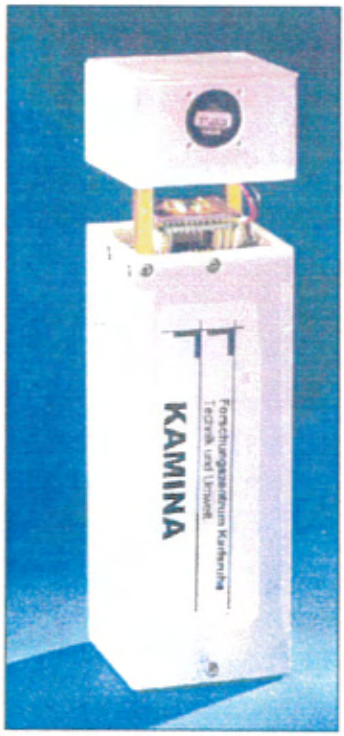
Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Institut für Instrumentelle Analytik

Abschlußbericht

zur Anwendungsstudie des
Karlsruher Gassensor-Mikroarrays
für die schnelle Brandgasanalytik
im Auftrag der
Forschungsstelle für Brandschutztechnik
an der Universität Karlsruhe (TH)



Karlsruhe, Dezember 2000

VERANTWORTLICHE MITARBEITER

DR. JOACHIM GOSCHNICK
Leitung der Arbeitsgruppe Gassensorik und Oberflächenanalytik
☎ 07247 / 82-2628
Fax 07247 / 963905
E-mail goschnick@ifia.fzk.de

DR. MICHAEL HARMS
Durchführung und Auswertung der Untersuchungen
☎ 07247 / 82-2580
Fax 07247 / 82-4606
E-mail michael.harms@ifia.fzk.de

ANSCHRIFT
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Institut für Instrumentelle Analytik
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen

INTERNET
http://ifiasurf5.fzk.de/mox-sensors

Vorwort

Äußeres Erscheinungsbild von Bränden sind Flammen und Rauchentwicklung. Während Flammen auf den Bereich über dem Brandgut begrenzt sind, kann sich der Brandrauch, je nach den äußeren Bedingungen, auch auf weite Bereiche ausbreiten. Im Brandrauch befinden sich vielfach hochtoxische Atemgifte. Neben dem gefährlichen Kohlenmonoxid gibt es jedoch in zunehmendem Maße eine ganze Palette weiterer Giftgase. Durch die steigende Verwendung von Kunststoffen und Chemikalien kommt es im Brandfall zur Bildung von äußerst giftigen und ätzenden Rauchgasen. Sie gefährden betroffene Personen über die Atemwege und führen ohne entsprechende Schutzmaßnahmen zur sogenannten Rauchgasvergiftung.

Die Toxizität des Rauches ist in erster Linie vom entstehenden Kohlenmonoxid (CO) abhängig, es können jedoch bei bestimmten Kunststoffen auch Blausäure (HCN), Ammoniak (NH_3), Salzsäure (HCl), Stickoxide (NO_x) etc. in nicht vernachlässigbaren Mengen auftreten.

Eine Literaturstudie über die Abschätzung der gesundheitlichen Folgen von Großbränden durch Klaus Buff und Helmut Greim[1] kam zu dem Ergebnis, daß bei allen strukturellen Bränden sowie bei Brandgut unbekannter Zusammensetzung die aufgelisteten vier toxisch relevanten Stoffe gemessen werden sollten:

Chlorwasserstoff, Cyanwasserstoff, Formaldehyd, Kohlenmonoxid

Zusätzlich toxikologisch relevante Brandprodukte spezieller Brände wären u.a.:

Brandgut	Toxisch relevante Brandprodukte
Baumwolle	Acrolein
Düngemittel	Ammoniak
Natur- und Kunstfasern	Schwefeldioxid
Zelluloid	Stickstoffdioxid
Fluorhaltige Kunststoffe	Fluorwasserstoff
Polyurethan-Schaumstoffe	Toluylendiisocyanate (TDI)

Der Nachweis von o.g. Gefahrstoffen und die Probenahme sind abhängig von der Lage, den personellen und gerätetechnischen Möglichkeiten sowie von den spezifischen Stoffeigenschaften der beteiligten Gefahrstoffe. Eine Vielzahl neuer Gerätetechniken, in denen sehr verschiedene Messprinzipien einzeln oder gleichzeitig zur Anwendung kommen, befindet sich zurzeit in der Entwicklung oder serienreif auf dem Markt. Aussagen über eine generelle Eignung können noch nicht getroffen werden.

Die Anwendung komplexer Analysegeräte stellt aber erhöhte Anforderungen an das Bedienungspersonal. Diese Geräte werden daher nur an wenigen Standorten vorgehalten. Erforderlich ist dann ein kostengünstiges Gerät, welches vorort die Erkennung, die räumliche Ausdehnung und den Transport von Brandgasen schnell detektieren kann.

Die Karlsruher Mikronase KAMINA könnte in der Lage sein, komplexe Gasgemische mit hoher Sensitivität zu erfassen und zu bewerten. Die nachfolgende Anwendungsstudie zeigt, ob die "elektronische Nase" diese Erwartungen erfüllt.

Karlsruhe, im Januar 2001

Peter Basmer
Forschungsstelle für Brandschutztechnik
an der Universität Karlsruhe (TH)

[1] Klaus Buff, Helmut Greim: Abschätzung der gesundheitlichen Folgen bei Großbränden. Bundesamt für Zivilschutz, Teilbereich Toxikologie, Neue Folge Band 25

INHALTSVERZEICHNIS

1. ZIELSETZUNG DER STUDIE 1

2. TECHNOLOGIE 1

2.1. Die KArlsruher MIkroNAse: KAMINA 1

2.1.1. Detektionsprinzip von Metalloxid-Halbleitersensoren 4

2.1.2. Das Funktionsprinzip des Gassensor-Mikroarrays 4

2.1.3. Stand und Perspektive der Entwicklung 5

2.2. Bestimmung der Nachweiskenngrößen 4

2.2.1. Sensorteststand für Pulsexpositionsreihen 4

2.2.2. Datenauswertung 8

3. ARBEITSPROGRAMM 10

4. ERGEBNISSE 11

4.1. Orientierende Untersuchungen 11

4.1.1. Sensorsignale 11

4.1.2. Nachweisgrenzen 11

4.1.3. Ansprechzeiten 12

4.1.4. Auswahl des optimalen Chiptyps 13

4.2. Detailuntersuchungen 14

4.2.1. Mediansignal und Nachweisgrenzen 14

4.2.2. Reproduzierbarkeit und wechselnde Luftfeuchten 16

4.2.3. Erkennung und Unterscheidbarkeit der Prüfgase 17

4.3. Praxistest 21

4.3.1. Versuchsaufbau und -durchführung 21

4.3.2. Auswertung und Beurteilung 26

4.4. Zusammenfassung der Ergebnisse 33

ANHANG Teil 1

ANHANG Teil 2

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1: Der derzeitige Aufbau der KAMINA 2

Abb. 2: Prinzip der Gasdetektion durch Metalloxid-Halbleitersensoren am Beispiel der Methandetektion. 4

Abb. 3: Aufbau und Prinzipskizze des Karlsruher Gassensor-Mikroarrays 5

Abb. 4: Nächste Generation der KAMINA-Elektronik und die Kompakt-KAMINA 6

Abb. 5: Gassensorteststand zur Durchführung von Pulsexpositionsexperimenten 7

Abb. 6: Beispiel der zeitlichen Abfolge der Gaspulse und der Reaktion eines SP-Chips bei 250 °C - 300 °C 8

Abb. 7: Prinzip der Bestimmung der Nachweisgrenze anhand der Kalibriergeraden. 9

Abb. 8: Prinzip der Bestimmung der Ansprechzeit in einem Pulsexpositionsexperiment 9

Abb. 9: Vergleich der Sensorsignale des SP- und des WO-Chips für Prüfgaskonzentrationen von 10 ppm 11

Abb. 10: Vergleich der Nachweisgrenzen des SP- und des WO-Chips 12

Abb. 11: Vergleich der Ansprechzeiten des SP- und des WO-Chips für Prüfgaskonzentrationen von 10 ppm 13

Abb. 12: Mediansignale aus Vor- und Detailuntersuchungen 14

Abb. 13: Nachweisgrenzen aus Vor- und Detailuntersuchungen 15

Abb. 14: Reproduzierbarkeit und Feuchteeinfluß: Prozentuale Abweichung 16

Abb. 15: Signalmuster des SP-Chips von Kohlenmonoxid und Ammoniak 17

Abb. 16: Analyse der Signalmuster nach 2 und 30 min Testgasexposition durch LDA 19

Abb. 17: Analyse der Signalmuster aus der Detailuntersuchung durch LDA 19

Abb. 18: Analyse der Signalmuster aus Vor- und Detailuntersuchung durch LDA 19

Abb. 19: Skizze des Versuchsaufbaus 21

Abb. 20: Vorrichtung zur Verbrennung der Proben 22

Abb. 21: Sondenführung an der Außenseite des Verbrennungsofens 23

Abb. 22: Meßstandaufbau 23

Abb. 23: Diverse Brandgüter und Brände 25

Abb. 24: Verlauf des Mediansignals der KAMINA im Vergleich zum Konzentrationsverlauf von SO_2 und CO 27

Abb. 25: Klassifizierung der Sensorsignale nach toxischen Brandgasen mittels LDA 29

Abb. 26: Klassifizierung der Sensorsignale nach Brandgütern (1. Versuchsreihe) mittels LDA 30

Abb. 27: Klassifizierung der Sensorsignale nach Brandgütern (2. Versuchsreihe, Pyrolyseversuche) mittels LDA 32

1. Zielsetzung der Studie

Das Ziel der im Auftrag der Forschungsstelle für Brandschutztechnik durchgeführten Studie war die Prüfung des Anwendungspotentials des Karlsruher Gassensor-Mikroarrays für eine schnelle Charakterisierung von Brandgasen im Hinblick auf ihr Gefährdungspotentials und als Entscheidungshilfe für die Brandbekämpfung. Die Ergebnisse könnten als Grundlage für die Entwicklung eines mobilen gassensorischen Systems dienen, das vor Ort die Erkennung, räumliche Ausdehnung und den Transport von Brandgasen schnell detektieren kann. Zu diesem Zweck wurden zwei verschiedene Typen des Gassensor-Mikroarrays zunächst auf ihre grundlegenden Detektionseigenschaften für die ausgewählten Leitgase der Anwendung untersucht, woraufhin eine Auswahl des bestgeeigneten Chiptyps und seiner optimalen Betriebsbedingungen erfolgte. Dieser Chiptyp wurde in einer zweiten Phase der Studie detaillierten Untersuchungen unterzogen, wobei die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, die Unterscheidungsfähigkeit für verschiedene Gase und die Querempfindlichkeit für Luftfeuchteänderungen im Vordergrund standen. In abschließenden Praxistests wurde die **Karls**ruher **Mikronase** KAMINA, eine komplette elektronische Nase in Größe einer Getränkedose, unter Brandbedingungen in verschiedenen Modellszenarios getestet.

2. Technologie

2.1. Die KArlsruher MIkroNAse: KAMINA

Am Forschungszentrum Karlsruhe wird ein Gassensorsystem mit Gasunterscheidungsvermögen entwickelt, das hohe analytische Leistung mit niedrigstem Preis und geringer Baugröße kombiniert, um die Ausrüstung von Massenprodukten mit einer solchen Elektronischen Nase zu ermöglichen. Dadurch erschließen sich unzählige Möglichkeiten, um einerseits Massenprodukte im Umfeld gasemittierender oder gasverbrauchender Prozesse mit einer Überwachungsfunktion auszustatten oder darüber hinaus autonome intelligente Funktionen zu ermöglichen. Zu den Anwendungen zählt beispielsweise das Automobil mit Abgasüberwachung, Motorsteuerung, Betriebsstoffüberwachung und Klimaregelung. Die intelligente Haushaltstechnik ist ein weiterer Bereich, wo etwa ein Kühlschrank mit Lebensmittelfrischeüberwachung, automatisiertes Kochen, Backen und Braten oder das Bügeleisen mit Textilerkennung und Überhitzungsschutz mit einer entsprechend kostengünstigen Elektronischen Nase realisiert werden kann. Die Gebäudetechnik mit Luftqualitätsmanagement, gasanalytischer Brandfrüherkennung und abgasgeregelter Heizanlage kann ebenfalls erheblich von einer Elektronischen Nase profitieren. Nicht zuletzt erschließen sich zahlreiche Anwendungen in der privaten medizinischen Diagnostik, wie z.B. eine intelligente Zahnbürste die über die Atemanalyse mit Elektronischer Nase Mundgeruch, Zahnfäule und weiter Krankheiten frühzeitig melden kann.

Die KAMINA (KArlsruher MIkroNAse) ist eine komplette Elektronische Nase im Format einer Getränkedose (s. Abb. 1), die als Sensorsystem ein fingernagelgroßes neuartiges Mikroarray und zugleich die gesamte Betriebselektronik sowie Probenahme enthält. Ein Array ist eine Anordnung von vielen Sensoren, deren unterschiedliches analytisches Verhalten, zu einem möglichst charakteristischen Signalmuster führt, das bei Verwendung von Gassensoren zur Unterscheidung von Gasen dient. Das weltweit patentierte Gradienten-Mikroarray des Forschungszentrums Karlsruhe besteht aus einem in viele Segmente (Standard 38) untergliederten Metalloxidfilm, dessen elektrische Leitfähigkeit empfindlich auf die Luftzusammensetzung reagiert. Die durch Gradiententechnik (s.u.) zu unterschiedlicher Gasreaktion befähigten Sensorsegmente liefern gascharakteristische Leitfähigkeitsmuster, mit denen Gase oder Gaskollektive wie Gerüche erkannt und quantifiziert werden können.

Abb. 1: Derzeitiger Aufbau der KAMINA (Version II) mit mikrokontrollergesteuertem Betriebsgerät (Vordergrund), einem Notebook-PC zur Auswertung und zur Online-Datenanzeige, sowie dem Netzteil.

Die KAMINA ist ein voll funktionsfähiger Demonstrator einer Elektronischen Nase auf der Basis dieser neuartigen Arraytechnologie, um deren Leistungsfähigkeit in praktischen Anwendungen unter Beweis stellen zu können. Der Demonstrator wird kontinuierlich weiterentwickelt und ist weitgehend an verschiedenste Anwendungen anpassbar. So kann eine aktive Gaszufuhr (wahlweise Mikropumpe oder Ventilator) oder ein Partikelfilter für den Schutz des Sensorsystems eingesetzt werden. Die mikroprozessorgesteuerte Betriebselektronik kann im Sekundentakt die Widerstände der Sensorsegmente messen und verfügt über eine serielle Standardschnittstelle, über die eine momentane Kontrolle des Meßsystems mittels PC erfolgt, der eine on-line-Visualisierung und auch eine momentane Datenauswertung erlaubt. Die Versorgungsspannung der KAMINA beträgt wahlweise 220 V oder 12 V für den mobilen Betrieb.

Zur Signalauswertung stehen verschiedene Verfahren der multivariaten Datenanalyse zur Verfügung. Es ist für die nahe Zukunft geplant, die KAMINA auf autonomen Betrieb umzustellen, indem die Peripherie der KAMINA auf Bedieneinheit und Anzeige reduziert wird und die gesamte Software inklusive Auswertung in den Mikroprozessor der KAMINA hineinverlagert wird.

Schon seit geraumer Zeit ist klar, daß die KAMINA nicht nur ein Ausrüstungsgegenstand für Konsumprodukte sein wird, sondern auch für andere Anwendungsbereiche attraktiv ist. Die Kleinheit und der geringe Preis genauso wie die gasanalytische Leistung zu On-line-Bedingungen haben eine rege Nachfrage auch industrieller Anwender ausgelöst, deren Anforderungen - sei es für die Entwicklung, die Wareneingangskontrolle, die Produktionsüberwachung oder die Qualitätsendkontrolle - die KAMINA durchaus gewachsen ist. Etliche praktische Erprobungen haben das bereits unter Beweis gestellt.

2.1.1. Detektionsprinzip von Metalloxid-Halbleitersensoren

Das Prinzip der Leitfähigkeitsmessung an n-halbleitenden Metalloxiden zur Detektion gasförmiger Atmosphärenbestandteile ist seit Jahrzehnten bekannt und bewährt. Wird als Detektorschicht eine Metalloxidoberfläche - aus z. B. SnO_2 oder WO_3 wie bei der KAMINA - in sauerstoffhaltiger Atmosphäre auf mehrere hundert Grad Celsius gebracht, so entstehen hochreaktive adsorbierte Sauerstoffspezies an der Oberfläche (s. Abb. 2). Enthält die umgebende Luft der Metalloxidoberfläche nun oxidierbare Gase wie z. B. Methan oder Wasserstoff, findet unter Verbrauch des adsorbierten Sauerstoffs eine Oxydation dieser Gase an der Oberfläche statt Oxidationsprozess statt, durch den Elektronen freigesetzt werden. Die daraus resultierende Leitfähigkeitserhöhung erlaubt eine Detektion der Konzentration des oxidierenden Gases in der Atmosphäre. Verschwindet das Nachweisgas aus der Atmosphäre, so stellen sich durch Sauerstoffadsorption die ursprünglichen Verhältnisse an der Detektoroberfläche mit entsprechend geringer elektrischer Leitfähigkeit wieder ein. Durch andere Reaktionsmechanismen können auch reduzierbare Gase - wie NO_2 oder CCl_4 - oder reaktionsträge Gase - wie CO_2 - nachgewiesen werden. Insofern besteht Empfindlichkeit, wenn auch in unterschiedlichem Ausmaß, für fast alle Gase. Nur sehr reaktionsträge Gase wie Edelgase und Stickstoff sind mit Metalloxidsensoren nicht nachzuweisen.

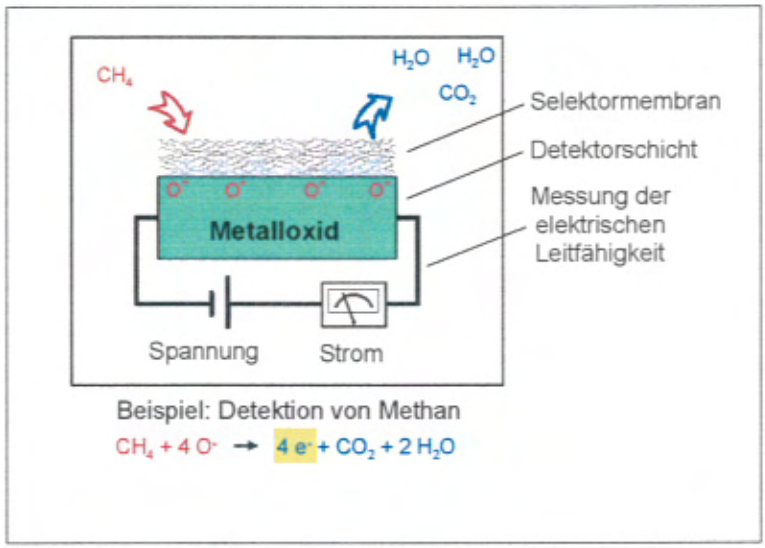
Die Abhängigkeit des Sensorsignals[1] von der Konzentration des Analyten ist – analog zum Reizverhalten der menschlichen Riechzellen – durch eine Potenzfunktion gegeben. Damit zeigen Metalloxid-Leitfähigkeitssensoren ein nichtlineares Detektionsverhalten. Durch Logarithmieren des Sensorsignals lässt sich die Potenzfunktion aber in doppeltlogarithmischer Darstellung als lineare Funktion (Gerade) in Abhängigkeit von der Konzentration wiedergeben.

Zu den Vorzügen von Metalloxid-Halbleitersensoren gehört neben dem ausgezeichneten, im Sekundenbereich liegenden Ansprechverhalten, auch die große Bandbreite der detektierbaren Gase, die hohe Empfindlichkeit, sowie die niedrigen Nachweisgrenzendes Sensorarrays, welche für die meisten organischen und anorganischen Gase im ppm-Bereich oder gar darunter liegen.

[1] Das Sensorsignal S ist als relative Leitfähigkeitsänderung: $\frac{\Delta G}{G_o} = \frac{G - G_0}{G_o} = \frac{G}{G_0} - 1$ definiert

Abb.2: Prinzip der Gasdetektion durch ein Metalloxidsegment am Beispiel der Methandetektion. Beim Mikroarray der KAMINA sitzt ein Metalloxidfilm unter einer ultradünnen Membran, die den Zugang der Gase zum eigentlichen Gasdetektor selektiv steuert.

(Erläuterungen siehe Text)



2.1.2. Funktionsprinzip des Gassensor-Mikroarrays

Die große Vielfalt detektierbarer Gase ist für einen einzelnen Metalloxid-Gassensor ein erheblicher Nachteil, wenn hohe Selektivität für eine bestimmte Atmosphärenkomponente in einer Mischung verlangt wird. Es lässt sich aber ein Sensorsystem mit der Fähigkeit zur Gasunterscheidung aufbauen, wenn eine Vielzahl unterschiedlicher Sensoren zu einem sog. Sensorarray zusammengefasst wird, dessen Sensoren unterschiedlich auf Gase ansprechen, so dass deren Signale bei verschiedenen Gasatmosphären charakteristische Signalmuster liefern. Ausgehend von diesen Signalmustern ist mit Hilfe von Musteranalyseverfahren eine Unterscheidung und Wiedererkennung von Gasmischungen möglich. Dieser Vorgang ist dem Riechsinn des Menschen sehr ähnlich, bei dem die Signale von ca. 1.000 verschiedenen Rezeptortypen in der Riechschleimhaut geruchsspezifische Reizmuster im Riechkolben (Bulbus olfactorius) abbilden, die dann durch die Riechrinde des Gehirns einem bestimmten Geruch zugeordnet werden.

Das Karlsruher Gradienten-Mikroarray (siehe Abb. 3) realisiert das Prinzip eines Sensorarrays in besonders einfacher Weise, indem auf einem fingernagelgrossen Sensorchip (Standardausdehnung 9 x 10 mm) ein Metalloxidfeld durch Streifenelektroden in 38 Segmente unterteilt wird. Durch Messung des Widerstandes zwischen zwei benachbarten Elektroden resultiert je ein Sensorsignal. Die Betriebstemperatur des Sensorchips - die üblicherweise zwischen 200 °C und 350 °C liegt - wird durch vier Heizmäander erzeugt, die auf der Rückseite des Chips angebracht sind. Die Regelung der Heizleistung erfolgt mit Hilfe zweier Widerstandstemperaturfühler auf der Chipoberseite, jeweils einer zu jeder Seite des Metalloxidfelds. Die unterschiedliche Empfindlichkeit der einzelnen Sensorelemente wird durch eine zweifache Gradiententechnik erzielt. Das bedeutet, dass bestimmte Einflußgrößen auf das Detektionsverhalten gezielt von Sensorelement zu Sensorelement variiert werden. So wird zum einen ein Temperaturgradient über die Länge des Chips eingestellt, indem jedes der vier Heizelemente mit einer unterschiedlichen Heizleistung betrieben wird. Zum anderen ist die gesamte Chipoberfläche mit einer gaspermeablen Membran aus SiO_2 beschichtet, die quer über das gesamte Sensorarray eine ansteigende Dicke aufweist,

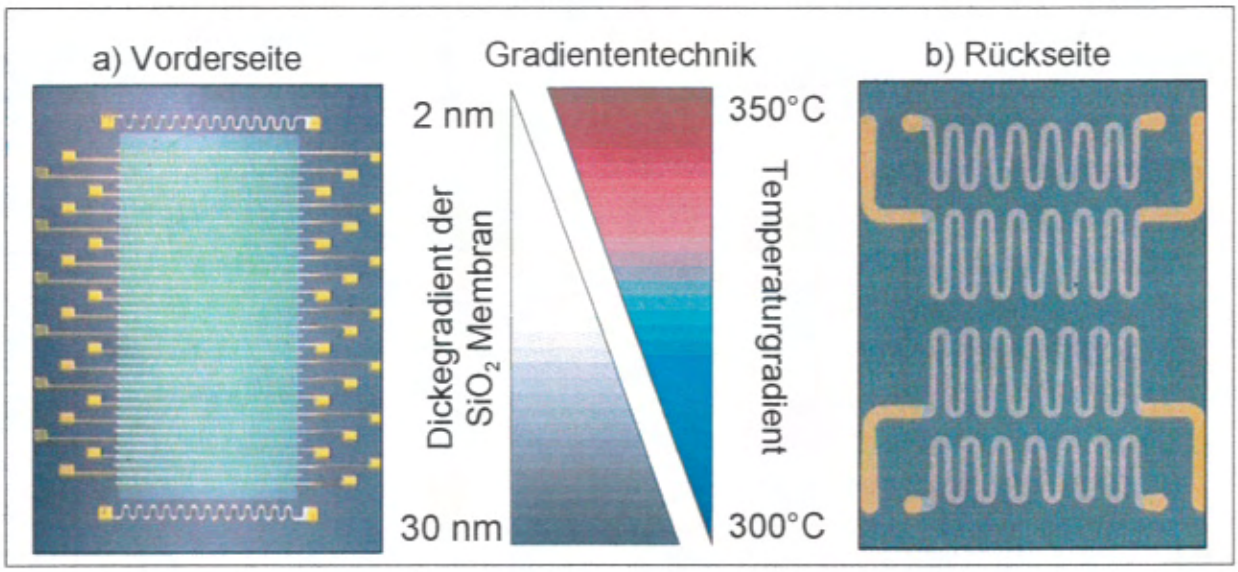


Abb. 3: Aufbau und Prinzipskizze des Karlsruher Gradienten-Mikroarray. a) Chipvorderseite mit rechteckigem Metalloxidfeld, das beim Standardchip durch 39 Streifenelektroden in 38 Sensorsegmente unterteilt ist. Am oberen und unteren Ende des Chips befindet sich ein Temperaturfühler. b) Chiprückseite mit vier voneinander unabhängigen Heizmäandern. Das Prinzip der angewandten Gradiententechnik ist in der Mitte skizziert: Durch stetige stationäre Variation der Oberflächentemperatur und der Dicke der gaspermeablen SiO_2-Beschichtung resultiert für jedes Sensorelement ein individuelles Nachweisverhalten, das sich aber nur graduell von dem seiner Nachbarsensorelemente unterscheidet.

woraus für jedes Sensorelement ein unterschiedliches Empfindlichkeitsspektrum resultiert, d. h. die Selektivität jedes Sensorelements sich graduell von seinem Nachbarelement unterscheidet.

Entsprechend dem menschlichen Riechvorgang führt die Messung verschiedenartiger Gasatmosphären zu unterschiedlichen Signalmustern des Sensorarrays. Diese können in der Auswertesoftware der KAMINA mit Hilfe von Musteranalyseverfahren wie der Hauptkomponentenanalyse (PCA), der Linearen Diskriminanzanalyse (LDA) oder Künstlichen Neuronalen Netzen (ANN) ausgewertet werden, wodurch eine qualitative Analyse der Zusammensetzung von Gasgemischen möglich ist. Um auch quantitative Aussagen zu gestatten, wurde ein entsprechender Algorithmus (Partial Least Square-Verfahren, PLS) in die KAMINA eigene Software integriert.

2.1.3. Stand und Perspektive der Entwicklung

Die Elektronik der bisherigen KAMINA II (s. Abb. 1) wird selbstverständlich weiterentwickelt, um in Größe und Preis ein für Massenprodukte akzeptables Maß zu erreichen. Die nächste Generation, die KAMINA III wird im Gegensatz zur KAMINA II insgesamt auf nur noch einer Trägerplatine untergebracht werden. Dadurch wird eine Verkleinerung und Kostenreduktion erreicht werden können (siehe Abb. 4a). Darüber hinaus wird die KAMINA III mit einem von einer Sekunde auf 200 Millisekunden verkürzten Messtakt arbeiten können und die obere Messbereichsgrenze bei der Widerstandsmessung von bisher 55 MOhm auf 250 MOhm

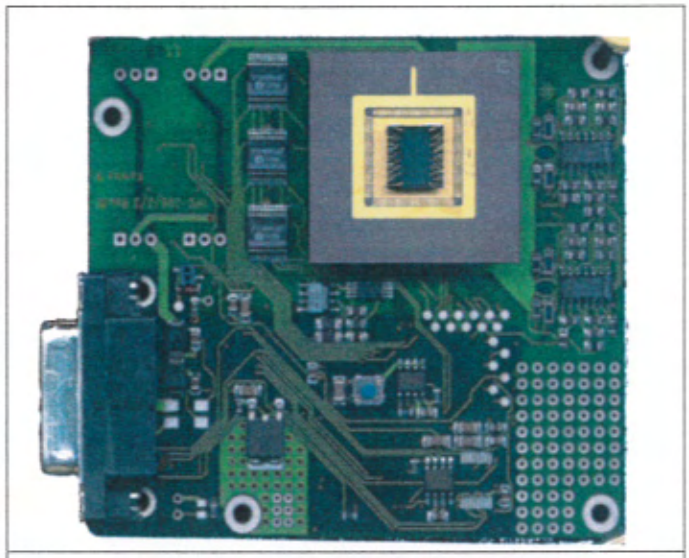


Abb. 4a: Nächste Generation der KAMINA-Elektronik. Die KAMINA III baut auf nur einer Platine auf, die auch den Mikroarraychip trägt. (Draufsicht).

Abb. 4b: Die Kompakt-KAMINA der vierten Generation, wie sie für die Verwendung in Massenprodukten aufgebaut wird.

erhöhen. Trotz der erheblichen Verbesserungen ist dies noch nicht die Elektronik, die im Massenprodukt eingesetzt werden kann, sondern nur eine wichtige Vorstufe dazu.

Die KAMINA III befindet sich in der Endphase der elektronischen Prüfung und kann bald im praktischen Betrieb erprobt werden. Die Entwicklung beschäftigt sich inzwischen bereits mit der KAMINA IV, die als erste ihrer Art die Masseproduktttauglichkeit besitzen wird. Sie wird auf einer Platine kleiner als eine Scheckkarte das Gradienten-Mikroarray und die gesamte Betriebselektronik unterbringen (s. Abb. 4b).

2.2. Bestimmung der Nachweiskenngrößen

Die Bestimmung der Nachweiseigenschaften des Sensorsystems für die anwendungsrelevanten Modellgase erfolgte durch das sogenannte Pulsexpositionsverfahren. Dabei wird der Sensorchip zunächst synthetischer Luft definierten Luftfeuchte ausgesetzt, worauf ein Konzentrationspuls eines Zielgases mit möglichst kurzen Anstiegs- und Abklingzeiten erfolgt. An einen Expositionspuls schließt sich eine sogenannte Erholungsphase an, bei der der Sensor wieder mit synthetischer Luft angeströmt wird. Es werden mehrere Pulsexpositionen bei verschiedenen Gaskonzentrationen durchgeführt.

2.2.1. Sensorteststand für Pulsexpositionsreihen

Zur Durchführung der Pulsexpositionen wird ein computergesteuertes Gasmischsystem (s. Abb. 5) eingesetzt, welches durch Massendurchflußmesser und pneumatische Ventile eine gezielte Einstellung der Gaskonzentration und der Luftfeuchte ermöglicht. Zur Überwachung der Pulsform und der tatsächlich dem Sensorchip zugeführten Gaskonzentration und Luftfeuchte wurden als Referenz Analysegeräte (FTIR, PID) eingesetzt.

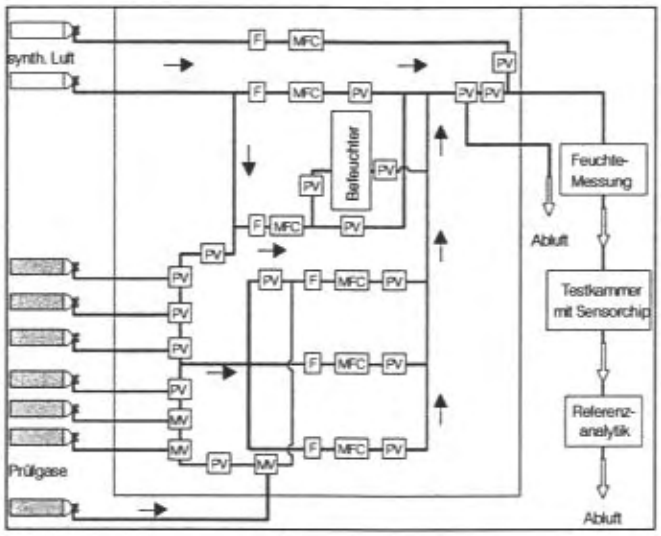
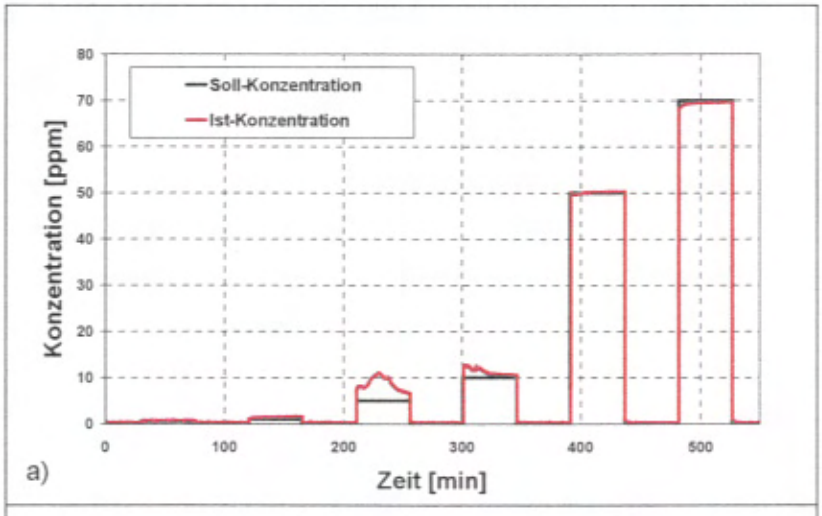


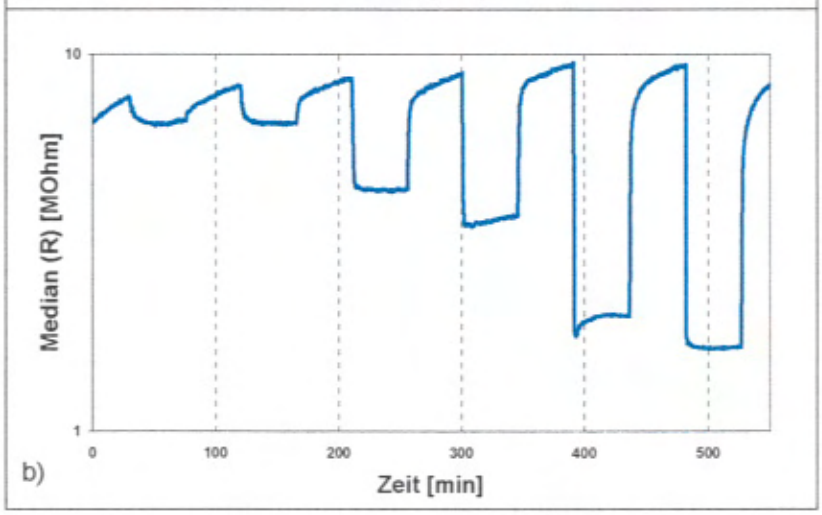
Abb. 5: Sensorteststand zur Durchführung von Pulsexpositionen des zu prüfenden Gassensor-Mikroarrays mit einem Gasmischsystem. Die Prüfgase liegen verdünnt in synthetischer Luft vor. MFC = Massendurchflußmesser, PV = Pneumatisches Ventil, MV = Manuelles Ventil.

In Abb. 6 ist beispielhaft der Verlauf einer Pulsexpositionsmeßreihe dargestellt. Der obere Teil der Abbildung vergleicht Soll- und Ist-Konzentrationsverlauf einer Acrolein-Exposition für Konzentrationen von 1 bis 70 ppm. Der Prüfgas-Gehalt des 5 ppm-Pulses mußte aufgrund der Ergebnisse der Referenzanalytik geringfügig korrigiert werden. Im unteren Teil der Abb. 6 ist die Reaktion der 38 Sensorelemente eines SP-Chips bei 300 - 250 °C auf die Gaspulse dargestellt. Es wird als repräsentatives Maß der Median als Mittelwert aller Sensorsignale dargestellt.

Abb. 6: a) Beispiel der zeitlichen Abfolge der Gaspulse von 1 – 70 ppm Acrolein. Die Ist-Konzentrationen wurden mit dem PID gemessen.



b) Reaktion der 38 Sensorelemente eines SP-Chips bei 300 °C-250 °C. Die Darstellung zeigt repräsentativ für die Sensorelemente den Medianwert ihrer Mittelwerte. Die Luftfeuchte betrug konstant 60 % r. F.



2.2.2. Datenauswertung

Die Bestimmung der Detektionskenngrößen eines Sensorchips erfolgte durch Auswertung der Verläufe der 38 Sensorwiderstände, die durch Pulsexpositionsmeßreihen ermittelt wurden (s. Abb. 6):

- Das **Sensorsignal** jedes Arrayelements wird definiert als relative Leitfähigkeitsänderung

$$(G_c - G_o) / G_o = (G_c / G_o) - 1 = (R_o / R_c) - 1$$

G_c = Leitfähigkeit bei der Konzentration c

G_o = Leitfähigkeit bei c = 0

R_c = Widerstand bei Konzentration c

R_o = Widerstand bei c = 0

eines Sensorelementes bei einer bestimmten Prüfgaskonzentration c, bezogen auf den Leitfähigkeitswert $G_o = G_{c=0}$ in prüfgasfreier Luft. Um einen Sensorchip mit 38 Sensorelementen zu charakterisieren, wird der Median der relativen Leitfähigkeitsänderung der 38 Elemente angegeben. Der Median ist diejenige Zahl, die in der Mitte einer Zahlenreihe liegt. Das heißt, die eine Hälfte der Zahlen hat Werte, die kleiner sind als der Median, und die andere Hälfte hat Werte, die größer sind als der Median. Für eine gerade Zahl von Werten wird der Mittelwert der beiden mittleren Werte angegeben. Im Vergleich zum

arithmetrischen Mittelwert besteht der Vorteil, daß Extremwerte aufgrund von Störungen nur geringen bzw. keinen Einfluß auf die Größe des Medians besitzen.

- Die **Nachweisgrenze** gibt die Konzentration eines Gases wieder, die vom Sensor mit Sicherheit noch detektiert werden kann. Sie wird aus der Kalibriergerade (= doppelt-logarithmische Auftragung Median $[(G_{(c)}/G_o) - 1] = f(c)$) durch Extrapolation zum Schnittpunkt des dreifachen Rauschwertes der relativen Leitfähigkeitsänderung $\Delta G/G_o$ bestimmt. Die dreifache Rauschamplitude wird als das Signifikanzlevel angegeben. Übersteigt die relative Leitfähigkeitsänderung dieses Niveau, wird sie als Sensorsignal klassifiziert. Die mittlere Rauschamplitude der betrachteten Gase ergab sich auf Basis der Daten der Anwendungsstudie zu 2.5 %. Das Prinzip der Bestimmung von Nachweisgrenzen ist in Abb. 7 grafisch dargestellt. Zur Charakterisierung eines Sensorchips in der Gesamtheit aller seiner Sensorelemente wird die Kalibriergerade des Medians benutzt.

- Die **Ansprechzeit** charakterisiert das zeitliche Ansprechverhalten des Sensors und wird als t_{90}-Wert angegeben. Die t_{90}-Zeit ist, wie in Abb. 8 dargestellt, als diejenige Zeit definiert, nach der das Sensorsignal bei einem Rechteckgaspuls 90 % des stationären Signalendwertes erreicht hat.

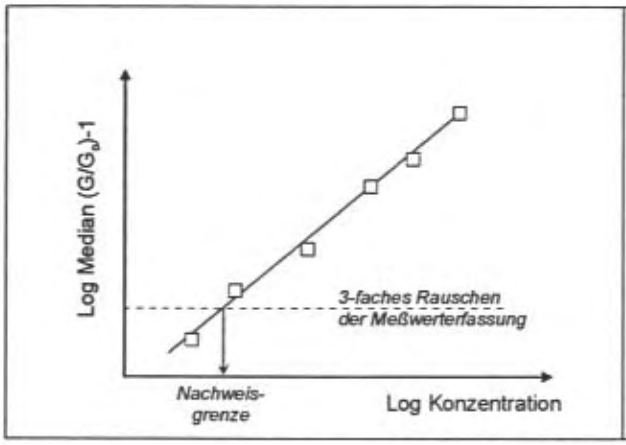


Abb. 7: Prinzip der Bestimmung der Nachweisgrenze anhand der Kalibriergeraden.

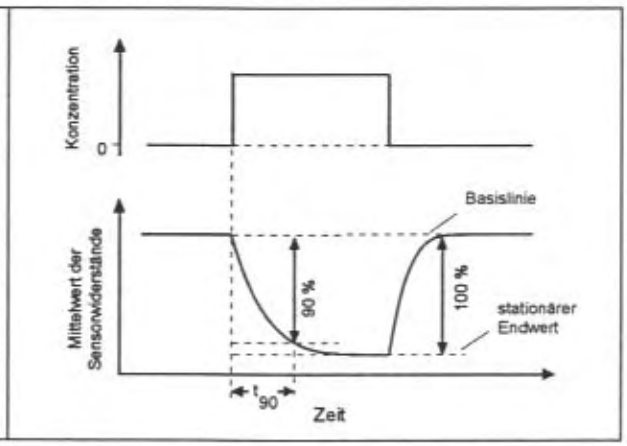


Abb. 8: Prinzip der Bestimmung der Ansprechzeit in einem Pulsexpositionsexperiment.

3. Arbeitsprogramm

Der Ablauf der Studie gliederte sich folgendermaßen:

1. **Orientierende Untersuchungen:** Um den für die Einschätzung des Gefährdungspotentials von Brandgas bestgeeigneten Chiptyp und seine optimalen Betriebsbedingungen zu bestimmen, wurden die Detektionseigenschaften (Sensorsignal, Nachweisgrenze und Ansprechzeit) der beiden in Tab. 1 charakterisierten Chiptypen für verschiedene Konzentrationen der Zielgase in synthetischer Luft bei konstant 60 % r. F. geprüft. Zur Bestimmung der optimalen Betriebsbedingungen wurden die Sensorchips bei einem fixen Temperaturgradienten von jeweils 50 °C in drei Temperaturintervallen getestet. Die Voruntersuchungen wurden an einem automatisierten Gasmischsystem (s. Abb. 5) durchgeführt, wobei die Sensorchips nicht mit der mobilen Betriebselektronik KAMINA, sondern mit einer kommerziellen Laborelektronik betrieben wurden. Als vereinbarte Zielgase wurden Benzol, Acrolein, Formaldehyd, Ammoniak, Kohlenmonoxid und Schwefeldioxid in jeweils vier Konzentrationen (1, 5, 10 und 40, 70 oder 100 ppm) gemessen.

2. **Detailuntersuchungen:** Der nach Auswertung der Voruntersuchungen ausgewählte Chiptyp wurde im Gasmischsystem ausführlicheren Messungen unterzogen. Um eine genauere Bestimmung der Kenngrößen durchführen zu können, wurden im Konzentrationsbereich von 0.5 bis 250 ppm sieben Konzentrationen je Zielgas gemessen. Zudem wurde die Reproduzierbarkeit der Kenngrößen des Sensorsystems in direkter Folge und die Langzeitstabilität des Sensorsignals bestimmt. Eine Musteranalyse sollte zeigen, ob durch die 38 Sensorelemente des Sensorarrays eine Unterscheidung und damit eine Erkennung der Zielgase möglich ist. Eine Untersuchung der Querempfindlichkeit gegenüber Luftfeuchte schloß die Detailuntersuchungen ab.

3. **Praxistest:** Der in den orientierenden Untersuchungen ausgewählte Chiptyp wurde mit der mobilen Elektronik KAMINA während des Praxistests betrieben. In zwei Testreihen von jeweils zwei Tagen Dauer wurden in der Brandversuchshalle der Forschungsstelle für Brandschutztechnik die Eigenschaften der KAMINA mit Hilfe von Verbrennungs- und Verschwelungsgasen diverser Modellbrände untersucht.

Tab. 1: Charakterisierung der in den orientierenden Untersuchungen getesteten Chiptypen.

	SP-Chip	WO-Chip
Metalloxid	SnO_2	WO_3
Dotierung	1 % Platin	keine
Membranmaterial	SiO_2	SiO_2
Dicke der Membran	Gradient: ca. 30 - 2 nm	Gradient: ca. 30 - 2 nm

4. Ergebnisse

4.1. Orientierende Untersuchungen

4.1.1. Sensorsignale

Ein Vergleich der Sensorsignale der beiden Chiptypen für Prüfgaskonzentrationen von 10 ppm in 60% Luftfeuchte bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen ist in Abb. 9 wiedergegeben. Während für alle Zielgase die Signale des SP-Chips deutlich über dem Signifikanzlevel (dreifache Rauschamplitude) lagen, konnte Schwefeldioxid durch den WO-Chip bei 10 ppm nicht mehr detektiert werden. Beim WO-Chip erfolgte durchgehend eine Abnahme der Signalhöhe mit zunehmender Temperatur, wogegen der SP-Chip in der Regel ein Optimum bei der mittleren Chiptemperatur aufwies. Der WO-Chip war allein bei der Detektion von Acrolein überlegen. Bezüglich der Signalhöhe zeigte sich somit der SP-Chip mit einer Betriebstemperatur von 250 – 300 °C als der besser geeignete Chiptyp.

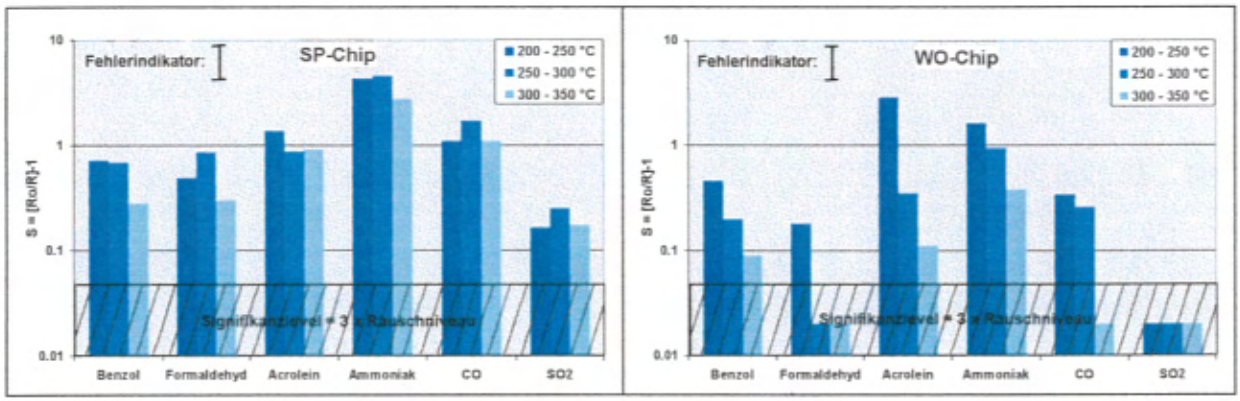


Abb. 9: Vergleich der Sensorsignale des SP- und des WO-Chips bei einer Gaskonzentration von 10 ppm in 60 % r. F. Dargestellt ist jeweils der Median der 38 Sensorelementsignale. Eingezeichnet ist auch das Signifikanzlevel, das dem dreifachen Rauschniveau entspricht. Der Fehlerbalken gibt die Reproduzierbarkeit der Meßwerte wieder, die üblicherweise ≤ 30 % beträgt.

4.1.2. Nachweisgrenzen

In Abb. 10 ist ein Vergleich der Nachweisgrenzen der verschiedenen Chipvarianten dargestellt. Da die Nachweisgrenzen durch ein Extrapolationsverfahren ermittelt worden sind, ist ihre Bestimmung mit einem größeren Fehler behaftet als die Bestimmung der Sensorsignale. Beim Vergleich der Resultate des SP-Chips ist kein gemeinsames Optimum für eine bestimmte Betriebstemperatur zu erkennen. So wurde für Benzol und Kohlenmonoxid bei 200 – 250 °C die deutlich beste Nachweisgrenze ermittelt, während für Formaldehyd und Schwefeldioxid eine Betriebstemperatur von 250 – 300 °C sich am geeignetsten erwies. Der WO-Chip zeigte dagegen die Tendenz, daß mit abnehmender Temperatur eine Verbesse-

rung der Nachweisgrenzen bewirkt werden konnte. Da mit dem WO-Chip auch bei der höchsten benutzten Testkonzentration von 40 ppm Schwefeldioxid kein Meßwert oberhalb des Signifikanzlevels detektiert wurde, muß die Nachweisgrenze mit größer 40 ppm angegeben werden. Grundsätzlich sind die mit dem WO-Chip ermittelten Nachweisgrenzen höher als diejenigen des SP-Chips. Aus diesem Grund ist der SP-Chip wiederum vorzuziehen.

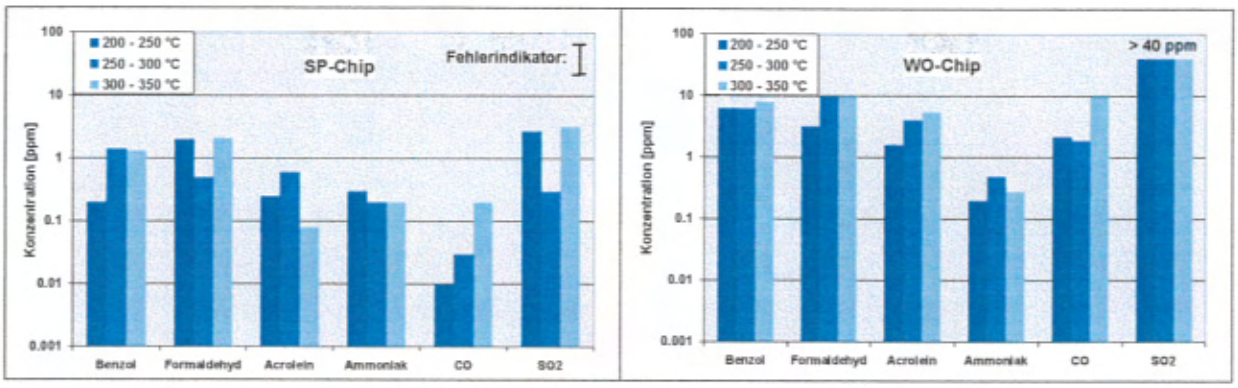


Abb. 10: Vergleich der Nachweisgrenzen des SP- und des WO-Chips bei verschiedenen Betriebstemperaturen. Der Fehlerbalken gibt die Bestimmungsgenauigkeit der Nachweisgrenze an, die auf ungefähr eine halbe Größenordnung abgeschätzt wurde.

4.1.3. Ansprechzeiten

In Abb. 11 ist der Vergleich der t90-Werte der beiden Chiptypen für Prüfgaspulse von 10 ppm bei einer Luftfeuchte von 60 % wiedergegeben. Die t_{90}-Werte für Schwefeldioxid wurden für den WO-Chip nicht ermittelt, da die Nachweisgrenze dieses Gases oberhalb der höchsten gemessenen Konzentration von 40 ppm lag. Der SP-Chip liefert für den Temperaturbereich von 300 –350 °C sehr schnelle Ansprechzeiten um drei Minuten oder besser, mit Ausnahme von Schwefeldioxid. Grundsätzlich soll an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen werden, daß diese Ergebnisse nicht aus Messungen mit der KAMINA resultieren, sondern aus Untersuchungen mit dem Laboraufbau. Die Ansprechzeiten der KAMINA waren wie in Kap. 4.3 beschrieben wesentlich kürzer.

Die mit dem WO-Chip erzielten Ansprechzeiten waren meistens wenige Minuten länger. Nur Benzol wurde schneller mit dem WO-Chip bei den beiden niedrigeren Betriebstemperaturen detektiert. Somit schneidet auch beim Vergleich der Ansprechzeiten der SP-Chip besser als der WO-Chip ab, mit Vorteilen bei einer hohen Betriebstemperatur von 300 – 350 °C gegenüber den niedrigeren Temperaturen.

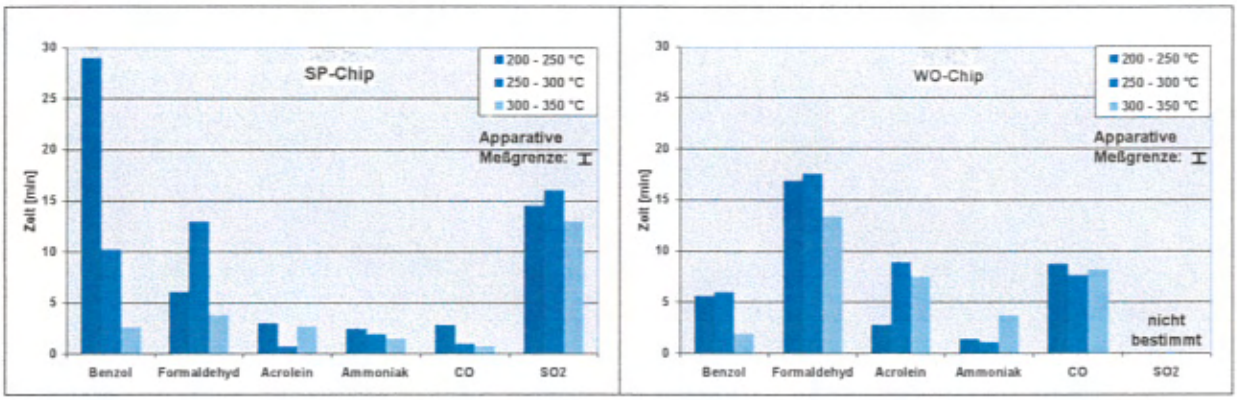


Abb. 11: Vergleich der Ansprechzeiten des SP- und des WO-Chips für Prüfgaskonzentrationen von 10 ppm in 60 % r. F. Die apparative Meßgrenze der Ansprechzeiten liegt bei etwa 60 s. Die Limitierung ergibt sich aus der nötigen Meßdauer der benutzten Meßanordnung für eine vollständige Abfrage aller Sensorelemente.

4.1.4. Auswahl des optimalen Chiptyps

Die Auswertung der drei Kriterien Sensorsignalhöhe bei 10 ppm, Nachweisgrenze und Ansprechzeit zeigte, daß der SP-Chip der am besten geeignete Chip-Typ für die Detektion der ausgewählten Zielgase ist. Alle sechs Zielgase konnten mit dem SP-Chip prägnant detektiert werden. Die Nachweisgrenzen lagen in diesen orientierenden Untersuchungen bei 1 ppm oder besser. Aufgrund der höchsten Sensorsignale, ausreichender Ansprechzeiten und sehr guter Nachweisgrenzen wurde eine Betriebstemperatur von 250 – 300 °C für die folgenden Untersuchungen ausgewählt. in denen eine nähere Charakterisierung der Detektionseigenschaften im Hinblick auf einen Einsatz zur Brandgasdetektion -beurteilung erfolgte.

Der WO-Chip erfüllte zwar mit Ausnahme von Schwefeldioxid auch die geforderten Detektionseigenschaften. Es konnten mit ihm aber nicht diejenigen Nachweisgrenzen erzielt werden, die den SP-Chip auszeichneten. Sie lagen außer für Ammoniak eine Größenordung höher.

4.2. Detailuntersuchungen

4.2.1. Mediansignal und Nachweisgrenzen

Im Rahmen der Detailuntersuchungen wurden alle in den Voruntersuchungen getesteten Gase noch einmal im Pulsexpositionsverfahren mit dem ausgewählten SP-Chip geprüft. Um zur Bestimmung der Detektionskenngrößen eine möglichst große Datenmenge zu erhalten, wurden Pulsreihen mit fünf bis sieben Konzentrationen gemessen. Benzol, Kohlenmonoxid und Ammoniak wurden im Konzentrationsbereich von 0.5 bis 250 ppm eingesetzt, während je nach verfügbarem Ausgangsgehalt der eingesetzten Gasflaschen für Formaldehyd eine Höchstkonzentration von 40 ppm, für Acrolein von 70 ppm und für Schwefeldioxid von 190 ppm verwendet wurde. Die Detailuntersuchungen wurden vier Monate nach den Voruntersuchungen mit dem SP-Chip durchgeführt, die Wiederholung der Detailmessungen erfolgte wiederum einen Monat später. Zwischen den Detailuntersuchungen wurde der erste Praxistest und im Anschluß an die 2. Detailuntersuchung der 2. Praxistest durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 12 und 13 wiedergegeben. Abb. 12 zeigt die Mediansignale bei einer Gaskonzentration von 10 ppm aus beiden Detailuntersuchungen und zusätzlich zum Vergleich die Werte der Voruntersuchung, jeweils gemessen mit dem SP-Chip bei einer Betriebstemperatur von 250 – 300 °C. In Abb. 13 sind entsprechend die Nachweisgrenzen aller Gase dargestellt.

Aus Abb. 12 wird klar ersichtlich, daß für alle Gase das Sensorsignal bei 10 ppm deutlich oberhalb des Signifikanzlevels lag, welches sich aus der dreifachen Rauschamplitude errechnet. Einzig Schwefeldioxid konnte während der Detailuntersuchungen nicht mehr mit 10 ppm nachgewiesen werden. Dagegen wurde insbesondere Ammoniak äußerst sensitiv detektiert, dessen 10 ppm-Signalhöhe auch in der 2. Detailuntersuchung das Signifikanzlevel noch um das 50fache überstieg. Für die Nachweisgrenzen (s. Abb. 13) ergaben sich entsprechende Ergebnisse. Während Schwefeldioxid nur mehr mit 90 ppm nachgewiesen

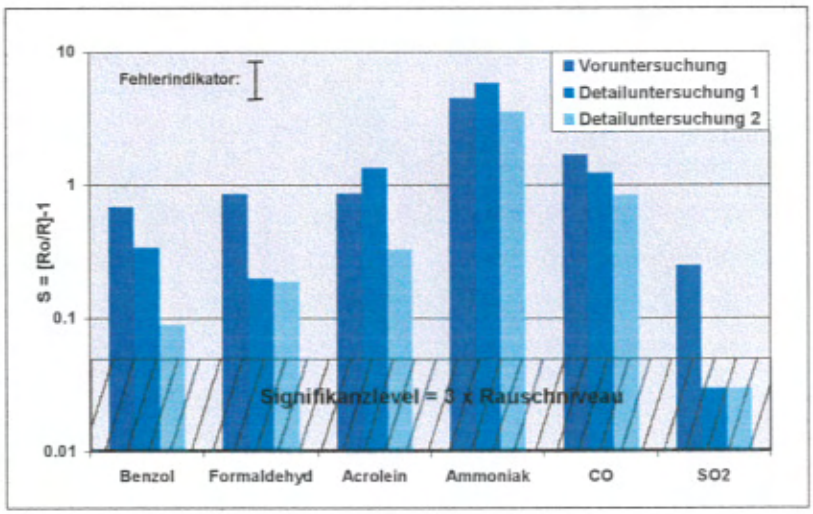


Abb. 12: Mediansignale über einen Zeitraum von ca. fünf Monaten. Zwischen der Vor- und der 1. Detailuntersuchung lagen vier, zwischen den beiden Detailuntersuchungen ein Monat. Die Signale wurden mit einem SP-Chip (250 – 300 °C) für 10 ppm Gaspulse in 60 % r. F. aufgenommen.

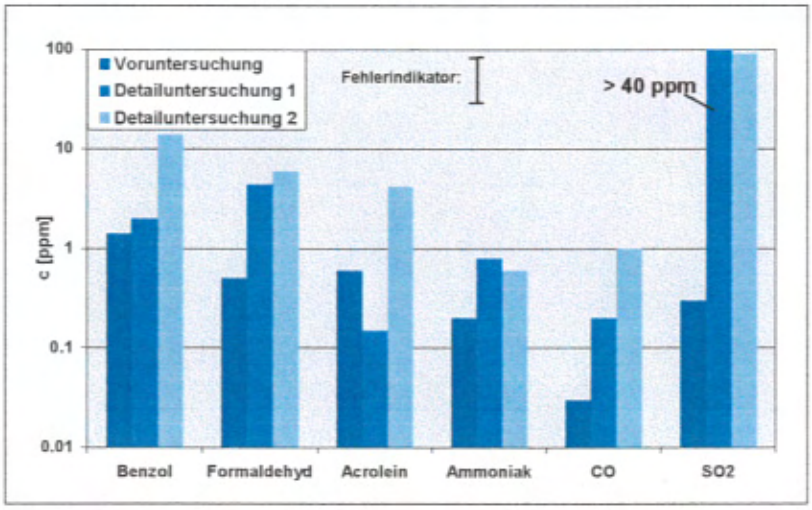


Abb. 13: Nachweisgrenzen über einen Zeitraum von ca. fünf Monaten. Zwischen der Vor- und der 1. Detailuntersuchung lagen vier, zwischen den beiden Detailuntersuchungen ein Monat. Die Signale wurden mit einem SP-Chip (250 – 300 °C) für 10 ppm Gaspulse in 60 % r. F. aufgenommen.

werden konnte, wurden von Ammoniak und Kohlenmonoxid noch 0.6 bzw. 1 ppm detektiert. Alle Untersuchungsgase konnten somit von 90 ppm bis sogar in den ppb-Bereich nachgewiesen werden.

Der Vergleich der Ergebnisse der Vor- und der Detailuntersuchungen erlaubt, die **Langzeitstabilität** des Gassensormikroarrays zu beurteilen. Die Signalhöhe nahm gegenüber der Voruntersuchung über einen Zeitraum von fünf Monaten ab. Analog dazu erhöhten sich die Nachweisgrenzen durch die Alterung des Sensorchips um ca. eine Dimension im Durchschnitt. Diese Beobachtung deckt sich mit den Resultaten von weiteren Langzeituntersuchungen, bei denen ein SP-Chip im Dauerbetrieb in bestimmten Abständen mit Prüfgaspulsen auf seine Empfindlichkeit geprüft worden war. Hier kam es allerdings nach ca. 100 Tagen zu einer Stabilisierung des Sensorsignals, wobei in diesen Untersuchungen der Chip keinen Langzeitbelastungen durch aggressive Gase ausgesetzt wurde, wie es z. B. während der Praxistests der Fall war. Es ist davon auszugehen, daß eine Konsolidierung der Sensorsignale auch hier gewährleistet werden kann.

Um eine beständige Signalausgabe zu gewährleisten, werden daher in Zukunft die Gassensormikroarrays erst nach einer Konditionierungsphase von sechs Monaten in den Anwendungsbetrieb überführt.

4.2.2. Reproduzierbarkeit und Einfluß wechselnder Luftfeuchte

Neben der Stabilität des Sensorsignals über einen längeren Zeitraum interessiert auch die Reproduzierbarkeit in direkter Meßfolge. Dazu wurde mit dem SP-Chip Messungen von fünf 20 ppm Prüfgaspulsen bei 60 % rel. Luftfeuchte in unmittelbarer Folge durchgeführt. Die Abweichung des Sensorsignals vom Mittelwert in Prozent für die jeweiligen Prüfgase ist in Abb. 14 dargestellt. Im Mittel betrug die prozentuale Abweichung des Sensorsignals nur 8 %. Eine Ausnahme bildete Ammoniak mit 20 %, wobei dieses Gas wahrscheinlich aufgrund von Wechselwirkungen mit Rohrwänden und Wasser das Gasmischsystem nicht ungestört durchströmen konnte. Unter Berücksichtigung dieser apparativen Störungen kann eine gute Reproduzierbarkeit sichergestellt werden.

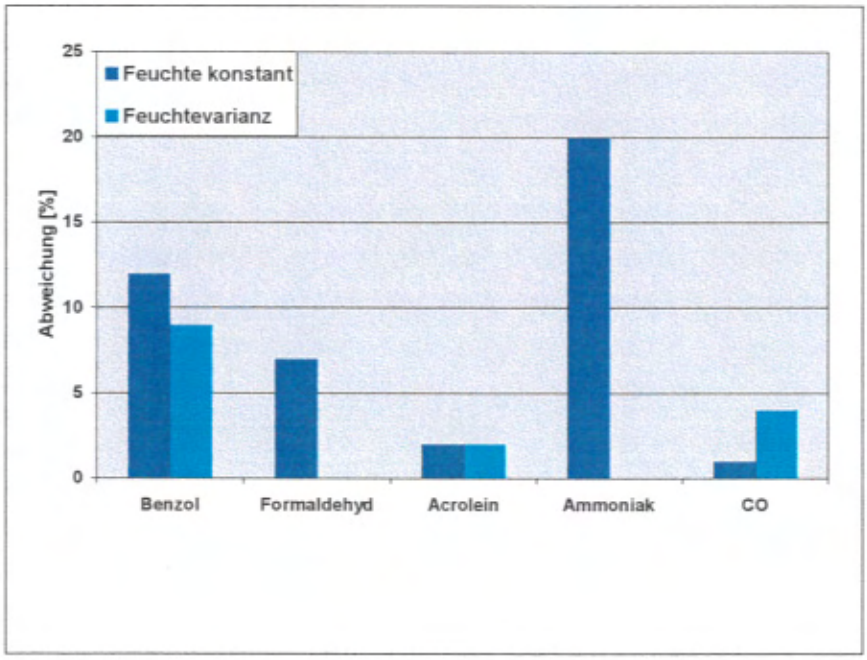


Abb. 14: Dunkelblaue Balken: Relative Abweichung bei fünf Messungen in direkter Wiederholung für 20 ppm Gaspulse bei 60 % r. F. aufgenommen. Hellblaue Balken: Relative Abweichung bei einer Variation der rel. Feuchte von 40 – 90 %. Die Signale wurden mit einem SP-Chip (250 – 300 °C) aufgenommen.

Ein weiteres wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Einsatzfähigkeit hinsichtlich der Brandgasdetektion ist die Abhängigkeit des Sensorsignals von der Luftfeuchte. Um den Einfluß dieser Störgröße zu ermitteln, wurde die relative Luftfeuchte während einer Messung von 20 ppm Pulsen Benzol, Acrolein und Kohlenmonoxid mit dem SP-Sensorchip im Bereich von 40 bis 90 % rel. F. variiert. Das Ergebnis zeigt ebenfalls Abb. 14 (hellblaue Balken). Im Vergleich der Abweichung bei direkter Pulsfolge und bei Variation der Luftfeuchte während einer solchen Pulsfolge wird deutlich, daß keine nennenswerte Abhängigkeit des Sensorsignals von der Luftfeuchte zu registrieren war. Unterschiede in der Höhe der Sensorsignale lagen im Rahmen der ermittelten üblichen Schwankungsbreite. Wechselnde Luftfeuchte im Bereich von 40 bis 90 % rel. F. besaß somit keinen nennenswerten Einfluß auf das Sensorsignal des SP-Chips.

4.2.3. Erkennung und Unterscheidbarkeit der Prüfgase

Der bedeutendste Vorteil des Gassensor-Mikroarrays gegenüber einem Einzelsensor besteht darin, daß er durch Analyse der Signalmuster, die durch die 38 Sensorelemente gebildet werden, eine Gaserkennung ermöglicht. Dies gelingt jedoch nur dann, wenn sich die Signalmuster verschiedener Gase ausreichend unterscheiden. In Abb. 15 sind beispielhaft die Signalmuster des SP-Chips für verschiedene Konzentrationen von Kohlenmonoxid und Ammoniak in einem Kreisdiagramm dargestellt, in dem jede Achse das Signal eines Sensorelements darstellt. Die im Kreisdiagramm wiedergegebenen Signalwerte sind normierte Leitfähigkeitsänderungen gegenüber Nulluft. Normiert wurde zudem auf das Mediansignal des Mikroarrays, so daß die Darstellung nur die individuellen Abweichungen vom Medianwert wiedergibt. Zusätzlich wurde geglättet, um die wesentlichen Signalmustereigenheiten besser sichtbar zu machen. Der Dickegradient des SP-Chips nahm von Element 1 nach 38 zu, der Temperaturgradient stieg entgegengesetzt von Element 38 nach 1 an.

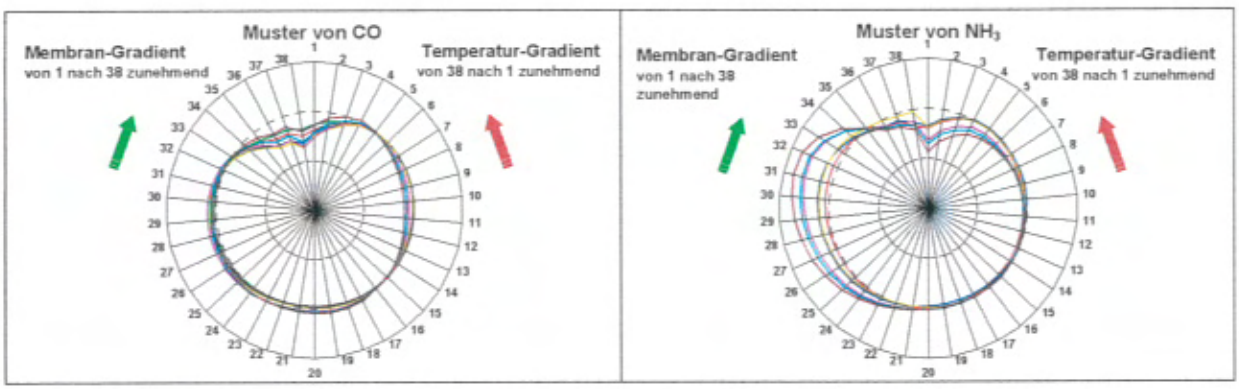


Abb. 15: Signalmuster des SP-Chips (250 – 300 °C für Kohlenmonoxid und Ammoniak bei mehreren Konzentrationen in 60 % r. F. Die Daten der 38 Sensorsignale wurden median- und nulluftnormiert sowie geglättet.

In beiden Fällen ist zu erkennen, daß die Abweichung des Musters vom Mediankreis mit zunehmender Konzentration immer stärker und somit das Signalmuster ausgeprägter wurde. Auffallend ist, daß für die beiden Gase die stärkste Musterausprägung bei unterschiedlichen Sensorelementen stattfand. Während bei der CO-Exposition die Elemente 7 bis 13 zu geringeren Widerstandswerten gegenüber der Nulluft verschoben waren, war das signifikante Signalmuster von Ammoniak durch eine Widerstandserhöhung bei den Elementen 22 bis 34 charakterisiert. Infolge der Unterschiedlichkeit der Muster ist eine einfache Unterscheidung dieser Gase voneinander möglich.

Ein mathematischer Vergleich der Signalmuster kann mit Hilfe der Linearen Diskriminanzanalyse (LDA) durchgeführt werden. Die LDA dient der anschaulichen und quantitativen Darstellung von Unterschieden bzw. Ähnlichkeiten von Mustern. Vereinfacht ausgedrückt werden die Signalmuster aus dem 38-dimensionalen Werteraum durch Projektion in einen niederdimensionalen Anschauungsraum überführt. Durch das Rauschen der Messung sind natürlich alle Signalmuster zumindest etwas unterschiedlich. Aber die Messungen bei Exposition des Mikroarrays mit dem gleichen Gas sollte ähnliche Signalmuster hervorbringen, die sich in einer Klasse zusammenfassen lassen, welche sich von einer anderen Klasse von Mustern für ein anderes Gas möglichst stark unterscheidet. Die Projektion erfolgt derart, daß Signalmuster gleicher Klassen eng zueinander gruppieren und Signalmuster unterschiedlicher Klassen möglichst weit voneinander entfernt liegen. Unterscheiden sich die Signalmuster verschiedener Gase jedoch nicht, so liegen die entsprechenden Punkte in der LDA übereinander. Demgegenüber manifestiert sich ein gute Trennbarkeit von Gasen durch das Mikroarray dadurch, daß große Abstände der Musterpunkte bestehen, die zu unterschiedlichen Gasen gehören, bei gleichzeitig geringer Variation der Modellpunkte, die demselben Gas zuzuordnen sind. Als Ergebnis liefert die LDA für jedes Signalmuster repräsentative Koordinatenwerte, die sich in zwei- oder dreidimensionalen Koordinatensystemen darstellen lassen.

In Abb. 16 ist das Ergebnis einer LDA mit Meßdaten aus der Voruntersuchung dargestellt. Eingeflossen sind von jedem Prüfgas Meßsignale von 10 und max. 100 ppm Pulsen. Verarbeitet wurden jeweils Daten 2 und nach 30 min nach dem Testgas-Pulsbeginn. Zur Veranschaulichung wurde eine dreidimensionale Darstellung ausgewählt. Jeder Punkt repräsentiert eine Messung. Punkte gleicher Farbe sind Messungen von gleichem Prüfgas. Es wird deutlich, daß sich alle untersuchten Gasen anhand ihrer Signalmuster voneinander und von Nulluft unterscheiden lassen. Die gemessenen Signalmuster eines jeden Gases ergeben in der LDA-Darstellung eine charakteristische Punktgruppe, in der sich alle Messungen des Gases finden und die sich von den anderen abgrenzen läßt. Besonders erwähnenswert ist hierbei, daß durch die eindeutige Zuordnung auch der Signalmuster vom Beginn des Gaspulses sich offenbar eine Stabilität der Signalmuster schon nach höchstens zwei Minuten einstellte. Die am Median orientierten Ansprechzeiten sind somit länger als diejenige Zeit, die für eine zuverlässige Musterzuordnung, d. h. für die Erkennung des Gases, gebraucht wird. Die Ansprechzeit für die Gaserkennung liegt demnach bei nur etwa zwei Minuten, wobei weiterhin berücksichtigt werden muß, daß Totvolumina und Oberflächeneffekte des eingesetzten Gasmischsystem zu Verzögerungen der Gaspulse führen und die untere Grenze der mit der Laborelektronik möglichen Auflösung bei einer Minute liegt.

Abb. 16: Analyse der Signalmuster des SP-Chips (250-300 °C) nach Datenaufbereitung mit Linearer Diskriminanzanalyse. Verarbeitet wurden Daten von 10 und 100 ppm (max.) Pulsen bei 60 % r. F. aus der Voruntersuchung 2 und 30 min nach Pulsbeginn.

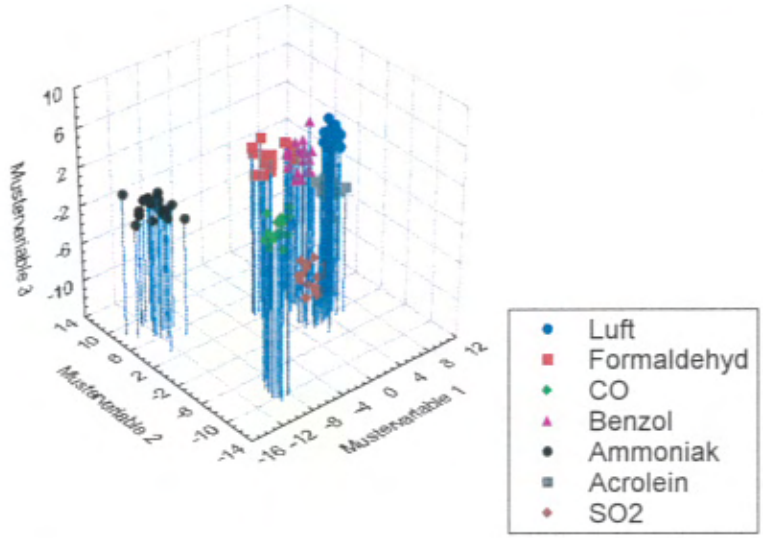


Abb. 17: Analyse der Signalmuster des SP-Chips (250-300 °C) nach Datenaufbereitung mit Linearer Diskriminanzanalyse. Verarbeitet wurden Daten von 10 und 100 ppm (max.) Pulsen bei 60 % r. F. aus der 1. und 2. Detailuntersuchung 30 min nach Pulsbeginn.

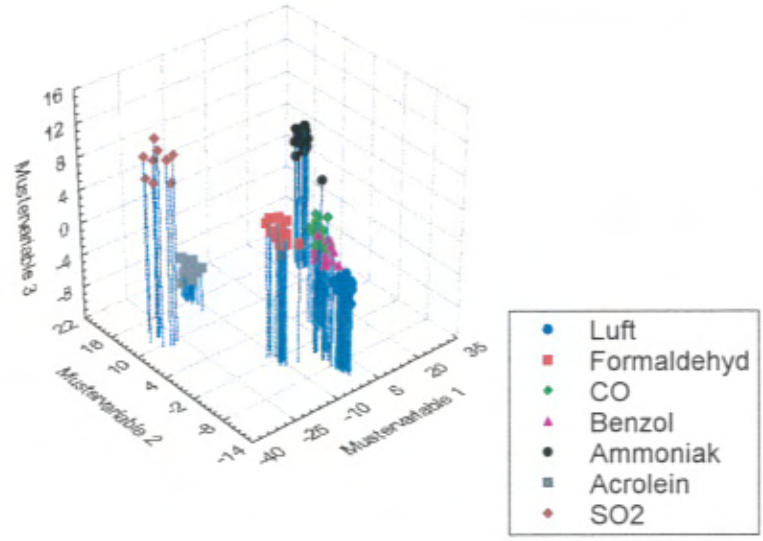


Abb. 18: Analyse der Signalmuster des SP-Chips (250-300 °C) nach Datenaufbereitung mit Linearer Diskriminanzanalyse. Verarbeitet wurden Daten von 10 und 100 ppm (max.) Pulsen bei 60 % r. F. aus Vor- und Detailuntersuchungen 30 min nach Pulsbeginn.

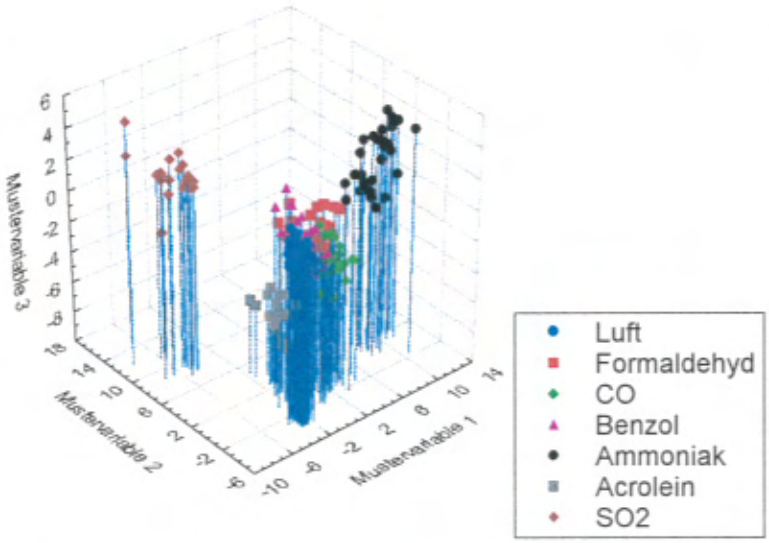


Abb. 17 zeigt das Resultat einer LDA-Datenanalyse von Meßwerten aus beiden Detailuntersuchungen, wobei Sensorelementsignale von 10 und max. 100 ppm Pulsen 30 min nach Pulsbeginn verarbeitet wurden. Auch hier ist eine Trennung zwischen den einzelnen Gasen klar zu erkennen und somit die Fähigkeit des Gassensormikroarrays wiedergegeben, auch über den Zeitraum der Detailuntersuchungen zwischen den Gasen zu differenzieren. In Abb. 18 ist abschließend das Ergebnis einer LDA dargestellt, in der Daten sowohl aus der Vor- als auch aus den Detailuntersuchungen eingeflossen sind. Besonders bedeutend ist hierbei, daß somit Meßwerte über einen Zeitraum von ca. einem halben Jahr in die Berechnung einbezogen wurden. Es konnte auch über diesen Zeitraum ein Modell zur Beschreibung der Unterscheidbarkeit zwischen den Testgasen erstellt werden, in welchem die Meßdatengruppen noch weitgehend voneinander getrennt sind. Somit kann festgestellt werden, daß die Signalmuster und damit die gaserkennenden Eigenschaften des Mikroarrays stabil geblieben waren, obwohl die Sensitivität wie in Kap. 4.2.1 beschrieben abgenommen hatte.

4.3. Praxistest

4.3.1. Versuchsaufbau und -durchführung

Der abschließende Praxistest wurde innerhalb zweier Versuchsreihen in der Brandversuchshalle der Forschungsstelle für Brandschutztechnik, Universität Karlsruhe (TH), durchgeführt. In einen Versuchsstand zur Verbrennung verschiedener Materialien im kg-Bereich (s. Abb. 20) wurde das Brandgut gelegt und gezündet. Aus dem abschließbaren ca. 1 m³ großen Innenraum des Versuchsstandes wurden die Abgase über einen Kamin abgeführt, in dem Sonden für die fortlaufende Messung der Temperatur und für die ebenfalls kontinuierliche, automatische Analyse der Brandgase auf Kohlenmonoxid, Kohlendioxid sowie Sauerstoff durch Gasanalysatoren installiert waren (s. Abb. 19). In den Brandraum gelangten durch Bohrungen in der Seitenwand Meßsonden, durch die die Brandgase zu den Analysegeräten, Probensammlern und der KAMINA abgesaugt wurden. Der Abstand der Meßsonden zum Brandherd konnte je nach Bedarf variiert werden. Die Sonden waren während der zweiten Meßserie von innen mit einem Teflonschlauch ausgekleidet, um Wandreaktionen der Brandgase zu unterdrücken. Abb. 19 zeigt den Aufbau.

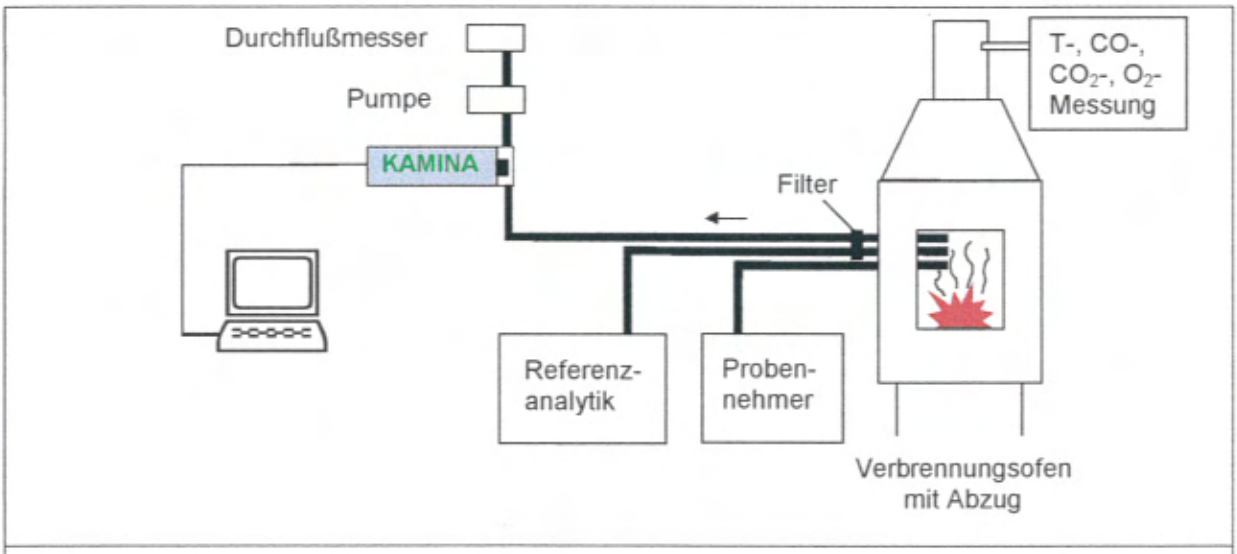


Abb. 19: Skizze des Versuchsaufbaus zum Praxistest

Als Referenzanalytik wurde ein Fourier-Transformationsspektrophotometer (FTIR) zur Analyse der anorganischen Komponenten und kleinerer organischer Gasmoleküle (Benzol, Acrolein usw.) eingesetzt. Weiterhin ist von Seiten der Forschungsstelle für Brandschutztechnik das Brandgas direkt auf Sammelröhrchen für die Thermodesorption, Typ Supelco Carbotrap™ 400 gezogen worden und für die Analyse anschließend in einem Thermodesorber desorbiert worden. Danach wurden die Analyten in einem beheizten Heliumgasstrom in eine Quarzkapillarsäule, Type Varian CP-SIL 5CB-MS FS 30x.25(1.0), überführt und getrennt. Das Eluat strömte über ein Open-Split-Interface in die Ionenfalle des Massenspektrometers. Die Probenmoleküle werden dort durch Elektronenstoß ionisiert und gespeichert. Diese Ionen werden durch Variation der Elektrodenspannung der Ionenfalle nach Masse getrennt auf einen Sekundärelektronen-Vervielfacher geleitet, der einen der Ionen-

zahl proportionalen Strom erzeugt, welcher von dem nachgeschalteten Datenverarbeitungssystem interpretiert werden kann. Mit Hilfe von Prüfröhrchen wurden zusätzlich toxikologisch relevante anorganische Brandrauchkomponenten wie Cyanwasserstoff, Chlorwasserstoff, Ammoniak, nitrose Gase, Schwefeldioxid und Organika wie z. B. Formaldehyd, halbqualitativ ermittelt. Zur Ergänzung der Referenzanalytik und auch der Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) wurden Gasproben von Mitarbeitern des chemischen Applikationslabors Dr. Vogt gezogen und ausgewertet. Ergebnisse der Referenzanalytik sind im Anhang dokumentiert.

Der Gasstrom von der Verbrennungseinheit zur KAMINA wurde durch eine Pumpe gewährleistet, die hinter der KAMINA angeschlossen war. Ein Rotameter kontrollierte einen Fluß von 3 L/min. Die Flußrate orientierte sich am notwendigen Gasdurchfluß des FTIR, welcher durch eine eingebaute Pumpe mit konstanter Leistung gewährleistet wurde. Als Partikelschutz vor KAMINA und FTIR diente ein Metallfilter, der direkt hinter den Sonden angebracht wurde. Wurde ein Abfall des Gasstroms registriert, mußte die Filtereinheit von Flugaschenablagerungen gesäubert werden.

Abb. 20 zeigt den Verbrennungsofen. An der linken Seitenwand sind die Sonden zu erkennen und im Hintergrund die Meßinstrumente. Abb. 21 zeigt noch einmal die Sondenführung. Die Filter wurden zwischen Sonde und Schlauch eingebaut. Links ist eine Pumpeneinheit zur Kontrolle der Adsorptionsröhrchenbeladung angebracht. In Abb. 22 ist das FTIR und die KAMINA-Einheit abgebildet. Oberhalb der KAMINA lag die Pumpe, die über einen Regler und ein Netzgerät (rechts von KAMINA) betrieben wurde. Nicht auf dem Bild befindet sich das Rotameter zu Kalibrierung der Pumpenleistung.

Abb. 20: Vorrichtung zur Verbrennung der Proben während des Praxistests

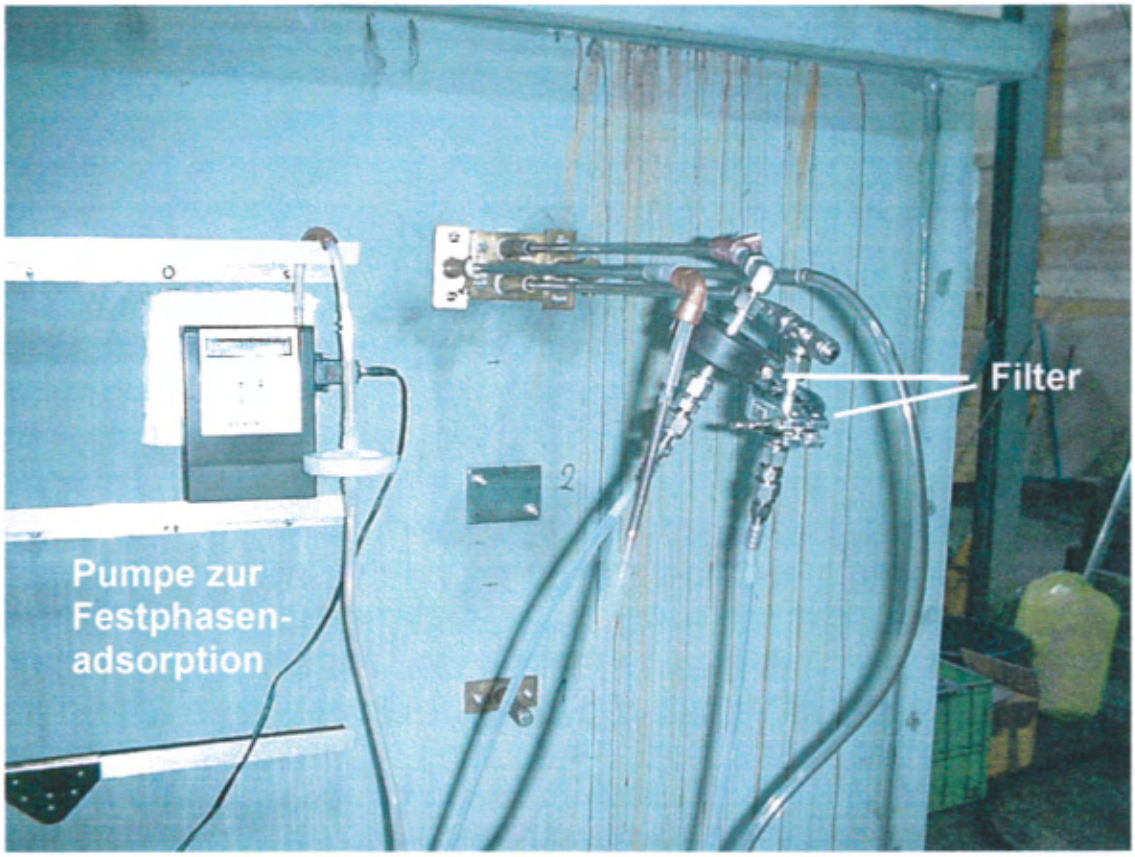


Abb. 21: Sondenführung an der Außenseite des Verbrennungsofens

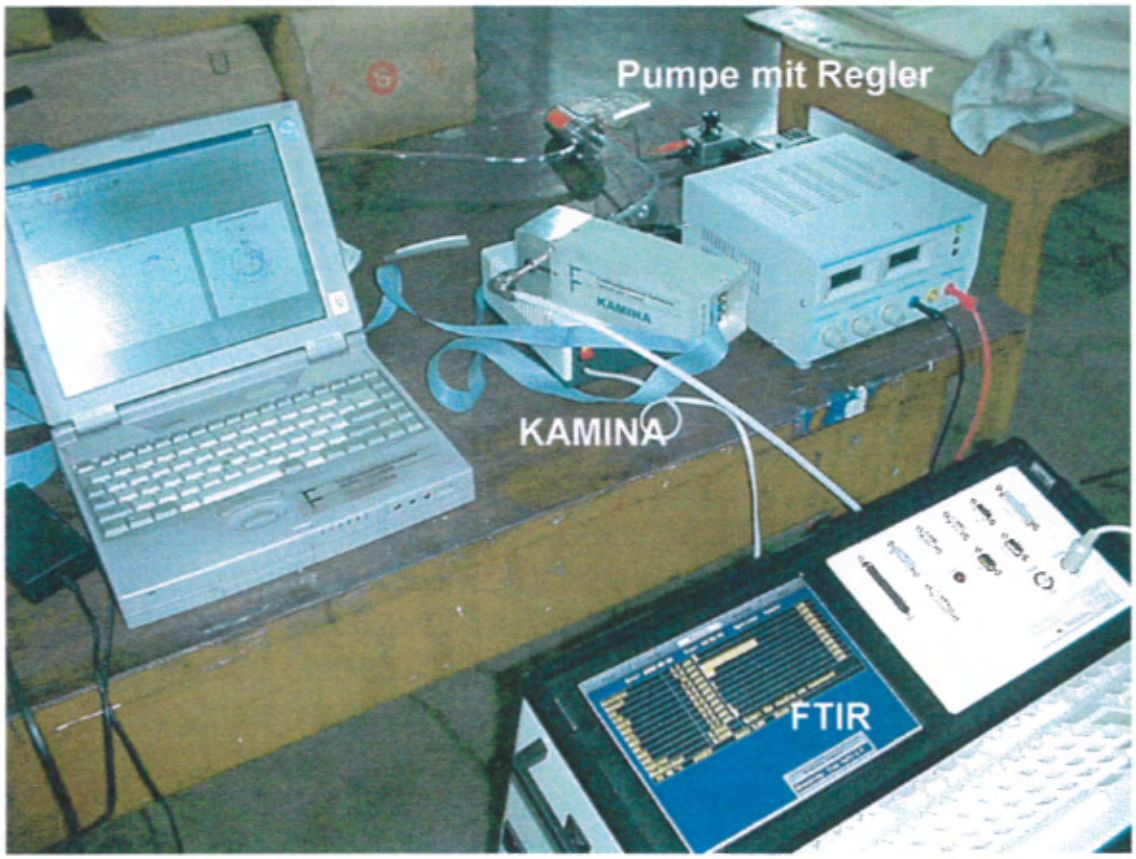


Abb. 22: Meßstandaufbau von KAMINA und FTIR-Referenzanalytik sowie der Probenahme mit geregelter Pumpe

Tab. 2 gibt einen Überblick der Versuche zur Brandgasdetektion. Die Versuche Nr.1 bis 13 wurden vom 1.2.-2.2., die Versuche Nr. 14 bis 25 vom 3.4. – 5.4.2000 durchgeführt. Messungen der Umgebungsluft (Nulluft) wurden an jedem Versuchstag morgens vor Beginn der Brandgasdetektionen aufgenommen. Grundsätzlich muß zwischen zwei Typen der Gasentstehung unterschieden werden: Offene Bränden, in der Tab. 2 mit B gekennzeichnet,

Tab. 2: Durchgeführte Brand-Versuche

Lfd. Nr.	Brandgut	T [°C] Kamin	Heizplatte	*	Anmerkungen
1	Holz	280		B	35 Stäbe
2	PVC + Holz	200		B	
3	Verpackungs-Chips I	200		B	Polystyrol (PS)
4	Verpackungs-Chips II	205		B	Polystyrol (PS) mit Flammhemmitteln
5	Polystyrol (PS) + Holz	350		B	
6	Polyethylen (PE)	130		B	40 Stäbe
7	Dünger-Perlen + Holz			B	ca. 30 g „2 Phasen Dünger" (14 % K_2O, 9 % P_2O_5, 8,2 % Ammonium, 6,8 % Nitrat, 2 % MgO)
8	Dünger-Perlen + Holz	230		B	Wiederholung von Nr. 7
9	Insektizid + Holz	220		B	100 g Celaflor (10 g/kg Chlorpyrophos)
10	Wolle I	52		B	40 % Alpaca, 20 % Wolle, 40 % Acryl
11	Polyurethan (PU)	105		B	Zylinder aus PU-Schaum
12	Platine	33	> 200	P	
13	Siliconkabel	92		P	Siliconmantel
14	PVC	47	350–400	P	3 Stäbe
15	Platine	44	325–370	P	PC-Grafikkarte
16	Wolle II	43	350	P	50 % Mohair, 40 % Acryl, 10 % Polyamid
17	Wolle III	44	480	P	50 % Baumwolle, 40 % Alpaca, 10 % Schnurwolle
18	Spanplatte	50	380	P	90 x 300 x 19 mm
19	Polyethylen	43	280	P	2 Stäbe
20	Polystyrol	44	250-280	P	3 Streifen
21	PVC + Holz	440		B	41 Holz-, 5 PVC-Stäbe, 14 PVC Kabel (15 – 20 cm Länge)
22	PE + Wolle + Holz	510		B	24 Holzstäbe, 24 PE-Streifen, Wolle 60 % Schurwolle, 30 % Alpaka, 10 % Viskose (nachgelegt)
23	Wolle IV	100		B	75 % Baumwolle, 25 % Viskose
24	PE + PVC	220		B	25 PE-, 3 PVC-Stäbe (nachgelegt)
25	Spanplatte beschichtet + PVC-Kabel	530		B	25 Streifen, PVC-Kabel (nachgelegt)

* B = Brand, P = Pyrolyse

bei denen das Brandgut gezündet wurde, und pyrolytische Vorgänge (Kennzeichen P), die durch ein Erhitzen des Brandgutes auf einer Heizplatte initiiert wurden. Nicht ausgeschlossen war dabei die Entstehung eines Brandes durch Entflammen der entstandenen Gase. Abb. 23 zeigt einige Beispiele von Brandgütern und Bränden.

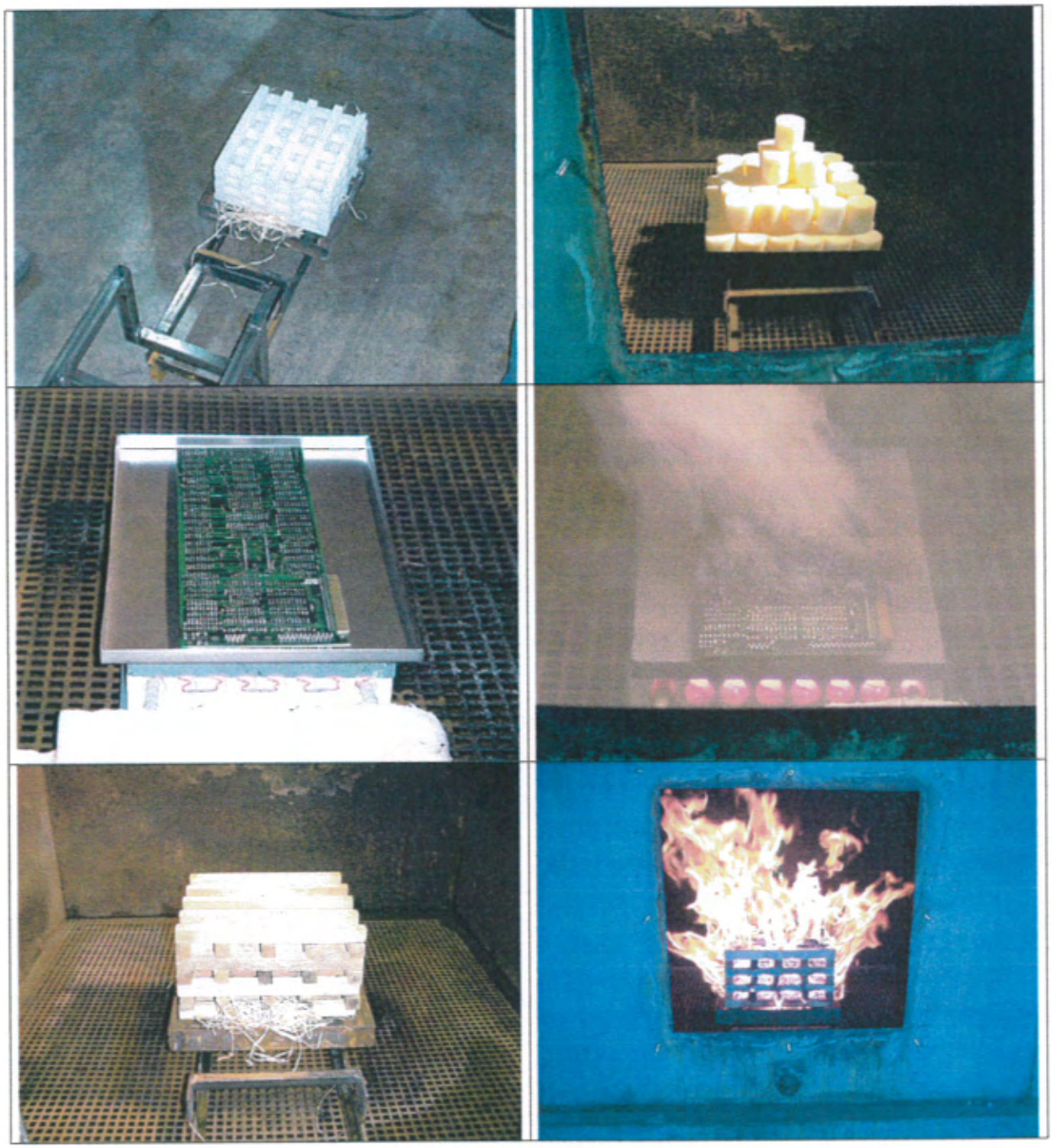


Abb. 23: Diverse Brandgüter und Brände.
Oben links: Aufbau der PE-Stäbe vor Zündung (Versuch Nr. 6)
Oben rechts: PU-Schaum-Zylinder vor Versuchsbeginn (Versuch Nr. 11)
Mitte: Platine vor und während der Erhitzung auf einer Heizplatte (Versuch Nr. 12)
Unten: Holzkrippe mit düngergefüllten oberen Stäben vor und während des Brandes (Versuch Nr. 7)

Folgende Unterschiede bestanden zwischen den beiden Testserien bezüglich der Probenahme. In der ersten Serie, die überwiegend als Vorversuch zum Testen der Versuchseinrichtung und der Referenzanalytik genutzt wurde, wurden die Gase über eine ca. 5 m lange Schlauchleitung der KAMINA und dem FTIR zugeführt, während bei den Versuchen Nr. 14 – 21 die KAMINA direkt hinter den Filtern angeflanscht wurde. Aufgrund einer zu starken Meßbereichsunterschreitung der KAMINA-Widerstandsmessung aufgrund hoher Brandgaskonzentrationen beim Brand Nr. 21 wurde der Abstand bei den folgenden Untersuchungen auf ca. 1.5 m vergrößert. Die Enden der Meßsonden zur Gasprobenahme wurden bei den Pyrolyseversuchen direkt über der Brandquelle plaziert, wogegen bei den offenen Bränden ein Abstand von ca. 20 cm gewahrt wurde. In der zweiten Serie wurden die Meßsonden nicht nur von innen mit einem Teflonschlauch ausgekleidet, sondern zudem näher am Brandgut befestigt, so daß entsprechend größere Brandgasmengen angesaugt wurden. Auch war die Öffnung zur Brandgutbeschickung des Verbrennungsofens verschlossen.

Die KAMINA wurde mit den in den Laboruntersuchungen optimierten Betriebsbedingungen eingesetzt. Es wurde mit einem SP-Chip bei einem Temperaturgradienten von 300 – 250 °C gearbeitet.

4.3.2. Auswertung und Beurteilung

Zur Beurteilung des Ansprechverhaltens der KAMINA auf Brandabgase ist es ausreichend, den Medianverlauf des Gassensormikroarrays zu betrachten. In Abb. 24 ist als Beispiel der Medianverlauf der Widerstände im Vergleich zu den Konzentrationsverläufen von CO und SO_2 des Versuchs Nr. 10, Verbrennung von Wolle, dargestellt. Die Skalierung für die Gaskonzentrationen war willkürlich, da das FTIR nicht auf alle untersuchten Gase exakt kalibriert war. Der Brandverlauf kann aber anhand der Konzentrationsverläufe anschaulich nachvollzogen werden.

Ca. 30 Sekunden nach der Zündung des Brandgutes Wolle wurde ein Anstieg der SO_2- und CO-Gehalte analysiert. Direkt parallel dazu wurde auch eine Verringerung der Widerstände des Gassensormikroarrays angezeigt. Die KAMINA reagierte demnach unmittelbar auf das erste Auftreten brandtypischer Abgase. Auch der weitere Brandablauf ließ sich klar im Medianverlauf wiederfinden. So stiegen die Konzentration an CO und SO_2 nach Zugabe weiteren Brandgutes deutlich an, und auch der Median des Sensorarrays zeigte einen auffälligen Abfall. Genauso entsprach die Erholphase des Sensorarrays dem Konzentrationsabfall der Brandgase gegen Ende des Versuchs.

Diese sofortige Reaktion des Gassensorarrays auf Brandgase konnte in allen durchgeführten Verbrennungs- und Verschwelungsversuchen beobachtet werden. Die signifikante Empfindlichkeit gegenüber Brandgasen wurde besonders während des Versuches Nr. 21 deutlich, als aufgrund der direkten Kopplung der KAMINA an die Probenahmesonde die Erniedrigung der Meßwiderstände so stark war, daß die Meßbereichsgrenze des Mikroarrays überschritten wurde. Somit bewies die KAMINA ein hervorragendes Ansprechverhalten und hohe Sensitivität gegenüber allen Brandgasen.

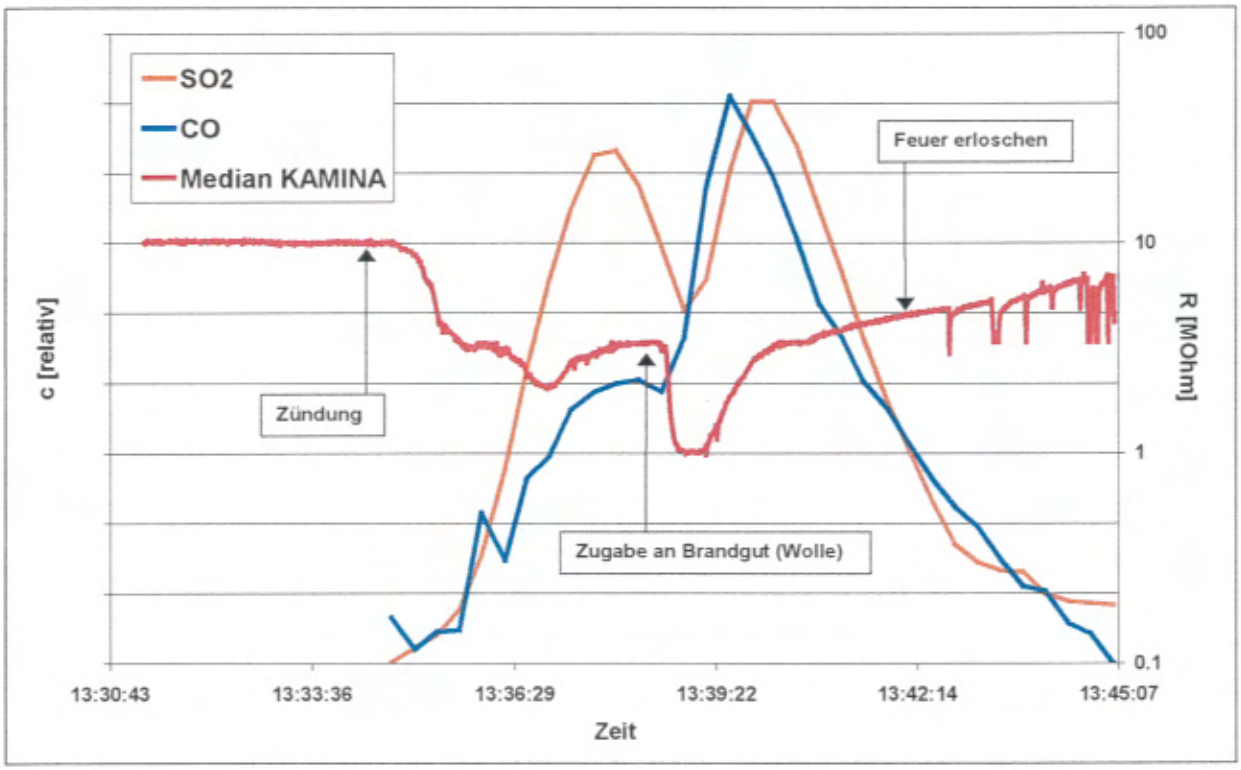


Abb. 24: Verlauf des Mediansignals der KAMINA im Vergleich zum Konzentrationsverlauf von SO_2 und CO, aufgenommen mit dem FTIR, während des Versuchs Nr. 10. Das schnelle Ansprechen und der parallele Verlauf des Mediansignals des Gassensormikroarrays zu den Konzentrationsverläufen der beispielhaft ausgewählten Brandgase sind signifikant.

Um die Leistungsfähigkeit der KAMINA bezüglich ihres Unterscheidungsvermögens von Brandabgasen beurteilen zu können, wurden die durchgeführten Brandversuche anhand der Referenzanalytik hinsichtlich des Brandgasinventars charakterisiert. Insbesondere aufgrund der in der ersten Versuchsreihe gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Versuchsdurchführung und der Probennahme wurden umfangreiche Daten zur Gasemission während der zweiten Versuchsreihe gesammelt, die detailliert im Anhang aufgelistet sind.

Für die Beurteilung der Signalverläufe des Gassensormikroarrays wurden diejenigen Gaskomponenten herangezogen, die zu den höchstkonzentrierten charakteristischen Bestandteilen des Brandgases zählen. In vielen Fällen wurden zwar auch weitere toxikologisch wichtige Stoffgruppen analysiert, wie z. B. PAK im Falle der PVC-Brände, welche allerdings aufgrund ihrer geringen Konzentrationen im Vergleich zu anderen Brandgaskomponenten, wie in diesem Beispiel zu HCl oder Benzol, vernachlässigt werden konnten. Als signifikante Abgaskomponenten zeichneten sich Blausäure bei den Bränden und Verschwelungen von Wolle sowie Salzsäuregas und Benzol bei allen Versuchen mit PVC-Beteiligung aus. Ebenfalls hohe Benzolgehalte wies Versuch Nr. 22 auf (Brandgut aus Holz, PE und Wolle), wogegen reine PE-Brände und -Verschwelungen durchaus als schadstoffarm angesehen werden können. So wurde bei Versuch Nr. 24, bei welchem zuerst ausschließlich reines PE verbrannt wurde, nach Zugabe der PVC-Stäbe ein deutlicher Anstieg des Benzolgehaltes registriert sowie auch HCl analysiert. Die Polystyrolverschwelung (Versuch Nr. 20) zeigte hohe Gehalte an Styrol.

Die Signaldaten der KAMINA wurden mit Hilfe eines LDA-Algorithmus in ein mathematisches Modell zur Signalmusteranalyse überführt. Der Musteranalyse mit LDA wurden zur Informationsverdichtung nur sechs Hauptkomponenten einer vorgeschalteten Hauptkomponentenanalyse (PCA) zugeführt. Als Grundlage der Auswahl an Signaldaten dienten die Ergebnisse der Referenzanalytik. Eingesetzt wurden Meßdaten der Versuche 16 und 17 (Brandgut Wolle) wegen der HCN-Belastung der Brandgase und der Versuche 14 und 25 (jeweils mit PVC-Beteiligung) aufgrund ihrer hohen HCl- und Benzolemissionen. Diese beiden Gruppen (HCN- sowie HCl-Benzol-Belastung) wurden als Warnklassen definiert und mit HCN- bzw. HCl-Benzol-Alarm tituliert. Zum Vergleich wurden Messungen der relativ reinen Umgebungsluft und des PE-Brandes (Versuch Nr. 19) mit seinen nur schwach kontaminierten Abgasen herangezogen. Von den aufgezeichneten Meßdaten über den gesamten Brandverlauf wurden nur diejenigen zur Modellbildung verwendet, welche durch einen nahezu stationären Verlauf des Mediansignals gekennzeichnet waren. Insgesamt wurden Daten von 36 Sensorelementen genutzt, da zwei Elemente offensichtlich defekt waren. Es ist eine Besonderheit des Gradientenarrays, daß solche fehlerhaften Sensorelemente erkannt und wegen der hohem inhärenten Redundanz des Systems ohne wesentliche Informationseinbußen unberücksichtigt bleiben können. Diese 36 Widerstandswerte wurden auf Referenzluft normiert und zusätzlich mediannormiert. Die Normierung auf Referenzluft besitzt den Vorteil, bei einem späteren Einsatz über längere Zeitdauer eine adaptive Online-Referenz nutzen zu können, durch die z. B. eine kontinuierliche Veränderung der Hintergrundluft kompensiert werden kann. Durch die Mediannormierung wird der Konzentrationseinfluß auf die Muster eliminiert. Als vorteilhaft zur Unterscheidbarkeit der Gruppen erwies sich zudem eine Filterung der Daten (gleitender Mittelwert über je drei Elemente entlang des Sensorarrays).

Das Ergebnis dieser Auswertemethode zeigt Abb. 25. Aus der Darstellung geht deutlich hervor, daß eine Unterscheidung zwischen ungefährlichen Brandgaszusammensetzungen und den beiden definierten Gefahrzuständen anhand der von der KAMINA gelieferten Signalmuster möglich war. Die Streuung der Meßpunkte innerhalb der Gruppen zeigt die große Dynamik der Gasentwicklung und Zusammensetzung während eines Brandes. Würden alle Meßpunkte eines Versuches abgebildet werden, wäre dies noch prägnanter. Aufgrund der Übersichtlichkeit wurde allerdings darauf verzichtet. In der Gruppe „Kein Alarm" kann weiterhin zwischen Referenzluft-Meßwerten und Daten aus der PE-Verbrennung unterschieden werden. Die Signaldaten der PE-Brandgase zeigen eine größere Streuung (untere Punktmenge der Gruppe). Trotzdem konnten diese als ungefährlich eingestuften Brandgase mit der reinen Luft zusammen gruppiert werden. Würden zudem alle Meßsignale der PE-Verbrennung im Diagramm abgebildet, lägen sie vornehmlich im „Nicht Alarm"-Bereich sowie teilweise im nicht definierten Bereich. Nur wenige Signaldaten würden irrtümlich der Alarmklasse zugeordnet.

Die hohen, ebenfalls toxikologisch relevanten Styrol-Gehalte im Abgas der PS-Verschwelung (Versuch Nr. 20) würden bei Anwendung des vorgestellten Auswertemodells als „HCl-Benzol-Alarm" angezeigt. Die Brandgase von Versuch 22, bei welchem PE, Holz und Wolle verbrannt wurde, wiesen hohe Benzolkonzentrationen als prägende Abgaskomponente auf. Entsprechend diesem Ergebnis der Referenzanalytik wurden bei Anwendung des LDA-Modells die von der KAMINA ausgegebenen Signalmuster als „HCl-Benzol-Alarm" identifi-

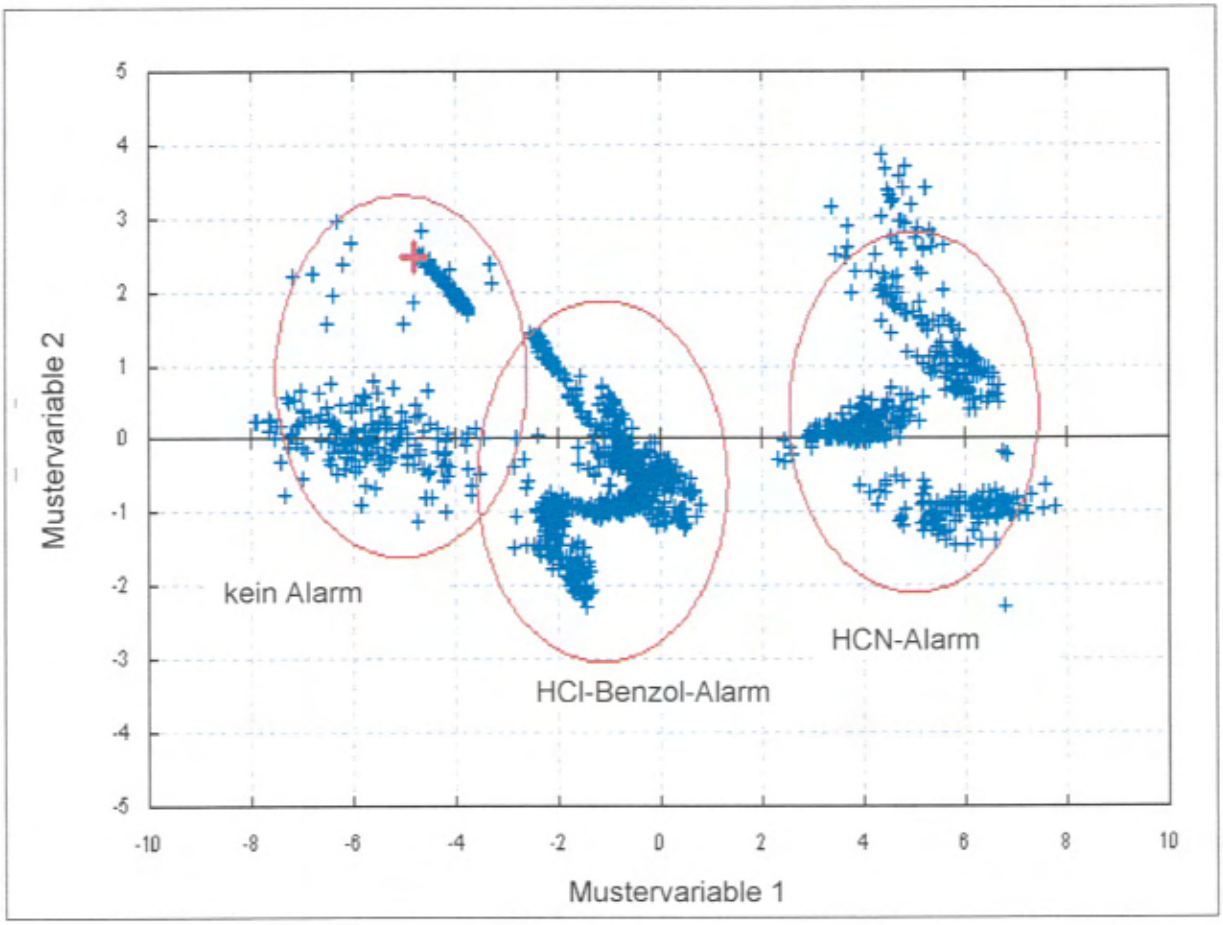


Abb. 25: Klassifizierung der Sensorsignale nach toxischen Brandgasen mittels LDA. Es wurde in HCl-Benzol-Alarm und HCN-Alarm unterschieden. Die jeweiligen Begrenzungen beschreiben eine Vertrauensbereich von 95 %.

ziert. Die Grenzen dieses nur auf wenigen Brandversuchen beruhenden Modells wurden bei Anwendung auf die Signalmuster der Brandabgase von Versuch Nr. 24 deutlich. Hier wurde PE gezündet und später PVC zum Brand hinzugegeben. Bei Anwendung des Modells auf diesen Brandverlauf wird immer „HCl-Benzol-Alarm" ausgegeben, obwohl im ersten Stadium des Brandes nur PE brannte und deshalb nur wenige, niedrig konzentrierte Brandgase emittiert wurden. Auch die Signalmuster von Versuchen der ersten Versuchsreihe konnten nur eingeschränkt erkannt werden, bei denen das gleiche Brandgut eingesetzt wurde, wie es bei denjenigen Versuchen verbrannt wurde, die zur Modellbildung dienten. Während die HCl-Emissionen des PVC-Brandes (Versuch Nr. 2) weitgehend richtig als „HCl-Benzol-Alarm" zugeordnet wurden, ist der HCN-Gehalt des Woll-Brandes (Versuch Nr. 10) mit Hilfe des Modells nicht erkannt worden.

Es ist klar, daß kein Brandverlauf dem anderen gleicht. Deshalb braucht man eine Vielzahl von Modellbränden, um die typischen Merkmale in der Vielfalt der einzelnen Brände im Auswertemodell berücksichtigen zu können. Somit wird deutlich, daß zur Entwicklung eines Modells, das immer sicher Schadgase erkennen soll, eine umfangreichere Datenmenge zugrunde gelegt werden muß. Insbesondere sollten Signalmuster zur Modellbildung heran-

gezogen werden, die bei Bränden an mehreren verschiedenen Tagen mit unterschiedlichen Brandgütern gemessen worden sind, um die erfolgversprechenden Ansätze der bisherigen Ergebnisse weiter auszubauen.

Ein zweiter Ansatz zur Auswertung der Meßergebnisse ist die Korrelation der Signalmuster nach dem jeweiligen Brandgut. Eine Identifizierung des Brandgutes mit Hilfe eines mobilen Einsatzgerätes wie der KAMINA würde den Einsatzkräften der Feuerwehr ermöglichen, potentielle Gefahrenquellen festzustellen, sie zu orten und die Gefährlichkeit der Brandgase abzuschätzen.

In Abb. 26 ist das Ergebnis einer LDA dargestellt, in welcher eine Klassifizierung der Signalmuster nach den jeweiligen Brandgütern durchgeführt wurde. Eingesetzt wurden Meßdaten aus der 1. Versuchsreihe (Versuche Nr. 1, 2, 5, 6, 10 und 11). Die Daten wurden logarithmiert, mediannormiert und mit einem gleitenden Mittelwert von drei Sekunden über die Zeit gefiltert. PVC- und Woll-Brandgase konnten deutlich von Reinluft und voneinander

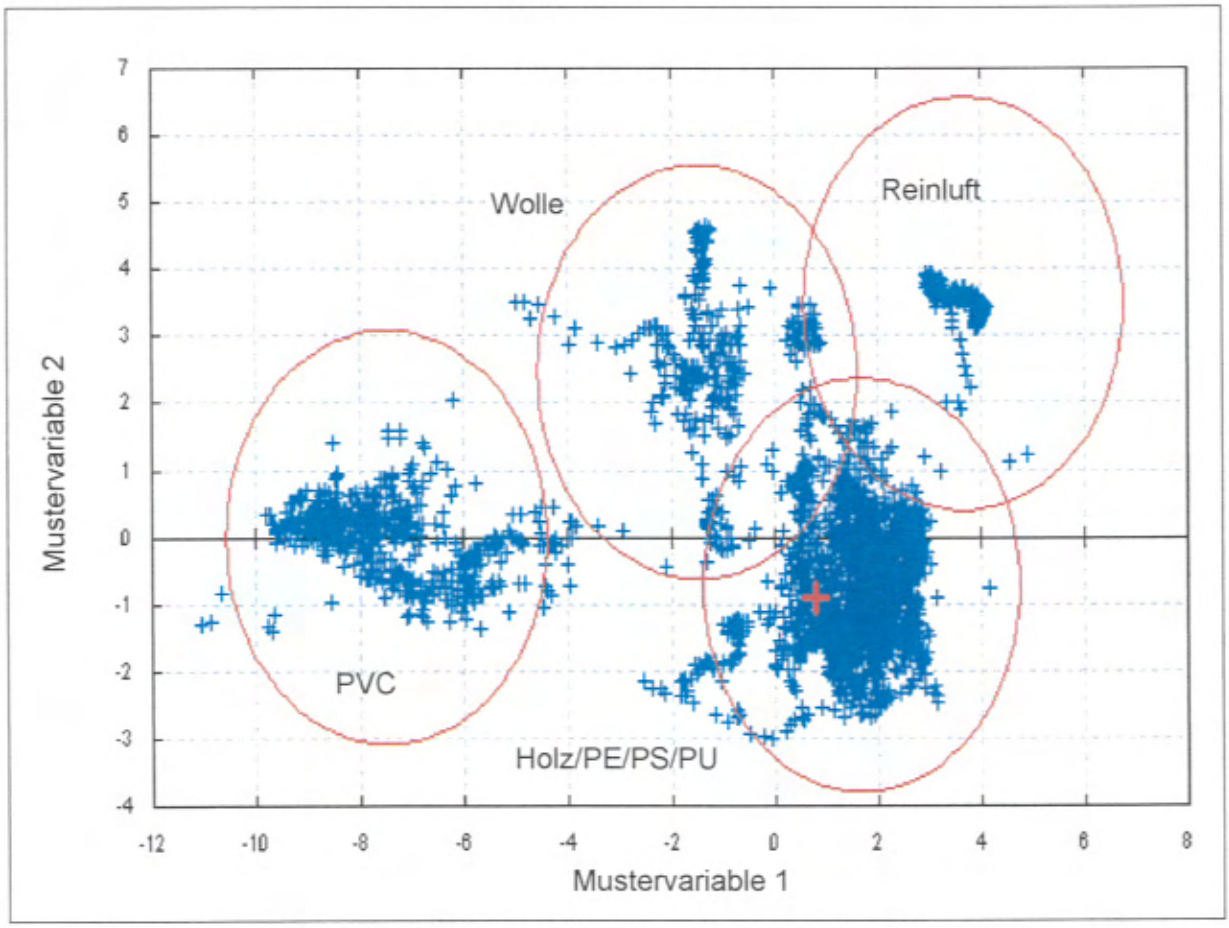


Abb. 26: Klassifizierung der Sensorsignale nach Brandgütern mittels LDA (1. Versuchsreihe). Es konnten Brandgase von PVC, Wolle und Reinluft unterschieden werden. Eine weitere Gruppe bilden die Gasemissionen von Holz-, PE-, PS- und PU-Bränden. Die jeweiligen Begrenzungen beschreiben eine Vertrauensbereich von 95 %. Es wurden mediannormierte Leitfähigkeitsänderungen der Sensorsegmente als Datenbasis verwandt.

unterschieden werden. Die Brandgas-Emissionen von Holz, PE, PS und PU bildeten eine weitere gemeinsame Gruppe, welche sich von den anderen differenzieren ließ. Wie eine eingehendere Untersuchung zeigte, besteht sogar die Möglichkeit zur weiteren Differenzierung dieser Gruppe mit einer nachgeschalteten LDA, in welcher nur diese zunächst gemeinsam klassifizierten Signalmuster berechnet wurden, so daß PU als Brandgut von den anderen getrennt werden kann. Ein solchermaßen gestaffelter Einsatz von Auswertealgorithmen kann somit eine nochmalige Verbesserung der Differenzierung verschiedener Klassen ermöglichen.

Die prinzipielle Fähigkeit des Gassensormikroarrays zur Unterscheidung der Brandgase nach dem Brandgut ist demnach gegeben. Dies ist insofern besonders bemerkenswert, als infolge des Brandverlaufs die Zusammensetzung des Brandgases mit der Zeit variiert. Dies dürfte die Hauptursache der erheblichen Varianz der Meßdaten innerhalb der Materialklassen sein. Dennoch scheint aber die Brandgaskomposition über die meiste Zeit so charakteristisch zu sein, daß eine Klassifizierung des Brandmaterials möglich ist. Ein entsprechendes Resultat zeigt auch Abb. 27. In diesem Fall wurden die Muster aller Verschwelungsversuche der 2. Meßreihe ausgewertet. Die Meßdaten wurden in diesem Fall auf Umgebungsluft (Referenzluft) bezogen und mediannormiert. Zur besseren Übersicht sind neben der dreidimensionalen Projektion der Mustervariablen 1, 2 und 3 auch die zweidimensionalen Diagramme der Variablen 1 gegen 2 und 1 gegen 3 dargestellt. Alle Abbildungen zeigen aber dasselbe Ergebnis. Alle Verschwelungsgase bildeten Signalmuster, die differenziert werden konnten. Einzig die Gasemissionen der Erhitzung von PS und der Platine ergaben eng benachbarte Punktgruppen. Auch die Meßpunkte der beiden Versuche mit Wolle als Brandgut sind verständlicherweise nah zueinander gruppiert.

Wird die Interpretation der Meßdaten folglich so durchgeführt, daß die Brandgase hinsichtlich einer Unterscheidung des Brandgutes analysiert werden, ergibt sich somit, daß die KAMINA die grundsätzliche Fähigkeit zur Unterscheidung der Brandgase besitzt. Ein allgemein gültiger Auswertealgorithmus, der in verschiedenen Brandszenarios immer zu einer richtigen Zuordnung der Signalmuster führt, bedarf allerdings einer weit größeren Datenmenge als bisher hinterlegt werden konnte.

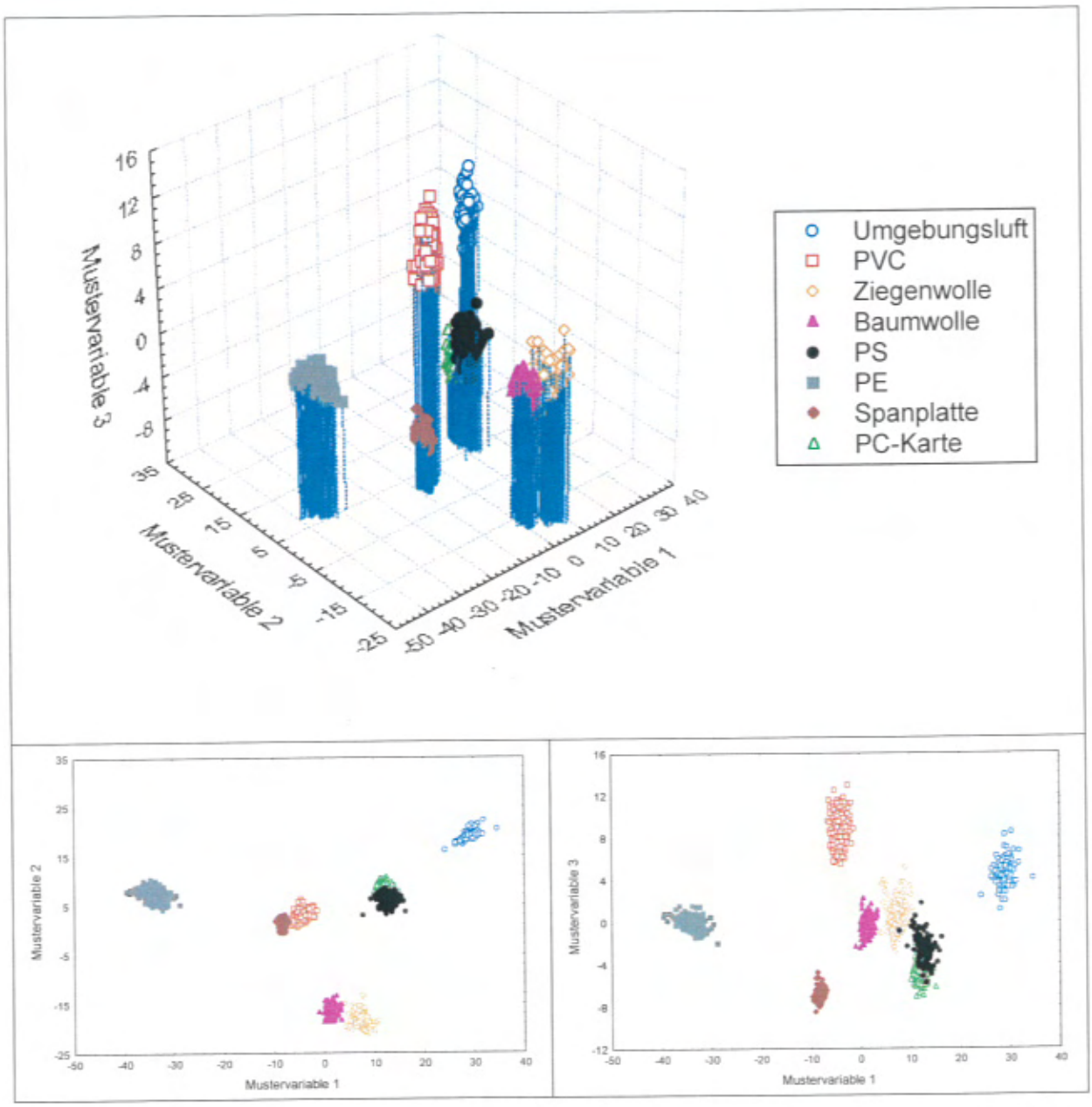


Abb. 27: Klassifizierung der Sensorsignale nach Brandgütern mittels LDA. Es wurden die Signalmuster zugrundegelegt, die bei den Verschwelungsversuchen der 2. Versuchsreihe gemessen wurden. Das Ergebnis zeigt eindrücklich die prinzipielle Unterscheidungsmöglichkeit mit Hilfe des Gassensormikroarrays. (oben: dreidimensionale Darstellung der Mustervariablen 1, 2, 3; unten die zweidimensionale Projektion desselben Ergebnisses, links Mustervariable 1 gegen 2 sowie rechts 1 gegen 3)

4.4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Studie zur prinzipiellen Anwendbarkeit der Karlsruher Gassensormikroarrays für eine schnelle Charakterisierung der Brandgase hinsichtlich des Gefährdungspotentials und des Brandgutes zum Einsatz bei der Brandbekämpfung wurde mit folgenden Ergebnissen abgeschlossen:

- Als Resultat der orientierenden Untersuchungen wurde der SiO_2-beschichtete und platindotierte SnO_2-Chiptyp (= SP-Chip) mit einem Betriebstemperaturgradienten von 250 – 300 °C als bestgeeignet für einen empfindlichen Nachweis der Prüfgase Benzol, Acrolein, Formaldehyd, Ammoniak, Kohlenmonoxid und Schwefeldioxid ermittelt. Während der umfassenden Detailuntersuchungen wurden mit diesem Sensorchip Nachweisgrenzen für Ammoniak und Kohlenmonoxid von 0.6 bzw. 1 ppm detektiert. Alle Prüfgase konnten von 90 ppm bis sogar in den ppb-Bereich nachgewiesen werden. Bei 10 ppm lagen die Sensorsignale deutlich oberhalb des Signifikanzniveaus, (= dreifache Rauschamplitude). Einzig Schwefeldioxid konnte während der Detailuntersuchungen nicht mehr mit 10 ppm nachgewiesen werden. Dagegen wurde insbesondere Ammoniak äußerst sensitiv detektiert, dessen 10 ppm-Signalhöhe das Signifikanzlevel noch um das 50fache überstieg. Bereits mit der Anordnung des SP-Chips in einer 50 ml-Glasglocke, wie sie in den Laboruntersuchungen verwendet wurde, wurden bei einer Betriebstemperatur von 300 – 350 °C schon schnelle Ansprechzeiten (t_{90}-Werte) um drei Minuten oder besser erzielt, mit Ausnahme von Schwefeldioxid. Die t_{90}-Werte bei einer Temperatur von 250 – 300 °C waren zwar etwas größer, aber noch ausreichend zum Einsatz in der Brandgasdetektion. Dieses Werte wurden mit der eingesetzten Laborelektronik bestimmt. Im KAMINA-Betriebsgerät mit einer Chiphaube von wenigen ml Volumen ist die Ansprechzeit sogar noch erheblich kürzer.

- In der Untersuchung neu hergestellter Mikroarraychips über fünf Monate nahm zwar die Signalhöhe ab und stiegen die Nachweisgrenzen etwas an, doch ist aus Daueruntersuchungen bekannt, daß eine Langzeitstabilität nach einer Alterungsphase von ca. 100 Tagen gegeben ist. Nach dieser Zeit wurde keine Drift des Sensorsignals mehr beobachtet. Die oben angegeben Ergebnisse der Sensorkenngrößen beziehen sich auf den Zustand des Sensorchips am Ende der Studie. Konsequenterweise werden Sensorschips für den Anwendungseinsatz erst nach einer entsprechenden Konditionierungsphase ausgeliefert.

- Untersuchungen der Reproduzierbarkeit der Sensorsignale des SP-Chips in unmittelbarer Wiederholung ergaben hervorragende Stabilität mit einer durchschnittlichen Abweichung vom mittleren Sensorsignal von 8 %. Einzig für Ammoniak wurde aufgrund der problematischen Dosierung dieses reaktiven Gases eine Abweichung von 20 % ermittelt.

- Die Variation der Luftfeuchte im Bereich von 40 –90 % beeinflußten das Sensorsignal bei der Detektion der Testgase nicht signifikant. Die Abweichungen lagen im Rahmen der Differenzen, welche auch bei den Messungen zur Reproduzierbarkeit festgestellt wurden. Wechselnde Luftfeuchte besaß – zumindest bei Raumtemperatur - somit keinen merklichen Einfluß auf den Brandgasnachweis des Gassenormikroarrays.

- Die gaserkennenden Eigenschaften des Mikroarrays haben sich vorzüglich bewährt. Die sensorische Differenzierung der Gasdetektorsegmente durch den Einsatz der Gradiententechnik (Membran- und Temperaturgradient) bewirkte eine gute Unterscheidbarkeit der Signalmuster für alle Prüfgase. Sowohl die Unterscheidungsfähigkeit voneinander als auch von Nulluft konnten durch die Datenaufbereitung mittels einer Linearen Diskriminanzanalyse nachgewiesen werden. Entscheidend bei der Auswertung der Signalmuster war, daß trotz Chipalterung stabile Muster über einen Zeitraum von fünf Monaten erhalten wurden. Bemerkenswert ist ferner, daß schon nach einer Minute Gaszutritt (Grenze des zeitlichen Auflösungsvermögens der Laborelektronik) eine Musterzuordnung erfolgen konnte.

- Im Rahmen der Praxistests wurde die KAMINA mit dem aus den bisherigen Untersuchungen bewährten SP-Chip betrieben. Es wurden Modellbrände mit verschiedenen Materialen durchgeführt. Das Gassensormikroarray zeigte ein unmittelbares Ansprechen auf die bei den Versuchen emittierten Brandgase. Aufgrund der gaserkennenden Fähigkeit des Gassensormikroarrays ist eine Unterscheidung nach toxischen Brandgasen und nach Brandgut prinzipiell möglich. So konnte beispielsweise mit Hilfe der Daten aus der Referenzanalytik eine Klassifizierung der Brandgase durch Signalmusteranalyse des Mikroarrays demonstriert werden, die es erlaubt, die gesundheitsgefährdenden Brandgaskomponenten Salzsäure und Benzol sowie Blausäure von ungefährlichen Brandgasen zu unterscheiden. Ferner war auch eine weitergehende Zuordnung der Signalmuster weitgehend erfolgreich, die die Brandgascharakterisierung zu einer Erkennung der Brandmaterialen nutzt.

Insofern konnte erfolgreich demonstriert werden, daß beste Voraussetzungen bestehen, elektronische Nasen auf Basis der Gradienten-Mikroarrays, wie sie am Forschungszentrum Karlsruhe für die Ausstattung von Massenprodukten entwickelt wurden, auch für eine Brandanalytik mit handlichem Gerät, zu niedrigen Preisen und dennoch hoher analytischer Leistung einzusetzen.

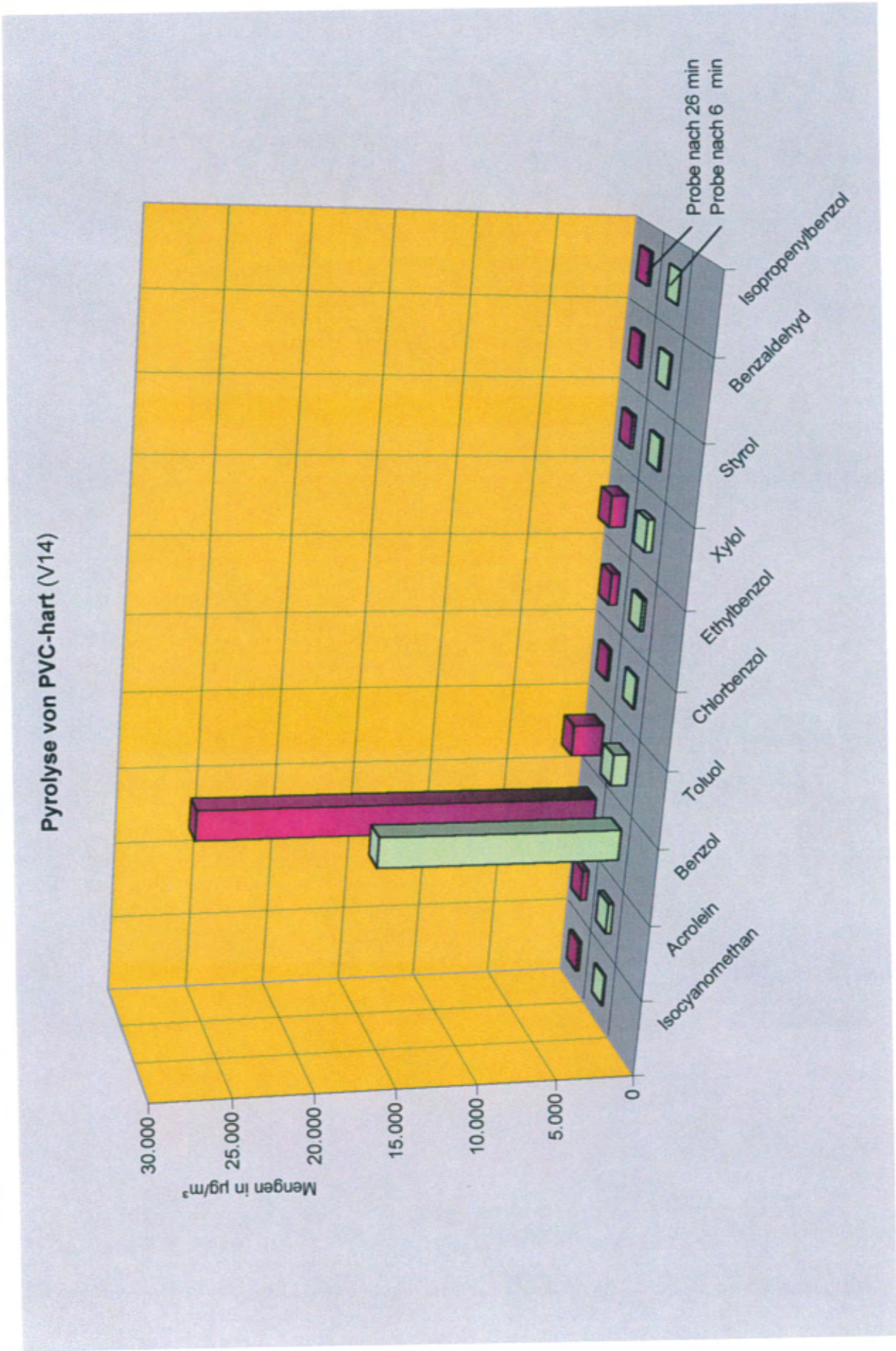


Diagramm A-1. Pyrolyse von PVC-hart
Versuch 14, Proben nach 6 und 26 min

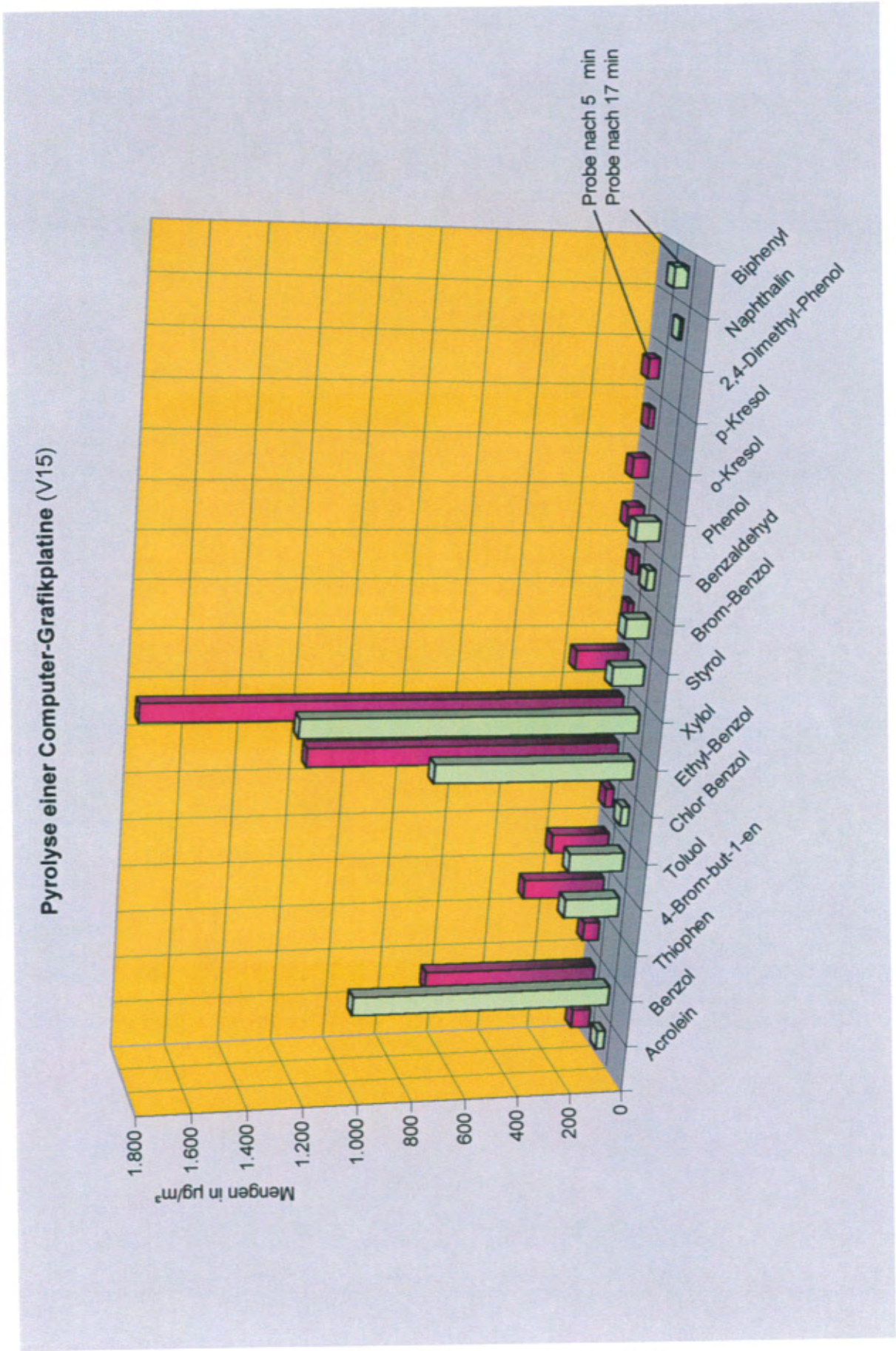


Diagramm A-2. Pyrolyse einer Computer-Grafikplatine
Versuch 15, Proben nach 5 und 17 min

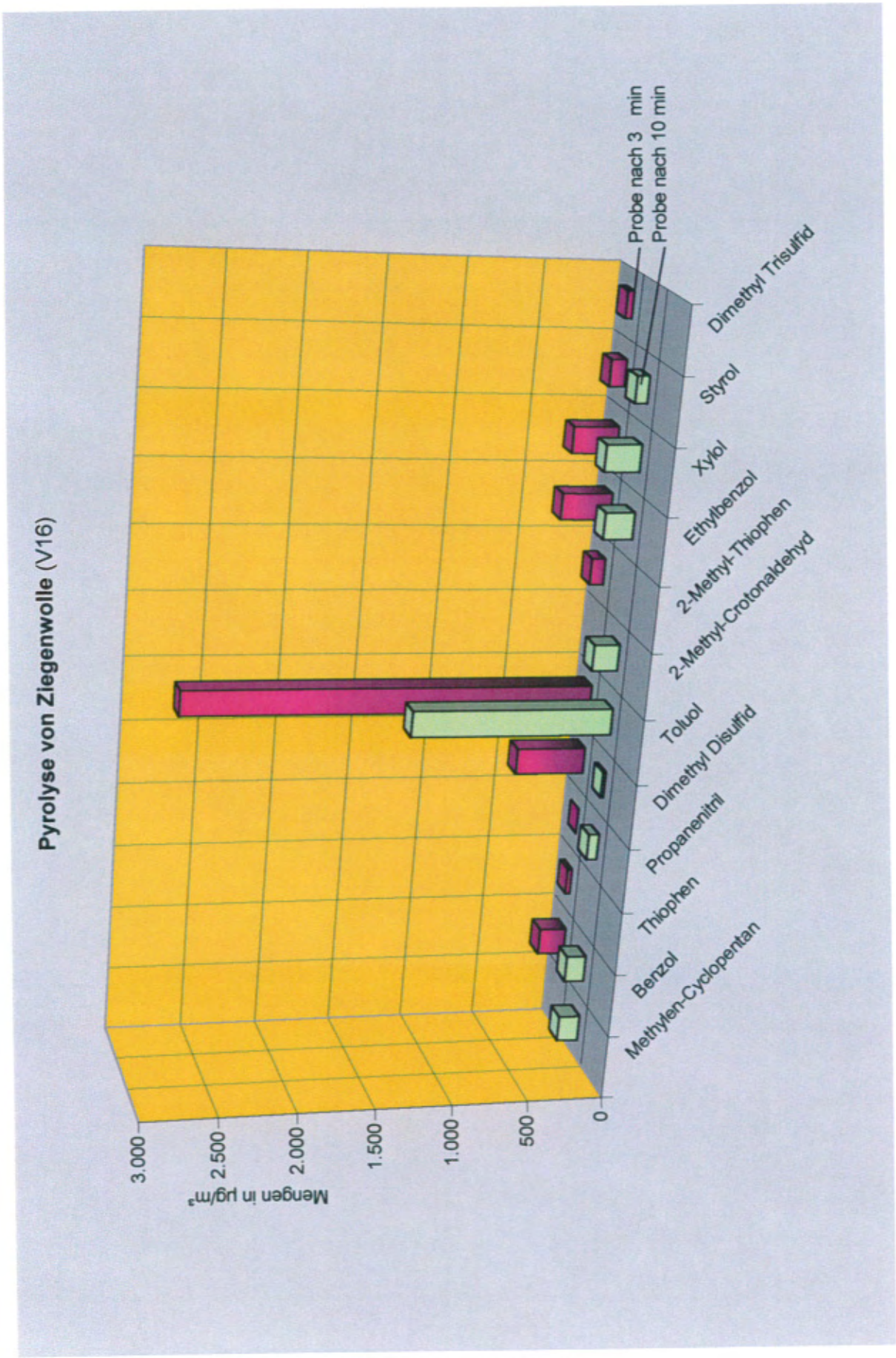


Diagramm A-3. Pyrolyse von Ziegenwolle
Versuch 16, Proben nach 3 und 10 min

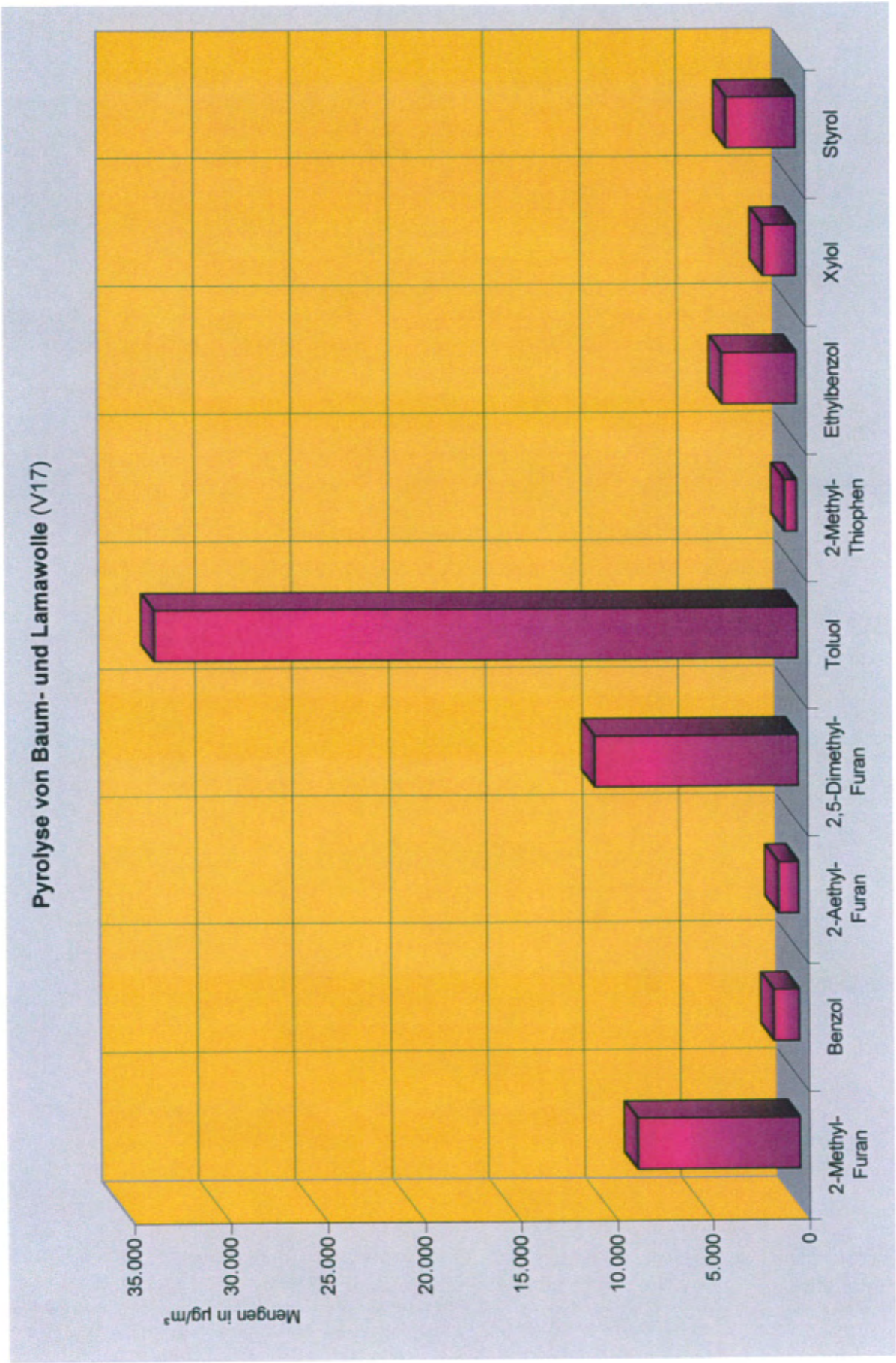


Diagramm A-4. Pyrolyse von Baum- und Lamawolle
Versuch 17, Probe nach 6 min

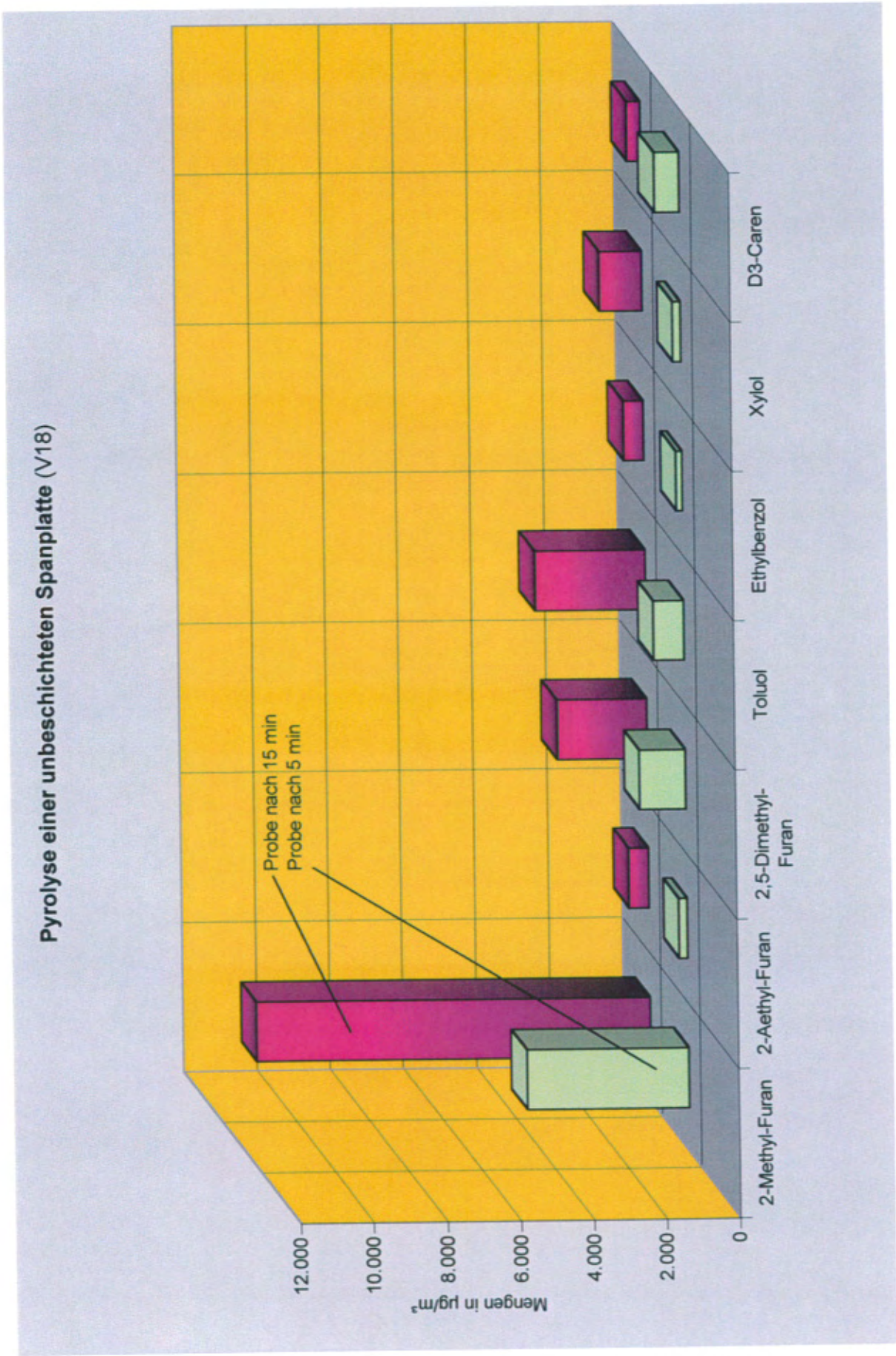


Diagramm A-5. Pyrolyse einer unbeschichteten Spanplatte
Versuch 18, Probe nach 5 und 15 min

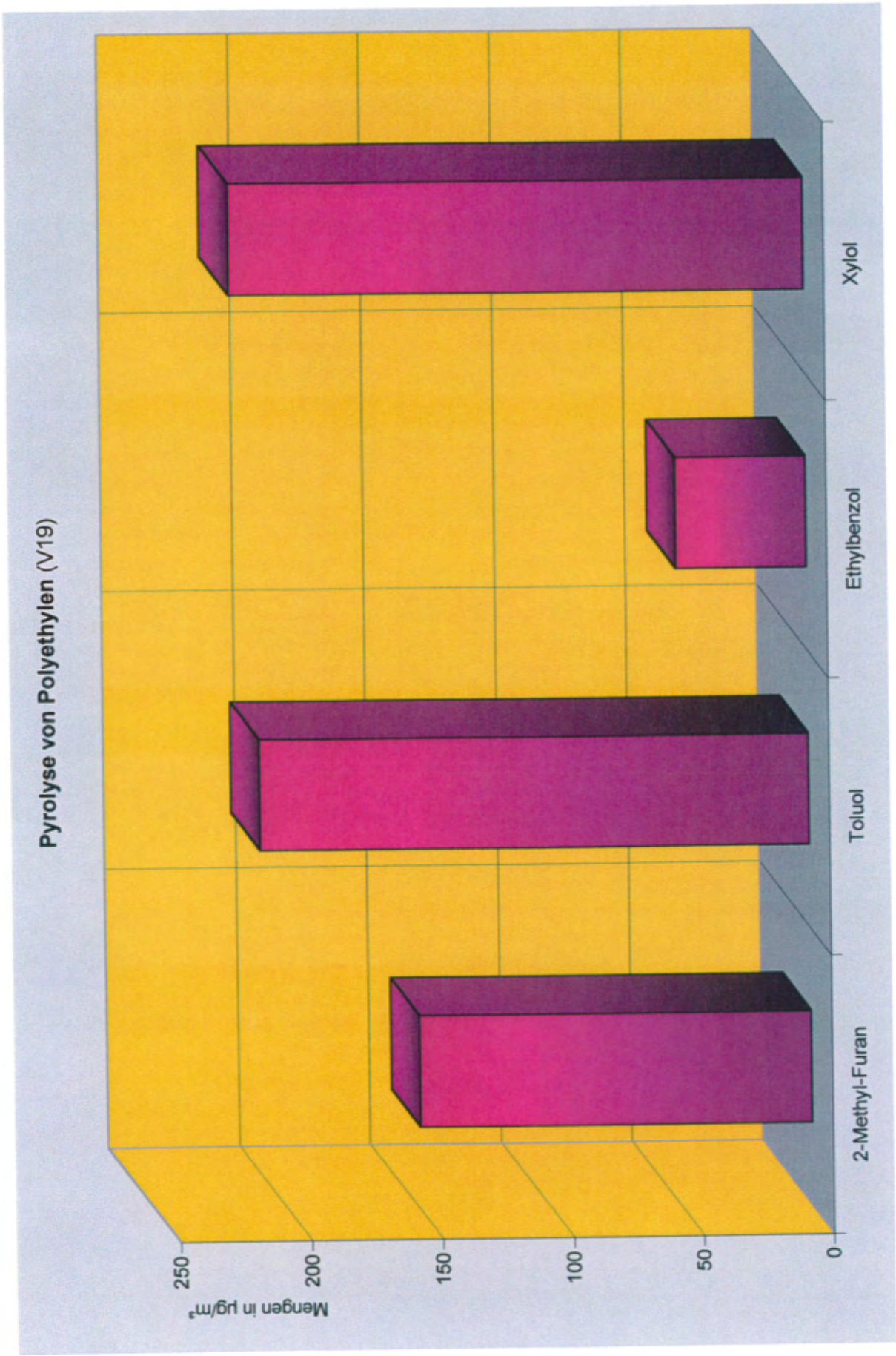


Diagramm A-6. Pyrolyse von Polyethylen
Versuch 19, Probe nach 2 min

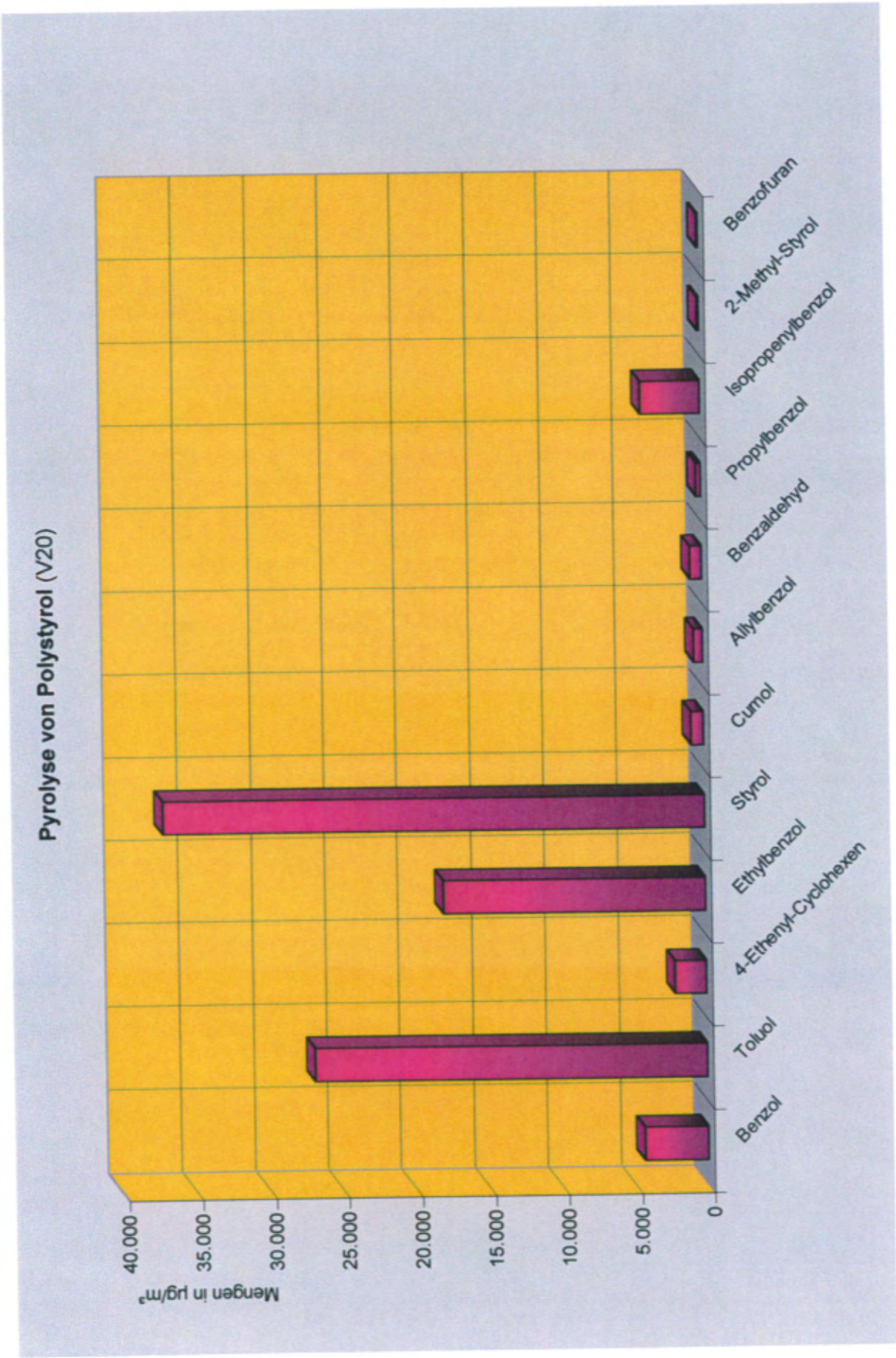


Diagramm A-7. Pyrolyse von Polystyrol
Versuch 20, Probe nach 2 min

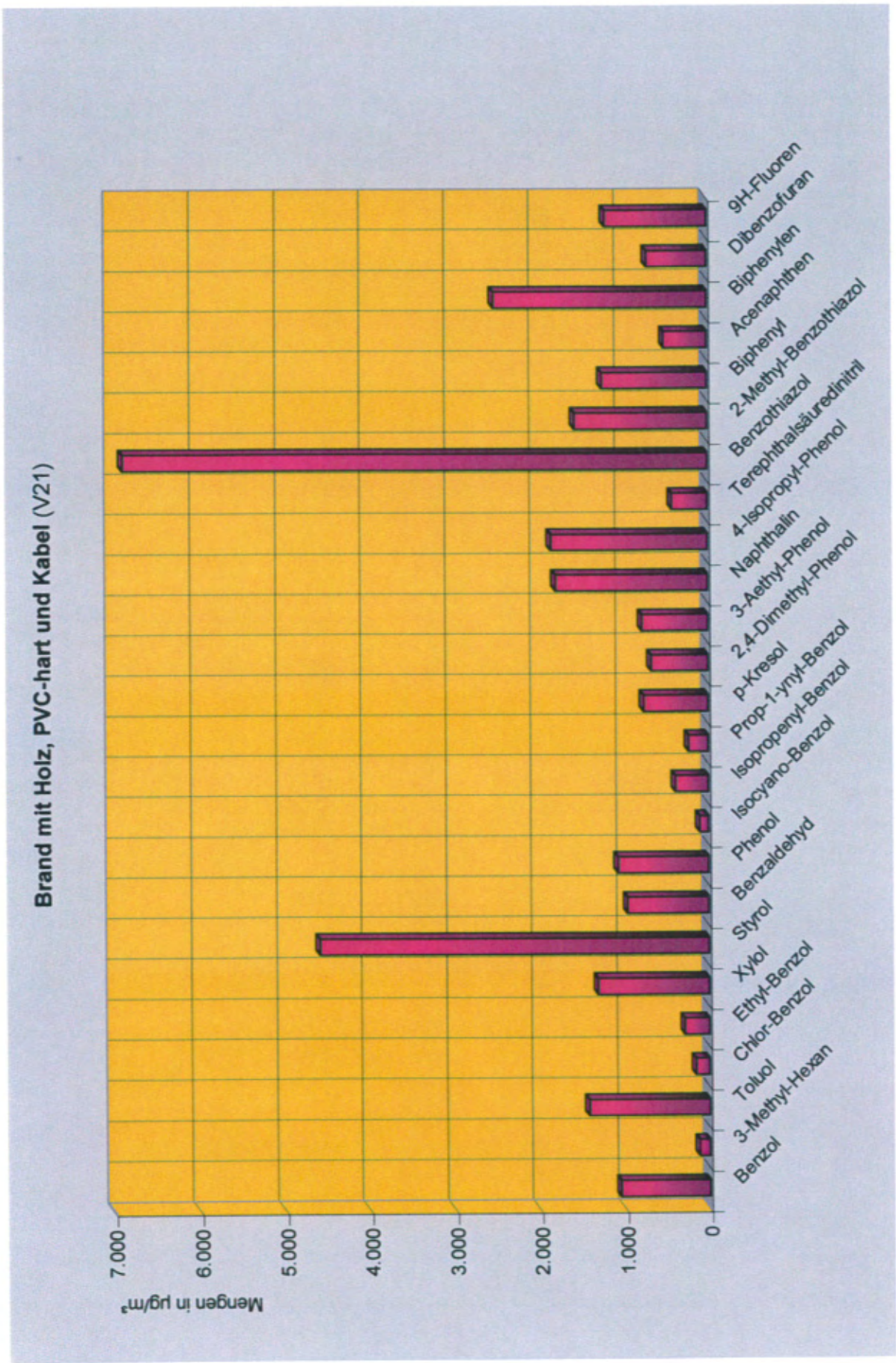


Diagramm A-8. Brand mit Holz, PVC-hart und PVC-Kabel
Versuch 21, Probe nach 16 min

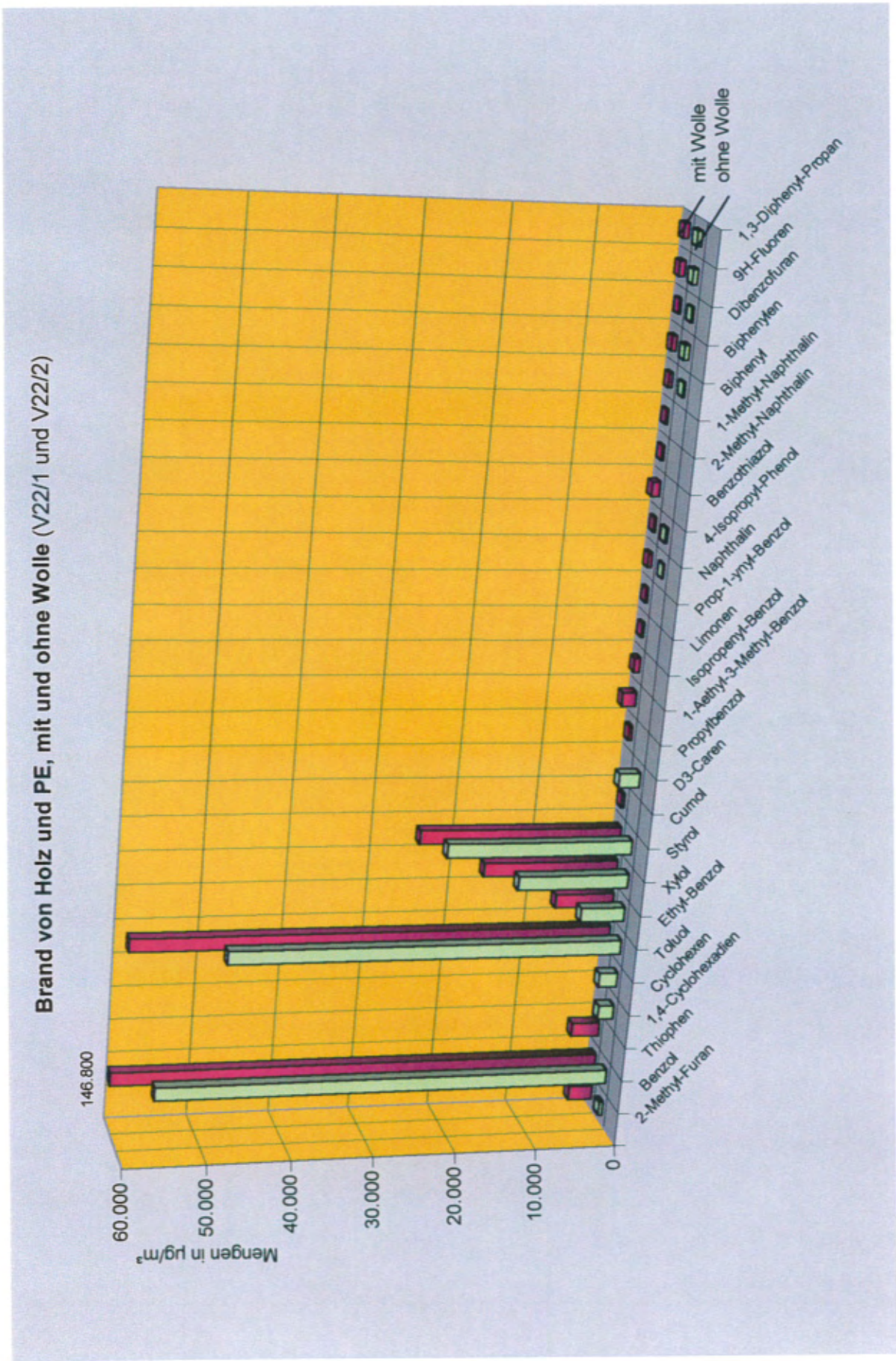


Diagramm A-9. Brand mit Holz, Polyethylen und Wolle
Versuch 22, Proben nach 2,5 und 12 min

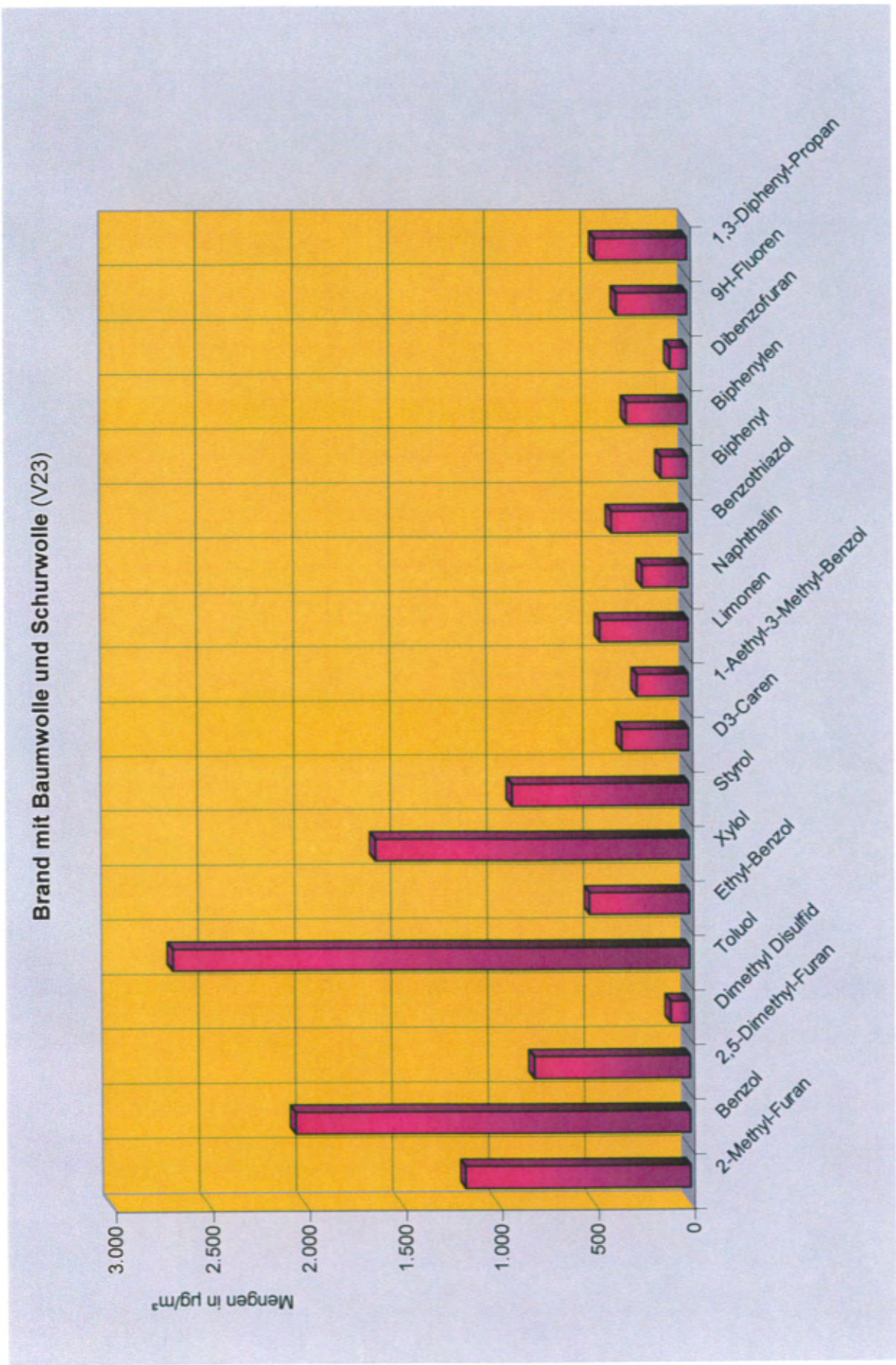


Diagramm A-10. Brand mit Baumwolle und Schurwolle
Versuch 23, Probe nach 7 min

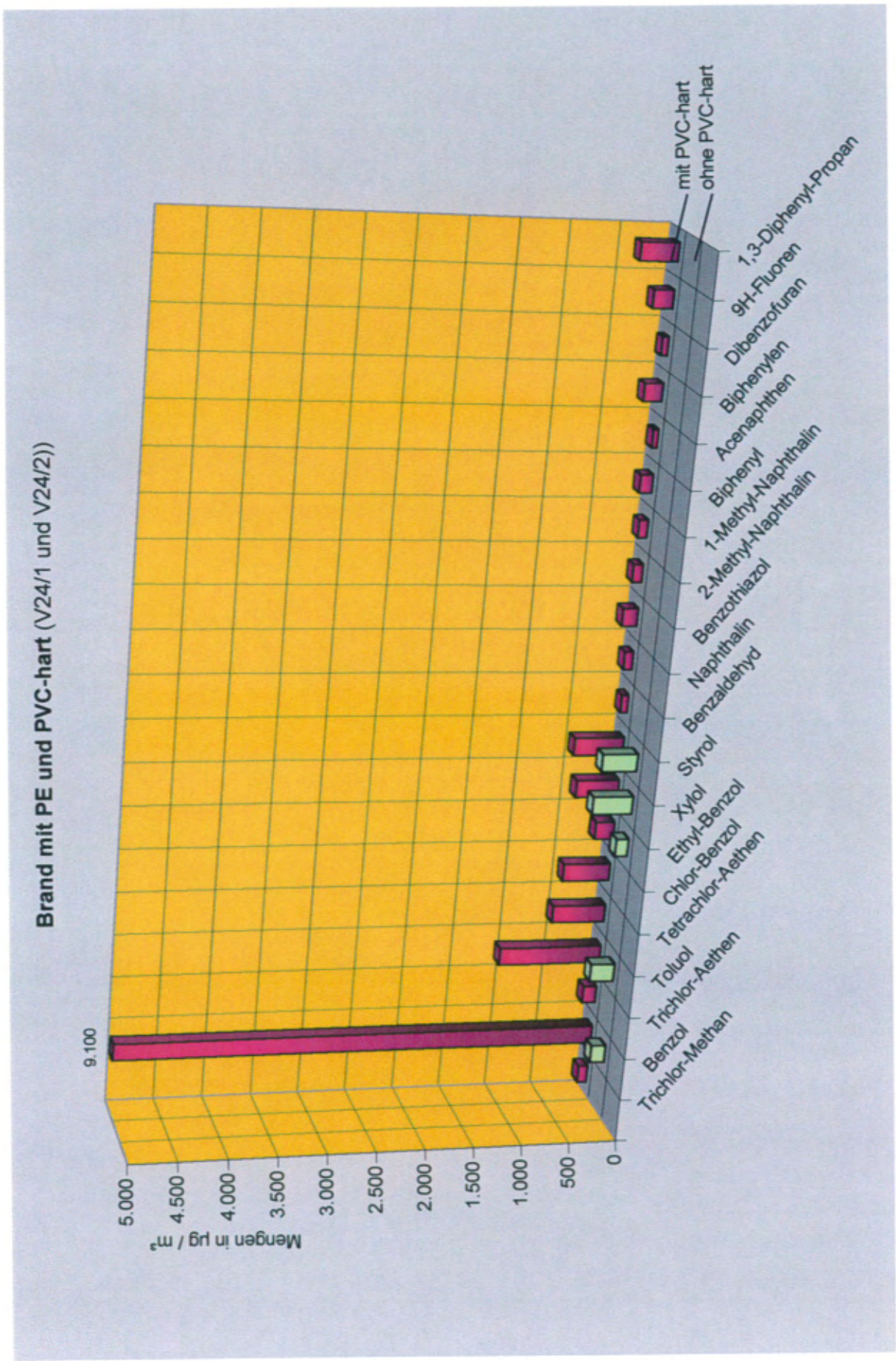


Diagramm A-11. Brand mit Polyethylen und PVC-hart
Versuch 24, Proben nach 2 und 15 min

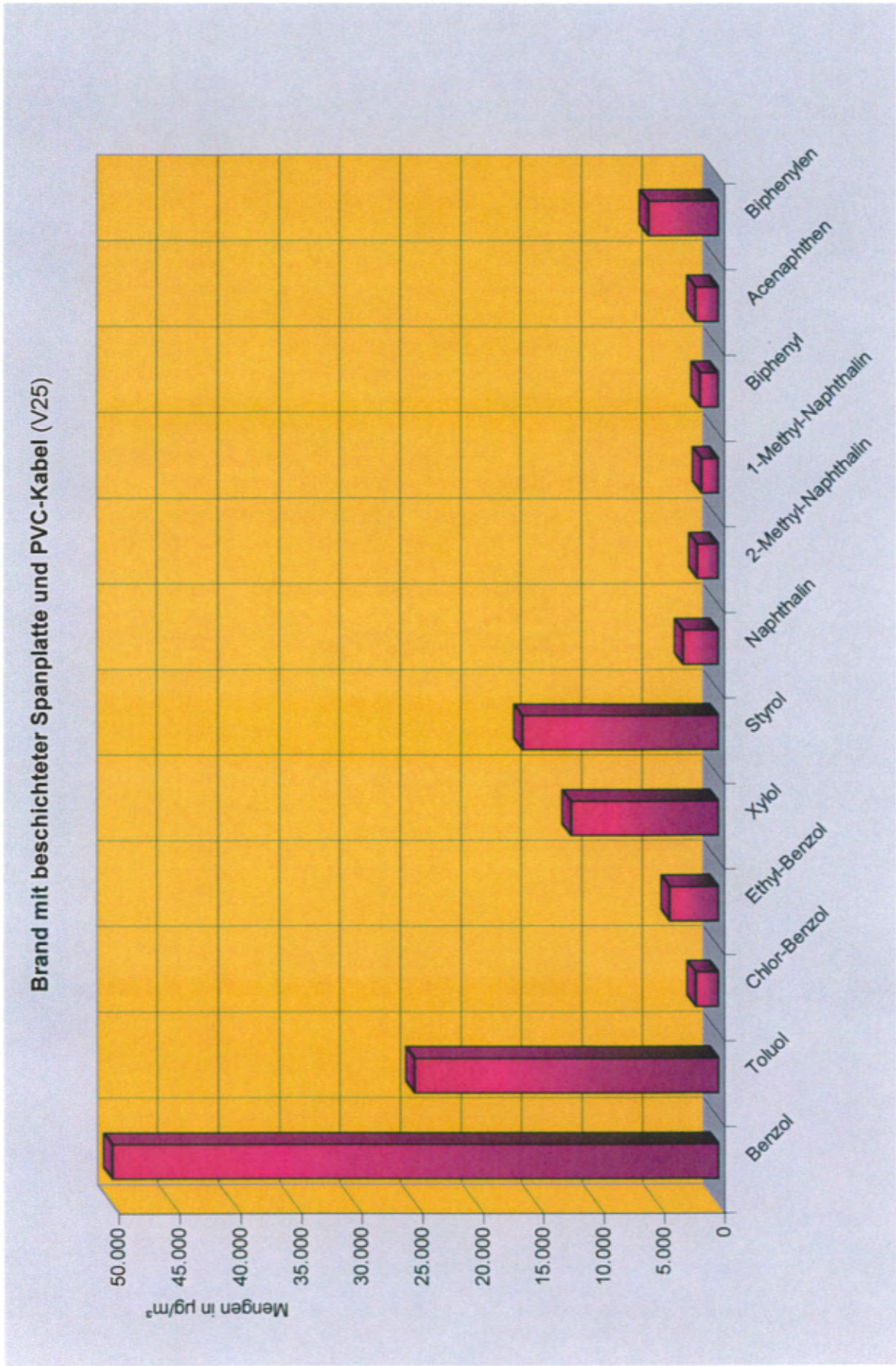


Diagramm A-12. Brand mit besch. Spanplatte und PVC-Kabel
Versuch 25, Probe nach 11 min

ANHANG (Teil 1)

Referenzanalytik der Forschungsstelle für Brandschutztechnik
Diagramm A-1 bis A-12 und Tabelle A-1 bis A-12

DIAGRAMME:

Diagramm A-1.	Pyrolyse von PVC-hart Versuch 14, Proben nach 6 und 26 min
Diagramm A-2.	Pyrolyse einer Computer-Grafikplatine Versuch 15, Proben nach 5 und 17 min
Diagramm A-3.	Pyrolyse von Ziegenwolle Versuch 16, Proben nach 3 und 10 min
Diagramm A-4.	Pyrolyse von Baum- und Lamawolle Versuch 17, Probe nach 6 min
Diagramm A-5.	Pyrolyse einer unbeschichteten Spanplatte Versuch 18, Proben nach 5 und 15 min
Diagramm A-6.	Pyrolyse von Polyethylen Versuch 19, Probe nach 2 min
Diagramm A-7.	Pyrolyse von Polystyrol Versuch 20, Probe nach 2 min
Diagramm A-8.	Brand mit Holz, PVC-hart und PVC-Kabel Versuch 21, Probe nach 16 min
Diagramm A-9.	Brand mit Holz, Polyethylen und Wolle Versuch 22, Proben nach 2,5 und 12 min
Diagramm A-10.	Brand mit Baumwolle und Schurwolle Versuch 23, Probe nach 7 min
Diagramm A-11.	Brand mit Polyethylen und PVC-hart Versuch 24, Proben nach 2 und 15 min
Diagramm A-12.	Brand mit beschichteter Spanplatte und PVC-Kabel Versuch 25, Probe nach 11 min

TABELLEN:

Tabelle A-1/1.	Pyrolyse von PVC-hart Versuch 14, Probe nach 6 min
Tabelle A-1/2.	Pyrolyse von PVC-hart Versuch 14, Probe nach 26 min

Tabelle A-2/1.	Pyrolyse einer Computer-Grafikplatine Versuch 15, Probe nach 5 min
Tabelle A-2/2.	Pyrolyse einer Computer-Grafikplatine Versuch 15, Probe nach 17 min
Tabelle A-3/1.	Pyrolyse von Ziegenwolle Versuch 16, Probe nach 3 min
Tabelle A-3/2.	Pyrolyse von Ziegenwolle Versuch 16, Probe nach 10 min
Tabelle A-4.	Pyrolyse von Baum- und Lamawolle Versuch 17, Probe nach 6 min
Tabelle A-5/1.	Pyrolyse einer unbeschichteten Spanplatte Versuch 18, Probe nach 5 min
Tabelle A-5/2.	Pyrolyse einer unbeschichteten Spanplatte Versuch 18, Probe nach 15 min
Tabelle A-6.	Pyrolyse von Polyethylen Versuch 19, Probe nach 2 min
Tabelle A-7.	Pyrolyse von Polystyrol Versuch 20, Probe nach 2 min
Tabelle A-8.	Brand mit Holz, PVC-hart und PVC-Kabel Versuch 21, Probe nach 16 min
Tabelle A-9/1.	Brand mit Holz und Polyethylen Versuch 22/1, Probe nach 2,5 min
Tabelle A-9/2.	Brand mit Holz, Polyethylen und Wolle Versuch 22/2, Probe nach 12 min
Tabelle A-10.	Brand mit Baumwolle und Schurwolle Versuch 23, Probe nach 7 min
Tabelle A-11/1.	Brand mit Polyethylen Versuch 24/1, Probe nach 2 min
Tabelle A-11/2.	Brand mit Polyethylen und PVC-hart Versuch 24/2, Probe nach 15 min
Tabelle A-12.	Brand mit beschichteter Spanplatte und PVC-Kabel Versuch 25, Probe nach 11 min

Tabelle A-1/1. Pyrolyse von PVC-hart
Versuch 14, Probe nach 6 min

Versuch Nr. 14 **Pyrolyse von PVC hart zwischen 350 °C und 400 °C**
400 ml Probe nach 6 min

	Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
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 A-1/2. Pyrolyse von PVC-hart
Versuch 14, Probe nach 26 min

Versuch Nr. 14 **Pyrolyse von PVC hart zwischen 350 °C und 400 °C**
500 ml Probe nach 26 min

	Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
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

Tabelle A-2/1. Pyrolyse einer Computer-Grafikplatine
Versuch 15, Probe nach 5 min

Versuch Nr. 15 **Pyrolyse einer Computer-Grafikplatine zwischen 325 °C und 375 °C**
500 ml Probe nach 5 min

	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 A-2/2. Pyrolyse einer Computer-Grafikplatine
Versuch 15, Probe nach 17 min

Versuch Nr. 15 **Pyrolyse einer Computer-Grafikplatine zwischen 325°C und 375 °C**
500 ml Probe nach 17 min

	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

Tabelle A-3/1.

Pyrolyse von Ziegenwolle
Versuch 16, Probe nach 3 min

Versuch Nr. 16

Pyrolyse von Ziegenwolle bei 350 °C
50 % Mohair, 40 % Acryl, 10 % Polyamid
500 ml Probe nach 3 min

	Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
1	Benzol	C6.H6	71-43-2	180
2	Thiophen	C4.H4.S	110-02-1	30
3	Dimethyl Disulfide	C2.H6.S2	624-92-0	460
4	Toluol	C7.H8	108-88-3	2.690
5	2-Methyl-Thiophen	C5.H6.S	554-14-3	90
6	Ethyl-Benzol D10 (Standard)	C8.D10	25.837-05-2	xxx
7	Ethyl-Benzol	C8.H10	100-41-4	330
8	p/m-Xylol	C8.H10	106-42-3	200
9	Styrol	C8.H8	100-42-5	100
10	o-Xylol	C8.H10	95-47-6	100
11	Dimethyl Trisulfide	C2.H6.S3	3.658-80-8	40

Tabelle A-3/2.

Pyrolyse von Ziegenwolle
Versuch 16, Probe nach 10 min

Versuch Nr. 16

Pyrolyse von Ziegenwolle bei 350 °C
50 % Mohair, 40 % Acryl, 10 % Polyamid
400 ml Probe nach 10 min

	Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
1	Methylen-Cyclopentan	C6.H10	1.528-30-9	140
2	Benzol	C6.H6	71-43-2	130
3	Propanenitrile	C3.H5.N	107-12-0	70
4	Dimethyl Disulfide	C2.H6.S2	624-92-0	20
5	Toluol	C7.H8	108-88-3	1.310
6	2-Methyl-Crotonaldehyd	C5.H8.O	1.115-11-3	170
7	Ethyl-Benzol D10 (Standard)	C8.D10	25.837-05-2	xxx
8	Ethyl-Benzol	C8.H10	100-41-4	290
9	p/m-Xylol	C8.H10	106-42-3	150
10	Styrol	C8.H8	100-42-5	80
11	o-Xylol	C8.H10	95-47-6	80

Tabelle A-4.

Pyrolyse von Baum- und Lamawolle
Versuch 17, Probe nach 6 min

Versuch Nr. 17

Pyrolyse von Baum- und Lamawolle
50 % Baumwolle, 40 % Alpaka, 10 % Schurwolle
300 ml Probe nach 6 min

	Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
1	2-Methyl-Furan	C5.H6.O	534-22-5	8.450
2	Benzol	C6.H6	71-43-2	1.320
3	2-Aethyl-Furan	C6.H8.O	3.208-16-0	1.060
4	2,5-Dimethyl-Furan	C6.H8.O	625-86-5	10.560
5	Toluol	C7.H8	108-88-3	33.300
6	2-Methyl-Thiophene	C5.H6.S	554-14-3	640
7	Ethyl-Benzol D10 (Standard)	C8.D10	25.837-05-2	xxx
8	Ethyl-Benzol	C8.H10	100-41-4	3.850
9	p/m-Xylol	C8.H10	106-42-3	1.700
10	Styrol	C8.H8	100-42-5	3.570

Tabelle A-5/1. Pyrolyse einer unbeschichteten Spanplatte
Versuch 18, Probe nach 5 min

Versuch Nr. 18 **Pyrolyse einer unbeschichteten Spanplatte bei 380 °C**
500 ml Probe nach 5 min

	Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
1	2-Methyl-Furan	C5.H6.O	534-22-5	4.440
2	2-Aethyl-Furan	C6.H8.O	3.208-16-0	230
3	2,5-Dimethyl-Furan	C6.H8.O	625-86-5	1.270
4	Toluol	C7.H8	108-88-3	840
5	Ethyl-Benzol D10 (Standard)	C8.D10	25.837-05-2	xxx
6	Ethyl-Benzol	C8.H10	100-41-4	170
7	p/m-Xylol	C8.H10	106-42-3	220
8	D3-Carene	C10.H6	13.466-78-9	690

Tabelle A-5/2. Pyrolyse einer unbeschichteten Spanplatte
Versuch 18, Probe nach 15 min

Versuch Nr. 18 **Pyrolyse einer unbeschichteten Spanplatte bei 380 °C**
400 ml Probe nach 15 min

	Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
1	2-Methyl-Furan	C5.H6.O	534-22-5	10.740
2	2-Aethyl-Furan	C6.H8.O	3.208-16-0	540
3	2,5-Dimethyl-Furan	C6.H8.O	625-86-5	2.450
4	Toluol	C7.H8	108-88-3	3.010
5	Ethyl-Benzol D10 (Standard)	C8.D10	25.837-05-2	xxx
6	Ethyl-Benzol	C8.H10	100-41-4	550
7	p/m-Xylol	C8.H10	106-42-3	1.160
8	D3-Carene	C10.H6	13.466-78-9	370

Tabelle A-6.

Pyrolyse von Polyethylen
Versuch 19, Probe nach 2 min

Versuch Nr. 19 **Pyrolyse von PE bei 280 °C**
600 ml Probe nach 2 min

	Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
1	2-Methyl-Furan	C5.H6.O	534-22-5	150
2	Toluol	C7.H8	108-88-3	210
3	Ethyl-Benzol D10 (Standard)	C8.D10	25.837-05-2	xxx
4	Ethyl-Benzol	C8.H10	100-41-4	50
5	p/m-Xylol	C8.H10	106-42-3	220

Tabelle A-7.

Pyrolyse von Polystyrol
Versuch 20, Probe nach 2 min

Versuch Nr. 20 **Pyrolyse von PS zwischen 253 °C und 280 °C**
900 ml Probe nach 2 min

	Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
1	Benzol	C6.H6	71-43-2	4.370
2	Toluol	C7.H8	108-88-3	26.830
3	4-Ethenyl-Cyclohexene	C8.H12	100-40-3	2.160
4	Ethyl-Benzol D10 (Standard)	C8.D10	25.837-05-2	xxx
5	Ethyl-Benzol	C8.H10	100-41-4	17.930
6	Styrol	C8.H8	100-42-5	> 37.000
8	Cumol	C9.H12	98-82-8	850
9	Allyl-Benzol	C9.H10	300-57-2	610
10	Benzaldehyd	C7.H6.O	100-52-7	780
11	Propyl-Benzol	C9.H12	103-65-1	320
12	Isopropenyl-Benzol	C9.H10	98-83-9	4.110
13	2-Methyl-Styrol	C9.H10	611-15-4	110
14	Benzofuran	C8.H6.O	271-89-6	70

Tabelle A-8. Brand mit Holz, PVC-hart und PVC-Kabel
Versuch 21, Probe nach 16 min

Versuch Nr. 21 **Brand mit Holz, PVC-hart und PVC-Kabel**
100 ml Probe nach 16 min

	Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
1	Benzol	C6.H6	71-43-2	1.050
2	3-Methyl-Hexan	C7.H16	589-34-4	120
3	Toluol	C7.H8	108-88-3	1.420
4	Chlor-Benzol	C6.H5.CL	108-90-7	160
5	Ethyl-Benzol D10 (Standard)	C8.D10	25.837-05-2	xxx
6	Ethyl-Benzol	C8.H10	100-41-4	290
7	p/m-Xylol	C8.H10	106-42-3	1.130
8	Styrol	C8.H8	100-42-5	4.580
9	o-Xylol	C8.H10	95-47-6	180
10	Benzaldehyd	C7.H6.O	100-52-7	960
11	Phenol	C6.H6.O	108-95-2	1.070
12	Isocyano-Benzol	C7.H5.N	931-54-4	100
13	Isopropenyl-Benzol	C9.H10	98-83-9	390
14	Prop-1-ynyl-Benzol	C9.H8	673-32-5	230
15	p-Kresol	C7.H8.O	106-44-5	760
16	2,4-Dimethyl-Phenol	C8.H10.O	105-67-9	670
17	3-Aethyl-Phenol	C8.H10.O	620-17-7	780
18	Naphthalin	C10.H8	91-20-3	1.790
19	4-Isopropyl-Phenol	C9.H12.O	99-89-8	1.840
20	Terephthalsäuredinitril	C8.H4.N2	623-26-7	420
21	Benzthiazol	C7.H5.N.S	95-16-9	6.870
22	2-Methyl-Benzothiazol	C8.H7.N.S	120-75-2	1.560
23	Biphenyl	C12.H10	92-52-4	1.240
24	Acenaphthen	C12.H10	83-32-9	510
25	Biphenylen	C12.H8	259-79-0	2.510
26	Dibenzofuran	C12.H8.O	132-64-9	710
27	9H-Fluoren	C13.H10	86-73-7	1.200

Tabelle A-9/1.

Brand mit Holz und Polyethylen
Versuch 22/1, Probe nach 2,5 min

Versuch Nr. 22/1 **Brand mit Holz und PE**
500 ml Probe nach 2,5 min

	Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
1	2-Methyl-Furan	C5.H6.O	534-22-5	470
2	Benzol	C6.H6	71-43-2	> 55.000
3	1,4-Cyclohexadien	C6.H8	628-41-1	1.930
4	Cyclohexen	C6.H8	110-83-8	2.280
5	Toluol	C7.H8	108-88-3	>47.000
6	Ethyl-Benzol D10 (Standard)	C8.D10	25.837-05-2	xxx
7	Ethyl-Benzol	C8.H10	100-41-4	5.470
8	p/m-Xylol	C8.H10	106-42-3	11.400
9	Styrol	C8.H8	100-42-5	22.650
10	o-Xylol	C8.H10	95-47-6	2.210
11	D3-Caren	C10.H16	13.466-78-9	2.580
12	Naphthalin	C10.H8	91-20-3	140
13	4-Isopropyl-Phenol	C9.H12.O	99-89-8	300
14	Biphenyl	C12.H10	92-52-4	200
15	Biphenylen	C12.H8	259-79-0	550
16	Dibenzofuran	C12.H8.O	132-64-9	230
17	9H-Fluoren	C13.H10	86-73-7	570
18	1,3-Diphenyl-Propan	C15.H16	1081-75-0	550

Tabelle A-9/2.

Brand mit Holz, Polyethylen und Wolle
Versuch 22/2, Probe nach 12 min

Versuch Nr. 22/2 **Brand mit Holz, PE und Wolle**
50 % Baumwolle, 40 % Alpaca, 10 % Schurwolle
300 ml Probe nach 12 min

	Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
1	2-Methyl-Furan	C5.H6.O	534-22-5	2.980
2	Benzol	C6.H6	71-43-2	>145.000
3	Thiophen	C4.H4.S	110-02-1	3.460
4	Toluol	C7.H8	108-88-3	> 58.000
5	Ethyl-Benzol D10 (Standard)	C8.D10	25.837-05-2	xxx
6	Ethyl-Benzol	C8.H10	100-41-4	7.290
7	p/m-Xylol	C8.H10	106-42-3	13.500
8	Styrol	C8.H8	100-42-5	24.860
9	o-Xylol	C8.H10	95-47-6	3.130
10	Cumol	C9.H12.	98-82-8	370
11	Propyl-Benzol	C9.H12	103-65-1	400
12	1-Aethyl-3-Methyl-Benzol	C9.H12	620-14-4	1.710
13	Isopropenyl-Benzol	C9.H10	98-83-9	690
14	Limonen	C10.H16	138-86-3	790
15	Prop-1-ynyl-Benzol	C9.H8	673-32-5	240
16	Naphthalin	C10.H8	91-20-3	440
17	4-Isopropyl-Phenol	C9.H12.O	99-89-8	220
18	Benzothiazol	C7.H5.N.S	95-16-9	960
19	2-Methyl-Naphthalin	C11.H10	91-57-6	260
20	1-Methyl-Naphthalin	C11.H10	90-12-0	270
21	Biphenyl	C12.H10	92-52-4	380
22	Biphenylen	C12.H8	259-79-0	550
23	Dibenzofuran	C12.H8.O	132-64-9	220
24	9H-Fluoren	C13.H10	86-73-7	660
25	1,3-Diphenyl-Propan	C15.H16	1.081-75-0	650

Tabelle A-10.

Brand mit Baumwolle und Schurwolle
Versuch 23, Probe nach 7 min

Versuch Nr. 23

Brand mit Baumwolle und Schurwolle
75 % Baumwolle mit 25 % Viskose und 60 % Schurwolle mit 30 % Alpaca und 10 % Viskose
500 ml Probe nach 7 min

	Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
1	2-Methyl-Furan	C5.H6.O	534-22-5	1.170
2	Benzol	C6.H6	71-43-2	2.050
3	2,5-Dimethyl-Furan	C6.H8.O	625-86-5	810
4	Dimethyl Disulfid	C2.H6.S2	624-92-0	100
5	Toluol	C7.H8	108-88-3	2.680
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	1.170
9	Styrol	C8.H8	100-42-5	920
10	o-Xylol	C8.H10	95-47-6	460
11	D3-Caren	C10.H16	13.466-78-9	350
12	1-Aethyl-3-Methyl-Benzol	C9.H12	620-14-4	270
13	Limonen	C10.H16	138-86-3	460
14	Naphthalin	C10.H8	91-20-3	240
15	Benzothiazol	C7.H5.N.S	95-16-9	400
16	Biphenyl	C12.H10	92-52-4	140
17	Biphenylen	C12.H8	259-79-0	320
18	Dibenzofuran	C12.H8.O	132-64-9	90
19	9H-Fluoren	C13.H10	86-73-7	370
20	1,3-Diphenyl-Propan	C15.H16	1.081-75-0	480

Tabelle A-11/1.

Brand mit Polyethylen
Versuch 24/1, Probe nach 2 min

Versuch Nr. 24/1 **Brand mit PE**
500 ml Probe nach 2 min

	Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
1	Benzol	C6.H6	71-43-2	150
2	Toluol	C7.H8	108-88-3	250
3	Ethyl-Benzol D10 (Standard)	C8.D10	25.837-05-2	xxx
4	Ethyl-Benzol	C8.H10	100-41-4	130
5	p/m-Xylol	C8.H10	106-42-3	320
6	Styrol	C8.H8	100-42-5	370
7	o-Xylol	C8.H10	95-47-6	100

Tabelle A-11/2.

Brand mit Polyethylen und PVC-hart
Versuch 24/2, Probe nach 15 min

Versuch Nr. 24/2 **Brand mit PE und PVC-hart**
600 ml Probe nach 15 min

	Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
1	Trichlor-Methan	C.H.CL3	67-66-3	100
2	Benzol	C6.H6	71-43-2	9.100
3	Trichlor-Aethen	C2.H.CL3	79-01-6	140
4	Toluol	C7.H8	108-88-3	1.080
5	Tetrachlor-Aethen	C2.CL4	127-18-4	560
6	Chlor-Benzol	C6.H5.CL	108-90-7	490
7	Ethyl-Benzol D10 (Standard)	C8.D10	25.837-05-2	xxx
8	Ethyl-Benzol	C8.H10	100-41-4	200
9	p/m-Xylol	C8.H10	106-42-3	370
10	Styrol	C8.H8	100-42-5	520
11	o-Xylol	C8.H10	95-47-6	80
12	Benzaldehyd	C7.H6.O	100-52-7	70
13	Naphthalin	C10.H6	91-20-3	90
14	Benzothiazol	C7.H5.N.S	95-16-9	160
15	2-Methyl-Naphthalin	C11.H10	91-57-6	100
16	1-Methyl-Naphthalin	C11.H10	90-12-0	90
17	Biphenyl	C12.H10	92-52-4	130
18	Acenaphthen	C12.H10	83-32-9	50
19	Biphenylen	C12.H8	259-79-0	190
20	Dibenzofuran	C12.H8.O	132-64-9	60
21	9H-Fluoren	C13.H10	86-73-7	200
22	1,3-Diphenyl-Propan	C15.H16	1081-75-0	380

Tabelle A-12. Brand mit besch. Spanplatte und PVC-Kabel
Versuch 25, Probe nach 11 min

Versuch Nr. 25 **Brand mit beschichteter Spanplatte und PVC-Kabel**
400 ml Probe nach 11 min

	Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
1	Benzol	C6.H6	71-43-2	> 50.000
2	Toluol	C7.H8	108-88-3	25.110
3	Chlor-Benzol	C6.H5.CL	108-90-7	1.830
4	Ethyl-Benzol D10 (Standard)	C8.D10	25.837-05-2	xxx
5	Ethyl-Benzol	C8.H10	100-41-4	4.010
6	p/m-Xylol	C8.H10	106-42-3	10.190
7	Styrol	C8.H8	100-42-5	16.180
8	o-Xylol	C8.H10	95-47-6	1.980
9	Naphthalin	C10.H8	91-20-3	2.880
10	2-Methyl-Naphthalin	C11.H10	91-57-6	1.700
11	1-Methyl-Naphthalin	C11.H10	90-12-0	1.350
12	Biphenyl	C12.H10	92-52-4	1.480
13	Acenaphthen	C12.H10	83-32-9	1.850
14	Biphenylen	C12.H8	259-79-0	5.770

ANHANG (Teil 2)

Referenzanalytik des chemischen Labors Dr. Vogt, Karlsruhe

Auswertung Versuch Nr. 14

Auswertung Versuch Nr. 15

Auswertung Versuch Nr. 16

Auswertung Versuch Nr. 17

Auswertung Versuch Nr. 18

Auswertung Versuch Nr. 19

Auswertung Versuch Nr. 20

Auswertung Versuch Nr. 21

Auswertung Versuch Nr. 22

CHEMISCHES LABOR DR. VOGT
ABFALL-, WASSER-, ABWASSERANALYSEN GMBH

Qualitative Auswertung Kamina Testreihe

Brandversuche Nr. 14 bis Nr. 22

lfd. Brandversuch-Nr. : 14 Datum : 03.04.00

Brandgut : PVC - grau Brandart: Pyrolyse

verwendete Absorbentien : A-Kohle; Silicagel; Orbo 554; XAD;

verwendetes Lösemittel (zur Desorption) : AK-CS2; Silicagel 1 – H2Odest.; Silicagel 2- Aceton; Orbo 554 – Aceton; XAD - Hexan

nachgewiesene Substanz	Formel	Siedepunkt [°C] ca.	Mengenangabe
anorganische Chloride (HCl) mittels IC	HCl		stark vorhanden
Acrolein	C3H4O	52	gering vorhanden
Benzol	C6H6	78	sehr stark vorhanden
Toluol	C7H8	110	stark vorhanden
Ethylbenzol	C8H10	136	gering vorhanden
Xylole	C8 H10	138-145	gering vorhanden
PAK*		>150	stark vorhanden
org. Chlorverbindungen			gering vorhanden

Bermerkung:

Prüfröhrchen direkt: HCl und SO2

CHEMISCHES LABOR DR. VOGT
ABFALL-, WASSER-, ABWASSERANALYSEN GMBH

lfd. Brandversuch-Nr. : **15** Datum : 03.04.00

Brandgut : Leiterplatte Bj. ca. 85'-90 Brandart: Pyrolyse

verwendete Absorbentien : A-Kohle; Silicagel; Orbo 554; XAD;

verwendetes Lösemittel (zur Desorption) : AK-CS2; Silicagel 1 – H2Odest.; Silicagel 2- Aceton; Orbo 554 – Aceton; XAD - Hexan

nachgewiesene Substanz	Formel	Siedepunkt [°C] ca.	Mengenangabe
Acrolein	C3H4O	52	Spuren vorhanden
Benzol	C6H6	78	stark vorhanden
Toluol	C7H8	110	stark vorhanden
Ethylbenzol	C8H10	136	stark vorhanden
Xylole	C8 H10	138-145	stark vorhanden
PAK*		>150	gering vorhanden
Phenolischeverbindungen (Kresole; Dimethylphenol; Phenol)		>150	gering vorhanden

Bermerkung:

CHEMISCHES LABOR DR. VOGT
ABFALL- WASSER- ABWASSERANALYSEN GMBH

lfd. Brandversuch-Nr. : 16 Datum : 03.04.00

Brandgut : Wolle (50% Mohair; 40% Acryl; 10% Polyamid) Brandart: Pyrolyse

verwendete Absorbentien : A-Kohle; Silicagel; Orbo 554; XAD;

verwendetes Lösemittel (zur Desorption) : AK-CS2; Silicagel 1 – H2Odest.; Silicagel 2- Aceton; Orbo 554 – Aceton; XAD - Hexan

nachgewiesene Substanz	Formel	Siedepunkt [°C] ca.	Mengenangabe
Benzol	C6H6	78	gering vorhanden
Toluol	C7H8	110	sehr stark vorhanden
Ethylbenzol	C8H10	136	gering vorhanden
Xylole	C8 H10	138-145	gering vorhanden
PAK*		>150	gering vorhanden

Bermerkung:

Blausäure und Ammoniak mittels dirketanzeigendem Röhrchen

CHEMISCHES LABOR DR. VOGT
ABFALL-, WASSER-, ABWASSERANALYSEN GMBH

lfd. Brandversuch-Nr. : 17 Datum : 03.04.00

Brandgut : Wolle (50% Baumwolle; 40% Alpaka; 10% Schurwolle Brandart: Pyrolyse

verwendete Absorbentien : A-Kohle; Silicagel; Orbo 554; XAD;

verwendetes Lösemittel (zur Desorption) : AK-CS2; Silicagel 1 – H2Odest.; Silicagel 2- Aceton; Orbo 554 – Aceton; XAD - Hexan

nachgewiesene Substanz	Formel	Siedepunkt [°C] ca.	Mengenangabe
Benzol	C6H6	78	stark vorhanden
Toluol	C7H8	110	sehr stark vorhanden
Ethylbenzol	C8H10	136	stark vorhanden
Xylole	C8 H10	138-145	stark vorhanden
PAK*		>150	gering vorhanden
Phenolischeverbindungen (Kresole; Dimethylphenol; Phenol)		>150	gering vorhanden
Styrol	C8H8	145	stark vorhanden
verschiedene aliphatische Furanverbindungen	CnHnO	< 100	stark vorhanden

Bermerkung:

Blausäure und SO2 mittels direktanzeigendem Röhrchen

CHEMISCHES LABOR DR. VOGT
ABFALL-, WASSER-, ABWASSERANALYSEN GMBH

lfd. Brandversuch-Nr. : 18 Datum : 03.04.00

Brandgut : Spanplatte 90x320x19 Brandart: Pyrolyse

verwendete Absorbentien : A-Kohle; Silicagel; Orbo 554; XAD;

verwendetes Lösemittel (zur Desorption) : AK-CS2; Silicagel 1 – H2Odest.; Silicagel 2- Aceton; Orbo 554 – Aceton; XAD - Hexan

nachgewiesene Substanz	Formel	Siedepunkt [°C] ca.	Mengenangabe
Toluol	C7H8	110	gering vorhanden
Terpene vorhanden (Carene, Pinene)	C10H6	138-145	gering vorhanden
PAK*		>150	gering vorhanden

Bermerkung:

Ammoniak und SO2 mittels direktanzeigendem Röhrchen

CHEMISCHES LABOR DR. VOGT
ABFALL-, WASSER-, ABWASSERANALYSEN GMBH

lfd. Brandversuch-Nr. **: 19** Datum : 03.04.00

Brandgut : PE Brandart: Pyrolyse

verwendete Absorbentien : A-Kohle; Silicagel; Orbo 554; XAD;

verwendetes Lösemittel (zur Desorption) : AK-CS2; Silicagel 1 – H2Odest.; Silicagel 2- Aceton; Orbo 554 – Aceton; XAD - Hexan

nachgewiesene Substanz	Formel	Siedepunkt [°C] ca.	Mengenangabe
Toluol	C7H8	110	gering vorhanden
PAK*		>150	gering vorhanden

Bermerkung:

CHEMISCHES LABOR DR. VOGT
ABFALL-, WASSER-, ABWASSERANALYSEN GMBH

lfd. Brandversuch-Nr. **: 20** Datum : 03.04.00

Brandgut : PS Brandart: Pyrolyse

verwendete Absorbentien : A-Kohle; Silicagel; Orbo 554; XAD;

verwendetes Lösemittel (zur Desorption) : AK-CS2; Silicagel 1 – H2Odest.; Silicagel 2- Aceton; Orbo 554 – Aceton; XAD - Hexan

nachgewiesene Substanz	Formel	Siedepunkt [°C] ca.	Mengenangabe
Benzol	C6H6	78	sehr stark vorhanden
Toluol	C7H8	110	sehr stark vorhanden
Ethylbenzol	C8H10	136	sehr stark vorhanden
weitere benzolhomologe (Cumol; Popylbenzol)	C9 H12	>150	stark vorhanden
PAK*		>150	gering vorhanden
Styrol	C8H8	142	extrem stark vorhanden

Bermerkung:

ppa Ulrs - Peter

CHEMISCHES LABOR DR. VOGT
ABFALL-, WASSER-, ABWASSERANALYSEN GMBH

lfd. Brandversuch-Nr. : 21 Datum : 03.04.00

Brandgut : Holz-PVC-Kabel Brandart: Pyrolyse

verwendete Absorbentien : A-Kohle; Silicagel; Orbo 554; XAD;

verwendetes Lösemittel (zur Desorption) : AK-CS2; Silicagel 1 – H2Odest.; Silicagel 2- Aceton; Orbo 554 – Aceton; XAD - Hexan

nachgewiesene Substanz	Formel	Siedepunkt [°C] ca.	Mengenangabe
Benzol	C6H6	78	stark vorhanden
Toluol	C7H8	110	sehr stark vorhanden
Ethylbenzol	C8H10	136	sehr stark vorhanden
Xylole	C8 H10	138-145	sehr stark vorhanden
PAK* besonders Naphthalin		>150	stark vorhanden
Phenolischeverbindungen (Kresole; Dimethylphenol; Phenol)		>150	gering vorhanden
Aldehyde			gering vorhanden
Styrol	C8H8	142	stark vorhanden

Bermerkung:

HCl, SO2 und HCN mittels direktanzeigendem Röhrchen

gegen Ende des Brandes nur noch Kabelbrand mit leichter bläulicher Flamme

CHEMISCHES LABOR DR. VOGT
ABFALL-, WASSER-, ABWASSERANALYSEN GMBH

lfd. Brandversuch-Nr. : **22** Datum : 03.04.00

Brandgut : Holz-PE-Wolle Brandart: Pyrolyse

verwendete Absorbentien : A-Kohle; Silicagel; Orbo 554; XAD;

verwendetes Lösemittel (zur Desorption) : AK-CS2; Silicagel 1 – H2Odest.; Silicagel 2- Aceton; Orbo 554 – Aceton; XAD - Hexan

nachgewiesene Substanz	Formel	Siedepunkt [°C] ca.	Mengenangabe
Acrolein	C3H4O	52	Spuren vorhanden
Benzol	C6H6	78	extrem stark vorhanden
Toluol	C7H8	110	sehr stark vorhanden
Ethylbenzol	C8H10	136	stark vorhanden
Xylole	C8 H10	138-145	extrem stark vorhanden
weitere benzolhomologe			gering vorhanden
Styrol	C8H8	142	sehr stark vorhanden
PAK* (Naphthaline)		>150	gering vorhanden
Phenolischeverbindungen (Kresole; Dimethylphenol; Phenol)		>150	gering vorhanden
Terpene (Limonene, Carene, Pinene)		>150	stark vorhanden

Bermerkung:

Prüfleiter - Labor