

BRANDSCHUTZ - FORSCHUNG

DER BUNDESLÄNDER

BERICHTE

Brand- und Löschversuche mit gasförmigen
Löschmitteln in Räumen natürlicher Größe

Teil 5: Gaschromatographie für die Analyse der Brand-
und Löschgase im Vergleich mit kontinuierlichen
Meßverfahren.

40

ARBEITSGEMEINSCHAFT DER INNENMINISTERIEN DER BUNDESLÄNDER
ARBEITSKREIS V – UNTERAUSSCHUSS "FEUERWEHRANGELEGENHEITEN"

Arbeitsgemeinschaft der Innenministerien der Bundesländer
Arbeitskreis V - Unterausschuß "Feuerwehrrangelegenheiten"

Forschungsbericht Nr. 40

Brand- und Löschversuche mit gasförmigen
Löschmitteln in Räumen natürlicher Größe
Teil 5: Gaschromatographie für die Analyse
der Brand- und Löschgase im Vergleich
mit kontinuierlichen Meßverfahren.

von
Dipl.-Ing. Hermann Schatz
und
Peter Basmer

Forschungsstelle für Brandschutztechnik
an der Universität Karlsruhe (TH)

Karlsruhe
Februar 1980

FA.Nr. 80 (3/78)

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2.	MESSMETHODEN	1
3.	CHROMATOGRAPHIE	3
4.	GASCHROMATOGRAPH	6
4.1.	Trägergasversorgungseinheit	6
4.2.	Probeneinlaßsystem	6
4.3.	Trennsäule	7
4.4.	Detektor	8
4.5.	Gaschromatogramm	9
5.	QUALITATIVE UND QUANTITATIVE ANALYSE	10
5.1.	Qualitative Analyse	11
5.1.1.	Trennsäule Porapak R	12
5.1.2.	Trennsäule Chromosorb 102	14
5.1.3.	Trennsäule Molekularsieb 5A	16
5.1.4.	Trennsäule ,10% Halocarbon-Öl, Teflon	17
5.1.5.	Teflon-Trennsäule,20% DC-200, Teflon	17
5.2.	Quantitative Analyse	18
5.2.1.	Quantitative Analyse von Kohlendioxid	21
5.2.2.	Quantitative Analyse von Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenmonoxid	21
5.2.3.	Quantitative Analyse von Halon 1211	23
5.2.4.	Quantitative Analyse von Halon 1301	23
6.	VERGLEICH ZWISCHEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN ANALYSEN-METHODEN BESTIMMTEN LÖSCHMITTEL- KONZENTRATIONEN	23
6.1.	Versuchseinrichtung	23
6.1.1.	Messung von Kohlendioxid	25
6.1.2.	Messung von Halon 1211	26
6.1.3.	Messung von Halon 1301	27
6.1.4.	Schlußfolgerung	27
7.	ZUSAMMENFASSUNG	28
8.	LITERATURVERZEICHNIS	30
9.	TABELLEN UND BILDER	32

1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Die Entwicklung und Verwendung neuer Werk- und Baustoffe hat zur Erhöhung der Brandrisiken geführt, wodurch die Anzahl der Brände und die jeweiligen Schadenshöhen gestiegen sind. Der Einsatz herkömmlicher nicht gasförmiger Löschmittel wie Wasser, Schaum und Trockenlöschpulver verursacht beim Löscheinsatz zusätzlich zum Brandschaden oft beträchtlichen Materialschaden, während bei der Verwendung von gasförmigen Löschmitteln wie Kohlendioxid und Halogenkohlenwasserstoffen (Halone) beim Löscheinsatz keine unmittelbaren weiteren Schädigungen auftreten.

Der hohe Wert der zu schützenden Bereiche und Anlagen führt immer mehr zur Verwendung gasförmiger Löschmittel, wobei das bisher verwendete Kohlendioxid heute immer mehr durch bestimmte Halogenkohlenwasserstoffe ersetzt wird, die bei einzuhaltenden Vorsichtsmaßnahmen für Menschen in der erforderlichen Löschkonzentration praktisch ungefährlich sind, wie aus einer Literaturlauswertung hervorgeht /1/.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in einem Modellraum die Konzentrationen der Löschmittel Kohlendioxid, Halon 1211 und Halon 1301 sowohl mit einer kontinuierlichen als auch mit einer diskontinuierlichen Meßmethode bestimmt.

2. MESSMETHODEN

Um den Brand- und Löschvorgang besser beschreiben zu können, werden nicht nur Temperatur- und Druckmessungen, sondern auch Konzentrationsmessungen durchgeführt. Dabei werden außer dem gasförmigen Löschmittel selbst auch die beim Löschmitteleinsatz von Halogenkohlenwasserstoffen evtl. entstehenden giftigen Pyrolyseprodukte gemessen. Außerdem werden die bei einem Brand auftretenden Rauchgaskomponenten

Kohlenmonoxid und Kohlendioxid sowie der Stickstoff- und Sauerstoffanteil im Versuchsraum bestimmt.

Es besteht zum einen die Möglichkeit, die Konzentrationsmessungen kontinuierlich durchzuführen, zum anderen können einzelne Gasproben diskontinuierlich aus dem Versuchsraum entnommen und untersucht werden.

Da es für die Beurteilung der Konzentrationsverhältnisse notwendig ist, die Anteile der einzelnen Gaskomponenten im Versuchsraum zu bestimmen, müssen an mehreren Meßstellen gleichzeitig Konzentrationsmessungen durchgeführt werden. Für eine kontinuierliche Messung wäre sowohl für jede weitere Meßstelle als auch für die Bestimmung jeder einzelnen Gaskomponente ein zusätzliches Meßgerät erforderlich, was mit großen Kosten verbunden ist. Im Gegensatz dazu können diskontinuierlich gleichzeitig Gasproben gesammelt und anschließend analysiert werden.

Die kontinuierliche Konzentrationsmessung von Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und den Halogenkohlenwasserstoffen Halon 1211 und Halon 1301 erfolgt mit Infrarotabsorptions-Analysengeräten (URAS, BINOS), die Messung der Sauerstoffkonzentration mit einem Analysengerät, dessen Arbeitsweise auf dem temperaturabhängigen Paramagnetismus des Sauerstoffs beruht (MAGNOS).

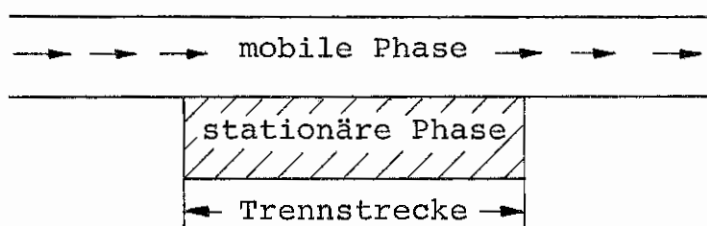
Zu den diskontinuierlich arbeitenden Meßgeräten gehören das Massenspektrometer, das sehr teuer ist, das Orsat-Gerät das größere Gasvolumen benötigt und mit dem nur eine nicht sehr genaue Analyse einiger Gaskomponenten möglich ist, die Prüfröhren, soweit sie für die einzelnen Komponenten erhältlich sind, zu deren Bedienung an mehreren Meßstellen gleichzeitig mehrere Personen eingesetzt werden müssen, wobei außerdem eine Messung bis zu einigen Minuten dauern kann sowie der Gaschromatograph, mit dessen Hilfe es möglich

ist, die an verschiedenen Meßstellen gleichzeitig entnommenen Gasproben in einem Analysengang auf mehrere Gaskomponenten hin zu analysieren.

Für das vorliegende Forschungsvorhaben wurde als diskontinuierlich arbeitendes Meßgerät der Gaschromatograph ausgewählt. Mit ihm können, wie bereits erwähnt, die an mehreren Meßstellen gleichzeitig entnommenen Gasproben analysiert werden, wobei jeweils ein örtlicher Momentanwert der im Gasgemisch vorhandenen Gaskomponenten ermittelt wird.

3. CHROMATOGRAPHIE

Chromatographie ist im wesentlichen eine physikalische Trennmethode, bei der die zu trennenden Komponenten zwischen zwei Phasen verteilt sind. Die eine Phase ist stationär, die andere Phase mobil. Der Begriff Phase bezeichnet einen stofflichen Aggregatzustand, und eine "chromatographische" Phase kann daher ein Feststoff, eine Flüssigkeit oder ein Gas sein. Chromatographische Trennsysteme ergeben sich durch eine sinnvolle Kombination solcher Phasen /2,3/.



Flüssig-Chromatographie:	mobile Phase	flüssig
Gas-Chromatographie:	mobile Phase	gasförmig
Adsorptions-Chromatographie:	stationäre Phase	fest
Verteilungs-Chromatographie:	stationäre Phase	flüssig

Je nach Aggregatzustand der Phasen werden die chromatographischen Trennsysteme auch wie folgt bezeichnet /2,4,5/.

Flüssig-Flüssig- Chromatographie:	mobile Phase stationäre Phase	flüssig flüssig
Flüssig-Fest- Chromatographie:	mobile Phase stationäre Phase	flüssig fest
Gas-Flüssig- Chromatographie:	mobile Phase stationäre Phase	gasförmig flüssig
Gas-Fest- Chromatographie:	mobile Phase stationäre Phase	gasförmig fest

In der Gaschromatographie ist die mobile Phase stets ein Gas, das Trägergas, das die Trennsäule durchströmt und den Transport der eingegebenen Probe der zu trennenden Mischung übernimmt. In der Flüssig-Chromatographie ist die mobile Phase eine Flüssigkeit. Stationäre Phasen dagegen sind fest oder flüssig.

Ursache der chromatographischen Trennung ist das unterschiedliche Adsorptionsvermögen bzw. die Löslichkeit der zu trennenden Komponenten. Die Stoffmoleküle werden von und mit der mobilen Phase durch die Trennstrecke transportiert, wobei sie zeitweise von der stationären Phase festgehalten werden und dadurch dem Transport entzogen sind /3/, d.h. die einzelnen Komponenten eines Gemisches werden von der stationären Phase gelöst oder adsorbiert und zwar je nach den chemischen Eigenschaften der Komponenten und der stationären Phase, die als Löse- oder Adsorptionsmittel wirkt /4/.

Infolgedessen wird die Trennstrecke von den Komponenten langsamer zurückgelegt als von der mobilen Phase. Diese Verzögerung wird als chromatographische Retention bezeichnet /3/. Zwei Stoffe sind also trennbar, wenn sie sich unterschiedlich lange in der stationären Phase aufhalten. Im Falle idealer Mischbarkeit, d.h. wenn die gelöste Komponente und die stationäre Flüssigkeit chemisch so ähnlich sind, daß keine zusätzlichen zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte auftreten, gilt das Raoult'sche Gesetz /3,4/,

$$p' = x^L \cdot p^{\circ} \quad (T=\text{konstant}) \quad (1)$$

- p' Partialdruck des Stoffes über der Lösung
- p° Dampfdruck des reinen Stoffes bei der Temperatur T
- x^L Molenbruch des Stoffes in der Lösung

bei nicht idealem Verhalten das Henry'sche Gesetz /3,4/.

$$p' = x^L \cdot \gamma \cdot p^{\circ} \quad (T=\text{konstant}) \quad (2)$$

- p' Partialdruck des gelösten Stoffes über der Lösung
- p° Dampfdruck des reinen Stoffes bei der Temperatur T
- x^L Molenbruch des gelösten Stoffes in der Lösung
- γ Aktivitätskoeffizient

- Ideale Lösung $\gamma = 1$
- Ideal verdünnte Lösung $\gamma = \text{konstant}$
- Konzentrierte Lösung $\gamma = f(x^L)$

Durch diese Gesetze wird die Abhängigkeit des Partialdruckes einer gelösten Komponente von deren Konzentration in der Lösung beschrieben.

In der Gaschromatographie wird das zu analysierende Gemisch (Probe) gasförmig oder flüssig in den Gaschromatographen eingegeben. Flüssigkeiten werden dabei sofort verdampft. Anschließend gelangt die Probe mit der mobilen Phase, dem Trägergas, in die Trennstrecke, die in der Gaschromatographie als Trennsäule ausgebildet ist.

4. GASCHROMATOGRAPH

Der prinzipielle Aufbau eines Gaschromatographen ist in Bild 1 als Blockschaltbild gezeichnet. Er besteht aus der Trägergasversorgungseinheit, dem Probeneinlaßsystem, der Trennsäule im Säulenofen und einem Detektor. Bei dieser Arbeit wurde der Gaschromatograph F22 der Firma Perkin Elmer benutzt.

4.1. Trägergasversorgungseinheit

Die Trägergasversorgungseinheit enthält neben dem eigentlichen Trägergaslagerbehälter die Druck- und Strömungsregler für das Trägergas, das zunächst in das Probeneinlaßsystem gelangt.

4.2. Probeneinlaßsystem

Im Probeneinlaßsystem wird über eine Einspritzstelle, Septum (Septum ist ein mit Spritzenadeln durchstoßbarer selbstdichtender Verschluss unter Druck stehender chromatographischer Systeme), mit einer Mikroliterspritze oder gasdichten Spritze über ein sog. "by-pass"-Einlaßventil das zu trennende Substanzgemisch in geeigneter Menge in das unter Druck stehende inerte Trägergas eingebracht, wobei es, wenn es flüssig vorliegt, verdampft. Eine getrennte Regelung des Probeneinlaßsystems auf unterschiedliche Temperaturen ist bei dem verwendeten Gaschromatographen nicht möglich. Vom Verdampfungsraum gelangt das Gemisch zusammen mit dem Trägergas in die Trennsäule.

4.3. Trennsäule

Die Trennsäule befindet sich im Säulenofen, dessen Temperatur sowohl konstant gehalten als auch linear oder nach einem beliebigen Programm verändert werden kann. In der Gaschromatographie stehen mehrere Arten von Trennsäulentypen zur Verfügung, wie z.B. die gepackten - und die Kapillar-Trennsäulen. Sie bestehen aus einem Rohr aus Metall, Glas oder Kunststoff, dessen Durchmesser und Länge unterschiedlich sein kann. Die Rohrwandung darf kein Adsorptionsvermögen und keine katalytische Wirkung auf die zu analysierende Probe haben.

Die gepackten Trennsäulen sind jeweils mit unterschiedlich porösem, möglichst inertem Trägermaterial einheitlicher Korngröße gefüllt. Bei der Gas-Flüssig-Chromatographie ist jedes Korn einer gepackten Trennsäule mit einem dünnen Film einer stationären Phase (Flüssigkeit) belegt /3,4/. Bei Kapillar-Trennsäulen haftet die stationäre Phase als dünner Film an der Wand der Kapillare. Im Gegensatz zu gepackten Trennsäulen haben sie daher einen offenen Längskanal /3/.

Allgemeine Charakteristika für gaschromatographische Trennsäulen werden in /4/ angegeben:

Die Trennsäule soll einen guten Stoffaustausch zwischen mobiler und stationärer Phase ermöglichen. Sie soll eine hohe "Permeabilität", d.h. einen geringen Druckabfall bei gegebener Strömung des Trägergases haben. Außerdem soll sie hoch belastbar und in einem großen Temperaturbereich verwendbar sein.

Die Trennung selbst wird entscheidend durch die richtige Auswahl und die richtigen Arbeitsbedingungen der Trennsäule beeinflusst. Zur Bewertung einer Trennsäule bzw. der Säulenfüllung werden unter anderem die Lage, Form, Auflösung und die Retentionszeit der einzelnen Peaks herangezogen.

4.4. Detektor

Der Detektor ist eine Meßvorrichtung, die über einen geeigneten Mechanismus aus einer physikalischen Eigenschaft eines aus der Trennsäule austretenden Gemisches oder einer Komponente eine proportionale registrierbare Größe erzeugt /6/. Er liefert dadurch in jedem Augenblick der chromatographischen Trennung ein Signal, dessen Intensität sich kontinuierlich ändert. Dieses Signal gibt Auskunft über die jeweilige Zusammensetzung des die Trennsäule verlassenden Trägergases. Es zeigt an, ob nur reines Trägergas strömt oder ob ein Gemisch bzw. eine Komponente im Trägergas enthalten ist. Strömt nur reines Trägergas, so wird die sog. Null- oder Basislinie (Bild 2) registriert /4/.

Es gibt mehrere Arten von Detektoren wie den Flammenionisationsdetektor (FID), den Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) oder den Electron-Capture-Detector (ECD), um nur die wichtigsten zu nennen. Diese Detektoren beinhalten unterschiedliche Meßprinzipien.

Das Meßprinzip des für die bisherigen Untersuchungen verwendeten Wärmeleitfähigkeitsdetektors beruht auf der kontinuierlichen Messung der Wärmeleitfähigkeit des Trägergases mit der Hitzdrahtmethode.

Im WLD befinden sich in einer Detektorzelle vier Hitzdrähte, deren elektrischer Widerstand temperaturabhängig ist. Die vier Hitzdrähte sind zu einer Wheatstone-Brücke geschaltet, wobei zwei Hitzdrähte dem Meßgas und zwei dem Vergleichsgas zugeordnet sind. Durch diese Anordnung ist eine Differenzmessung möglich. Die Hitzdrähte werden elektrisch auf eine Übertemperatur, die unterschiedlich hoch eingestellt werden kann, gegenüber der thermostatisierten Detektorwand aufgeheizt. Diese Temperatur ist stabil, wenn sich zugeführte elektrische und abgeführte thermische Leistung im Gleichgewicht befinden. Die Wheatstone-Brücke ist abgeglichen.

Als Trägergas werden vorzugsweise Helium oder Wasserstoff verwendet, da deren Wärmeleitfähigkeit etwa 5 bis 7 mal größer ist als die aller anderen Gase /6/. Dadurch ist die Wärmeleitfähigkeit beim Auftreten organischer oder anorganischer Substanzen im Trägergas (Meßgas) geringer als die des reinen Trägergases (Vergleichsgas). Bei niedriger Wärmeleitfähigkeit steigt die Temperatur des Hitzdrahtes an. Diese Temperaturänderung führt zu einer Widerstandsänderung der Hitzdrähte in der Meßzelle. Die Wheatstone-Brücke ist nicht mehr abgeglichen, d.h. es ergibt sich eine elektrisch meßbare Widerstandsänderung bzw. Spannungsänderung, die als Peak erkennbar ist und graphisch auf einem Linienschreiber aufgenommen werden kann.

4.5. Gaschromatogramm

Das Gaschromatogramm ist das "Protokoll" einer gaschromatographischen Trennung. Sein zeitlicher Verlauf wird mit einem Linienschreiber registriert. Die Gemische und/oder Komponenten werden als Zeitintegral einer Spannung, d.h. als einzelne Peaks in Abhängigkeit von der Zeit angezeigt. Diese Peaks werden zur Beurteilung der

Verteilungs- und Transportvorgänge in der Trennsäule herangezogen. Wichtige Größen sind z.B. die Peakhöhe, die Peakbreite, der Peakabstand, die Flankensteilheit und die evtl. Änderung der Basislinie, um nur einige zu nennen. Die Lage der einzelnen Peaks im Gaschromatogramm wird durch die in Bild 2 aufgeführten Zeiten charakterisiert /2,3,4,5,7/.

Verbindungen mit hohem Dampfdruck und/oder niedriger Löslichkeit in der stationären Phase haben eine kurze, Verbindung mit niedrigem Dampfdruck und/oder hoher Löslichkeit in der stationären Phase haben eine lange Retentionszeit.

5. QUALITATIVE UND QUANTITATIVE ANALYSE

Voraussetzung für die chromatographische Trennung der Komponenten eines Gemisches ist die Kenntnis sämtlicher der das Gemisch betreffenden Daten sowie die Auswahl geeigneter Trennsäulen und Detektoren.

Ist eine Trennsäule und ein Detektor für die Analyse des zu untersuchenden Gasgemisches geeignet, so müssen außerdem viele Parameter wie z.B. Trägergasart, -menge und -druck, Probenmenge, Detektor- und Ofen- bzw. Säulentemperatur, sowie Art, Länge, Durchmesser und Belegung der Trennsäule berücksichtigt werden. Die Temperatur am Detektor liegt bei diesen Untersuchungen meistens etwas über der Säulentemperatur.

In der Gaschromatographie wird zwischen qualitativen und der quantitativen Analyse unterschieden, d.h. es werden die einzelnen Komponenten eines Gemisches nach der Art aufgetrennt und identifiziert oder zusätzlich der Mengenanteil der einzelnen Komponenten im Gemisch bestimmt.

5.1. Qualitative Analyse

Zur qualitativen Analyse eines Gasgemisches mittels der Gaschromatographie ist die Retentionszeit ein wichtiges Merkmal für das in der Trennsäule aufgetrennte Gasgemisch. Die Retentionszeit ist unter anderem abhängig von der Beschaffenheit der Trennsäule, ihrer Länge, ihrer Temperatur im Säulenofen sowie vom Trägergasvolumenstrom.

Um die Retentionszeit bestimmen zu können, ist es notwendig, bei vorher festgelegten Betriebsbedingungen Eichgasgemische in den Gaschromatographen einzugeben. Um die einzelnen Komponenten eines Gasgemisches durch einzelne Peaks nachweisen zu können, müssen sie bei den zuvor eingestellten Betriebsbedingungen unterschiedliche Retentionszeiten aufweisen. Besitzen mehrere in einem Gasgemisch vorhandene Komponenten die gleiche Retentionszeit, so werden sie zu einem Peak überlagert. Die Trennung dieser Komponenten in einzelne Peaks erfolgt mit geänderten Betriebsbedingungen wie z.B. mit einer anderen Trennsäule oder anderen Temperaturen.

In der Literatur werden nur für einige Gaskomponenten und Gasgemische die für die Trennung geeigneten Trennsäulen und die geeigneten Betriebsbedingungen angegeben, sodaß durch eigene Untersuchungen unter erheblichem Zeitaufwand die Bedingungen für die Analyse der für das Forschungsvorhaben zu untersuchenden Gasgemische im Gaschromatographen bestimmt werden müssen.

In der vorliegenden Arbeit wurden zur Trennung des jeweiligen Gasgemisches in seine Komponenten verschiedene Trennsäulen in Verbindung mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor angewendet.

Die Tabelle 1 gibt die Betriebsbedingungen der für die Analysen benutzten Trennsäulen wieder. Neben den Betriebsbedingungen ist für die untersuchten Gaskomponenten die entsprechende Retentionszeit t_R eingetragen. Die Bilder 3 bis 13 zeigen Chromatogramme, die bei den in der Tabelle 1 angegebenen Betriebsbedingungen aufgenommen wurden. Die in den Gaschromatographen eingegebenen Gasgemische wurden selbst hergestellt und entsprechen in etwa den bei den Brand- und Löschversuchen zu erwartenden Gasgemischen.

5.1.1. Trennsäule Porapak R

Die Trennsäule Porapak R eignet sich nach /5/ z.B. für die Trennung von $C_1 \dots C_6$ -Kohlenwasserstoffen, Wasser, $C_1 \dots C_5$ -Alkohole, halogenierte Kohlenwasserstoffe sowie für die Trennung von He, N_2 , O_2 und Ar.

Zur Bestimmung der Retentionszeiten wurden zunächst bekannte Gasgemische bei den in Tabelle 1 angegebenen Betriebsbedingungen in den Gaschromatographen eingegeben. Von den analysierten Gaskomponenten ergeben sich für Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxid und Argon die gleiche Retentionszeit (Luftpeak), d.h. diese Gase sind bei diesen Bedingungen mit dieser Trennsäule nicht zu trennen und werden zu einem Peak überlagert (Bild 3). Der Methan-Peak liegt mit einer etwas höheren Retentionszeit nur wenig daneben und kann bei ungünstigeren Bedingungen ebenfalls überlagert werden. Bei Kohlendioxid ergibt sich eine höhere Retentionszeit, d.h. Kohlendioxid wird deutlich von den anderen hier verwendeten Gasen getrennt.

Halon 1301 wird bei einer deutlich höheren Retentionszeit als einzelner Peak angezeigt, während Halon 1211 erst bei einer Temperatur von $200^\circ C$ als verwertbarer Peak erscheint (Bild 4). Der CO_2 -Peak rückte dabei sehr nahe an den N_2 -Peak, der CH_4 -Peak wird überlagert und ist nicht

mehr zu erkennen. Halon 1301 dagegen wird auch bei dieser Temperatur noch eindeutig von den anderen Gaskomponenten getrennt.

Die Gase Kohlendioxid, Halon 1301 und Halon 1211 können mit Hilfe eines Temperaturprogramms in einem Analysengang getrennt werden, wie Bild 5 zeigt. Dabei wurde die Temperatur von 120 °C über eine Zeitdauer von 2 min konstant gehalten und anschließend der Säulenofen bzw. die Trennsäule mit Hilfe des Temperaturprogrammes mit einer Steigungsrate, d.h. einem Temperaturgradienten von 30 °C/min bis auf eine Temperatur von 200 °C hochgeheizt. Bei den hohen Temperaturen können die höher siedenden Komponenten des Gasgemisches analysiert bzw. die nicht analysierbaren aus der Trennsäule ausgetrieben werden. Das Temperaturprogramm kann sowohl mit verschiedenen Temperaturgradienten als auch Zwischenaufenthaltszeiten, d.h. bei konstanter Temperatur, betrieben werden, sodaß auf diese Weise ein Gemisch mehr oder weniger gut in seine Komponenten getrennt werden kann.

Eine Möglichkeit, die zu einem Peak überlagerten Komponenten Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxid und Argon (Bild 3) mit der Trennsäule Porapak R in einzelne Peaks zu trennen, ist die Anwendung eines Tieftemperaturprogramms. Dazu wird z.B. flüssiger Stickstoff durch eine Öffnung in den Säulenofen des Gaschromatographen eingegeben, um den Säulenofen auf eine Temperatur von -99 °C abzukühlen. Ist diese Temperatur im Säulenofen erreicht, wird der einströmende flüssige Stickstoff durch ein in der Zuleitung sich befindendes Magnetventil unterbrochen. Ein mit dem Magnetventil gekoppelter Thermostat öffnet das Magnetventil wieder, wenn die Temperatur im Säulenofen ansteigt. Auf diese Weise wird die Zufuhr der Stickstoffmenge geregelt, die den Säulenofen bzw. die Trennsäule auf einer Temperatur von -99 °C hält.

Bild 6 zeigt eine Analyse, bei der die Temperatur von $-99\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4 min konstant gehalten wurde. Anschließend wurde der Säulenofen wie bereits beschrieben mit einer Steigerungsrate von $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis auf eine Temperatur von $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ hochgeheizt.

Tabelle 1d zeigt die mittels Tieftemperaturprogramm ermittelten mittleren Retentionszeiten für die genannten Komponenten, die erkennen lassen, daß die einzelnen Peaks gut voneinander getrennt sind.

Die Trennsäule Porapak R eignet sich besonders zur Bestimmung des Kohlendioxids in Rauchgasen. Sie eignet sich nicht zur Trennung von Chlor, Brom und Chlorwasserstoff. Für diese Gase werden bei der Analyse keine Peaks gefunden.

5.1.2. Trennsäule Chromosorb 102

Die Trennsäule Chromosorb 102 ist nach /5/ zur Trennung der gleichen Gaskomponenten geeignet wie die Trennsäule Porapak R. Für die Analyse mit der Trennsäule Chromosorb 102, wie sie in Tabelle 1e angegeben ist, wurden jedoch die Säulentemperatur sowie der Trägergasvolumenstrom gegenüber der Trennsäule Porapak R etwas verändert. Bei einer konstanten Temperatur des Säulenofens bzw. der Trennsäule von $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind die Retentionszeiten des bekannten Gasgemisches, bestehend aus Stickstoff, Methan, Kohlendioxid und Halon 1301 in der Tabelle aufgeführt. Für die Gase Chlor, Brom, Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff, die in den Gaschromatographen eingegeben wurden, konnte kein Peak festgestellt werden. Bild 7 zeigt die mit dieser Trennsäule aufgenommenen Peaks.

Der Halon 1301-Peak ist sowohl bei der Analyse mit der Trennsäule Porapak R als auch mit der Trennsäule Chromosorb 102 bei den eingestellten Betriebsbedingungen mit

konstanter Temperatur (Tabelle 1a und 1e) erst nach einer Analysenzeit von ca. 1,5 min bzw. nach über 6 min zu erkennen.

Tabelle 1f zeigt die mittels Tieftemperaturprogramm mit der Trennsäule Chromosorb 102 ermittelten Retentionszeiten. Die zuvor zu einem Peak überlagerten Komponenten konnten wie mit der Trennsäule Porapak R einzeln aufgetrennt werden, wie anhand der unterschiedlichen Retentionszeiten zu erkennen ist. Während der Analyse wurde der Säulenofen auf einer Temperatur von -80°C über eine Zeit von 6 min konstant gehalten und anschließend mit einer Steigungsrate von $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis auf eine Temperatur von 180°C hochgeheizt, um wieder die höher siedenden Komponenten aus der Trennsäule auszutreiben. Bild 8 zeigt das mit diesen Betriebsbedingungen erhaltene Chromatogramm.

Wie aus Tabelle 1 zu erkennen ist, ist es möglich, mit verschiedenen Trennsäulen und unterschiedlichen Betriebsbedingungen gleiche Gasgemische zu trennen. Aus den beiden Beispielen mit unterschiedlichen Trennsäulen wird ebenfalls deutlich, daß die Retentionszeiten bei den Analysen mit Tieftemperaturprogramm im Gegensatz zu denjenigen mit konstanter Temperatur im Säulenofen um ein Vielfaches ansteigen, d.h. eine Analyse dauert wesentlich länger und ist mit höheren Kosten verbunden. Um daher die mit beiden Trennsäulen bei konstanter Temperatur nicht aufgetrennten Komponenten Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid und Argon bei konstanter Temperatur trennen zu können, wurde auf eine zweite Trennsäule, das Molekularsieb 5A, zurückgegriffen.

5.1.3. Trennsäule Molekularsieb 5A

Die Trennsäule Molekularsieb 5A eignet sich nach /5/ zur Trennung der Gase Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxid sowie von normalen und verzweigten Kohlenwasserstoffen.

In Tabelle 1g sind neben den bei der Analyse verwendeten Betriebsbedingungen die Retentionszeiten für die analysierten Gaskomponenten eingetragen. Bild 9 zeigt die gute Trennung der Komponenten Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxid (Luft) und Methan. Das u.a. sowohl im Gasgemisch als auch bei den Brand- und Löschversuchen enthaltene Kohlendioxid verunreinigt die Trennsäule sehr stark und muß bei höheren Temperaturen aus der Trennsäule ausgetrieben werden, in diesem Fall mittels einem Temperaturprogramm bis zu einer Temperatur von 280 °C, wie auch in Bild 10 zu erkennen ist. Das Entfernen des Kohlendioxids aus der Trennsäule bedeutet eine wesentliche Verlängerung der Analyse. Bild 10 zeigt außerdem eine durch die Erhöhung der Temperatur stark veränderte Grundlinie mit dem überlagerten CO₂-Peak. Anhand dieses Peaks, der nicht die für die optimale Auflösung notwendige Form aufweist, ist zu erkennen, wann das Kohlendioxid die Trennsäule verläßt. Die Retentionszeit dieses nicht verwertbaren Peaks wurde dennoch in Tabelle 1h eingetragen.

Mit der Trennsäule Molekularsieb 5A konnten zusätzlich Halon 1301 und Halon 1211 von den übrigen Komponenten bei der gleichen konstanten Temperatur von 150 °C getrennt werden, wie auf Bild 10 zu erkennen ist. Die Retentionszeiten sind kürzer und die Peaks erscheinen als erste im Chromatogramm. Weitere Gase wurden mit dieser Trennsäule nicht analysiert.

5.1.4. Trennsäule, 10% Halocarbon-Öl, Teflon

Die Trennsäule Halocarbon-Öl eignet sich für gasförmige und niedersiedende Halogenverbindungen. Da bei den Untersuchungen mit gasförmigen Löschmitteln außer Kohlendioxid auch Halogenkohlenwasserstoffe (Halone) eingesetzt werden, ist es notwendig, Trennsäulen zu finden, die die verwendeten Halone sowie deren Zersetzungsprodukte trennen können, ohne dabei selbst zersetzt zu werden. Zunächst wurde die Trennsäule 10% Halocarbon-Öl, Teflon 35-60 mesh, zur Trennung eingesetzt.

In Tabelle 1i sind für bestimmte Betriebsbedingungen die Retentionszeiten für Stickstoff und die Halone angegeben. Die Gase Stickstoff, Halon 1211 und Halon 1301 sind als einzelne Peaks zu erkennen, die aber nicht für eine quantitative Analyse geeignet sind, wie auch aus Bild 11 ersichtlich ist. Außerdem kann diese Trennsäule nicht in Verbindung mit dem Electron-Capture-Detector (ECD) eingesetzt werden, wie sich bei Testversuchen zeigte, d.h. es können keine Zersetzungsprodukte analysiert werden. Sie ist deshalb für derartige Analysen ungeeignet.

5.1.5. Teflon-Trennsäule, 20% DC-200, Teflon

Eine Trennsäule, die Halogenkohlenwasserstoffe sowie deren Zersetzungsprodukte in einem Analysenvorgang voneinander trennt, ist die Teflonsäule, 20% DC-200, Teflon. Wie aus Tabelle 1j zu ersehen ist, können bei den vorgegebenen Betriebsbedingungen sowohl Kohlendioxid als auch Halon 1211 und Halon 1301 von den übrigen Gaskomponenten getrennt werden. Bild 12 zeigt ein Chromatogramm bei einer konstanten Säulentemperatur von 50 °C. Außerdem ist es möglich, die als Eichgase eingegebenen Komponenten Chlor und Chlorwasserstoff bei ähnlichen Betriebsbedingungen

zu trennen, wie Tabelle 1k und Bild 13 zeigen. Der Halon 1211-Peak ist bei der höheren Säulentemperatur von 80 °C besser quantitativ verwertbar. Chlor und Chlorwasserstoff wurden nur in Verbindung mit Halon 1211 als Chromatogramm aufgenommen, da bei Halon 1301 diese Pyrolyseprodukte nicht entstehen.

Aufgrund der Möglichkeiten, sowohl die Löschmittel Kohlendioxid, Halon 1211 und Halon 1301 als auch Zersetzungsprodukte der Halone trennen zu können, ist vorgesehen, die Teflon-Trennsäule, 20% DC-200, Teflon, für die weiteren Untersuchungen des Forschungsprogramms einzusetzen. Ein weiterer Vorteil dieser Trennsäule besteht in der Tatsache, daß sie einerseits in Verbindung mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) eingesetzt werden kann, der allerdings nur die Bestimmung höherer Konzentrationen an Zersetzungsprodukten zuläßt und andererseits auch mit dem Electron-Capture-Detector (ECD), mit dessen Hilfe noch sehr geringe Konzentrationen nachzuweisen sind. Mit den anderen hier verwendeten Trennsäulen ist ein derartiger Nachweis nicht möglich.

Anhand der Tabelle 1 und der Bilder 3 bis 13 wird jedoch deutlich, daß die bei den Brand- und Löschversuchen auftretenden Gaskomponenten nicht alle mit einer Trennsäule erfaßt werden können, sodaß es notwendig ist, mindestens zwei Trennsäulen einzusetzen.

5.2. Quantitative Analyse

Für die quantitative Analyse wird als Meßgröße die Fläche des Peaks der zu bestimmenden Gaskomponenten im Chromatogramm genommen, die proportional zur jeweiligen Substanzmenge ist.

Mit stoffspezifischen Korrekturfaktoren können diese Flächen in Massen- und/oder in Volumenprozent umgerechnet werden. Stehen jedoch stoffspezifische Korrekturfaktoren als Tabellenwerte nicht zur Verfügung oder erscheint für die herrschenden apparativen Bedingungen die Verwendung von Tabellenwerten als nicht sicher genug, so ist es notwendig, derartige Faktoren selbst zu ermitteln /8/. So sind z.B. für die Halogenkohlenwasserstoffe $CF_2 Cl Br$ (Halon 1211) und $CF_3 Br$ (Halon 1301) in der Literatur keine Korrekturfaktoren zu finden; sie müssen deshalb selbst bestimmt werden.

Für die Ermittlung der stoffspezifischen Korrekturfaktoren werden Eichgemische hergestellt. Von diesen Gemischen, in denen auch die Bezugskomponente in bekannter Konzentration vorliegen muß, werden unter konstanten Arbeitsbedingungen mehrere Einzelproben in den Gaschromatographen eingegeben. Aus den Analysenwerten werden die Flächenanteile der jeweiligen Probe ermittelt und anschließend aus den Analyseergebnissen der Einzelproben der Mittelwert gebildet. Diese Werte ergeben, bezogen auf den Flächenanteil der Bezugssubstanz den jeweiligen stoffspezifischen Korrekturfaktor f_i der eingesetzten Komponenten /4,8/.

Dabei gilt folgende Beziehung:

$$f_i = \frac{m_i \cdot F_B}{m_B \cdot F_i} \quad (3)$$

f_i stoffspezifischer Korrekturfaktor der Substanz i

m_i Massen-% Wert der Substanz i im Eichgemisch

F_i direkt im Chromatogramm gemessene Peakfläche der Substanz i

m_B Massen-% Wert der Substanz B im Eichgemisch

F_B direkt im Chromatogramm gemessene Peakfläche der Bezugssubstanz B

Die Festlegung der Bezugssubstanz ist willkürlich und geschieht nach rein praktischen Gesichtspunkten. So hat man sich für die unter Normalbedingungen als Flüssigkeiten vorliegenden Substanzen auf Benzol geeinigt /8/. Für ein Gemisch gasförmiger Substanzen ist es jedoch zweckmäßig, eine in diesem Gemisch vorliegende Komponente als Bezugssubstanz zu wählen.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde als Bezugs-
komponente Stickstoff gewählt, da dieses Gas auch im zu
analysierenden Gasgemisch vorliegt. Der Korrekturfaktor
von Stickstoff wurde zu 1,00 gesetzt.

Die Flächenanteile werden mit den stoffspezifischen
Korrekturfaktoren multipliziert und mit der folgenden
Gleichung in Volumenanteile umgerechnet:

$$x_i = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\frac{m_i}{M_i} + \dots + \frac{m_n}{M_n}} \cdot 100 \% \quad (4)$$

mit

$$m_i = f_i \cdot F_i \quad (5)$$

x_i Volumenkonzentration der Komponente i des Gasgemisches
 m_i Massenkonzentration der Komponente i des Gasgemisches
 M_i Molekulargewicht der Komponente i des Gasgemisches
 m_n Massenkonzentration der Komponente n des Gasgemisches
 M_n Molekulargewicht der Komponente n des Gasgemisches

Mit den gewählten Analysebedingungen wurde eine mehr oder weniger gute Trennung der einzelnen Gaskomponenten erreicht, wie auch die Chromatogramme auf den Bildern 3 bis 12 zeigen. Die bei den Analysen eingestellten Betriebsbedingungen wurden ebenfalls in die Bilder eingetragen.

Es konnte festgestellt werden, daß im Konzentrationsbereich der eingesetzten Löschmittel zwischen den Flächenanteilen der hier analysierten Gaskomponenten und den Volumenanteilen unter den genannten Betriebsbedingungen bei konstanter Temperatur ein linearer Zusammenhang besteht. Deshalb wurden die quantitativen Analysen jeweils bei konstanten Temperaturen durchgeführt.

In Tabelle 2 sind neben den Betriebsbedingungen und den verwendeten Trennsäulen die stoffspezifischen Korrekturfaktoren für mehrere Gaskomponenten mit Stickstoff als Bezugskomponente aufgeführt.

5.2.1. Quantitative Analyse von Kohlendioxid

Die quantitative Analyse von Kohlendioxid wurde mit den Trennsäulen Porapak R bzw. Chromosorb 102 bei konstant gehaltener Säulentemperatur von 120 °C bzw. 100 °C (Bild 3 und Bild 10) durchgeführt, wobei jeweils der Anteil des Kohlendioxids am Gesamtgemisch bestimmt wurde. Die bei der Analyse eingestellten Betriebsbedingungen sowie der stoffspezifische Korrekturfaktor sind in Tabelle 2 angegeben.

5.2.2. Quantitative Analyse von Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenmonoxid

Die Gaskomponenten Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenmonoxid im Gasgemisch wurden mit Hilfe der Trennsäule Molekularsieb 5A bei einer Ofen- bzw. Säulentemperatur von 150 °C quantitativ analysiert (Bild 9 und Bild 10), da sie mit

den anderen hier verwendeten Trennsäulen bei konstanter Temperatur nicht getrennt werden konnten.

Um die Anteile der einzelnen Komponenten Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenmonoxid aus einem Gesamtgemisch, in dem zusätzlich Kohlendioxid enthalten ist, bestimmen zu können, ist es notwendig, die Analyse mit ein und derselben Probe sowohl mit der Trennsäule Molekularsieb 5A als auch mit der Trennsäule Porapak R durchzuführen.

Aus der Analyse mit der Trennsäule Porapak R (Bild 3) wird zunächst, wie bereits in Abschnitt 5.2.1. angegeben, der Kohlendioxidanteil im Gesamtgemisch ermittelt. Die Komponenten Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenmonoxid sind zu einem Peak (Luft) überlagert.

Bei der zweiten Analyse mit der Trennsäule Molekularsieb 5A (Bild 10) werden die Komponenten Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenmonoxid gut voneinander getrennt, aber der im Gesamtgemisch enthaltene Kohlendioxidanteil als nicht verwertbarer Peak angezeigt. Aus diesem Grund wird das Gesamtgemisch um den zuvor mit der Trennsäule Porapak R ermittelten Kohlendioxidanteil vermindert. Anschließend wird dieser Anteil, der aus den Komponenten Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenmonoxid besteht, mit den stoffspezifischen Korrekturfaktoren ermittelt. Die Berechnung der Volumenanteile erfolgt wie in Abschnitt 5.2. beschrieben.

Auf dieses Analysenverfahren wurde bereits bei den Brand- und Löschversuchen in natürlichem Maßstab mit Kohlendioxid als Löschmittel zurückgegriffen /9/.

5.2.3. Quantitative Analyse von Halon 1211

Die quantitative Analyse des Löschmittels Halon 1211 wurde mit der Trennsäule Porapak R (Bild 4) bei einer Ofentemperatur von 200 °C durchgeführt (Tabelle 2). Im Vergleich dazu wurde Halon 1211 auch mit der Teflon-Trennsäule DC-200 quantitativ bestimmt (Bild 12), da zukünftige Untersuchungen insbesondere mit dieser Trennsäule vorgenommen werden sollen.

5.2.4. Quantitative Analyse von Halon 1301

Halon 1301 wurde zunächst mit der Trennsäule 10% Halocarbonöl auf Teflon quantitativ analysiert. Tabelle 2 zeigt die dafür eingestellten Betriebsbedingungen. Da die Trennung des Halons jedoch mit dieser Trennsäule nicht optimal ist (Bild 11), wurden weitere quantitative Analysen mit der Trennsäule DC-200 auf Teflon durchgeführt, die einen gut getrennten Halon 1301-Peak liefert (Bild 12).

6. VERGLEICH ZWISCHEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN ANALYSE-METHODEN BESTIMMTEN LÖSCHMITTELKONZENTRATIONEN

6.1. Versuchseinrichtung

In einem Modellversuchsraum mit einem Volumen von ca. 1,5 m³ wurden Brand- und Löschversuche mit dem Ziel durchgeführt, die Löschmittelkonzentrationen mit unterschiedlichen Analysemethoden zu bestimmen.

Für die kontinuierliche Messung wurden jeweils Gasanalytoren verwendet, die auf dem Meßprinzip der Infrarotabsorption beruhen (URAS für Kohlendioxid, BINOS für Halon 1211 und Halon 1301).

Um die mit den Infrarotabsorptions-Gasanalysegeräten kontinuierlich gemessenen Löschmittelkonzentrationen mit denen vergleichen zu können, die diskontinuierlich mit dem Gaschromatographen bestimmt wurden, wurden 6 Versuche im Modellversuchsraum durchgeführt, davon je 3 Versuche ohne Brand (Kaltversuch) und 3 Versuche mit einer Holzkrippe als Brandgut. Der Abbrand, d.h. die zeitliche Gewichtsabnahme des Brandgutes bis zum Löscheintritt wurde zu 20 Gew.-% festgelegt, die je nach Entwicklung des Brandes nach 2,5 min bis 4 min erreicht war. Das Gesamtgewicht des Brandgutes betrug ca. 380 g.

Die Konzentrationsmessungen erfolgten immer in der gleichen Höhe direkt über der Holzkrippe. Der Zeitpunkt der Probenentnahme für die Analyse im Gaschromatographen erfolgte für die ersten 4 Proben im Abstand von 3 min, nach der 4. Probe im Abstand von 5 min.

Die für die Löschung erforderliche Löschmittelmenge wurde nach der in /10/ angegebenen Formel für Kohlendioxid, Halon 1211 und Halon 1301 festgelegt:

$$W = \frac{V}{s} \left(\frac{C}{100-C} \right) \quad (6)$$

W erforderliche Löschmittelmenge in kg

V Volumen des zu schützenden Raumes in m³

s spezifisches Volumen des Löschmittels in m³/kg bei gegebener Temperatur

C Löschmittelkonzentration in Luft in Vol.-%

6.1.1. Messung von Kohlendioxid

Das Löschmittel Kohlendioxid wurde bei 2 Versuchen eingesetzt. Bild 14 zeigt die Konzentrationswerte über der Versuchszeit für den Kaltversuch, bei dem das Löschmittel zum Zeitpunkt null in den Versuchsraum eingegeben wurde. Die theoretische Löschmittelkonzentration im Versuchsraum betrug ca. 11,4 Vol.-%. Die kontinuierlich aufgenommene örtliche Konzentration erreichte nach dem Einsatz von CO₂ einen Wert von ca. 8 Vol.-%. Nach einer Versuchszeit von 10 min waren noch ca. 4 Vol.-%, nach einer Versuchszeit von 20 min ca. 2 Vol.-% und nach einer Versuchszeit von 30 min nur noch ca. 1 Vol.-% an der Meßstelle vorhanden.

Die Momentanwerte aus den Einzelanalysen mit dem Gaschromatographen geben jeweils eine etwas höhere CO₂-Konzentration wieder, weisen jedoch einen ähnlichen zeitlichen Abfall der CO₂-Konzentration auf.

Bild 15 zeigt die CO₂-Konzentrationswerte über der Versuchszeit für den Brandversuch, bei dem nach einer Branddauer von ca. 3 min, was einem Abbrand von 20 Gew.-% entsprach, Löschmittel in einer Konzentration von 13,2 Vol.-% in den Modellraum eingegeben wurde. Die während der Branddauer aufgenommene CO₂-Konzentration wurde durch den Einsatz des Löschmittels lediglich etwas erhöht. Sie stieg bis auf ca. 17,5 Vol.-% an und fiel innerhalb der Versuchszeit von 30 min auf ca. 4,3 Vol.-% ab. Die momentanen Einzelwerte der Messung mit dem Gaschromatographen zeigten nur geringe Abweichungen vom kontinuierlich aufgenommenen Kurvenverlauf.

Bei einem Brandversuch im natürlichen Maßstab und einer ähnlich niedrigen CO₂-Konzentration war ebenfalls ein durch den Einsatz des Löschmittels verursachter CO₂-Anstieg bei der kontinuierlichen Messung nicht festzustellen.

Dagegen war bei Versuchen mit höheren Löschmittelkonzentrationen eine durch den Löschmitteleinsatz bedingte Erhöhung der CO_2 -Konzentration deutlich zu erkennen /9/.

Anhand der im natürlichen Maßstab /9/ und im Modellmaßstab durchgeführten Untersuchungen mit Kohlendioxid als Löschmittel kann festgestellt werden, daß die beiden angewandten Meßmethoden (Infrarotabsorptions-Gasanalysator, Gaschromatograph) annähernd gleiche Ergebnisse liefern. Als momentane Einzelwerte entsprechen die gaschromatographisch ermittelten Werte mehr den tatsächlichen Konzentrationen, da der Infrarotabsorptions-Gasanalysator aufgrund des großen Meßküvettenvolumens eine etwas träge Anzeige liefert. Durch langsame Mischung des Meßvolumens werden die Meßwerte über der Zeit gemittelt, sodaß erst größere längeranhaltende Konzentrationsänderungen angezeigt werden.

6.1.2. Messung von Halon 1211

Bild 16 zeigt die bei dem Kaltversuch gemessene Halon 1211-Konzentration über der Versuchszeit. Bild 17 zeigt die Halon 1211-Konzentration über der Versuchszeit nach dem Löschen des Modellbrandes. Bei beiden Versuchen betrug die theoretische Konzentration im Modellversuchsraum ca. 4 Vol.-%.

Nach dem Löschbeginn stieg die Halon 1211-Konzentration schnell sehr steil an, d.h. das Meßgerät zeigte die jeweiligen Werte mit geringer Zeitverzögerung an. Als Maximalwert der Halon 1211-Konzentration wurden etwa 4 Vol.-% erreicht. Die Halon 1211-Konzentration fiel nach einer Versuchszeit von 30 min beim Kaltversuch auf etwas über 1 Vol.-% und beim Brandversuch auf ca. 2 Vol.-% ab.

6.1.3. Messung von Halon 1301

Bild 18 und Bild 19 zeigen die entsprechenden Untersuchungen mit dem Löschmittel Halon 1301. Die beim Einsatz des Löschmittels verwendeten Konzentrationen betragen ca. 3 Vol.-%. Die nach dem Einsatz gemessenen Maximalwerte der Halon 1301-Konzentration lagen mit ca. 3,5 Vol.-% etwas höher. Der Abfall der Halon 1301-Konzentration während der Versuchszeit erfolgt langsam und erreicht nach 30 min einen Wert von ca. 1,3 Vol.-% beim Kaltversuch und ca. 2,3 Vol.-% beim Brandversuch. Die kontinuierliche Messung (BINOS) und die mit Hilfe des Gaschromatographen durchgeführten Einzelanalysen stimmen gut überein, d.h. auch die Löschmittelkonzentration von Halon 1301 im gesamten Versuchsraum kann durch Einzelanalysen mit dem Gaschromatographen bestimmt werden.

Bei den Untersuchungen mit den beiden Halonen konnte festgestellt werden, daß die nach einer Versuchszeit von 30 min gemessene Konzentration im Modellversuchsraum bei beiden Brandversuchen bis zu 1 Vol.-% höher lagen im Gegensatz zu den beiden Kaltversuchen, was sicherlich auf die Einwirkung der Temperatur im Brandraum zurückzuführen ist, die über der Holzkrippe ca. 900 °C und an den Wänden ca. 150 °C betrug. Es herrschten demnach im Modellraum etwa die gleichen Temperaturverhältnisse wie bei den Untersuchungen, die in einem Modellraum natürlicher Größe durchgeführt wurden /9/.

6.1.4. Schlußfolgerung

Sowohl die kontinuierlich mit den Infrarotabsorptions-Gasanalysegeräten URAS und BINOS ermittelten Meßwerte als auch die durch diskontinuierliche Messung mit Hilfe des Gaschromatographen F22 bestimmten Momentanwerte der jeweiligen Löschmittelkonzentration stimmen bei den durchgeführten Untersuchungen während der gesamten Versuchszeit gut überein.

Es kann folglich der Schluß gezogen werden, daß es bei derartigen Untersuchungen, bei denen an mehreren Meßstellen gleichzeitig Konzentrationsmessungen vorgenommen werden sollen, sinnvoll ist, die Analysen diskontinuierlich mit Hilfe eines Gaschromatographen durchzuführen. Außerdem zeigte sich bei diesen Untersuchungen, daß die kontinuierlich gemessenen Konzentrationen mit dem Gasanalysator BINOS besser als die kontinuierlich ermittelten Meßwerte mit dem Gasanalysator URAS mit den Momentanwerten übereinstimmen, was wahrscheinlich auf das größere Meßküvettenvolumen und auf die trägere Anzeige des Gasanalysators URAS zurückzuführen ist.

7. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wird über ein Meßverfahren zur Analyse von bei Brand- und Löschversuchen auftretenden Gasgemischen bzw. Gaskomponenten berichtet. Die Meßeinrichtung besteht im wesentlichen aus einem Gaschromatographen, mit dem sowohl die Analysen von Eichgasen als auch von mit evakuierten Gassammelrohren aus dem Modellversuchsraum entnommenen Gasproben durchgeführt werden.

Ein Gaschromatograph besteht aus dem Probeneinlaßsystem, der zur gaschromatographischen Trennung notwendigen Trennsäule im Säulenofen und dem Detektor, der das elektrische Signal für eine Anzeige, das Gaschromatogramm, liefert.

Es wurden mittels der Gaschromatographie unter Berücksichtigung verschiedener Betriebsbedingungen, d.h. Änderung von Parametern wie Trägergasart, -menge und -druck, Probenmenge, Detektor- und Ofentemperatur sowie Art, Länge, Durchmesser und Belegung der Trennsäulen, Untersuchungen durchgeführt, die sowohl über die Qualität als auch über die Quantität der Analysen Auskunft geben.

Anhand von Versuchen in einem Modellraum mit einem Volumen von ca. $1,5 \text{ m}^3$ wurden jeweils bei einem Kaltversuch sowie einem Versuch mit einer Holzkrippe als Brandgut, die Löschmittelkonzentration von Kohlendioxid, Halon 1211 und Halon 1301 während einer Versuchszeit von 30 min mit kontinuierlich arbeitenden Meßgeräten (URAS, BINOS) aufgenommen und mit den jeweils an der gleichen Stelle im Modellversuchsraum entnommenen Einzelproben verglichen, die mit dem Gaschromatographen analysiert wurden. Dabei konnte während der gesamten Versuchszeit eine gute Übereinstimmung bei den Meßergebnissen festgestellt werden, d.h. die Gaschromatographie ist bei Untersuchungen, bei denen an verschiedenen Stellen gleichzeitig gemessen werden muß, als Analysenmethode geeignet.

Die Untersuchungen werden mit den gasförmigen Löschmitteln Kohlendioxid, Halon 1211 und Halon 1301 sowohl im natürlichen Maßstab als auch im Modellmaßstab weitergeführt.

8. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ Schatz, H.: Brand- und Löschversuche mit gasförmigen Löschmitteln in Räumen natürlicher Größe.
Teil 1: Auswertung des in- und ausländischen Schrifttums über Untersuchungen mit Halon als Löschmittel.
Forschungsbericht Nr. 32 der Arbeitsgemeinschaft der Innenministerien der Bundesländer
Arbeitskreis V - Unterausschuß
"Feuerwehrangelegenheiten", (1978)
- /2/ Ettore, L.S.: Practical gas chromatographie.
Norwalk: the Perkin Elmer Corporation,
Conn. 06856, Order No.990-9389, 1973
- /3/ Kolb, B.: Gas-Chromatographie, Einführung,
Überlingen: Bodenseewerk Perkin -
Elmer u. Co. GmbH, 1444/10.75
- /4/ Schomburg, G.: Gaschromatographie.
Taschentext 48.
Weinheim: Verlag Chemie, Physik Verlag
1977
- /5/ Jentzsch, D.: Gas-Chromatographie. Grundlagen, Anwendung, Methoden. Chemie-Monographien.
Stuttgart: Frankh' sche Verlags-
handlung,
1975
- /6/ Otte, E.: Gas-Chromatographie, Detektoren.
Überlingen: Bodenseewerk Perkin -
Elmer u.Co. GmbH, 1204/5.74

- /7/ Ettore, L.S.: Introduction to open tubular columns.
Norwalk: the Perkin Elmer Corporation,
Conn. 06856, Order No. GCD-46,
1978
- /8/ Kaiser, R.: Chromatographie in der Gasphase
Band 3, Teil 2.
Mannheim: Bibliographisches Institut,
1969
- /9/ Schatz, H.: Brand- und Löschversuche mit gas-
förmigen Löschmitteln in Räumen
natürlicher Größe.
Teil 3: Über die Löschwirksamkeit von
Kohlendioxid beim Entstehungsbrand in
einem Versuchsraum natürlicher Größe.
Forschungsbericht Nr. 37 der Arbeits-
gemeinschaft der Innenministerien der
Bundesländer
Arbeitskreis V - Unterausschuß
"Feuerwehrangelegenheiten" (1979)
- /10/ Carbon dioxide extinguishing systems.
NFPA No. 12 - 1977, S. 1-93,
Standard halogenated fire extinguishing
agent systems -
Halon 1301 and Halon 1211
NFPA No. 12A - 1977, S. 1-128
NFPA No. 12B - 1977, S. 1-91
In: National Fire Codes,
Boston: NFPA (1978)

9. TABELLEN UND BILDER

Tabelle 1. Mittlere Retentionszeiten für verschiedene Gaskomponenten.

Betriebsbedingung		Gas- komponente	Retentions- zeit t_R in s	
a)	Trennsäule	2m Porapak R	Luft	25
		100-120 mesh	CH ₄	31
	Säulentemperatur	120 °C	CO ₂	41
	Trägergas	Helium, 30 ml/min	Halon 1301	95
	Detektor	WLD, 180 °C		
b)	Trennsäule	2m Porapak R	Luft	24
		100-120 mesh	CO ₂	31
	Säulentemperatur	200 °C	Halon 1301	43
	Trägergas	Helium, 30 ml/min	Halon 1211	84
	Detektor	WLD, 220 °C		
c)	Trennsäule	2m Porapak R	N ₂	25
		100-120 mesh	CH ₄	31
	Säulentemperatur	120 °C bis 200 °C	CO ₂	42
	Trägergas	Helium, 30 ml/min	Halon 1301	96
	Detektor	WLD, 220 °C	Halon 1211	258
d)	Trennsäule	2m Porapak R	N ₂	188
		100-120 mesh	O ₂	264
	Säulentemperatur	-99 °C bis +200 °C	Ar	282
	Trägergas	Helium, 40 ml/min	CO	333
	Detektor	WLD, 230 °C	CH ₄	460
			CO ₂	570
e)	Trennsäule	4m Chromosorb 102	N ₂	92
		80-100 mesh	CH ₄	116
	Säulentemperatur	100 °C	CO ₂	152
	Trägergas	Helium, 20 ml/min	Halon 1301	381
	Detektor	WLD, 150 °C		
f)	Trennsäule	4m Chromosorb 102	N ₂	367
		80-100 mesh	O ₂	449
	Säulentemperatur	-80 °C bis +180 °C	Ar	472
	Trägergas	Helium, 20 ml/min	CO	495
	Detektor	WLD, 210 °C	CH ₄	663
			CO ₂	775

Tabelle 1. Fortsetzung

Betriebsbedingung		Gas- komponente	Retentions- zeit t_R in s
g)	Trennsäule	2m Molekularsieb 5A	O ₂ 50
		60-80 mesh	N ₂ 59
	Säulentemperatur	150 °C	CH ₄ 97
	Trägergas	Helium, 30 ml/min	CO 118
	Detektor	WLD, 180 °C	
h)	Trennsäule	2m Molekularsieb 5A	Halon 1301 30
		60-80 mesh	Halon 1211 41
	Säulentemperatur	150 °C bis 250 °C	O ₂ 50
	Trägergas	Helium, 30 ml/min	N ₂ 60
	Detektor	WLD, 180 °C	CH ₄ 97
			CO 118
		CO ₂ 530	
i)	Trennsäule	2m 10% Halocarbon-öl	N ₂ 46
		Teflon, 35-60 mesh	Halon 1301 59
	Säulentemperatur	40 °C	Halon 1211 125
	Trägergas	Helium, 20 ml/min	
	Detektor	WLD, 130 °C	
j)	Trennsäule	4m Teflonsäule	N ₂ 41
		20% DC-200, Teflon	CO ₂ 61
		35-60 mesh	Halon 1301 94
	Säulentemperatur	50 °C	Halon 1211 298
	Trägergas	Helium, 20 ml/min	
Detektor	WLD, 100 °C		
k)	Trennsäule	4m Teflonsäule	Luft 52
		20% DC-200, Teflon	HCl 95
		35-60 mesh	Cl ₂ 173
	Säulentemperatur	80 °C	Halon 1211 224
	Trägergas	Helium, 15 ml/min	
Detektor	WLD, 100 °C		

Tabelle 2. Stoffspezifische Korrekturfaktoren mit Stickstoff (N₂=1,00) als Bezugskomponente.

Gaskomponente	Kohlen- dioxid	Kohlen- dioxid	Kohlen- monoxid	Sauer- stoff	Halon 1301	Halon 1301	Halon 1211	Halon 1211
chem. Formel	CO ₂	CO ₂	CO	O ₂	CF ₃ Br	CF ₃ Br	CF ₂ ClBr	CF ₂ ClBr
stoffspez. Korrektur- faktor	1,46	1,53	1,04	1,11	3,33	3,93	3,65	3,97
Probemenge	ml	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Trennsäule	Pora- pak R	Chromo- sorb 102	Mole- kular- sieb 5A	Mole- kular- sieb 5A	10% Halo- carbon-öl Teflon	Teflon- säule 20%DC-200 Teflon	Pora- pak R	Teflon- säule 20%DC-200 Teflon
Säulenlänge	m	4	2	2	2	4	2	4
Korn- durchmesser	mesh	100-120	80-100	60-80	35-60	35-60	100-120	35-60
Säulen- temperatur	°C	120	150	150	40	50	200	50
Trägergas	Helium	Helium	Helium	Helium	Helium	Helium	Helium	Helium
Trägergas- volumenstrom	ml/ min	30	20	30	20	20	30	20
Detektor	WLD	WLD	WLD	WLD	WLD	WLD	WLD	WLD
Detektor- temperatur	°C	180	180	180	130	100	220	100

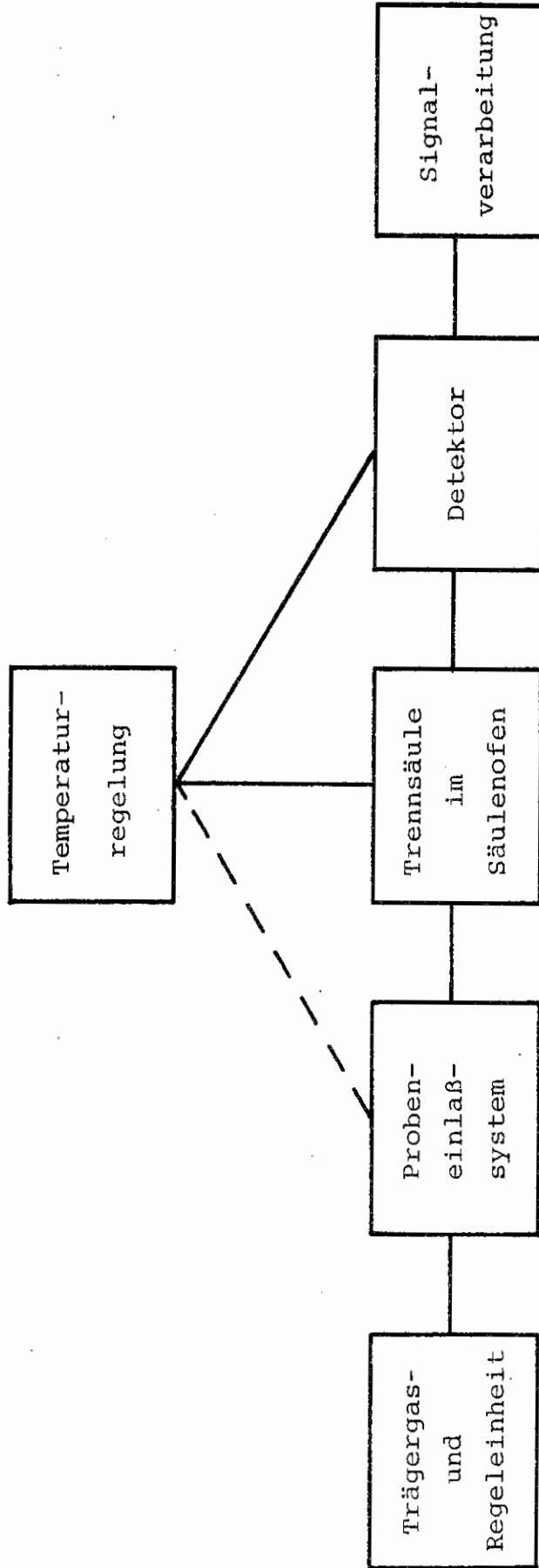
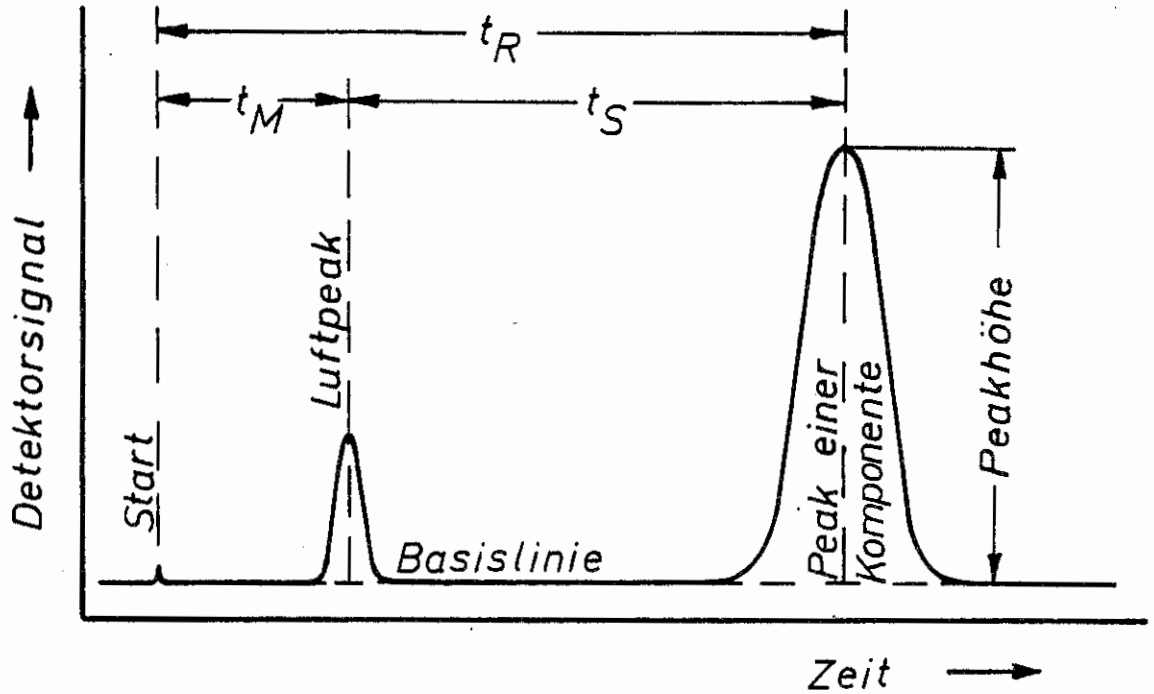


Bild 1. Blockschaltbild eines Gaschromatographen.



$$t_R = t_S + t_M$$

t_R Gesamtretentionszeit einer Komponente, d.h. Aufenthaltszeit der Komponente in der stationären Phase und in der Gasphase.

t_S Retentionszeit einer Komponente, d.h. Aufenthaltszeit der Komponente in der stationären Phase.

t_M Totzeit, d.h. Verweilzeit der Komponente vom Eingang bis zum Detektor, wenn sie überhaupt nicht von der stationären Phase zurückgehalten wird, z.B. Luft.

Bild 2. Typisches Chromatogramm.

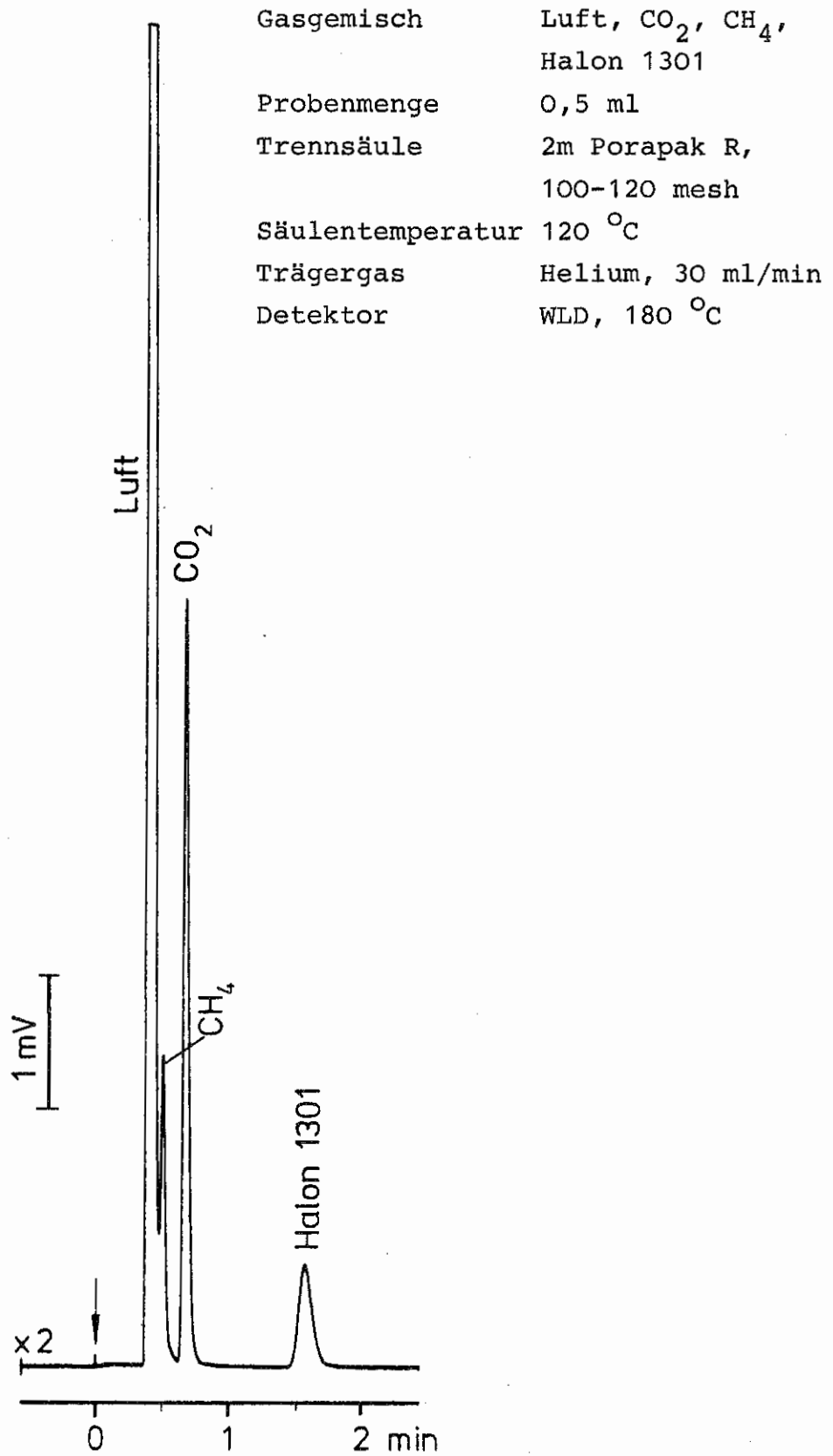


Bild 3. Chromatogramm mit der Trennsäule Porapak R.

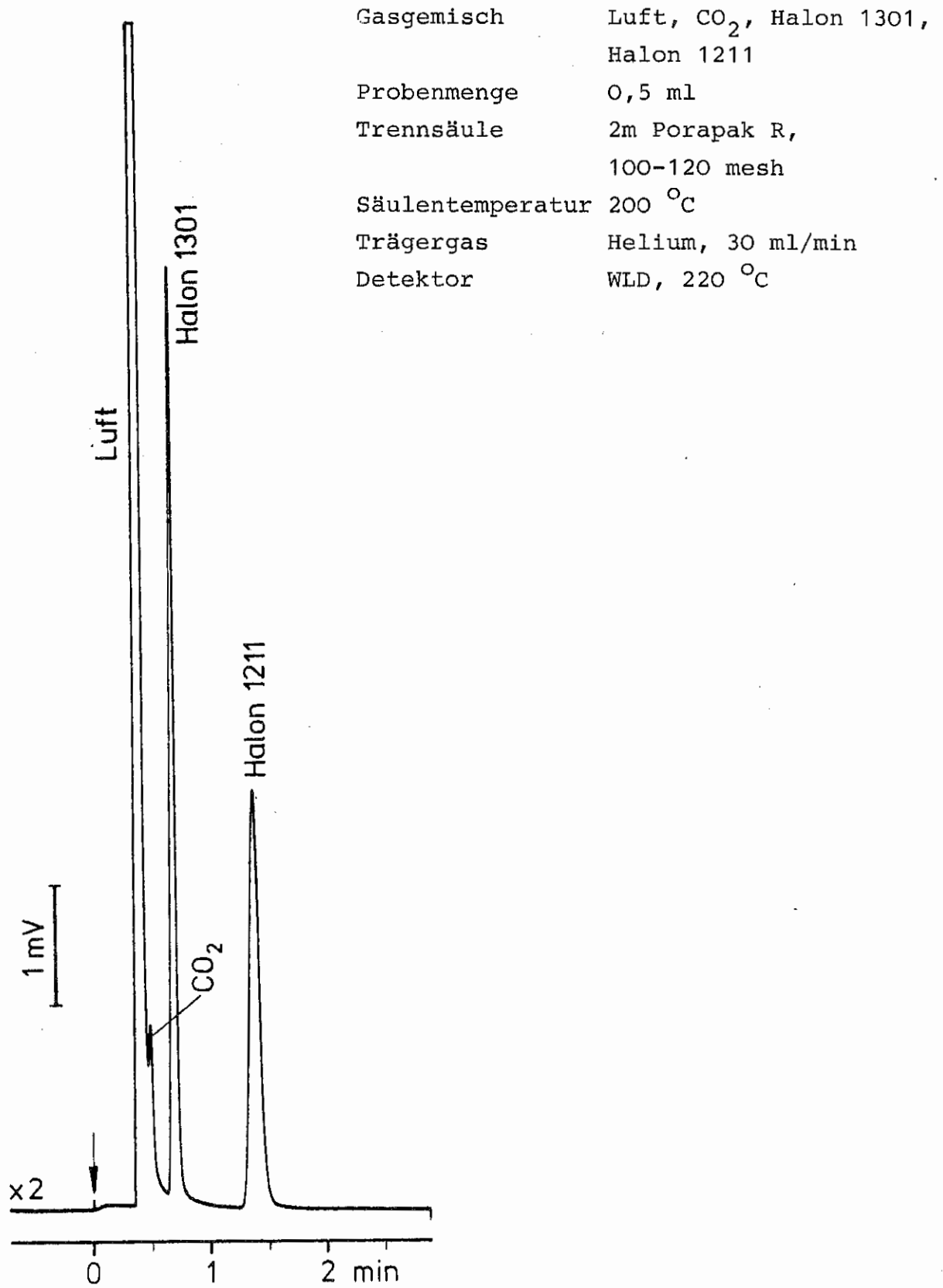


Bild 4. Chromatogramm mit der Trennsäule Porapak R.

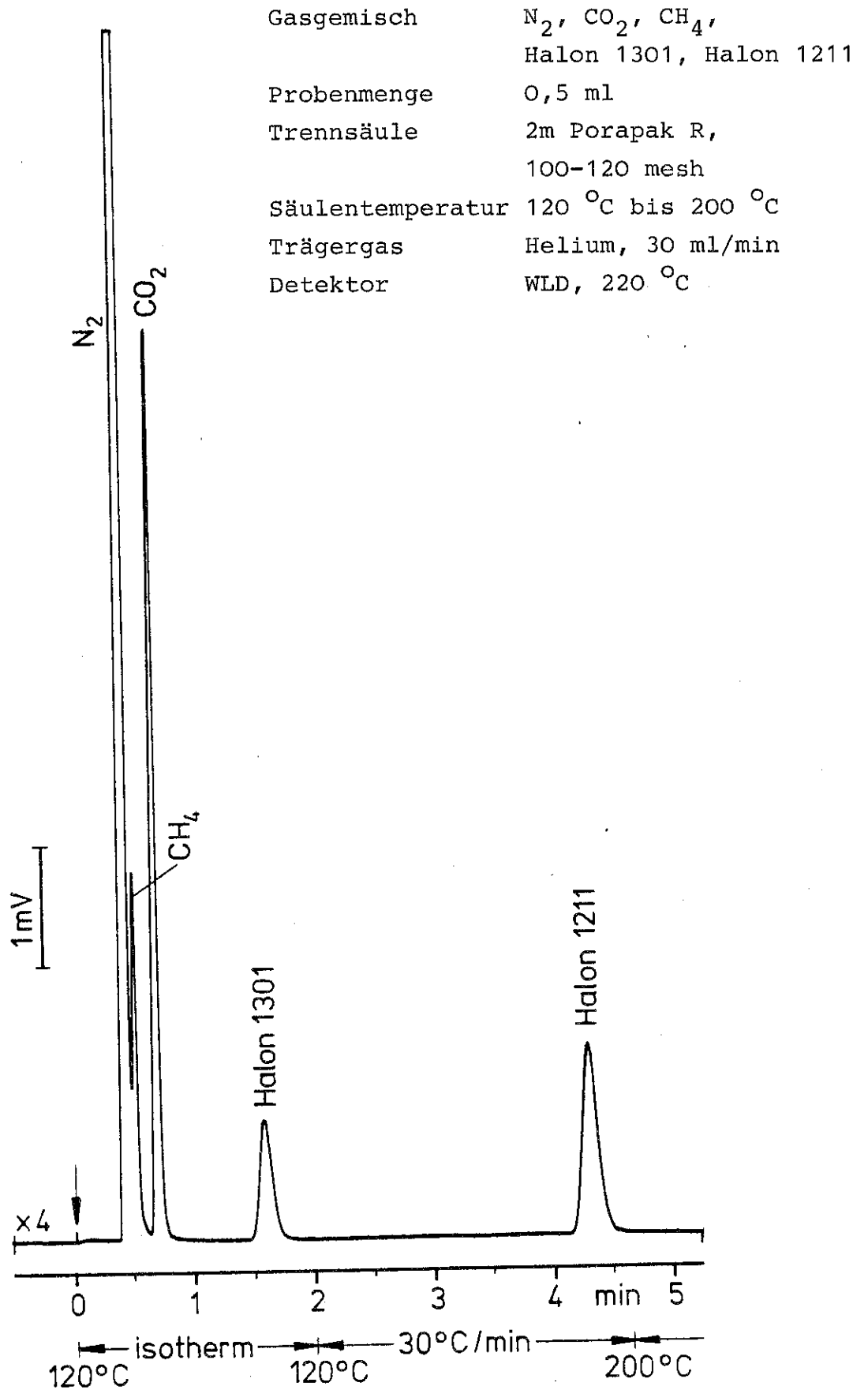


Bild 5. Chromatogramm mit der Trennsäule Porapak R.

Gasgemisch $N_2, O_2, CO_2, CO,$
 Ar, CH_4
Probenmenge 0,5 ml
Trennsäule 2m Porapak R,
100-120 mesh
Säulentemperatur $-99^\circ C$ bis $+200^\circ C$
Trägergas Helium, 40 ml/min
Detektor WLD, $230^\circ C$

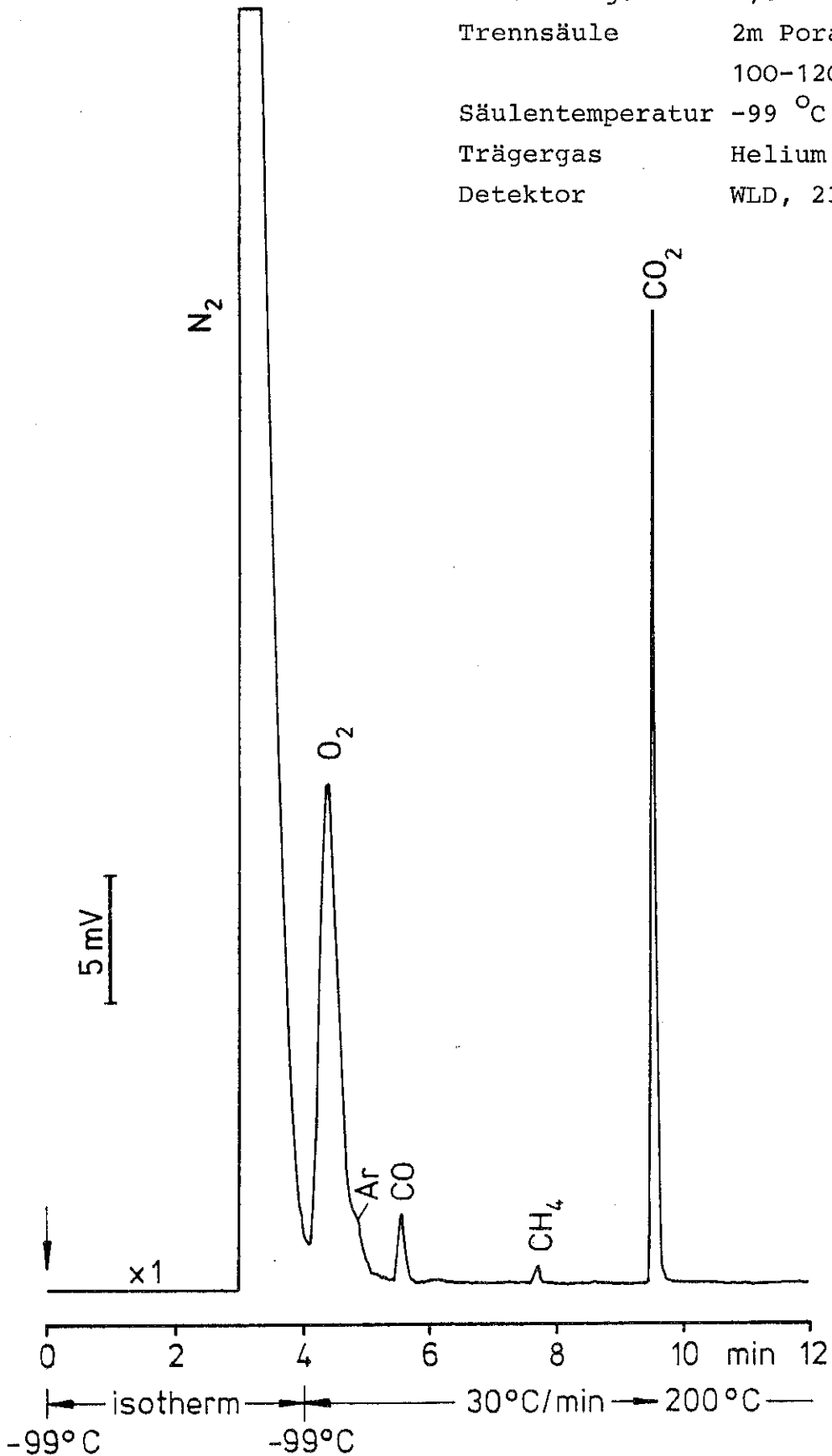


Bild 6. Chromatogramm mit der Trennsäule Porapak R.

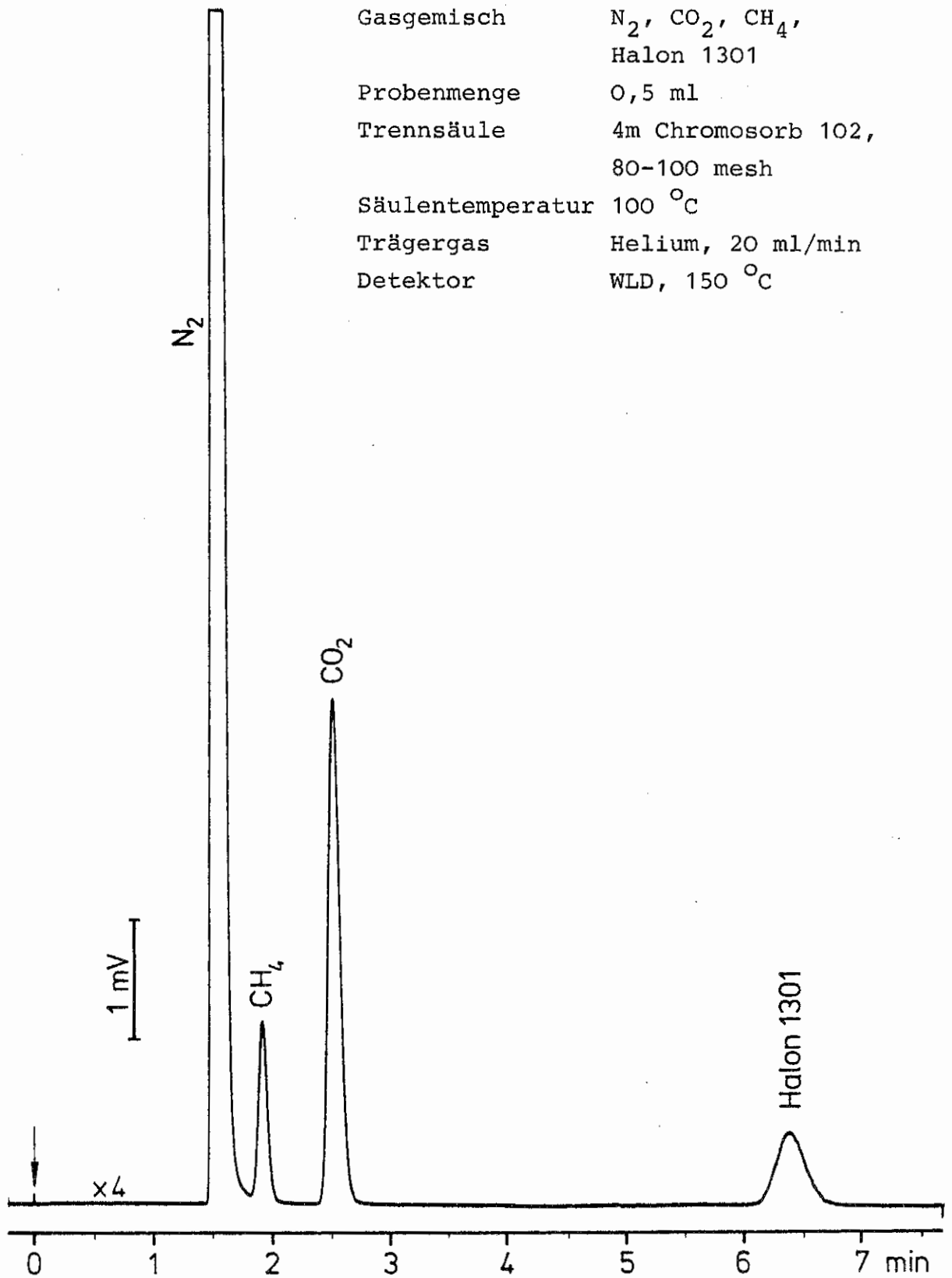


Bild 7. Chromatogramm mit der Trennsäule Chromosorb 102.

Gasgemisch	N ₂ , O ₂ , CO ₂ , CO, Ar, CH ₄
Probenmenge	0,5 ml
Trennsäule	4m Chromosorb 102, 80-100 mesh
Säulentemperatur	-80 °C bis +180 °C
Trägergas	Helium, 20 ml/min
Detektor	WLD, 210 °C

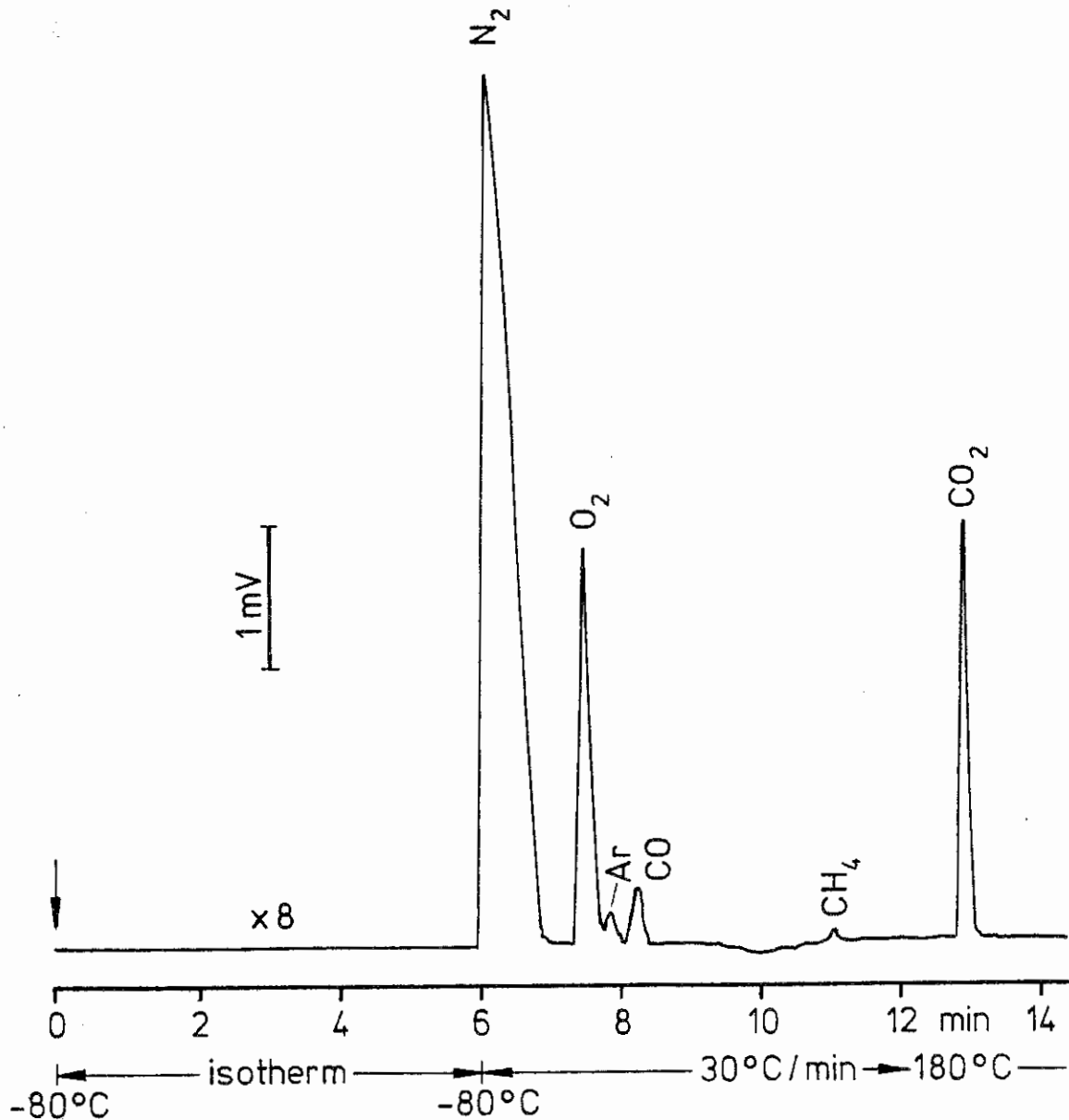


Bild 8. Chromatogramm mit der Trennsäule Chromosorb 102.

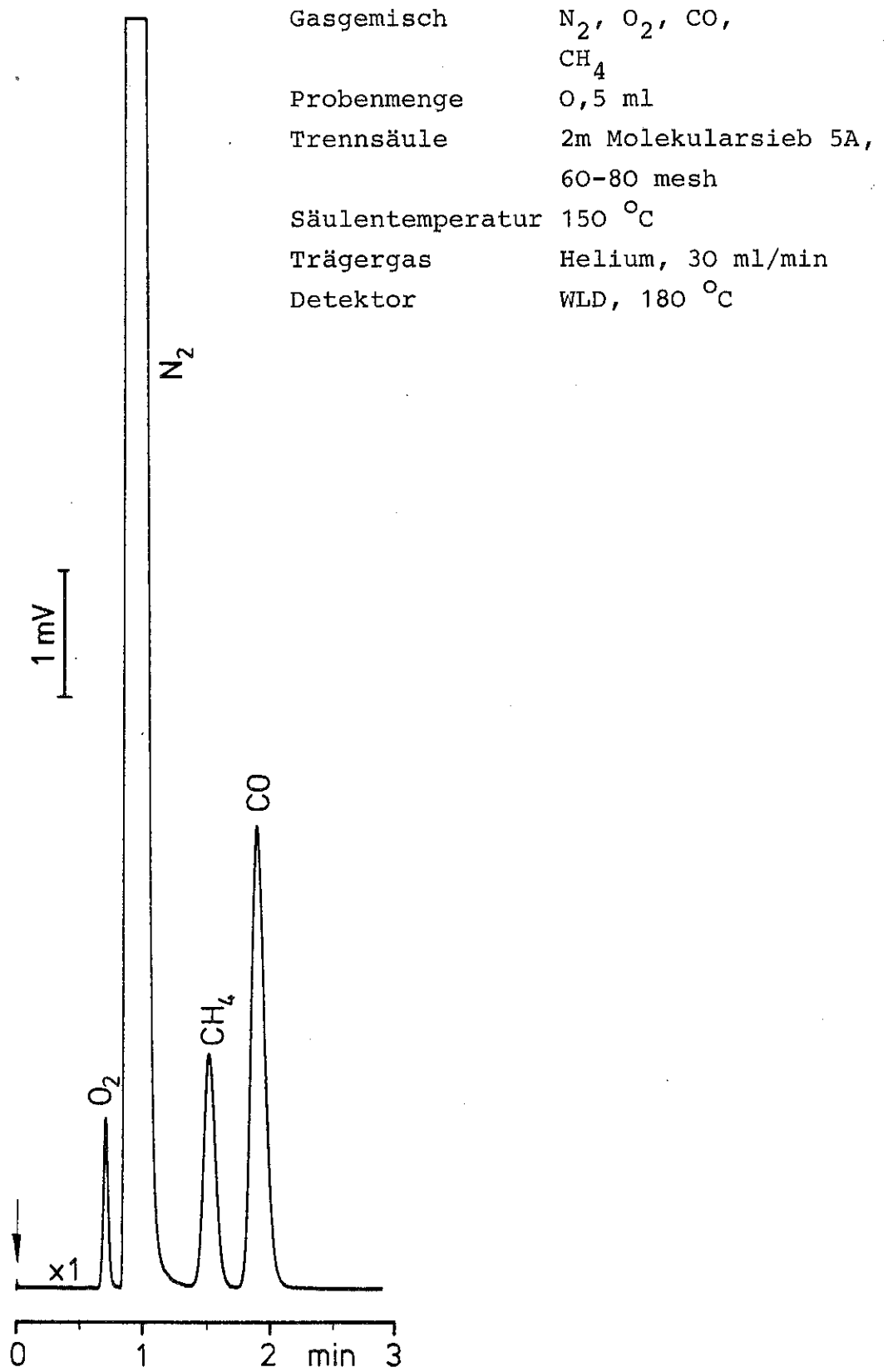


Bild 9. Chromatogramm mit der Trennsäule Molekularsieb 5A.

Gasgemisch	N ₂ , O ₂ , CO ₂ , CO, CH ₄ , Halon 1301, Halon 1211
Probenmenge	0,5 ml
Trennsäule	2m Molekularsieb 5A, 60-80 mesh
Säulentemperatur	150-280 °C
Trägergas	Helium, 30 ml/min
Detektor	WLD, 180 °C

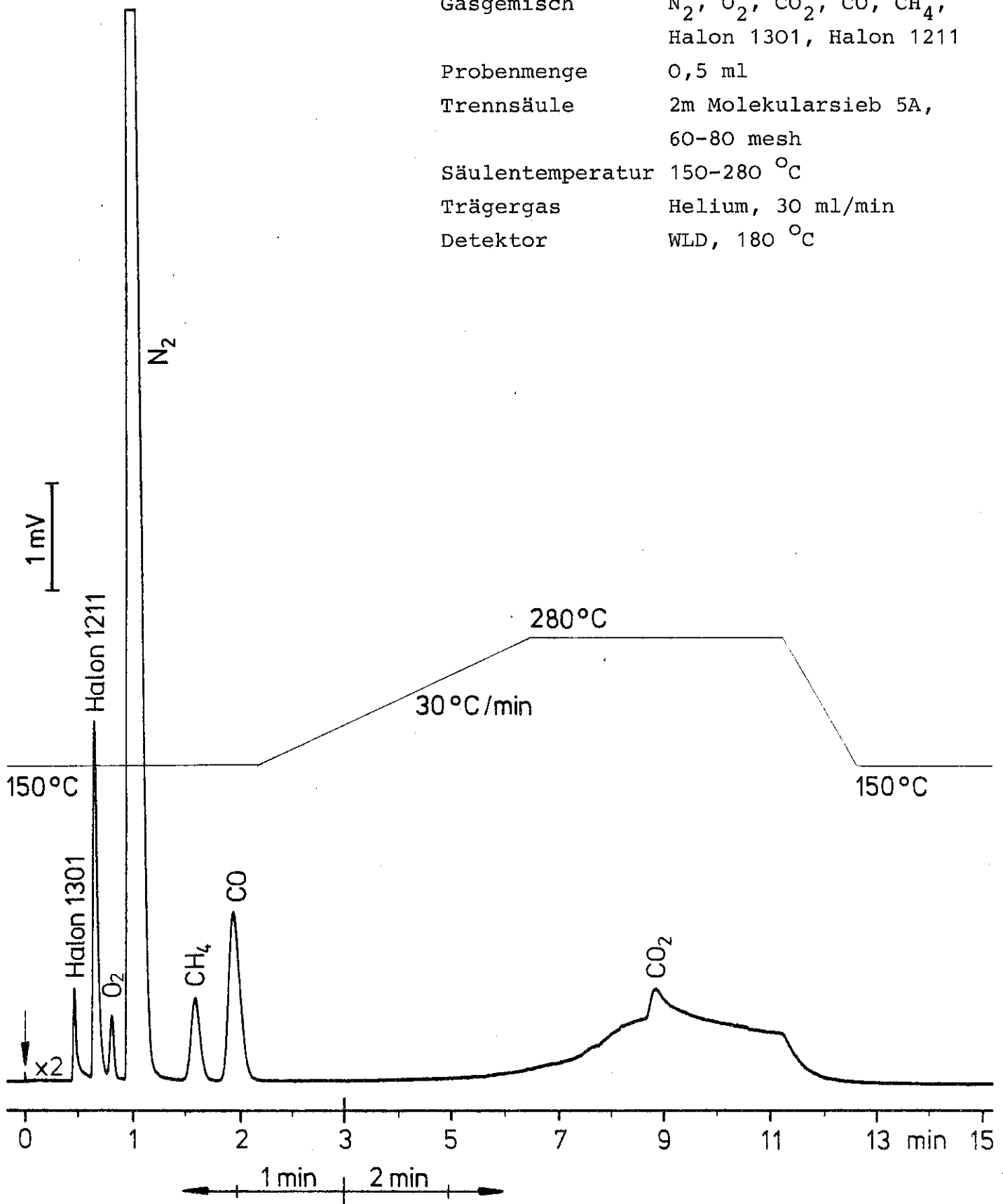


Bild 10. Chromatogramm mit der Trennsäule Molekularsieb 5A.

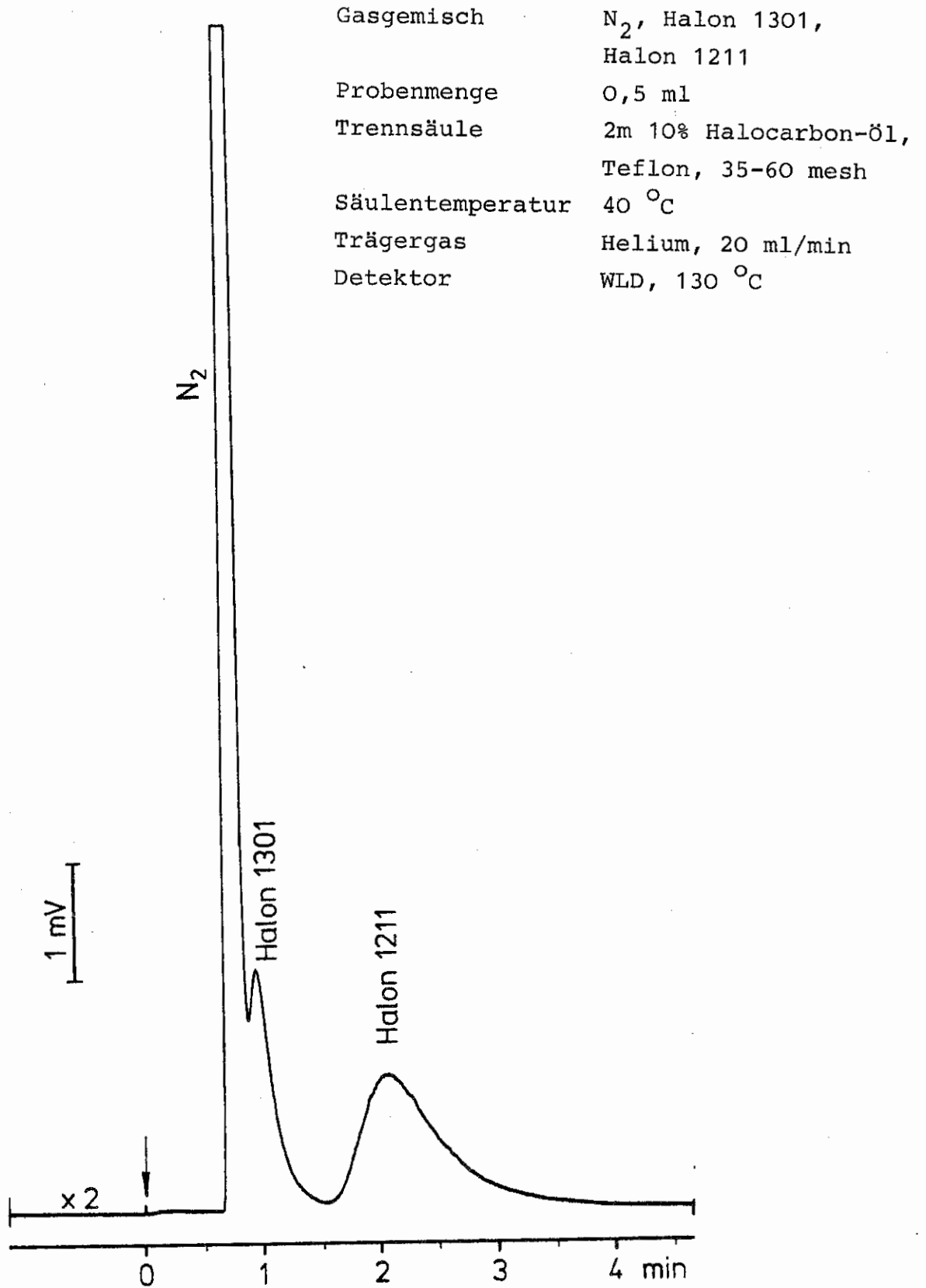


Bild 11. Chromatogramm mit der Trennsäule Halocarbon-Öl.

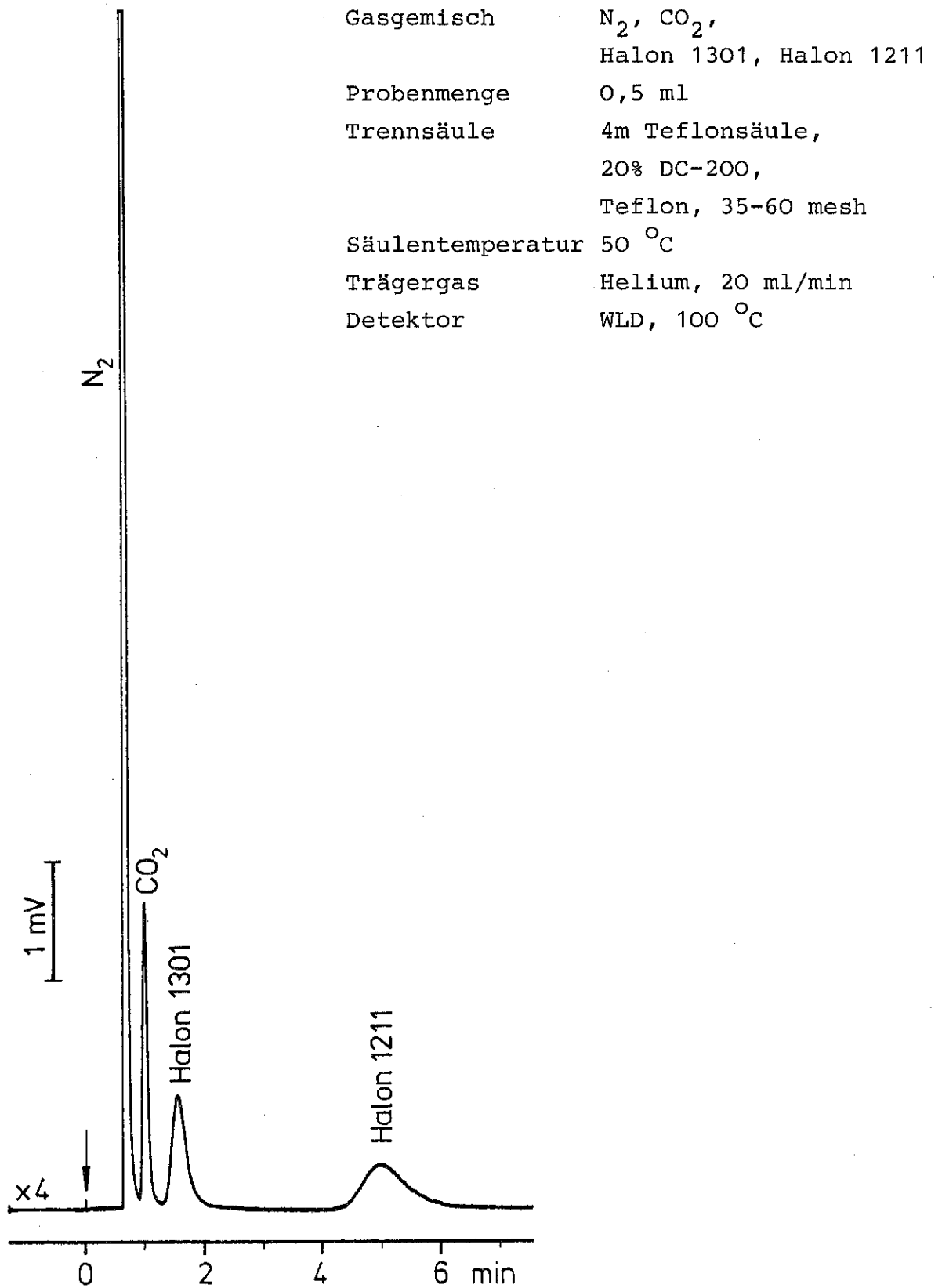


Bild 12. Chromatogramm mit der Teflon-Trennsäule, DC-200.

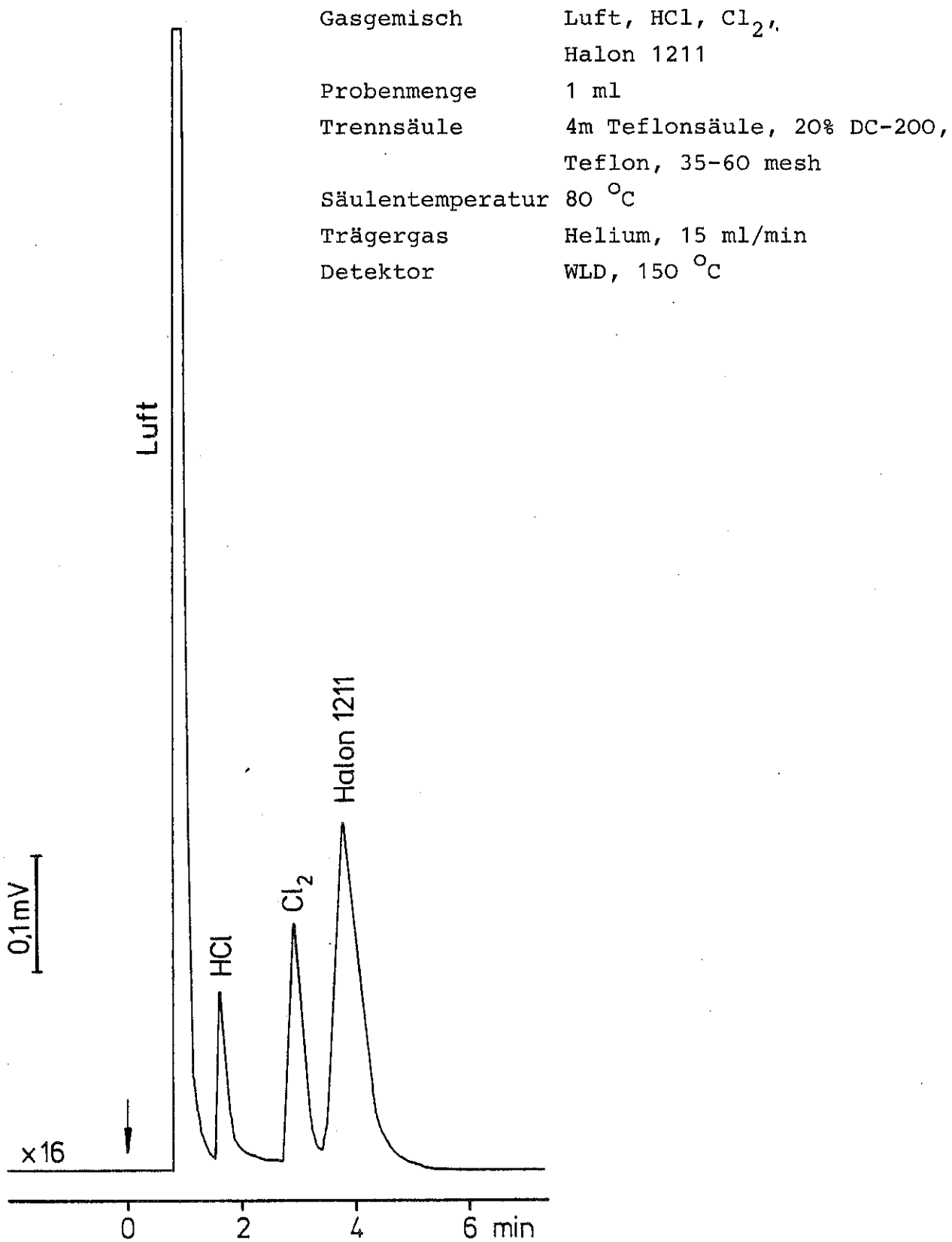


Bild 13. Chromatogramm mit der Teflon -Trennsäule, DC-200.

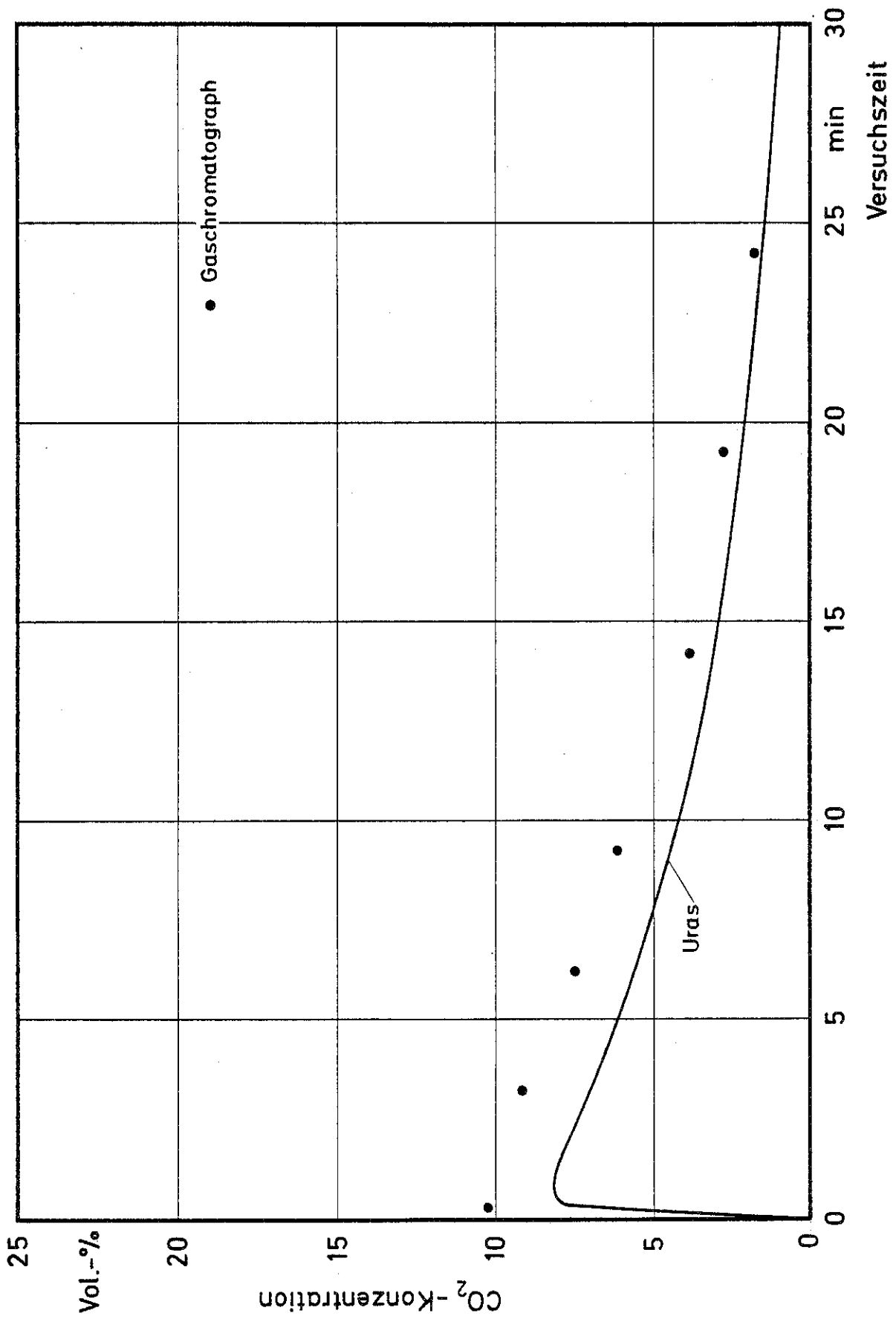


Bild 14. Verlauf der örtlichen Konzentration von Kohlendioxid in Abhängigkeit von der Versuchszeit.

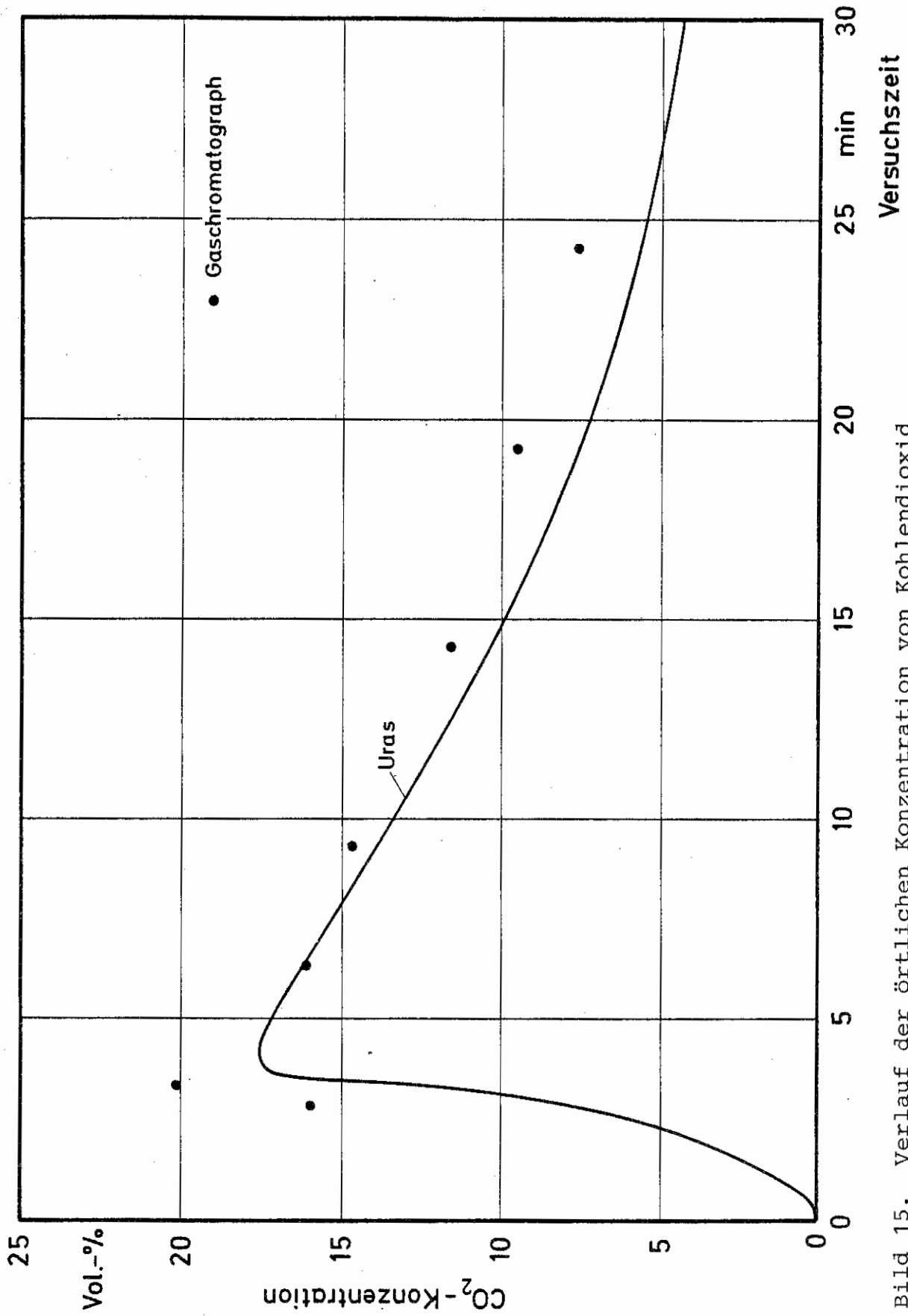


Bild 15. Verlauf der örtlichen Konzentration von Kohlendioxid in Abhängigkeit von der Versuchszeit.

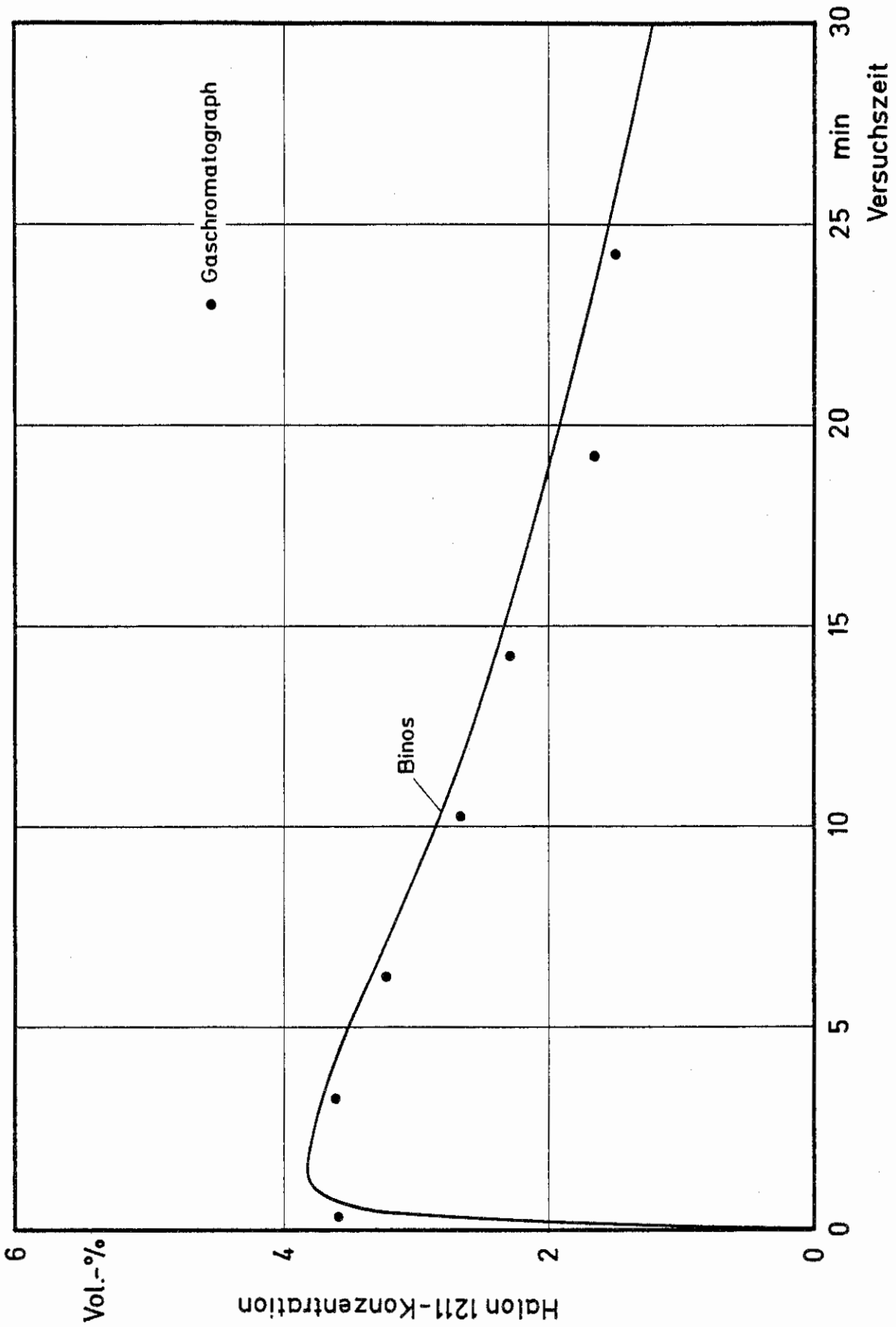


Bild 16. Verlauf der örtlichen Konzentration von Halon 1211 in Abhängigkeit von der Versuchszeit.

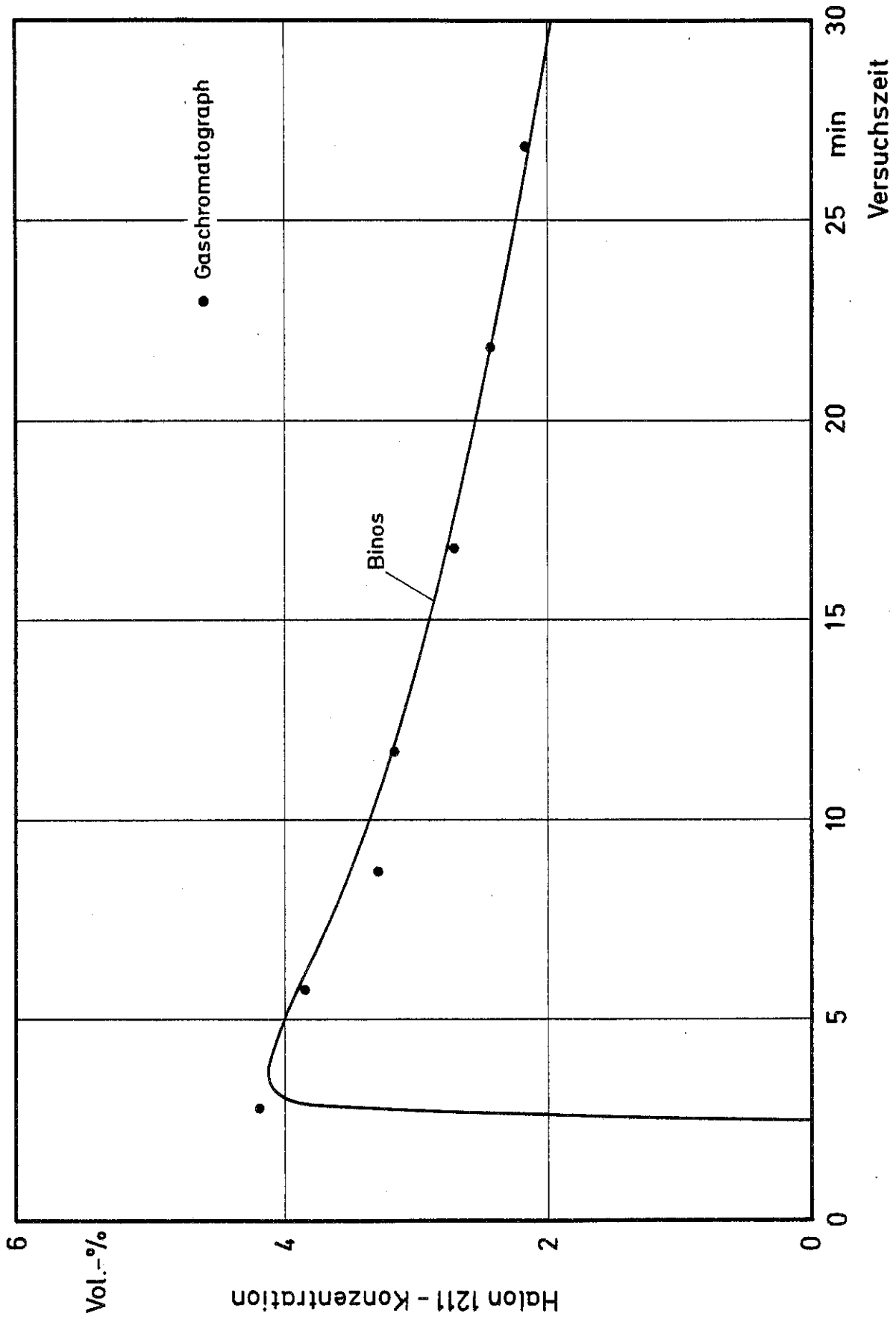


Bild 17. Verlauf der örtlichen Konzentration von Halon 1211 in Abhängigkeit von der Versuchszeit.

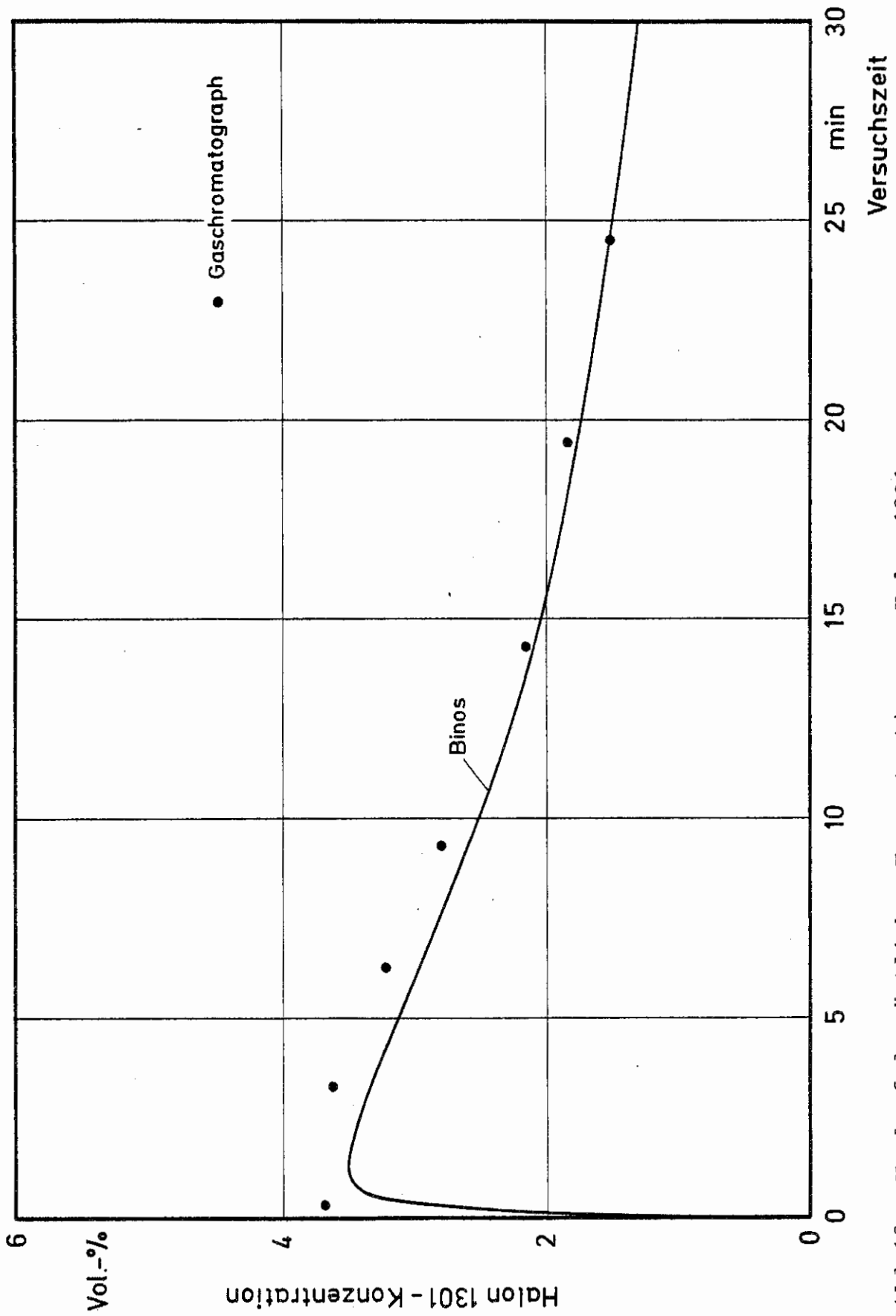


Bild 18. Verlauf der örtlichen Konzentration von Halon 1301 in Abhängigkeit von der Versuchszeit.

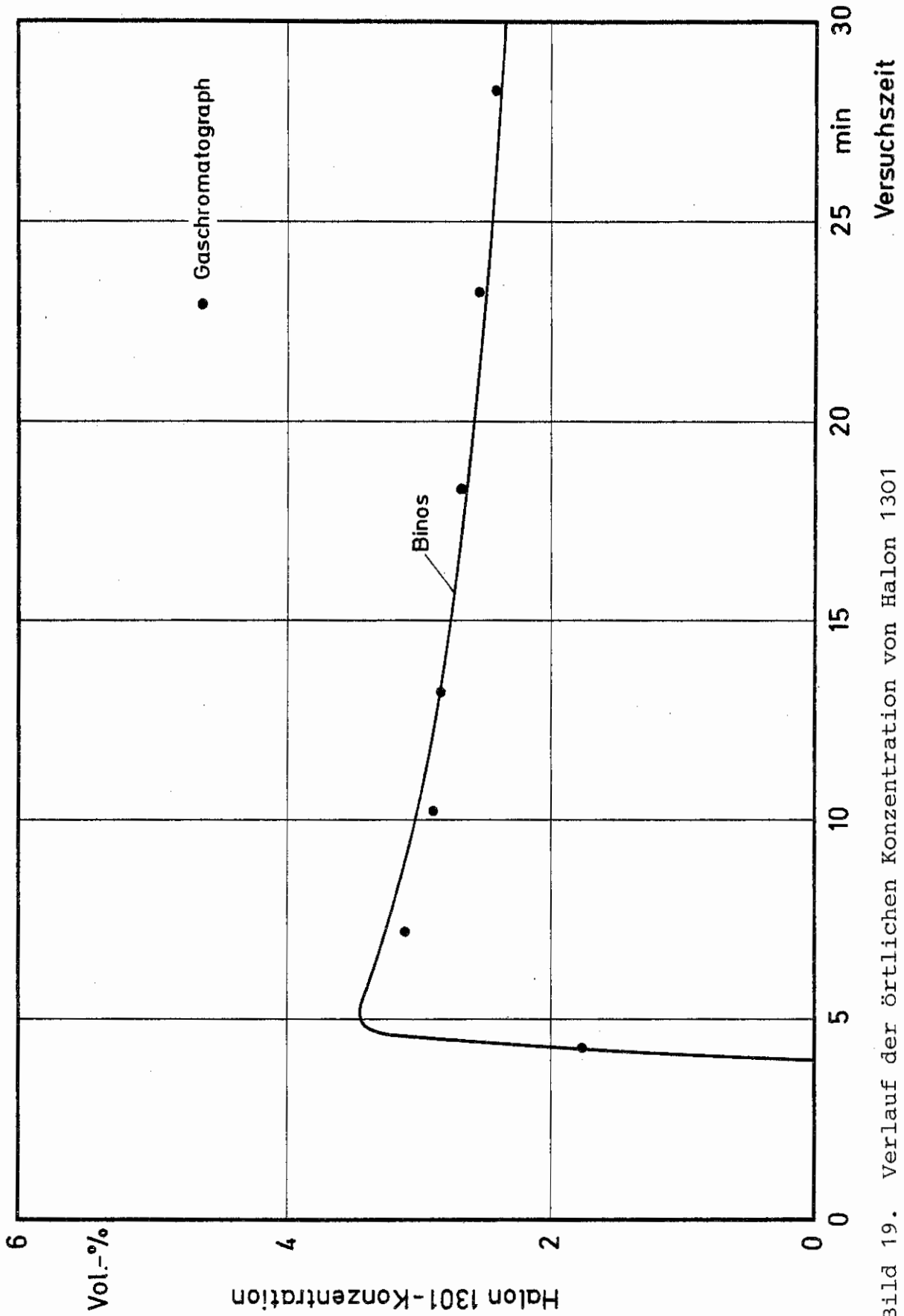


Bild 19. Verlauf der örtlichen Konzentration von Halon 1301 in Abhängigkeit von der Versuchszeit.