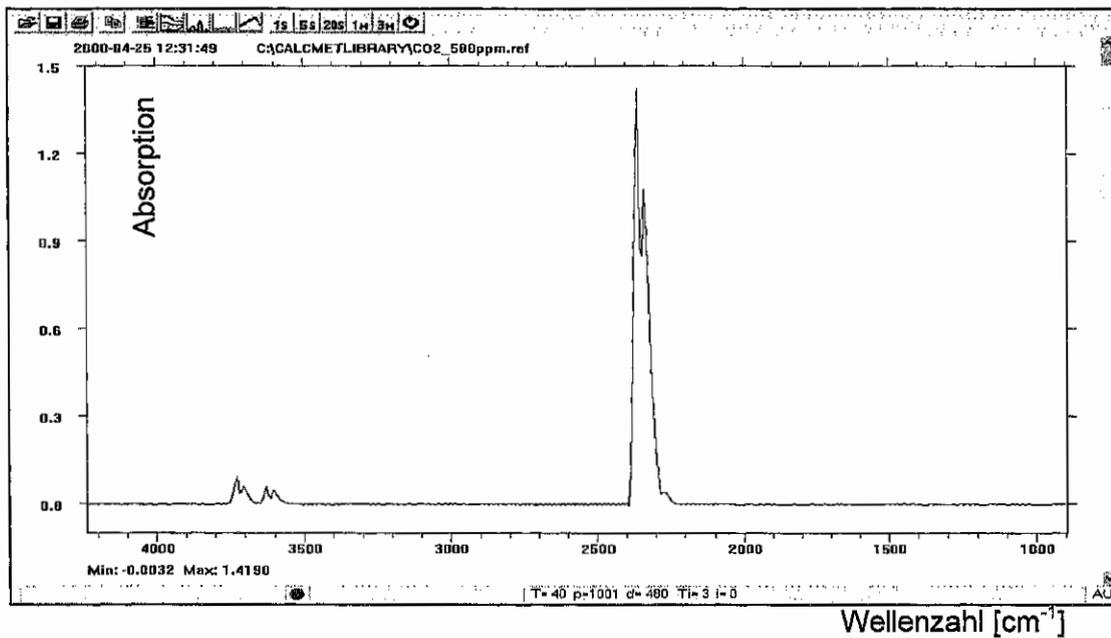


Bild 4.5: Referenzspektrum für 500 ppm Kohlendioxid

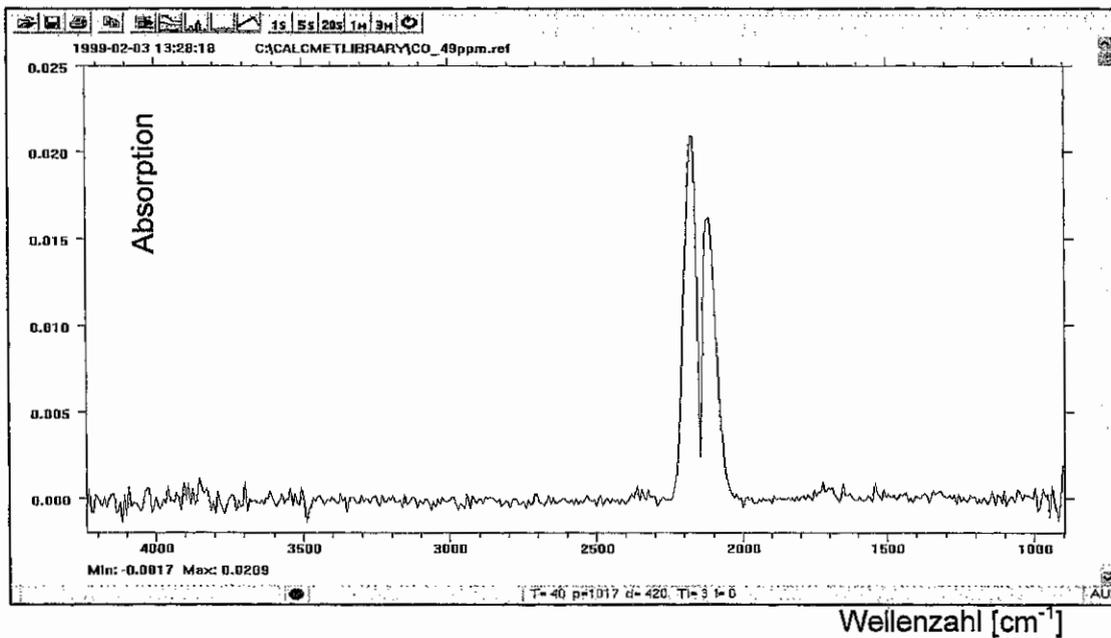


Bild 4.6: Referenzspektrum für 49 ppm Kohlenmonoxid

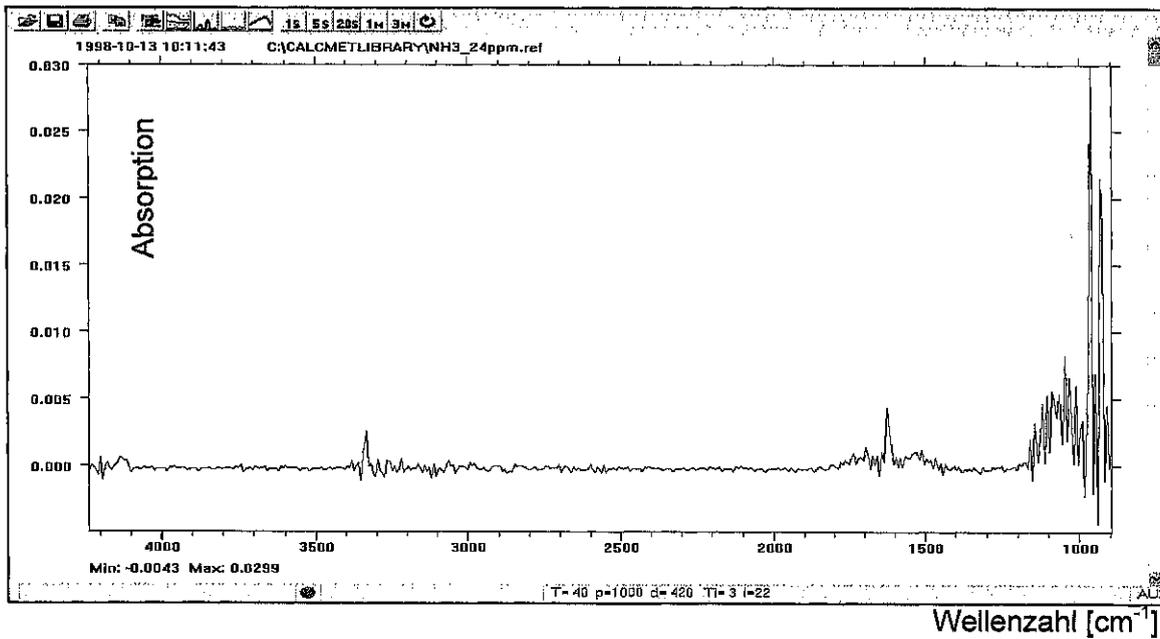


Bild 4.7: Referenzspektrum für 24 ppm Ammoniak

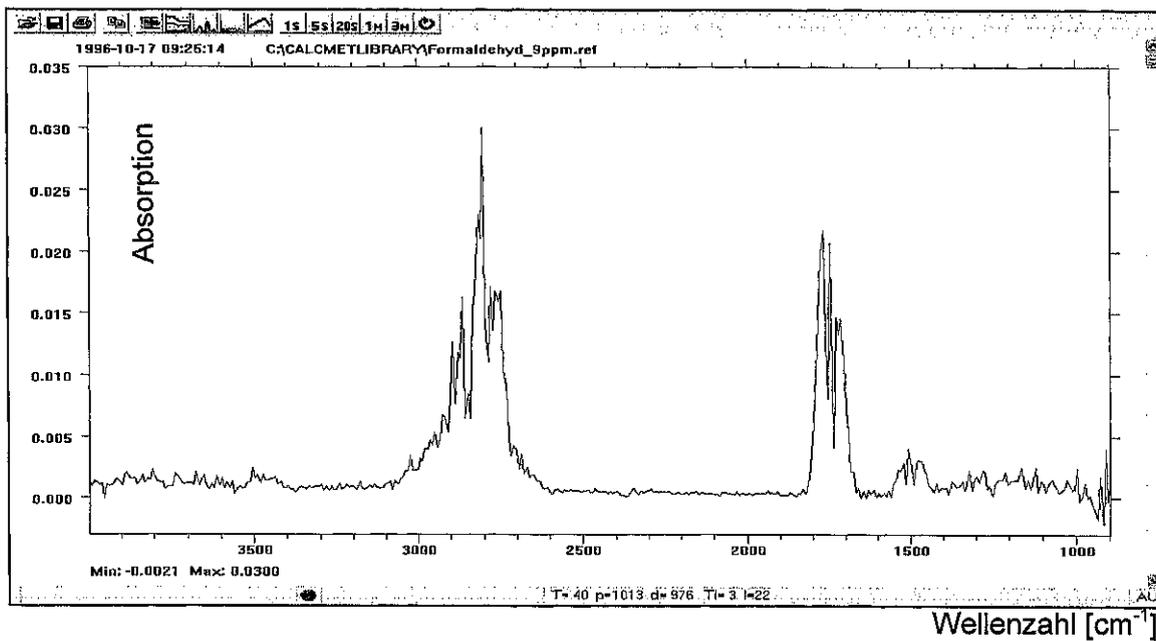


Bild 4.8: Referenzspektrum für 9 ppm Formaldehyd

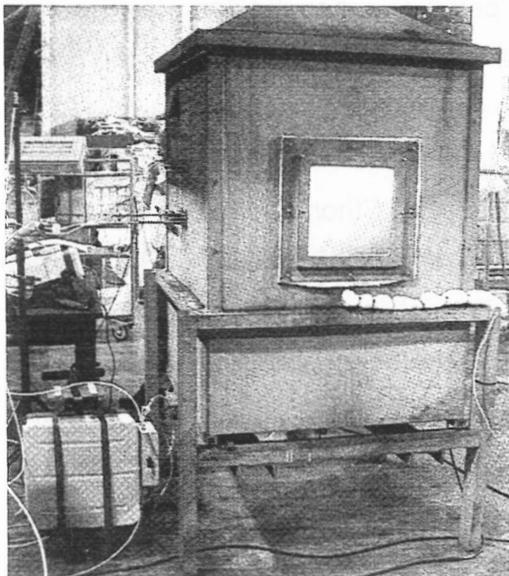
5. FT-IR ANALYTIK IN DER PRAXIS

In einer Versuchsreihe mit Modellbränden, Realbränden sowie Messungen während Schadensereignissen wurden die Einsatzmöglichkeiten des zur Verfügung gestellten FT-IR-Analysators erprobt.

5.1 Versuchsaufbau und Durchführung von Modellbränden und Pyrolysen

In der Brandversuchshalle der Forschungsstelle für Brandschutztechnik (FFB) an der Universität Karlsruhe (TH) wurden in einer kleinen Brandkammer Pyrolyse- und Brandversuche durchgeführt. Zuerst wurden auf einer regelbaren, elektrischen Heizplatte Modellpyrolysen mit definierten Materialien wie PVC, Wolle und einer Elektronikplatine durchgeführt. Danach folgten Kleinbrände mit Fichtenholz, hart-PVC und Elektrokabeln. Die Entstehung und die Konzentrationen der Pyrolyse- bzw. Brandgase aus diesen Materialien sollten bestimmt werden.

Die kleine Brandkammer (vgl. Foto) hat eine Größe von ca. 1 m³ und ist im Forschungsbericht Nr. 96 „Untersuchung der Löschverfahren und Löschmittel zur Bekämpfung von Bränden gefährlicher Güter“ [8] detailliert vorgestellt. 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.



- *Brandkammer für Pyrolyse- und Brandversuche*
- *links unten befindet sich der FT-IR-Analysator*

Aus dem Innenraum der Brandkammer wurden die Brandgase über einen Kamin abgeführt und der Rauchgasreinigungsanlage der Versuchshalle zugeführt. Für die Messung der Temperatur und für die kontinuierliche Analyse der Brandgase auf Kohlenmonoxid, Kohlendioxid sowie Sauerstoff waren Thermoelemente bzw. Absaugsonden im Kamin des Versuchsstandes installiert. Die Messsonden für die FT-IR-Analytik am Brandherd konnten je nach Bedarf variiert werden. Die unbeheizten Sonden waren von innen mit einem Teflonschlauch ausgekleidet. Bild 5.1 zeigt den Aufbau. Außerdem war die Möglichkeit für weitere Analytik wie z.B. mittels GC-MS durch zusätzlich installierte Sonden gegeben.

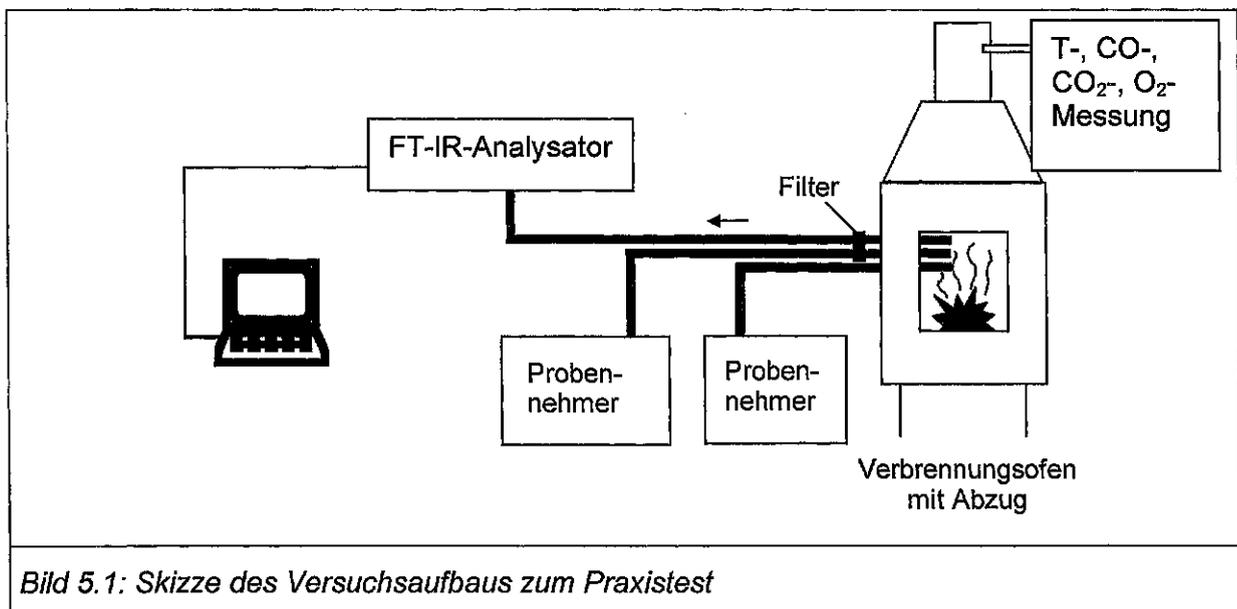


Bild 5.1: Skizze des Versuchsaufbaus zum Praxistest

Die mit dem FT-IR-Analysator aufgenommenen Spektren wurden mit den wichtigsten bekannten Komponenten ausgewertet. Die Software hat mehr als 30 Komponenten bewertet, wie z.B. anorganische, toxikologisch relevante Gase wie CO, HCl, HCN, NH₃, SO₂, NO und NO₂. Des Weiteren toxische organische Gase wie Formaldehyd, Acrolein und Phosgen sowie leicht brennbare Gase wie Methan, Ethan, Ethen und Acetylen (C1-C2). Hinzu kamen die Aromaten wie Benzol, Toluol, o-, p-, m-Xylol, Ethylbenzol, Styrol, Phenol und Chlorbenzol. Organisch brennbare Gase wie Ethanol, Aceton und Essigsäure wurden ebenfalls berechnet. Zur Vervollständigung wurden der Messbibliothek auch CO₂, H₂O, N₂O, COS und CS₂ hinzugefügt. Für jede dieser Komponenten wurden die Kalibrierspektren der Messkomponenten (Prüfgasspektrum im ppm- Konzentrationsbereich) aktiviert. Die Software errechnet eine lineare Kombination aller angegebenen Messkomponenten. Dasjenige errechnete Summenspektrum, welches die geringste Abweichung zum gemess-

senen Spektrum aufweist, wird als Ergebnis verwendet. Aus den Anteilen der Einzelspektren wird dann die Einzelkonzentration errechnet. Der Unterschied des errechneten Spektrums und des gemessenen Spektrums weist auf eventuell nicht erfasste Komponenten. Die Schwierigkeit bei dem Einsatz von Infrarotanalysatoren liegt darin, dass sich die Signale vieler Messkomponenten überlagern (s. Bild 5.2).

Die Software des FT-IR Analysators wertet alle vorhandenen Gase aus, um Bandenüberlagerungen im Spektrum zu kompensieren. Nur so sind selektive Ergebnisse zugänglich. Bei jedem Brandversuch bildeten sich neben CO_2 und Wasser immer giftiges Kohlenmonoxid und 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 wie z.B. Blausäure, Chlorwasserstoff, Ammoniak, Schwefeldioxid, Formaldehyd und Nitrose Gase.

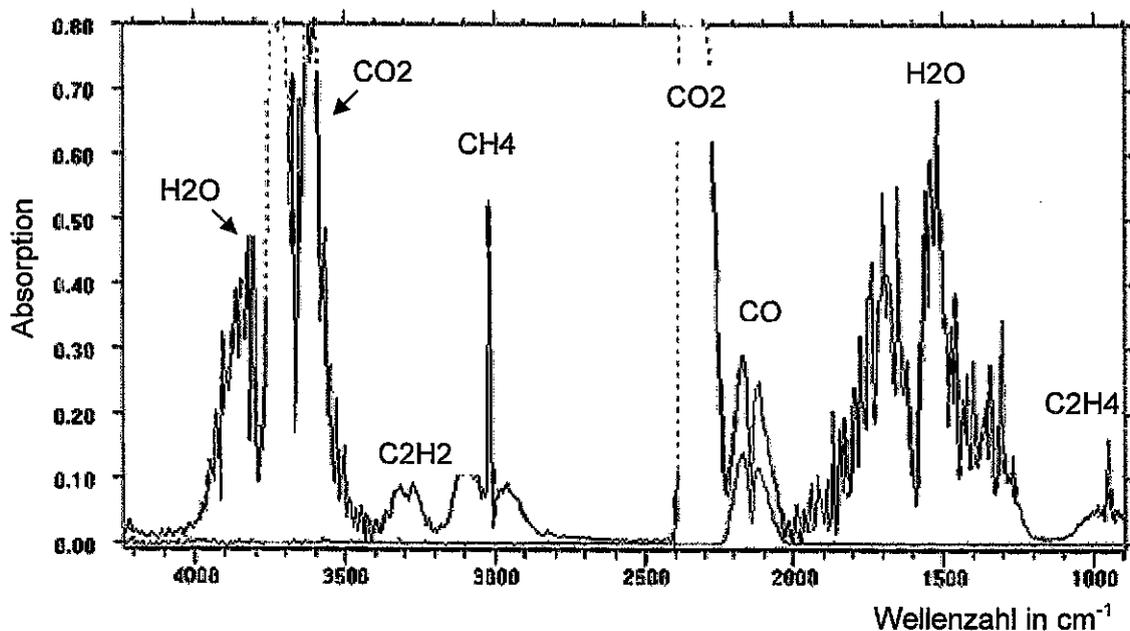


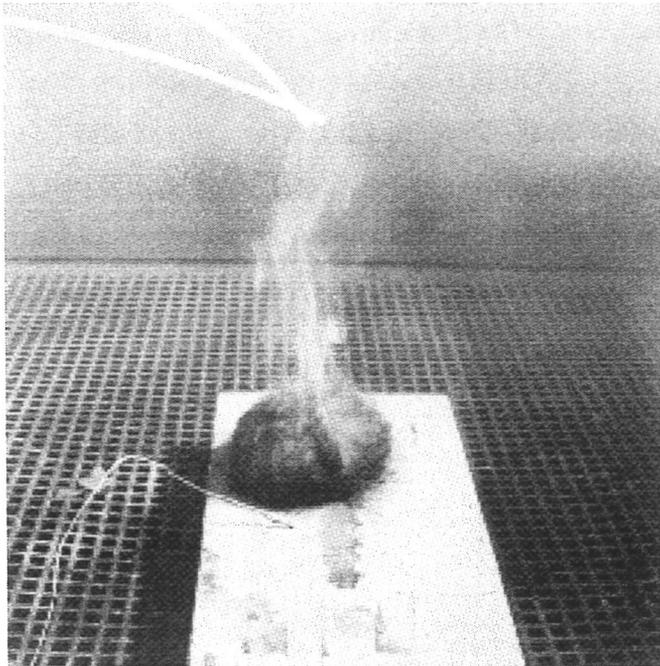
Bild 5.2:

FT-IR Absorptionsspektrum während eines Zimmerbrandes (schwarze Linie). Die (rote) hellere Linie zeigt das CO - Vergleichsspektrum ($2050 - 2250 \text{ cm}^{-1}$), den Methanpeak bei 3018 cm^{-1} , Ethen bei 957 cm^{-1} , Acetylen ($3250 - 3350 \text{ cm}^{-1}$) sowie große Signale von CO_2 und Wasser in anderen Bereichen des Spektrums. Aufgetragen ist die Absorption über der Wellenzahl in cm^{-1} .

6. PYROLYSEN UND KLEINBRÄNDE IN EINER BRANDKAMMER

6.1 Pyrolyse von Wolle

50 g Longhair-Mohair (60% Mohair, 40 % Acryl) wurden auf einer elektrischen Heizplatte 18 min lang bis auf 285 °C erhitzt. Das untere Foto zeigt die rauchende Wolle auf der elektrischen Heizplatte



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), SO₂ (3 ppm) und CS₂ (2 ppm) analysiert. Brennbare organische Komponenten wie Methan, Ethen, Ethan erreichten 90 ppm.

14 ppm 2,5-Dimethylfuran wurden ebenfalls gemessen. Der CO-Anteil erreichte 75 ppm und die Aromaten bildeten sich bis zu einer Konzentration von 21 ppm, bei einem Gehalt von max. 4 ppm Benzol.

Im Bild 6.1 sind die berechneten Konzentrationen von CO, NO₂, HCN und NH₃ dargestellt. Tabelle 6.1 zeigt die Ergebnisse eines ähnlichen Pyrolyseversuchs mittels des an der Forschungsstelle für Brandschutztechnik vorhandenen GC/MS- Analysengerätes.

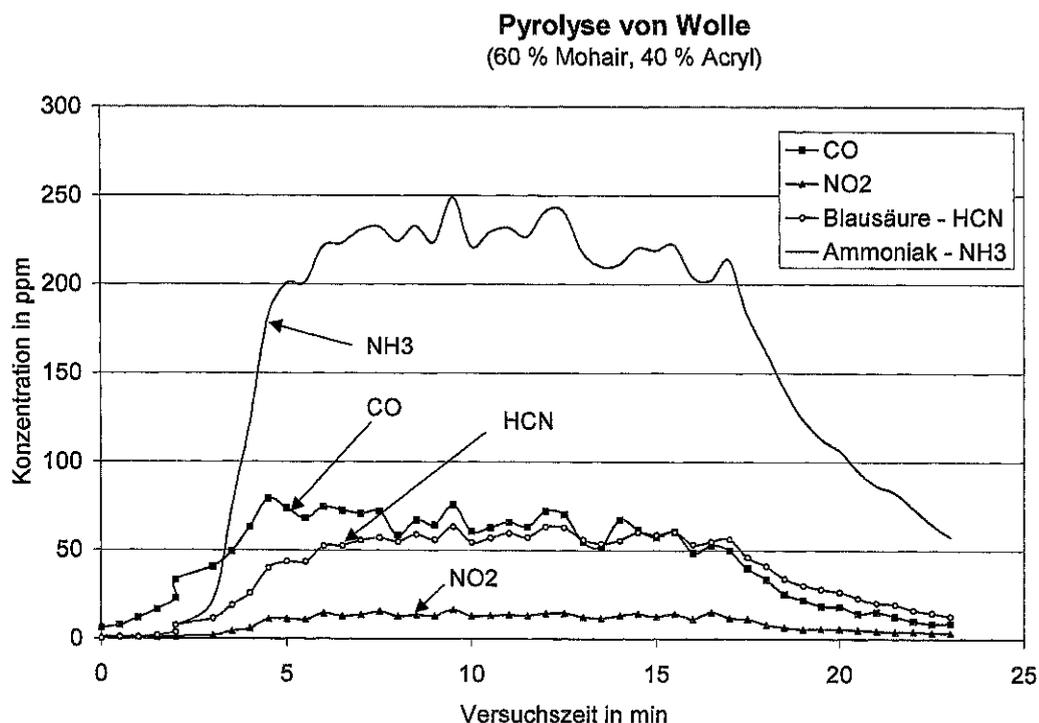


Bild 6.1: Gaskonzentrationen von CO, NO₂, HCN und NH₃ während der Erhitzung von Wolle

Tabelle 6.1: GC/MS Analyse eines ähnlichen Pyrolyseversuches mit Wolle (50 % Mohair, 10 % Acryl und 10 % Polyamid) bei 350 °C Heizplattentemperatur. Probenahme nach 3 min.

Substanz	CAS – Nr.	Konzentration in µg/m ³	Konzentration in ppm
Benzol	71-43-2	180	0,06
Thiophen	110-02-1	30	0,01
Dimethyldisulfid	624-92-0	460	0,12
Toluol	108-88-3	2.690	0,70
2-Methylthiophen	554-14-3	90	0,02
Ethylbenzol	100-41-4	330	0,07
p-Xylol und m-Xylol	106-42-3 108-38-3	200	0,05
Styrol	100-42-5	100	0,02
o-Xylol	95-47-6	100	0,02

Angezeigt sind Substanzen mit einer Konzentration > 25 µg/m³

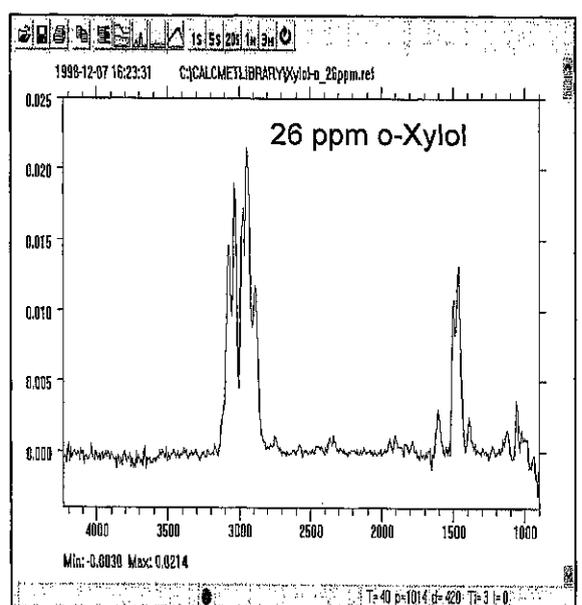
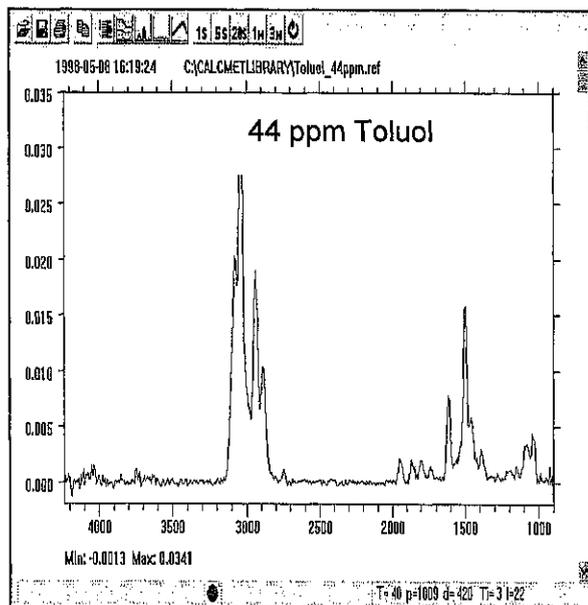
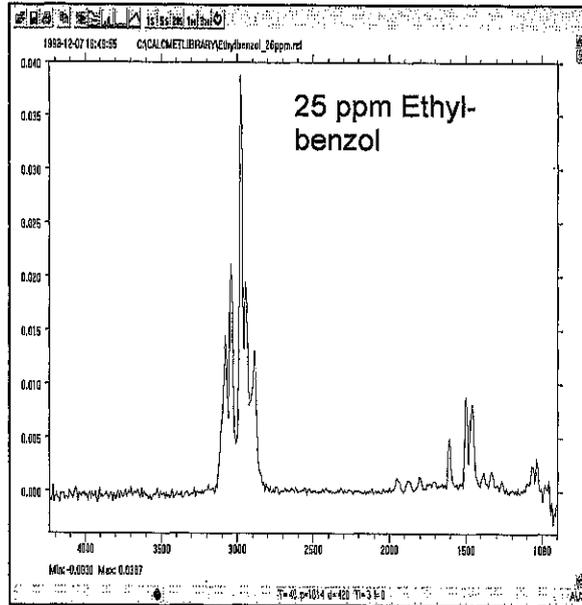
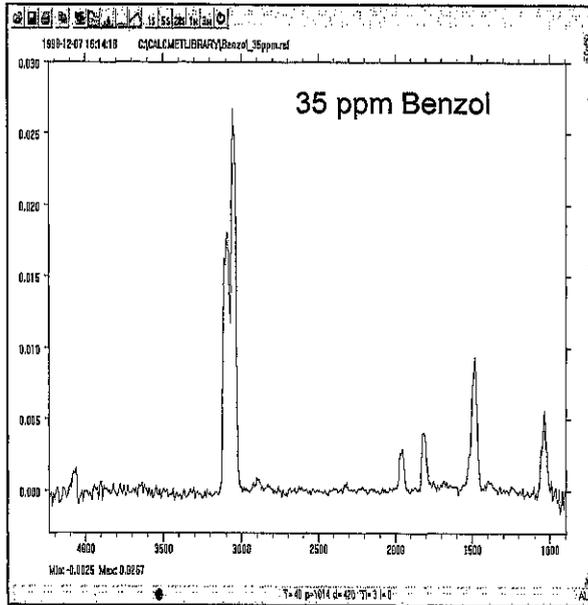
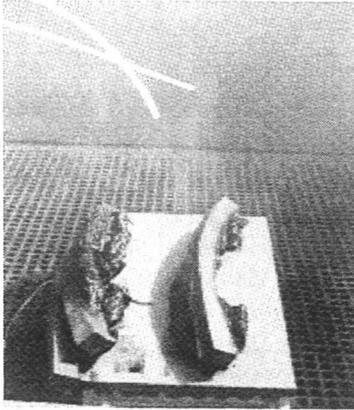


Bild 6.2:

Referenzspektren von 35 ppm Benzol, 25 ppm Ethylbenzol, 44 ppm Toluol und 26 ppm o-Xylol. Angezeigt die Absorption über der Wellenzahl in cm⁻¹.

6.2 Pyrolyse von hart-PVC

Drei hart-PVC Stäbe wurden auf einer elektrischen Heizplatte kontinuierlich bis auf 400 °C erhitzt (s. Foto).



Die Entwicklung von Gas und sichtbarem Rauch setzt bei einer Heizplattentemperatur von etwa 300 °C ein. Im weiteren Verlauf des Versuchs quillt das Material auf und verkohlt danach. Bei der Pyrolyse von hart-PVC entstand eine sehr hohe Konzentration von mehr als 1Vol.-% (10.000 ppm!) Chlorwasserstoff. Die Spitzenkonzentrationen der aromatischen Kohlenwasserstoffe lagen bei 350 ppm bei einem Maximalwert von 200 ppm Benzol, 70 ppm o-Xylol und 50 ppm Ethylbenzol sowie 17 ppm Formaldehyd. Der CO-Gehalt erreichte max. 270 ppm und die leicht brennbaren Gase wie Methan, Ethan und Ethen (C1-C2) zusammen ca. 410 ppm bei 215 ppm Ethan und 140 ppm Methan. Die organischen Substanzen wie Ethanol, Aceton, 2-Methylfuran, 2,5-Dimethylfuran und Essigsäure erreichten zusammen eine Konzentration von max. 180 ppm bei 69 ppm Ethanol und 56 ppm 2-Methylfuran sowie 48 ppm 2,5-Dimethylfuran. Im Bild 6.3 sind die Konzentrationen der berechneten Substanzen dargestellt.

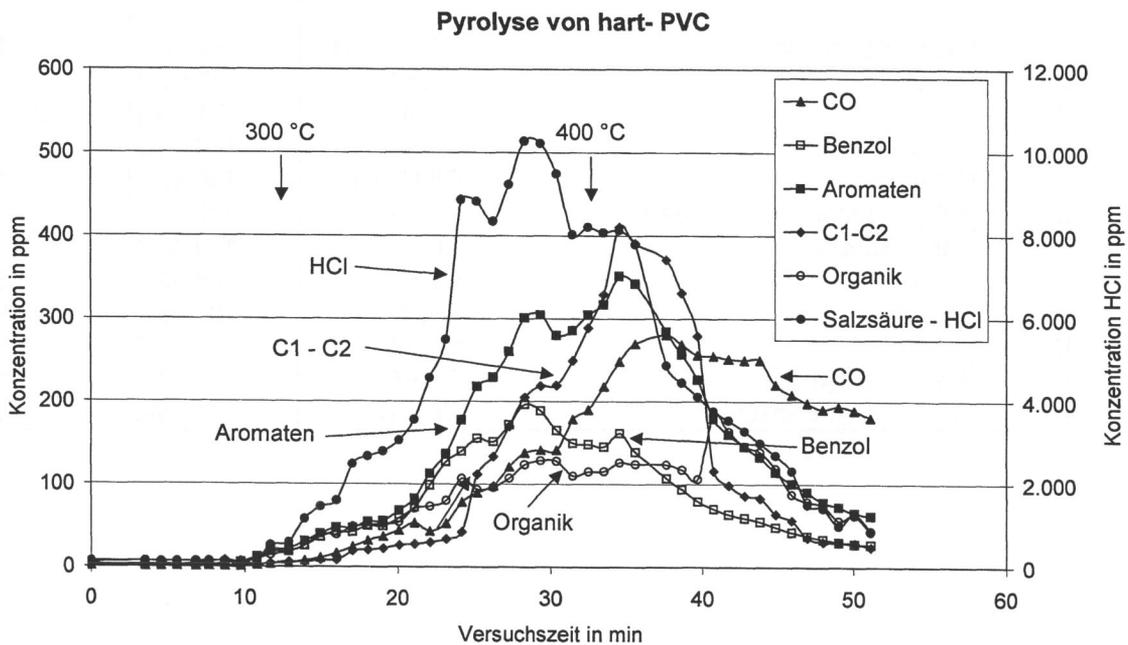


Bild 6.3: Gaskonzentrationen beim Erhitzen von hart-PVC

Tabelle 6.2: Ergebnisse der GC/MS-Analyse der Pyrolyse von hart-PVC.
 Probe nach 6 min. Heizplattentemperatur 275 °C.

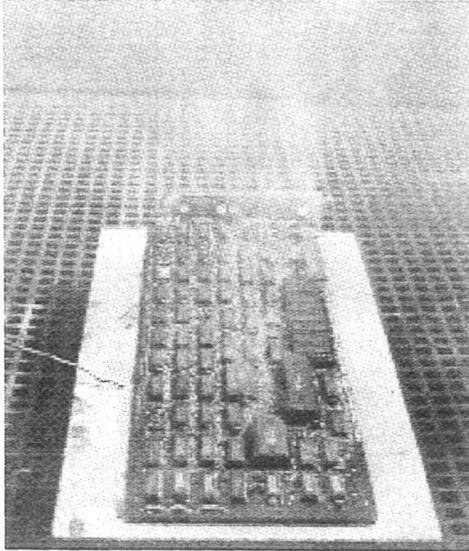
	Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m ³
1	Isocyanomethan	C2.H3.O.N	624-83-9	80
2	Acrolein	C3.H4.O	107-02-8	330
3	Benzol	C6.H6	71-43-2	15.410
4	Toluol	C7.H8	108-88-3	1.030
5	Chlor-Benzol	C6.H5.CL	108-90-7	90
6	Ethyl-Benzol D10 (Standard)	C8.D10	25.837-05-2	xxx
7	Ethyl-Benzol	C8.H10	100-41-4	200
8	p/m-Xylol	C8.H10	106-42-3	180
9	Styrol	C8.H8	100-42-5	150
10	o-Xylol	C8.H10	95-47-6	270
11	Benzaldehyd	C7.H6.O	100-52-7	120
12	Isopropenyl-Benzol	C9.H10	98-83-9	40

Tabelle 6.3: Ergebnisse der GC/MS-Analyse der Pyrolyse von hart-PVC.
 Probe nach 26 min. Heizplattentemperatur 375 °C.

	Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m ³
1	Isocyanomethan	C2.H3.O.N	624-83-9	180
2	Acrolein	C3.H4.O	107-02-8	370
3	Benzol	C6.H6	71-43-2	25.640
4	Toluol	C7.H8	108-88-3	1.970
5	Chlor-Benzol	C6.H5.CL	108-90-7	170
6	Ethyl-Benzol D10 (Standard)	C8.D10	25.837-05-2	xxx
7	Ethyl-Benzol	C8.H10	100-41-4	520
8	p/m-Xylol	C8.H10	106-42-3	350
9	Styrol	C8.H8	100-42-5	210
10	o-Xylol	C8.H10	95-47-6	680
11	Benzaldehyd	C7.H6.O	100-52-7	170
12	Isopropenyl-Benzol	C9.H10	98-83-9	170

6.3 Pyrolyse einer Elektronikplatine

Eine PC-Graphikplatine wurde für 35 min bis auf 375 °C erhitzt (s. Foto).



Die merkliche Bildung von Gas und sichtbarem Rauch beginnt bei einer Temperatur von ca. 250 °C. Neben ca. 70 ppm CO wurden hauptsächlich organische Komponenten gemessen u.a. 10 ppm Methan, 15 ppm Ethen, 24 ppm Ethan, 5 ppm Acetylen (Kurve C1-C2) sowie 15 ppm Ethanol, 40 ppm Aceton und 3 ppm Essigsäure (Kurve Organik). An Aromaten wurden u.a. 16 ppm Benzol, 14 ppm o-Xylol sowie 4 ppm Ethylbenzol gemessen. Die Konzentration von mehr als 60 ppm Phenol fiel besonders auf.

Im Bild 6.4 sind die Konzentrationen der gemessenen Rauchgase dargestellt.

Pyrolyse einer PC-Graphikplatine

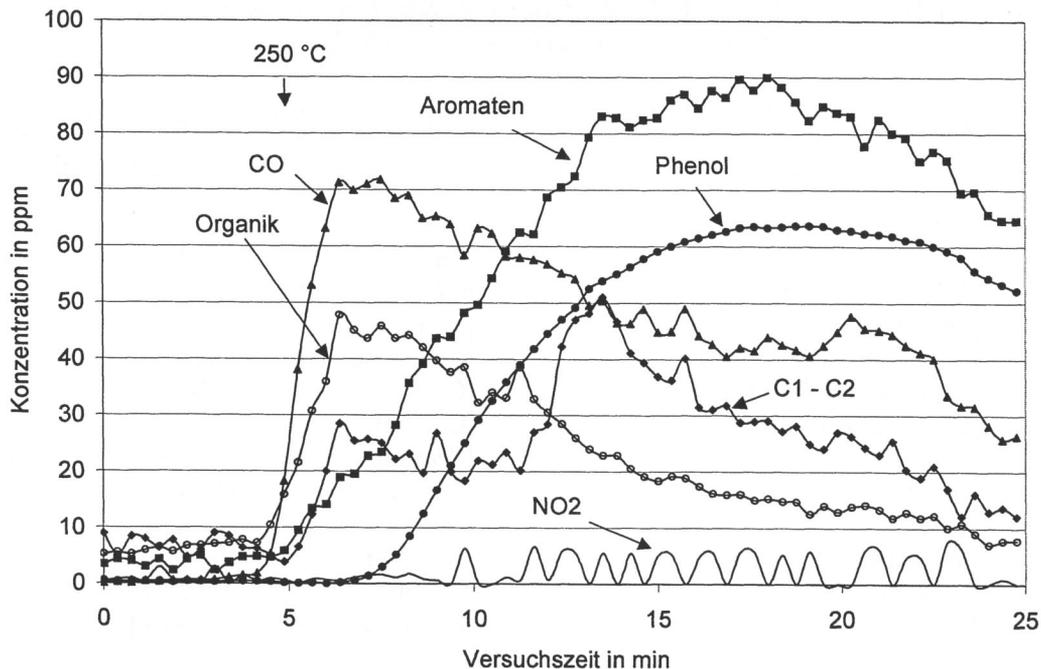


Bild 6.4: Gaskonzentrationen einer erhitzten Elektronikplatine

Tabelle 6.4: Ergebnisse der GC/MS-Analyse der Pyrolyse einer Elektronikplatine.
 Probe nach 5 min. Heizplattentemperatur 325 °C.

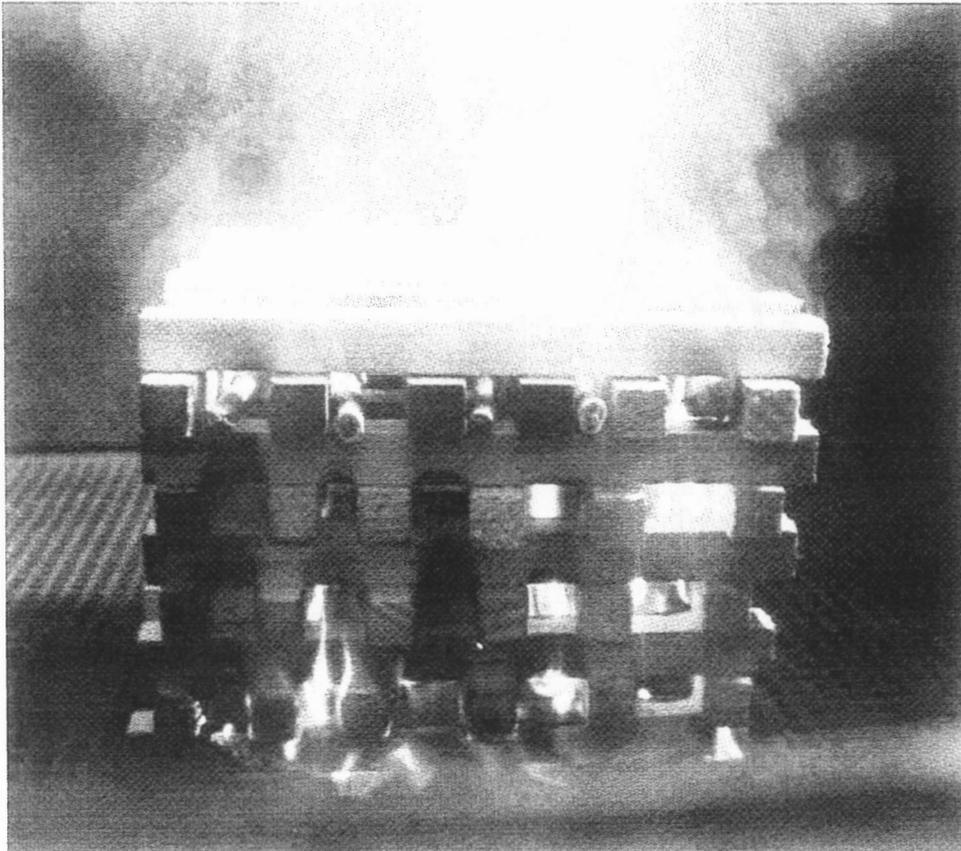
	Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
1	Acrolein	C3.H4.O	107-02-8	70
2	Benzol	C6.H6	71-43-2	660
3	Thiophen	C4.H4.S	110-02-1	60
4	4-Brom-but-1-en	C4.H7.BR	5.162-44-7	310
5	Toluol	C7.H8	108-88-3	220
6	Chlor-Benzol	C6.H5.CL	108-90-7	30
7	Ethyl-Benzol D10 (Standard)	C8.D10	25.837-05-2	xxx
8	Ethyl-Benzol	C8.H10	100-41-4	1.170
9	p/m-Xylol	C8.H10	106-42-3	1.220
10	Styrol	C8.H8	100-42-5	200
11	o-Xylol	C8.H10	95-47-6	560
12	Brom-Benzol	C6.H5.BR	108-86-1	20
13	Benzaldehyd	C7.H6.O	100-52-7	20
14	Phenol	C6.H6.O	108-95-2	60
15	o-Kresol	C7.H8.O	95-48-7	60
16	p-Kresol	C7.H8.O	106-44-5	20
17	2,4-Dimethyl-Phenol	C8.H10.O	105-67-9	40

Tabelle 6.5: Ergebnisse der GC/MS-Analyse der Pyrolyse einer Elektronikplatine.
 Probe nach 17 min. Heizplattentemperatur 375 °C.

	Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
1	Acrolein	C3.H4.O	107-02-8	30
2	Benzol	C6.H6	71-43-2	980
3	4-Brom-but-1-en	C4.H7.BR	5162-44-7	210
4	Toluol	C7.H8	108-88-3	210
5	Chlor-Benzol	C6.H5.CL	108-90-7	30
6	Ethyl-Benzol D10 (Standard)	C8.D10	25.837-05-2	xxx
7	Ethyl-Benzol	C8.H10	100-41-4	750
8	p/m-Xylol	C8.H10	106-42-3	860
9	Styrol	C8.H8	100-42-5	120
10	o-Xylol	C8.H10	95-47-6	390
11	Brom-Benzol	C6.H5.BR	108-86-1	90
12	Benzaldehyd	C7.H6.O	100-52-7	30
13	Phenol	C6.H6.O	108-95-2	90
14	Naphthalin	C10.H8	91-20-3	10
15	Biphenyl	C12.H10	92-52-4	50

6.4 Modellbrand mit Holz, hart-PVC und Kabelstücken

Acht Lagen Fichtenholz à 6 Stäbe (20x20x260 mm) und eine Lage mit 3 Fichtenholzstäben, 3 hart-PVC Stäben und 5 Stück mit Kunststoff ummanteltes Kupferkabel sowie 2 Streifen Weichholz, getränkt mit 100 ml Brennspritus, als Zündhilfe, wurden in einer Zündwanne angezündet (s. Foto).



Nach der Zündung wurde eine hohe Konzentration (1258 ppm) von unverbranntem Brandbeschleuniger (Ethanol) gemessen. Gleichzeitig bildeten sich bis zu 750 ppm brennbare organische Gase u.a. 203 ppm Methan, 307 ppm Ethen und 193 ppm Acetylen. Zusätzlich wurden nach ca. 2 Minuten Branddauer stickstoffhaltige toxische Gase wie 13 ppm NH_3 , 3,5 ppm HCN und 7 ppm NO_2 sowie 15 ppm SO_2 und 12 ppm HCl gemessen. Die Aromaten erreichten 33 ppm darunter 19 ppm Benzol, 8 ppm Ethylbenzol und 4 ppm p-Xylol. Es folgten 8 ppm Formaldehyd im weiteren Verlauf des Brandes. Nach 8 Minuten Branddauer wurden auch 10 ppm Stickstoffoxid und 3,2 ppm COS detektiert. Der CO-Gehalt erreichte 2673 ppm und die CO_2 -Konzentration max. 7,3 %. In den Bildern 6.5 - 6.8 sind die Konzentrationen der gemessenen Rauchgase dargestellt.

Modellfeuer mit Holz, hart-PVC und Kabel
(brennbare, organische Gase)

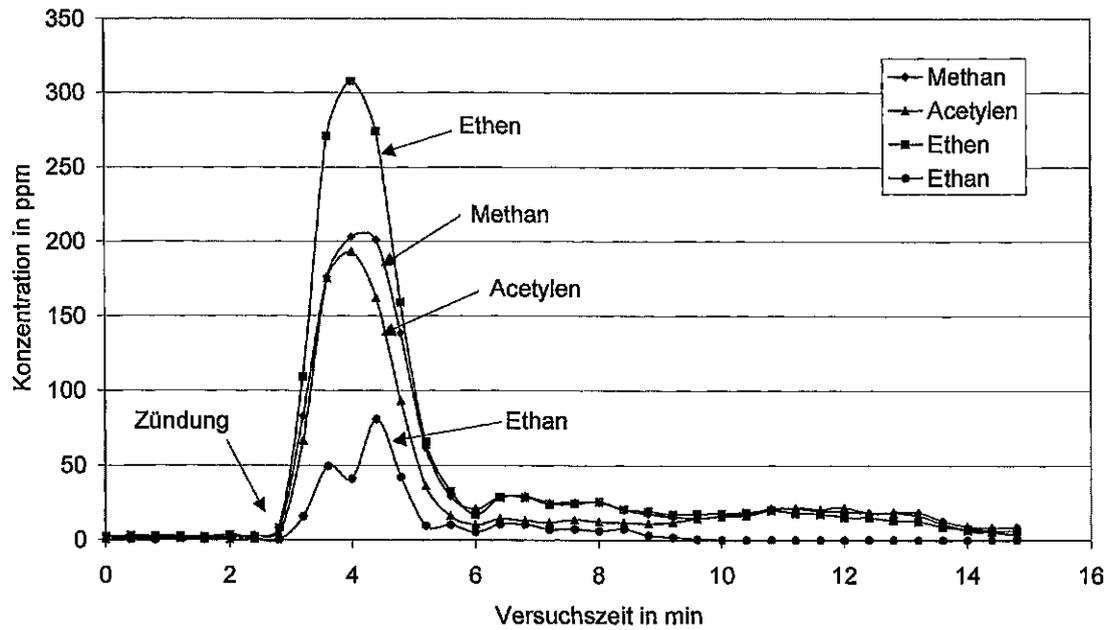


Bild 6.5: Gaskonzentrationen während eines Modellfeuers mit Holz, hart-PVC und Elektrokabel (brennbare, organische Gase).

Modellfeuer mit Holz, hart-PVC und Kabel
(stickstoffhaltige Gase)

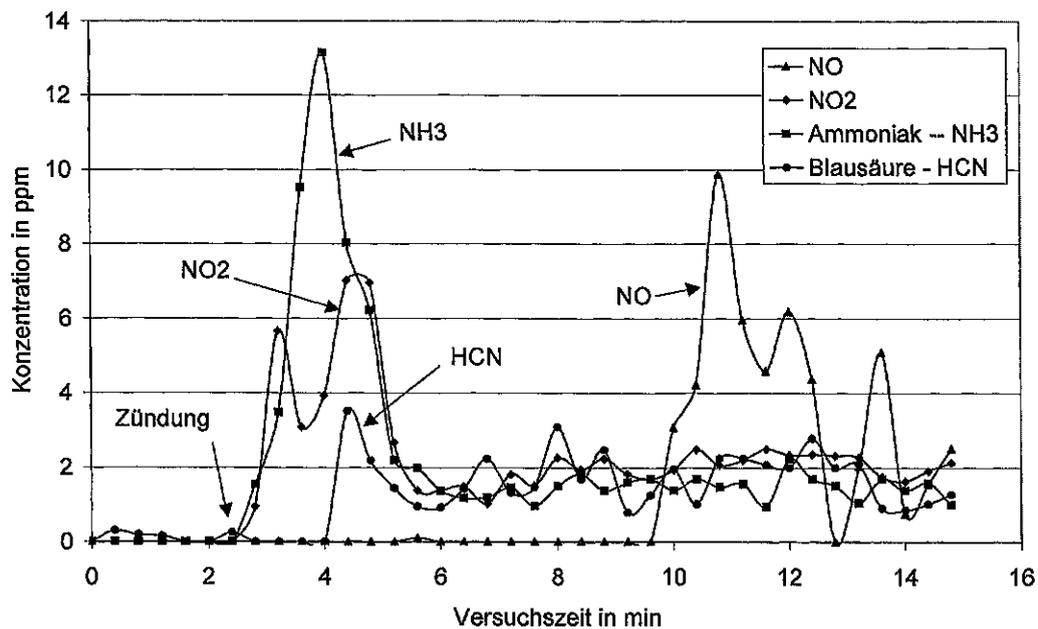


Bild 6.6: Gaskonzentrationen während eines Modellbrandes mit Holz, hart-PVC und Elektrokabel (stickstoffhaltige Gase).

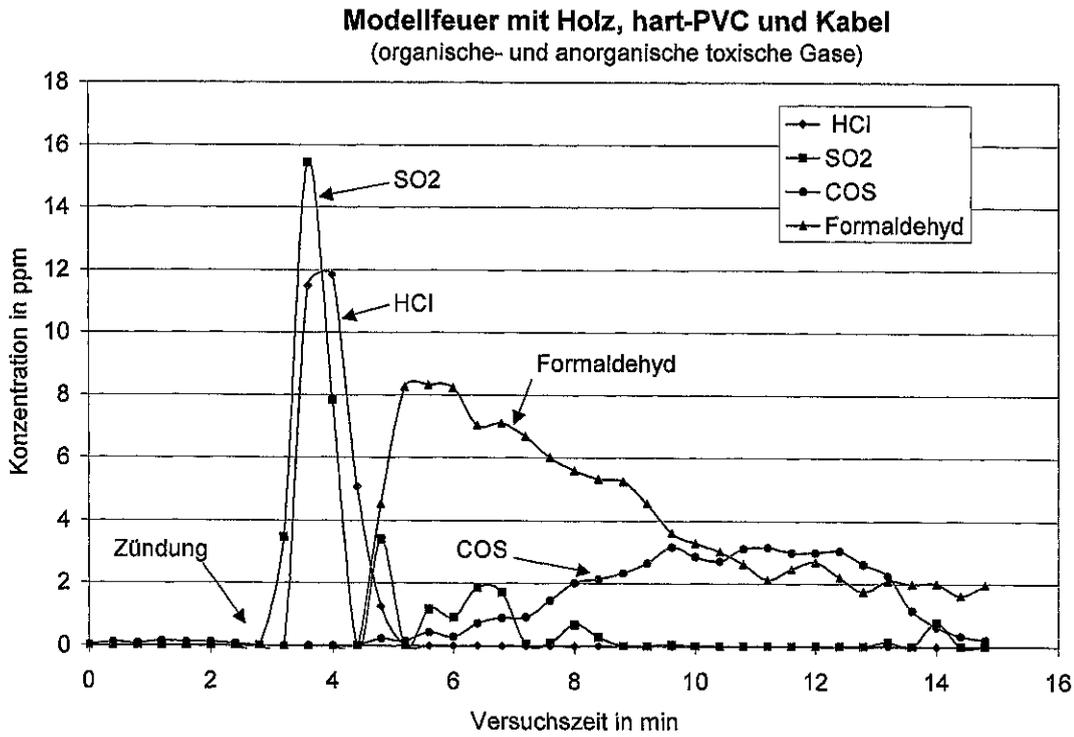


Bild 6.7: Gaskonzentrationen während eines Modellbrandes mit Holz, hart-PVC und Elektrokabel (toxische organische- und anorganische Gase).

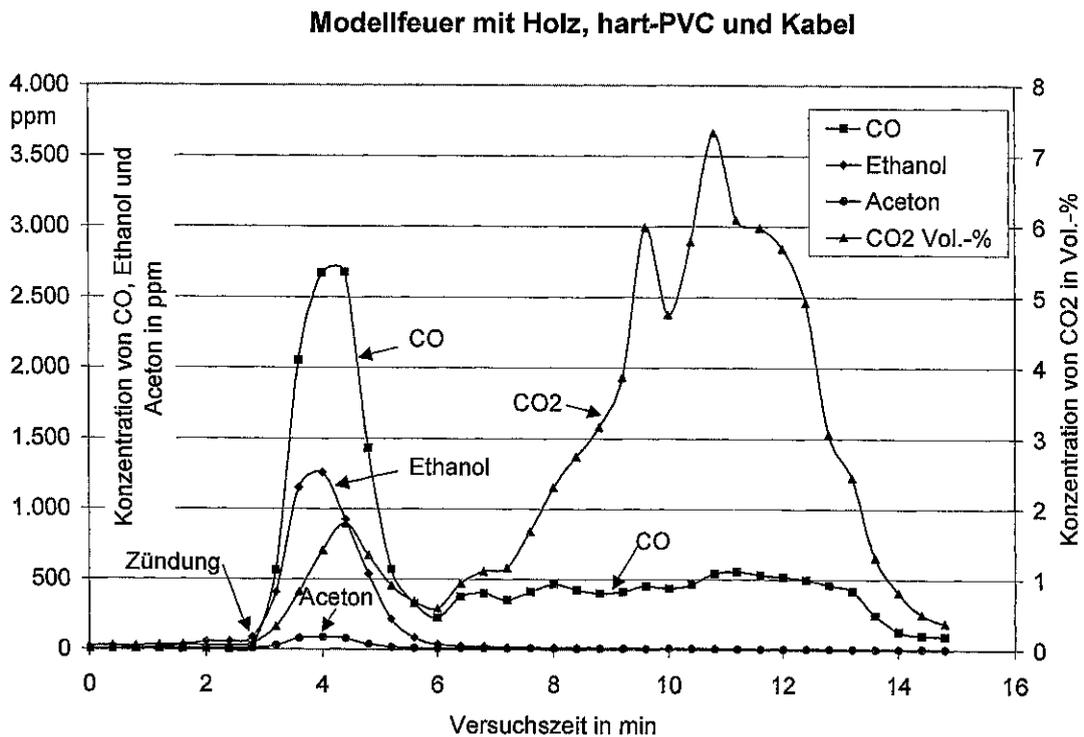


Bild 6.8: Gaskonzentrationen während eines Modellbrandes mit Holz, hart-PVC und Elektrokabel (CO, CO₂, Ethanol und Aceton).

Tabelle 6.6: Ergebnisse der GC/MS-Analyse des Modellbrandes mit Holz, hart-PVC und Kabelstücken. Probe nach 10 min Branddauer.

	Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m ³
1	Benzol	C ₆ H ₆	71-43-2	1.050
2	3-Methyl-Hexan	C ₇ H ₁₆	589-34-4	120
3	Toluol	C ₇ H ₈	108-88-3	1.420
4	Chlor-Benzol	C ₆ H ₅ CL	108-90-7	160
5	Ethyl-Benzol D10 (Standard)	C ₈ D ₁₀	25.837-05-2	xxx
6	Ethyl-Benzol	C ₈ H ₁₀	100-41-4	290
7	p/m-Xylol	C ₈ H ₁₀	106-42-3	1.130
8	Styrol	C ₈ H ₈	100-42-5	4.580
9	o-Xylol	C ₈ H ₁₀	95-47-6	180
10	Benzaldehyd	C ₇ H ₆ O	100-52-7	960
11	Phenol	C ₆ H ₆ O	108-95-2	1.070
12	Isocyano-Benzol	C ₇ H ₅ N	931-54-4	100
13	Isopropenyl-Benzol	C ₉ H ₁₀	98-83-9	390
14	Prop-1-ynyl-Benzol	C ₉ H ₈	673-32-5	230
15	p-Kresol	C ₇ H ₈ O	106-44-5	760
16	2,4-Dimethyl-Phenol	C ₈ H ₁₀ O	105-67-9	670
17	3-Aethyl-Phenol	C ₈ H ₁₀ O	620-17-7	780
18	Naphthalin	C ₁₀ H ₈	91-20-3	1.790
19	4-Isopropyl-Phenol	C ₉ H ₁₂ O	99-89-8	1.840
20	Terephthalsäuredinitril	C ₈ H ₄ N ₂	623-26-7	420
21	Benzthiazol	C ₇ H ₅ N ₂ S	95-16-9	6.870
22	2-Methyl-Benzothiazol	C ₈ H ₇ N ₂ S	120-75-2	1.560
23	Biphenyl	C ₁₂ H ₁₀	92-52-4	1.240
24	Acenaphthen	C ₁₂ H ₁₀	83-32-9	510
25	Biphenylen	C ₁₂ H ₈	259-79-0	2.510
26	Dibenzofuran	C ₁₂ H ₈ O	132-64-9	710
27	9H-Fluoren	C ₁₃ H ₁₀	86-73-7	1.200

Umrechnung von mg/m³ in ppm:

$$c [\text{ppm}] = c [\text{mg/m}^3] \cdot \text{Molvolumen} / \text{molare Masse}$$

Das Molvolumen eines beliebigen Gases beträgt 24,1 L/mol bei 20 °C und 1013 hPa, die molare Masse des spezifischen Gases ist jeweils einzusetzen.

Beispiel für Benzol:

Molvolumen	24,1	L/mol
molare Masse	78,11	g/mol
angenommene Konzentration	1,05	mg/m ³

$$c = 1,05 \cdot 24,1 / 78,11$$

$$c = 0,324 \text{ ppm}$$

6.5 Vergleich zwischen FT-IR Resultaten und GC/MS Analyseergebnissen

An der Forschungsstelle für Brandschutztechnik wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens „Untersuchung der Löschverfahren und Löschmittel zur Bekämpfung von Bränden gefährlicher Güter – GC/MS-Rauchgasanalyse“ eine große Anzahl von Rauchgasanalysen an unterschiedlichen Materialien wie z.B. Kunststoffe (PE, PS, PC, POM, PUR), flüssige Brennstoffe, Wolle, Spanplatten und Holz sowie an Modell- und realen Bränden durchgeführt. Die Untersuchungen wurden teilweise auch im Rahmen des BMFT-Projektes „Schnellanalyse bei Chemieunfällen und Bränden mit dem mobilen GC/MS- System“ der Technischen Universität Hamburg-Harburg (TUHH) begleitet [9].

Über Ergebnisse und Bewertung der Untersuchungen wurde in den Forschungsberichten 81, 86, 96 und 106 berichtet [8, 10, 11,12]. Außerdem wurde im Rahmen der vfdB- Tagung in Frankfurt 1995 über das Analyseverfahren GC/MS und erste Erfahrungen damit berichtet [13, 14]. Es wurden die Vorteile dieser Methode aufgezeigt wie z. B. die außerordentliche hohe Empfindlichkeit, die durch Anreicherung auf Adsorptionsröhrchen und anschließender thermischer Desorption noch gesteigert werden konnte sowie die grundsätzliche Möglichkeit eine Vielzahl von unbekanntem Stoffen mit Massenspektren- Bibliotheken identifizieren zu können.

Nicht berichtet werden konnte – weil mit der GC/MS- Analysenmethode nicht messbar [15, 26, 27] - über Messergebnisse von toxikologisch relevanten anorganischen Substanzen, als Gemische im Rauchgas wie z.B. Chlorwasserstoff, Cyanwasserstoff, Kohlenmonoxyd, Ammoniak, Schwefeldioxid und Stickstoffoxide sowie ebenfalls toxikologisch relevante leichtflüchtige Gase wie z.B. Formaldehyd. Zur Bewertung der Gefahren sollten diese Gase immer gemessen werden, wie von K. Buff und H. Greim [7] empfohlen wird.

Mit der FT-IR- Analysemethode konnte diese Lücke inzwischen geschlossen werden. Ein Vergleich der Analyseergebnisse zwischen GC/MS und FT-IR ist schwierig oder nur bedingt möglich weil:

- Anorganische Substanzen mit GC/MS nicht gemessen werden, jedoch mit FT-IR- Analysatoren quantifiziert werden können.

- Leichtflüchtige Gase wie z.B. Methan, Ethan, Ethen und Acetylen können mit der eingesetzten unpolaren Quarzkapillarsäule, Type Varian CP-SIL 5CB-MS FS 30x0.25 (1.0), nicht getrennt werden. Diese Gasgemische können aber mittels FT-IR sicher quantitativ gemessen werden.
- Bei der selektiven Quantifizierung von Aromaten wie z.B. Benzol, Toluol, Ethylbenzol und der Xylol- Isomere, die im Brandrauch als Gemisch meist vorhanden sind, ist die GC/MS- Analytik den FT-IR – Analysatoren überlegen. Die IR-Absorptionsbanden der meisten Aromaten überlagern sich im IR- Auswertebereich zwischen 2600 und 3200 cm^{-1} . Eine sichere Quantifizierung der einzelnen Aromaten ist deshalb schwierig.
- Beim Vergleich der Ergebnisse muss aber auch berücksichtigt werden, dass mit FT-IR- Analysatoren quasi kontinuierlich und in-situ quantitative Ergebnisse gemessen werden. Hier ist FT-IR der GC/MS Methode überlegen, weil bei der GC/MS- Analytik die Probe meist auf ein Adsorptionsröhrchen gezogen wird und nach thermischer Desorption und gaschromatographischer Trennung nur ein integraler Messwert vorliegt.
- Die Nachweisgrenze der FT-IR- Analysatoren liegt bei ca. 1 ppm. Durch die Anreicherungsverfahren in der GC/MS- Analytik liegt die Nachweisgrenze bei wenigen ppb (parts per Billion) und ist besonders für die Spurenanalytik bzw. zur Identifizierung geeignet.

Mit der Gegenüberstellung der Analysenergebnisse des Modellbrandes mit Holz, hart-PVC und Kabelstücken (s. 6.4) sollen die Unterschiede vertieft werden:

Die mit dem FT-IR-Analysator aufgenommenen Spektren wurden mit den wichtigsten bekannten Komponenten ausgewertet. Die Software hat mehr als 30 Komponenten bewertet, wie z.B. anorganische, toxikologisch relevante Gase wie CO, HCl, HCN, NH_3 , SO_2 , NO und NO_2 . Des Weiteren toxische organische Gase wie Formaldehyd, Acrolein und Phosgen sowie leicht brennbare Gase wie Methan, Ethan, Ethen und Acetylen (C1-C2). Hinzu kamen Aromaten wie Benzol, Toluol, o-, p-, m-Xylol, Ethylbenzol, Styrol, Phenol und Chlorbenzol. Organisch brennbare Gase wie Ethanol, Aceton und Essigsäure wurden ebenfalls berechnet. Zur Vervollständigung wurden der Messbibliothek auch CO_2 , H_2O ,

N₂O, COS und CS₂ hinzugefügt. Für jede dieser Komponenten wurden die Kalibrierspektren der Messkomponenten (Prüfgasspektrum im ppm- Konzentrationsbereich) aktiviert.

Die mit FT-IR analysierte Konzentration von 1258 ppm Brandbeschleuniger (Ethanol) wurde mit GC/MS nicht erkannt. Auch andere Komponenten wie Ketone und organische Säuren wurden mit GC/MS nicht gemessen. Die leicht brennbaren Gase (C1-C2) wie Ethen (307 ppm), Methan (203 ppm) und Acetylen (193 ppm) sowie alle anorganischen Gase (wie oben beschrieben) können mit GC/MS ebenfalls nicht gemessen werden.

Die Ergebnisse der GC/MS- Analyse nach 10 min Branddauer zeigen folgendes Bild: Es wurden polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) analysiert u.a. 1,79 mg/m³ Naphthalin, 1,24 mg/m³ Biphenyl, 2,5 mg/m³ Biphenylen und 1,2 mg/m³ 9H-Fluoren sowie 0,51 mg/m³ Acenaphthen. Diese schwerflüchtigen Gase wurden eindeutig von der Massenbibliothek erkannt. Mit einem FT-IR- Analysator ist die Messung dieser Gase nicht möglich, weil in der Regel die PAK adsorptiv an Ruß- bzw. Brandrückstände gebunden sind und bei der nicht beheizten Gasentnahmesonde die PAK die Messküvette nicht in der Gasphase erreichen. Die PAK haben alle einen deutlich höheren Siedepunkt wie z.B. 255 °C für Biphenyl. Dadurch liegen die Konzentrationen dieser schwerflüchtigen Komponenten unterhalb der FT-IR Nachweisgrenze.

Die Konzentrationen der leichtflüchtigen Aromaten BTEX wurden mittels GC/MS- Analytik geringer gemessen als mit dem FT-IR- Analysator. Für Benzol wurden 19 ppm gegenüber 0,3 ppm Benzol mittels GC/MS- Analytik gemessen. Benzol war jedoch eindeutig im IR-Spektrum in dieser Menge zu erkennen. Toluol konnte mit der FT-IR Analyse bei diesem Versuch nicht nachgewiesen werden. Hier ist eventuell die Nachweisgrenze von ca. 1 ppm erreicht oder die Selektivität nicht ausreichend.

Die Interpretation der Ergebnisse verdeutlicht, dass hinsichtlich der Beurteilung der Gefahr bei Schadensereignissen noch Forschungsbedarf besteht. Um gültige Aussagen über verschiedene Brandzenarien zu machen bedarf es allerdings einer weit größeren Datenmenge als bisher hinterlegt werden konnte.

7. MODELLBRAND EINES ZIMMERS

In der Brandversuchshalle der FFB wurde der vorhandene Brandraum möbliert. Das Inventar mit einem Gesamtgewicht von 730 kg bestand u.a. aus Sitzgruppe, Regal, Schrank, Tisch, Holz und Zeitungen (s. Fotos). Der Brandraum selbst hat die Maße von 5 m x 5 m x 2,6 m und steht auf einer elektronischen Waage in der 12 m hohen Versuchshalle.



Brandversuchshalle der Forschungsstelle

Zimmer mit Probenahmestelle innen

Die Zündung im Brandraum erfolgte in einem offenen Schrank mit Hilfe von 0,5 Liter Brennspritus. Über der Couch wurden mit einer Absaugsonde die Gasproben entnommen. Aufgrund der großen Wärmeentwicklung im Raum war bei der angewandten Probenahme nach etwa 10 min keine weitere Probenahme möglich. Deshalb wurde danach auf die Probenahmestelle über dem Brandraum umgeschaltet, um die Brandgase in der Halle zu analysieren. Die Temperatur an der Raumdecke betrug bereits nach 6 Minuten nahezu 1000 °C. Nach einem Abbrand von insgesamt 290 kg (40 %) wurde nach einer Versuchsdauer von 17,5 Minuten das Feuer gelöscht.

In verschiedenen Fachzeitschriften [16,17,18] und während der 13. internationalen Konferenz über Automatische Brandentdeckung AUBE '04 [19] wurde über diesen Zimmerbrand und weitere Modellbrände sowie über Pyrolyseversuchen mit verschiedenen Materialien berichtet.

Bild 7.1 zeigt die Konzentrationsverläufe wichtiger Brandgase während des Brandversuches.

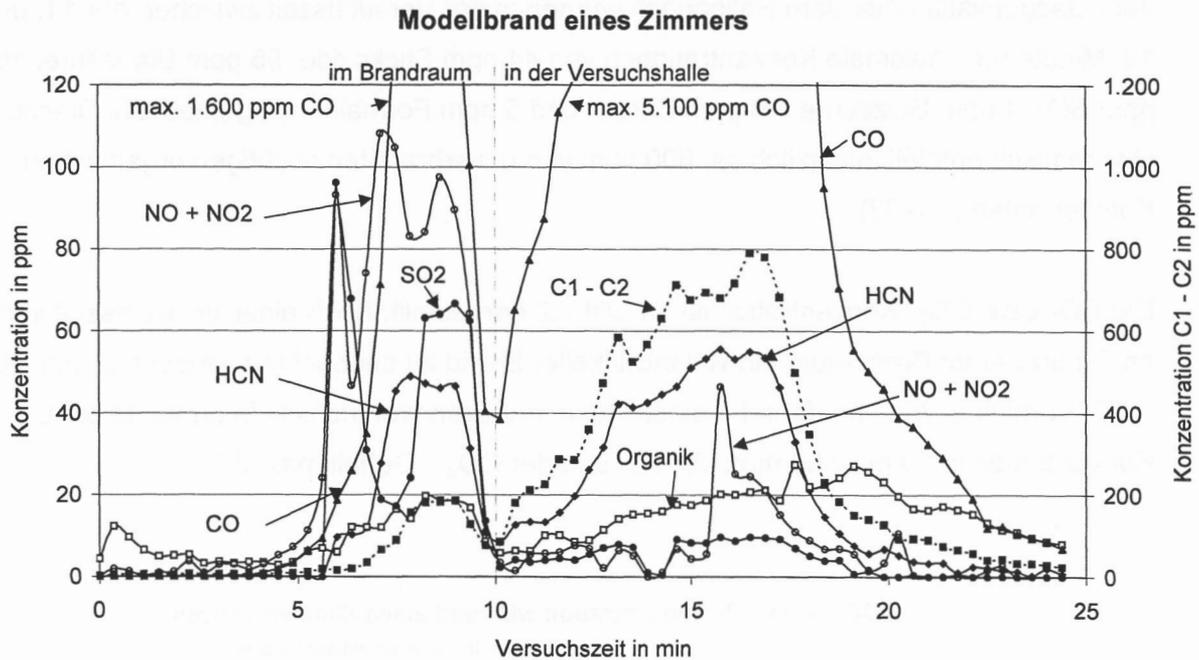


Bild 7.1: Gaskonzentrationen wichtiger Brandgase während eines Zimmerbrandes

Zwischen der 5. und 9. Minute stiegen die Gaskonzentrationen im Zimmer stark an. Die



Stickoxide erreichten Konzentrationen von 78 ppm NO nach 6,5 min und 24 ppm NO₂ nach 8 min. Blausäure und Benzol erreichten bis zu 49 ppm bzw. 15 ppm nach 8,5 min und der SO₂-Gehalt stieg auf 96 ppm nach 6,5 min. Es wurden ca. 1 ppm Salzsäure gemessen. Dieser Wert ist sicherlich zu niedrig. Man muss berücksichtigen, dass die Absaugsonde nicht beheizt war.

Die bei den hohen Temperaturen entstehenden Pyrolysegase verbrannten teilweise innerhalb und auch außerhalb des Brandraumes (s. Foto). Die unverbrannten organischen Gase (C1-C2) Methan, Ethan, Ethen und Acetylen erreichten ca. 200 ppm. Die sehr großen Mengen des beim Brand entstandenen Rauchgasgemisches sammelten sich unterhalb der Hallendecke und wur-

den im weiteren Verlauf des Versuches der vorhandenen Abgasreinigung zugeführt. In dem Gasgemisch unter dem Hallendach wurden in der Versuchszeit zwischen der 11. und 19. Minute u.a. maximale Konzentrationen von 44 ppm Stickoxide, 55 ppm Blausäure, 10 ppm SO_2 , 4 ppm Salzsäure, 43 ppm Benzol und 5 ppm Formaldehyd gemessen. Dieses Gasgemisch enthielt zusätzlich ca. 800 ppm von unverbrannten flüchtigen organischen Komponenten (C1-C2).

Die CO- bzw. CO_2 -Konzentration ist im Bild 7.2 dargestellt. Nach einer Versuchszeit von ca. 9 min war im Brandraum ein vollentwickelter Brand zu beobachten, wobei sich ein CO_2 / CO -Verhältnis von ungefähr 4:1 einstellte. In der Brandversuchshalle erreichte die CO -Konzentration in 10 m Höhe max. 0,51 % und der CO_2 - Gehalt max. 3 %.

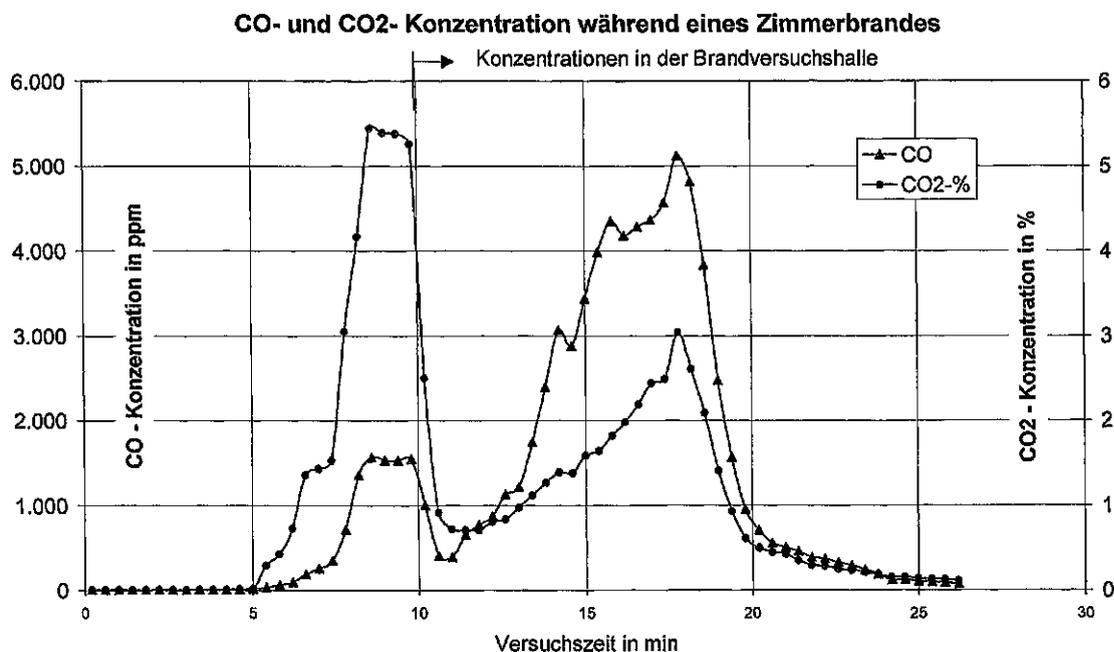


Bild 7.2: CO - und CO_2 - Konzentration während eines Zimmerbrandes im Brandraum und in der Brandversuchshalle in 10 m Höhe.

7.1. Probleme bei der Berechnung von Aromaten am Beispiel Zimmerbrand

Wie unter 6.1 „Pyrolyse von Wolle“ bereits diskutiert, ist die Berechnung der Konzentrationen der Aromaten schwierig. Im Bild 7.3 wird das Problem verdeutlicht: Nach etwa 9 min Branddauer berechnet das Auswerteprogramm für Benzol und o-Xylol eine Konzentration von ca. 15 ppm und für Ethylbenzol 3 ppm. Andere Aromaten wie m- bzw. p-Xylol sind nicht vorhanden oder unter der Nachweisgrenze des Gerätes. Nach dem temperaturbe-

dingten Umschalten der Messstelle im Brandraum zur Messstelle außerhalb des Brandraums gingen die Konzentrationen für o-Xylol und Ethylbenzol unter die Nachweisgrenze. Der Benzolwert stieg weiter an und erreichte nach 18 min 43,5 ppm. Die Konzentrationen für p- und m-Xylol stiegen ebenfalls an. Nach 13,5 min fiel die m-Xylol - Konzentration von 13 ppm unter die Nachweisgrenze und wurde dem p-Xylol zugeschlagen, welches sich hierdurch auf 23 ppm erhöhte. Im weiteren Verlauf erreichte der Wert dann 41 ppm nach 17,5 min.

Nach dem Ablöschen des Brandes gingen die Konzentrationen wie erwartet zurück. Der Wert für m-Xylol erhöhte sich noch kurz auf 13 ppm. Die Konzentration für o-Xylol erhöhte sich danach noch von der Nachweisgrenze bis auf 11,5 ppm nach 21 min und fiel dann wie der Benzolwert kontinuierlich ab. Zu bemerken sei noch, dass kein Toluol detektiert wurde. Toluol ist bei Bränden mit anderen Analysemethoden wie z.B. mittels GC/MS immer gemessen worden [8, 9, 12, 14].

Die hier behandelten Probleme sind noch nicht voll gelöst und zeigen, dass bezüglich der Berechnung von Aromaten mit der vorhandenen Software noch Forschungsbedarf besteht. Bei der Bewertung des toxischen Gefahrenpotentials sind diese Probleme aber wegen der in Bezug auf die Konzentration der sonstigen gemessenen toxisch relevanten Schadstoffe nicht bedeutend.

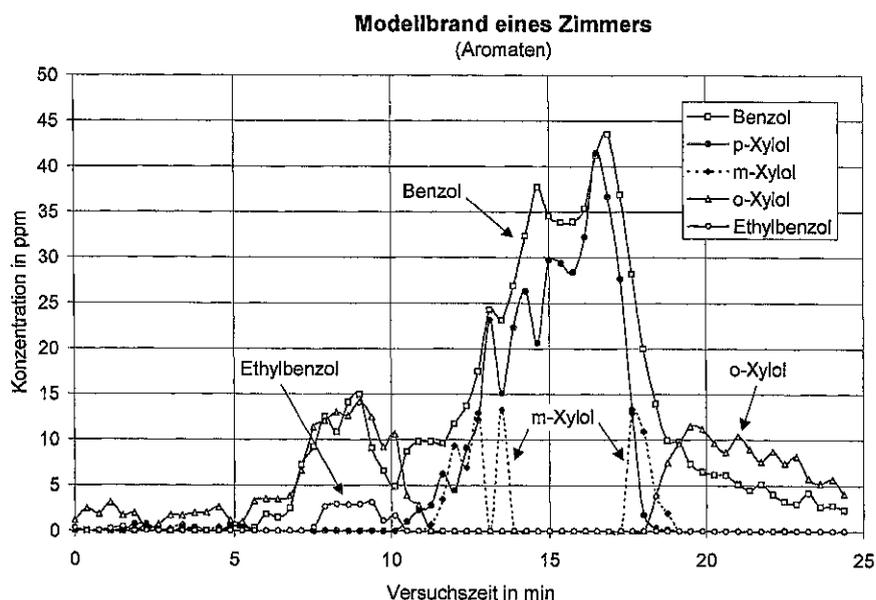


Bild 7.3: Darstellung der Aromatenproblematik

8. SCHADGASMESSUNG WÄHREND EINES GROSSBRANDES

Am Morgen des 18. Februar 2004 kam es zu einem Großbrand im Gewerbegebiet West in Müllheim (Freiburg) bei der Firma ac-Folien, einem führenden Hersteller von Folienverpackungen für medizinische Anwendungen. Um 06:17 Uhr wurde die Feuerwehr Müllheim durch die automatische Brandmeldeanlage der Firma alarmiert. Vermutlich durch auslaufendes heißes Öl an einer Produktionsmaschine kam es zu diesem Großbrand.

Im Laufe der ersten zwei Stunden des Einsatzes wurden nach einer ersten Bilanz ca. 60 Einsatzfahrzeuge alarmiert, darunter die Feuerwehren der Verbundgemeinden sowie diverse Sonderfahrzeuge. Es galt, das Feuer im Produktionsbereich der Firma einzudämmen und ein Ausbreiten auf den Verwaltungstrakt zu verhindern. Um den Brand zu bekämpfen wurden im Laufe des Einsatzes ein massiver Löschangriff mit Schaum vorgetragen. Außerdem wurde das Feuer von außen über drei Drehleitern mit Schaum- Wasserwerfern sowie mit mehreren mobilen Wasserwerfern bekämpft. Gegen 10:00 Uhr war das Feuer unter Kontrolle.

Da durch die Verbrennung von Kunststoffen mit gesundheitlichen Schadstoffen zu rechnen war, wurden vorsorglich die Bewohner der in Windrichtung liegenden Orte wie Neuenburg, Steinenstadt, später auch Schliengen und Auggen über Radiomeldungen und Lautsprecher aufgefordert, Türen und Fenster geschlossen zu halten. Die Bewohner der Richtberg-Siedlung (47 Personen) wurden vorsorglich evakuiert. 18 Personen wurden wegen Rauchgasvergiftungen vom DRK in ein Krankenhaus transportiert, davon wurden fünf Personen stationär aufgenommen.

Zur Bewertung der Gefahrstoffe im Brandrauch haben Messtrupps aus Ihringen und Weil am Rhein in den betroffenen Gemeinden Messungen vorgenommen, aber keine relevanten Schadstoffanteile festgestellt - wie mitgeteilt wurde. Auf Grund der Wetterlage hätten sich die Schadstoffe durch den Wind verdünnt, so dass keine Gefährdung von Personen befürchtet werden musste - so die Aussage der Messtrupps.

Aufmerksam geworden durch Meldungen im Rundfunk (SWR3), dass bei einem Großbrand in Müllheim Brandgase freigesetzt wurden von denen man noch nicht wusste, ob sie giftig sind oder nicht, entschied man sich an der Forschungsstelle für Brandschutztechnik (FFB) der Universität Karlsruhe (TH), bei der dortigen Einsatzleitung bezüglich der

Schadstoffmessungen nachzufragen, ob eine solche erwünscht wäre? Dies war sehr erwünscht. Im Rahmen eines kleinen Amtshilfeersuchens über die BF Karlsruhe wurde ein Messfahrzeug mit dem Messtrupp der FFB nach Müllheim gefahren. Während der Fahrt nach Müllheim wurde der FT-IT Analysator vorgeheizt und war damit sofort messbereit. Dort um 11:45 Uhr angekommen zeigte sich folgendes Bild:

Das Feuer war unter Kontrolle bzw. gelöscht. Allerdings wurden noch einige Glutnester durch Nachlöschen mit Leichtschaum gelöscht. Dies sollte noch bis Donnerstag, den 19.02.2004, 19:00 Uhr andauern. Die Einsatzleitung war gerade bei einer Pressekonferenz. In Vertretung der Einsatzleitung wurde der Messtrupp der FFB durch die FF Müllheim betreut.

8.1 Schadgasmessung

Bei der Analyse der Gaszusammensetzung des Brandrauches wurde der Messtrupp der FFB durch den Co-Autor des vorliegenden Forschungsberichts unterstützt. Die Messungen erfolgten mit dem vorbeschriebenen mobilen FT-IR Analysator, Type Gasmet™ Dx-4000.

8.2 Messungen und Messergebnisse

Vor Ort wurden folgende Schadstoffmessungen durchgeführt:

Messort	Uhrzeit
in der Maschinenhalle	Zwischen 12:29 und 12:34 Uhr
im Nebengebäude	Zwischen 12:40 und 12:55 Uhr
hinter dem Gebäude	Zwischen 13:15 und 13:42 Uhr
eine Feldmessung ca. 100 m hinter dem Gebäude	Zwischen 14:33 und 14:55 Uhr

Ausgewertete, im Brandrauch häufig vorkommende, Substanzen:

Wasser	Kohlendioxid	Kohlenmonoxid
Stickstoffmonoxid	Stickstoffdioxid	Lachgas
Ammoniak	Cyanwasserstoff	Chlorwasserstoff
Schwefeldioxid	Methan	Acetylen
Benzol	Toluol	Formaldehyd
Acrolein	Ethanol	Aceton
Phosgen	n-Hexan	2-Buthoxyethanol *
Vinylchlorid		

* Bestandteil des Schaummittels

Im Gegensatz zu den Messwerten im Gebäude wurden ca. 100 m hinter dem Gebäude kein Schwefeldioxid und Stickstoffmonoxid mehr gemessen. Die Konzentrationen von Chlorwasserstoff und Phosgen erhöhten sich jedoch von 0,7 ppm auf 1,0 ppm und für Phosgen von 0,1 ppm auf 0,5 ppm. Die beiden Peaks (Chlorwasserstoff und Kohlenmonoxid) bei 14:25 Uhr zeigen deutlich, dass der Messwagen zu dieser Zeit von einer Rauchgaswolke umhüllt war. Der Kohlenmonoxid- Peak bei 14:44 Uhr zeigt außerdem, dass an der Brandstelle, nahe den Silos, das Feuer wieder aktiv war - deutlich erkennbar an bräunlichem Rauch.

Maximale gemessene Konzentrationen	im Gebäude	ca. 100 m hinter dem Gebäude
Substanz	ppm	ppm
Kohlendioxid	710	541
Kohlenmonoxid	11,3	11,8
Stickstoffmonoxid	16,6	n. n.
Stickstoffdioxid	0,9	0,2
Lachgas	0,2	0,3
Ammoniak	1,4	n. n.
Cyanwasserstoff	n. n.	n. n.
Chlorwasserstoff	0,7	1,0
Schwefeldioxid	3,9	n. n.
Vinylchlorid	n. n.	n. n.
Methan	6,6	3,7
Acetylen	1,1	n. n.
Benzol	2,0	1,0
Toluol	0,7	0,1
Formaldehyd	n. n.	0,2
Acrolein	1,1	n. n.
Ethanol	1,2	0,7
Aceton	0,2	1,6
Phosgen	0,1	0,5
n-Hexan	1,0	0,9
2-Butoxyethanol *	2,6	1,4

n. n. bedeutet: Die Substanz war zum Messzeitpunkt am Messort nicht vorhanden oder sie war vorhanden und die Konzentration lag unter der Nachweisgrenze des Analysengerätes.

** 2-Butoxyethanol ist ein Zusatzmittel im Löschschaum*

Der Messtrupp mit dem FT-IR Analysengerät musste mit Atemschutz- Vollmasken sowie Kombinationsfilter-P3 ausgerüstet werden, da die noch vorhandenen Schadstoffe in der Atemluft im Gebäude die Atemwege reizten.

Die Schadstoffe, hinter dem Gebäude in Windrichtung, reizten die Atemwege deutlich mehr, verbunden mit heftigem Reizhusten. Möglicherweise war, zusätzlich zu den vorhandenen Schadstoffen der Phosgenanteil von durchschnittlich 0,5 ppm dafür verantwortlich. Phosgen ist extrem giftig! Das Gas verätzt die Atemwege, insbesondere die Lunge und verursacht heftiges Husten sowie Atemnot. Der MAK-Wert für Phosgen beträgt 0,02 ppm (Liste 2004)!

Selbst in 100 m Entfernung vom Gebäude reizten mehrere Stunden nach Löschung des Brandes die "dünnen" Wolken noch die Atemwege.

Die Analysenergebnisse sind in den Bildern 8.1 und 8.2, getrennt nach anorganischen und organischen Substanzen, dargestellt.

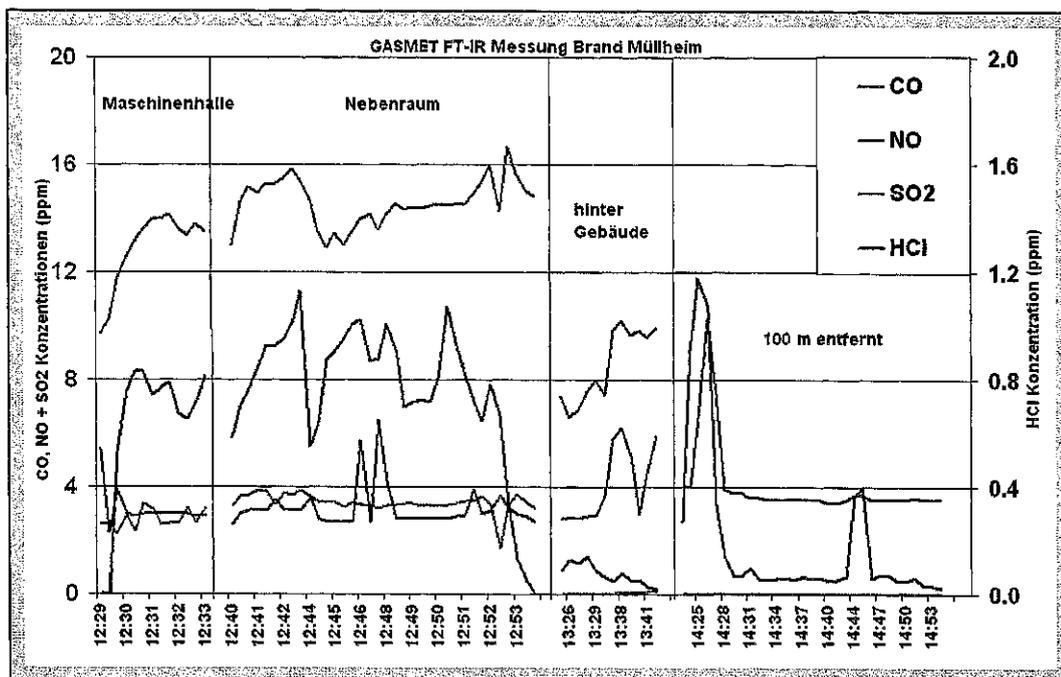


Bild 8.1: Beim Großbrand in Müllheim gemessene Konzentrationen der anorganischen Gase

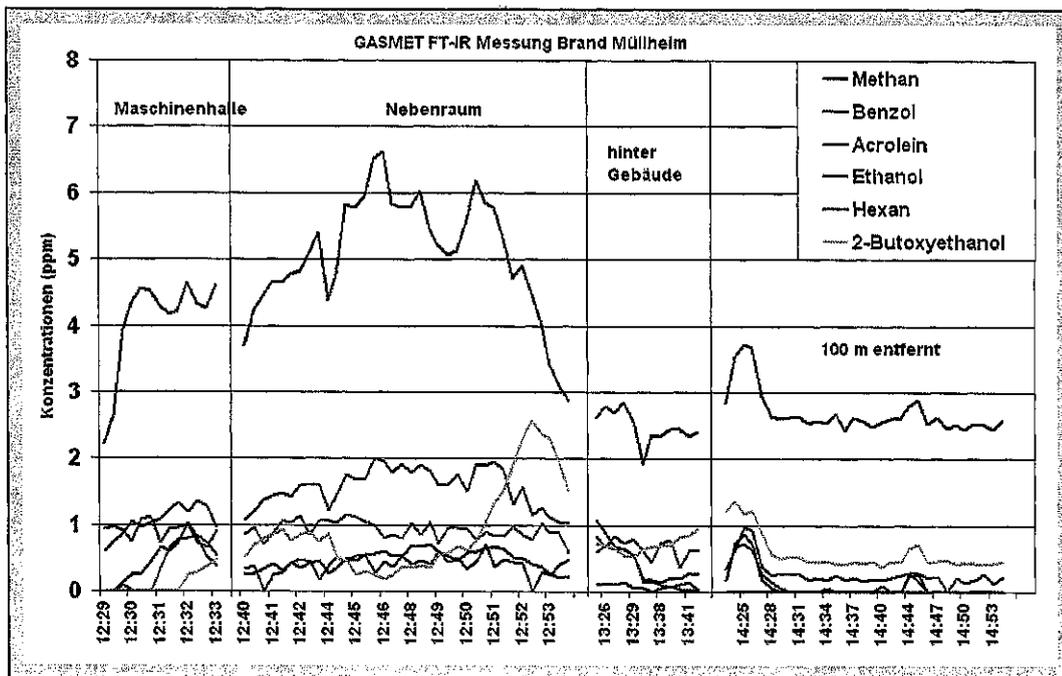


Bild 8.2: Beim Großbrand in Müllheim gemessene Konzentrationen der organischen Gase

Die hier beschriebenen Messungen wurden mehrere Stunden nach dem Brand bzw. der weitgehenden Löschung durchgeführt. Trotzdem wurden noch deutlich erhöhte Konzentrationen z.B. an HCl und CO in der Luft gemessen. Selbst zu dieser späten Zeit verursachten die dünnen Gaswolken noch Atembeschwerden. Vergleicht man auf den Fotos (Bild 8.3 und 8.4) die dicken Brandrauchwolken während des eigentlichen Brandes am Morgen mit den dünnen Wolken zur Zeit der hier beschriebenen FT-IR Messungen, so muss gefragt werden, ob am Morgen nicht doch höhere Konzentrationen von Schadstoffen in der großen Wolke vorhanden waren. Hat die Feuerwehr eventuell nicht die richtige Ausrüstung um solche Schadstoffkonzentrationen zu messen? Ein Fahrzeug, ausgerüstet mit einem mobilen FT-IR Analysator und Bedienpersonal mit Atemschutz wäre sicherlich eine Möglichkeit, konkretere Aussagen zu toxisch relevanten Gaskonzentrationen in Brandgaswolken wie bei dem Brand am 18.2.2004 in Müllheim zu machen. Es gibt auch die Idee, diese Analytik in eine vom Hubschrauber getragene Sonde zu integrieren [20] (Projekt "Helimet").

Der Einsatz von sogenannten elektronischen Nasen, welche im Forschungszentrum Karlsruhe entwickelt wurden (KAMINA) wäre eine weitere mögliche analytische Mess-

methode zur schnellen Einschätzung des Gefahrenpotentials von Bränden auf die Belastung der Umwelt [21, 22].

Mit den Kreisbrandmeistern im Regierungsbezirk Freiburg wurden während der Dienstbesprechung mit dem Regierungspräsidium die Ergebnisse der Schadstoffmessungen bewertet und diskutiert [4]. Ein Wunsch der Kreisbrandmeister wäre die Schaffung eines „Kompetenzzentrums C“, um bei großen Schadensereignissen den Einsatzleitern Vor-Ort wertvolle Hinweise bezüglich der Gefahren für Einsatzkräfte und Bevölkerung zu geben.

8.3 Weitere Schadstoffe

Die Medien fragen bei einem Brandereignis wie hier meist zuerst nach der Konzentration von schwerflüchtigen Schadstoffen wie z.B. Dioxinen, Furanen und PAK. Diese treten zwar zusätzlich auf, sind jedoch meist partikelgebunden und stellen vor allem ein Problem in den Brandrückständen dar. Sie werden hier nicht behandelt und müssen auch mit anderen, aufwendigen Methoden gemessen werden.

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 Bränden in Lagerhallen muss an der noch warmen Brandstelle mit sehr gefährlichen und schädlichen Konzentrationen toxischer Brandgase gerechnet werden.

Die hier beschriebenen Messungen wurden mehrere Stunden nach dem Brand bzw. der weitgehenden Löschung durchgeführt. Trotzdem wurden noch deutlich erhöhte Konzentrationen z.B. an HCl und CO in der Luft gemessen. Selbst zu dieser späten Zeit (11:20 Uhr) verursachten die dünnen Gaswolken noch Atembeschwerden. Vergleicht man auf den Fotos die dicken Brandrauchwolken während des eigentlichen Brandes am Morgen mit den dünnen Wolken zur Zeit der hier beschriebenen FT-IR Messungen, so muss ge-

fragt werden, ob am Morgen nicht doch höhere Konzentrationen von Schadstoffen in der großen Wolke vorhanden waren.

Die Tabelle 8.1 zeigt einige Grenzwerte für Einzelgase am Arbeitsplatz [23] sowie akut gefährliche Konzentrationen für weitere Schadgase [16, 17, 18].

Tabelle 8.1: Grenzwerte einzelner Gase am Arbeitsplatz (MAK-Wert) und gefährliche Konzentrationen für toxisch relevante Gase bei Bränden.

Gefährliche Brandgase				
Grenzwerte für die einzelnen Gase in ppm (ml/m ³)				
	MAK-Wert	30 min Rettung	5 min Tod	60 min Tod
Kohlenmonoxid CO	30	1.500	12.000	4.600 (30 min)
Blausäure HCN	1,9	100	250	100
Chlorwasserstoff HCl	2	100	14.000	1000
Ammoniak NH ₃	20	500	5.000	
Schwefeldioxid SO ₂	0,5	100		500



Bild 8.3: Brandstelle ca. 8:00 Uhr (Foto Feuerwehr Müllheim)

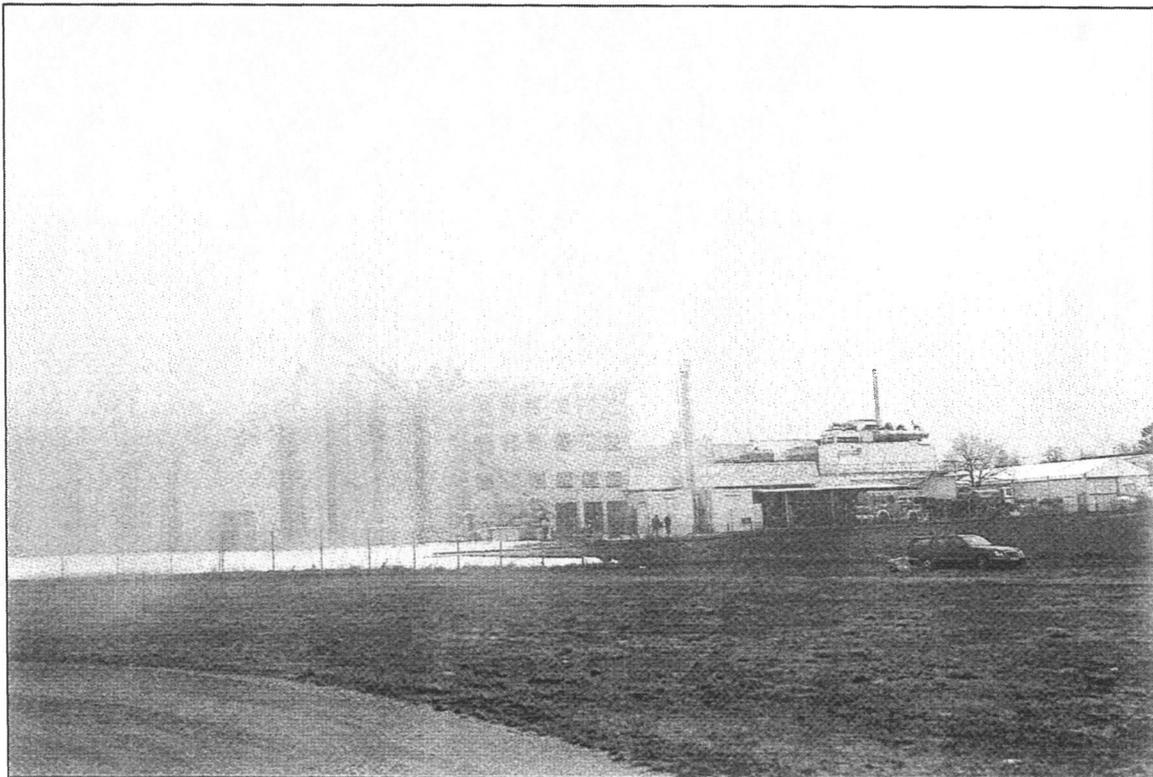


Bild 8.4: Brandstelle 11:20 Uhr, rechts Messfahrzeug

9. BRANDVERSUCH IM RÖFIX-TUNNEL

Nach einer Reihe aufsehenerregender Brandereignisse in Verkehrstunnelanlagen wurde die Dringlichkeit deutlich, die Grundlagen für den vorbeugenden baulichen Brandschutz und die Richtlinien für Flucht- und Rettungswege in Tunnelanlagen zu überarbeiten sowie neue Erkenntnisse aus Tunnelleinsätzen der Feuerwehren umzusetzen.

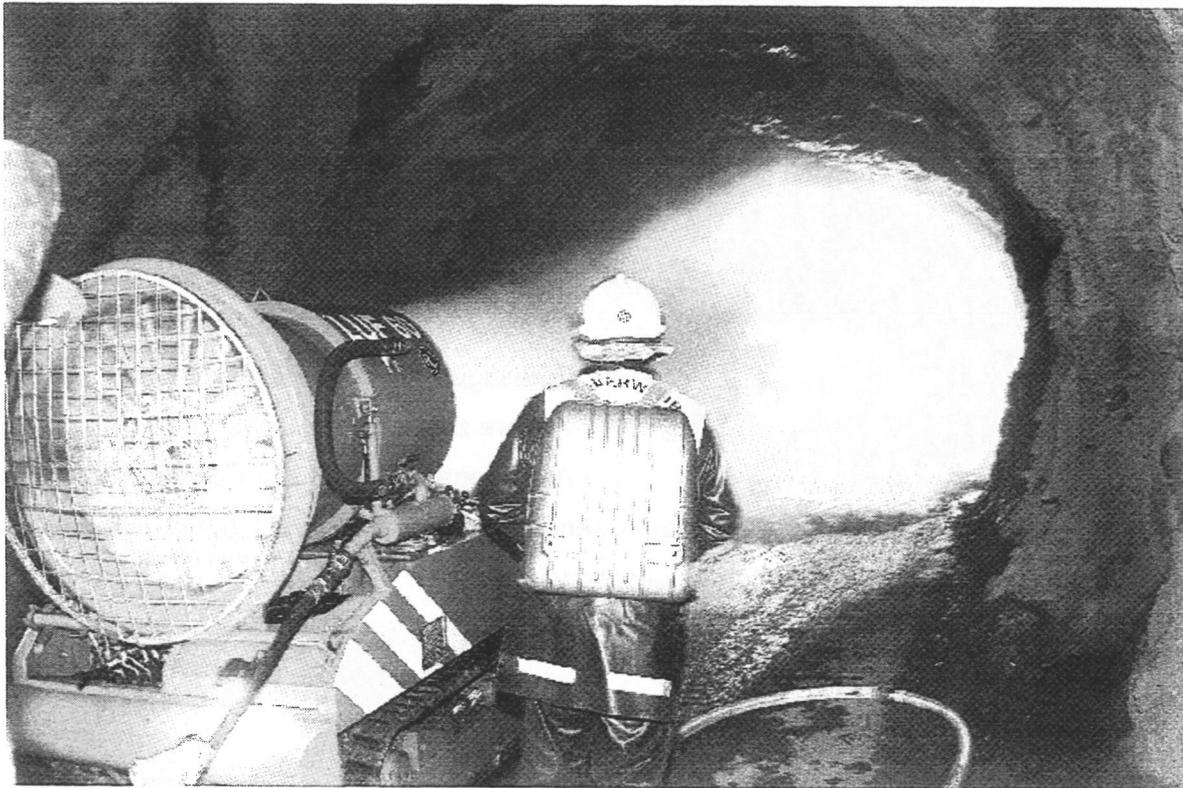
Um das Risiko der Brandbekämpfung in Tunnelanlagen auf ein Minimum zu reduzieren, entwickelte die Firma Rechner's aus Österreich/Vorarlberg das Löschunterstützungsfahrzeug LUF 60. Der LUF 60 funktioniert wie eine Schneekanone. Mit einem Ventilator wird das aus feinen Düsen strömende Wasser zerstäubt und mit großer Geschwindigkeit in Richtung Brandherd geschleudert. Dadurch kühlt die Luft stark ab, sodass die Einsatzkräfte bis auf wenige Meter an den Brandherd vorrücken können und mit konventionellen Mitteln das Feuer zum Erlöschen bringen.



Für eine international beobachtete Brandvorführung, wurde in Zusammenarbeit mit den Firmen Röfix und Rechner's (Vorarlberg) im Transportstollen der Firma Röfix, am 23. März 2002, die Wirksamkeit des Konzeptes LUF 60 unter realen Bedingungen unter Beweis gestellt.

Im Tunnel wurde mit 20 Tonnen EURO- Holzpaletten eine Brandleistung von ca. 100 MW erzeugt, was einem Vollbrand von 3 Lkw-Zügen oder 10 Pkw entspricht (s. Foto oben). Aus Umweltgründen wurde die Brandlast nur mit Holz als Brandlast simuliert und nicht wie anfangs vorgesehen mit einigen Pkw und einem beladenen Lastkraftwagen.

Bereits 10 Minuten nach Zündung der Paletten herrschten im Tunnel annähernd 1000 °C. Nach ca. 25 Minuten Branddauer kam das LUF 60 zum Einsatz (s. nächstes Foto). Durch die enorme Kühlwirkung des Gerätes konnte innerhalb von 6 Minuten die Temperatur bereits auf unter 200 °C und nach weiteren 5 Minuten auf unter 100 °C gesenkt werden. Dies ermöglichte dem Löschrupp, im Schutze des Wassernebels, das Vordringen zum Brandherd, und nach weiteren 5 Minuten meldete der Löschruppführer „Brand aus“.



Dieser Versuch, der von der TU Graz, der Firma Sommerfeld Messtechnik und der FFB dokumentiert wurde, hat eindrucksvoll gezeigt, dass mit diesem Konzept die Löscharbeiten deutlich erleichtert werden können und vor allem die Brandbekämpfung enorm beschleunigt werden kann.

Der Transportstollen für den Brandversuch ist in Bild 9.1 dargestellt. Die Firma Sommer Messtechnik in Koblach/Österreich führte die Temperatur- und Strömungsmessung im Tunnel durch. Dies erfolgte mit 20 Messfühlern an der Decke, der Seitenwand und am Boden. Die Strömungsmessung erfolgte zwischen Nische 2 und 3 in der Mitte des Tunnelprofils auf drei Ebenen. Alle Messdaten wurden während des gesamten Versuches aufgezeichnet und aus dem Tunnel übertragen.



Die TU Graz und die FFB hatten am Tunnelportal (s. Foto Tunnelportal) zur Messung der flüchtigen Substanzen im Brandrauch Gasmesssonden installiert. Die Gasproben der FFB wurden kontinuierlich über eine Gasförderpumpe dem FT-IR Gasanalysator, Type Gasetm™ Dx-4000, zugeführt und analysiert (s. Foto unten). Durch die hohen Temperaturen (ca. 900 °C) an der Decke am Tunnelportal lösten sich nach ca. 10 Minuten Branddauer die Armierung der Tunneldecke und die Befestigungen der Gasmesssonden. Eine weitere zuverlässige Bewertung der Analysenergebnisse war danach nicht mehr

möglich, zumal die in den Sonden eingelassenen Teflonschläuche sich temperaturbedingt zersetzten und Fluorverbindungen freigesetzt wurden.

Die Bilder 9.2 – 9.4 zeigen den Temperaturverlauf im Tunnel, die Strömungsgeschwindigkeit sowie die mit dem FT-IR Analysator gemessenen Gaskonzentrationen am Tunnelportal, welche online für die anwesenden Beobachter auf eine Großleinwand projiziert wurden. In Tabelle 9.1 sind die am Tunnelportal maximal gemessenen Gaskonzentrationen aufgelistet.



Die Zündung erfolgte an mit 150 Liter Dieselkraftstoff getränkten Holzspänen. Nach etwa 6 min Branddauer wurden am Tunnelportal erste Temperaturerhöhung und Konzentrationsänderungen der zu messenden Gase registriert. In weiteren Verlauf des Brandes erhöhte sich der CO-Gehalt auf max. 4004 ppm nach 9,5 min und der CO₂-Wert auf max. 5,1 Vol.-% nach 10,5 min (s. Bild 9.5). Die Temperaturen im Tunnel stiegen auf ca. 1000 °C an. Das Knistern des Holzfeuers im Tunnel war am Tunnelportal deutlich hörbar.

Zwischen der 6. und 10. Minute stiegen die Gaskonzentrationen am Portal stark an. Die Stickoxide erreichten Konzentrationen von 16 ppm NO₂ und 26 ppm NO nach 10,5 min. Formaldehyd und Benzol erreichten bis 23 ppm bzw. 32 ppm nach ebenfalls 10,5 min. Der SO₂-Gehalt stieg auf max. 5 ppm nach 7,5 min. Acetaldehyd wurde mit max. 13 ppm nach 10 min gemessen. Die unverbrannten organischen Gase Methan, Ethen und Acetylen erreichten zusammen 916 ppm und unverbranntes Ethanol wurde mit 60 ppm angezeigt (s. Bilder 9.6 und 9.7).

Die Temperatur der Tunneldecke am Portal stieg deutlich an und erreichte nach 10 min ca. 900 °C. Die Armierung der Tunneldecke und die Befestigungen der Gasmesssonden brachen auseinander und die Halterungen mit Sonden fielen auf den Tunnelboden. Eine weitere zuverlässige Analytik war dann nicht mehr möglich.

Nach 25 min Branddauer kam der LUF 60 zum Einsatz. Durch die enorme Kühlwirkung des Gerätes wurde innerhalb von 6 min die Temperatur im Tunnel auf ca. 200 °C und nach weiteren 5 min auf unter 100 °C gesenkt werden (s. Bild 9.2). Dies ermöglichte das Vordringen des Löschtrupps zum Brandherd. Nach weiteren 5 min war dann der Brand gelöscht.

23. März 2002



Brandversuch - Steinbruch Röfix

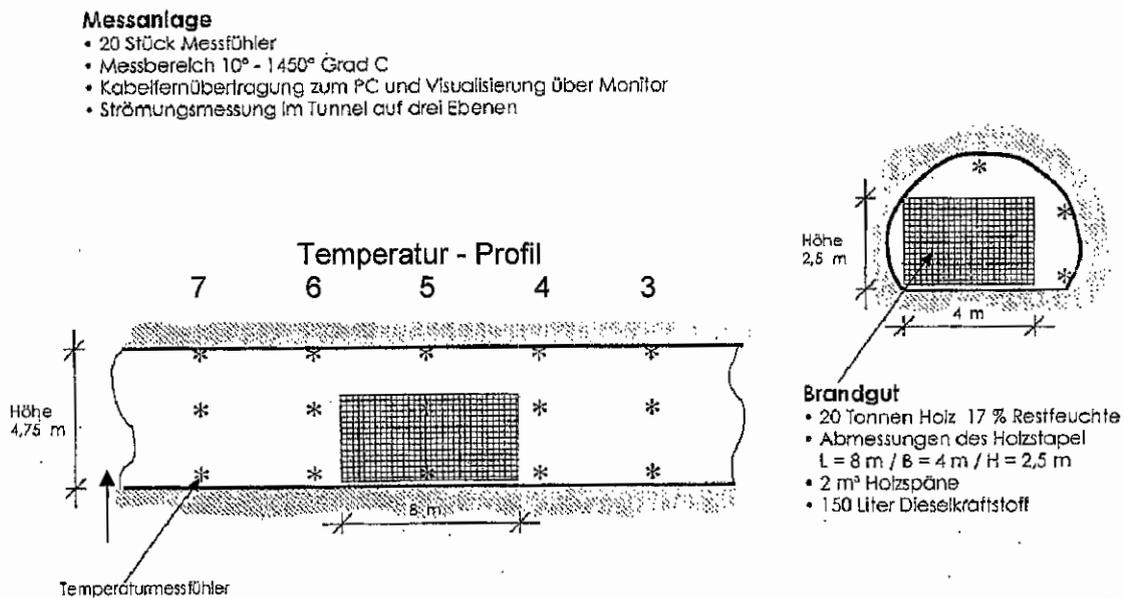
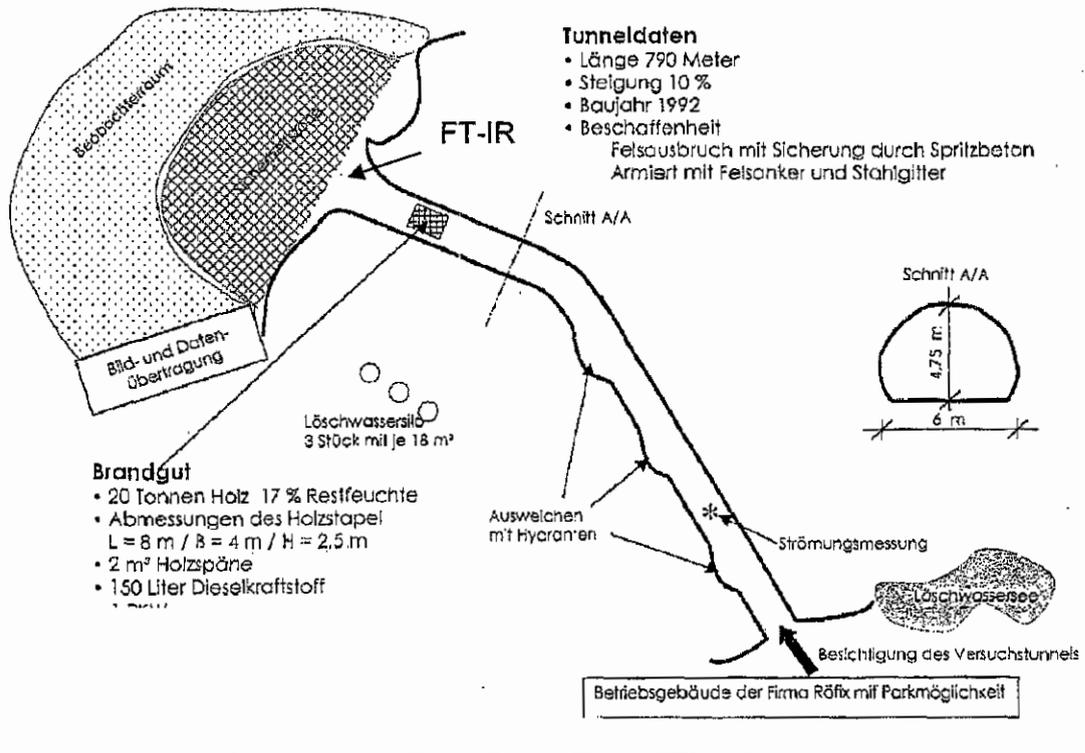
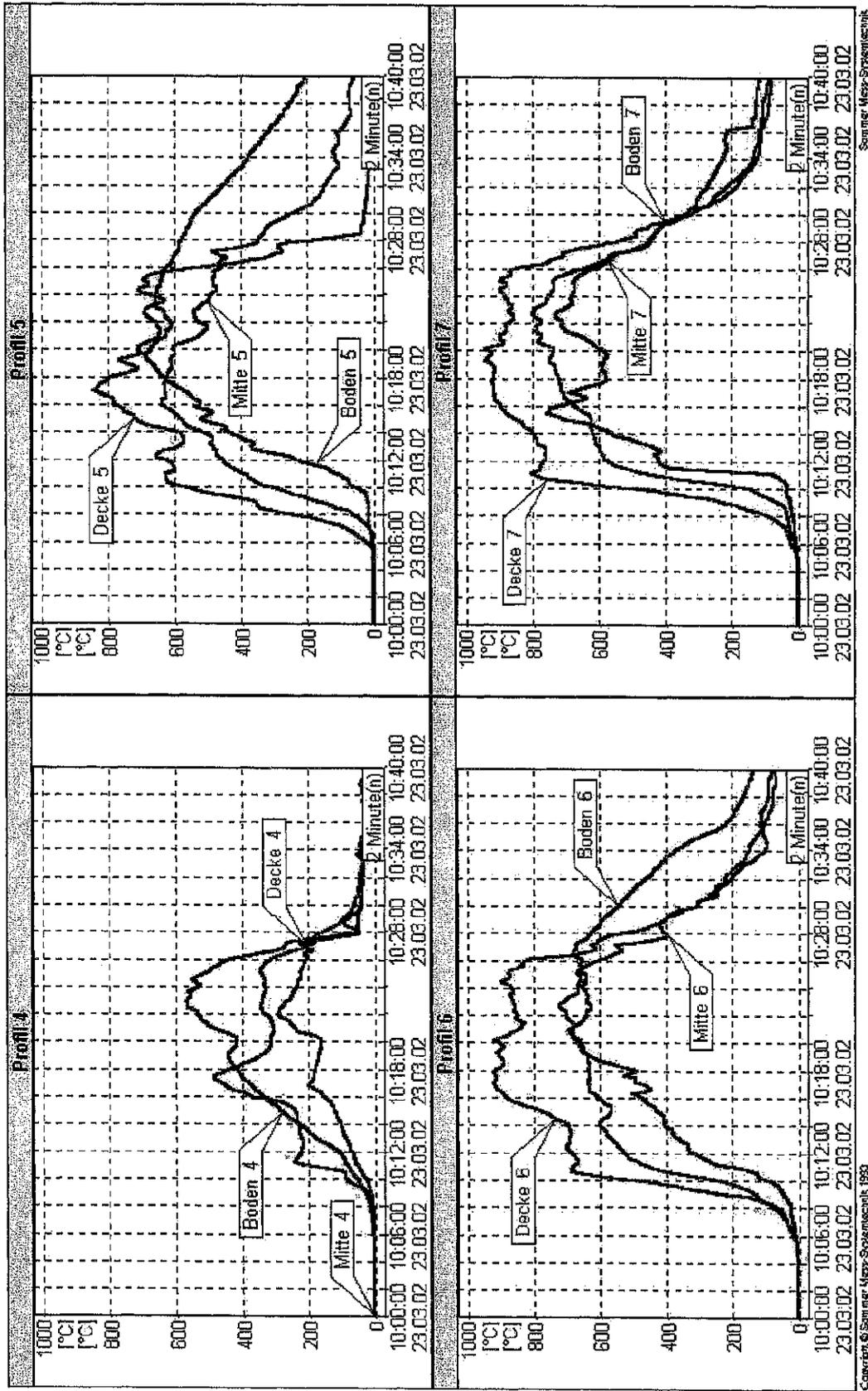


Bild 9.1: Ansicht der Tunnelanlage mit Tunnel Daten , Brandgut und Messtechnik



Copyright © Schmitt Mess-Systemtechnik 1993

Copyright © Schmitt Mess-Systemtechnik 1993

Bild 9.2: Temperaturverlauf im Tunnel, am Boden, an der Decke und in der Mitte (Profilebene 4 – 7)

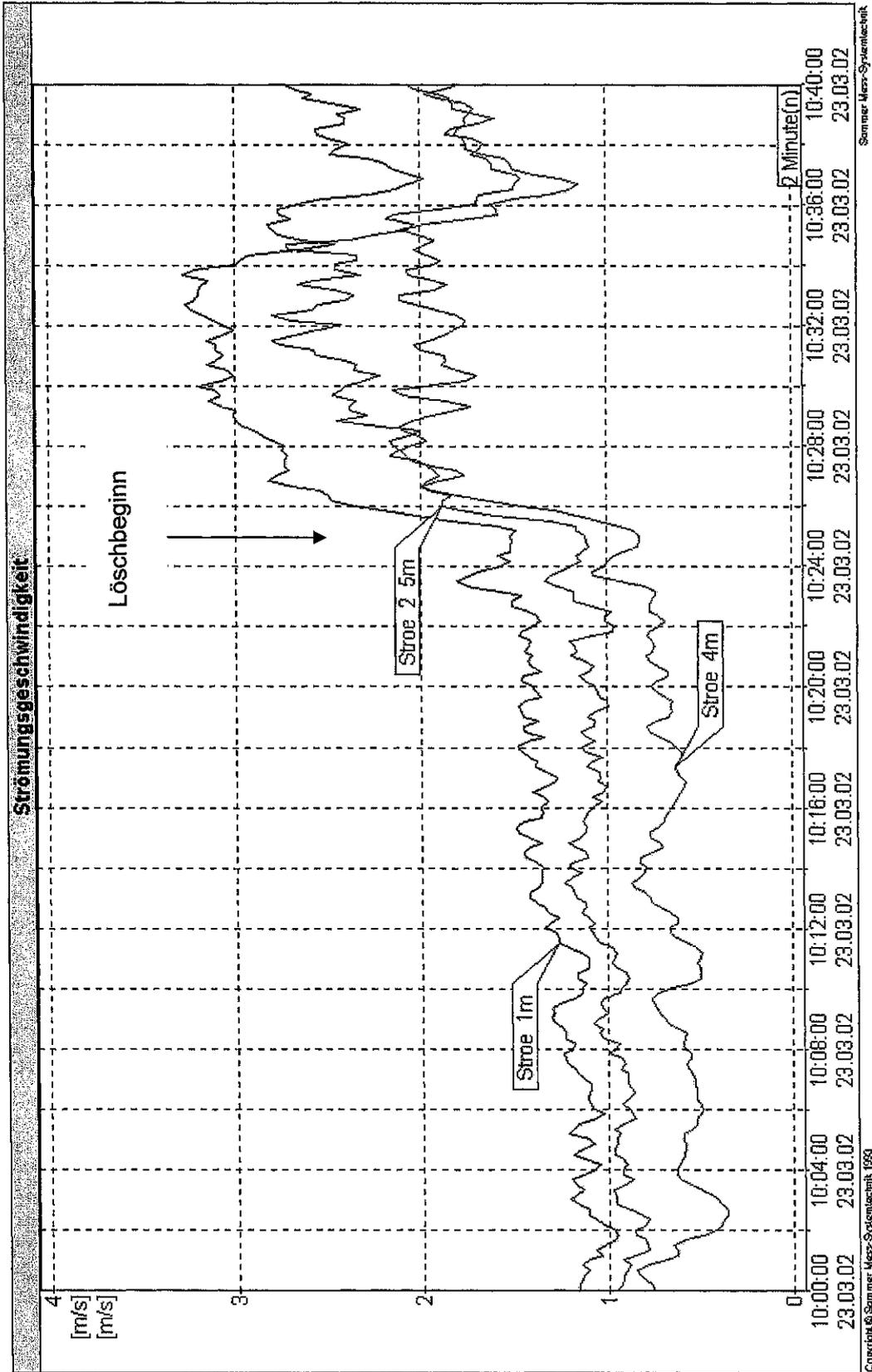


Bild 9.3: Verlauf der Strömung im Tunnel in 1m, 2,5 m und 4 m Höhe

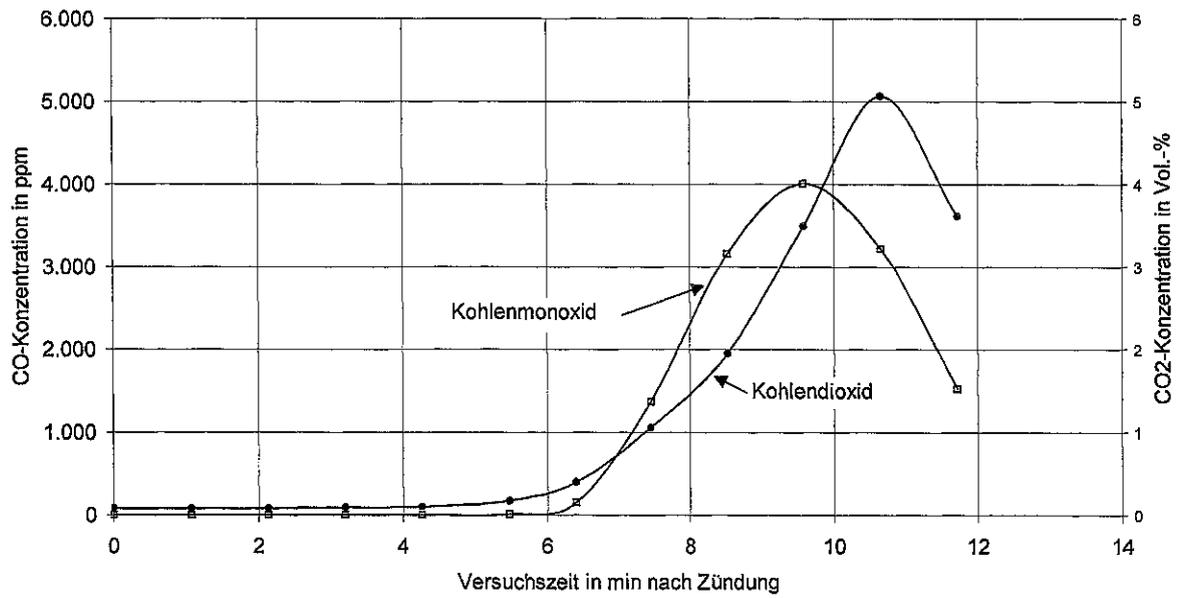
2002-03-23 10:10:57 C:\CALC\METSAMPLES\Feuer Tunnel 00029.SPE

Komponente	Konzentration	Einheit	Skala
1 H2O	6,9 ppm		100
2 CO2	5,1 %Vol.		100
3 Kohlenmonoxid - CO	3216 ppm		5000
4 Stickstoffmonoxid - NO	15,6 ppm		100
5 Stickstoffdioxid - NO2	16,7 ppm		100
10 Schwefeldioxid - SO2	4,0 ppm		100
12 Methan	300 ppm		500
13 Acetylen	121 ppm		500
14 Ethen	250 ppm		500
16 Benzol	31,0 ppm		100
25 Formaldehyd	23,3 ppm		100
27 Ethanol	60 ppm		100
28 Aceton	4,4 ppm		100
29 Essigsäure	0,63 ppm		100
30 Acetaldehyd	6,4 ppm		100
201 Aromaten (brennbar)	60 ppm		100
202 C1-C2 (brennbar)	707 ppm		1000
203 Organikgase (brennbar)	60 ppm		1000

Bild 9.4: Dargestellt sind die Konzentrationen wichtiger Gase direkt und als Balken im jeweiligen Messbereich am Tunnelportal, 10 min nach Zündung.

Tabelle 9.1: Maximale Gaskonzentrationen am Tunnelportal

Gemessene max. Konzentrationen beim Tunnelbrand in Röfix			
Wasserdampf	H2O	6,9	g/m3
Kohlendioxid	CO2	5,1	%-Vol.
Kohlenmonoxid	CO	4004	ppm
Stickstoffmonoxid	NO	26	ppm
Stickstoffdioxid	NO2	16	ppm
Schwefeldioxid	SO2	5	ppm
Methan	CH4	442	ppm
Acetylen	C2H2	151	ppm
Ethylen	C2H4	323	ppm
Benzol	C6H6	32	ppm
Formaldehyd	CH2O	23	ppm
Ethanol	C2H6O	60	ppm
Aceton	C3H6O	7	ppm
Essigsäure	C2H4O2	1	ppm
Acetaldehyd	C2C4O	13	ppm

CO- und CO₂-Konzentration am TunnelportalBild 9.5: CO- und CO₂-Konzentration am Tunnelportal

Methan, Acetylen, Ethen und Ethanol am Tunnelportal

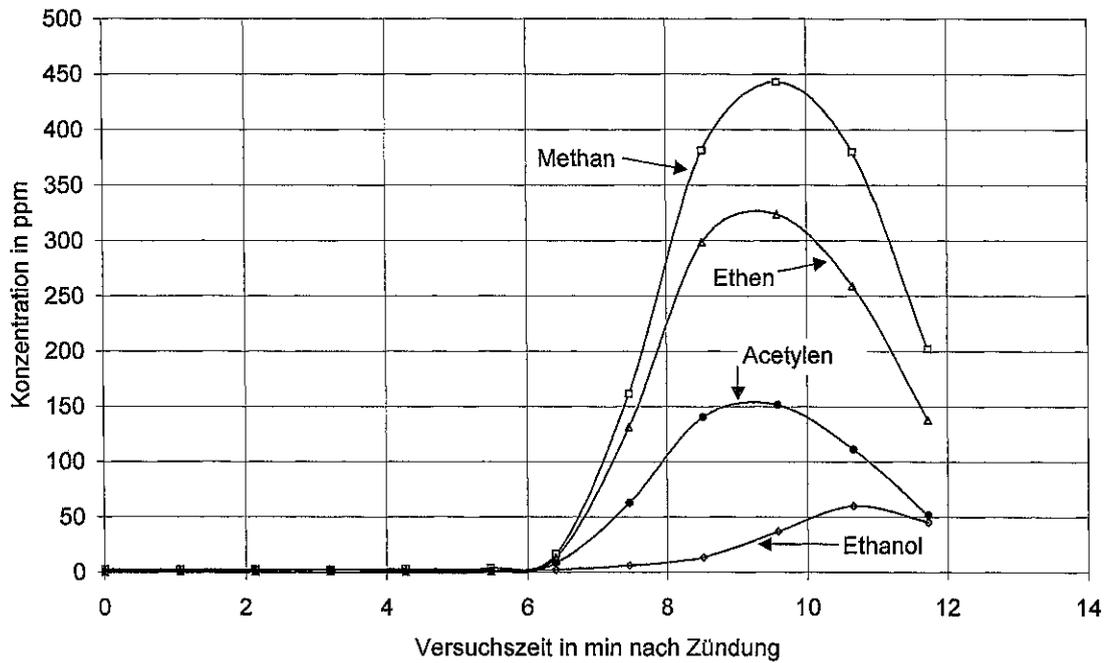


Bild 9.6: Methan-, Acetylen-, Ethen und Ethanol- Konzentration am Tunnelportal

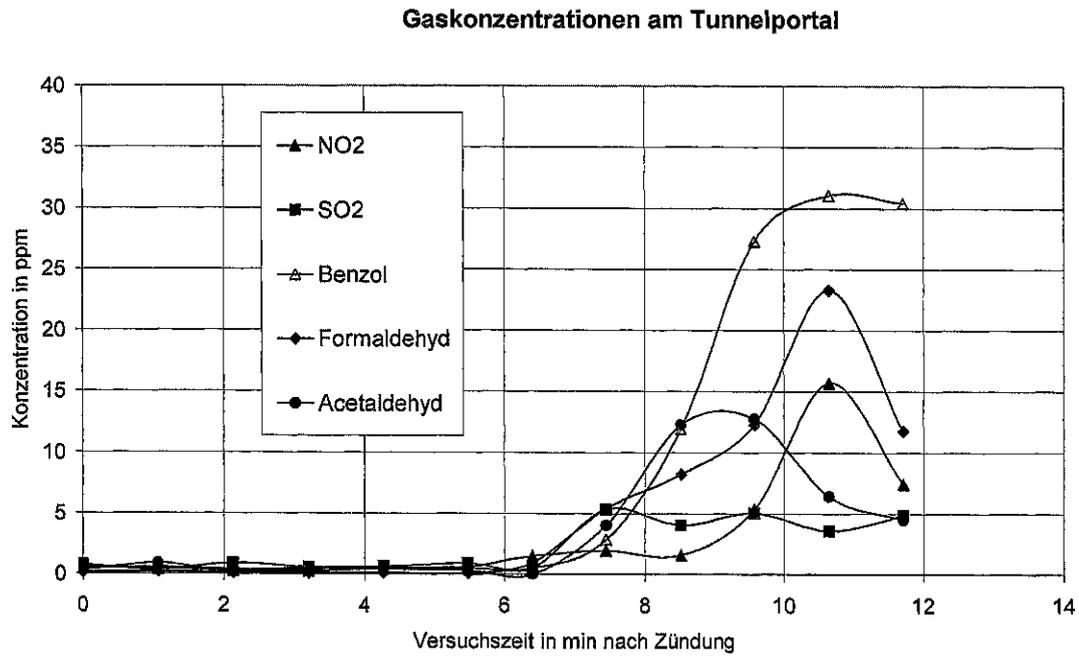


Bild 9.7: Diverse Brandgase mit ihren Konzentrationen am Tunnelportal

10. VORVERSUCHE ZU UNTERSUCHUNGEN ZUM BRANDVERHALTEN VON DÄCHERN MIT ABDICHTUNGEN UND MIT UNTERSCHIEDLICHEN DÄMMSTOFFEN

Das Brandverhalten unterschiedlicher Dachaufbauten wurde untersucht. Für die in der vorliegenden Arbeit nicht relevante Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in diesem Bericht nicht näher erörtert. Diese sind jedoch in einem internen Bericht der Forschungsstelle hinterlegt [24] .

Neben einer Bewertung des Brandverhaltens wurden mit zusätzlichen Messungen auch die Entstehung und Zusammensetzung der beim Brand freigesetzten Rauchgase hinsichtlich toxisch relevanter Produkte untersucht und dokumentiert.

Zur Festlegung geeigneter Zündverfahren zur Entflammung der Abdichtung sowie zur Ermittlung toxisch relevanter Produkte wurden einige Vorversuche durchgeführt, wobei die Versuchskörper in horizontaler Position angeordnet wurden. Dies entspricht der Flachdachanordnung in der Praxis, wenn massive tragende Dachschalen als Untergründe verwendet werden. Diese sind hinsichtlich der Art der Vorversuche in den Bildern 10.1 und 10.2 dargestellt.

Die Rauchgasanalysen wurden mit dem oben beschriebenen FT-IR -Gasanalysator, Type Gasmeter™ Dx-4000 durchgeführt. In der Tabelle 10.1 sind die maximal gemessenen Gaskonzentrationen wichtiger toxisch relevanter Gase und die dazu gehörigen MAK-Werte (**maximale Arbeitsplatz-Konzentration**, Liste 2004) der untersuchten Materialien dargestellt.

Konzentrationen die wesentlich oberhalb des MAK-Wertes liegen traten nicht auf. Es ist allerdings darauf hinzuweisen, dass diese Versuche der Anwendung des Brandes im Freien nachgestellt wurden, was den hier zu betrachtenden Anwendungsfall für Dachbaustoffe im System einer Bedachung bzw. eines Daches darstellt. Das schließt nicht aus, dass bei anderen Brandbedingungen z.B. unter Luftmangelbedingungen in einem Raum andere (höhere) Konzentrationen gemessen werden könnten. Dies entspräche jedoch nicht dem hier zu betrachteten Anwendungsfall.

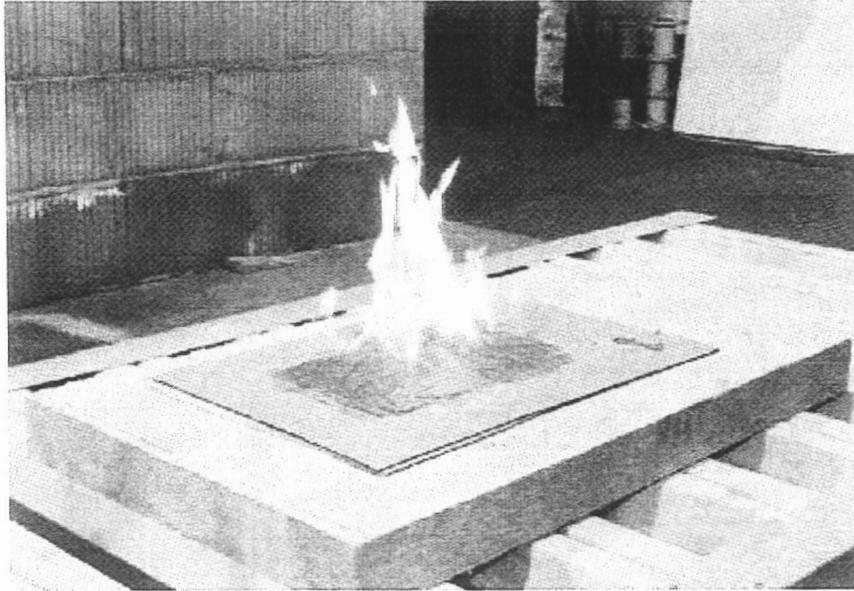


Bild 10.1: Zündversuch von Bitumen-Dachbahnen mittels auf die Oberfläche aufgetragener, handelsüblicher Brennpaste.

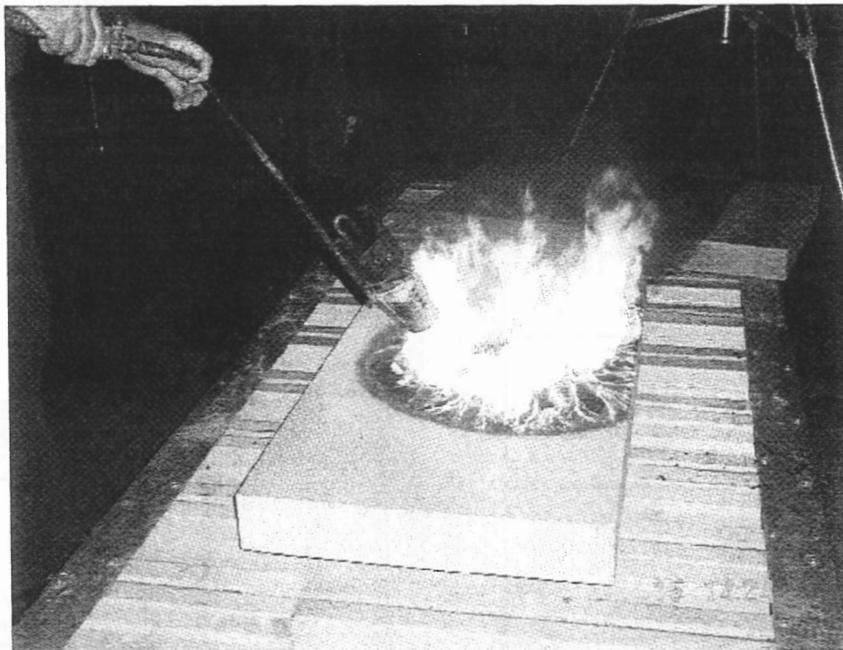


Bild 10.2: Zünden der Beschichtung einer Polyurethan / Polyisocyanurat-Wärmedämmplatte (PUR / PIR) mittels eines Dachdeckerbrenners

Versuche mit	Toxisch relevante Substanzen in ppm (Maximalwerte)									
	CO	NO	HCN	SO ₂	NH ₃	Formaldehyd	n-Hexan	Acrolein	CO ₂ in %	
PUR-Weichschaum *	193	102	9,5	4,3	5,9	7,5	0,7	12,8	0,68	
Brennpaste	5	x	x	x	x	x	x	0,6	0,06	
PIR+Brennpaste	254	21	6,3	1,5	0,2	2	21	1,9	0,50	
Schaumglas+Brennpaste	187	x	x	2,3	0,5	1,2	0,6	x	0,64	
Bitumen+Brennpaste	3	x	x	0,6	0,4	0,3	0,2	0,4	0,49	
Bitumen+Heptan	19	x	x	1,1	x	x	9,4	0,6	0,19	
Bitumen+Brenner	12	x	x	4,2	0,4	1	1,4	1	0,12	
PUR/PIR+Brenner	44	2,5	2,4	0,6	0,2	0,3	1,2	0,3	0,37	
PUR/PIR+Heptan	29	x	x	0,7	x	x	1	x	0,60	
PUR/PIR+Holz	373	11	1	0,4	0,5	2,1	14,1	x	0,20	

* bedeutet: Zusatzversuch (nicht relevant)

x bedeutet: Komponente nicht vorhanden bzw. unter der Nachweisgrenze des Analysengerätes.

PUR/PIR = Polyurethan / Polysocyanurat Wärmedämmplatte

gemessene bzw. berechnete Komponenten:

H₂O, CO₂, CO, NO, NO₂, NH₃, HCN, HCl, SO₂, CH₄, Acetylen, Ethen, Ethan, Benzol, Toluol, Xylol, Formaldehyd, Acrolein, Ethanol, Aceton, Essigsäure, Phosgen, n-Hexan, Methanol, n-Heptan, Acetaldehyd und Propan.

MAK Werte:

CO	30 ppm	Formaldehyd	0,3 ppm
NO	nicht enthalten	n-Hexan	50 ppm
HCN	1,9 ppm	Acrolein	kancerogen
SO ₂	0,5 ppm	CO ₂	5000 ppm
NH ₃	20 ppm		

Tabelle 10.1: Ergebnisse der FT-IR Analyse mit verschiedenen Materialien

11. GASKONZENTRATION WÄHREND EINES FLASHOVERS BEIM BRAND EINES ZIMMERS

Die Brandentwicklung in einem Wohnraum, unter Einbeziehung der Messung und Dokumentation von für die Beurteilung der Personengefährdung relevanter Daten wurde in der Brandversuchshalle der FFB untersucht. Der vorhandene Modellbrandraum mit den Abmessungen 5 m x 5 m x 2,6 m, der als Wohnraum realer Größe betrachtet werden kann, wurde mit Sitzgruppe, Sideboard mit Fernseher, Schrank, Regal, Tisch, Stehlampe und div. Bildern an den Wänden, eingerichtet. Die Wände und die Raumdecke wurden mit Gipskartonplatten verkleidet, der Fußboden mit einem einfachen Nadelfilzteppich ausgelegt. Der Brandraumboden ist als Abbrandwaage ausgeführt. Das Inventar hatte ein Gesamtgewicht von 501 kg.

Messungen wurden durchgeführt, um folgende Messgrößen zu bestimmen: Raumtemperaturen unter der Decke und in 1,5 m Höhe, Gaskonzentrationen (CO_2 , CO und O_2) kontinuierlich, 10 cm unter der Decke. Weitere Rauchgasanalysen wurden mit dem FT-IR-Gasanalysator, Type Gasmeter™ DX-4000, durchgeführt. Die unbeheizte Gasabsaugsonde befand sich in der rechten Ecke, 80 cm unterhalb der Decke und ca. 30 cm von der Wand entfernt. Die Sonde war mit einem Teflonschlauch ausgekleidet. Wegen der zu erwartenden hohen Temperatur im Brandraum wurde der Teflonschlauch ca. 40 cm vom Sondenanfang zurückgezogen.

Um das Brandgeschehen von außen aus möglichst vielen Blickrichtungen mit Videokameras zu dokumentieren, wurde die Vorderfront des sonst geschlossenen Brandraumes entfernt. Der Raum wurde außerdem mit mehreren Filmleuchten ausgeleuchtet (s. Bild 11.1). Zusätzlich wurden die Wärmestrahlung vor der Raumöffnung und weitere Daten wie etwa das Ansprechverhalten von zwei fotoelektronischen Rauchmeldern, die an der Decke je 1 m links bzw. 1 m rechts von der Mitte befestigt waren, registriert.

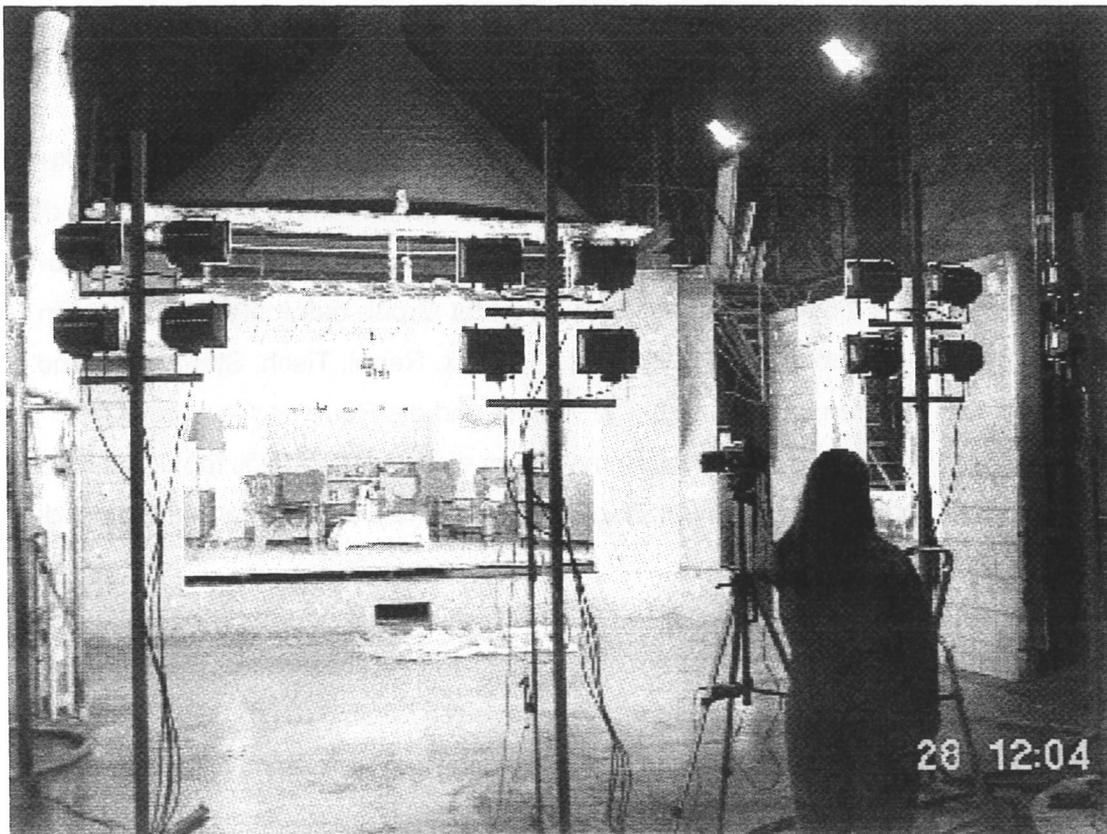


Bild 11.1: Versuchsstand mit möbliertem Brandraum und Beleuchtungseinrichtung.

Die Zündung des Musterzimmers erfolgte auf der Couch, an einem Kissen, mit einem in Brennspritus getränkten Weichholzfaserstreifen. Bereits nach 1:52 min löste der rechts angeordnete Rauchmelder aus. Am Kissen waren kleine Flammenspitzen erkennbar. Der Rauchmelder links der Mitte löste nach 3:58 min aus. Die Flamme am Kissen war dabei ca. 30 cm hoch.

Während den ersten 10 min des Entstehungsbrandes erhöhten sich die Temperaturen im Brandraum mit etwa 19 °C/min recht langsam (s. Bild 11.2). Erst nach 11 min Branddauer entwickelte sich das Feuer zum Vollbrand und die Raumtemperaturen stiegen rasch an. Die Maximaltemperatur erreichte 1122 °C während des Flashovers (s. Bild 11.3) am Thermoelement in der Mitte des Raumes, 10 cm unterhalb der Decke. Das Bild 11.4 zeigt die Temperaturverläufe über der Versuchszeit.

Im Bild 11.5 sind die an der Decke gemessenen Konzentrationsverläufe für CO , CO_2 und O_2 dargestellt. Der CO_2 -Wert steigt in der Entstehungsphase des Brandes kontinuierlich auf 1,5 Vol.-% an. Ab etwa 12 min Branddauer steigt er rasch an. Inzwischen hatten sich

auch die Oberflächen der brennbaren Materialien im Raum durch Wärmestrahlung aus den Flammen und aus der heißen Rauchschiicht unterhalb der Decke soweit aufgeheizt, dass brennbare Pyrolysegase und -dämpfe wie Methan, Ethan, Ethen und Acetylen kurzfristig und in so großer Menge entstanden, dass sie mit der im Raum noch vorhandenen Luft ein zündfähiges Gemisch bildeten und dieses durch vorhandene Flammen oder durch andere Zündquellen gezündet wurde (Flashover nach 12:18 min). Danach brannte das gesamte im Raum befindliche brennbare Material. Der CO₂-Wert stieg auf max. 11,7 Vol.-% an bei einem CO-Anteil von max. 1,19 Vol.-%. Sauerstoff wurde noch mit 4,5 Vol.-% gemessen. Wegen der starken Hitzeentwicklung (max. 0,88 W/cm²) und zum Schutz der Brandversuchshalle wurde das Feuer nach 12:45 min mit Wasser gelöscht. Der beim Versuch gemessene Abbrand wurde mit nur 35 kg, bei 501 kg Anfangs-Brandlast, registriert.

In den Bildern 11.6 – 11.11 sind die Konzentrationen einiger wichtiger Brandgase dargestellt. Auffällig sind die Ergebnisse der leicht brennbaren unverbrannten organischen Gase (s. Bild 11.6). Unverbranntes Methan erreichte während der Flashover-Phase eine Konzentration von max. 980 ppm. Acetylen und Ethen wurden mit max. 428 ppm bzw. 335 ppm gemessen. Nach der Zündung wurden noch 4 ppm unverbrannter Brandbeschleuniger (Ethanol) festgestellt. Während der Vollbrandphase (12. bis 14. min) stiegen alle Gaskonzentrationen (außer O₂) an. Methanol und Ethanol erreichten max. 21 ppm und 6 ppm, der Acrolein-Wert ca. 20 ppm. Bei den Aromaten wurden u.a. max. 218 ppm Benzol und 85 ppm o-Xylol analysiert. Die Stickoxide erreichten Konzentrationen von 200 ppm NO, 3,9 ppm NO₂ und 4,4 ppm N₂O. Ammoniak und Schwefeldioxid erreichten 7,5 ppm bzw. 38 ppm und Blausäure max. 300 ppm.



Bild 11.2: Flammenszenario 7 min nach der Zündung

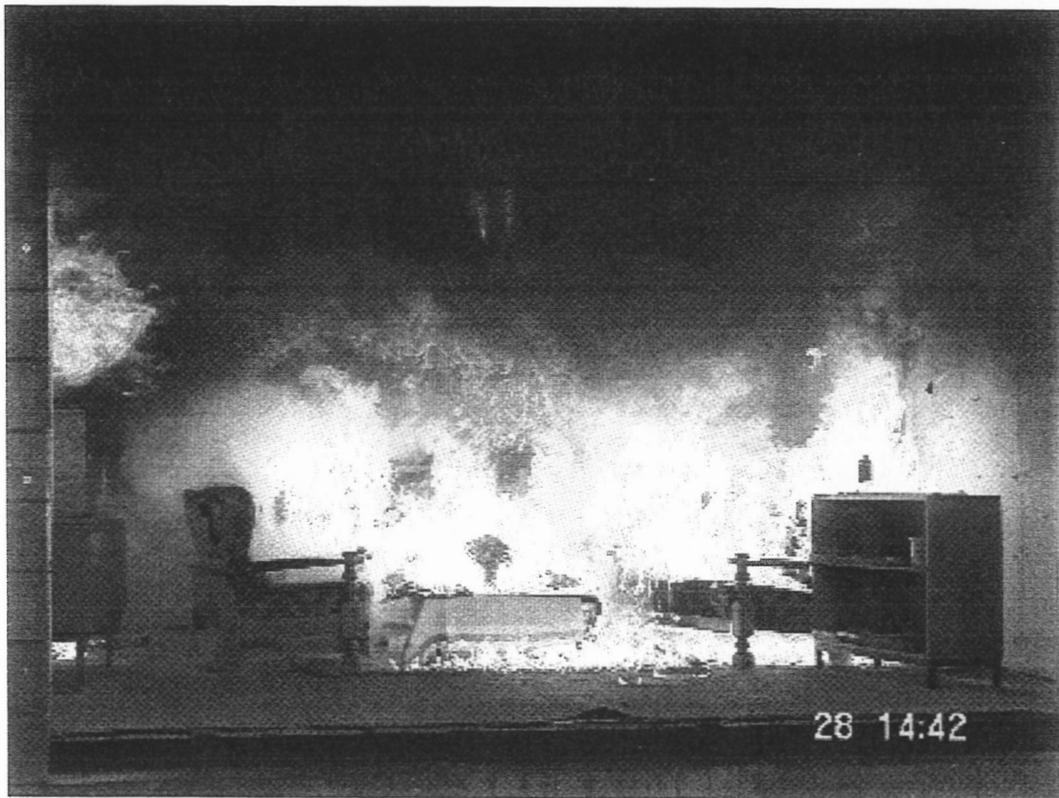


Bild 11.3: Flashover nach 12:18 min Branddauer

Zimmerbrand
(Temperaturmessung, 10 cm unterhalb der Decke)

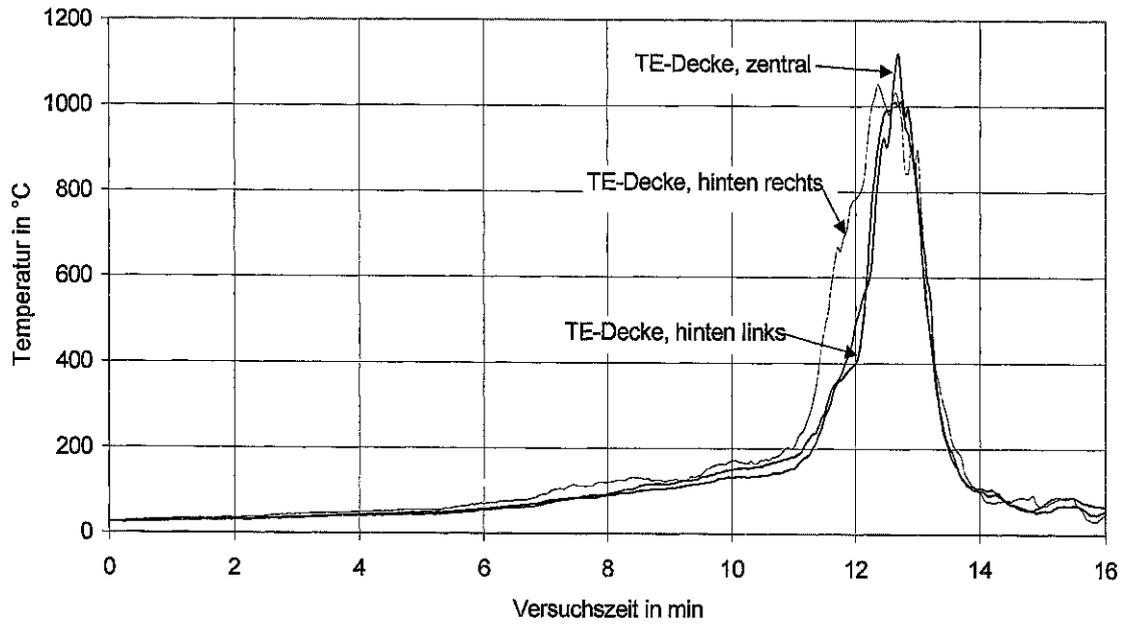


Bild 11.4: Deckentemperaturen im Brandraum

Zimmerbrand
(CO₂-, O₂- und CO-Konzentration an der Decke, zentral)

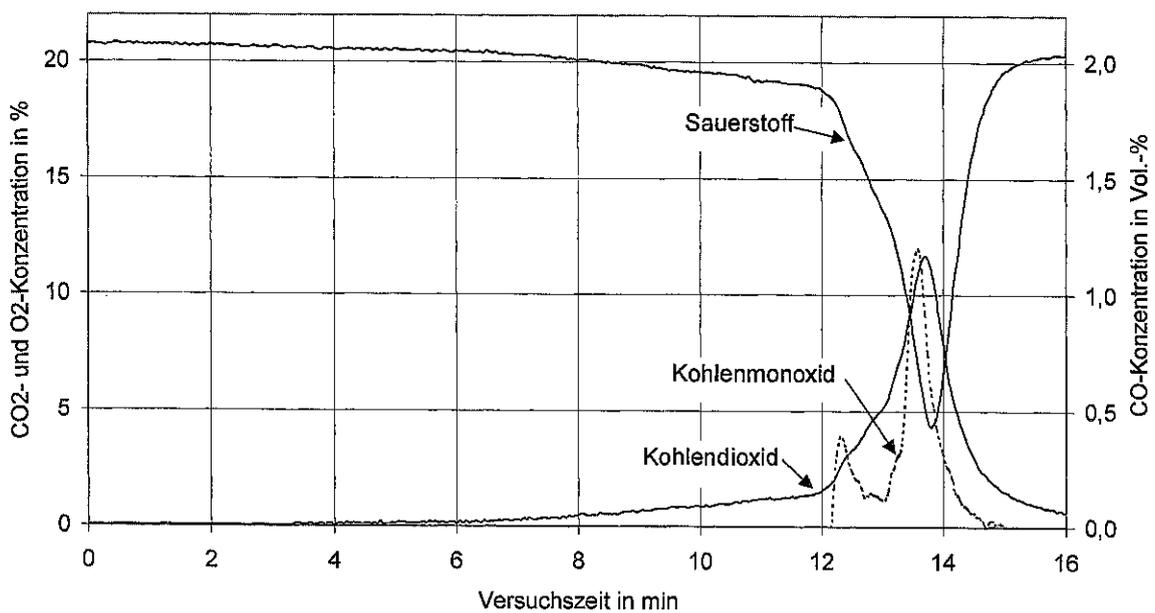


Bild 11.5: CO₂-, O₂- und CO-Konzentration an der Decke, zentral

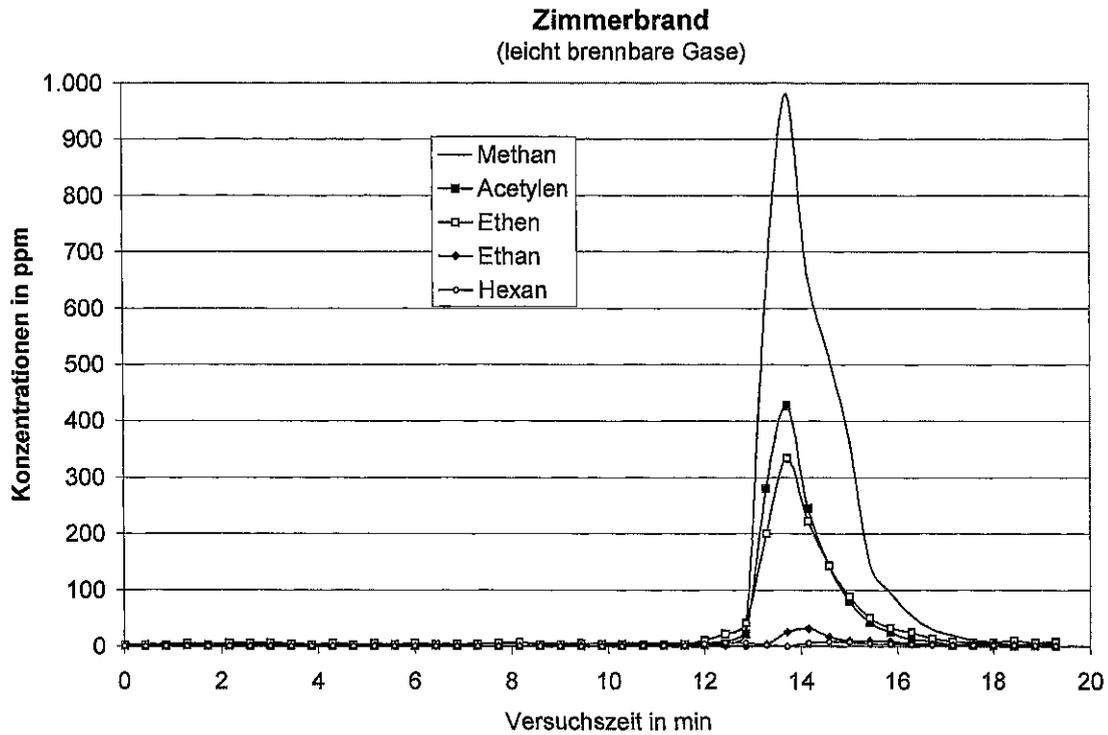
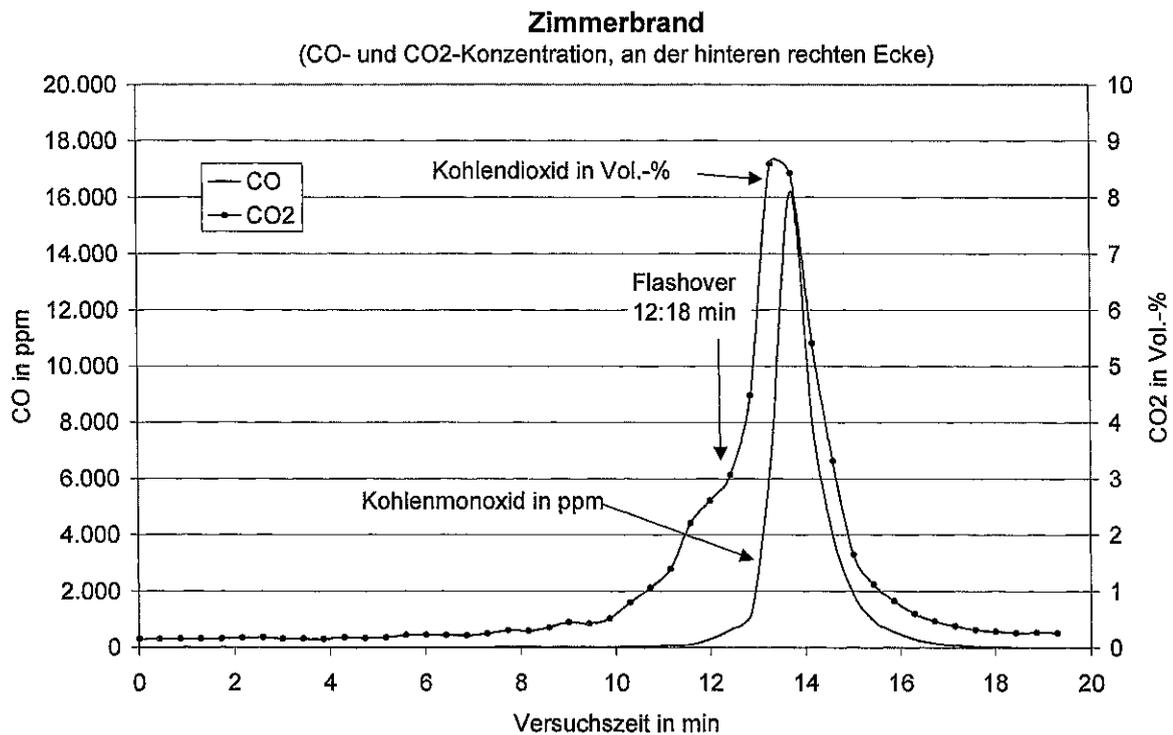


Bild 11.6: Konzentrationen von unverbrannten organischen Gasen

Bild 11.7: CO- und CO₂-Gehalt im Brandraum, gemessen mit FT-IR

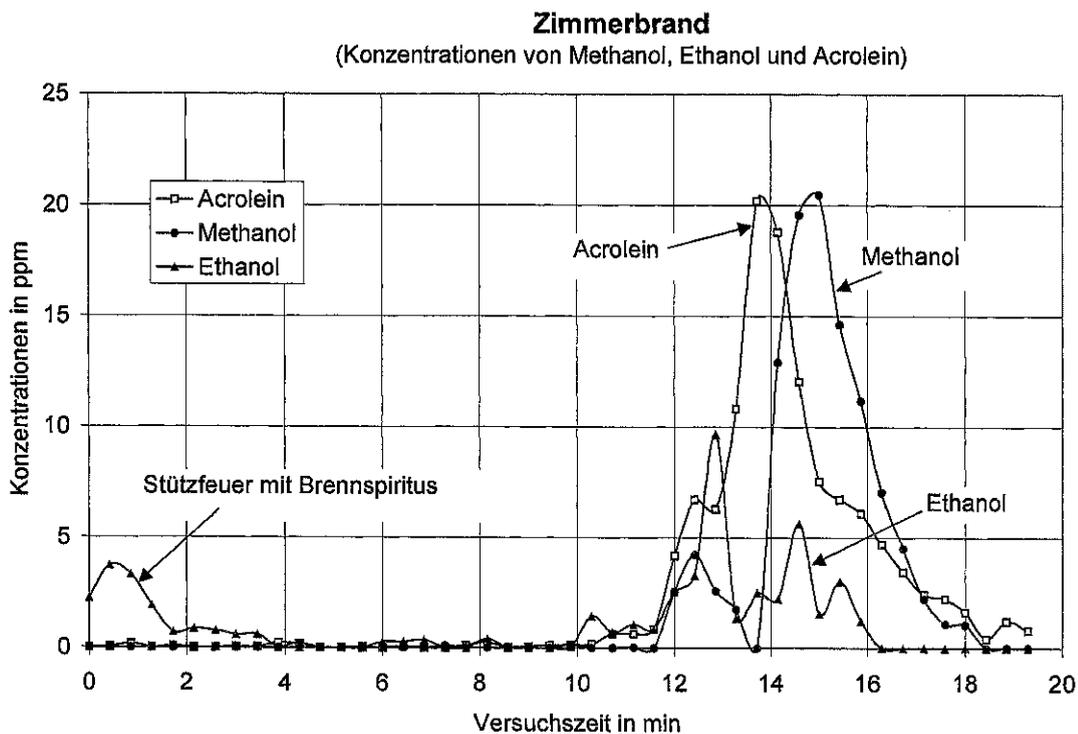


Bild 11.8: Gaskonzentrationen von Methanol, Ethanol und Acrolein

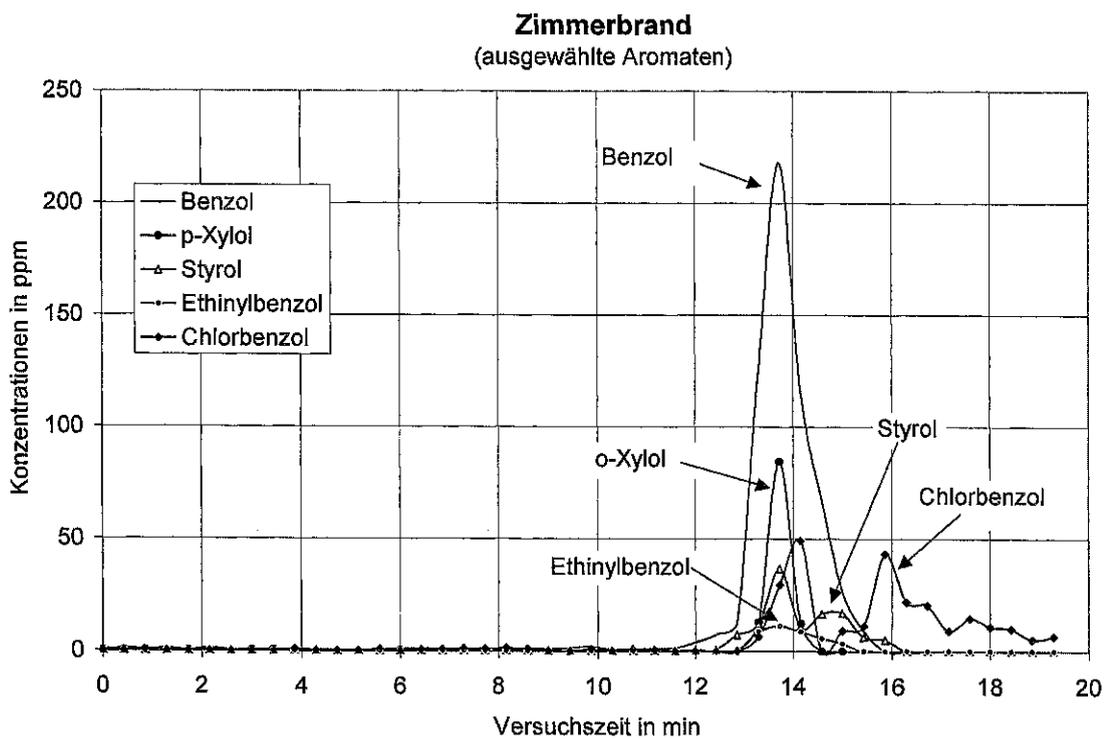


Bild 11.9: Gaskonzentrationen einiger Aromaten

Zimmerbrand
(anorganische Gase, Teil 1)

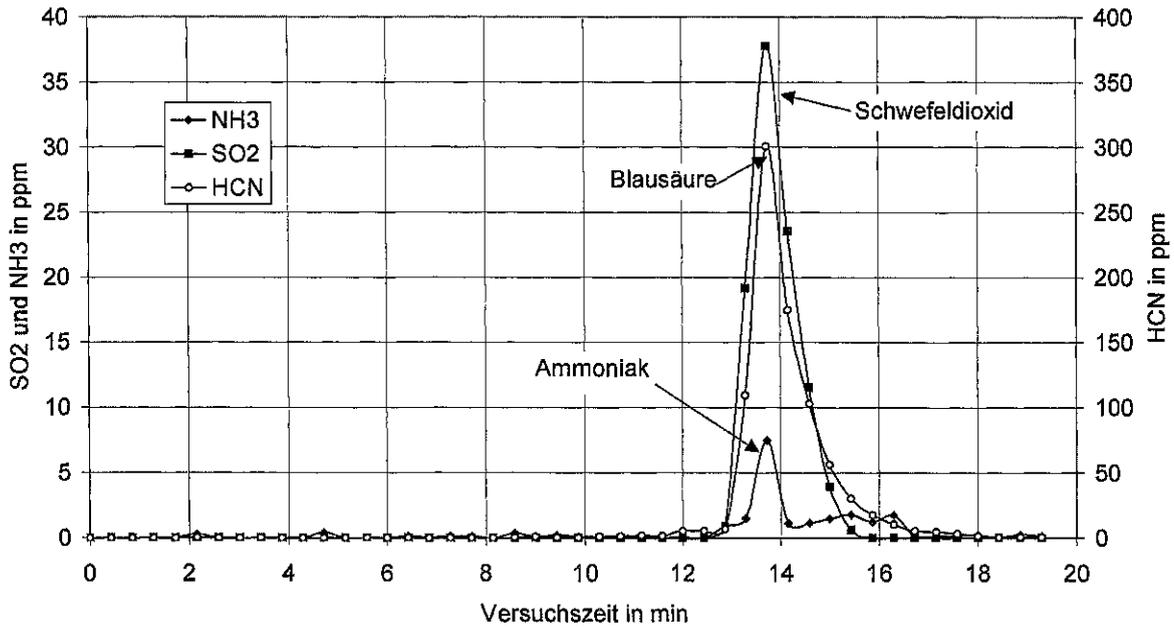


Bild 11.10: Gaskonzentrationen von Ammoniak, Schwefeldioxid und Blausäure

Zimmerbrand
(anorganische Gase, Teil 2)

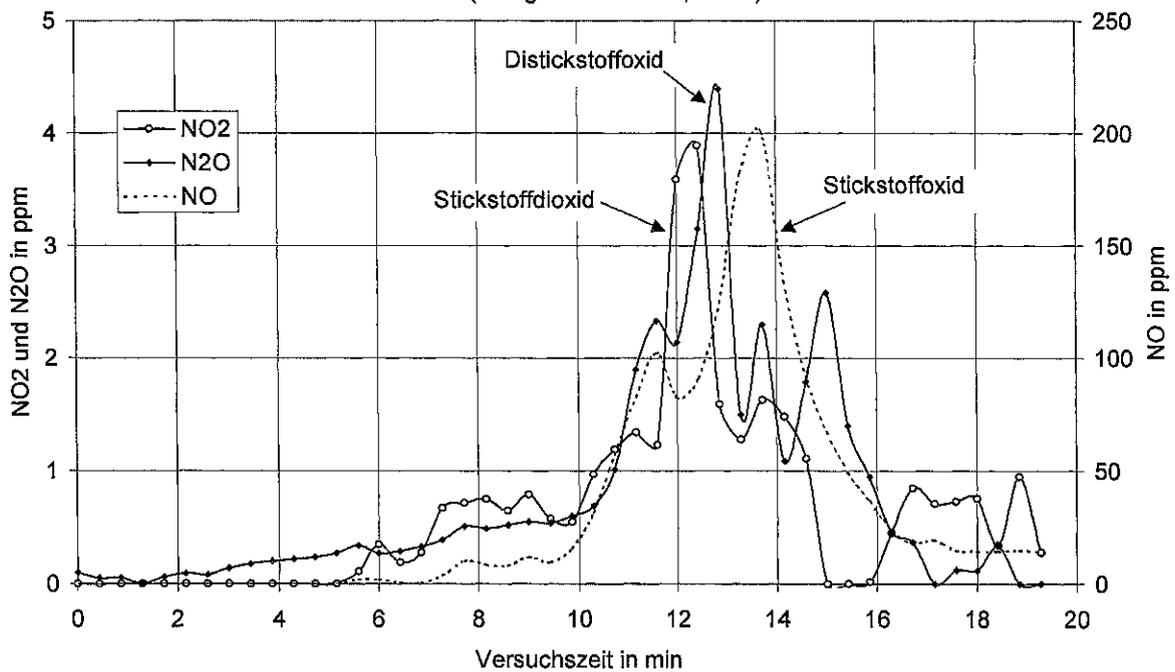


Bild 11.11: Gaskonzentrationen einiger Stickstoffverbindungen

12. ZUSAMMENFASSUNG

Schnell scannende Infrarot- Messverfahren erlauben die simultane Messung von anorganischen und organischen Komponenten. Die Konzentrationen von CO, CO₂, HCl, HCN und NH₃ werden ebenso gemessen wie diejenigen von z. B. Aceton, Essigsäure, Benzol und weiteren bei Bränden entstehenden Gasen. Allerdings ist die selektive Messung von vielen Einzelgasen in komplexen Gasgemischen wie Brandrauch nur durch geeignete Spektren- Auswertesoftware möglich.

Die Messkomponenten im Brandgas waren aus der Literatur bekannt z.B. [25] bzw. wurden bei den durchgeführten Versuchen identifiziert. Die für die Grundkalibrierung erforderlichen Einzelprüfgase wurden im Labor hergestellt bzw. einige Referenzspektren der GASMET Spektrensammlung entnommen.

In Praxisversuchen mit unterschiedlichen zu verbrennenden Materialien wurden die Konzentrationen der freigesetzten Brandgase, insbesondere der toxisch relevanten Schadgase wie Kohlenmonoxid, Blausäure, Formaldehyd und Chlorwasserstoff ermittelt. Außerdem wurden für spezielle Brände wie z.B. beim Großbrand in einem Tunnel oder bei Test- Zimmerbränden im Realmaßstab weitere Schadgase wie z.B. Ammoniak, Acrolein, Schwefeldioxid und Nitrose Gase analysiert und quantifiziert.

Besonders zu bemerken ist, dass die Ergebnisse praktisch sofort zur Verfügung stehen und eine kontinuierliche, aufzeichnende Messung erfolgt. Außerdem werden die aufgenommenen Spektren gespeichert und stehen zur späteren Auswertung und zur Dokumentation zur Verfügung.

Während eines realen Brandereignisses, nämlich eines Großbrandes in einer Folienfabrik, wurden mit dem GASMET™ Dx-4000 Schadgasmessungen durchgeführt. Es zeigte sich dabei, dass der FT-IR Analysator grundsätzlich fähig ist, während eines Feuerwehreinsatzes als praktikables und mobiles Gasanalysengerät zu dienen und Daten über die Konzentrationen von toxisch relevanten Gasen zu liefern.

Aufgrund der beobachteten Abweichungen zwischen FT-IR Resultaten und GC-MS Daten scheint es empfehlenswert, weitere Untersuchungen zur Selektivität mit diesem FT-IR System durchzuführen.

13. LITERATUR

- [1] Rechenbach, Peer:
Bedarf einer Vor-Ort-Analytik an Feuerwehreinsatzstellen, Vortrag Nr. 4 in [13]
- [2] Matz, Gerhard:
Untersuchung der Praxisanforderung an die Analytik bei der Bekämpfung großer Chemieunfälle. Zivilschutzforschung, Neue Folge Band 30, ISSN 0343- 5164
Bundesamt für Zivilschutzforschung, Bonn 1998
- [3] Feuerwehr- und Rettungsschule der Stadt Köln:
Lehrgangsunterlage: ABC Erkundungsfahrzeug, physikalische Grundlagen der Messgeräte. Köln Juli 2002
- [4] Basmer, Peter
Vortrag bei der Dienstbesprechung der Kreisbrandmeister im Regierungsbezirk Freiburg mit dem Regierungspräsidium am 18.03.2004 in Titisee.
- [5] Hesse, Manfred, Herbert Meier und Bernd Zeeh:
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie.
4. überarbeitete Auflage, ISBN 3-13-576104-5
Georg Thieme Verlag Stuttgart 1991
- [6] Bansemer, Björn:
Ein Modell zur szenarioabhängigen Beurteilung der Rauchgastoxizität.
Dissertation, Universität Wuppertal (2003)
(c) 2004 ProBusiness GmbH, Berlin ISBN 3-937343-54-7
- [7] Buff, Klaus und Helmut Greim:
Abschätzung der gesundheitlichen Folgen von Großbränden.
Zivilschutzforschung, Neue Folge Band 25, ISSN 0343- 5164
Bundesamt für Zivilschutzforschung, Bonn 1997
- [8] Föhl, C. Axel und Peter Basmer:
Untersuchung der Löschverfahren und Löschmittel zur Bekämpfung von Bränden gefährlicher Güter (Fortsetzung des Forschungsberichtes Nr. 86), Forschungsbericht Nr. 96 der Arbeitsgemeinschaft der Innenministerien der Bundesländer – Arbeitskreis V – Unterausschuss „Feuerwehrangelegenheiten“, Karlsruhe 1995
- [9] Matz, Gerhard und Alexander Harder:
Untersuchung von Rauchgasproben im Rahmen des BMFT-Projektes „Schnellanalyse bei Chemieunfällen und Bränden mit dem mobilen GC/MS-System“ am Arbeitsbereich Messtechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg (TUHH), Hamburg 1992
- [10] Föhl, C. Axel und Peter Basmer:
Untersuchung der Löschverfahren und Löschmittel zur Bekämpfung von Bränden gefährlicher Güter: „GC/MS-Rauchgasanalyse“, Forschungsbericht Nr. 81 der Arbeitsgemeinschaft der Innenministerien der Bundesländer – Arbeitskreis V – Unterausschuss „Feuerwehrangelegenheiten“, Karlsruhe 1992

- [11] Föhl, C. Axel und Peter Basmer:
Untersuchung der Löschverfahren und Löschmittel zur Bekämpfung von Bränden gefährlicher Güter (Fortsetzung des Forschungsberichtes Nr. 81), Forschungsbericht Nr. 86 der Arbeitsgemeinschaft der Innenministerien der Bundesländer – Arbeitskreis V – Unterausschuss „Feuerwehrangelegenheiten“, Karlsruhe 1993
- [12] Föhl, C. Axel, Peter Basmer und Jürgen Schwarz:
Untersuchung der Löschverfahren und Löschmittel zur Bekämpfung von Bränden gefährlicher Güter: „Bewertung von Adsorptionsmaterialien für die quantitative Analyse von Pflanzenschutzmittel-Brandgasen mit einer GC/MS-Gerätekombination“, Forschungsbericht Nr. 106 der Arbeitsgemeinschaft der Innenministerien der Bundesländer – Arbeitskreis V – Unterausschuss „Feuerwehrangelegenheiten“, Karlsruhe 1997
- [13] Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes e.V. (vfdb): Jahresfachtagung vom 11. bis 15. Juni im Gesellschaftshaus am Zoo, Frankfurt/Main 1995
- [14] Basmer, Peter:
Erfahrungen aus Brandrauchanalysen mit einem GC/MS-System, Vortrag Nr. 7 in [13]
- [15] Chromatographic Separations, part 1 and part 2.
Applikations Book, Chrompack International B.V.
4330 EA MIDDELBURG, Netherlands
- [16] Basmer, Peter und Gerhard Zwick:
Messung des Giftgascocktails bei Bränden, FFZ Feuerwehr Fachzeitschrift 3, März 2002, Seite 176 – 180.
- [17] Basmer, Peter und Gerhard Zwick:
Messung des Giftgascocktails bei Bränden, Brandverhütung und Feuersicherheit, Nr. 1/2002, Seite 12 – 16.
- [18] Basmer, Peter und Gerhard Zwick:
Messung des Giftgascocktails bei Bränden, Sicherheit, Sécurité, Sicurezza, Heft 1/2003, Seite 7 –12, 49 – 53 und 79 – 83.
- [19] Zwick, Gerhard und Peter Basmer:
Measurement of toxic gas cocktail in fire by improved FT-IR methodology. Vortrag während der 13. internationalen Konferenz über automatische Brandentdeckung. AUBE '04 vom 14. – 16. September 2004 an der Universität Duisburg-Essen.
- [20] Kommission für Europäische Zusammenarbeit DVF und vfdb
Analyse- und Prognoseprojekte zur länderübergreifenden Gefahrenabwehr in Europa, Feuerwehr- Jahrbuch 2003/04 (Seite 92 und 93)
Verlag: DFV Medien GmbH, 53177 Bonn, © 2004
- [21] Goschnik, Joachim und Michael Harms
Abschlußbericht zur Anwendungsstudie des Karlsruher Gassensor-Mikroarrays für die schnelle Brandgasanalytik.
Forschungszentrum Karlsruhe, Dezember 2000

- [22] Goschnik, Joachim, Ulrich Stahl, Peter Basmer und Dieter Brein
Weiterentwicklung von analytischen Messmethoden und Analysentechniken zur
schnellen Einschätzung des Gefahrenpotentials von Bränden auf die Belastung der
Umwelt.
Forschungsstelle für Brandschutztechnik der Universität Karlsruhe (TH) und
Forschungszentrum Karlsruhe, April 2003
- [23] MAK- und BAT- Werte- Liste 2004
Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), Senatskommission zur Prüfung gesund-
heitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 40
WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
- [24] Interner Bericht der Forschungsstelle für Brandschutztechnik
Untersuchungen zum Brandverhalten von Kompaktdächern mit unterschiedlichen
Dämmstoffen. Karlsruhe, Oktober 2003
- [25] Roth, Lutz und Ursula Weller:
Chemie- Brände und Vorsorgemaßnahmen, ISBN 3-609-6770-5
1990 ecomet Verlagsgesellschaft mbH
8910 Landsberg/Lech
- [26] Matz, Gerhard, Alfred Schillings und Peer Rechenbach:
Task Force für die Schnellanalytik bei großen Chemieunfällen und Brände, Neue
Folge Band 49, ISSN 0343- 5164
Bundesamt für Zivilschutzforschung, Bonn Oktober 2001
- [27] Hübschmann, Hans-Joachim:
Handbuch der GC/MS, Grundlagen und Anwendung.
VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, ISBN 3-527-28604-7, 1996

14. Glossar

Absorption	Ein Maß für die durch die Probe absorbierte Lichtenergie als Funktion der <i>Wellenlänge</i> .
Apodisation	Modifikation der Linienform durch Multiplikation des <i>Interferogramms</i> mit einer Wichtungsfunktion, deren Höhe sich mit der optischen Wegdifferenz ändert.
Auflösung	Die Grenze, bei der sich die <i>Absorptionen</i> zweier <i>Frequenzen</i> noch unterscheiden lassen.
Bandenbreite	Die Breite eines Absorptionsspeaks bei halber Peakhöhe, angegeben in <i>Wellenzahlen</i> .
Basislinie	Grundlinie des Signals im Absorptionsspektrum.
Beer'sches Gesetz	Das Gesetz welches den linearen Zusammenhang zwischen <i>Absorption</i> und Konzentration beschreibt (auch Lambert-Beer Gesetz).
Cube Corner (Würfecken) Retroreflektor	Eine optische Komponente, die einen Eingangsstrahl in gleicher Richtung zurück reflektiert. Ein Cube Corner besteht aus drei aufeinander senkrecht stehenden Spiegeln.
Detektor	Die Komponente, welche die Intensität der IR-Strahlung misst und in ein elektrisches Signal umwandelt.
Fast Fourier Transformation	Algorithmus zur schnellen Ausführung der <i>Fourier Transformation</i> (FFT).
Fourier Transformation	Mathematischer Algorithmus, um aus dem <i>Interferogramm</i> Spektraldaten zu erhalten. Hierbei wird das Intensitätssignal als Funktion der Zeit in ein Signal als Funktion der <i>Wellenlänge</i> umgeformt.
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie.
Frequenz	Anzahl der Schwingungen pro Zeit (meist in Sekunden).
Hintergrundspektrum	Einstrahlspektrum ohne Probe, enthält alle Geräteparameter.
Infrarot	Elektromagnetische Strahlung im <i>Wellenlängenbereich</i> von 0.75 μm bis 1000 μm (bzw. Wellenzahlbereich 14000 cm^{-1} bis 10 cm^{-1}).

Interferogramm	Die gemessene Lichtintensität als Funktion des optischen Wegunterschiedes beider Teilstrahlen.
Interferometer	Optische Komponente, welche das Interferogrammsignal des IR-Strahles erzeugt.
Katzenaugen Retroreflektor	Eine optische Komponente, die einen Eingangsstrahl in gleicher Richtung zurück reflektiert.
Normal- schwingung	Eine harmonische Bewegung von Atomen im Molekül. Die gesamte Schwingungsenergie eines Moleküls kann durch einige wenige voneinander unabhängigen <i>Normalschwingungen</i> beschrieben werden.
Ppm	Bei kleinen Konzentrationen wird die Dimension in ppm verwendet. ppm = parts per million (ml / m ³); 1 Vol.-% = 10.000 ppm
Rauschen	Unerwünschte Signale, die nicht von der Probe erzeugt werden.
Referenz- spektrum	Ein <i>Spektrum</i> einer Komponente mit bekannter Konzentration welches zur Quantifizierung herangezogen wird.
Signal/ Rausch Verhältnis	Das Verhältnis der Höhe des gemessenen Signals zur Amplitude des Grundrauschens an der gleichen Stelle des <i>Spektrums</i> .
Spektrum	Graphische Darstellung der <i>Transmission</i> der <i>IR-Strahlung</i> in Abhängigkeit von der <i>Wellenlänge</i> .
Strahlteiler	Ein optisches Teil im <i>Interferometer</i> , welches die Hälfte des Eingangsstrahles durchlässt und die andere Hälfte reflektiert.
Transmission	Verhältnis der <i>IR-Strahlung</i> , die bei dem Messen einer Probe am <i>Detektor</i> ankommt, im Vergleich zur eintretenden Strahlung.
Wellenlänge	Beschreibung der <i>Frequenz</i> der Strahlung. Das ist der Abstand zweier Wellenberge der <i>Frequenz</i> .
Wellenzahl	Anzahl der Wellenberge pro Zentimeter. Eine <i>Wellenlänge</i> von 10 µm entspricht einer <i>Wellenzahl</i> von 1000 cm ⁻¹ .

15. FRAGEN ZUR ARBEITSWEISE VON NICHT-HOCHAUFLÖSENDEN FT-IR ANALYSATOREN BEI DER QUANTITATIVEN MESSUNG VON GASGEMISCHEN

1. Wofür soll das Spektrometer verwendet werden?

Gasmessung in-situ oder Forschung?

Dies ist die wichtigste Frage für den Benutzer. Die gesamte analytische Genauigkeit bei der quantitativen Gasmessung sollte einer der wichtigsten Gesichtspunkte bei der Auswahl des Analysators sein. Aber auch Faktoren wie Bedienung und Kalibrierung sollten eine Rolle spielen. Laborgeräte bieten zwar Vorteile hinsichtlich der Auflösung, wie sie zu Forschungszwecken benötigt wird. Ein mobiles Gerät wie der GASMET wurde speziell für die Gasanalytik unter Nicht-Laborbedingungen entwickelt. Es liefert schnell Messresultate und ist bei Bedarf leicht an jede Messstelle zu transportieren. Transport und Inbetriebnahme von Laborsystemen sind aufwendiger.

2. Braucht der Analysator eine hohe Auflösung?

Hohe Auflösung bietet bei der quantitativen Gasmessung keine wirklichen Vorteile. Die IR-Spektren z.B. von organischen Gasen und Dämpfen zeigen oft nur breite, meist auch mit Laborspektrometern nicht auflösbare Banden.

3. Wie ist das Signal/Rausch-Verhältnis?

Hochauflösende Spektrometer besitzen ein schlechteres Signal/Rausch-Verhältnis als solche mit geringerer Auflösung. Das Signal/ Rausch-Verhältnis bestimmt aber die Genauigkeit der quantitativen Messung, nicht die Auflösung. Der GASMET besitzt deshalb kleinere Nachweisgrenzen bei hoher Genauigkeit der Ergebnisse.

Das bessere Signal/Rausch-Verhältnis des hier verwendeten mobilen FT-IR Analysators wird durch einen größeren Energiedurchsatz sowie durch kürzere Interferogramme erreicht. Der Energiedurchsatz ist optimiert, um alle Vorteile der geringeren Auflösung zu erhalten. Bei der Standardauflösung von 8 cm^{-1} resultiert ein Signal/Rausch-Verhältnis, welches um den Faktor 700 besser ist als bei $0,1 \text{ cm}^{-1}$ Auflösung. Ein hochauflösendes Spektrometer kann nicht diese die Eigenschaften erreichen, selbst wenn die Auflösung variabel ist. Hochauflösende Spektrometer benötigen z.B. kleine Detektoren. Auch beim

Arbeiten mit geringerer Auflösung würde die kleine Detektorfläche nicht ausreichen, um den gesamten Lichtstrahl zu erfassen. Der Energiedurchsatz bliebe unverändert klein.

4. Welcher Detektor wird verwendet?

Das hier eingesetzte mobile FT-IR Gerät arbeitet mit einem thermoelektrisch (Peltier) gekühlten MCT-Detektor. Der Detektor ist schnell und bietet die gleichen Vorteile wie ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Laborgeräte-Detektor.

Typische hochauflösende Spektrometer benötigen zur Kühlung des MCT-Detektors flüssigen Stickstoff. Der Umgang damit ist umständlich und auf das Labor begrenzt. Außerdem verursacht flüssiger Stickstoff Kosten. Alternative DTGS-Detektoren sind langsamer und benötigen längere Messzeiten. Sollten bestimmte Eigenschaften wie ein erweiterter Wellenlängenbereich benötigt werden, kann jedoch auch das hier eingesetzte Gerät mit einem DTGS-Detektor oder mit Stickstoff-gekühltem MCT-Detektor ausgestattet werden.

5. Wie kurz ist die Scan-Zeit?

Das hier eingesetzte Gerät misst 10 Spektren in der Sekunde. Diese Schnelligkeit hat Vorteile, denn akustische Frequenzen werden eliminiert und die Messung wird zuverlässiger.

Wird in einem hochauflösenden Laborgerät ein DTGS-Detektor verwendet, ist die Messzeit länger. Unter Umständen verändert sich die Gaszusammensetzung und die Ergebnisse sind nicht reproduzierbar. Der Gasfluss muss während der Messung gestoppt werden. Die Messzeit des GASMET ist kurz. Der Anwender bestimmt die Messzeit und damit die gemittelten Ergebnisse der Scans.

6. Wie ist der Einfluss von Temperatur und Druck?

Änderungen von Temperatur und Druck des Messgases beeinflussen das Spektrum. Typischerweise werden diese Effekte in gering auflösenden Spektrometern wenig sichtbar. In hochauflösenden Spektrometern können diese Effekte sogar die Kalibrierung verändern. Besonders dann, wenn anorganische Gase wie z.B. Wasser in höherer Konzentration vorhanden sind. Geringer auflösende Spektrometer sind wesentlich robuster. Das hier eingesetzte Gerät arbeitet äußerst stabil, auch bei Vibrationen, Schocks und Temperaturänderungen. Hochauflösende Spektrometer neigen aufgrund der komplexeren Bauweise zu aufwendiger und teurerer Wartung oder Reparatur.

7. Wie verhält es sich mit dem dynamischen Messbereich?

Der große dynamische Messbereich von gering auflösenden Spektrometern beruht auf dem nicht-linearen Verhalten der Absorptionssignale und dem besserem Signal/Rausch-Verhältnis.

Einfache Moleküle wie z.B. CO, NO, HCN, HCl verhalten sich im Spektrum nicht linear, wenn die Konzentration ansteigt. Durch eine einfache Mehrpunkt-Kalibrierung der CALCMET-Software kann dieser Effekt ausgeglichen und ein großer dynamischer Messbereich erreicht werden. Aufgrund des guten Signal/Rausch-Verhältnisses sind auch Messungen im Spurenbereich möglich. Der große dynamische Messbereich erlaubt Messungen mit unterschiedlichen Konzentrationen. Sonderzubehör ist nicht notwendig. Die Entwicklung der Anwendung ist wesentlich einfacher.

8. Welche Aufgabe hat die Software?

Die Software von Laborgeräten ist für Molekularforschung und wissenschaftliche Labors entwickelt. Die CALCMET- Software ist hinsichtlich der einfachen Quantifizierung von Gasgemischen optimiert.

Der Algorithmus der CALCMET- Software kommt bei der Kalibrierung mit den Spektren der einzelnen Komponenten aus. Bei den meisten Spektrometern müssen hingegen eine Reihe von Gemischen hergestellt werden. Dies ist ein aufwendiger Vorgang, dem sich jeder Anwender unterziehen muss. Die CALCMET- Software ist nach unserer Kenntnis als Einzige für die besonders einfache quantitative IR-Spektrenauswertung patentiert.

9. Welche Rolle haben Spektrensammlungen?

Die Genauigkeit der Ergebnisse wird schlechter, wenn käufliche Spektrensammlungen verwendet werden. IR-Spektren lassen sich nicht ohne weiteres von einem Instrument zum anderen übertragen. Deshalb ist jeder Analysator für die optimale Genauigkeit individuell zu kalibrieren. Dies ist einfach durch die Aufnahme von Einzelspektren durchzuführen. Die vorhandene GASMET- Spektrensammlung ist auf GASMET- Analysatoren erstellt worden.

10. Wie viel Speicherplatz wird benötigt ?

Ein mit dem hier verwendeten FT-IR Gerät erstelltes Spektrum benötigt 5 KB Speicher. Auf einer 2 GB Festplatte könnten demnach ca. 400 000 Spektren gespeichert werden (fast 1 Spektrum pro min pro Jahr).

11. Wie ist der praktische Einsatz?

Die Software von Laborsystemen ist schwieriger in der Bedienung und enthält Funktionen, die bei der realen quantitativen Gasanalyse nicht benötigt werden. Laborsysteme sind meist für Personen mit spektroskopischem Fachwissen erstellt.