



## Abschlußbericht

„Weiterentwicklung von analytischen Messmethoden und Analysentechniken  
zur schnellen Einschätzung des Gefährdungspotentials von Bränden auf die  
Belastung der Umwelt“

Durchgeführt von der Forschungsstelle für Brandschutztechnik an der Universität  
Karlsruhe (TH) und vom Institut für Instrumentelle Analytik im Forschungszentrum  
Karlsruhe

Auftraggeber:

Land Baden-Württemberg  
vertreten durch das  
Ministerium für Umwelt und Verkehr  
70182 Stuttgart

---

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>ZIELSETZUNG DER STUDIE</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>TECHNOLOGIE</b> .....	<b>3</b>
2.1	Die KARlsruher MikroNase: KAMINA .....	3
2.1.1	Detektionsprinzip von Metalloxid-Halbleitersensoren .....	5
2.1.2	Funktionsprinzip des Gassensor-Mikroarrays .....	6
2.1.3	Beschreibung des Demonstrators und der Referenzanalytik .....	8
2.2	Bestimmung der Nachweiskenngrößen .....	9
2.2.1	Sensorteststand für Pulsexpositionsreihen .....	9
2.2.2	Datenauswertung .....	11
<b>3</b>	<b>ARBEITSPROGRAMM</b> .....	<b>13</b>
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE</b> .....	<b>14</b>
4.1	Orientierende Untersuchungen.....	14
4.1.1	Sensorsignale .....	14
4.1.2	Nachweisgrenzen.....	14
4.1.3	Ansprechzeiten .....	15
4.1.4	Unterscheidbarkeit .....	16
4.1.5	Erkennung und Unterscheidbarkeit der Prüfgase .....	17
4.1.6	Wahl der Betriebsbedingungen.....	20
4.2	Entwicklung eines Filtermoduls zur Probenahme .....	21
4.3	Praxistest .....	25
4.3.1	Versuchsaufbau und -durchführung.....	25
4.3.2	Wiederholungsversuche in der Brandkammer.....	27
4.3.3	Abbrand unter der 3x3m Absaughaube .....	30
4.3.4	Freier Abbrand/Verteilungsprofil .....	35
4.4	Auswertung und Beurteilung.....	37
4.4.1	Versuche in der Brandkammer .....	37
4.4.1.1	Chemometrische Klassifizierung von Brandgütern .....	39
4.4.1.2	Stufenweise LDA der Pyrolyse-Untersuchungen .....	40
4.4.1.3	Betrachtung der Dynamik eines PU-Brandes: .....	42
4.4.1.4	Betrachtung der Dynamik einer PVC-Pyrolyse: .....	44
4.4.2	Versuche unter der 3x3m-Absaughaube.....	45
4.4.2.1	Spiritusbrand .....	46
4.4.2.2	Holzbrand .....	48
4.4.3	Messungen des Höhenprofils bei freiem Abbrand .....	50
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND PERSPEKTIVE</b> .....	<b>53</b>
<b>6</b>	<b>ANHANG</b> .....	<b>56</b>

---

---

# ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1: Der derzeitige Aufbau der KAMINA.....	2
Abb. 2: Prinzip der Gasetektion durch Metalloxid-Halbleitersensoren am Beispiel der Methandetektion.....	4
Abb. 3: Aufbau und Prinzipskizze des Karlsruher Gassensor-Mikroarrays.....	5
Abb. 4: Für die Messungen eingesetzte KAMINA.....	6
Abb. 5: Gassensorteststand zur Durchführung von Pulsexpositionsexperimenten.....	8
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.....	10
Abb. 8: Prinzip der Bestimmung der Ansprechzeit in einem Pulsexpositionsexperiment.....	10
Abb. 9: Sensorsignale des SP-Chips bei einer Gaskonzentrationen von 10 ppm in 60% r.F.....	12
Abb. 10: Vergleich der Nachweisgrenzen des SP-Chips bei verschiedenen Betriebstemperaturen.....	13
Abb. 11: Vergleich der Ansprechzeiten des SP-Chips für Prüfgaskonzentrationen von 10 ppm bei 60% r.F.....	14
Abb. 12: Signalmuster des SP-Chips für Ammoniak und Acrolein bei mehreren Konzentrationen in 60% r.F.....	14
Abb. 13: Analyse der Signalmuster des SP-Chips mittels LDA (250-300°C).....	16
Abb. 14: Analyse der Signalmuster des SP-Chips mittels LDA (300-350°C).....	16
Abb. 15: Analyse der Signalmuster des SP-Chips mittels LDA (350-390°C).....	16
Abb. 16: Analyse der Signalmuster des SP-Chips mittels LDA (300-350°C).....	17
Abb. 17: Übersicht des mittleren Abstandes der Gas-Cluster in den drei gewählten Temperaturbereichen.....	17
Abb. 18: Laboraufbau zur Entwicklung des Vorfilters.....	19
Abb. 19: Vergleich des Einflusses eines Filters mit Aktivkohlekern auf die Messgase.....	20
Abb. 20: Aufbau des Filtermoduls zur Probenahme.....	20
Abb. 21: Ansicht mehrerer Filter nach Pyrolyseversuchen in der Brandkammer.....	21
Abb. 22: Aufbau des optimierten Filtermoduls.....	21
Abb. 23: Unterschiedlich stark belegte Papierfilterscheiben.....	22
Abb. 24: Messung eines Holzbrandes bei Verwendung des optimierten Filtermoduls.....	22

---

---

Abb. 25: Skizze des Versuchsaufbaus zum Praxistest.....	23
Abb. 26: Ansicht der Brandkammer zur Verbrennung/Pyrolyse der Proben während des Praxistests.....	24
Abb. 27: Messstandaufbau von KAMINA und FT-IR Referenzanalytik.....	25
Abb. 28: Diverse Brandgüter und Brände.....	27
Abb. 29: Prüfung eines Trapezdaches nach DIN V-ENV1187.....	29
Abb. 30: Prüfung eines Trapezdaches nach DIN V-ENV1187: Dach 4 nach 5 min. Brandzeit.....	29
Abb. 31: Abzugshaube, Kaminrohr und angeflanschte Probenahme.....	30
Abb. 32: Spiritusbrand unter der Abzugshaube.....	31
Abb. 33: Holzbrand unter der Abzugshaube.....	31
Abb. 34: Verschiedene Ansichten des Versuches zum freien Abbrand.....	33
Abb. 35: Analyse einer Platinenpyrolyse.....	36
Abb. 36: Schematische Darstellung einer mehrstufigen LDA-Analyse einer Messung mit der KAMINA.....	38
Abb. 37: Übersicht der LDA-Auswertung der Pyrolyse-Versuche in zwei Stufen.....	39
Abb. 38: Konzentrations- und Medianverlauf während der Verbrennung von Polyurethanschaum.....	40
Abb. 39: LDA-Auswertung der Verbrennung von Polyurethanschaum.....	41
Abb. 40: KAMINA-Messung einer PVC-Pyrolyse im Vergleich zur FT-IR Auswertung.....	42
Abb. 41: Auswertung der Messdaten der PVC-Pyrolyse mittels LDA.....	43
Abb. 42: Konzentrations- und Medianverlauf während der Verbrennung von Spiritus.....	44
Abb. 43: LDA-Analyse des Spiritusbrandes.....	45
Abb. 44: Konzentrations- und Medianverlauf während der Verbrennung von Holz.....	46
Abb. 45: LDA-Auswertung des Holzbrandes.....	47
Abb. 46: Konzentrations- und Medianverlauf während des Trapezdachbrandes.....	48
Abb. 47: Darstellung des Trapezdach-Brandverlaufs mittels einer LDA-Analyse.....	49
Abb. 48: Photo der neu entwickelten Kamina, Zoom auf Minichip.....	52

---



# Weiterentwicklung von analytischen Messmethoden und Analysetechniken zur schnellen Einschätzung des Gefährdungspotentials von Bränden auf die Belastung der Umwelt

## Abschlussbericht – Kurzfassung –

Bei Bränden in Industrieunternehmen sowie sonstigen gewerblichen Anlagen, bei denen häufig aufgrund weitgehender Unkenntnis über in Brand geratene Stoffe nur schwierig wenn überhaupt Aussagen über das Gefährdungspotential im Rauch enthaltener Schadstoffe zu treffen sind, erhalten die Umwelt- und Brandschutzbehörden, die Feuerwehr und die Polizei Anfragen zu den möglichen Auswirkungen des Brandes von besorgten und betroffenen Bürgern, von Politikern und von Pressevertretern. Auch die Beschäftigten bei Polizei, Feuerwehr und Rettungsdiensten müssen vor den Auswirkungen der Brandgase geschützt werden. Um hierzu eine glaubhafte und sichere Auskunft geben zu können, sollte das Wissen um die messtechnischen Möglichkeiten zur Probenahme und Analyse der Abgase eines Brandes erweitert werden können, um künftig schnelle und hinreichend genaue Aussagen über das Gefährdungspotential, z.B. mittels eines hierfür besonders geeigneten "Screening-Tests" machen zu können.

Das Ziel der an der Forschungsstelle für Brandschutztechnik an der Universität Karlsruhe (TH) mit Unterstützung durch das Institut für Instrumentelle Analytik des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführten Studie war die Prüfung des Anwendungspotentials des Karlsruher Gassensor-Mikroarrays für eine schnelle Beurteilung von Bränden. Nachdem in Vorarbeiten die prinzipielle Einsatzfähigkeit der Karlsruher MikroNase KAMINA zur hochempfindlichen Detektion brandtypischer Gasensembles erfolgreich nachgewiesen werden konnte, sowie sich eine gasanalytische Brandgutklassifizierung als machbar erwies, wurden in dieser Studie die Erkenntnisse vertieft, um darauf aufbauend ein Konzept für ein mobiles Gerät zur Brandgasanalytik in der Außenluft zu entwickeln. Zu diesem Zweck war ein auf platinotiertem Zindioxid basierendes Gradientenmikroarray mit  $\text{SiO}_2$ -Membranschicht auf seine grundlegenden Detektionseigenschaften (Sensorsignal, Nachweisgrenze, Ansprechzeit und Unterscheidbarkeit) für die ausgewählten Zielgase Kohlenmonoxid, Ammoniak, Benzol und Acrolein in unterschiedlichen Temperaturbereichen zu prüfen, um optimale Betriebsbedingungen zu ermitteln. Ferner wurde eine Probenahme entwickelt und auf gute Rückhalteeigenschaften, sowie minimale Strömungsverluste optimiert, die eine Abtrennung von brandbegleitenden Partikeln und schwerflüchtiger Kondensate vorsieht, um eine Beeinträchtigung des gassensorischen Systems zu verhindern. Mit Anwendungstests der KAMINA in einer Reihe verschiedener Modellbrände unter Einsatz von Infrarotspektrometrie und Gaschromatographie als Referenzanalytik wurden die Einsatzbedingungen im praxisnahen Umfeld und das Informationspotential für die Brandbeurteilung geprüft, wie es sich aus dem Zusammenspiel der hohen zeitlichen Auflösung, der Empfindlichkeit und des Gasunterscheidungsvermögens der KAMINA-Messungen ergibt.

Die Ergebnisse der orientierenden Untersuchungen mit einem Gasmischsystem zeigen, dass ein Temperaturgradient von 350-300 °C optimal hinsichtlich Gasempfindlichkeit, Nachweisgrenze, Ansprechzeit und Unterscheidbarkeit für einen SP-Chip ( $\text{SnO}_2$ -Sensorschicht/Pt-Dotierung) zum empfindlichen Nachweis der ausgewählten Zielgase ist. Alle Zielgase konnten mit einer Nachweisgrenze von 1ppm oder besser detektiert werden. Im Falle des Acroleins wurde sogar eine Nachweisgrenze unter 10ppb festgestellt. Das Gradientenmikroarray ermöglicht zudem eine klare Unterscheidung aller vier Gase voneinander.

Zum Schutz des Sensorsystems vor Verschmutzung mit brandtypischen schwerflüchtigen Begleitstoffen und Partikeln wurde ein Filtersystem auf Glasvliesbasis entwickelt, das gute Rückhalteeigenschaften, sowie einen geringen Druckabfall kombiniert. Kontaminierte Filter sind zudem schnell und einfach auswechselbar.

Die Auswertung der Messdaten der detaillierten Untersuchungen von Modellbränden und Pyrolyseprozessen dokumentiert verschiedene Einsatzmöglichkeiten der elektronischen Nase KAMINA:

- **Brandmaterialerkennung:** Durch Einsatz einer mehrstufigen statt einstufigen Signalmusteranalyse mit LDA können auch ähnliche Brandmaterialien sicher getrennt werden. Auf diese Weise eröffnet sich dem Anwender eine Möglichkeit zur Erkennung des Brandgutes anhand des emittierten Gasensembles. Daran anschließen könnte sich eine Gefahrstofferkennung, die auf eine Datenbank zurückgreift, welche für verschiedenste Brandmaterialien typische, toxisch relevante Gase enthält.
- **Brandgasausbreitung:** Die materialabhängige Spezifität der Signalmuster eröffnet die Möglichkeit, die Ausbreitung des Brandgases in der Umgebung des Brandortes zu verfolgen, indem das Mediansignal als Intensität des Brandgassignalmusters quantitativ in eine Brandgaskonzentration umgesetzt wird. Um Signalbeiträge von anderen Gasquellen (wie sie im Praxisfall wohl zu erwarten sind) zuverlässig abtrennen zu können, ist eine entsprechende Algorithmik zu entwickeln, die den Brandgasanteil im Gesamtsignal bestimmt.
- **Brandgasanalyse:** Die zeitaufgelöste Brandgasanalyse mit dem FT-IR-Spektrometer hat in nahezu allen Fällen hohe und mit dem Brandfortschritt wechselnde CO-Gehalte im Brandgas nachgewiesen. Andere Gase waren aus Empfindlichkeitsgründen mit dem FT-IR-Spektrometer nur in Ausnahmefällen detektierbar. Der Gang der CO-Konzentration, denen sicherlich auch andere Komponenten des Brandgases folgen, wird im wesentlichen vom Signalkollektiv der KAMINA nachvollzogen.  
Die nicht zeitaufgelöste Analyse des Brandgases mit einem hochempfindlichen Gaschromatographen in Kopplung mit einem Massespektrometer zeigte eine erhebliche Komplexität der Brandgaszusammensetzung, wobei aber das Gros der einzelnen Komponenten nicht die für den Nachweis mit dem FT-IR-Instrument notwendige Konzentration erreichen. Die empfindlichere KAMINA reagiert mit ihrer integralen Gasanalyse jedoch auch auf diese Minorkomponenten, sodass im Brandverlauf in allen Fällen Veränderungen im KAMINA-Signalmuster auftreten, die auf einen Wandel der Zusammensetzung an Minorkomponenten zurückgehen dürften. Leider stand im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen keine in Zeitauflösung und Empfindlichkeit vergleichbare Referenzanalytik zur Verfügung, um eine eingehende Validierung der KAMINA-Daten durchführen zu können. Ein detailliertes Training der Signalmusteranalyse für eine brandtypische Palette von Gasen muss einer Projektfortführung vorbehalten bleiben. Die zeitaufgelöste Musteranalyse des KAMINA-Signalkollektivs bietet die Möglichkeit, Veränderungen der Brandgaszusammensetzung im Verlauf des Brandfortschrittes verfolgen zu können.

Zusammenfassen lässt sich, dass mit der KAMINA eine hochempfindliche und dennoch kostengünstige Brandgascharakterisierung verfügbar ist, die sich auch mobil für die Brandgasanalytik einsetzen ließe. Für eine solide Erkennung von Brandmaterialien bzw. Schadgasen oder Schadgasklassen ist allerdings der Aufbau einer umfangreichen Datenbasis notwendig, wofür weitere Messungen an einer breiten Palette von Modellbränden unerlässlich sind.

Die jüngste Weiterentwicklung der Elektronik zeigt, dass ein Brandgasanalysator auf Basis der KAMINA erreichbar ist, der mit der Größe eines Mobiltelefons am Mann getragen werden kann. Hierzu trägt ein neuer, erheblich verkleinerter Chiptyp bei, der unter 1 Watt Heizleistung benötigt. Insofern bietet der jetzt erreichte Entwicklungsstand eine gute Basis für einen mobilen Brandanalysator, der kostengünstig, robust und für nahezu alle Gase hochempfindlich ist.

# 1 Zielsetzung der Studie

Bei Bränden in Industrieunternehmen sowie sonstigen gewerblichen Anlagen, bei denen häufig aufgrund weitgehender Unkenntnis über in Brand geratene Stoffe nur schwierig, wenn überhaupt, Aussagen über das Gefährdungspotential im Rauch enthaltener Schadstoffe zu treffen sind, erhalten die Umwelt- und Brandschutzbehörden, die Feuerwehr und die Polizei Anfragen zu den möglichen Auswirkungen des Brandes von besorgten und betroffenen Bürgern, von Politikern und von Pressevertretern. Auch die Beschäftigten bei Polizei, Feuerwehr und Rettungsdiensten müssen vor den Auswirkungen der Brandgase geschützt werden. Um hierzu eine glaubhafte und sichere Auskunft geben zu können, sollte das Wissen um die messtechnischen Möglichkeiten zur Probenahme und Analyse der Abgase eines Brandes erweitert werden können, um künftig schnelle und hinreichend genaue Aussagen über das Gefährdungspotential, z.B. mittels eines hierfür besonders geeigneten "Screening-Tests" machen zu können.

Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchung wurden gezielt Brandversuche in einem für diese Zwecke bei der Forschungsstelle für Brandschutztechnik vorhandenen, speziellen Prüfofen durchgeführt, bei dem sich durch Variation des Luftangebots unterschiedliche Verbrennungsbedingungen einstellen lassen. Außerdem wurden unter davon abweichenden Versuchsbedingungen, für die sich die Brandversuchshalle aufgrund ihrer Abmessungen besonders eignet, z.B. Versuche unter einer Absaughaube und Versuche zur Messung eines Höhenprofils bei freiem Abbrand ausgeführt. Die Analyse der Abgase erfolgte mittels des Karlsruher Gassensor-Mikroarrays „KAMINA“, bei gleichzeitiger Validierung der Messergebnisse mittels FT-IR und GC/MS. Die „KAMINA“ wurde hierbei auf speziell bei Bränden unterschiedlicher Ausgangsstoffe zu erwartende Atemgifte bzw. Reizstoffe kalibriert.

Aufgrund vorgehender Arbeiten bei der Forschungsstelle für Brandschutztechnik

- im Auftrag der Forschungsgemeinschaft Brandemission, die in Zusammenarbeit mit dem Institut für Instrumentelle Analytik (IFIA) des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt wurden - Bericht vom Dezember 2000: „Abschlußbericht zur Anwendungsstudie des Karlsruher Gassensorarrays für die schnelle Brandgasanalytik“ - mit GC/MS Referenzanalytik durch die Forschungsstelle,
- laufende Arbeiten der Forschungsstelle im Auftrag des Innenministeriums Baden-Württemberg, im Zusammenhang mit der Forschung über das „Verwaltungsabkommen der Bundesländer zur Brandschutzforschung“, zum Thema „Einsatzmöglichkeiten eines mobilen Vielkomponenten-FT-IR-Gasanalytators bei der Feuerwehr“. Diese Arbeiten erfolgen in Zusammenarbeit mit der Firma ANSYCO GmbH, Karlsruhe. Eine Zwischenbilanz wurde veröffentlicht von Basmer,P. und Zwick,G. :“Brandversuche: Messung des Giftgascocktails bei Bränden“, in FFZ Feuerwehr-Fachzeitschrift 3/2002, S. 176 – 180 sowie



- weitere Arbeiten am Institut für Instrumentelle Analytik, z.B. Goschnick, J.A.: „Die Elektronische Nase. Ein neuer Weg für kostengünstige Überwachung und Regelung“, GASWÄRME International (50), Nr. 7/2001, S. 293 - 299

ließen erwarten, dass - aufgrund der vorliegenden Erfahrungen - mit diesem Forschungsprojekt wesentliche Fortschritte bei der Weiterentwicklung von Messmethoden zur schnellen Einschätzung des Gefahrenpotentials erzielt werden können, die zudem künftig mit einem weiterentwickelten handlichen Gerät kostengünstig ausgeführt werden können.

Für die Untersuchungen stand beratend die Forschungsgemeinschaft Brandemission, Vorsitzender Herr Hans-Jörg Hinderer, Tübingen, zur Verfügung. Hierfür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Das Ziel der Studie war somit im Wesentlichen die Prüfung des Anwendungspotentials des Karlsruher Gassensor-Mikroarrays für eine schnelle Beurteilung von Bränden. Nachdem in Vorarbeiten (s.o.) die prinzipielle Einsatzfähigkeit der **KARlsruher MikroNase KAMINA** zur hochempfindlichen Detektion brandtypischer Gasensembles erfolgreich nachgewiesen werden konnte sowie sich eine gasanalytische Brandgutklassifizierung als machbar erwies, wurden in dieser Studie die Erkenntnisse vertieft, um darauf aufbauend ein Konzept für ein mobiles Gerät zur Brandgasanalytik in der Außenluft zu entwickeln. Zu diesem Zweck war ein auf platindotiertem Zinndioxid basierendes Gradientenmikroarray mit SiO<sub>2</sub>-Membranschicht auf seine grundlegenden Detektionseigenschaften für die ausgewählten Zielgase Kohlenmonoxid, Ammoniak, Benzol und Acrolein in unterschiedlichen Temperaturbereichen zu prüfen, um optimale Betriebsbedingungen zu ermitteln. Ferner war eine Probenahme zu entwickeln, die eine Abtrennung von brandbegleitenden Partikeln und schwerflüchtiger Kondensate vorsieht, um eine Beeinträchtigung des gassensorischen Systems zu verhindern. Mit Anwendungstests der KAMINA in einer Reihe verschiedener Modellbrände unter Einsatz von Infrarot-Spektrometrie und Gaschromatographie als Referenzanalytik waren die Einsatzbedingungen im praxisnahen Umfeld und das Informationspotential für die Brandbeurteilung zu prüfen, wie es sich aus dem Zusammenspiel der hohen zeitlichen Auflösung, der Empfindlichkeit und des Gasunterscheidungsvermögens der KAMINA-Messungen ergibt.



## 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 Lebensmittel-frischeüberwachung, 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 abgas geregelter Heizanlage kann ebenfalls erheblich von einer Elektronischen Nase profitieren.

Die KAMINA 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 bzw. 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

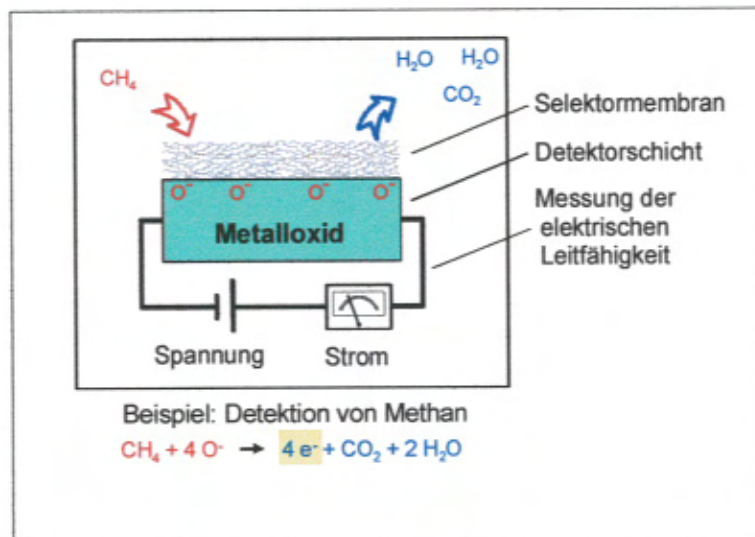
Das Prinzip der Leitfähigkeitsmessung an n-halbleitenden Metalloxiden zur Detektion gasförmiger Atmosphärenbestandteile ist seit Jahrzehnten bekannt und bewährt [Goschnick, J.A.: „Die Elektronische Nase. Ein neuer Weg für kostengünstige Überwachung und Regelung“, GASWÄRME International (50), Nr. 7/2001, S. 293 - 299]. Wird als Detektorschicht eine Metalloxidoberfläche - aus z. B.  $\text{SnO}_2$  oder  $\text{WO}_3$  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 Oxidation dieser Gase an der Oberfläche statt, durch den Elektronen freigesetzt werden. Die daraus resultierende Leitfähigkeitserhöhung erlaubt eine Bestimmung 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. Die Nachweisreaktion ist daher reversibel. Durch andere Reaktionsmechanismen können auch reduzierbare Gase - wie  $\text{NO}_2$  oder  $\text{CCl}_4$  - bzw. nur adsorbierbare Gase, wie  $\text{CO}_2$  - 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 ( s. Abb. 6a) von der Konzentration des Analyten ist – analog zum Reizverhalten der menschlichen Riehzellen – durch eine einfache Potenzfunktion gegeben. Damit zeigen Metalloxid-Leitfähigkeitssensoren ein nichtlineares Detektionsverhalten. Die relative Leitfähigkeitsänderung ist  $c^\beta$  (  $c$  = Gaskonzentration,  $\beta$  = Exponent 0,4 – 1,0) proportional. 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 Nachweisgrenzen des Sensorarrays, welche für die meisten organischen und anorganischen Gase im ppm-Bereich oder gar darunter liegen. Zudem ist die chemische Resistenz hoch - reaktive Gase, wie  $\text{NO}_2$  oder Ozon können dem Metalloxid, das in seiner höchsten Oxidationsstufe verwendet wird, nichts anhaben.

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 werden, 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.



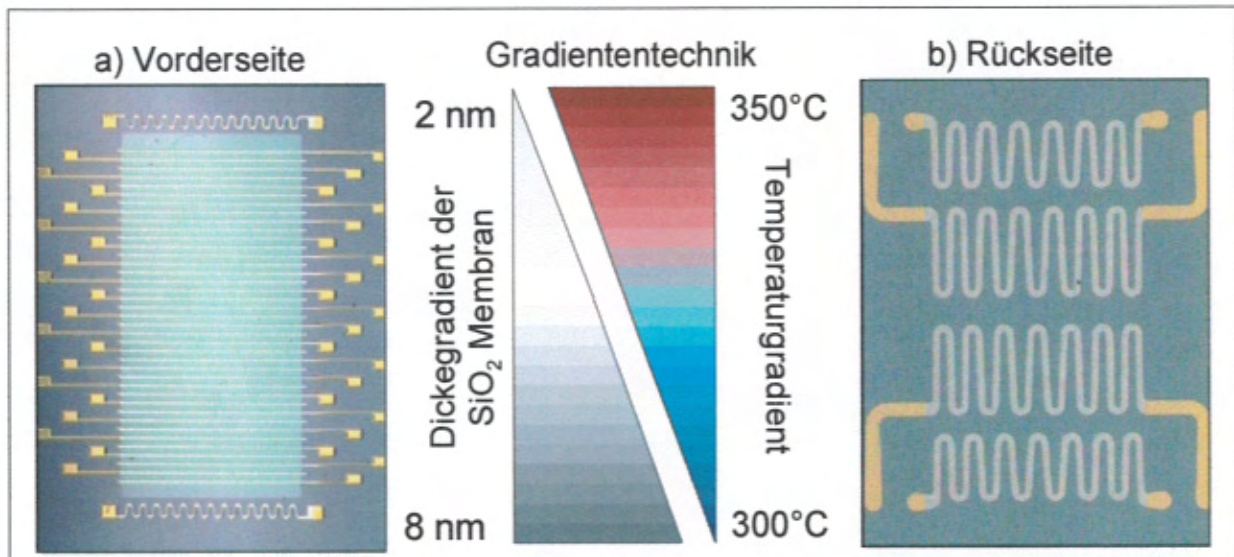


Abb. 3: Aufbau und Prinzipskizze des Karlsruher Gradienten-Mikroarray. a) Chipvorderseite mit rechteckigem Metalloxidfeld, das beim Standardchip durch 39 Streifenelektroden in 38 Sensorelemente unterteilt ist. Am oberen und unteren Ende des Chips befindet sich ein Temperaturfühler. b) Chiprückseite mit vier voneinander unabhängigen Heizmändern. Das Prinzip der angewandten Gradiententechnik ist in der Mitte skizziert: Durch stetige stationäre Variation der Oberflächentemperatur und der Dicke der gaspermeablen  $\text{SiO}_2$ -Beschichtung resultiert für jedes Sensorelement ein individuelles Nachweisverhalten, das sich aber nur graduell von dem seiner Nachbarsensorelemente unterscheidet.

Das Karlsruher Gradienten-Mikroarray (siehe Abb. 3) realisiert das Prinzip eines Sensorarrays in besonders einfacher Weise, indem auf einem fingernagelgroßen Sensorchip (Standardausdehnung  $9 \times 10 \text{ mm}$ ) 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  $200 \text{ °C}$  und  $400 \text{ °C}$  liegt - wird durch vier Heizmänder 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  $\text{SiO}_2$  beschichtet, die quer über das gesamte Sensorarray eine ansteigende Dicke aufweist, wodurch für jedes Sensorelement zusätzlich das Empfindlichkeitsspektrum variiert wird, sodass 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, ist ein entsprechender Algorithmus (Partial Least Square-Verfahren, PLS) in die KAMINA eigene Software integriert.

### 2.1.3 Beschreibung des Demonstrators und der Referenzanalytik

Für die Messungen wurde ein sogenannter Demonstrator eingesetzt. Dieser besteht aus einer KAMINA II, zugehörigem Gradientenmikroarray-Chip vom SP- oder WO-Typ sowie Netzteil und optionalem Steuer- und Auswerterechner. In Abb. 4 ist die verwendete KAMINA offen, mit Blick auf den Sensorchip, als auch geschlossen mit Fluidik und Filterelement, gezeigt.

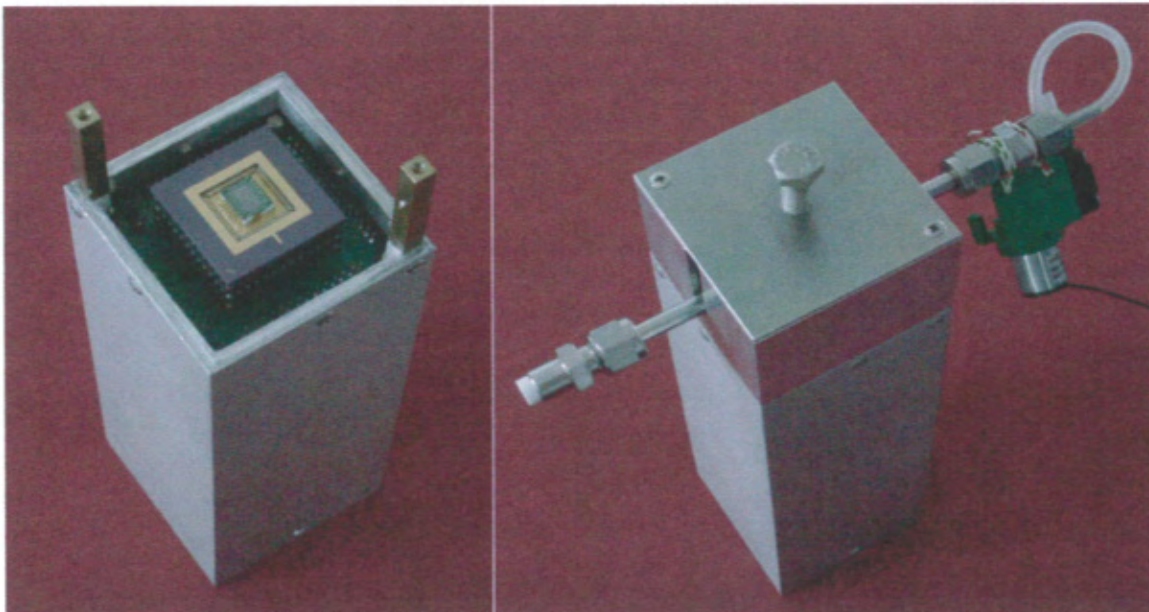


Abb. 4: Für die Messungen eingesetzte KAMINA. Linke Seite: Offen, mit Blick auf das Gradientenmikroarray. Rechte Seite: Geschlossen, mit angeschlossener Vorfilter sowie nachgeschalteter Mikropumpe

Als Messtakt wurde 1s gewählt, um auch schnelle Änderungen der Gaszusammensetzung aufzeichnen zu können.

#### Referenzanalytik:

**FT-IR:** Ein FT-IR ist ein auf Absorption von infrarotem Licht durch Gasmoleküle basierendes Analysegerät. Hierbei strömt das zu bestimmende Gas bzw. Gasgemisch durch eine gläserne Küvette, welche aufgrund der möglichst großen Wechselwirkungsstrecke über Spiegel mit infrarotem Licht mehrfach durchstrahlt wird. Die durch das Messgas absorbierten Frequenzen und die Stärke der Intensitätsabschwächungen werden detektiert. Die



nachgeschaltete Analyse kann nun qualitativ zur Detektion der Gase oder - nach erfolgter Kalibration - auch quantitativ zur Ermittlung der Gaskonzentrationen eingesetzt werden.

**GC-MS:** Die Methode der Probenahme auf Thermodesorptionsröhrchen mit anschließender thermischer Desorption und nachfolgender Analyse mittels Gaschromatographie in Koppelung mit Massenspektrometrie ist zurzeit die geeignetste Methode, um bei der Brandgasanalytik ein möglichst großes Spektrum an unterschiedlichen Substanzen zu erfassen und zu identifizieren.<sup>1</sup> Allerdings haben Untersuchungen gezeigt, dass leichtflüchtige, polare Substanzen, wie z. B. Essigsäure oder Ethylenglykol, bei einem Probevolumen bis ca. 2 l nicht quantitativ adsorbiert werden und außerdem mittels Massenspektrometrie nur vergleichsweise schlecht nachgewiesen werden. Zur Messung der Konzentration von toxisch relevanten Gasen wie CO, HCl, HCN, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub> wird der Einsatz von FT-IR Analysatoren empfohlen.<sup>2</sup>

## 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 mit definierter 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 wurde ein computergesteuertes Gasmischsystem (s. Abb. 5) eingesetzt, welches durch Massendurchflussmesser und pneumatische Ventile eine gezielte Einstellung der Gaskonzentration und der Luftfeuchte ermöglicht. Die zu vermessenden Zielgase, welche in zertifizierten Konzentrationen vorlagen, wurden im Gasmischsystem zur Konzentrationseinstellung unter Zuhilfenahme von Gasdurchflussreglern mit angefeuchteter synthetischer Luft verdünnt. Zur Überwachung der Pulsform und der tatsächlich dem Sensorchip zugeführten Gaskonzentration und Luftfeuchte wurden als Referenz Analysegeräte (PID, Feuchtemesser) eingesetzt.

---

<sup>1</sup> Föhl, Basmer, Schwarz: Untersuchung der Löschverfahren und Löschmittel zur Bekämpfung von Bränden gefährlicher Güter – Bewertung von Adsorptionsmaterialien für die quantitative Analyse von Pflanzenschutzmittel-Brandgasen mit einer GC/MS Gerätekombination. Forschungsbericht Nr. 106 der Arbeitsgemeinschaft der Innenministerien der Bundesländer – Arbeitskreis V, Ausschuss für Feuerwehrangelegenheiten, Karlsruhe 1998

<sup>2</sup> Basmer, Zwick: Messung des Giftgascocktails bei Bränden. FFZ Feuerwehr Fachzeitschrift Nr. 3, März 2002, S.176 - 180

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, F= Filter.

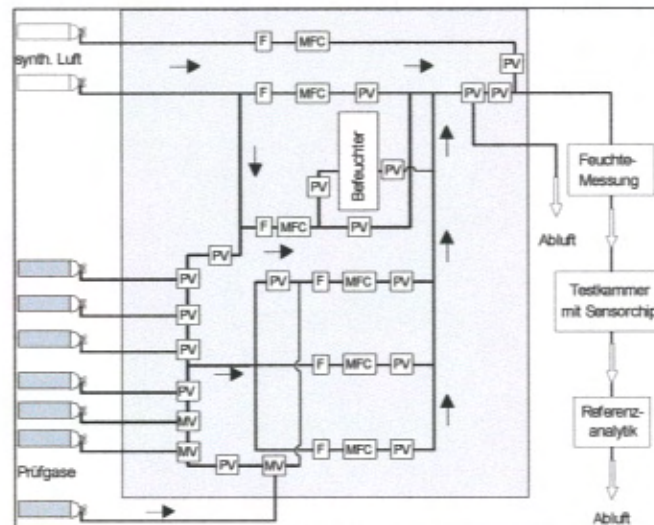
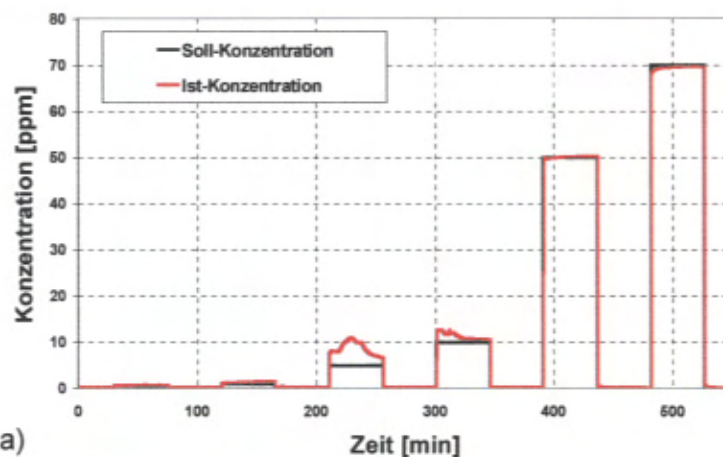
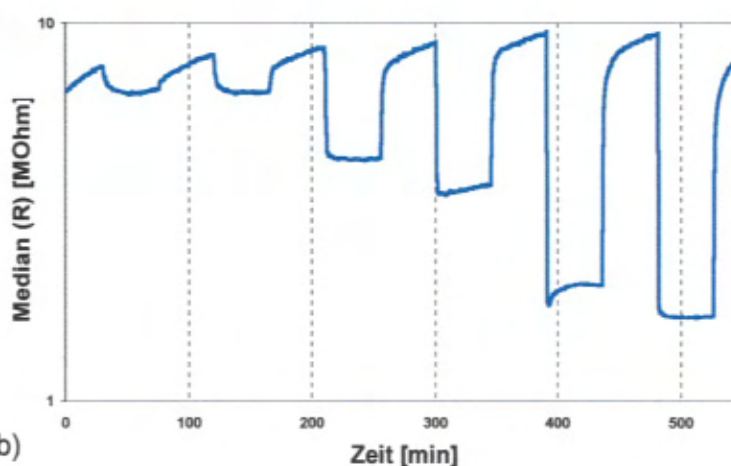


Abb. 6: a) Beispiel der zeitlichen Abfolge der Gaspulse von 1–70 ppm Acrolein. Die Ist-Konzentrationen wurden mit dem PID gemessen.



a)

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.



b)

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. In Abb. 6b ist die Reaktion der 38 Sensorelemente eines SP-Chips bei 300 - 250 °C auf die Gaspulse dargestellt.



### 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

$$(G_c - G_0) / G_0 = (G_c / G_0) - 1 = (R_0 / R_c) - 1$$

$G_c$  = Leitfähigkeit bei der Konzentration  $c$

$R_c$  = Widerstand bei Konzentration  $c$

$G_0$  = Leitfähigkeit bei  $c = 0$

$R_0$  = Widerstand bei  $c = 0$

eines Sensorelementes bei einer bestimmten Prüfgaskonzentration  $c$ , bezogen auf den Leitfähigkeitswert  $G_0 = G_{c=0}$  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 arithmetischen Mittelwert besteht der Vorteil, dass Extremwerte 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  $[(G_{(c)}/G_0) - 1] = f(c)$ ) durch Extrapolation zum Schnittpunkt des dreifachen Rauschwertes der relativen Leitfähigkeitsänderung  $\Delta G/G_0$  bestimmt. Die dreifache Rauschamplitude wird als das Signifikanzlevel angegeben. Übersteigt die relative Leitfähigkeitsänderung dieses Niveau, wird sie als Sensorsignal klassifiziert. Als dreifache Rauschamplitude werden derzeit vereinfachend 10% (entsprechend  $3 \cdot 3.3\%$ ) veranschlagt, wobei das tatsächlich gemessene Rauschen in der Regel kleiner ist. 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.

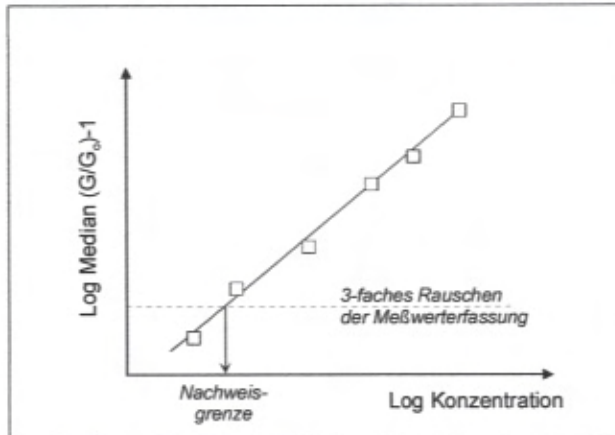


Abb. 7: Prinzip der Bestimmung der Nachweisgrenze anhand der Kalibriergeraden.

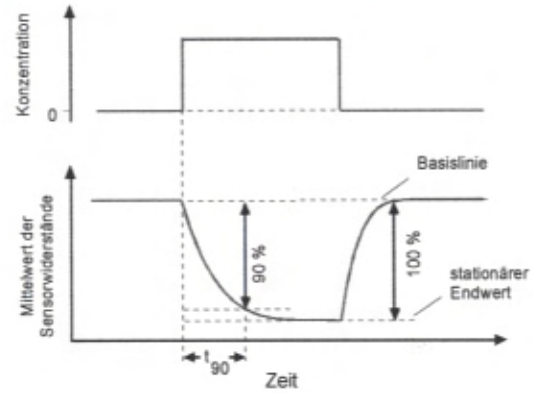


Abb. 8: Prinzip der Bestimmung der Ansprechzeit in einem Pulsexpositionsexperiment.

### 3 Arbeitsprogramm

Der Ablauf der Studie gliederte sich folgendermaßen:

1. **Orientierende Untersuchungen:** Um die optimalen Betriebsbedingungen des für die Einschätzung des Gefährdungspotentials von Brandgas einzusetzenden SP-Chips zu bestimmen, wurden die Detektionseigenschaften (Sensorsignal, Nachweisgrenze, Ansprechzeit und Unterscheidbarkeit) für verschiedene Konzentrationen der Zielgase in synthetischer Luft bei konstant 60 % r. F. geprüft. Zur Bestimmung des optimalen Temperaturgradienten 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 der Sensorchip schon mit der mobilen Betriebselektronik KAMINA (s. Abb. 4) betrieben wurde. Als vereinbarte Zielgase wurden Benzol, Acrolein, Ammoniak und Kohlenmonoxid in mehreren Konzentrationsstufen (1, 3, 10, 30, 100, 300 ppm) gemessen.
  2. **Anpassung der Probenahme:** Zum Schutz des verwendeten SP-Chips vor brandtypisch auftretenden Partikeln sowie schwerflüchtigen, partikelimmobilisierenden Begleitstoffen wurde in Vorversuchen ein Filtersystem entwickelt und auf gute Rückhalteeigenschaften sowie geringen Druckabfall hin optimiert.
  3. **Branduntersuchungen:** Es erfolgten Wiederholungsmessungen (vgl. „Abschlußbericht zur Anwendungsstudie des Karlsruher Gassensorarrays für die schnelle Brandgasanalytik“, Dezember 2000) von ausgewählten Modellbränden verschiedener Stoffklassen (z.B.: Holz, Stoffe, Kunststoffe) unter Einbeziehung eines IR-Spektrometers als Referenzanalytik. Die dadurch gewonnenen Daten wurden mittels chemometrischer Methoden aufbereitet und ein Auswerte-Modell zur Brandguterkenennung erstellt.
  4. **Praxistest:** In weiteren Modellbränden in der Brandversuchshalle der Forschungsstelle für Brandschutztechnik wurde das erstellte Auswertemodell der KAMINA auf seine Leistungsfähigkeit hin untersucht.
-



## 4 Ergebnisse

### 4.1 Orientierende Untersuchungen

#### 4.1.1 Sensorsignale

Als Vergleichsmaß der Nachweisempfindlichkeit des Gassensorarrays wird das Mediansignal bei der Gaskonzentration von 10 ppm Prüfgas in feuchter synthetischer Luft herangezogen.

Ein Vergleich der Sensorsignale des SP-Chips für Prüfgaskonzentrationen von 10 ppm in 60% Luftfeuchte bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen ist in Abb. 9 wiedergegeben. Bis auf Benzol liegen die Signale des untersuchten SP-Chips für alle Zielgase immer deutlich über dem Signifikanzlevel von 0,1, das oberhalb des dreifachen Rauschens der KAMINA liegt. Die Temperaturabhängigkeit zeigt, dass mit einer Ausnahme (Benzol) mit einer Temperaturerhöhung die Empfindlichkeit sinkt. Bezüglich der Signalhöhe zeigt sich, dass die optimale Betriebstemperatur des untersuchten Temperaturbereiches bei einem Gradienten von 300 – 250 °C liegt.

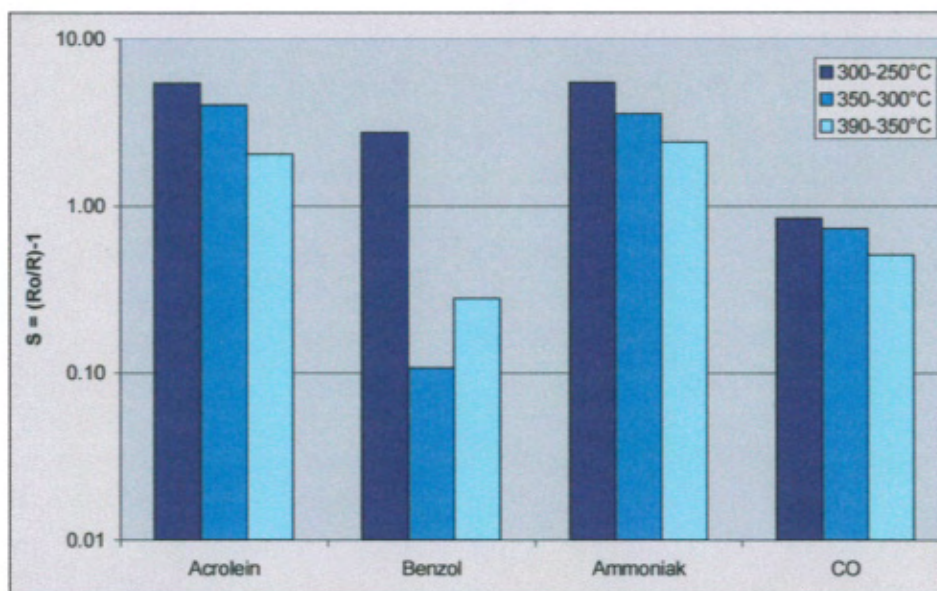


Abb. 9: Sensorsignale (Definition s. 2.2.2) des SP-Chips bei einer Gaskonzentration von 10 ppm in 60 % r. F. Dargestellt ist der Median der 38 Sensorelementsignale. Der Signifikanzlevel, das dem dreifachen Rauschniveau entspricht liegt bei  $S = 0.1$ .

Aufgrund der Exponentialfunktion, die die Abhängigkeit der Widerstands- bzw. der Leitfähigkeitsänderung des Sensors von der Prüfgas-Konzentration wiedergibt, ist diese Empfindlichkeitsfunktion vorteilhaft in einer doppeltlogarithmischen Darstellung wiederzugeben. Diese ergibt eine Gerade mit konstanter Steigung (vgl. Abb.7), die durch einen Punkt (z.B.: das Signal bei 10 ppm) und die Nachweisgrenze beschrieben ist.

#### 4.1.2 Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen des SP-Chip, die für die vier Prüfgase bei den drei verschiedenen Betriebstemperaturgradienten ermittelt wurden, sind in Abb.10 dargestellt. Da die



Nachweisgrenzen durch ein Extrapolationsverfahren ermittelt wurden (vgl. Abb. 7), ist ihre Bestimmung mit einer größeren Unsicherheit behaftet, als die Bestimmung der Sensorsignale.

Beim Vergleich der Resultate des SP-Chips ist ein Trend in der optimalen Temperaturbereichswahl zu erkennen. So ist überwiegend bei der hohen Betriebstemperatur die schlechteste Nachweisgrenze zu finden, wodurch sich hinsichtlich der Nachweisgrenzen der Betrieb in einem Temperaturbereich von 300-250°C empfiehlt.

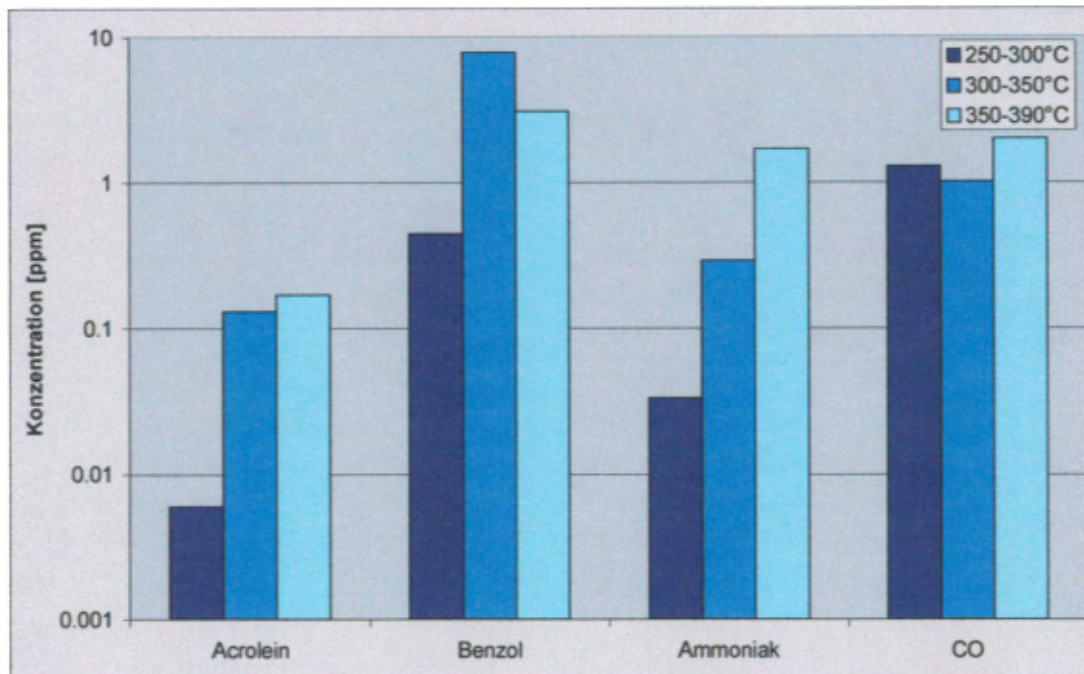


Abb. 10: Vergleich der Nachweisgrenzen des SP-Chips bei verschiedenen Betriebstemperaturen der untersuchten Zielgase.

#### 4.1.3 Ansprechzeiten

Die Ansprechzeiten ( $t_{90}$ -Werte) des untersuchten SP-Chip sind für die drei Betriebstemperaturen des Sensorchips in Abb.11 dargestellt. Exemplarisch sind die Werte für Prüfgaspulse von 10 ppm bei einer Luftfeuchte von 60 % wiedergegeben. Über die gemessenen Temperaturbereiche zeigt sich ein uneinheitliches Bild. Bleiben die  $t_{90}$ -Werte für CO und Acrolein für die verschiedenen Temperaturen fast gleich – und auch sehr klein – so zeigen die Zielgase Ammoniak und Benzol ein gegenläufiges Verhalten. Dieses Verhalten macht es schwer, hinsichtlich der Ansprechzeit eine bestimmte Betriebstemperatur zu favorisieren.

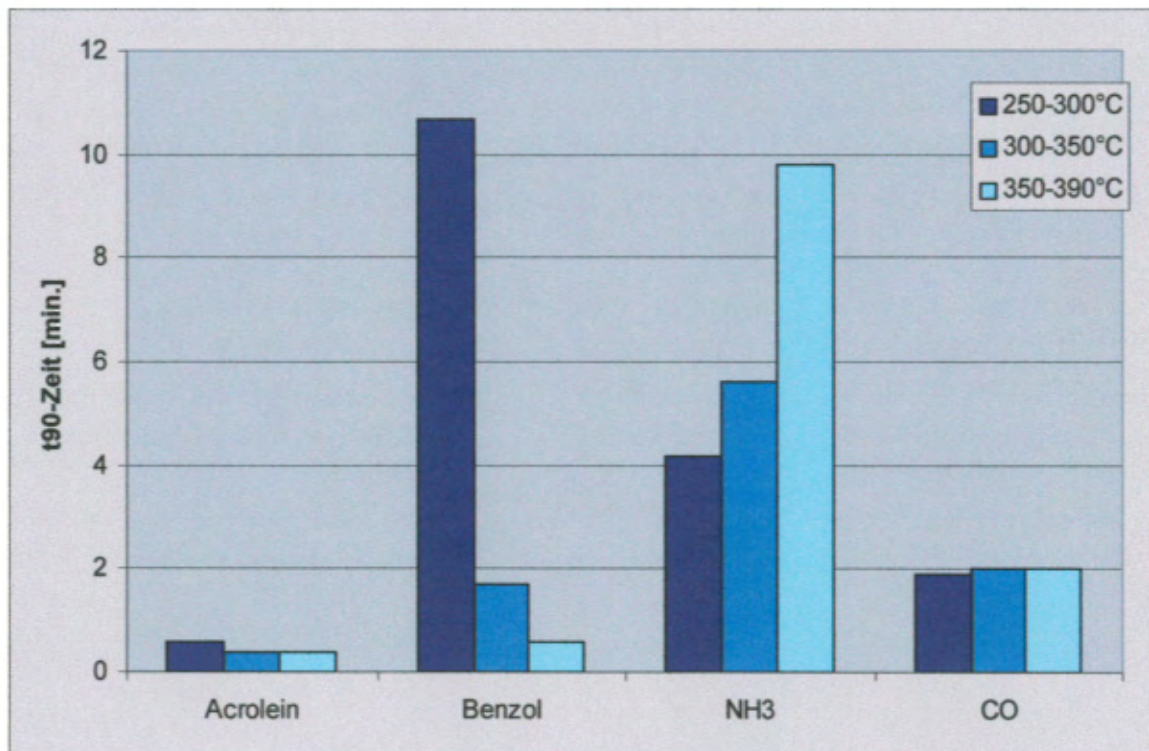


Abb. 11: Vergleich der Ansprechzeiten des SP-Chips für die Prüfgase in einer Konzentration von 10 ppm bei 60 % r. F.

#### 4.1.4 Unterscheidbarkeit

Der Einsatzzweck eines Mikroarrays statt Verwendung eines Einzelsensors besteht darin, dass durch Analyse der Signalmuster, die durch die 38 Sensorelemente gebildet werden, eine Gaserkennung ermöglicht wird.

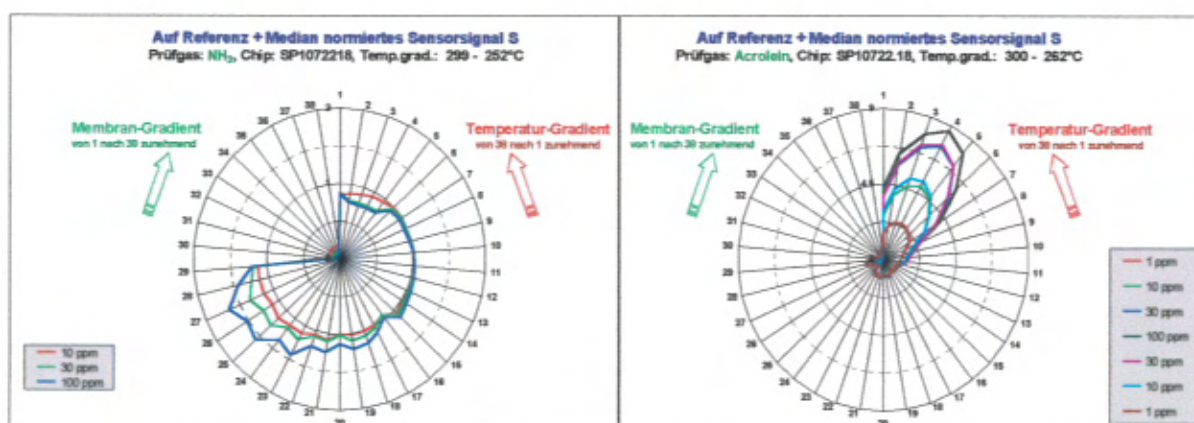


Abb. 12: Signalmuster des SP-Chips (250 – 300 °C) für Ammoniak und Acrolein bei mehreren Konzentrationen in 60 % r. F. Die Daten der 38 Sensorelemente wurden Median- und Referenznormiert. Für Acrolein ist gleichzeitig die Wiederholbarkeit der Messungen dargestellt.



Wie sich die Signalmuster verschiedener Gase unterscheiden, zeigt Abb. 12 beispielhaft für verschiedene Konzentrationen von Ammoniak und Acrolein in einem Polardiagramm, in dem jede Achse das Signal eines Sensorelements darstellt. Die im Polardiagramm wiedergegebenen Signalwerte sind Leitfähigkeitsänderungen gegenüber einer Referenz, hier feuchte synthetische Luft. Normiert wurde zudem auf das Mediansignal des Mikroarrays, so dass die Darstellung nur die Abweichungen der Sensorsignale vom Medianwert wiedergibt. Der Dickegradient des SP-Chips nahm von Element 1 nach 38 zu, die Temperatur stieg entgegengesetzt von Element 38 nach 1 an.

Beispielhaft wurde bei Acrolein als Prüfgas auch die Wiederholbarkeit der Sensorsignale bei auf- und absteigender Konzentration geprüft, wie in Abb. 12 rechts im Bild zu sehen ist. Der hohe Grad an Übereinstimmung im Polardiagramm bescheinigt dem Mikroarray eine gute Reproduzierbarkeit.

#### 4.1.5 Erkennung und Unterscheidbarkeit der Prüfgase

Für Ammoniak und Acrolein (s. Abb. 12) ist zu erkennen, dass die Abweichung des Musters vom Mediankreis mit zunehmender Konzentration immer stärker und somit das Signalmuster ausgeprägter wurde. Klar erkenntlich ist, dass für die beiden Gase die stärkste Mustersausprägung bei unterschiedlichen Sensorelementen stattfand. Während bei der Ammoniak-Exposition die Elemente 17 bis 29 zu geringeren Widerstandswerten gegenüber der Nullluft verschoben waren, war das signifikante Signalmuster von Acrolein durch eine Widerstandsänderung bei den Elementen 1 bis 10 charakterisiert.

Diese starke Unterschiedlichkeit der Muster macht eine einfache Unterscheidung dieser Gase voneinander möglich.

Besser als mit dem Auge ist ein mathematischer Vergleich der Signalmuster mit Hilfe der Linearen Diskriminanzanalyse (LDA) durchführbar. Die LDA dient der anschaulichen und quantitativen Darstellung von Unterschieden bzw. Ähnlichkeiten von Signal-Mustern. Vereinfacht dargestellt, werden die Signalmuster der 38 Sensorelemente 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 ergeben ähnliche Signalmuster, 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 beieinander 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. Daher 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 dem selben Gas zuzuordnen sind.



In Abb. 13 - 16 sind die Ergebnisse einer LDA mit Messdaten aus der Voruntersuchung dargestellt. Verwendet wurden die LDA-Auswertungen von jedem Prüfgas (ausgenommen Benzol).

Abb. 13: Analyse der Signalmuster des SP-Chips (250-300 °C) nach Datenaufbereitung mit Linearer Diskriminanzanalyse. Verarbeitet wurden Daten von Messgaspulsen mit 10ppm bei 60 % r. F.

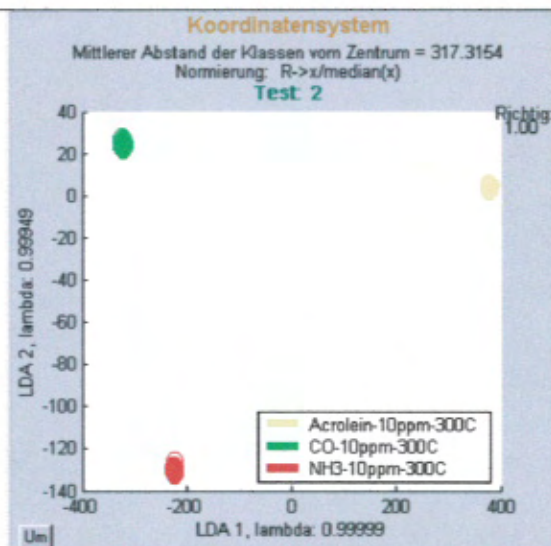


Abb. 14: Analyse der Signalmuster des SP-Chips (300-350 °C) nach Datenaufbereitung mit Linearer Diskriminanzanalyse. Verarbeitet wurden Daten von Messgaspulsen mit 10ppm bei 60 % r.F.

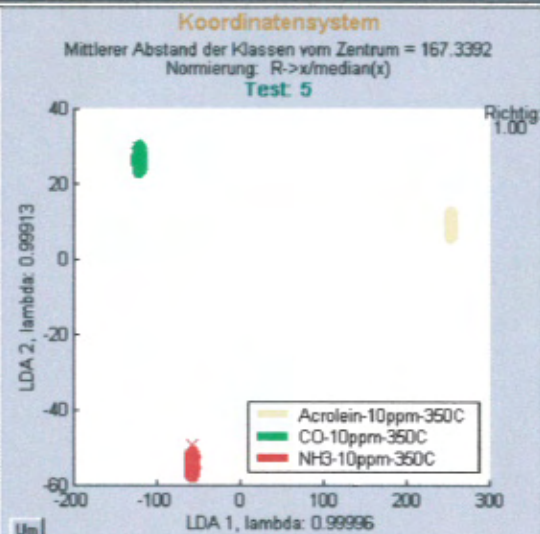


Abb. 15: Analyse der Signalmuster des SP-Chips (350-390 °C) nach Datenaufbereitung mit Linearer Diskriminanzanalyse. Verarbeitet wurden Daten von Messgaspulsen mit 10ppm bei 60 % r. F.

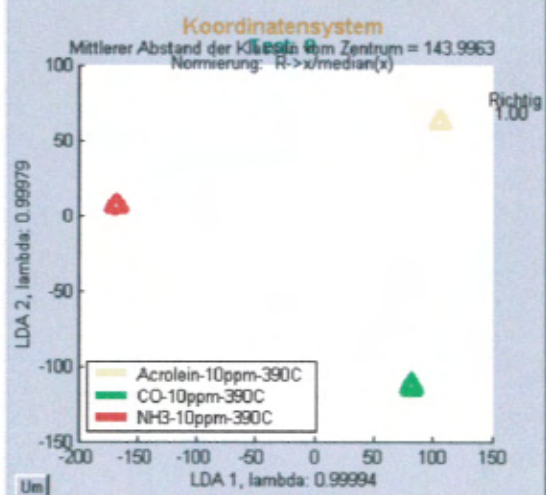
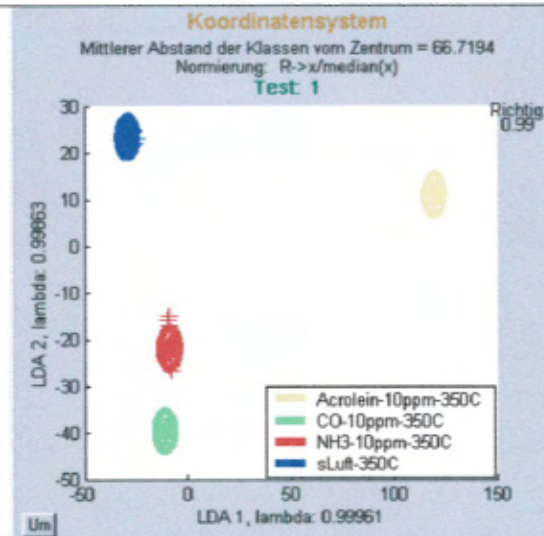


Abb. 16: Analyse der Signalmuster des SP-Chips (300-350 °C) nach Datenaufbereitung mit Linearer Diskriminanzanalyse. Verarbeitet wurden Daten von Messgaspulsen mit 10ppm bei 60 % r. F.



Verarbeitet wurden Daten aus dem stationären Bereich der Messgaspulse. Zur Veranschaulichung wurde eine zweidimensionale Darstellung ausgewählt. Jeder Punkt repräsentiert eine Messung, wobei Punkte gleicher Farbe Messungen des gleichen Prüfgases darstellen, welche von einem Kreis (Cluster, Ansammlung gleichartiger Messpunkte) umgeben sind. An Hand der grafischen Auswertung wird deutlich, dass sich alle untersuchten Gasen durch ihre Signalmuster sowohl voneinander (Abb. 13-15), als auch von der Referenz – feuchter synthetischer Luft – (Abb. 16) unterscheiden lassen. Der mittlere Abstand der Klassen vom Zentrum (Mahalanobis-Distanzen = relativer mittlerer Abstand zwischen den Clustern bezogen auf die mittlere Ausdehnung der Cluster) gibt die Güte der Unterscheidbarkeit der untersuchten Gas-Cluster an: je größer dieser Wert ist, umso besser können die Gase differenziert werden.

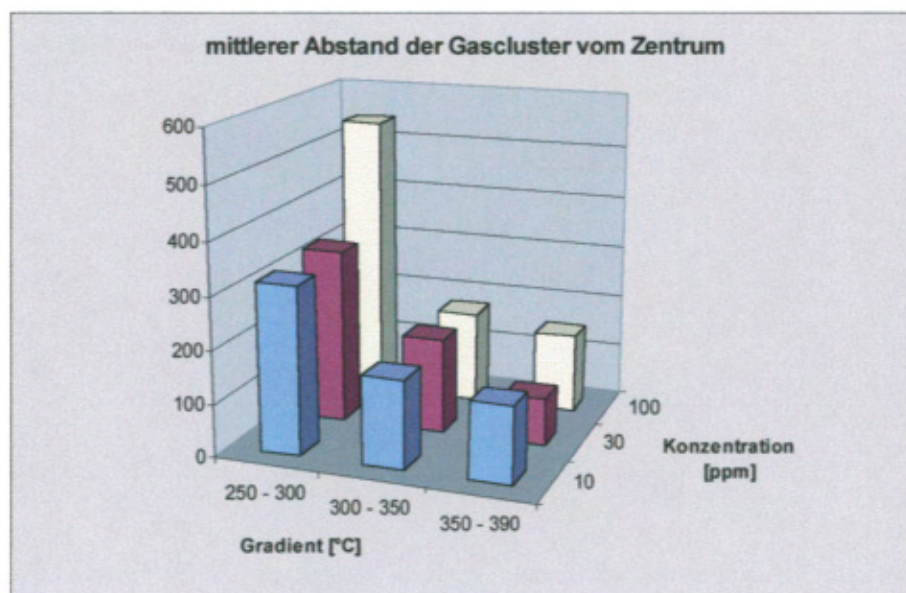


Abb. 17: Übersicht des mittleren Abstandes der Gas-Cluster in den drei gewählten Temperaturbereichen

In Abb. 17 sind die berechneten mittleren Abstände der Gasklassen vom Zentrum für alle untersuchten Konzentrationen 10, 30 und 100 ppm sowie Temperaturbereiche zusammengefasst. Aus dieser Grafik wird ersichtlich, dass das Optimum bezüglich der Unterscheidbarkeit nur wenig von der Konzentration der Gase abhängt und hinsichtlich des Temperaturgradienten bei 250-300°C liegt.

#### **4.1.6 Wahl der Betriebsbedingungen**

Nach Ermittlung der optimalen Betriebstemperatur hinsichtlich Sensorsignal, Nachweisgrenze,  $t_{90}$ -Zeit, wie auch Gasunterscheidungsvermögen muss ein für all diese Parameter bestmöglicher Temperaturgradient gefunden werden, der allen Einflussgrößen gerecht wird. Hinsichtlich Sensorsignal und Nachweisgrenze ist die Wahl einer niederen Betriebstemperatur zu empfehlen. Die Auswertung der  $t_{90}$ -Zeit ergibt ein uneinheitliches Bild, für das Gasunterscheidungsvermögen ist eine niedrigere Temperatur optimal.

Als Kompromiss wurde, da eine schnelle Detektion der Brandgase – und damit eine geringe  $t_{90}$ -Zeit wichtig ist - der mittlere Betriebstemperaturgradient von 350-300°C gewählt.

---



## 4.2 Entwicklung eines Filtermoduls zur Probenahme

Zur Messung der bei den vorgesehenen Pyrolyse- und Brandexperimenten entstehenden Rauchgase ist eine angepasste Probenahmetechnik entwickelt worden, um dem KAMINA-Gradientenmikroarray die Brandgase optimal zuzuführen und vor Rußpartikeln sowie Kondensaten zu schützen. In Vorexperimenten mit unterschiedlichen Materialien, wie Papier, Tabak und rußenden Kunststoffen wurden verschiedene Filtermaterialien auf ihre Eignung hin untersucht.

### Experimenteller Aufbau:

Für die verschiedenen Versuche wurde ein Teststand in einem Laborabzug aufgebaut (s. Abb. 18). In einer wegen der Hitzeeinwirkung auf eine Metallplatte gestellten Porzellanschale wurde das Brandgut (Papier, Tabak, bzw. Styropor) gefüllt und gezündet. Die aufsteigenden Rauchgase wurden durch eine Membranpumpe mit einem Fluss von 0,8 l/min durch das Filterelement und den Beprobungskopf der KAMINA transportiert. Die durch die Brandgase entstehenden Signale des KAMINA-Mikroarrays wurden im Sekundentakt aufgezeichnet.

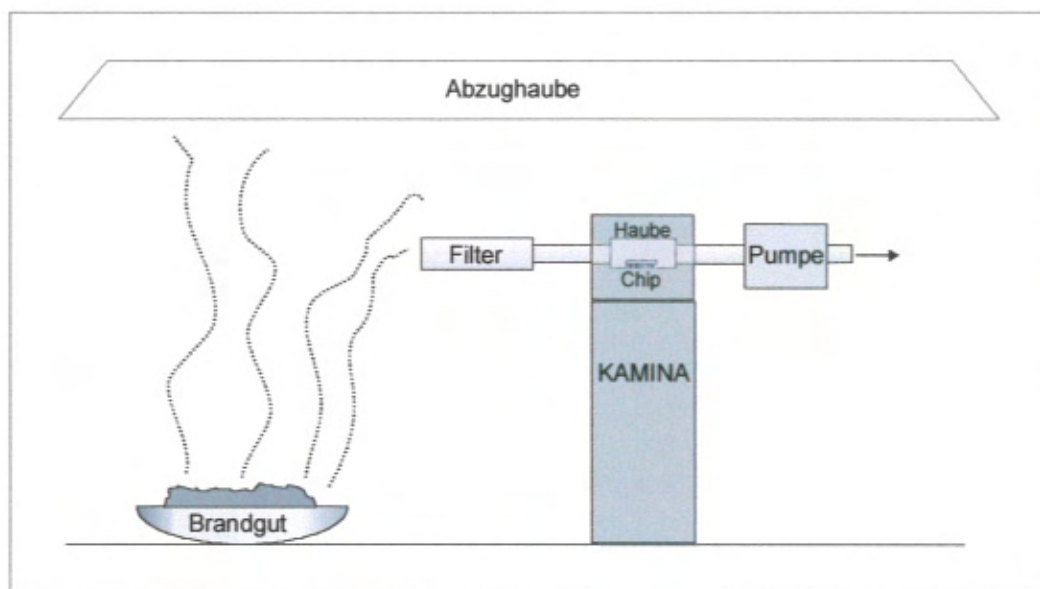


Abb. 18: Die Versuche zur Filterentwicklung erfolgten im Abzug. Die dem Brandgut entströmenden Gase und Feststoffe wurden mittels einer Pumpe über den Filter durch den Beprobungskopf der KAMINA transportiert.

### Ergebnisse:

Die Auswertung der Messungen zeigten, dass das beste Partikel- und Kondensat-Rückhaltevermögen durch einen Zigarettenfilter mit Aktivkohlekern erreicht wurde. Jedoch wurden auch Zielgase ausgefiltert (Abb. 19).

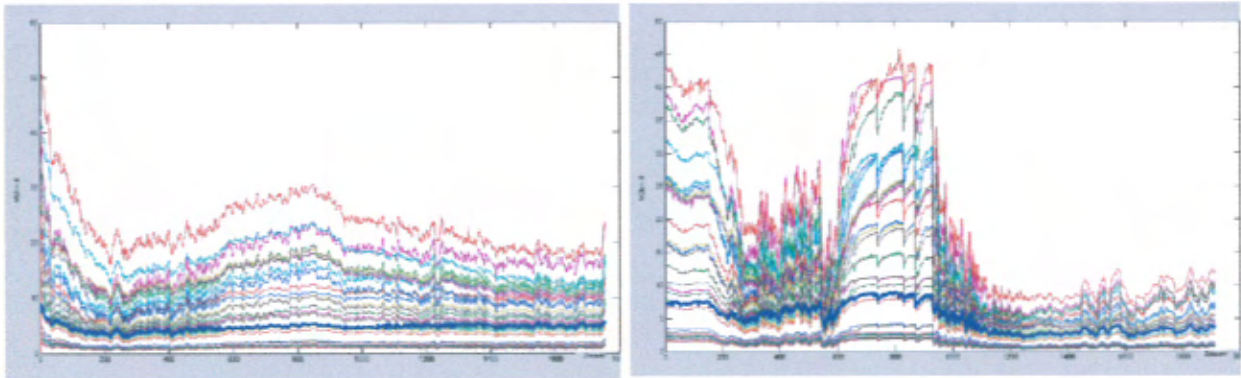


Abb. 19: Eine Messung mit Zigarettenfilter mit Aktivkohlekern (links) zeigt, dass der Aktivkohlekern kaum noch messrelevante Gase durchlässt. Die rechte Grafik zeigt eine Messung ohne diesen Kern.

Daher musste auf die hinsichtlich der Partikelretention nur zweitbeste Lösung durch Verwendung konventioneller Zigarettenfilter zurückgegriffen werden (s. Abb. 20 und 21).

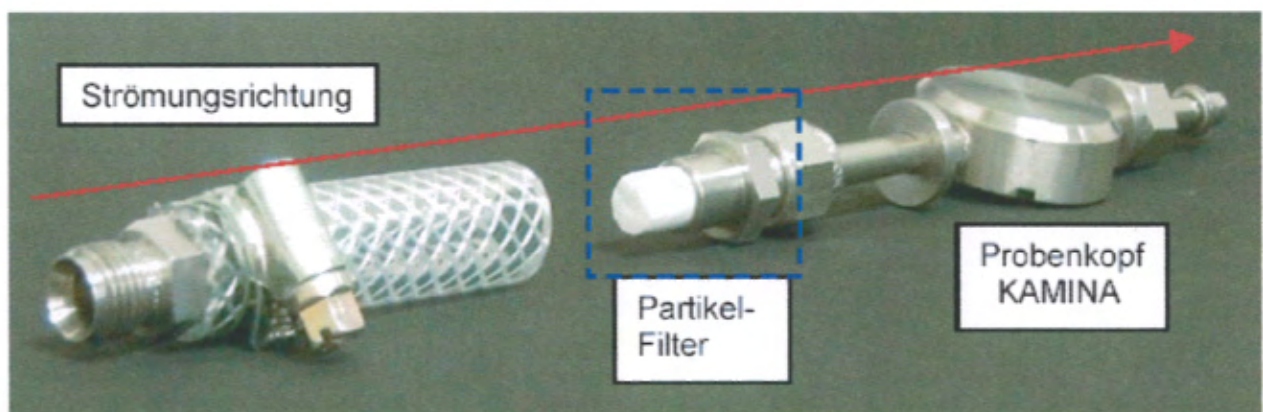


Abb. 20: Aufbau des Filtermoduls zur Probenahme. Eine hinter der KAMINA angeschraubte Mikropumpe befördert die Brandgase durch den Filter, anschließend durch den zylindrischen Beprobungskopf des KAMINA-Gradientenmikroarrays (vgl. Abb. 4) und von dort in die Umgebungsluft.





Abb. 21: Ansicht mehrerer Filter nach Pyrolyseversuchen in der Brandkammer. V.l.n.r.: Neuer Filter, nach Pyrolyseversuch Dächer 1, 6, 7, Computer-Platine (s. Abschn. 4.3.2)

Während der Brandexperimente stellte sich allerdings heraus, dass im Falle einer Überladung des Filters bei starker Rußbelastung (z.B. Verbrennung von Polystyrol) durch Verstopfung der Filterstirnseite und dem resultierenden Druckabfall Nebenströme und somit Undichtigkeiten im Filteraufbau zutage traten. Daraufhin wurde ein Filtermodul mit Filterscheiben eingesetzt (Munktell, Typ 227, 75g/m<sup>2</sup>), wodurch Nebenströmungen vermieden wurden und keine weitere Beeinträchtigung der KAMINA auftrat (Abb. 22 und 23).

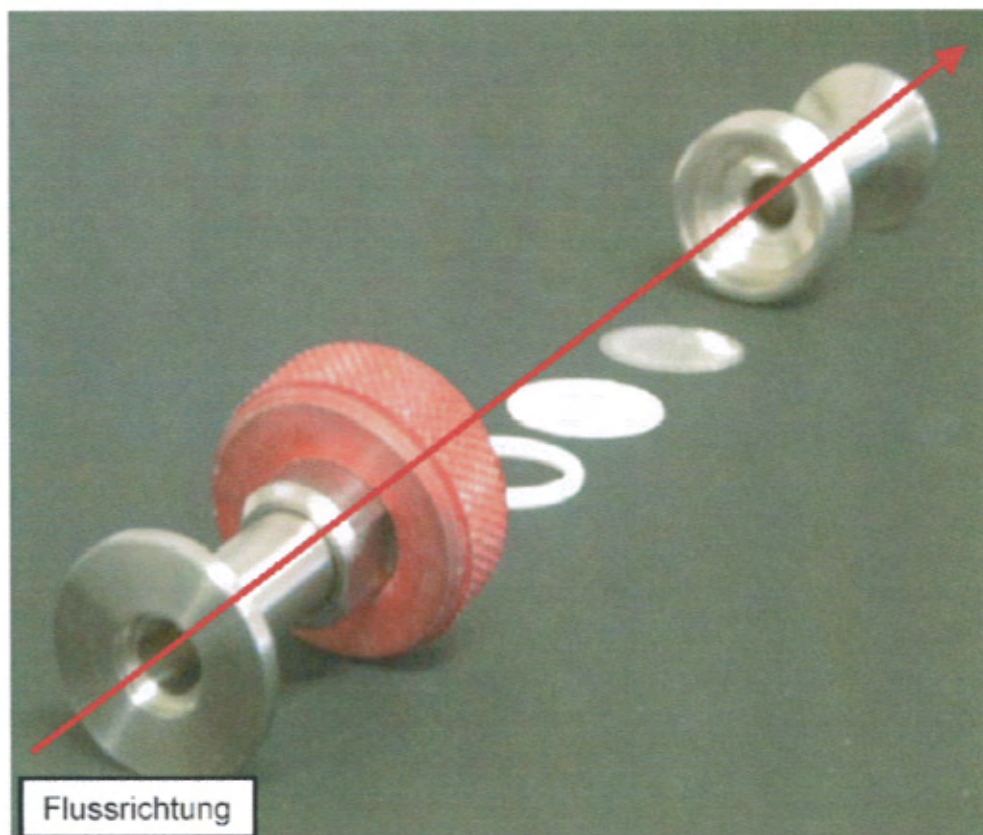


Abb. 22: Aufbau des optimierten Filtermoduls. Der Durchfluss erfolgt von vorn links nach hinten rechts. Außer den Gaszu- und -abführenden Flanschen sind Dichtungsring, Filterscheibe und Stützgitter zu sehen. Das Filtermodul wurde statt des in Abb. 20 gezeigten Partikelfilters vor dem Beprobungskopf der KAMINA befestigt.



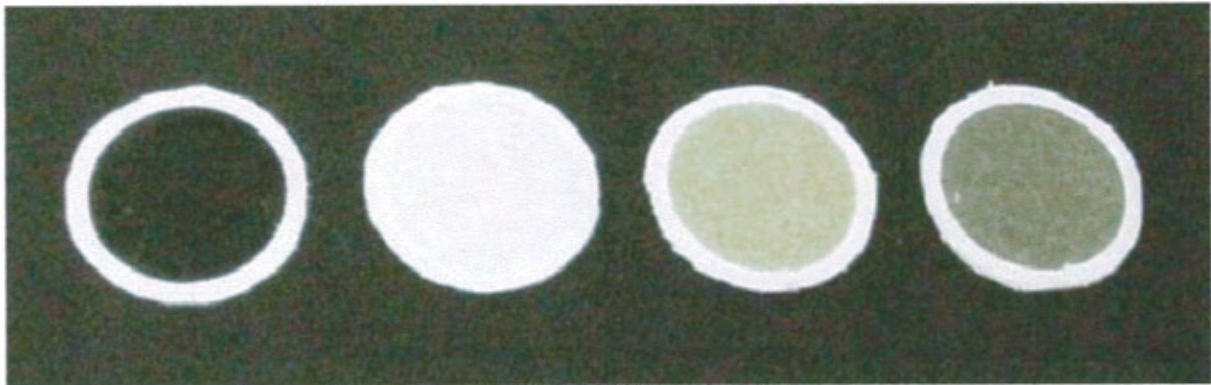


Abb. 23: Unterschiedlich stark belegte Papierfilterscheiben. V.l.n.r.: Polystyrol-Ruß, Raumluft Brand-schutzhalle, Messung Holz-Brand, Messung Trapezdach-Brand

Der Durchfluss wurde durch die hinter der KAMINA angebrachten Membranpumpe auf 0.8 l/min. eingestellt, eine Beeinträchtigung der flüchtigen Rauchgasbestandteile konnte nicht beobachtet werden (s. Abb. 24).

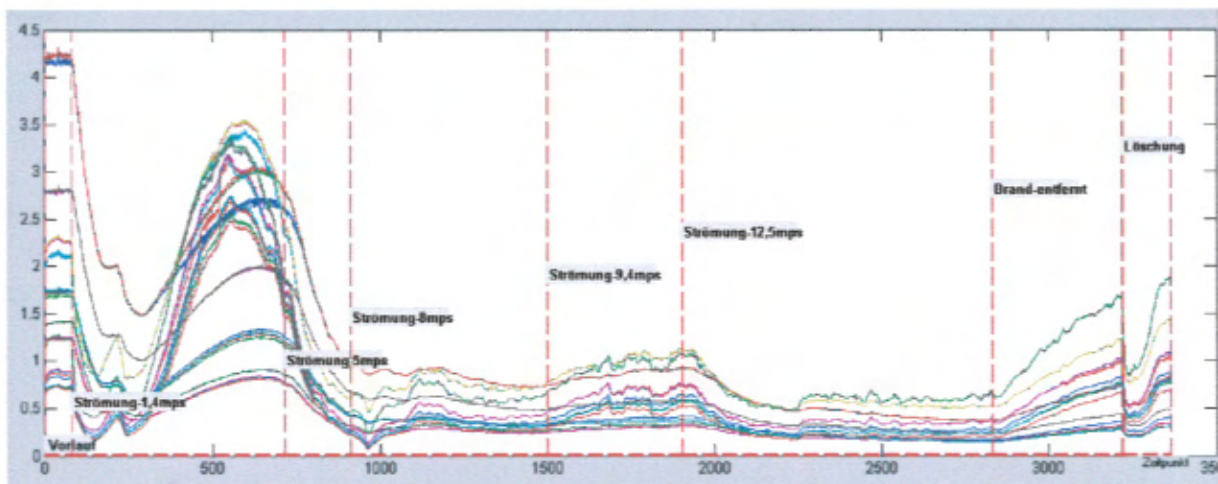


Abb. 24: Messung eines Holzbrandes bei Verwendung des optimierten Filtermoduls in Abb. 22. Eine Beeinflussung der gasförmigen Brandgasbestandteile ist nicht erkennbar.

### 4.3 Praxistest

Nach Abschluss der Voruntersuchungen im Labor wurden mit der KAMINA samt vorgeschaltetem Filtermodul (anfänglich Zigarettenfilter ohne Aktivkohlekern, nach Polystyrol-Versuchen Einsatz des Papierscheibenfilters in Abb. 22) Wiederholungsmessungen von ausgewählten Modellbränden verschiedener Stoffklassen, wie Holz, Polymere oder Textilien durchgeführt. Als Referenzanalytik kam ein Gasetmet-FT-IR-Analysator zum Einsatz, mit welchem auch das Auftreten bestimmter anorganischer Rauchgaskomponenten (HCN, etc.) dokumentiert werden sollte.

#### 4.3.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Der Praxistest wurde in mehreren Versuchsreihen durchgeführt. Das Brandgut wurde in einen Versuchsstand zur Verbrennung verschiedener Materialien im kg-Bereich (s. Abb. 26) gelegt und entweder mittels einer elektrischen Widerstandsheizung pyrolysiert oder mit einem Butanbrenner oder über Brandsätze (heptangetränkte Zellulosewürfel) gezündet. Aus dem abschließbaren ca. 1 m<sup>3</sup> großen Innenraum des Versuchsstandes (Brandkammer) 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. 25). In den Brandraum gelangten durch Bohrungen in der Seitenwand Metallrohre mit einem Innendurchmesser von 6mm, in welche Teflonschläuche geschoben wurden, durch die die Brandgase zu den Analysegeräten, Probennehmern und der KAMINA abgesaugt wurden. Der Abstand der Probenahmerohre zum Brandherd konnte je nach Bedarf variiert werden.

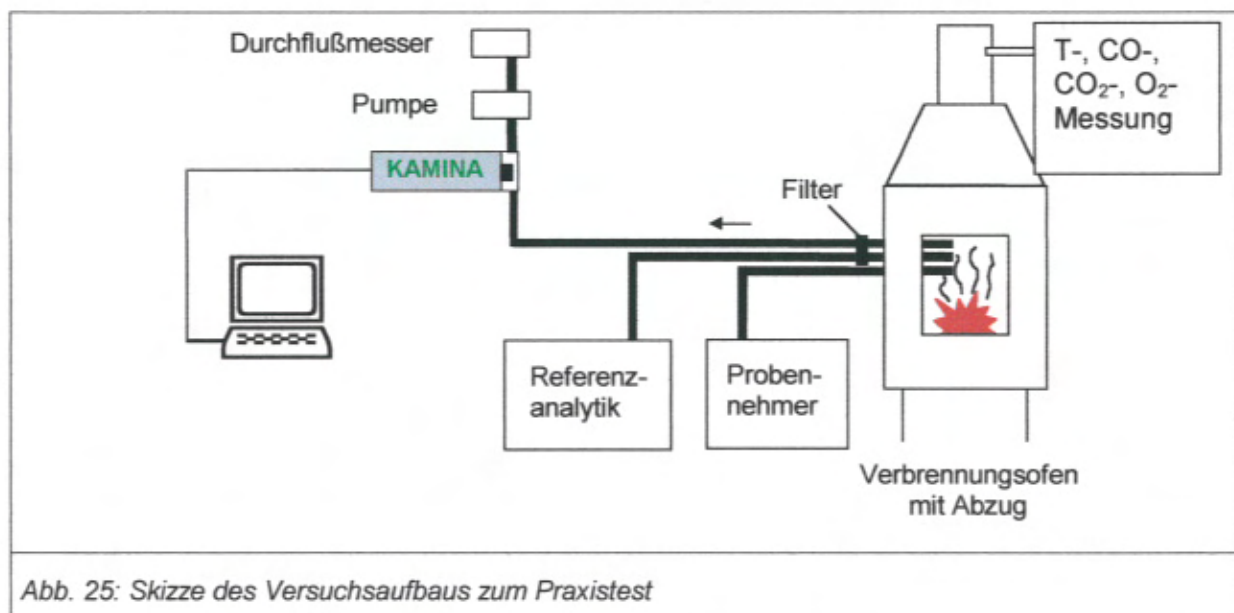


Abb. 25: Skizze des Versuchsaufbaus zum Praxistest



Die Auskleidung der Probenahmerohre mit einem Teflonschlauch erfolgte, um Wandreaktionen der Brandgase mit dem Metall zu unterdrücken. Die Teflonleitungen wurden möglichst kurz gehalten – meistens eine Länge von 3m - um Messgas-Verzögerungen sowie Wechselwirkungen mit dem Material zu verringern. Abb. 25 zeigt den Aufbau.

Als Referenzanalytik wurde ein Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FT-IR) zur Analyse der anorganischen Komponenten und kleinerer organischer Gasmoleküle (Benzol, Acrolein usw.) eingesetzt. Weiterhin ist das Brandgas direkt auf Sammelröhrchen für die Thermodesorption für eine spätere Analyse mit dem GC-MS gezogen worden. Die Ergebnisse der GC-MS-Analytik sind im Anhang dokumentiert.

Der Gasstrom vom Verbrennungsofen zur KAMINA wurde durch eine Mikropumpe gewährleistet, die hinter der KAMINA angeschlossen wurde. Der Gasdurchfluss wurde durch eine hinter der Messzelle des FT-IR angebaute Membranpumpe ( Fürgut, Typ GR 42X25, 12V=) mit konstanter Leistung sichergestellt. Als Partikelschutz wurde vor der KAMINA der oben beschriebene Zigaretten- bzw. in späteren Versuchen Papierscheibenfilter eingesetzt, das FT-IR mit einem wattegestopften Filter vor Partikel und Kondensaten geschützt, welche hinter den Probenahmerohren direkt vor den Analysegeräten angebracht wurden. Bei erkennbarem Abfall des Gasstroms wurde die Filtereinheit ausgewechselt.



Abb. 26: Ansicht der Brandkammer zur Verbrennung/Pyrolyse der Proben während des Praxistests



Abb. 26 zeigt den Verbrennungsofen. An der linken Seitenwand sind die Probenahmerohre zu erkennen, im Hintergrund die Messinstrumente. In Abb. 27 ist das FT-IR und die KAMINA-Einheit abgebildet. Oberhalb der KAMINA lag die Pumpe, die über einen Regler und ein Netzgerät (rechts von KAMINA) betrieben wurde.

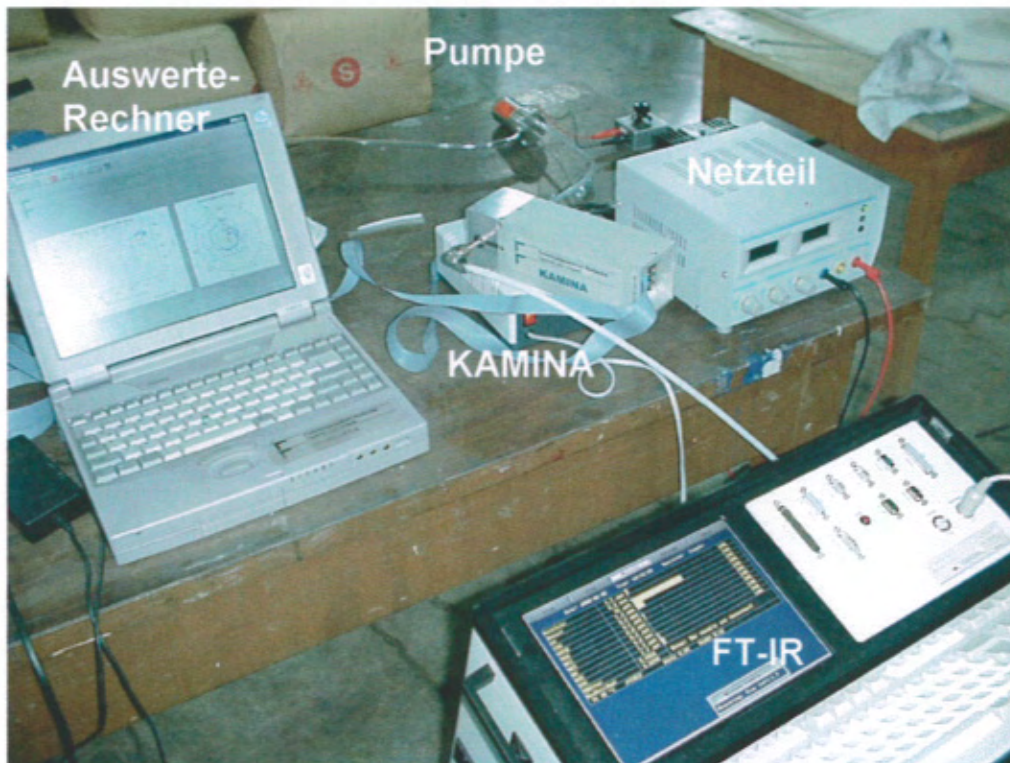


Abb. 27: Messstandaufbau von KAMINA und FT-IR-Referenzanalytik. V.l.n.r.: Auswerte- und Steuerrechner, KAMINA mit Netzteil, Probenahmepumpe mit regelbarem Netzteil. Unten: FT-IR-Spektrometer.

Das umfangreiche Versuchsprogramm wurde in mehreren Abschnitten je nach Verfügbarkeit des Ofens, der Abzugseinrichtung und der jeweiligen Brandstoffe durchgeführt. Messungen der Umgebungsluft (Nullluft) wurden an jedem Versuchstag morgens vor Beginn der Brandgasdetektionen aufgenommen, um Kontaminationen des Probenahmesystems zu erkennen, das FT-IR mit Stickstoff gespült und die Basislinie aufgezeichnet.

#### 4.3.2 Wiederholungsversuche in der Brandkammer

Bei den Wiederholungsversuchen, welche sich auf die Versuche der Anwendungsstudie Ende 2000 bezogen, wurden verschiedene Brandgüter aus den Bereichen Kunststoffe, Holz und Textilien sowie spezielle Stoffe wie Tabak, aufgrund ihrer Relevanz in realen Brandszenarien ausgewählt (s. Tab. 1).

Lfd. Nr.	Brandgut	*	Anmerkungen
1	Brandsatz	B	Zellulosewürfel, mit Heptan getränkt
2	Holz	B	36 Stäbe, 20x20x200 mm, gezündet mit n-Heptan
3	PE	B	24 Streifen (6x20x200 mm) mit Brenner gezündet
4	PE+PVC	B	28 Stäbe (20x20x200 mm), 1 PVC Stab nachgelegt
5	PS+PVC+Holz	B	Polystyrol 90 Streifen, Holz 8 Stäbe, PVC 2 Stäbe, mit Brenner gezündet
6	PS	B	90 Streifen (6x20x200 mm) mit Brenner gezündet
7	PU	B	7 Lagen (20x200x200 mm) mit Brenner gezündet
8	Zigarette	B	3 Stück Gauloises Blonde mit Filter (angezündet)
9	Dach1	P	Bitumenbahn PYE G 200 S4 mit Graphit
10	Dach6	P	Bitumenbahn PYE PV 200 S5 mit Calciumcarbonat
11	Dach7	P	Bitumenbahn PYE V 60 S4 mit Calciumborat
12	Platine	P	alte Grafikkarte
13	PU	P	Platte: 20x120x200 mm
14	PVC	P	1 Stab, 20x20x200 mm
15	Spanplatte	P	1 Stab, 16x20x200 mm, beidseitig beschichtet
16	Tabak+Stoff	P	Stoff: Polyester 68%, Viskose 21%, Leinen 11% Tabak: ca. 10g „Van Nelle“ Feinschnitt
17	Tabak	P	ca. 10 g „Van Nelle“ Feinschnitt
18	Wolle1	P	Baumwolle 50%, Viskose 40%, Seide 10%
19	Wolle2	P	Schafwolle 82%, Viskose 18%

Tab. 1: Durchgeführte Brand-Versuche

\* B = Brand, P = Pyrolyse

Grundsätzlich muss bei den Versuchen in der Brandkammer zwischen zwei Typen der Gasentstehung unterschieden werden: Offene Brände, in der Tab. 1 mit B gekennzeichnet, bei denen das Brandgut gezündet wurde, und Pyrolysevorgänge (Kennzeichen P), die durch



ein Erhitzen des Brandgutes auf einer elektrischen Heizplatte initiiert wurden. Bei den Pyrolyseversuchen wurden die Enden der Probennehmerohre zur Gasprobenahme direkt über der Brandquelle platziert, wogegen bei den offenen Bränden durch die höhere Rauchentwicklung und auch thermische Belastung ein seitlicher Abstand von mindestens 20 cm gewahrt wurde. Nicht ausgeschlossen war bei den Pyrolyseversuchen die Entstehung eines Brandes durch Entflammen der brennbaren Gase. Abb. 28a und b zeigen einige Beispiele von Brandgütern und Bränden.



Abb. 28a: Diverse Brandgüter und Brände.

- 1.Reihe: Aufbau der PE-Stäbe kurz nach Zündung und während des Voll-Brandes (Versuch 3)
- 2.Reihe: Aufbau der Holz-Stäbe kurz nach Zündung und während des Voll-Brandes (Versuch 2)



Bei den Versuchsbränden mit Polystyrol stellte sich heraus, dass der Vorfilter der KAMINA überlastet wurde und Rußpartikel auf das Sensorarray gelangten. Daraufhin wurde der in Abb. 22 gezeigte Papierscheibenfilter eingesetzt, um Nebenströmungen zu unterbinden.

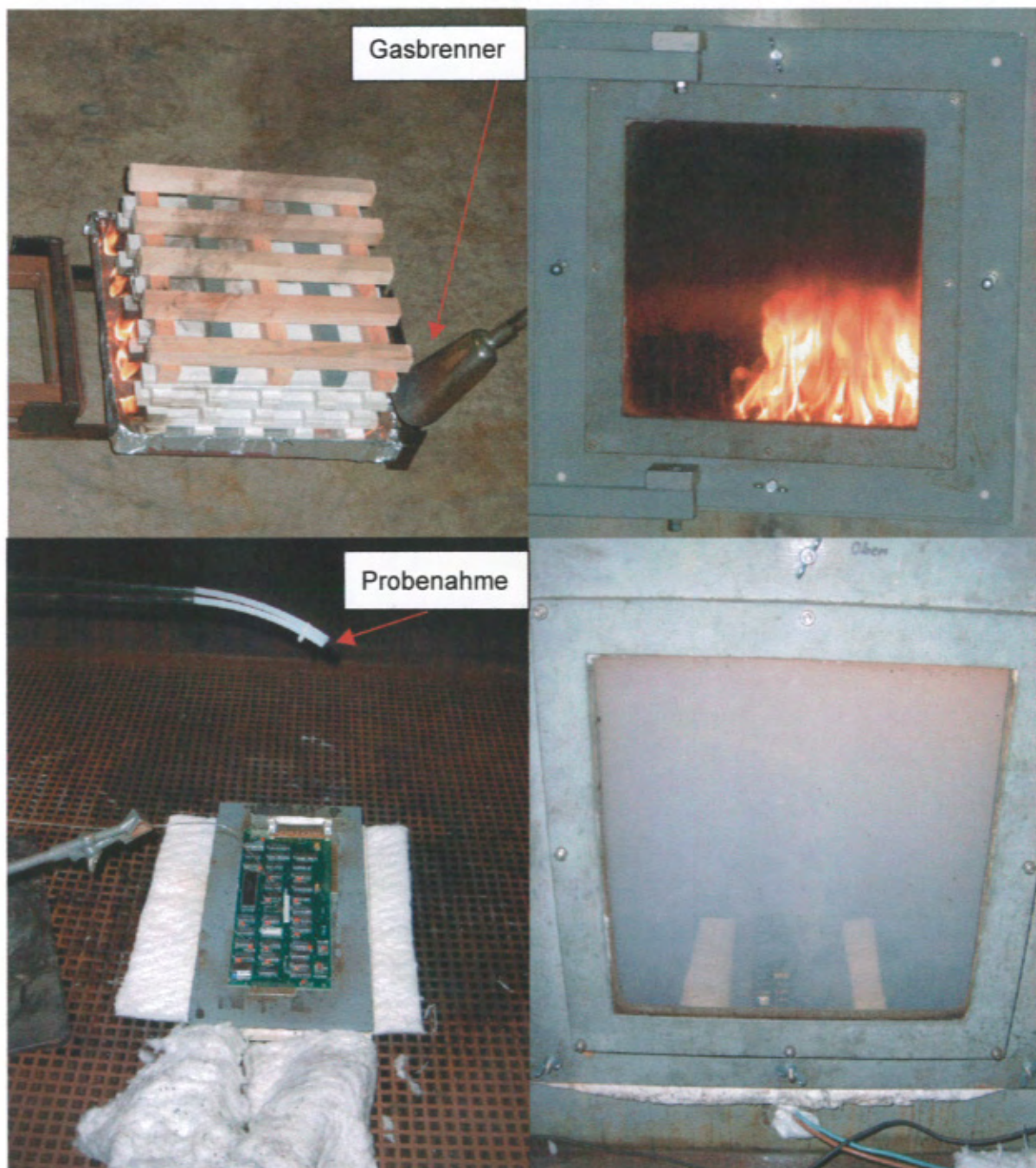


Abb. 28b: Diverse Brandgüter und Brände.

1. Reihe: Polystyrol/PVC/Holz gezündet und Rußentwicklung während des Brandes (Versuch 5)
2. Reihe: Platine vor und während der Erhitzung auf einer elektrischen Heizplatte (Versuch 12)

#### 4.3.3 Abbrand unter der 3x3m Absaughaube

Die Versuchsreihe wurde mit freien Abbrandversuchen von Flachdächern mit schieferbestreuten Bitumendachbahnen nach DIN V-ENV1187 Abschn. 6 begonnen.

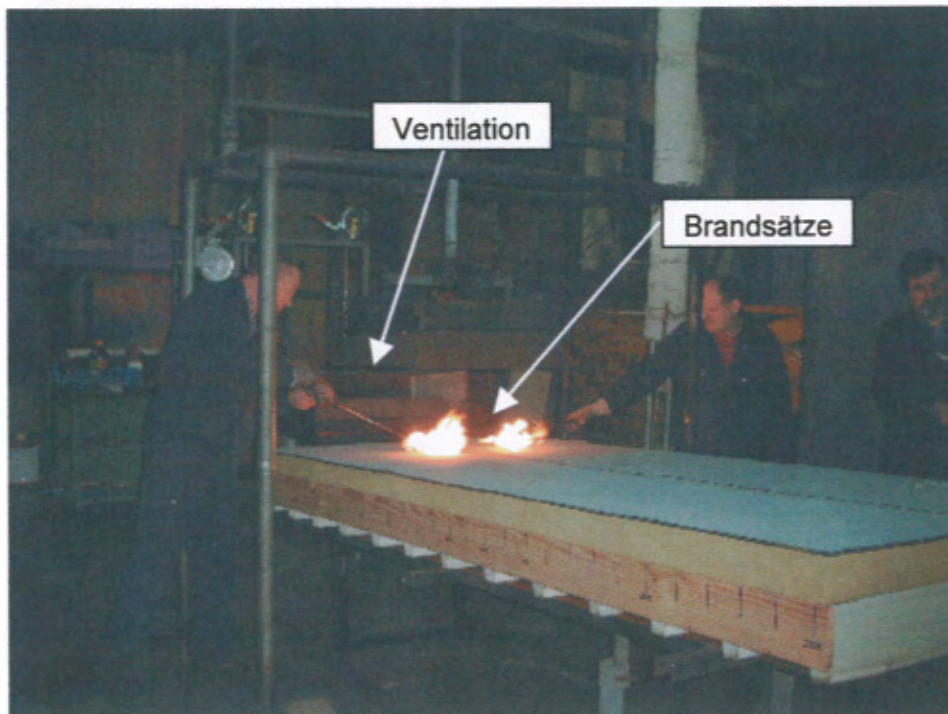


Abb. 29: Prüfung eines Trapezdaches nach DIN V-ENV1187: Zwei Mitarbeiter der Forschungsstelle für Brandschutz legen heptangetränkte Brandsätze auf die Bitumenbahn. Dahinter: Ventilation zur Simulation einer Windströmung.

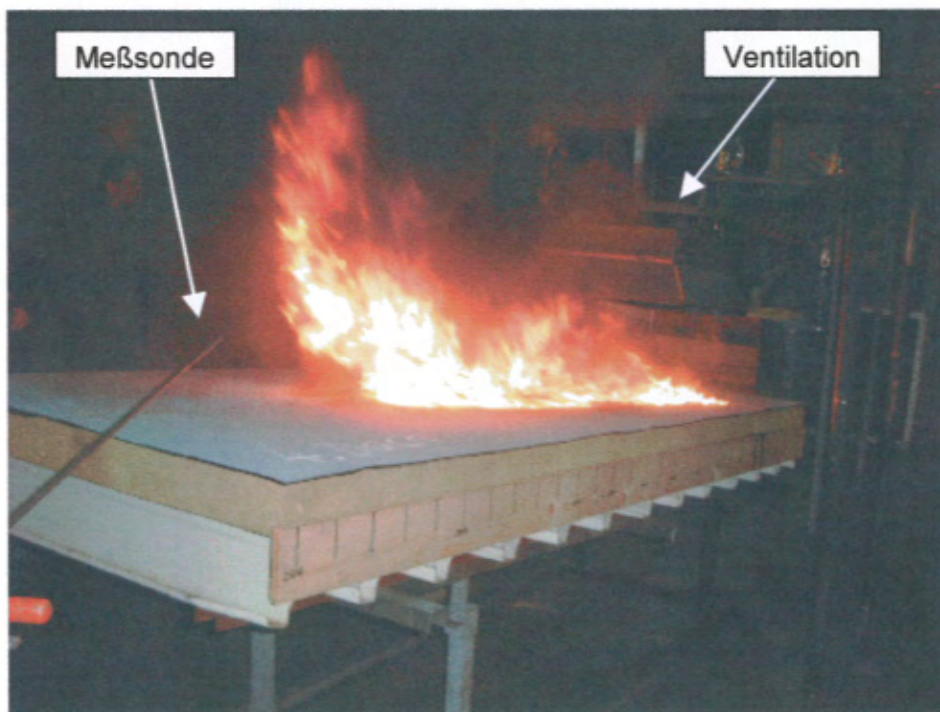


Abb. 30: Prüfung eines Trapezdaches nach DIN V-ENV1187: Dach 4 nach 5 min Brandzeit. Links im Bild: Messsonde, rechts: Ventilation zur Simulation einer Windströmung.



Die Probenahmerohre für die KAMINA, das FT-IR und GC-MS wurden der brandrichtungsbestimmenden Ventilation (s. Abb. 30) gegenüber positioniert. Um Wandreaktionen der Brandgase mit den metallischen Probenahmerohren zu vermeiden, wurden Teflonschläuche hindurchgeschoben, welche direkt mit den Vorfiltern der KAMINA bzw. des FT-IR verbunden waren. In den obigen Abbildungen 29 und 30 sind zwei der geprüften Dächer gezeigt. Zur Prüfung der Brandbeständigkeit wurde eine Ventilation zur Simulation einer Windströmung eingesetzt und zwei als Brandsätze dienende mit Heptan getränkte Faserwürfel aufgesetzt (s. Abb. 29). Gefragt war die Ausdehnung des Brandherdes mit der Zeit. Mit der angeschlossenen Analytik sollten die freiwerdenden Stoffklassen ermittelt werden.

In einer zweiten Versuchsreihe interessierte vorrangig die Abhängigkeit des Messsignals von der Ventilatorleistung der Abzugshaube und damit der Verdünnung der Brandgase bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten der angesaugten Umgebungsluft. Hierzu wurden jeweils ein Spiritus- und ein Holzbrand unter der Absaughaube entzündet und im Absaugrohr bei variabler Ventilationsleistung die Stoffkonzentrationen mit KAMINA und FT-IR vermessen (Abb. 31).

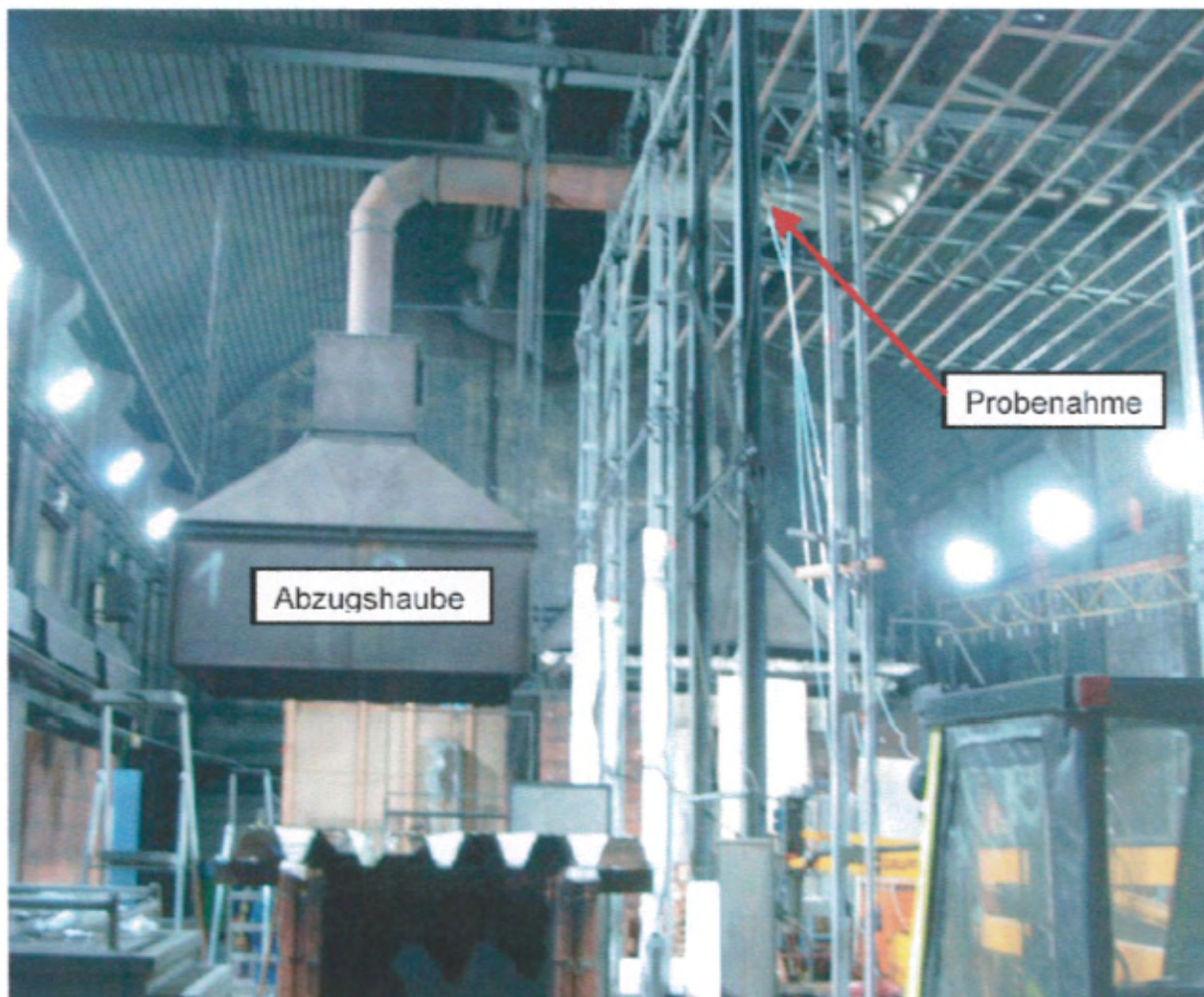


Abb. 31: Abzugshaube, Kaminrohr und angeflanschte Probenahme für KAMINA, FT-IR und CO-Analysator.





Abb. 32: Spiritusbrand unter der 3x3m-Abzugshaube. Zur kontinuierlichen Versorgung des Brandes wurde das Brandgutbecken über eine Rohrleitung mit einem Vorratsbehälter verbunden (rechts im Bild / auf der Leiter)



Abb. 33: Holzbrand unter der 3x3m-Abzugshaube.

Lfd. Nr.	Brandgut	Anmerkungen
1	Dach1	Dachaufbau: Stahltrapezprofil mit Mineralfaser 1. Lage: PYE PV 200 S5 2. Lage: PYE G 200 S4 mit Graphit
2	Dach2	Dachaufbau: Stahltrapezprofil mit Mineralfaser 1. Lage: PYE G 200 S4 2. Lage: PYE PV200 S5 mit Graphit
3	Dach4	Dachaufbau: Stahltrapezprofil mit Mineralfaser 1. Lage: PYE G 200 S4 2. Lage: PYE G 200 S4 mit Calciumborat
4	Dach7	Dachaufbau: Stahltrapezprofil mit Mineralfaser 1. Lage: PYE PV 200 S5 2. Lage: PYE V60 S4 mit Calciumborat
5	Spiritus	Feuer unter der Abzugshaube (53 min lang), Variation der Abluftströmung
6	Holz	Feuer unter der Abzugshaube (49 min lang), Variation der Abluftströmung

Tab.2: Übersicht der Brandversuche unter dem 3x3m-Abzug.

Nr.	Brandgut	Strömung [m/s]	Zeit
1	Spiritus	7,0	13:29
2	"	2,5	13:37
3	"	3,9	13:45
4	"	5,2	13:59
5	"	8,0	14:10
6	Holz	1,4	14 :39
7	"	5,0	14 :50
8	"	8,0	14:53
9	"	9,4	15:04
10	"	12,5	15:11
11	"	Brand entfernt	15:27
12	"	Brand gelöscht	15:34

Tab 3: Übersicht der Strömungsgeschwindigkeiten im Abzugsrohr während des Spiritus- bzw. Holzbrandes über die Zeit.



Die Strömungsgeschwindigkeiten während der Abbrandversuche mit Spiritus (Abb. 32) bzw. Holz (Abb. 33) wurden mit einem nahe den Probensonden in das Abzugsrohr eingebrachten Anemometer gemessen.

Kurz vor Beendigung des Holzbrandversuches wurde die Glut mit Wasser gelöscht, um den Einfluss von feinverteiltem Wasser auf die Signale der KAMINA zu untersuchen. Von Interesse war sowohl der Einfluss der ansteigenden Feuchte des Rauchgases, als auch die zu erwartende Änderung der Gaszusammensetzung der aufsteigenden Abgase.

#### 4.3.4 Freier Abbrand/Verteilungsprofil

Mit einem freien Abbrennen von Brandgut sollte ein freies Aufsteigen von Brandgasen in die Umgebung simuliert werden, wie es auch bei realen Bränden vorkommt. Von Interesse war bei diesem Versuch die Verteilung der Brandgaskonzentration über den Abstand zum Boden.

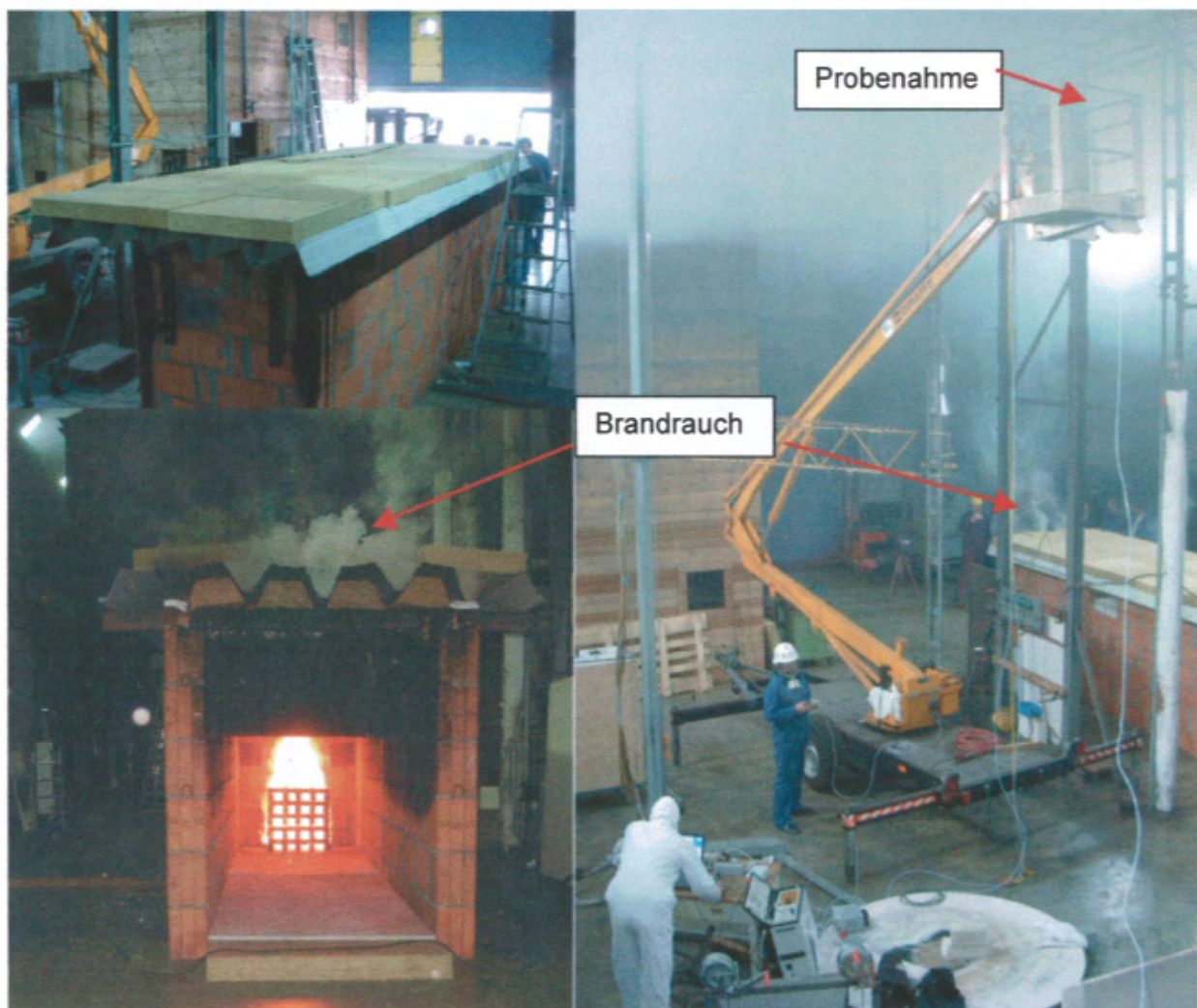


Abb. 34: Verschiedene Ansichten des „freien Abbrandes“. Links oben: Dachaufbau. Links unten: Brandrauchentwicklung während des Abbrandes des Holzfeuers. Rechts: Blick auf den Messaufbau: Die am Tragekorb des Krans angebrachten Sonden führen zur KAMINA und dem FT-IR (links unten im Bild)

Zur Messung der Schadgaskonzentrationen wurden die aus Teflon bestehenden Probenahmeleitungen für die KAMINA und das FT-IR an einem Kran befestigt und über diesen in verschiedenen Höhen der Halle positioniert.

Als Versuchsaufbau diente ein Versuchsstand für Brandversuche an großflächigen Dächern nach DIN 18234. Auf einem Trapezdach aus Stahlblech war eine Dampfsperre aus Bitumenvlies auf Aluminiumfolie und darüber eine Dämmschicht aus Mineralfaserplatten (Durock WD 040 A1) gelegt. Unter dem Aufbau befand sich eine in Abb. 34 im Bild links unten zu sehende Holzkrippe (50 Stäbe, 50 x 50 x 500 mm). Diese wurde gezündet und die durch das Aufheizen im Verlauf des Experimentes freiwerdenden Dämpfe mit der rechts im Abb. 34 sichtbaren Apparatur in verschiedenen Höhen mittels KAMINA und FT-IR vermessen.

Während des Abbrandes wurden simultan Messwerte mit KAMINA und FT-IR aufgenommen, die Proben aus verschiedenen Höhen abgesaugt. In Tab. 4 ist die zeitliche Abfolge der Probenahmehöhen gezeigt.

Nr.	Sondenhöhe [m]	Zeit
Vorlauf	-	10:31:25
1	6,5	10:35:58
2	3,8	10:44:40
3	1,7	10:50:00
4	6,7	10:54:28
5	6,1	11:00:44
6	4,9	11:03:15
7	1,7	11:07:46
8	6,2	11:12:03
9	4,5	11:17:11
10	1,7	11:20:45

Tab. 4.: Übersicht der Höhenposition der Probensonden im Verlauf des Brandexperimentes



## 4.4 Auswertung und Beurteilung

### 4.4.1 Versuche in der Brandkammer

Mit der Brandkammer stand ein definierter Brandraum zur Verfügung, in welchem unter kontrollierten Bedingungen Brand- und Pyrolyseversuche durchgeführt werden konnten.

Die Messung der Gaskonzentrationen erfolgte mit der KAMINA im 1s-Takt und mit dem FT-IR-Spektrometer als Referenzanalytik systembedingt alle 20s bzw. jede Minute. Für eine erste Auswertung der Messungen wurde im Falle der KAMINA der Median, für die Musteranalyse die Widerstände des Gradientenmikroarrays betrachtet. Die Auswahl repräsentativer Brandgüter aus der Vielzahl der bei Bränden vorkommenden Stoffe erfolgte sowohl nach Auftrittshäufigkeit bei typischen Bränden, als auch nach Gefährdungspotential der emittierten Gase (vgl. Tab. 1).

In Abb. 35 ist beispielhaft die Pyrolyse einer Computerplatine gezeigt. In der Auswertung wurde das Mediansignal der KAMINA dem Konzentrationsverlauf des FT-IR zum Vergleich möglichst zeitsynchron überlagert. Die Gasemission der Platine während der Pyrolyse ist deutlich mit beiden Messgeräten erfassbar. So ist am Anfang des Experiments, nach Einschalten der Heizplatte unter dem Brandgut, ein nur allmählicher Anstieg der pyrolysebedingten Gasemission zu erkennen, wobei die KAMINA deutlich schneller und aufgrund der höheren Empfindlichkeit auch früher auf Veränderungen reagiert, als das weniger empfindliche (Nachweisgrenzen 1-10 ppm) und durch die notwendigen Messzeiten (durch Aufsummierung mehrerer Scans) systembedingt trägere FT-IR. Offenbar werden zu Beginn bereits Pyrolysegase freigesetzt, die entweder nicht zu den Zielgasen des FT-IR gehören, oder unterhalb dessen Nachweisgrenze liegen.

Dabei zeigte die FT-IR-Analyse, dass die Platine vor allem Kohlenmonoxid emittierte, obwohl die hauptsächlich aus Kunststoffen bestehende Platine anderes erwarten ließ. Die Auswertung der GC-MS-Daten ergab recht hohe Werte (um  $1400 \text{ mg/m}^3$ ) für Xylol und Ethylbenzol, in geringeren Mengen von ca.  $300 \text{ mg/m}^3$  waren Styrol, Toluol und auch Flammschutzmittel (bromierte Alkene), Phenol mit immerhin  $90 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  nachweisbar. Wie Abb. 35 erkennen lässt, zeigen sowohl die KAMINA als auch das FT-IR den Anstieg der Pyrolysegase. Das für die vier Gase CO, Ammoniak, Acrolein und Benzol kalibrierte FT-IR zeigt ein deutliches Maximum der CO-Konzentration, während die KAMINA mit einem deutlichen Abfall der Segmentwiderstände des Mikroarrays (in Abb. 35a repräsentiert durch den Median) auf die steigende Konzentration aller Pyrolysegase reagiert. Das Maximum der CO-Konzentration und das Minimum des Widerstandsmedians treten hierbei zeitgleich auf. Die Abnahme der CO-Konzentration gegen Ende des Experimentes, wie sie vom FT-IR-Spektrometer detektiert wird, ist begleitet vom Anstieg der Widerstände des Gradientenmikroarrays der KAMINA. Offenbar hält sich über der erkaltenden Platine ein pyrolysebedingtes Gasensemble, das nur langsam verdünnt wird, wie die KAMINA-Widerstände und auch der langsame Abfall des CO-Wertes des FT-IR-Spektrometers zeigen.

In Abb. 35a ist zu berücksichtigen, dass die Stärke der Veränderung des Medians nicht direkt mit der Konzentrationsangabe des FT-IR verglichen werden darf. Aufgrund der exponentiellen Mess-Charakteristik der KAMINA reagiert diese sehr empfindlich auf geringste Konzentrationen, dafür verändert sich der Median weniger bei hohen Konzentrationen.

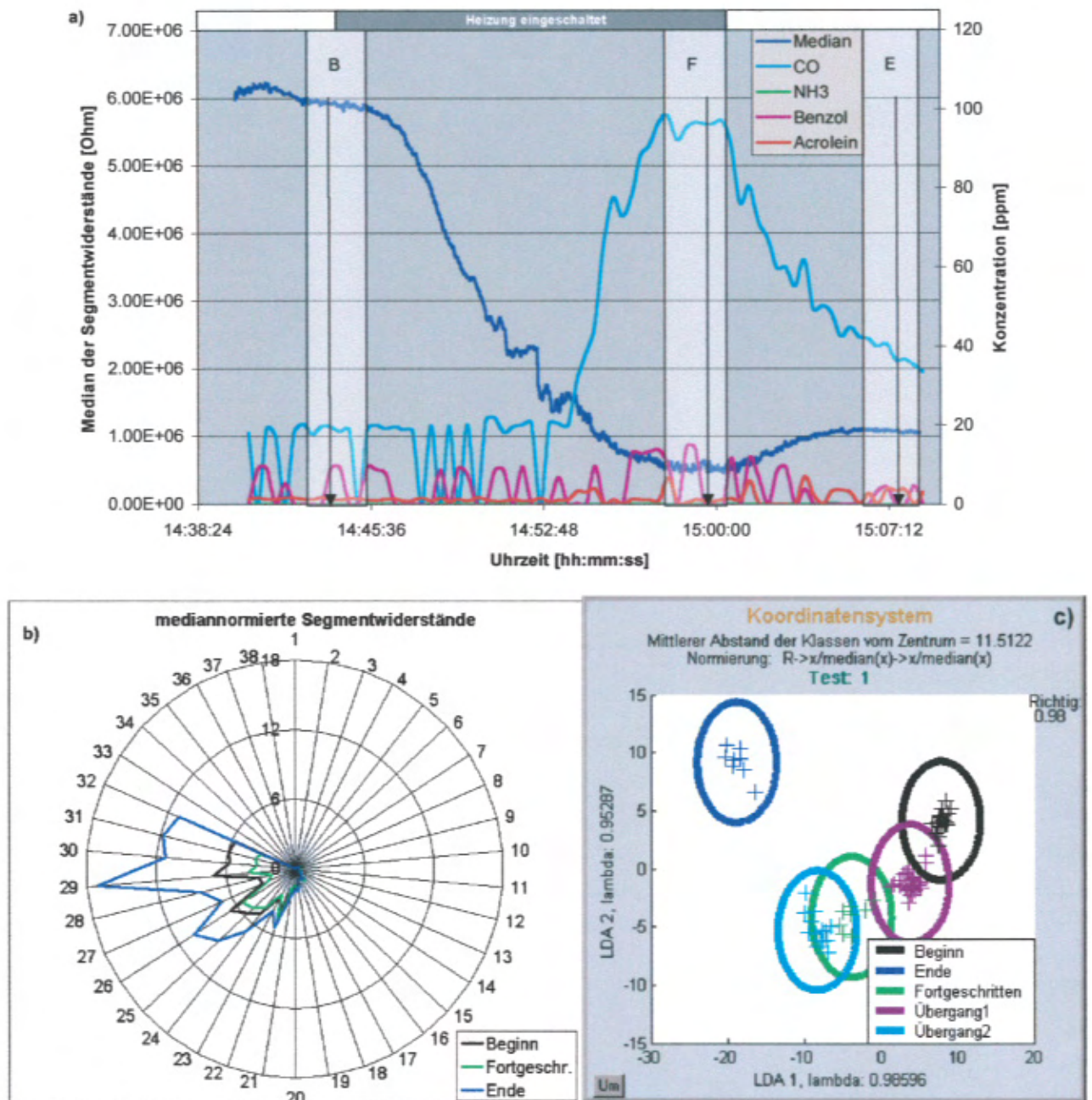


Abb.35: Analyse einer Platinenpyrolyse (Versuch Nr.12). Dargestellt ist der zeitliche Verlauf des Mediansignals der KAMINA und die mit dem FT-IR zeitgleich gemessene Konzentration der Zielgase (a). Deutlich zu erkennen ist der fast synchrone Ausschlag beider Instrumente auf das bei der Pyrolyse hauptsächlich auftretende Kohlenmonoxid. Die Pfeile zeigen auf die Daten, welche für das Polardiagramm (normiert auf Widerstandsmedian) verwendet wurden (b). Die Messwerte aus den eingezeichneten Zeitbereichen B (Beginn), F (CO-Maximum) und E (Ende) wurden für die LDA-Analyse benutzt, die Messwerte zwischen diesen Bereichen sind als die Klassen Übergang 1, bzw. 2 im LDA-Diagramm eingetragen (c).



Der Vergleich der Mikroarraysignalmuster in Abb. 35b (normiert auf Median der Segmentwiderstände) zu Beginn, während der maximalen CO-Emission (F) und Ende (E) der Pyrolyse zeigt deutliche Unterschiede. Eine LDA-Analyse (s. S.15) der Bereiche (Abb. 35c) zeigt, dass diese Musterunterschiede ausreichen, um alle drei Bereiche B,F und E exzellent zu trennen. Die eingezeichneten Klassen Übergang 1 bzw. 2 sind den Messdaten zwischen den drei Zeitbereichen entnommen und zeigen die zeitliche Entwicklung des bei der Pyrolyse freiwerdenden Gasensembles auf. Der Zeitabstand der dargestellten Werte beträgt zwecks Übersichtlichkeit 20 sec.

In allen durchgeführten Verbrennungs- und Verschwelungsexperimenten konnte eine sofortige Reaktion des Gassensormikroarrays auf Konzentrationsänderungen beobachtet werden. Die außerordentliche Empfindlichkeit der KAMINA auf die Brandgase wurde bei der Verbrennung von Polystyrol deutlich, als infolge des raschen Anstiegs der Kohlenmonoxidkonzentration aufgrund unterstöchiometrischer Verbrennung die Messwiderstände des Arrays derart stark erniedrigt wurden, dass eine Messbereichsunterschreitung auftrat.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die KAMINA bezüglich der Brandgase als empfindliches und schnelles Messgerät bewies.

#### **4.4.1.1 Chemometrische Klassifizierung von Brandgütern**

Im weiteren Verlauf wurden die gemessenen Brandgasdaten mittels chemometrischer Auswerteverfahren bearbeitet, um die Leistungsfähigkeit der KAMINA hinsichtlich des Unterscheidungsvermögens der Brandmaterialien beurteilen zu können. Die Vielzahl der verbrannten, bzw. pyrolysierten Stoffe wurde in eine mehrstufige Analyse der KAMINA-Signalmuster eingeordnet, wie es in Abb. 36 wiedergegeben ist. Hierbei werden ähnliche Signalmuster der Brandmaterialien für die erste Analysestufe (nach der Brandfeststellung an sich) zu Klassen zusammengefasst, die erst in einem zweiten Analyseschritt zur genaueren Spezifizierung des brennenden Materials weiter in Unterklassen aufgefächert werden. So wird erreicht, dass in jeder Analysenstufe die Unterscheidungsvielfalt begrenzt bleibt und das Auflösungsvermögen zwischen den möglichen Brandmaterialklassen maximiert ist.

Klar ist, dass die Signalmuster des KAMINA-Chips, die ja das Brandensemble widerspiegeln, weder über die Zeit eines Brandes, noch von Brand zu Brand des gleichen Materials, Konstanten sind. Vielmehr ändert sich die Gasemission und –zusammensetzung im Verlauf des Brandes und ist auch nicht für ein bestimmtes Material von Brand zu Brand identisch. Demzufolge treten für ein Material charakteristische ähnliche Signalmuster auf, die eine Gruppe von Signalmustern mit einer gewissen Variationsbreite definieren.

Mit Hilfe der Trainingsdaten werden im Signalmusterraum Bereiche definiert, die den Materialklassen entsprechen. Dieses Auswertemodell erlaubt dem KAMINA-System im Anwendungsfall die Zuordnung zu einem Material oder einer Materialklasse, wenn das aktuell gemessene Signalmuster in den entsprechenden Signalmusterbereich fällt.

Natürlich sind Materialien, deren Branddaten im Training nicht zur Verfügung standen, so nicht erkennbar. Dennoch wird das System die durch das Brandgas verursachte Abweichung von der Normalluft detektieren und melden können und dann die Materialzuordnung „Unbekannt“ machen.

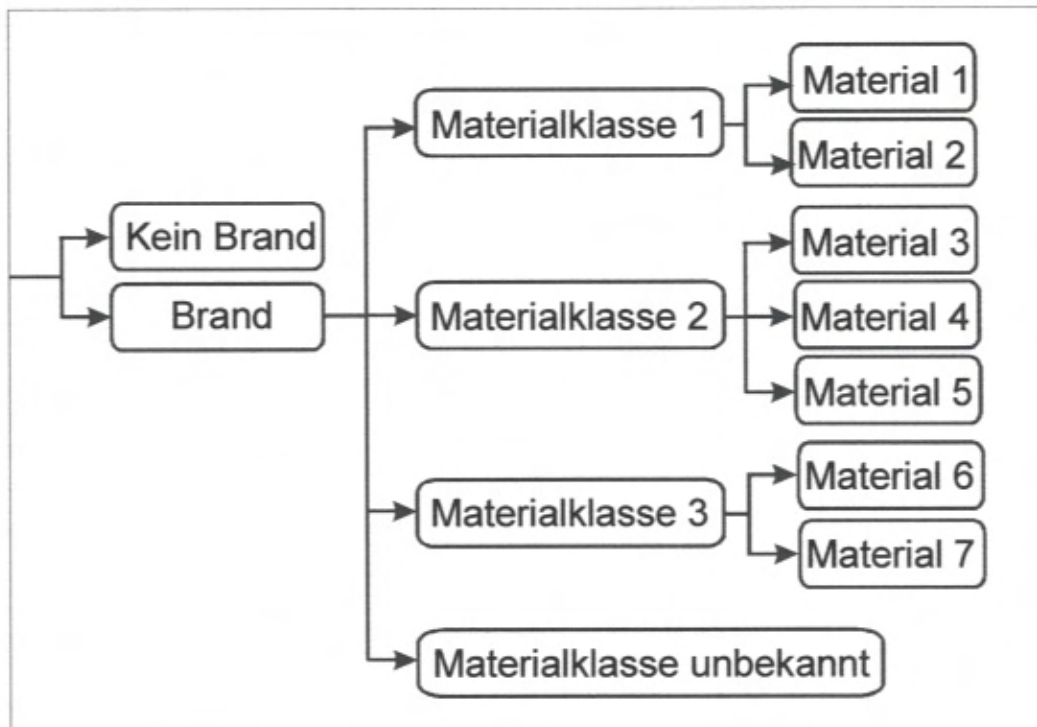


Abb. 36: Schematische Darstellung einer mehrstufigen LDA-Analyse von Signalmustern der KAMINA. Im ersten Schritt erfolgt eine Differenzierung in Brand oder Nicht-Brand, eine zweite Stufe klassifiziert grob in Materialklassen, die dritte Stufe schließlich ermöglicht die Erkennung des Brandgutes. Die Zuordnung erfolgt auf Basis von Trainingsdaten, mit denen die Signalmusteranalyse festgelegt wurde. Liegt für ein bestimmtes Signalmuster keine Zuordnung vor, so wird es als „unbekannt“ eingestuft.

Der Vorteil einer solchen mehrstufigen Aufspaltung der Messergebnisse liegt darin, dass gegenüber einer einstufigen LDA eine höhere Präzision der Brandguterkenennung erreicht wird, da die bei einer LDA-Analyse entstehenden Datenreduktionen in die späteren Stufen verschoben werden und dadurch Feinheiten nicht verloren gehen.

#### 4.4.1.2 Stufenweise LDA der Pyrolyse-Untersuchungen

In Abb. 37 ist anschaulich an Pyrolysedaten eine stufenweise LDA dargestellt. Die Messdaten wurden vor der Analyse mediannormiert. Für die erste Stufe der Differenzierung wurden die Signalmuster aller 11 Pyrolyseversuche mit 8 Materialien (vgl. Tab. 1) betrachtet. Wie das linke obere Bild in Abb. 37 zeigt, bilden sich Gruppen von Punkten (Cluster), die materialtypische, sehr ähnliche Signalmuster repräsentieren. Cluster von Signalmustern gleicher Materialien liegen sehr nahe beieinander. Sehr unterschiedliche Materialien ergeben Signalmustercluster, die weit entfernt voneinander liegen.



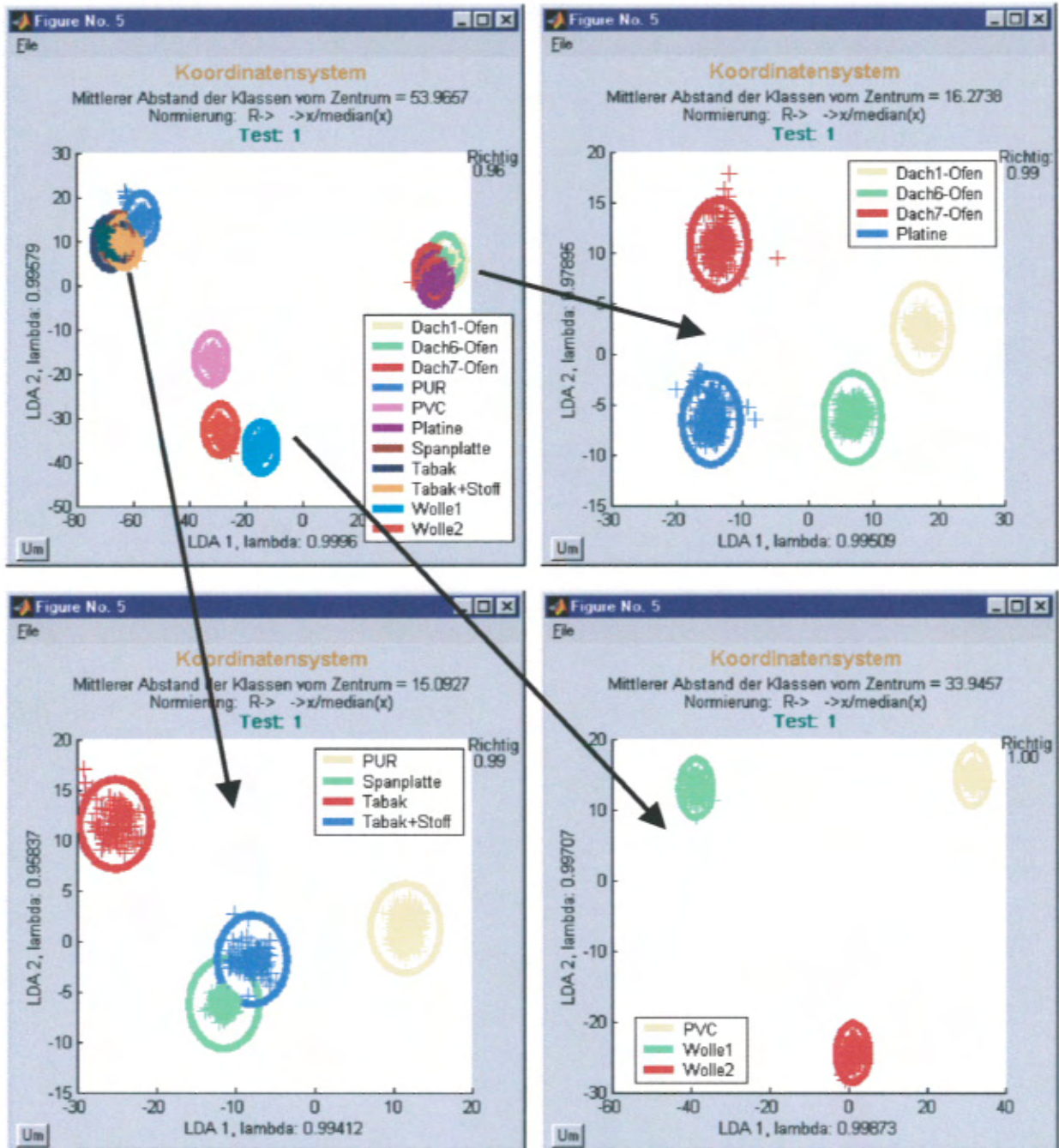


Abb. 37: Übersicht der LDA-Auswertung der Pyrolyse-Versuche in zwei Stufen. Links oben: LDA aller gemessenen Pyrolyse-Experimente. Die eingezeichneten Pfeile zeigen auf die Resultate der zweiten Stufe der LDA, wodurch die einzelnen Cluster besser aufgelöst werden können, als in der Ursprungs-LDA

Ähnliche Materialien ergeben entsprechend ähnliche Signalmuster, d.h. Cluster, die auch nahe beieinander liegen, die aber in den anderen Bildern durch die zweite Stufe der LDA weiter und besser aufgelöst werden können, als in der ersten Stufe.

Eine dieser Klassen der ersten Analysestufe umfassen die Brandgas-Signalmuster der Bitumenbahnen für Flachdächer und die Computerplatine, welche hauptsächlich aus langkettigen KW-Polymeren bestehen. PVC und Wolle bilden eine Klasse, Tabak, Spanplatte und Polyurethan eine dritte. Die Einbeziehung der GC-MS-Auswertungen zeigt tatsächlich auch Gemeinsamkeiten in der Gasemission: Wolle emittiert bei der Pyrolyse beträchtliche Mengen an Toluol, bei der Pyrolyse von PVC entsteht mehr Benzol. Die Gemeinsamkeit der Klasse dürfte daher in der Emission von Aromaten zu finden sein. Zur Überprüfung der Gemeinsamkeiten der Gasemission der übrigen Klasse (Tabak, PU-Schaum, Spanplatte) ergab die Analyse der GC-MS-Daten Furane und Stickstoff enthaltende Verbindungen.

#### 4.4.1.3 Betrachtung der Dynamik eines PU-Brandes:

Ein Brand sei in drei Intervalle unterteilt: Brandbeginn, fortgeschrittener sowie ausklingender Brand. Anhand der Messdaten der KAMINA soll versucht werden, diese Phasen zu unterscheiden. Wie Abb. 38 zeigt, ist in der Tat das Brandgasaufkommen im Verlauf des Brandes stark unterschiedlich. Es wurden drei Bereiche im Brandverlauf definiert, die den Brandbeginn (B), den fortgeschrittenen Brand (F) sowie die Brandendphase (E) charakterisieren. Die Auswertung der FT-IR-Messergebnisse zeigen, dass während der Verbrennung des PU-Schaumes hinsichtlich der betrachteten Zielgase hauptsächlich CO emittiert wird – die Konzentrationen aller anderen Zielgase liegen im unteren Detektionslimit (FT-IR: 1-10 ppm). Die Ergebnisse der GC-MS-Auswertung finden sich im Anhang.

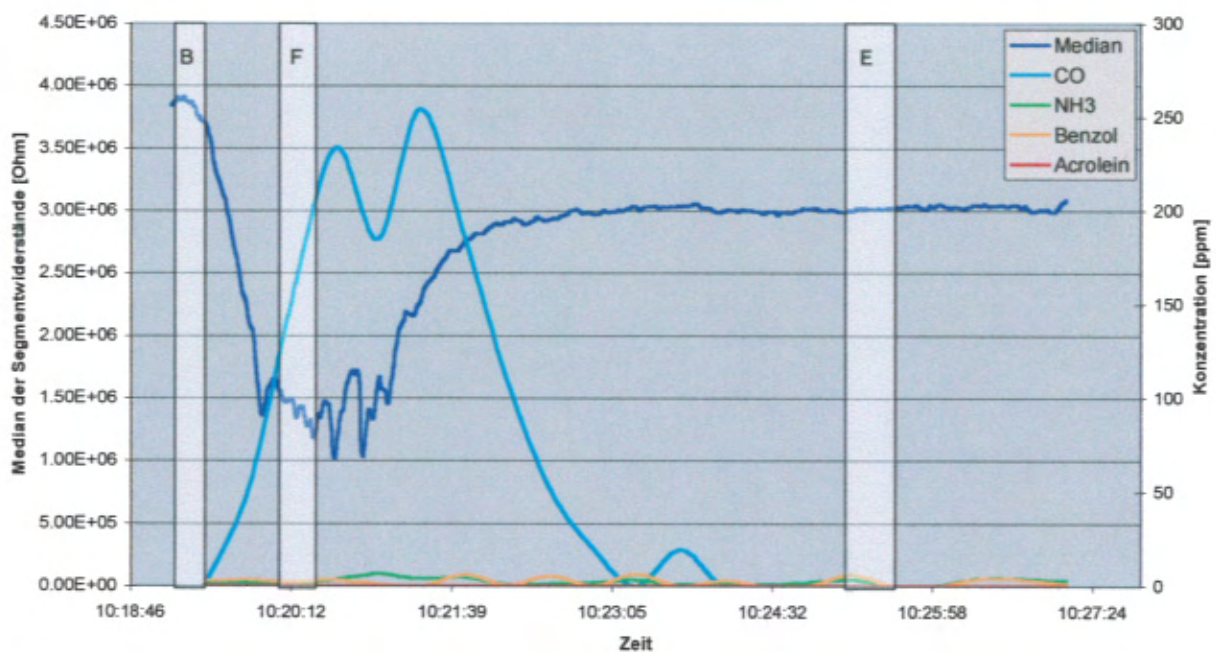


Abb. 38: Konzentrationsverlauf der mit dem FT-IR-Spektrometer gemessenen Zielgase und Widerstandsmedian des Mikroarrays während der Verbrennung von Polyurethanschaum (PU, Versuch Nr. 7). Es sind drei repräsentative Zeitspannen für die Brandphasen Brandbeginn (B), fortgeschritten (F) sowie Brandende (E) eingezeichnet.



Bei näherer Betrachtung des Medianverlaufes fällt auf, dass sich dieser gegen Ende des Brandes nicht mehr an das Ausgangsniveau annähert. Dieses Verhalten des Medians ist darauf zurückzuführen, dass nach dem Brand an den Messzuleitungen anhaftende Brandprodukte ausgasen, welche die KAMINA misst.

Als Beispiel wird mit den LDA-Darstellungen in Abb. 39 die Unterschiedlichkeit der zugehörigen Signalmuster gezeigt, die die Brandgaszusammensetzung in den drei Phasen wiedergeben. Hiermit manifestiert sich einerseits die im Verlauf des Brandes sich ändernde Brandgasemission und andererseits das Vermögen der KAMINA, diese Veränderung im Brandgas auch feststellen zu können.

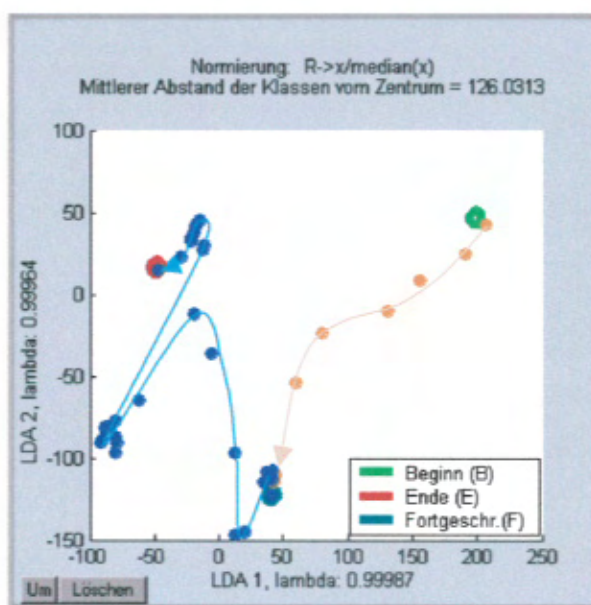


Abb. 39: LDA-Auswertung der drei in Abb.38 hervorgehobenen Bereiche B, F und E, welche deutlich voneinander unterschieden werden können. Die Dynamik des Brandverlaufs zwischen den Phasen B und F wird mit orangefarbenen Punkten im 5-sek.-Abstand, bzw. zwischen den Phasen F und E mit blauen Punkten im 10-sek.-Abstand wiedergegeben. Das kurze Teilstück zwischen B und F wird recht geradlinig durchlaufen, zwischen F und E bilden sich abwechselnd schnelle Positionsänderungen und „Inseln“, welche auf vorübergehend stationäre Gasensembles hinweisen.

Die LDA-Analyse in Abb. 39 zeigt sowohl die Cluster der drei in Abb. 38 definierten Phasen B, F und E, als auch die transienten Zwischenstadien, welche mit orangefarbenen, bzw. blauen Punkten dargestellt sind. Der kurze Übergang zwischen B und F zeigt eine recht kontinuierliche Musterveränderung der Segmentwiderstände, damit auch ein stetig dynamisches Verhalten der Brandgaszusammensetzung. Das zweite Zwischenstadium zwischen den Phasen F und E in Abb. 38 bietet dagegen ein anderes Bild. Aufgrund der Anzahl der Messwerte und zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurde nur jeder zehnte in die LDA-Auswertung einbezogen. Dadurch ist zu erkennen, dass sich im Verlauf statische Gruppierungen und dynamische Änderungen von Messwerten abwechseln.

#### 4.4.1.4 Betrachtung der Dynamik einer PVC-Pyrolyse:

Die Pyrolyseversuche in der Brandkammer simulieren eine Aufheizung von Stoffen durch einen Brand oder einer Hitzequelle. Es lassen sich Ausgasungs- und Zersetzungsprodukte unabhängig von typischen, bei einem Brand zusätzlich auftretenden Gaskomponenten eines Brandgutes betrachten. Vorteilhaft ist die Verwendung einer elektronischen Nase bei solchen Schmorvorgängen, weil eine Brandfrüherkennung möglich wird, lange bevor Qualm aufsteigt, der einen klassischen optischen Melder auslösen würde.

Als Beispiel ist in Abb. 40 die Brandgasentwicklung bei der Pyrolyse von PVC gezeigt, wie sie sich in der FT-IR-Gasanalyse und im Medianverlauf der KAMINA-Sensorelemente widerspiegelt. Es entsteht nach einer längeren Aufheizphase überwiegend CO, wie die FT-IR-Analyse zeigt, was sich in einer entsprechenden Widerstandseniedrigung bei der KAMINA niederschlägt. Eine Auswertung der GC-MS-Probe ergibt (s. Anhang), dass außer Benzol (in der FT-IR-Auswertung erst gegen Ende des Versuches in geringen Konzentrationen nachweisbar) auch weitere Aromaten (z. B.: Toluol, Xylol, Styrol) emittiert werden. Es ist weiterhin bekannt, dass auch eine hohe Konzentration (ca. 10000 ppm) an Salzsäure (HCl) während der Pyrolyse freigesetzt wird.

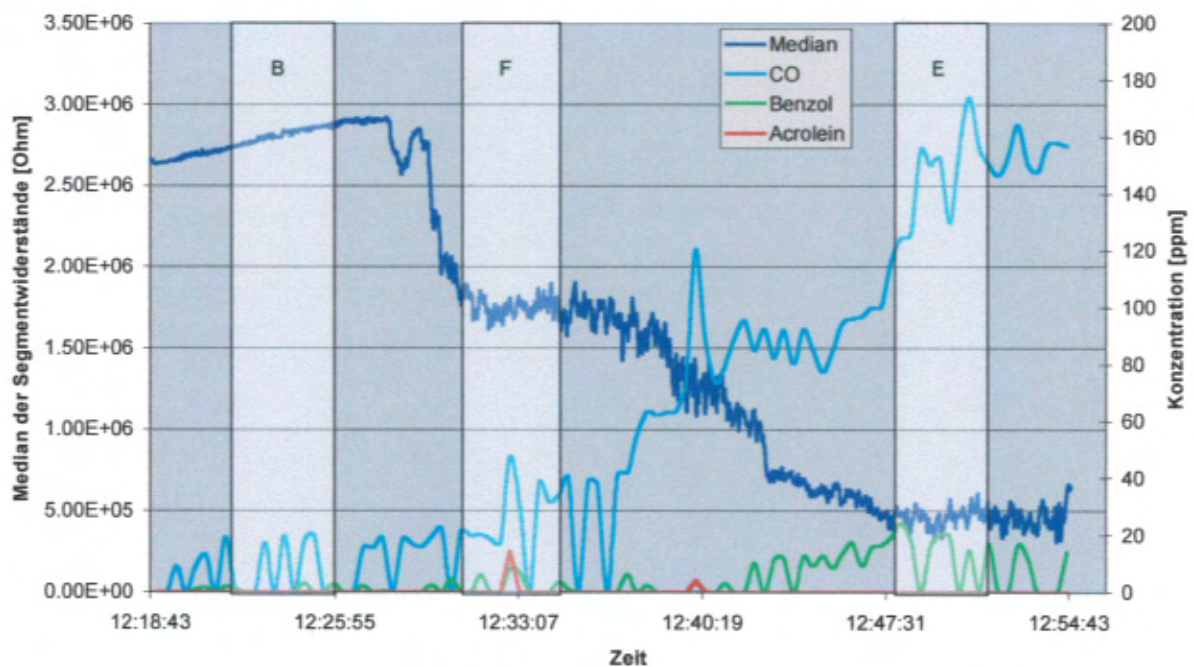


Abb. 40: KAMINA-Messung einer PVC-Pyrolyse (Versuch Nr.14) im Vergleich zur FT-IR-Auswertung. Die für die LDA-Auswertung herangezogenen Messwerte der repräsentativen Zeitspannen der drei Phasen der Pyrolyse, Beginn (B), Fortschritt (F) und Ende (E) sind eingezeichnet.



Auch im Falle der Pyrolyse wurden drei Stadien definiert: Anfangs-, Fortschritts- und Endphase. Im Gegensatz zum PU-Brand (vgl. Abb. 38) wurde der Pyrolyseversuch aufgrund des Zeitbedarfs, wie auch der Rauchentwicklung, vor Erreichen der vollständigen Pyrolyse abgebrochen. Daher zeigen in Abb. 40 sowohl KAMINA, als auch das FT-IR-Spektrometer hohe Pyrolysegas-Konzentrationen gegen Ende des Versuches an. Eine LDA-Auswertung in Abb. 41 zeigt, dass die KAMINA in der Tat deutliche Unterschiede in der Brandgaszusammensetzung zu Beginn, bei fortgeschrittener Pyrolyse und gegen Ende des Versuches detektiert.

Den zeitlichen Verlauf der Pyrolyse zwischen den drei Phasen Beginn, Fortschritt und Ende zeichnen orangefarbene (B bis F) bzw. blaue Punkte (F bis E) nach, welche in einem Zeitabstand von 10 sek eingezeichnet wurden. Wie in Abb. 39 ist zwischen den Phasen B und F ein recht direkter Übergang in der LDA-Auswertung zu erkennen, während dieser zwischen den Phasen F und E wiederum zwischen statischer Gruppenbildung und dynamischen Übergängen abwechselt. Dies zeigt, dass zwischen den Phasen Beginn und Fortgeschritten ein kontinuierlicherer Ausgasungsprozess stattfindet, während im Übergang von der fortgeschrittenen Phase bis zum Ende des Pyrolyseversuches auch stationäre Zustände vorkommen.

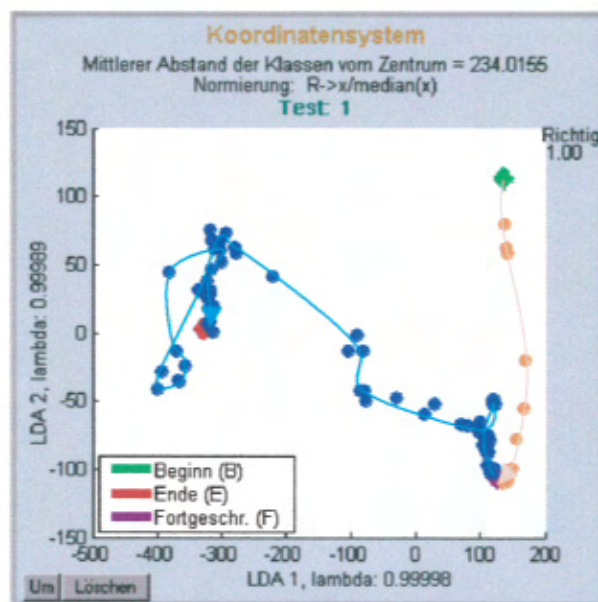


Abb. 41: Auswertung der Messdaten der PVC-Pyrolyse mittels LDA. Die einzelnen Pyrolysephasen Beginn/Fortschritt/Ende sind deutlich voneinander trennbar. Die orangefarbenen bzw. blauen Punkte zeichnen den Pyrolyseverlauf zwischen den Phasen B, F und E nach. Der zeitliche Abstand der eingezeichneten Messpunkte beträgt 10 sek.

#### 4.4.2 Versuche unter der 3x3m-Absaughaube

Mit den Experimenten unter der Absaughaube sollte überprüft werden, wie unterschiedliche Strömungsverhältnisse auf die Rauchgaskonzentration und -zusammensetzung einwirken, die der KAMINA zur Analyse zugeführt werden.

Im Falle des Holzbrandes wurde auch mittels Ablöschung der Einfluss feinverteilter Wassers auf die Schadgaskonzentration und das Sensorsignalverhalten untersucht.

#### 4.4.2.1 Spiritusbrand

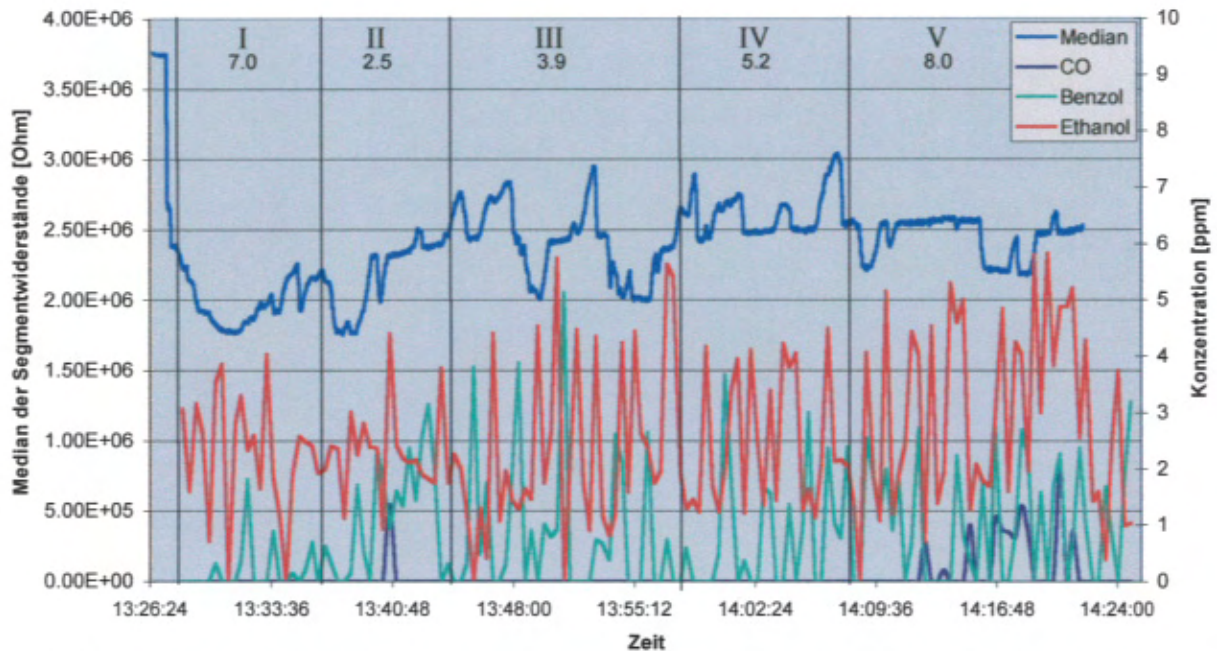


Abb. 42: Im Fall des Spiritusbrandes zeigt das FT-IR, wenn überhaupt, nur geringste Konzentrationen der einkalibrierten Brandgase im unteren ppm-Bereich an. Entsprechend wird der Median der KAMINA auch nur wenig beeinflusst. Dennoch erkennt man klar in der Anfangsphase des Brandes die Freisetzung oxidierbarer Gase. Die in den Bereichen I-V unterschiedlich eingestellten Flüsse der Absaughaube sind oben in m/s angegeben. Offensichtlich ist der Absaugfluss ohne wesentliche Bedeutung für die Messung (s. Text).

Wie in Abb. 42 zu sehen ist, entstehen während des Brandes mit dem FT-IR (dessen Signalauswertung auf die Zielgase eingeschränkt wurde) Brandgase in sehr niedrigen Konzentrationen. Die Verbrennung des Alkohols verläuft beinahe vollständig unter Entstehung von Kohlendioxid und Wasser. Wegen der geringen  $\text{CO}_2$ - und Feuchteempfindlichkeit der KAMINA reagiert dementsprechend die Entwicklung des Medianwiderstands der Sensorsegmente nur gering auf diesen Brand. Dennoch zeigt der Medianwiderstand der KAMINA-Sensorsegmente einen zwar kleinen, aber deutlichen Widerstandsabfall zu Beginn des Modellbrands. Geringste Mengen an verdampftem Ethanol (s. rote Linie der FT-IR-Auswertung in Abb. 42) dürften zu diesem Ausschlag des Medians während des pulsierend verlaufenden Flüssigbrandes beitragen. Darüber hinaus dürften aber auch Komponenten unvollständiger Verbrennung, wie Acetaldehyd u. a. die Widerstandseniedrigung herbeiführen. Die Nachweisgrenzen der KAMINA sind niedriger, als beim FT-IR, sodass auch beim FT-IR einkalibrierte Gase, wie CO, in geringsten Konzentrationen zum Gesamtsignal der KAMINA beitragen können.

Die Unregelmäßigkeit des Medianverlaufs ist wohl auf kurzzeitige Konzentrationsschwankungen durch Schwadenbildung während der Brandphase zurückzuführen.



Die im Verlauf des Experiments variierte Absauggeschwindigkeit zeigt offenbar keinen signifikanten Einfluss, denn Veränderungen der Absaugrate von 2.5 auf 8 m/s im eher stabilen Bereich des fortgeschrittenen Brandes wirken sich nicht sichtbar aus (s. Abb. 42). Die Veränderungen zu Brandbeginn sind sicher auf den Brandverlauf und nicht auf die veränderte Absauggeschwindigkeit zurückzuführen. Dies zeigt auch die LDA-Analyse (s.u.), die eine deutliche zeitliche Abfolge der Widerstandsmuster wiedergibt und keinen Zusammenhang mit den Absaugraten erkennen lässt.

Die LDA-Auswertung der KAMINA-Segmentwiderstände des Spiritus-Brandes ist in Abb. 43 gezeigt. Zur besseren Veranschaulichung wurden die Klassenkreise weggelassen. Die Pfeile zeichnen den zeitlichen Verlauf des Versuches nach. Es wurden mediannormierte Widerstandsmuster untersucht, die im wesentlichen die Zusammensetzung des Brandgases und nicht dessen Quantität angeben.

Ganz offenbar lässt sich der Brandbeginn an einem drastischen Unterschied der mediannormierten Widerstandsmuster erkennen – vor und nach Beginn des Brandes. Wie zu erwarten findet eine kontinuierliche Veränderung der Widerstandsmuster im Verlauf des Brandes statt, die durch entsprechende Änderungen im Brandgasensemble herbeigeführt sein dürfte. Leider lässt sich diese kontinuierliche Veränderung mit dem FT-IR aufgrund der Nachweisgrenzen nicht begleitend nachweisen.

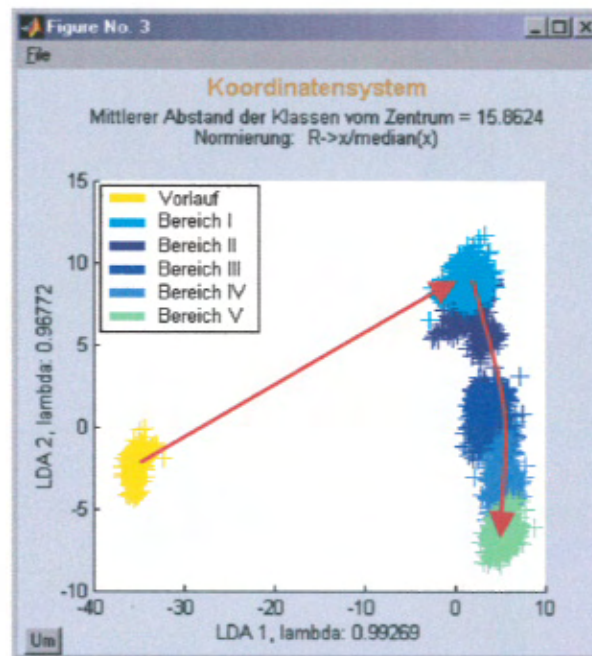


Abb. 43: LDA-Analyse des Spiritusbrandes. Der zeitliche Verlauf des Brandes lässt sich leicht anhand der Klassen nachvollziehen. Die Kreise um die einzelnen Klassen (vgl. Abb. 35c) wurden zur besseren Veranschaulichung weggelassen. Die zu den Bereichen gehörenden Strömungsgeschwindigkeiten sind in Tab. 3 (s. Abschn. 4.3.3) dargestellt.

#### 4.4.2.2 Holzbrand

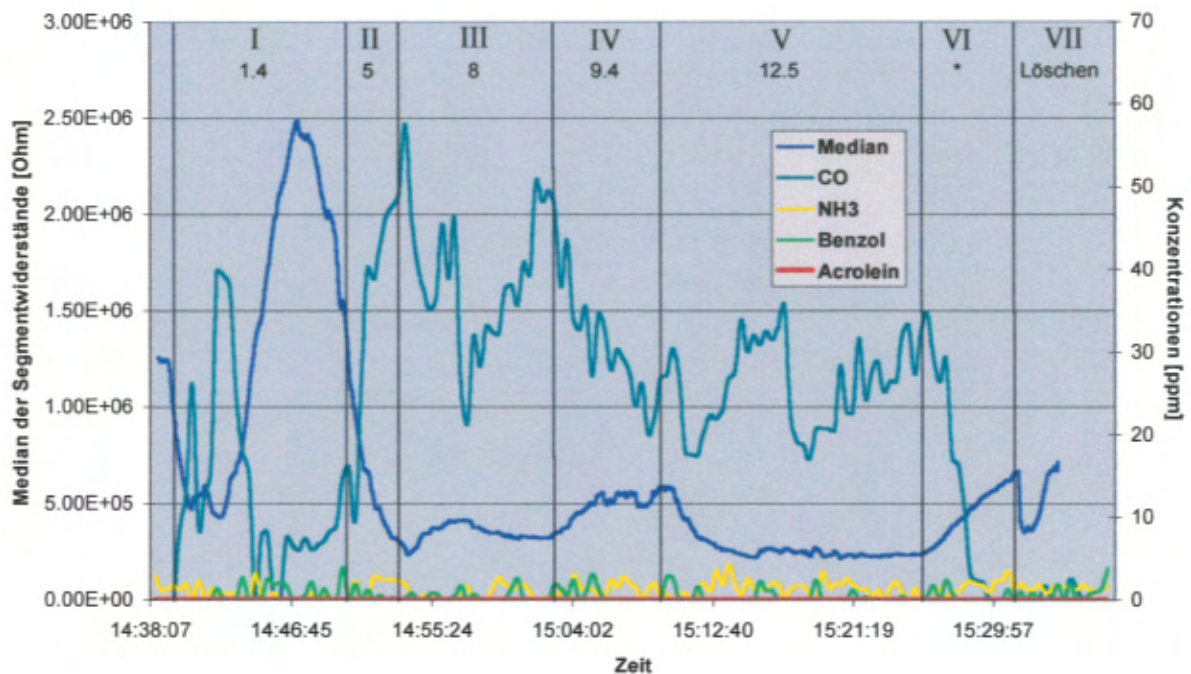


Abb. 44: Überlagerung der Analyse der FT-IR Messergebnisse mit dem Medianverlauf der KAMINA. Der Medianverlauf geht synchron mit der Konzentration des Kohlenmonoxides. Bei \* wurde die Brandwanne vom Stativ (s. Abb. 33) auf den Boden gestellt. Die unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten der Absaughaube (in m/s) sowie die Bereiche für die LDA-Analyse sind eingezeichnet.

Bei der Verbrennung von Holz unter dem Abzug ist im Gegensatz zum Spiritusbrand ein deutlicher Nachweis von Brandgasen sowohl mit dem FT-IR, als auch mit der KAMINA zu verzeichnen. Aufgrund des unterstöchiometrischen Brennverhaltens des Brandgutes ist mit dem FT-IR die Emission des einkalibrierten Kohlenmonoxids im Brandgas gut nachweisbar. Der Verlauf der Messdaten in Abb. 44 zeigt, dass auch in diesem Fall der Median der KAMINA rasch auf die in wechselnden Konzentrationen auftretenden Brandgase reagiert. Der eher niederohmige Median der KAMINA im Vorlauf ist wahrscheinlich auf den vorhergehenden Versuch und das Anlaufen der Absaugvorrichtung zurückzuführen.



Die Gegenüberstellung des medianen Widerstandsverlaufs am KAMINA-Chip und der Ergebnisse der FT-IR-Analyse in Abb. 44 zeigt ein hohes Maß an Übereinstimmung. Auch bei diesem Versuch reicht die Empfindlichkeit des FT-IR-Spektrometers nur dazu aus, um den Verlauf der offenbar recht hohen Konzentrationen an CO im Brandgas nachzuweisen. CO wird mit der KAMINA als Leitfähigkeitssteigerung an den Sensorsegmenten detektiert. Dementsprechend sind die Maxima der CO-Konzentration, wie sie sich im Verlauf des Brandes einstellen, sämtlich als Minima im chiprepräsentativen Medianwiderstand des Gradientenarrays wiederzufinden. Lediglich die vorübergehende Senkung der CO-Konzentration gegen Ende des Brandes in einem anhaltenden Stadium hoher CO-Konzentration (Bereich V) wird von der KAMINA nicht nachvollzogen. Möglicherweise tragen die anderen Brandgaskomponenten soviel zur Widerstandsabsenkung bei, dass die CO-Absenkung im Gesamtsignal untergeht. Wahrscheinlicher ist aber, dass das Brandgas sehr inhomogen zusammengesetzt ist und möglicherweise Brandgasschwaden nur eines der Instrumente, nicht aber beide erreichen.

Im Übrigen bestätigt die GC-MS-Analyse, dass das Brandgasensemble eine Vielzahl von Komponenten enthält, für die das FT-IR nicht kalibriert war. Bei der KAMINA gehen jedoch all diese Gase mit in das Verhalten des Medianwiderstands ein. Die Zusammensetzung des Brandgasensembles (und seine Änderungen) machen sich dagegen im Widerstandsmuster des KAMINA-Chips bemerkbar.

Die GC-MS-Messung liefert allerdings kein zeitlich aufgelöstes Verhalten des Brandes; hier sind nur Summenkonzentrationen über den gesamten Brandverlauf auswertbar. Insofern ist kein direkter Vergleich mit den KAMINA-Daten durchführbar. Das Spektrum der nachweisbaren Stoffe bei Holzbränden ist recht groß und umfasst Aromaten (Benzol, Xylol, Toluol, Ethylbenzol, Styrol, etc. – vgl. Anhang), Furane, Alkohole, C1- und C2-KW, PAK sowie eine größere Anzahl weiterer organischer Verbindungen.

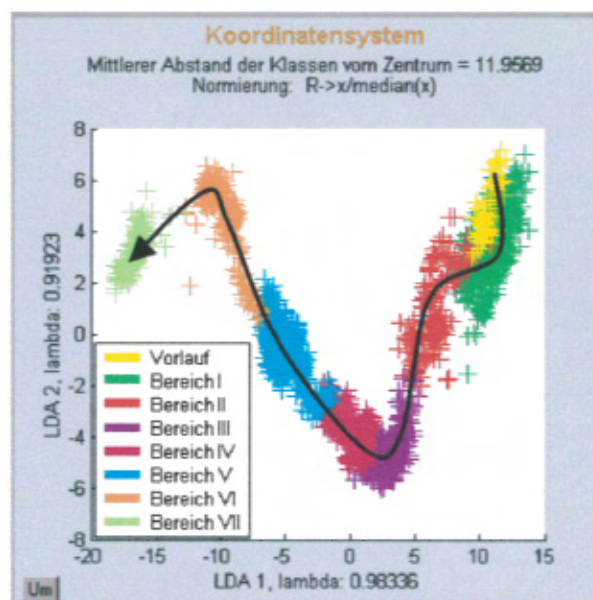


Abb. 45: LDA-Auswertung des Holzbrandes. Die einzelnen Stadien des in Abb. 43 gezeigten Medianverlaufs gehen ineinander über. Zur besseren Darstellung wurden die Kreise der einzelnen Klassen (vgl. Abb. 35c) weggelassen und der Verlauf mit einer Linie verdeutlicht.

Die sich im Verlauf des Brandes ergebenden Widerstandsmuster der KAMINA wurden einer LDA-Analyse unterzogen. Die Daten wurden mediannormiert, um den Einfluss der Konzentrationen der Brandgaskomponenten zu kompensieren. Wie in Abb. 45 zu sehen ist, kann mit der KAMINA der dynamische Brandverlauf beobachtet und die Phasen voneinander getrennt werden. Insgesamt betrachtet, ergibt sich ein durchgängiges Bild miteinander verbundener Bereiche vom Anfang des Versuches (Vorlauf = Gelb) bis zur Ablöschung (Bereich VII = helles Grün). Allerdings macht sich die Ablöschung mit der damit verbundenen abrupten Änderung der Brandgaszusammensetzung durch einen deutlichen Bruch der Signalmusterentwicklung bemerkbar. In Abb. 45 wurden die einzelnen Bereiche zur Verdeutlichung mit einer Linie verbunden.

#### 4.4.3 Messungen des Höhenprofils bei freiem Abbrand

Hierbei wurden während des freien Abbrandes am Versuchsstand für Brandversuchen an großflächigen Dächern (s. Abschn. 4.3.4) dynamisch Messungen mit der KAMINA und dem FT-IR in unterschiedlichen Höhen durchgeführt. Ein Kran bewegte die Einlassöffnungen der Probenahme auf verschiedene Höhen (s. Abb. 34). Die Höhenvariation der Probenahme erfolgte hierbei stufenförmig, jedoch nicht in einer definierten Reihenfolge, sondern in statistischer Weise.

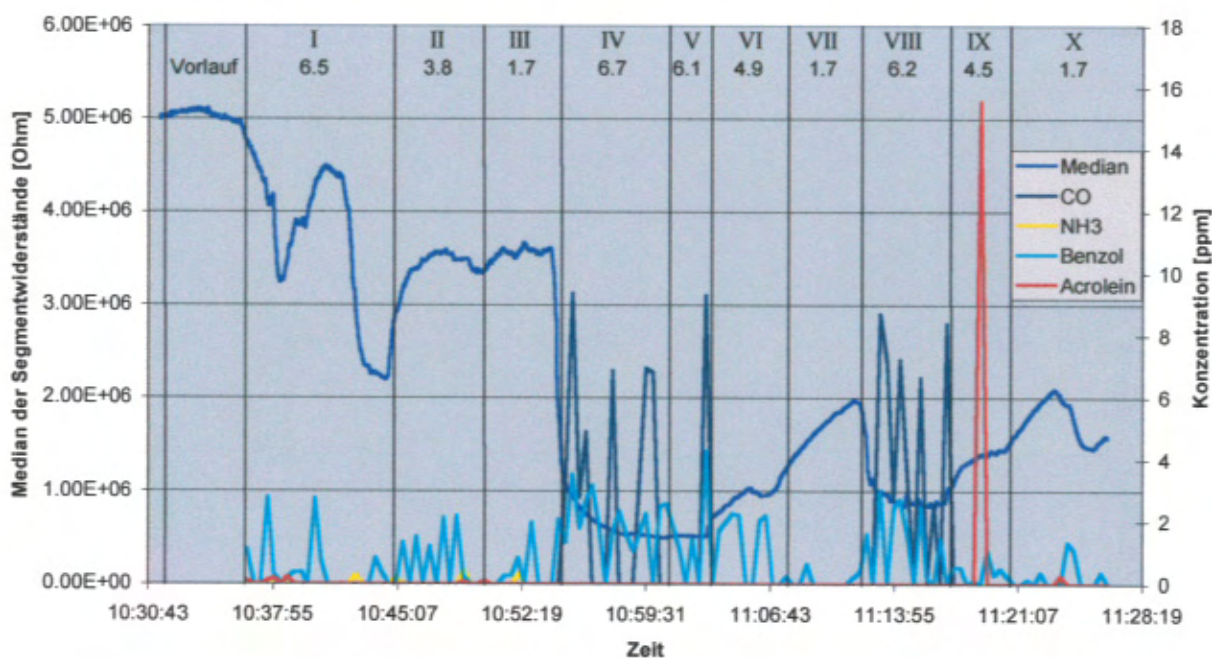


Abb. 46: Gegenüberstellung der Messwerte der KAMINA und des FT-IR während des Trapezdachbrandes. Die unterschiedlichen Abstände der Probenahmestellen vom Hallenboden, in m (vgl. Tab. 4) sowie Zeitpunkt der Höhenänderung sind in der Grafik eingetragen.



Die Analyse der Daten (s. Abb. 46) ist hierbei keineswegs trivial, da zu der Höhenvariation der Probenahmestellen auch der dynamische Verlauf des Brandes hinzukommt. Die anfänglichen Schwankungen des Medians der KAMINA-Segmentwiderstände bei einer Höhe der Probenahme von 6.5 m (Bereich I) ist wahrscheinlich auf eine lokale Schwadenbildung im frühen Brandstadium zurückzuführen. Dieses Phänomen taucht im Laufe der Messung bei steigenden Brandgaskonzentrationen und der damit einhergehenden gleichmäßigen Verteilung der Brandgase unter der Hallendecke sonst nicht auf. Wie in Abb. 34 auf dem rechten Bild zu sehen ist, bildete sich nach kurzer Brandzeit eine nebelhafte Rauchsicht unter der Hallendecke aus, die sich während des Brandverlaufs kontinuierlich in Richtung des Bodens ausbreitete. Entsprechend findet man einen Gang des Widerstandsmedians mit der Probenahmehöhe und des Brandfortschritts. Die in größeren Höhen konzentrierteren Brandgase führen zu einer verstärkten Erniedrigung des Medians, die in Bodennähe geringere Konzentration spiegelt sich ebenso wider. Das in Bereich II und III vergleichbare Widerstandsniveau ist dagegen der durch den Brandfortschritt ansteigenden Brandgaskonzentration zuzurechnen (vgl. auch Bereich III und VII). Der Unterschied des Medianwiderstandes zwischen Bereich IV/V und VIII ist auf den Einfluss der während des Versuches zugeschalteten Abgasreinigungsanlage zurückzuführen, welche zu einer allmählichen Verdünnung des Brandgasensembles führte.

Die Analyse der FT-IR-Daten zeigt, dass sich mit fortschreitendem Brand messbare Konzentrationen an CO in größerer Höhe sammeln (Bereich IV, V und VIII), und Benzol im niederen ppm-Bereich während des gesamten Brandverlaufes auftritt. Der kurze Ausschlag des FT-IR auf Acrolein gegen Ende des Brandes ist dagegen als recht fragwürdig zu betrachten, da das Signal nur aus einem Datenpunkt besteht.

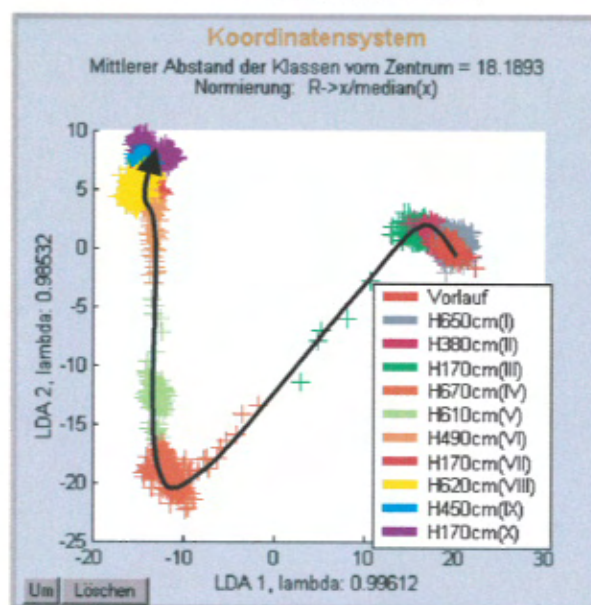


Abb. 47: Darstellung des Brandverlaufs mittels einer LDA-Analyse. Es ergeben sich ausgeprägte Gruppierungen, als auch dynamische Musteränderungen zwischen einzelnen Bereichen. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Kreise um die Klassen entfernt und die zeitliche Entwicklung mit einem Pfeil verdeutlicht.

In Abb. 47 ist das Ergebnis einer LDA-Analyse der Messwerte der KAMINA dargestellt, in welcher eine Klassifizierung der Signalmuster nach den einzelnen Probenahmehöhen (Bereichen) durchgeführt wurde. Deutlich zu erkennen ist die zeitliche Abfolge des Versuches. Auch bei dieser LDA-Analyse ergeben sich sowohl dynamische Musteränderungen, als auch Gruppierungen. Auffallend sind hier die Veränderungen von Bereich III zu IV, als auch V zu VI, während die anderen Bereiche eher kumulieren. Die Dynamik des Brandes ist daran abzulesen, dass Probenahmen aus gleicher (170cm, Bereiche III, VII und X), bzw. ähnlicher (610-670cm, Bereiche IV und V) Höhe, doch zu verschiedenen Zeiten, unterschiedliche Klassen ergeben, welche deutlich differenzierbar bleiben.

Auch bei diesem Versuch zeigt sich, dass der Median der KAMINA mit den Messergebnissen des FT-IR synchron geht. Bei höherer Schadgaskonzentration ergibt sich auch ein größeres Signal der KAMINA und umgekehrt. Dies versetzt einen Anwender beispielsweise in die Lage, bei Brandgeruch die Quelle ausfindig zu machen.

---



## 5 Zusammenfassung und Perspektive

Die vorliegende Studie zur Anwendbarkeit des KAMINA Gradientenmikroarrays zur schnellen Brandgasanalytik wurde mit den folgenden Resultaten abgeschlossen:

Die Ergebnisse der orientierenden Untersuchungen mit einem Gasmischsystem zeigen, dass, unter Berücksichtigung aller Teilergebnisse ein Temperaturgradient von 350-300 °C optimal hinsichtlich Gasempfindlichkeit, Nachweisgrenze, Ansprechzeit und Unterscheidbarkeit für einen SP-Chip (SnO<sub>2</sub>-Sensorschicht/Pt-Dotierung) zum empfindlichen Nachweis der Zielgase Acrolein, Benzol, Ammoniak und Kohlenmonoxid ist. Alle Prüfgase konnten mit einer Nachweisgrenze von 1ppm oder besser detektiert werden. Im Falle des Acroleins wurde sogar eine Nachweisgrenze unter 10ppb festgestellt. Das Gradientenmikroarray ermöglicht eine klare Unterscheidung aller vier Gase voneinander.

Zum Schutz des Sensorsystems vor Verschmutzung mit brandtypischen schwerflüchtigen Begleitstoffen und Partikeln wurde ein Filtersystem mit Filterscheiben (s. Abb. 22 und 23) entwickelt, das gute Rückhalteeigenschaften sowie einen geringen Druckabfall kombiniert. Kontaminierte Filter sind zudem schnell und einfach auswechselbar. Die Probenahme mit 0.8 l/min. durch eine im Betriebsgerät der KAMINA integrierte Mikropumpe hat sich als anwendungsgerecht erwiesen. Die Einhaltung eines sehr konstanten Gasflusses erscheint nicht notwendig, da sich eine merkliche Abhängigkeit der gasanalytischen Ergebnisse vom Gasfluss nicht feststellen ließ.

Mit detaillierten Untersuchungen von Modellbränden und Pyrolyseprozessen an verschiedensten Materialien (Holz, Kunststoffe, Dachbahnen, u.a.) wurden Messdaten gewonnen, deren Auswertung verschiedene Einsatzmöglichkeiten der elektronischen Nase KAMINA dokumentiert:

- **Brandmaterialerkennung:** Durch Einsatz einer mehrstufigen statt einstufigen Signalmusteranalyse mit LDA können auch ähnliche Brandmaterialien sicher getrennt werden. Auf diese Weise eröffnet sich dem Anwender eine Möglichkeit zur Erkennung des Brandgutes anhand des emittierten Gasensembles. Daran anschließen könnte sich eine Gefahrstofferkennung, die auf eine Datenbank zurückgreift, welche für verschiedenste Brandmaterialien typische, toxisch relevante Gase enthält.
- **Brandgasausbreitung:** Die materialabhängige Spezifität der Signalmuster eröffnet die Möglichkeit, die Ausbreitung des Brandgases in der Umgebung des Brandortes zu verfolgen, indem das Mediansignal als Intensität des Brandgassignalmusters quantitativ in eine Brandgaskonzentration umgesetzt wird. Um Signalbeiträge von anderen Gasquellen (wie sie im Praxisfall wohl zu erwarten sind) zuverlässig abtrennen zu können, ist eine entsprechende Algorithmik zu entwickeln, die den Brandgasanteil im Gesamtsignal bestimmt.

- **Brandgasanalyse:** Die zeitaufgelöste Brandgasanalyse mit dem FT-IR-Spektrometer hat in nahezu allen Fällen hohe und mit dem Brandfortschritt wechselnde CO-Gehalte im Brandgas nachgewiesen. Andere Gase waren aus Empfindlichkeitsgründen mit dem FT-IR-Spektrometer nur in Ausnahmefällen detektierbar. Der Gang der CO-Konzentration, denen sicherlich auch andere Komponenten des Brandgases folgen, wird im wesentlichen vom Signalkollektiv der KAMINA nachvollzogen.

Die nicht zeitaufgelöste, Analyse des Brandgases mit einem hochempfindlichen Gaschromatographen in Kopplung mit einem Massenspektrometer zeigte eine erhebliche Komplexität der Brandgaszusammensetzung, wobei aber das Gros der einzelnen Komponenten nicht die für den Nachweis mit dem FT-IR-Instrument notwendige Konzentration erreichen. Die empfindlichere KAMINA reagiert mit ihrer integralen Gasanalyse jedoch auch auf diese Minorkomponenten, sodass im Brandverlauf in allen Fällen Veränderungen im KAMINA-Signalmuster auftreten, die auf einen Wandel der Zusammensetzung an Minorkomponenten zurückgehen dürften. Leider stand im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen keine in Zeitauflösung und Empfindlichkeit vergleichbare Referenzanalytik zur Verfügung, um eine eingehende Validierung der KAMINA-Daten durchführen zu können. Ein detailliertes Training der Signalmusteranalyse für eine brandtypische Palette von Gasen muss einer Projektfortführung vorbehalten bleiben. Die zeitaufgelöste Musteranalyse des KAMINA-Signalkollektivs bietet die Möglichkeit, Veränderungen der Brandgaszusammensetzung im Verlauf des Brandfortschrittes verfolgen zu können.

Zusammenfassen lässt sich, dass mit der KAMINA eine hochempfindliche und dennoch kostengünstige Brandgascharakterisierung verfügbar ist, die sich auch mobil für die Brandgasanalytik einsetzen ließe. Für eine solide Erkennung von Brandmaterialien bzw. Schadgasen oder Schadgasklassen ist allerdings der Aufbau einer umfangreichen Datenbasis notwendig, wofür weitere Messungen an einer breiten Palette von Modellbränden unerlässlich sind.

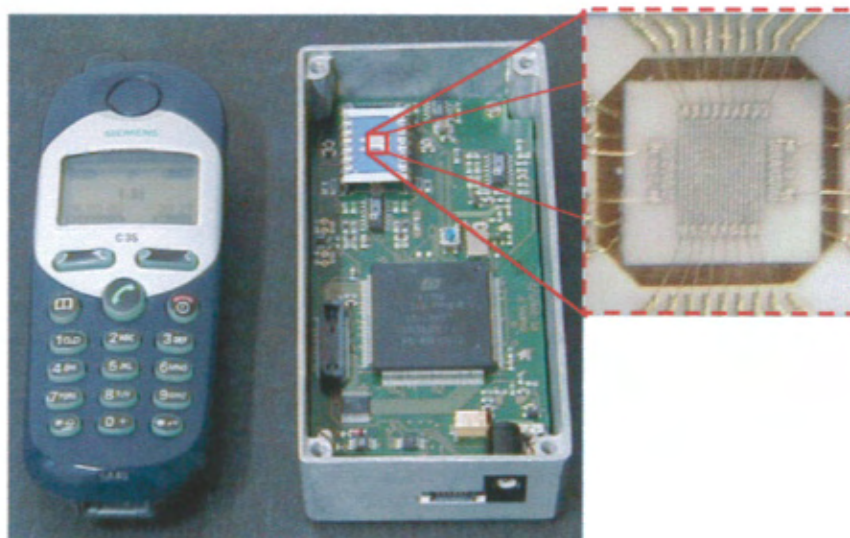


Abb. 48: Neu entwickelte KAMINA im Gehäuse mit Steckerverbindern an der Stirnseite, ohne Fluidik. Auf der rechten Seite: vergrößerte Darstellung des Mikroarrays „Minichip“,  $3 \times 3,5 \text{ mm}^2$



Die jüngste Weiterentwicklung der Elektronik (s. Abb. 48) zeigt, dass die Größe eines Mobiltelefons für einen Brandgasanalysator auf Basis der KAMINA erreichbar ist, der am Mann getragen werden kann. Hierzu trägt ein neuer, erheblich verkleinerter Chiptyp bei, der durch eine Reduktion auf ein zehntel der ursprünglichen Fläche weniger als 1 Watt Heizleistung verbraucht. Insofern bietet der jetzt erreichte Entwicklungsstand eine gute Basis für einen mobilen Brandanalysator, der kostengünstig, robust und für nahezu alle Gase hochempfindlich ist.

## 6 Anhang

### Ergebnisse der GC-MS Auswertung

	Seite
GC/MS Analytik	A-1
<b><u>Diagramme:</u></b>	
Diagramm 1	A-2
Brand mit Heptan getränktem Weichholz Probe nach 6 min	
Diagramm 2	A-3
Brand von Fichtenholz, entzündet mit Heptan getränkten Weichholzfaserstreifen Probe nach 5 min	
Diagramm 3	A-4
Brand von Polyethylen entzündet mit Gasbrenner Probe nach 10 min	
Diagramm 4	A-5
Brand von Polyethylen und PVC-hart entzündet mit Gasbrenner Probe nach 12 min	
Diagramm 5	A-6
Brand von Holz, Polystyrol und PVC-hart entzündet mit Gasbrenner Probe nach 6 min	
Diagramm 6	A-7
Brand von Polystyrol entzündet mit Gasbrenner Probe nach 7 min	
Diagramm 7	A-8
Brand von Polyurethan Weichschaum entzündet mit Gasbrenner Probe nach 6 min	
Diagramm 8	A-9
Entzündete Zigaretten (3x Gauloises Blonde mit Filter) Probe nach 4 min	
Diagramm 9	A-10
Brandversuche an Bedachungen nach DIN V ENV 1187 Polymerbitumenbahn (PYE V60 S4 mit Calciumborat) entzündet mit Brandsatz (Heptan und Weichholz) Probe nach 5 min	
Diagramm 10	A-11
Brandversuche an Bedachungen nach DIN V ENV 1187 Polymerbitumenbahn (PYE V60 S4 mit Graphit) entzündet mit Brandsatz (Heptan und Weichholz) Probe nach 5 Minuten	



---

Diagramm 11	Pyrolyse einer Dampfsperre aus Bitumenflies auf Alufolie, Heizplattentemperatur zwischen 235 °C und 239 °C, Probe nach 15 min	A-12
Diagramm 12	Pyrolyse einer Computer-Grafikplatine Heizplattentemperatur zwischen 325 °C und 375 °C Probe nach 10 min	A-13
Diagramm 13	Pyrolyse von Polyurethan-Weichschaum Platte 20 x 120 x 200 mm Heizplattentemperatur bei 187 °C Probe nach 35 min	A-14
Diagramm 14	Pyrolyse von PVC-hart Heizplattentemperatur zwischen 350 °C und 400 °C Probe nach 26 min	A-15
Diagramm 15	Pyrolyse einer Spanplatte 1 Stab 16 x 20 x 200 mm, beidseitig beschichtet Heizplattentemperatur zwischen 311 °C und 360 °C Probe nach 15 min	A-16
Diagramm 16	Pyrolyse von Tabak 10 g "Van Nelle" Feinschnitt Heizplattentemperatur zwischen 165 °C und 376 °C Probe nach 3 min	A-17
Diagramm 17	Pyrolyse von Vorhangstoff und Tabak Stoffstreifen aus 68 % Polyester, 21 % Viskose und 11 % Leinen Tabak: 10 g "Van Nelle" Feinschnitt Heizplattentemperatur zwischen 304 °C und 398 °C Probe nach 13 min	A-18
Diagramm 18	Pyrolyse von Baum- und Schurwolle 1. 75 % Baumwolle mit 25 % Viskose 2. 60 % Schurwolle mit 30 % Alpaca und 10 % Viskose Heizplattentemperatur zwischen 227 °C und 345 °C Probe nach 12 min	A-19

---

**Tabellen:**

Tabelle 1	Brand mit Heptan getränktem Weichholz Probe nach 6 min	A-20
Tabelle 2	Brand von Fichtenholz, entzündet mit Heptan getränkten Weichholzfaserstreifen Probe nach 5 min	A-21
Tabelle 3	Brand von Polyethylen entzündet mit Gasbrenner Probe nach 10 min	A-22
Tabelle 4	Brand von Polyethylen und PVC-hart entzündet mit Gasbrenner Probe nach 12 min	A-23
Tabelle 5	Brand von Holz, Polystyrol und PVC-hart entzündet mit Gasbrenner Probe nach 6 min	A-24
Tabelle 6	Brand von Polystyrol entzündet mit Gasbrenner Probe nach 7 min	A-25
Tabelle 7	Brand von Polyurethan Weichschaum entzündet mit Gasbrenner Probe nach 6 min	A-26
Tabelle 8	Entzündete Zigaretten (3x Gauloises Blonde mit Filter) Probe nach 4 min	A-27
Tabelle 9	Brandversuche an Bedachungen nach DIN V ENV 1187 Polymerbitumenbahn (PYE V60 S4 mit Calciumborat) entzündet mit Brandsatz (Heptan und Weichholz) Probe nach 5 min	A-28
Tabelle 10	Brandversuche an Bedachungen nach DIN V ENV 1187 Polymerbitumenbahn (PYE V60 S4 mit Graphit) entzündet mit Brandsatz (Heptan und Weichholz) Probe nach 5 min	A-29
Tabelle 11	Pyrolyse einer Dampfsperre aus Bitumenfließ auf Alufolie, Heizplattentemperatur zwischen 235 °C und 239 °C, Probe nach 15 min	A-30
Tabelle 12	Pyrolyse einer Computer-Grafikplatte Heizplattentemperatur zwischen 325 °C und 375 °C Probe nach 10 min	A-31



---

Tabelle 13	Pyrolyse von Polyurethan-Weichschaum Platte 20 x 120 x 200 mm Heizplattentemperatur bei 187 °C Probe nach 35 min	A-32
Tabelle 14	Pyrolyse von PVC-hart Heizplattentemperatur zwischen 350 °C und 400 °C Probe nach 26 min	A-33
Tabelle 15	Pyrolyse einer Spanplatte 1 Stab 16 x 20 x 200 mm, beidseitig beschichtet Heizplattentemperatur zwischen 311 °C und 360 °C Probe nach 15 min	A-34
Tabelle 16	Pyrolyse von Tabak 10 g "Van Nelle" Feinschnitt Heizplattentemperatur zwischen 165 °C und 376 °C Probe nach 3 min	A-35
Tabelle 17	Pyrolyse von Vorhangstoff und Tabak Stoffstreifen aus 68 % Polyester, 21 % Viskose und 11 % Leinen Tabak: 10 g "Van Nelle" Feinschnitt Heizplattentemperatur zwischen 304 °C und 398 °C Probe nach 13 min	A-36
Tabelle 18	Pyrolyse von Baum- und Schurwolle 1. 75 % Baumwolle mit 25 % Viskose 2. 60 % Schurwolle mit 30 % Alpaca und 10 % Viskose Heizplattentemperatur zwischen 227 °C und 345 °C Probe nach 12 min	A-37

---

## GC- MS Analytik

### **Probenahme:**

Die Gase werden durch Teflonschläuche auf Thermodesorptionsröhrchen (Typ Carbotrap 400) mit einer handbetätigten Probenahme-Pumpe, Modell Auer Gastester II, gezogen. In einem Thermodesorber, Modell TEKMAR Aero-Trap 6000, werden die Proben bei 400 °C desorbiert und auf ein kleines Adsorptionsröhrchen, der "Internal Trap", fokussiert. Anschließend wird die "Internal Trap" sehr schnell aufgeheizt, um die desorbierten Analyten möglichst gleichzeitig mit dem Heliumgasstrom auf die Trennsäule des Gaschromatographen zu überführen.

### **Gaschromatographie:**

Die Proben werden im Gaschromatographen, Modell GC 8500 - Perkin Elmer, mit einer Kapillarsäule (Type CP-SIL 5CB-MS, 30m, 0.25mm, 1µm), getrennt. Das Temperaturprogramm ist wie folgt eingestellt: Die Temperatur im Ofen bleibt 4 Minuten isotherm bei 40 °C, danach steigt sie mit einer Rate von 15 °C/min auf 220 °C – wo sie dann 10 Minuten gehalten wird.

### **Detektor:**

Die getrennten Substanzen werden aus dem Gaschromatographen über eine beheizte Transferleitung und über ein Open-Split-Interface in den Massenspektrometer, Modell ION TRAP 600 (Finnigan MAT), geleitet. Die Probenmoleküle werden dort von Elektronen ionisiert, die von einer beheizten Kathode emittiert werden. Diese Ionen werden in der Ion Trap gespeichert ("getrappt"). Durch Variation der Elektrodenspannung können Ionen mit steigendem Verhältnis von Massen- zu Ladungszahl ( $m/z$ ) aus der Ion Trap nacheinander auf einen Sekundärelektronen-Vervielfacher geleitet werden, der einen, der Ionenzahl proportionalen Strom erzeugt, welcher von dem nachgeschalteten Datenverarbeitungssystem interpretiert werden kann.

### **Quantitative Auswertung:**

Bei der Kalibrierung wird das Signal des Massenspektrometers bei der Analyse verschiedener, genau bekannter Mengen einer Substanz über die Substanzmenge aufgetragen. Als Signal wird bei Auswertung die Peakfläche im Totalionenstrom-Chromatogramm verwendet. Kalibriert wird ausschließlich mit externem Standard. Dieses Verfahren wird unter anderem in der VDI-Richtlinie 3482, Blatt 6 beschrieben.



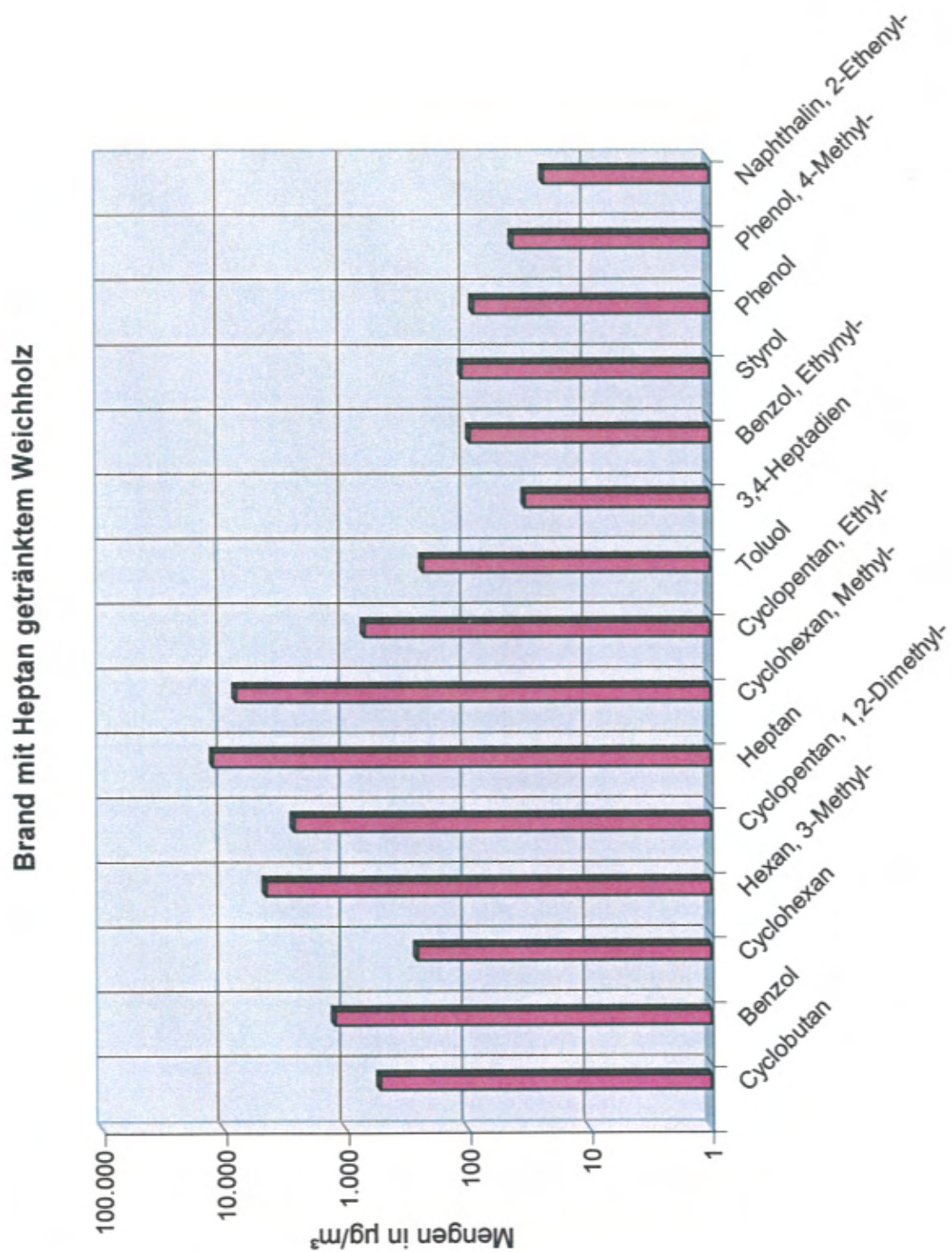


Diagramm 1

Brand mit Heptan getränktem Weichholz  
Probe nach 6 min

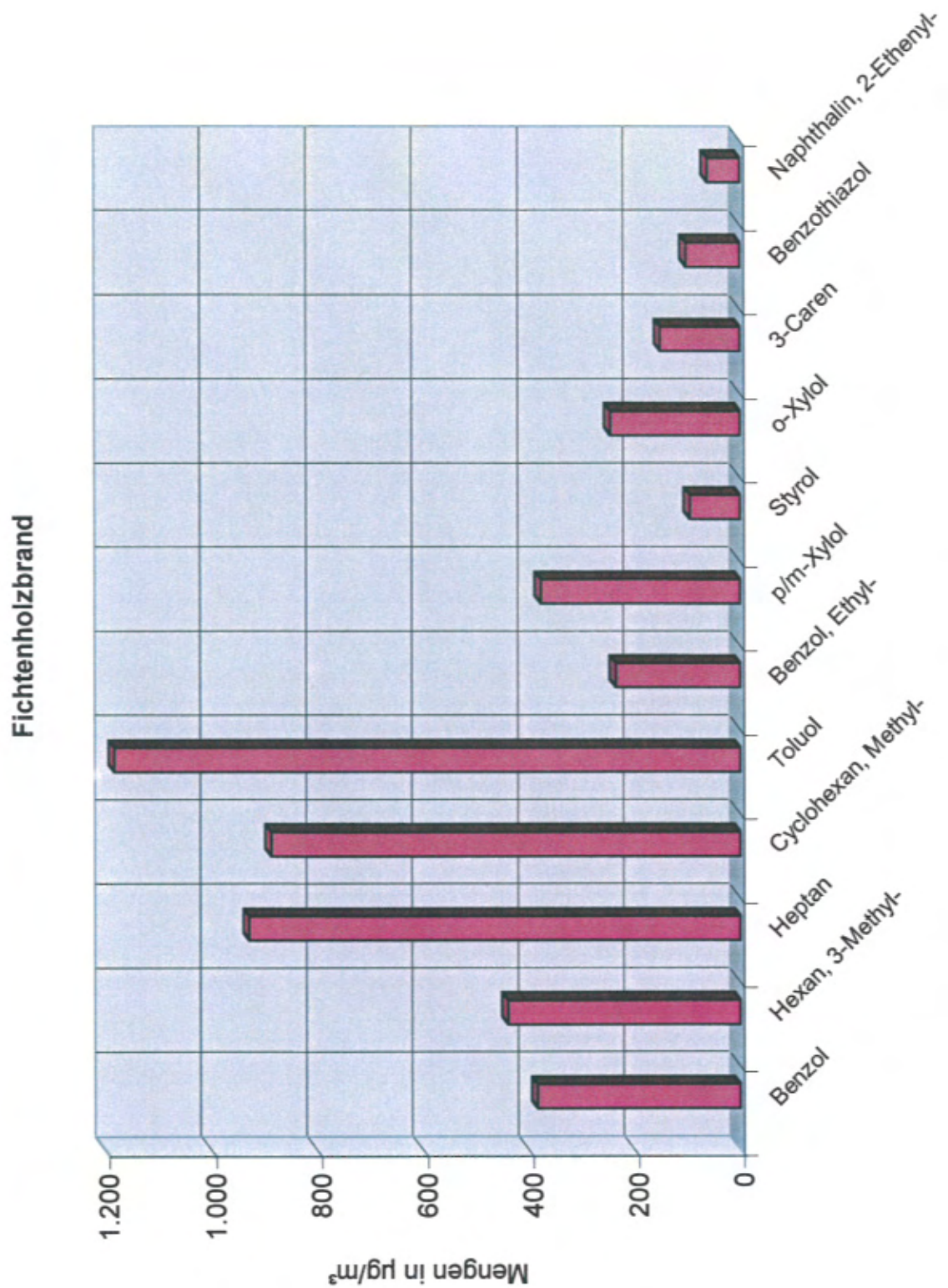


Diagramm 2

Brand von Fichtenholz, entzündet mit Heptan  
getränkten Weichholzfaserstreifen.  
Probe nach 5 min



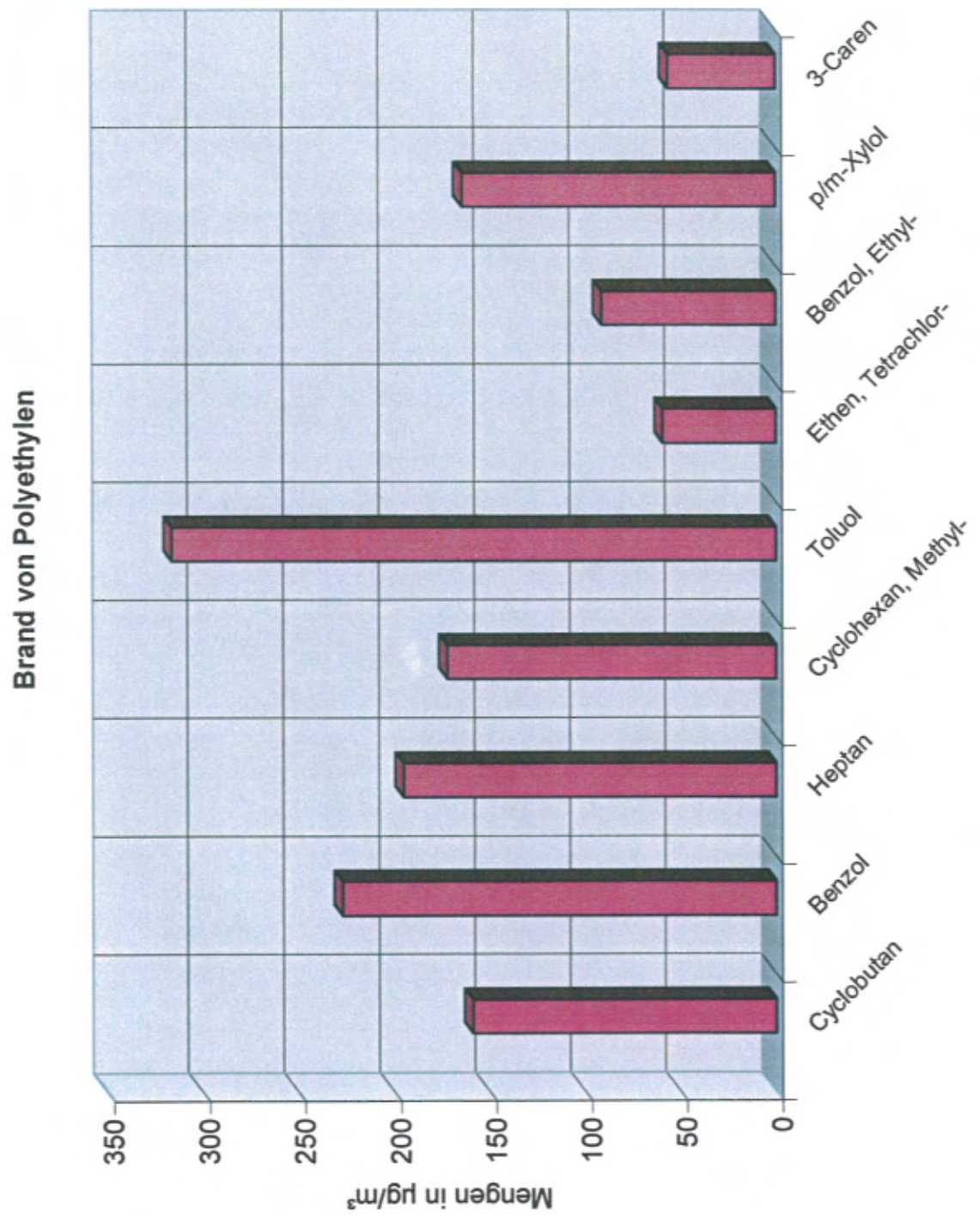


Diagramm 3

Brand von Polyethylen  
entzündet mit einem Gasbrenner  
Probe nach 10 min

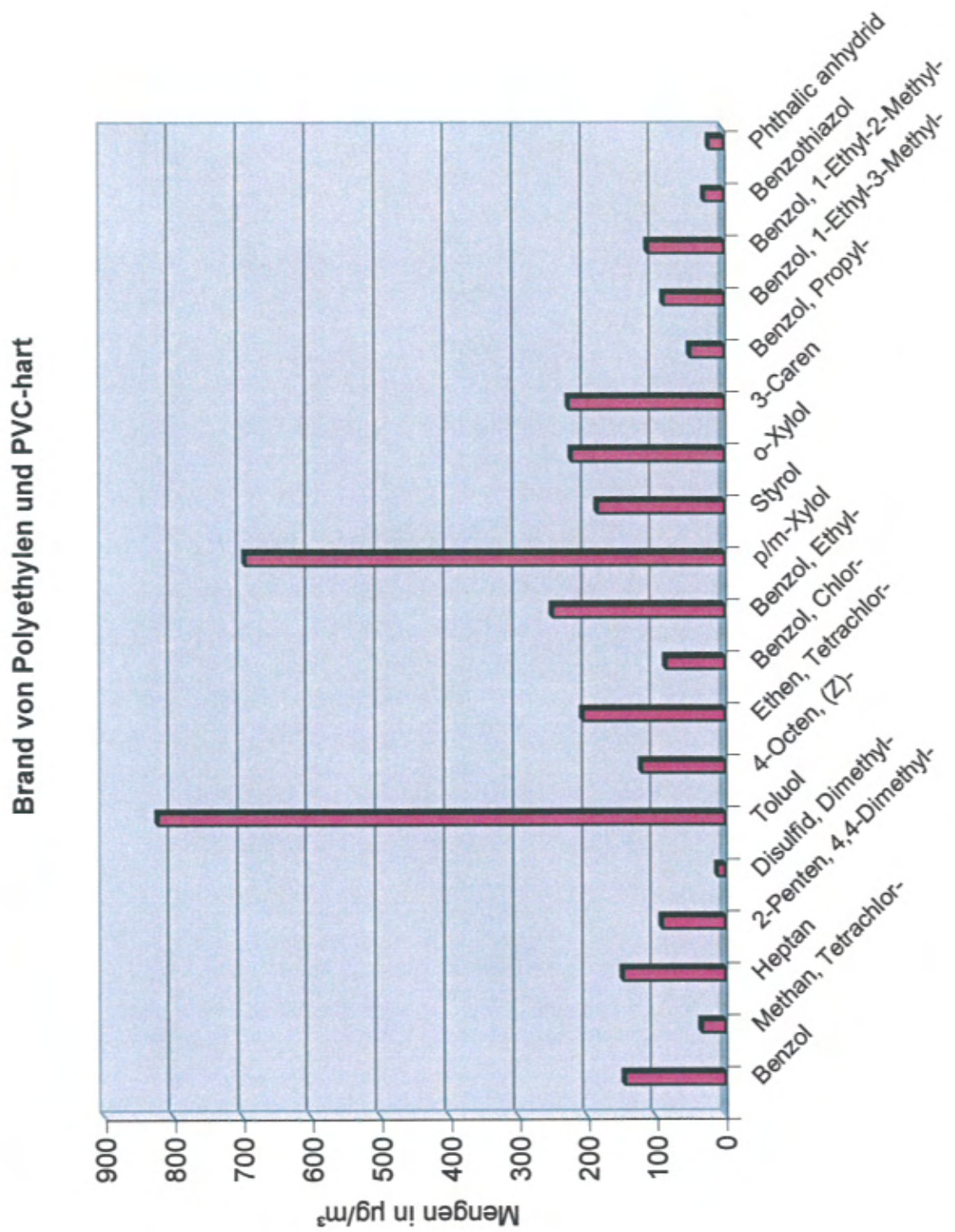


Diagramm 4

Brand von Polyethylen und PVC-hart  
entzündet mit einem Gasbrenner  
Probe nach 12 min



Brand von Holz, Polystyrol und PVC-hart

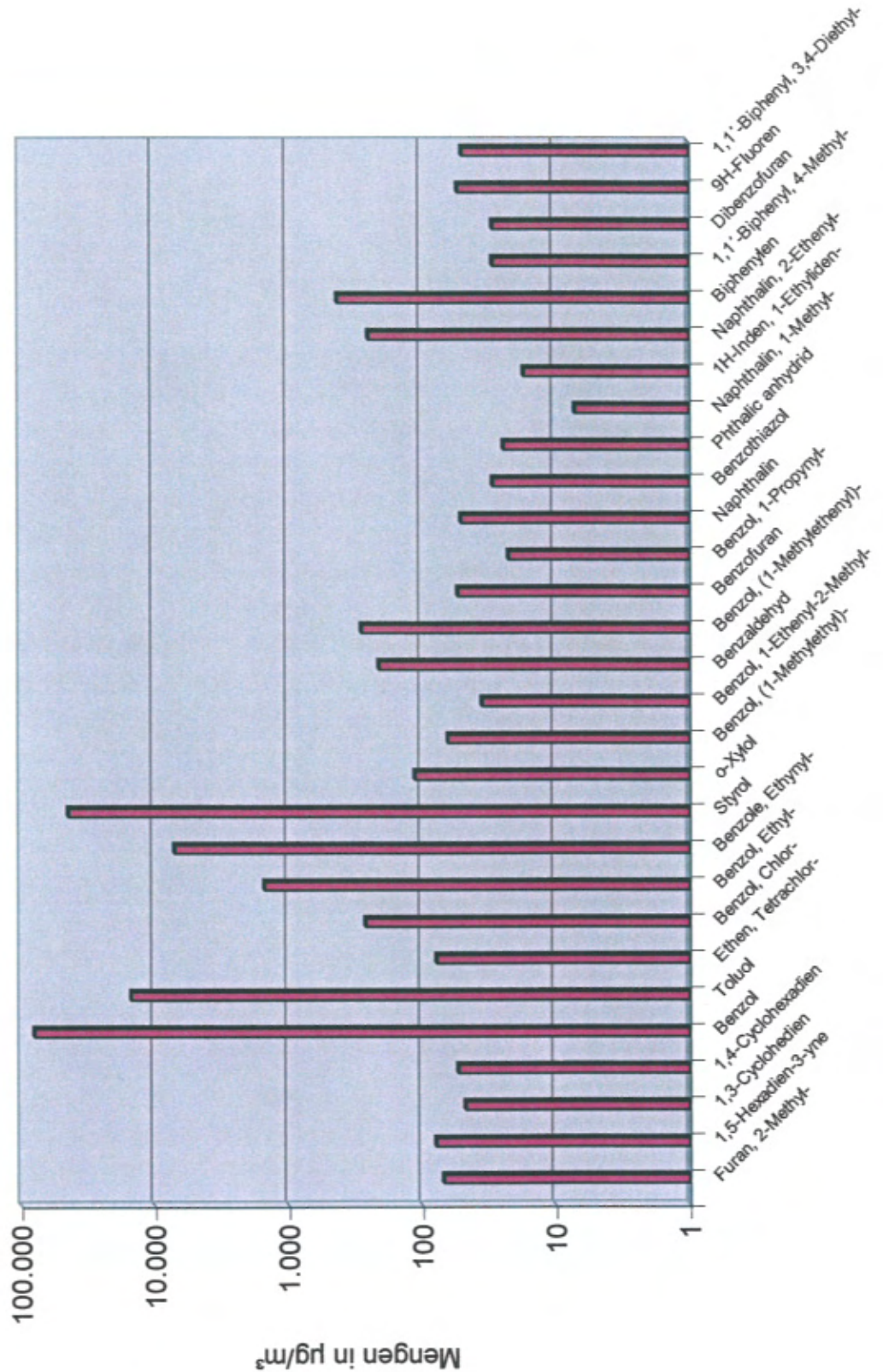


Diagramm 5

Brand von Holz, Polystyrol und PVC-hart  
 entzündet mit einem Gasbrenner  
 Probe nach 6 min

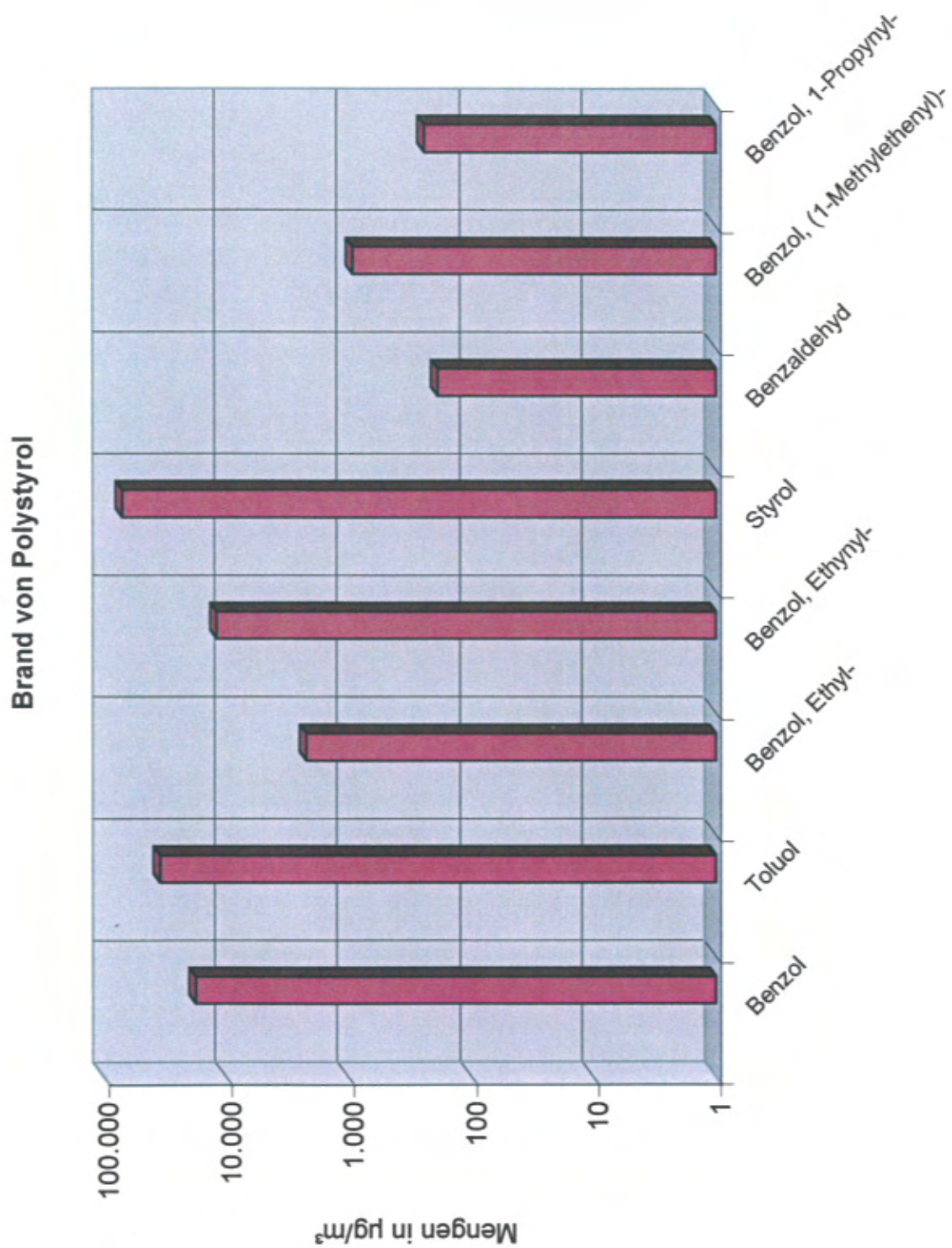


Diagramm 6

Brand von Polystyrol  
entzündet mit einem Gasbrenner  
Probe nach 7 min



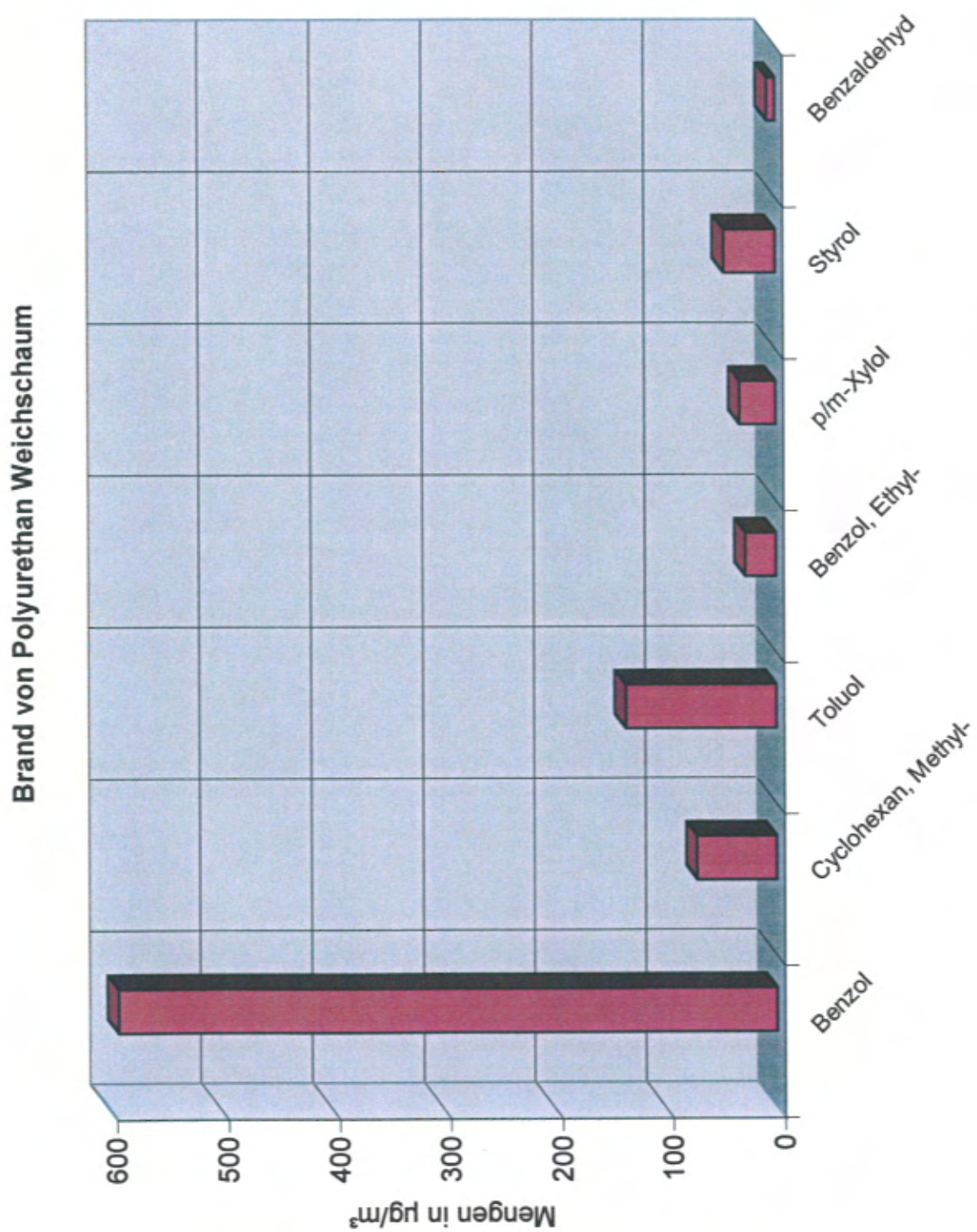


Diagramm 7

Brand von Polyurethan Weichschaum  
entzündet mit einem Gasbrenner  
Probe nach 6 min

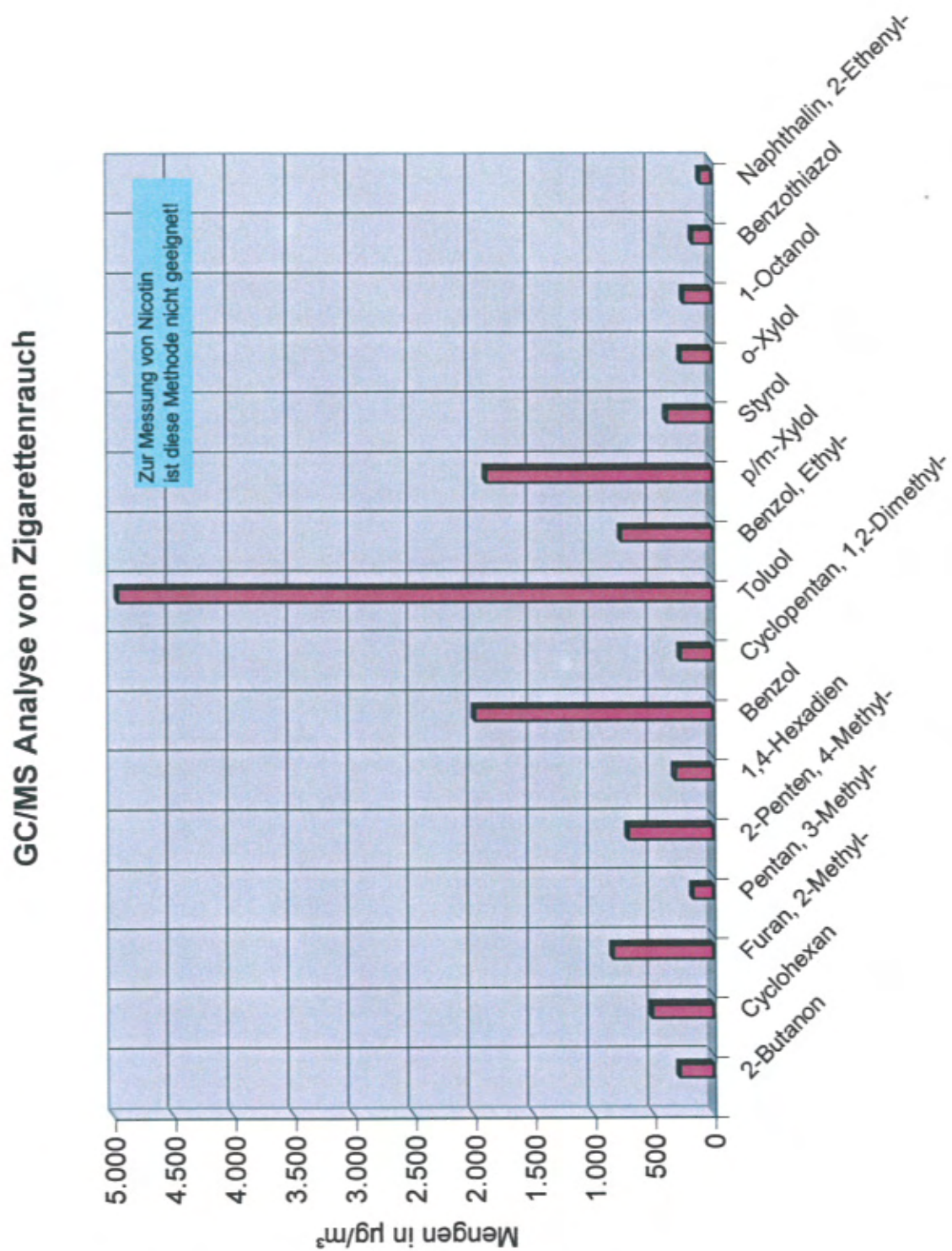


Diagramm 8

Entzündete Zigaretten  
3 Gauloises Blonde mit Filter  
Probe nach 4 min



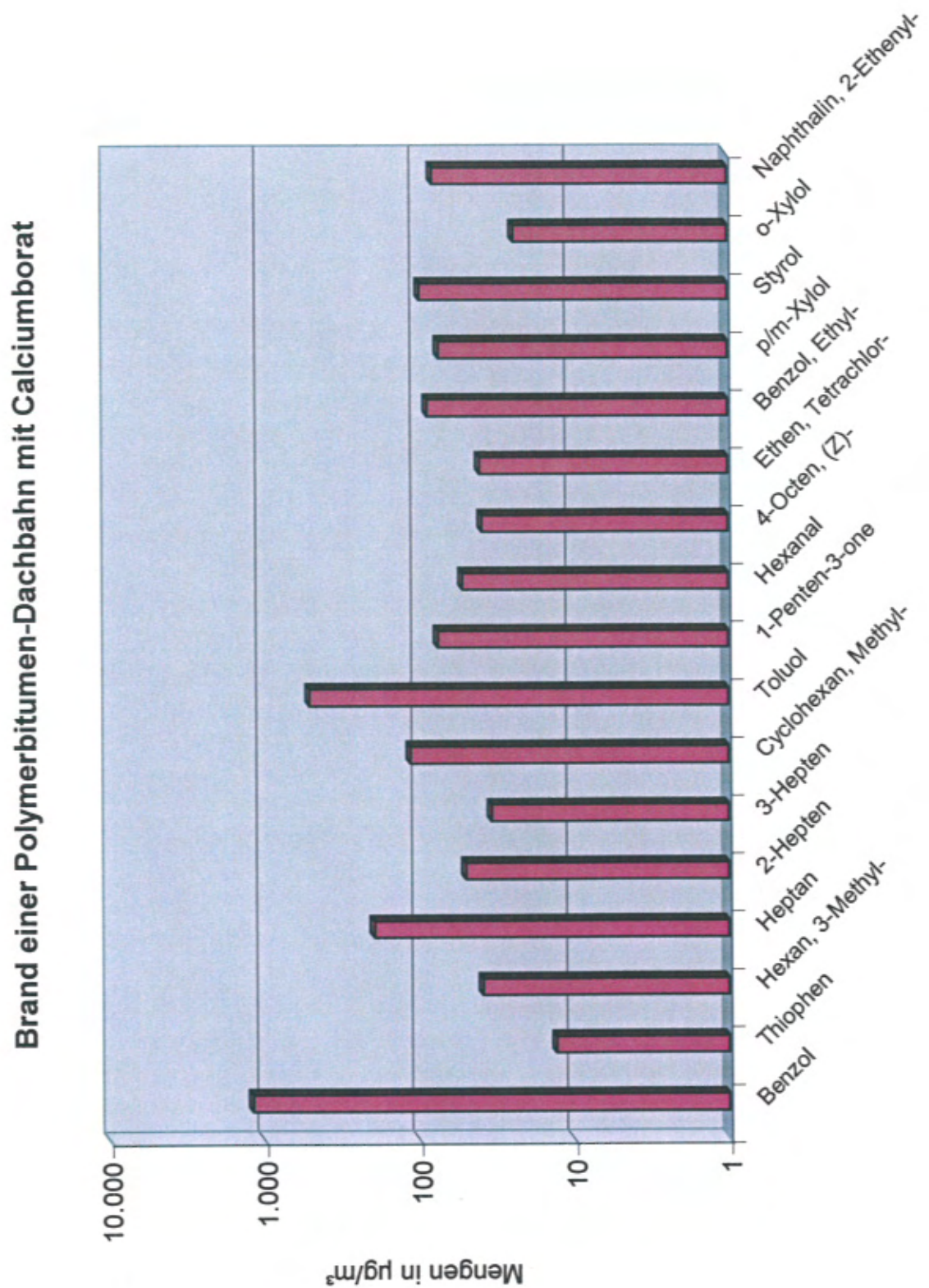


Diagramm 9

Brandversuche an Bedachungen nach DIN V ENV 1187  
 Polymerbitumenbahn (PYE V60 S4 mit Calciumborat)  
 entzündet mit Brandsatz (Heptan und Weichholz)  
 Probe nach 5 min

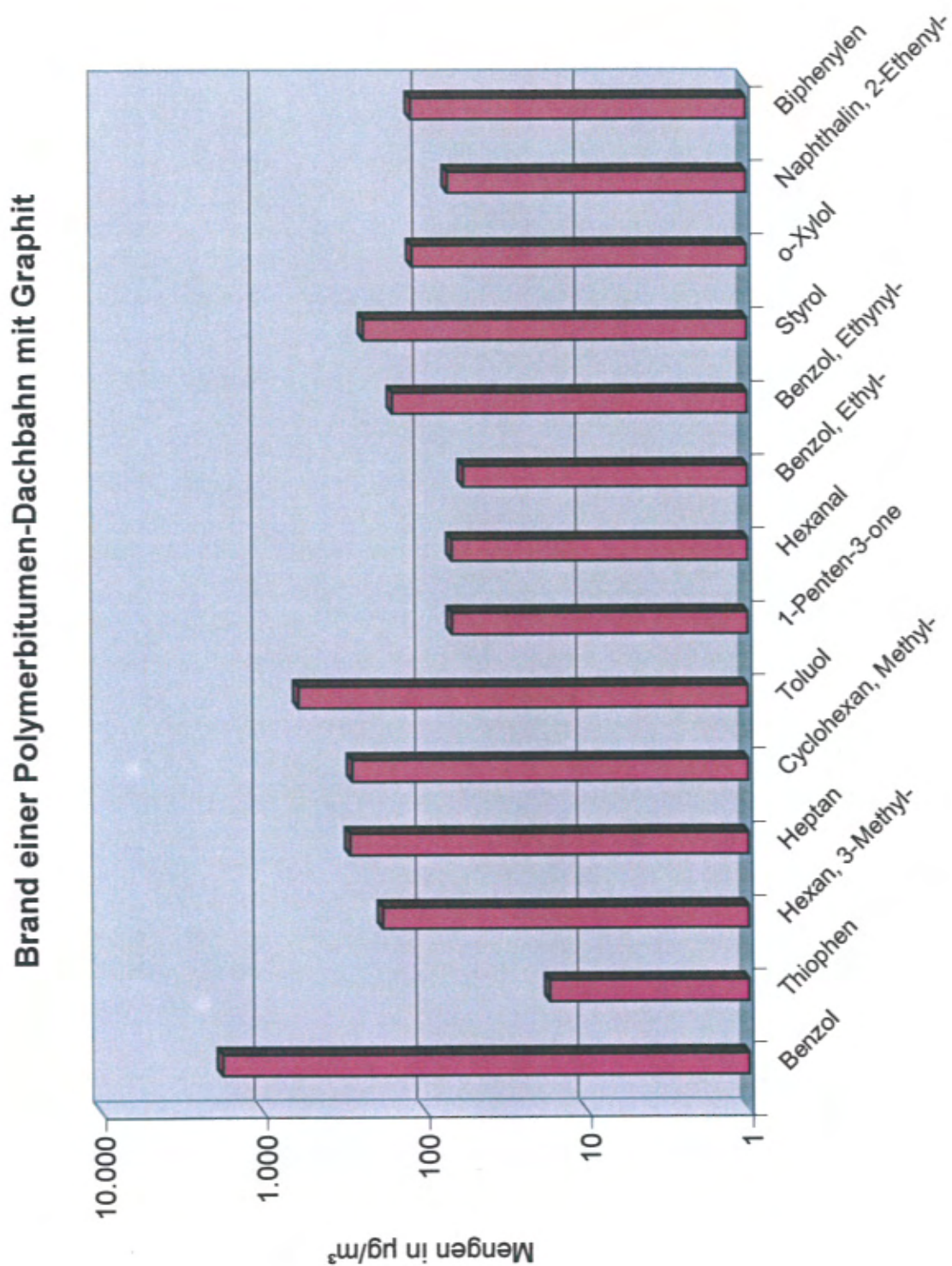


Diagramm 10

Brandversuche an Bedachungen nach DIN V ENV 1187  
 Polymerbitumenbahn (PYE V60 S4 mit Grafit)  
 entzündet mit Brandsatz (Heptan und Weichholz)  
 Probe nach 5 min



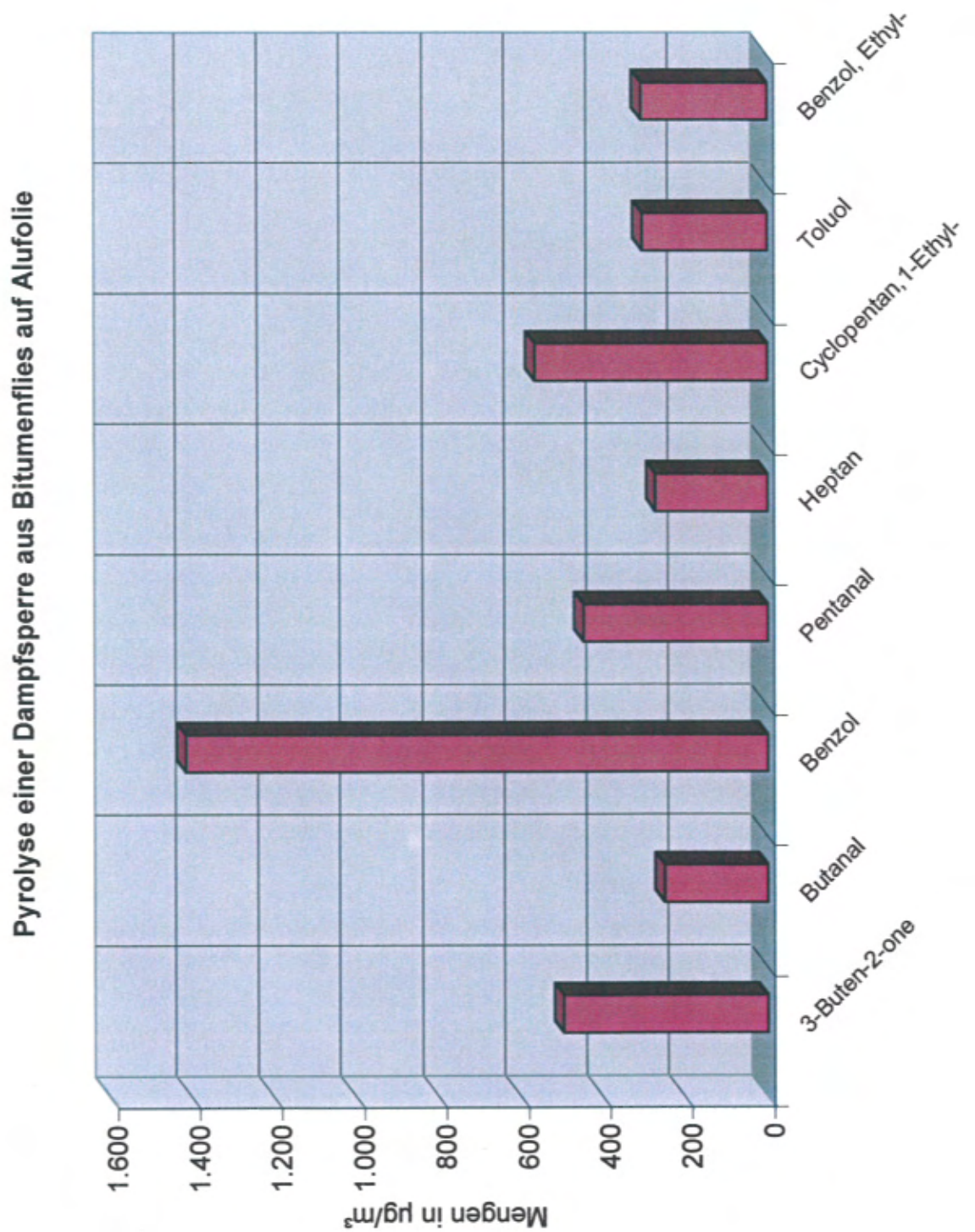


Diagramm 11

Pyrolyse einer Dampfsperre aus Bitumenflies auf Alufolie  
 Heizplattentemperatur zwischen 235 °C und 239 °C  
 Probe nach 15 min

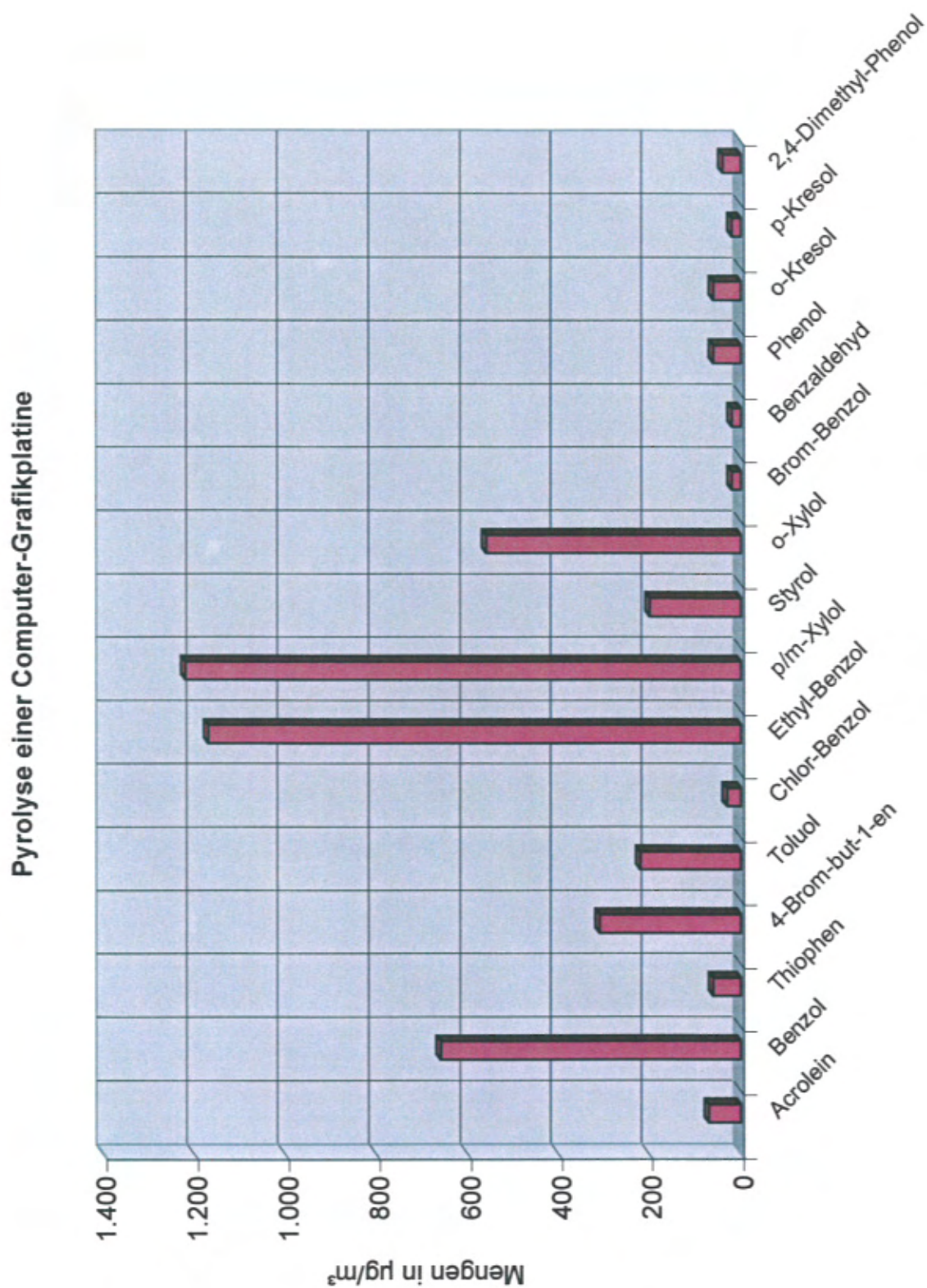


Diagramm 12

Pyrolyse einer Computer Grafikplatine  
 Heizplattentemperatur zwischen 325 °C und 375 °C  
 Probe nach 10 min



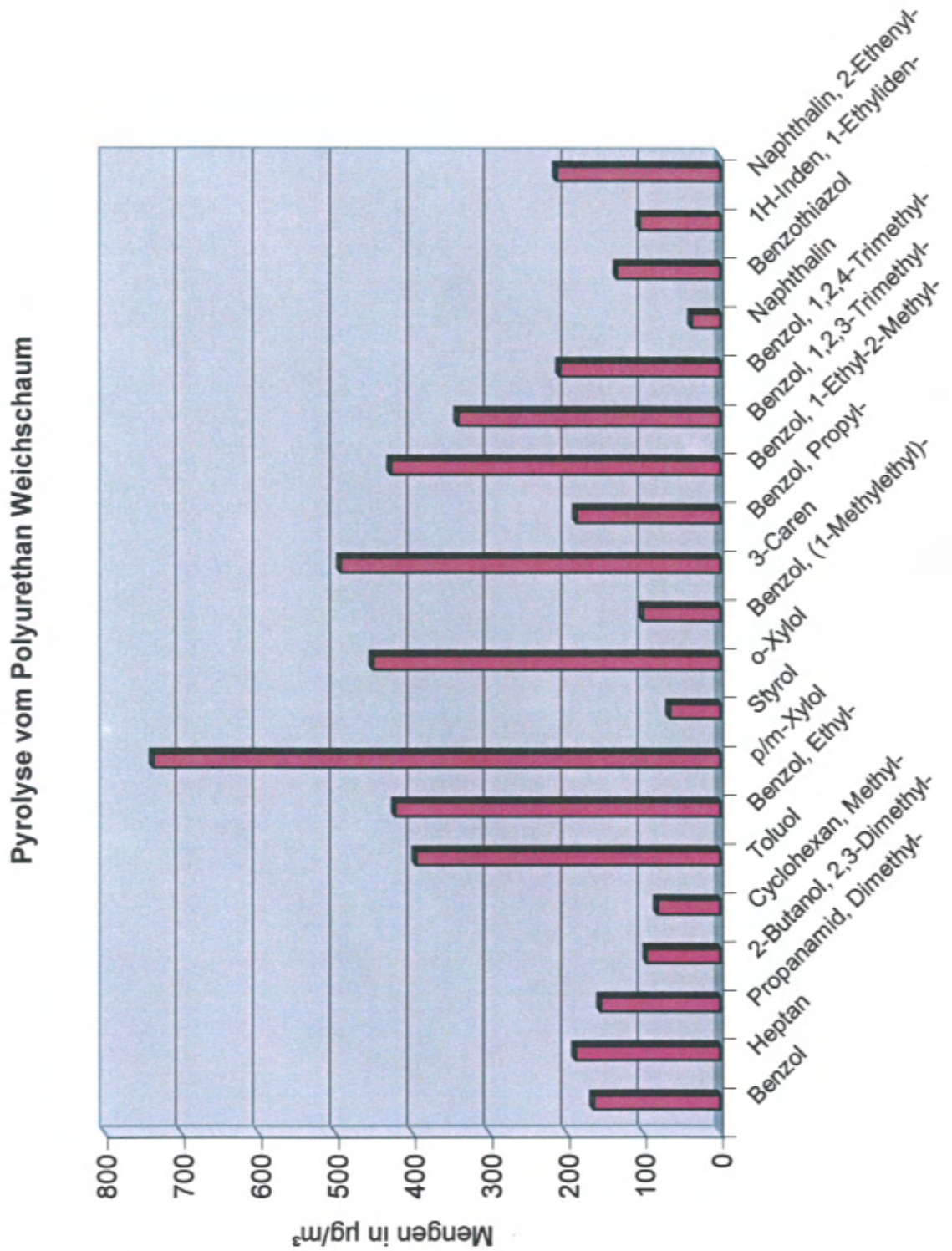


Diagramm 13

Pyrolyse von Polyurethan Weichschaum  
 Platte 20 x 120 x 200 mm  
 Heizplattentemperatur bei 187 °C  
 Probe nach 35 min

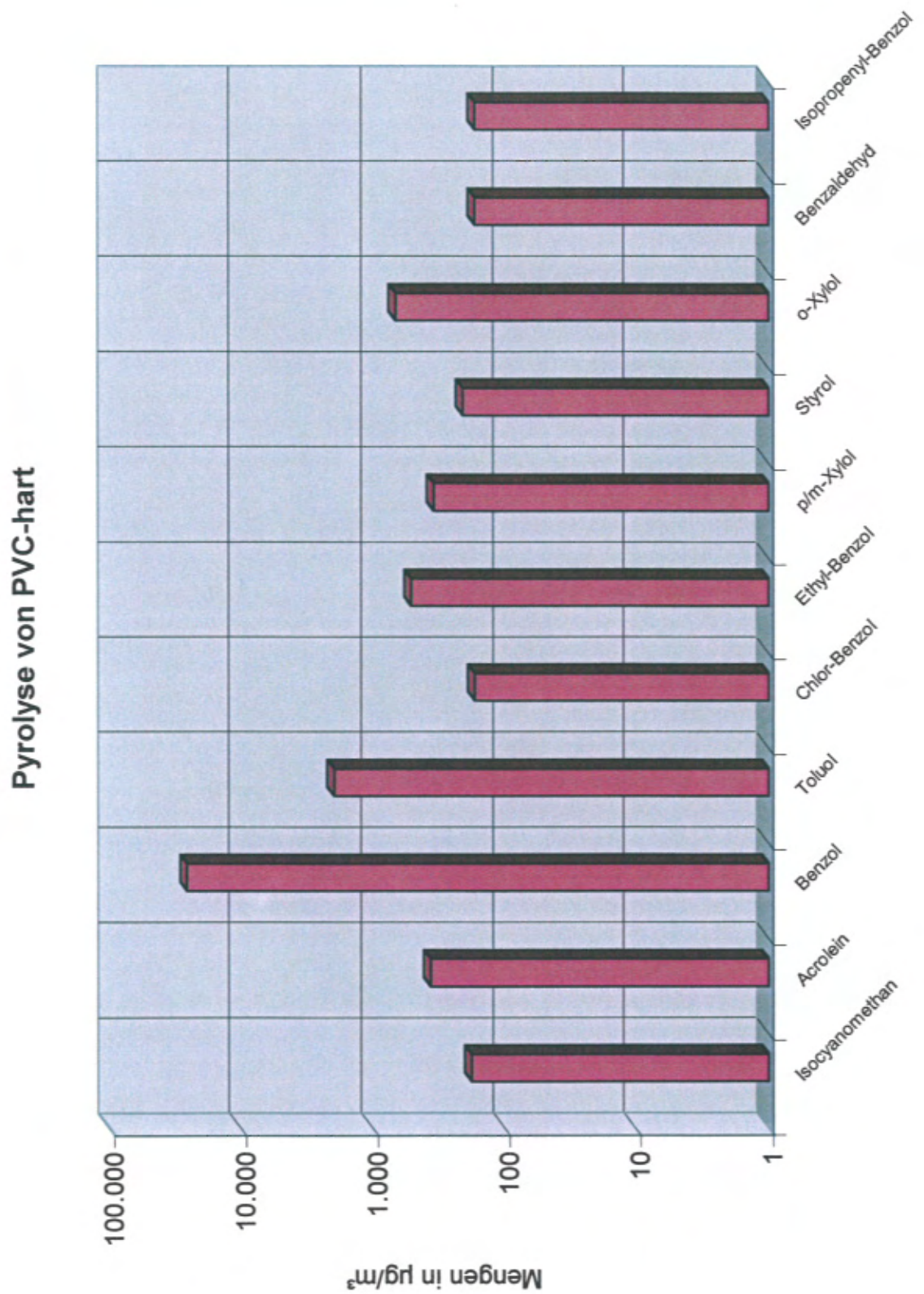


Diagramm 14

Pyrolyse von PVC-hart  
 Heizplattentemperatur zwischen 350 °C und 400 °C  
 Probe nach 26 min



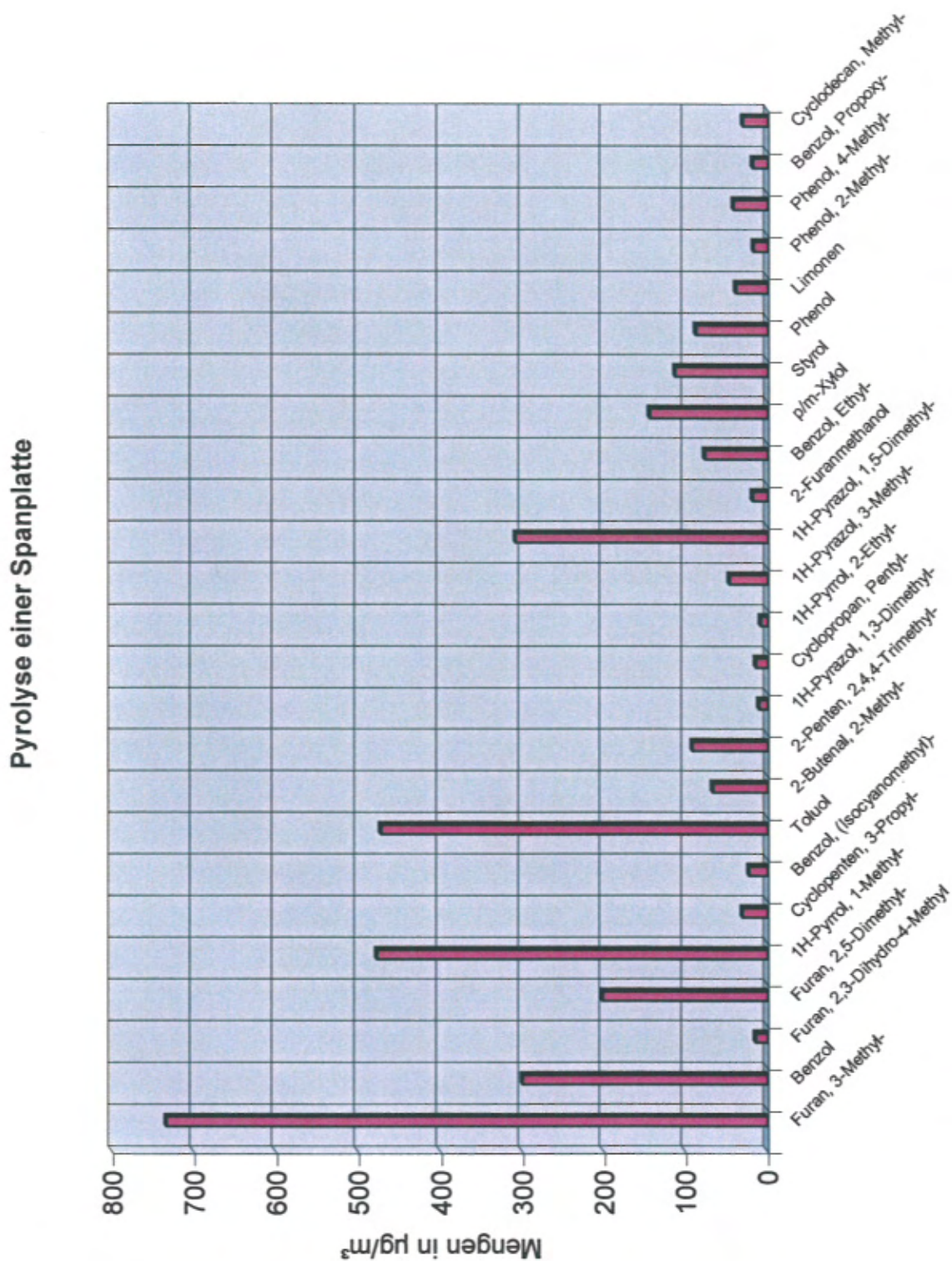


Diagramm 15

Pyrolyse einer beidseitig beschichteten Spanplatte  
 1 Stab 16 x 20 x 200 mm  
 Heizplattentemperatur zwischen 311 °C und 360 °C  
 Probe nach 15 min

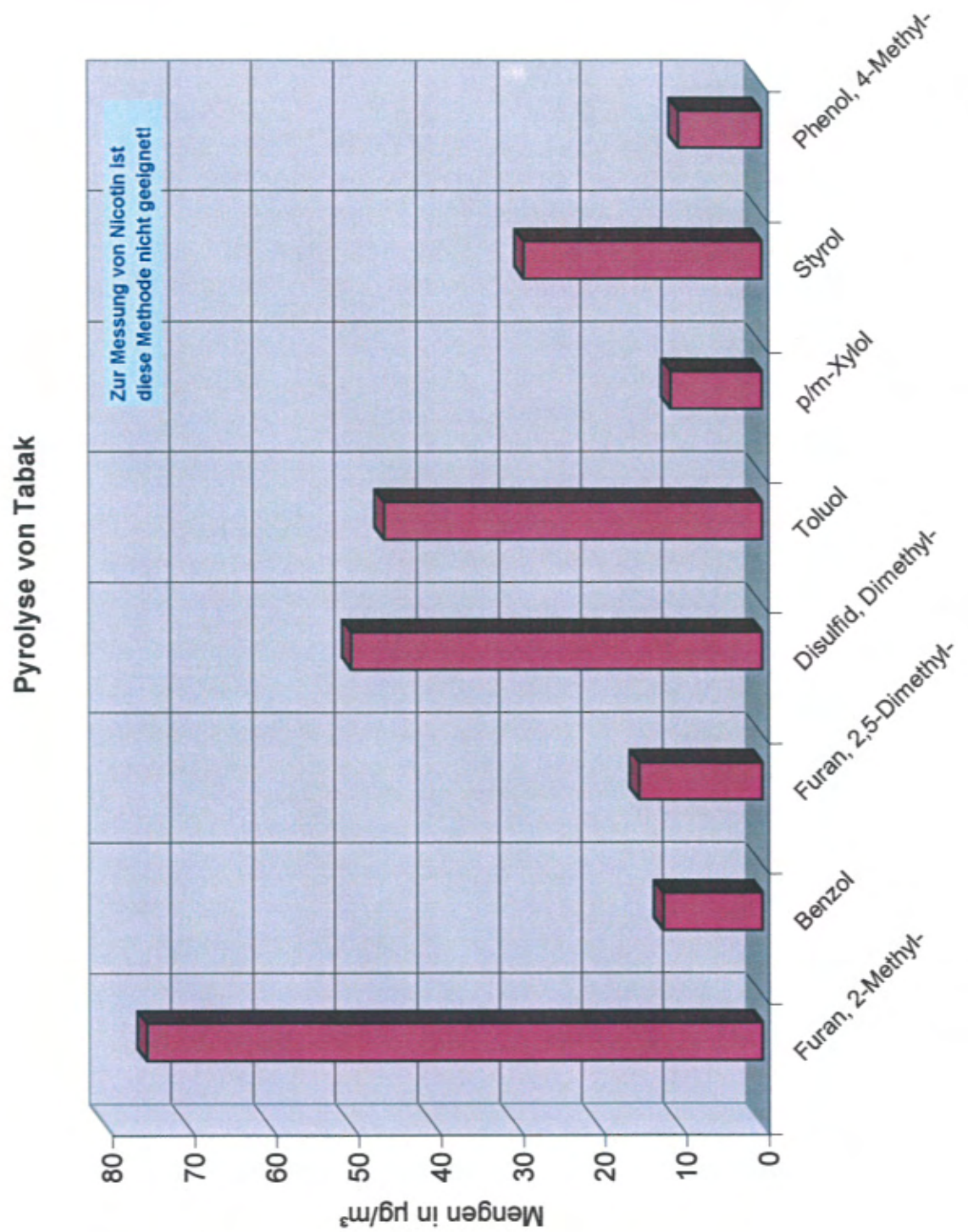


Diagramm 16

Pyrolyse von Tabak  
 10 g "Van Nelle" Feinschnitt  
 Heizplattentemperatur zwischen 165 °C und 376 °C  
 Probe nach 3 min



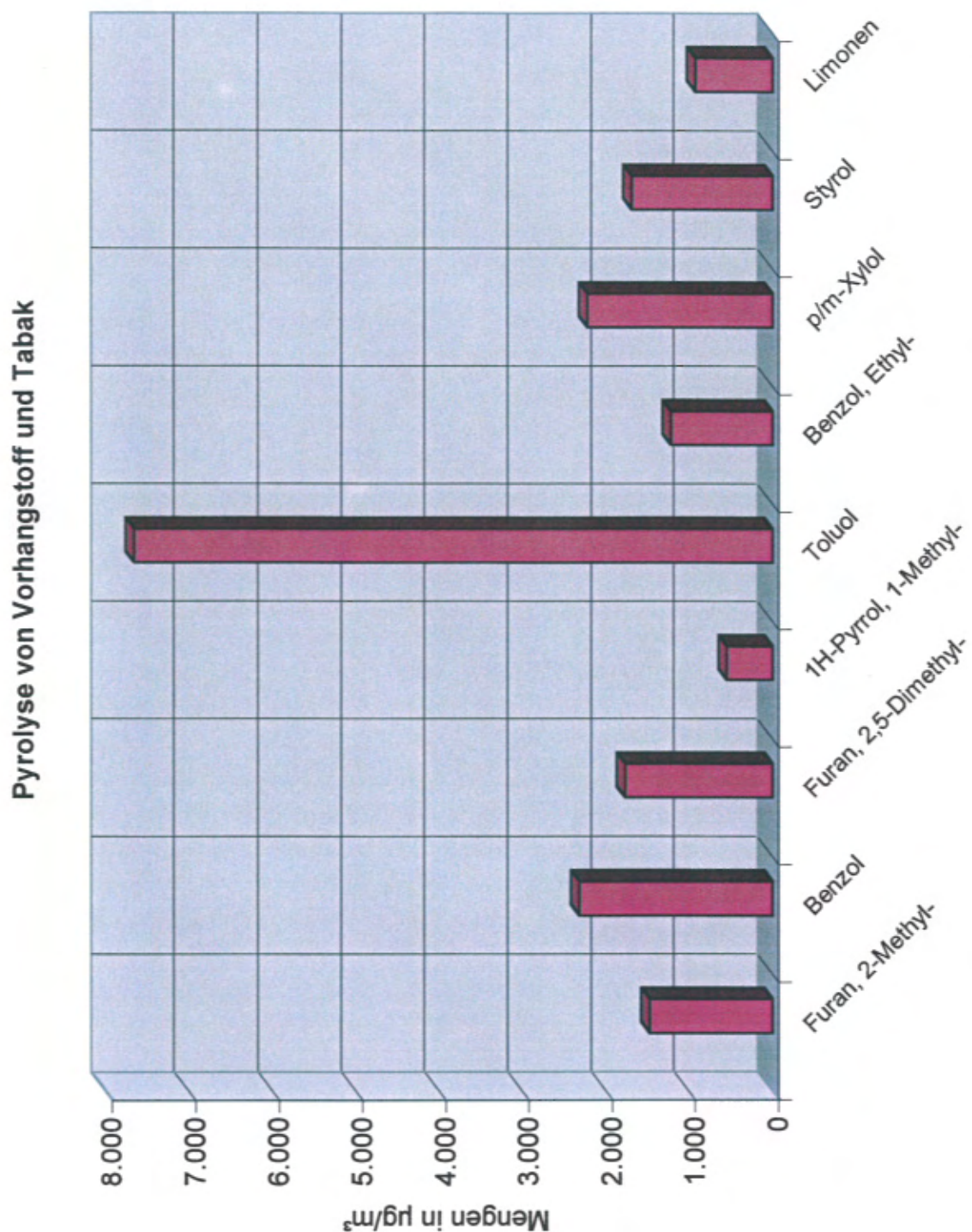


Diagramm 17

Pyrolyse von Vorhangstoff und Tabak  
 Stoffstreifen: 68 % Polyester, 21 % Viskose,  
 und 11 % Leinen  
 Tabak: 10 g "Van Nelle" Feinschnitt  
 Heizplattentemperatur zwischen 304 °C und 398 °C  
 Probe nach 13 min

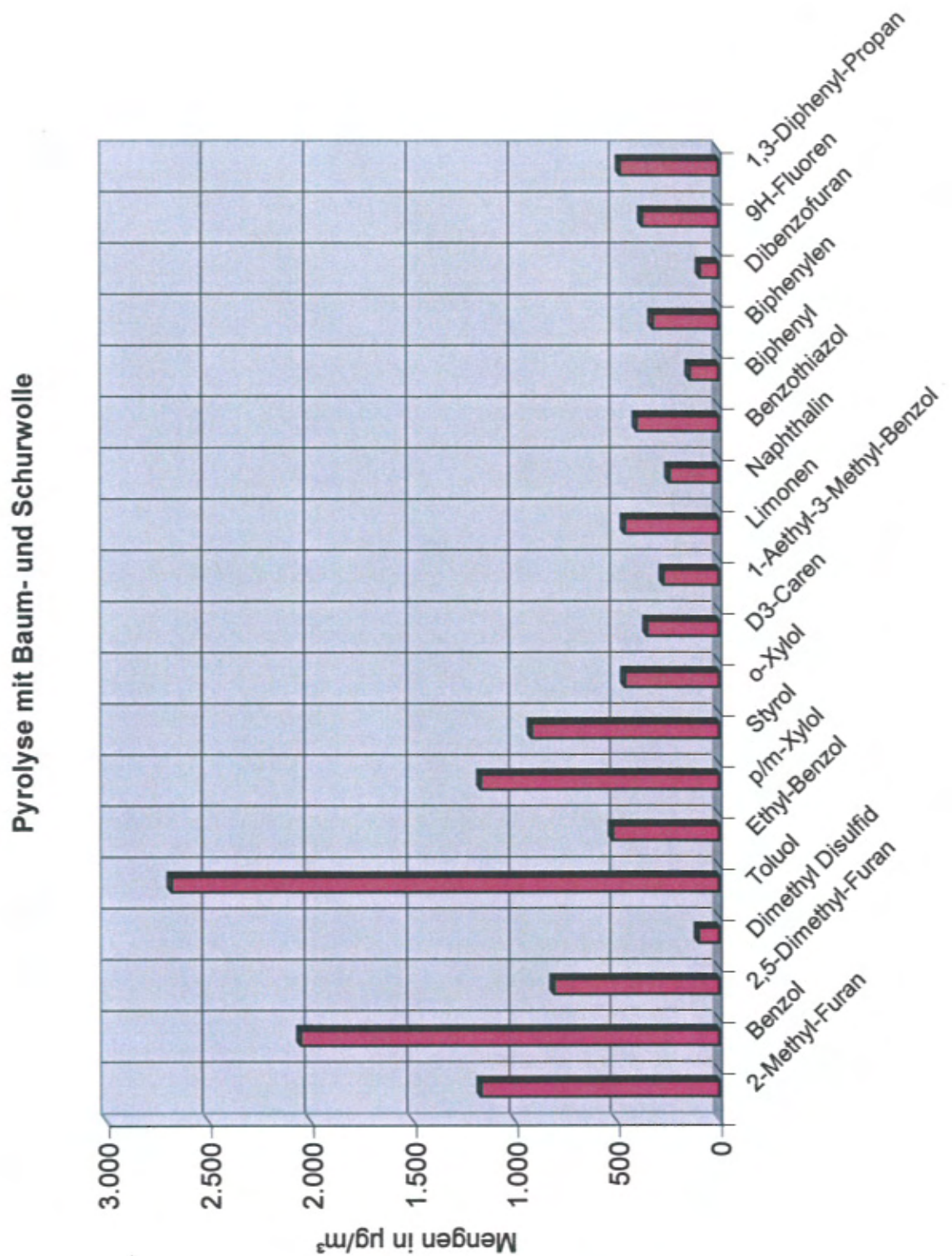


Diagramm 18

Pyrolyse von Baum- und Schurwolle

1. 75 % Baumwolle mit 25 % Viskose

2. 60 % Schurwolle mit 30 % Alpaca und 10 % Viskose

Heizplattentemperatur zwischen 227 °C und 345 °C

Probe nach 12 min



**Brand mit Heptan getränktem Weichholz**  
300 ml Probe nach 6 min

Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m <sup>3</sup>
Cyclobutan	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	287-23-0	524
Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	71-43-2	1.221
Cyclohexan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	110-82-7	259
Hexan, 3-Methyl-	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	589-34-4	4.458
Cyclopentan, 1,2-Dimethyl-	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	2452-99-5	2.613
Heptan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	142-82-5	12.055
Cyclohexan, Methyl-	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	108-87-2	7.826
Cyclopentan, Ethyl-	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	1640-89-7	689
Toluol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	108-88-3	229
3,4-Heptadien	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	2454-31-1	33
Benzol, Ethynyl-	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>	536-74-3	93
Styrol	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	100-42-5	108
Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	108-95-2	87
Phenol, 4-Methyl-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	106-44-5	41
Naphthalin, 2-Ethenyl-	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	827-54-3	23

Tabelle 1

Brand mit Heptan getränktem Weichholz

**Brand von Fichtenholz**  
300 ml Probe nach 5 min

Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
Benzol	C6.H6.	71-43-2	384
Hexan, 3-Methyl-	C7.H16.	589-34-3	440
Heptan	C7.H16.	142-82-5	929
Cyclohexan, Methyl-	C7.H14.	108-87-2	887
Toluol	C7.H8.	108-88-3	1.182
Benzol, Ethyl-	C8.H10.	100-41-4	235
p/m-Xylol	C8.H10.		377
Styrol	C8.H8.	100-42-5	94
o-Xylol	C8.H10.	95-47-6	245
3-Caren	C10.H16.	13466-78-9	150
Benzothiazol	C7.H5.N.S.	95-16-9	101
Naphthalin, 2-Ethenyl-	C12.H10.	827-54-3	61

Tabelle 2

Brand von Fichtenholz, entzündet mit Heptan getränkten Weichholzfaserstreifen.



**Brand von Polyethylen**  
300 ml Probe nach 10 min

Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
Cyclobutan	C4.H8.	287-23-0	159
Benzol	C6.H6.	71-43-2	227
Heptan	C7.H16.	142-82-5	195
Cyclohexan, Methyl-	C7.H14.	108-87-2	172
Toluol	C7.H8.	108-88-3	316
Ethen, Tetrachlor-	C2.Cl4.	127-18-4	59
Benzol, Ethyl-	C8.H10.	100-41-4	91
p/m-Xylol	C8.H10.		164
3-Caren	C10.H16.	13466-78-9	56

Tabelle 3

Brand von Polyethylen  
entzündet mit einem Gasbrenner

**Brand von Polyethylen und PVC-hart**  
400 ml Probe nach 12 min

Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
Benzol	C6.H6.	71-43-2	145
Methan, Tetrachlor-	C.Cl4.	56-23-5	33
Heptan	C7.H16.	142-82-5	147
2-Penten, 4,4-Dimethyl-	C7.H14.	26232-98-4	90
Disulfid, Dimethyl-	C2.H6.S2.	624-92-0	10
Toluol	C7.H8.	108-88-3	821
4-Octen, (Z)-	C8.H16.	7642-15-1	120
Ethen, Tetrachlor-	C2.Cl4.	127-18-4	205
Benzol, Chlor-	C6.H5.Cl.	108-90-7	84
Benzol, Ethyl-	C8.H10.	100-41-4	249
p/m-Xylol	C8.H10.		694
Styrol	C8.H8.	100-42-5	183
o-Xylol	C8.H10.	95-47-6	221
3-Caren	C10.H16.	13466-78-9	225
Benzol, Propyl-	C9.H12.	103-65-1	48
Benzol, 1-Ethyl-3-Methyl-	C9.H12.	620-14-4	86
Benzol, 1-Ethyl-2-Methyl-	C9.H12.	611-14-3	109
Benzothiazol	C7.H5.N.S.	95-16-9	27
Phthalic anhydrid	C8.H4.O3.	85-44-9	20

Tabelle 4

Brand von Polyethylen und PVC-hart  
entzündet mit einem Gasbrenner



**Brand von Holz, Polystyrol und PVC-hart**  
300 ml Probe nach 6 min

Substanz	Formel	Cas #	Menge µg/m³
Furan, 2-Methyl-	C5.H6.O.	534-22-5	68
1,5-Hexadien-3-yne	C6.H6.	821-08-9	78
1,3-Cyclohexadien	C6.H8.	592-57-4	47
1,4-Cyclohexadien	C6.H8.	628-41-1	53
Benzol	C6.H6.	71-43-2	78.201
Toluol	C7.H8.	108-88-3	14.773
Ethen, Tetrachlor-	C2.Cl4.	127-18-4	77
Benzol, Chlor-	C6.H5.Cl.	108-90-7	263
Benzol, Ethyl-	C8.H10.	100-41-4	1.500
Benzole, Ethynyl-	C8.H6.	536-74-3	7.002
Styrol	C8.H8.	100-42-5	43.412
o-Xylol	C8.H10.	95-47-6	111
Benzol, (1-Methylethyl)-	C9.H12.	98-82-8	63
Benzol, 1-Ethenyl-2-Methyl-	C9.H10.	611-15-4	35
Benzaldehyd	C7.H6.O.	100-52-7	207
Benzol, (1-Methylethenyl)-	C9.H10.	98-83-9	279
Benzofuran	C8.H6.O.	271-89-6	53
Benzol, 1-Propynyl-	C9.H8.	673-32-5	22
Naphthalin	C10.H8.	91-20-3	50
Benzothiazol	C7.H5.N.S.	95-16-9	29
Phthalic anhydrid	C8.H4.O3.	85-44-9	24
Naphthalin, 1-Methyl-	C11.H10.	90-12-0	7
1H-Inden, 1-Ethyliden-	C11.H10.	2471-83-2	17
Naphthalin, 2-Ethenyl-	C12.H10.	827-54-3	247
Biphenylen	C12.H8.	259-79-0	422
1,1'-Biphenyl, 4-Methyl-	C13.H12.	644-08-6	29
Dibenzofuran	C12.H8.O.	132-64-9	29
9H-Fluoren	C13.H10.	86-73-7	53
1,1'-Biphenyl, 3,4-Diethyl-	C16.H18.	61141-66-0	49

Tabelle 5

Brand von Holz, Polystyrol und PVC-hart  
entzündet mit einem Gasbrenner

**Brand von Polystyrol**  
300 ml Probe nach 7 min

Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
Benzol	C6.H6.	71-43-2	17.890
Toluol	C7.H8.	108-88-3	34.659
Benzol, Ethyl-	C8.H10.	100-41-4	2.209
Benzol, Ethynyl-	C8.H6.	536-74-3	12.003
Styrol	C8.H8.	100-42-5	70.933
Benzaldehyd	C7.H6.O.	100-52-7	189
Benzol, (1-Methylethenyl)-	C9.H10.	98-83-9	931
Benzol, 1-Propynyl-	C9.H8.	673-32-5	244

Tabelle 6

Brand von Polystyrol  
entzündet mit einem Gasbrenner



**Brand von Polyurethan Weichschaum**  
300 ml Probe nach 6 min

Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m <sup>3</sup>
Benzol	C6.H6.	71-43-2	591
Cyclohexan, Methyl-	C7.H14.	108-87-2	71
Toluol	C7.H8.	108-88-3	135
Benzol, Ethyl-	C8.H10.	100-41-4	27
p/m-Xylol	C8.H10.		32
Styrol	C8.H8.	100-42-5	46
Benzaldehyd	C7.H6.O.	100-52-7	7

Tabelle 7

Brand von Polyurethan Weichschaum  
entzündet mit einem Gasbrenner

Tabelle 8

Entzündete Zigaretten  
3 Gauloises Blonde mit Filter

Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m <sup>3</sup>
Entzündete Zigaretten 300 ml Probe nach 4 min			
2-Butanon	C4.H8.O.	78-93-3	274
Cyclohexan	C6.H12.	110-82-7	504
Furan, 2-Methyl-	C5.H6.O.	534-22-5	831
Pentan, 3-Methyl-	C6.H14.	96-14-0	162
2-Penten, 4-Methyl-	C6.H12.	691-38-3	701
1,4-Hexadien	C6.H12.	592-45-0	309
Benzol	C6.H6.	71-43-2	1.982
Cyclopentan, 1,2-Dimethyl-	C7.H14.	2452-99-5	260
Toluol	C7.H8.	108-88-3	4.947
Benzol, Ethyl-	C8.H10.	100-41-4	757
p/m-Xylo	C8.H10.		1.882
Styrol	C8.H8.	100-42-5	371
o-Xylo	C8.H10.	95-47-6	253
1-Octanol	C8.H18.O.	111-87-5	231
Benzothiazol	C7.H5.N.S.	95-16-9	153
Naphthalin, 2-Ethenyl-	C12.H10.	827-54-3	90

**Brand einer Polymerbitumen-Dachbahn mit Calciumborat**  
300 ml Probe nach 5 min

Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
Benzol	C6.H6.	71-43-2	1.187
Thiophen	C4.H4.S.	110-02-1	13
Hexan, 3-Methyl-	C7.H16.	589-34-4	39
Heptan	C7.H16.	142-82-5	195
2-Hepten	C7.H14.	592-77-8	50
3-Hepten	C7.H14.	592-77-9	34
Cyclohexan, Methyl-	C7.H14.	108-87-2	113
Toluol	C7.H8.	108-88-3	508
1-Penten-3-one	C5.H8.O.	1629-58-9	75
Hexanal	C6.H12.O.	66-25-1	52
4-Octen, (Z)-	C8.H16.	7642-15-1	39
Ethen, Tetrachlor-	C2.Cl4.	127-18-4	40
Benzol, Ethyl-	C8.H10.	100-41-4	87
p/m-Xylol	C8.H10.		73
Styrol	C8.H8.	100-42-5	97
o-Xylol	C8.H10.	95-47-6	24
Naphthalin, 2-Ethenyl-	C12.H10.	827-54-3	80

Tabelle 9

Brandversuche an Bedachungen nach DIN V ENV 1187  
Polymerbitumenbahn (PYE V60 S4 mit Calciumborat)  
entzündet mit Brandsatz (Heptan und Weichholz)



**Brand einer Polymerbitumen-Dachbahn mit Grafit**  
300 ml Probe nach 5 min

Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
Benzol	C6.H6.	71-43-2	1.782
Thiophen	C4.H4.S.	110-02-1	17
Hexan, 3-Methyl-	C7.H16.	589-34-4	182
Heptan	C7.H16.	142-82-5	288
Cyclohexan, Methyl-	C7.H14.	108-87-2	279
Toluol	C7.H8.	108-88-3	597
1-Penten-3-one	C5.H8.O.	1629-58-9	67
Hexanal	C6.H12.O.	66-25-1	67
Benzol, Ethyl-	C8.H10.	100-41-4	57
Benzol, Ethynyl-	C8.H6.	536-74-3	155
Styrol	C8.H8.	100-42-5	232
o-Xylol	C8.H10.	95-47-6	116
Naphthalin, 2-Ethenyl-	C12.H10.	827-54-3	70
Biphenylen	C12.H8.	259-79-0	117

Tabelle 10

Brandversuche an Bedachungen nach DIN V ENV 1187  
Polymerbitumenbahn (PYE V60 S4 mit Grafit)  
entzündet mit Brandsatz (Heptan und Weichholz)

Pyrolyse einer Dampfsperre aus Bitumenflies auf Alufolie  
500 ml Probe nach 15 min

Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m <sup>3</sup>
3-Buten-2-one	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O.	78-94-4	497
Butanal	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O.	123-72-8	249
Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> .	71-43-2	1.416
Pentanal	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O.	110-62-3	447
Heptan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> .	142-82-5	271
Cyclopentan, 1-Ethyl-	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> .	2146-38-5	566
Toluol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> .	108-88-3	303
Benzol, Ethyl-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> .	100-41-4	306

Tabelle 11

Pyrolyse einer Dampfsperre aus Bitumenflies auf Alufolie  
Heizplattentemperatur zwischen 235 °C und 239 °C

**Pyrolyse einer Computer-Grafikplatine**  
500 ml Probe nach 10 min

Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m <sup>3</sup>
Acrolein	C3.H4.O.	107-02-8	70
Benzol	C6.H6.O.F24.	71-43-2	660
Thiophen	C4.H4.S.	110-02-1	60
4-Brom-but-1-en	C4.H7.BR.	5.162-44-7	310
Toluol	C7.H8.O.	108-88-3	220
Chlor-Benzol	C6.H5.Cl.	108-90-7	30
Ethyl-Benzol	C8.H10.O.	100-41-4	1.170
p/m-Xylol	C8.H10.O.	106-42-3	1.220
Styrol	C8.H8.	100-42-5	200
o-Xylol	C8.H10.O.	95-47-6	560
Brom-Benzol	C6.H5.BR.	108-86-1	20
Benzaldehyd	C7.H6.O.	100-52-7	20
Phenol	C6.H6.O.	108-95-2	60
o-Kresol	C7.H8.O.	95-48-7	60
p-Kresol	C7.H8.O.	106-44-5	20
2,4-Dimethyl-Phenol	C8.H10.O.	105-67-9	40

Tabelle 12

Pyrolyse einer Computer Grafikplatine  
Heizplattentemperatur zwischen 325 °C und 375 °C



Tabelle 13

Pyrolyse von Polyurethan Weichschaum  
 Platte 20 x 120 x 200 mm  
 Heizplattentemperatur bei 187 °C

**Pyrolyse von Polyurethan Weichschaum**  
 300 ml Probe nach 35 min

Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m <sup>3</sup>
Benzol	C6.H6.	71-43-2	165
Heptan	C7.H16.	142-82-5	189
Propanamid, Dimethyl-	C5.H11.O.N.	758-96-3	156
2-Butanol, 2,3-Dimethyl-	C6.H14.O.	594-60-5	96
Cyclohexan, Methyl-	C7.H14.	108-87-2	82
Toluol	C7.H8.	108-88-3	396
Benzol, Ethyl-	C8.H10.	100-41-4	423
p/m-Xylol	C8.H10.		737
Styrol	C8.H8.	100-42-5	66
o-Xylol	C8.H10.	95-47-6	452
Benzol, (1-Methylethyl)-	C9.H12.	98-82-8	101
3-Caren	C10.H16.	13466-78-9	494
Benzol, Propyl-	C9.H12.	103-65-1	188
Benzol, 1-Ethyl-2-Methyl-	C9.H12.	611-14-3	429
Benzol, 1,2,3-Trimethyl-	C9.H12.	526-73-8	342
Benzol, 1,2,4-Trimethyl-	C9.H12.	95-63-6	210
Naphthalin	C10.H8.	91-20-3	37
Benzothiazol	C7.H5.N.S.	95-16-9	135
1H-Inden, 1-Ethyliden-	C11.H10.	2471-83-2	105
Naphthalin, 2-Ethenyl-	C12.H10.	827-54-3	214

**Pyrolyse von PVC-hart**  
500 ml Probe nach 26 min

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

Tabelle 14

Pyrolyse von PVC-hart  
Heizplattentemperatur zwischen 350 °C und 400 °C

**Pyrolyse einer Spanplatte**  
300 ml Probe nach 15 min

Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m <sup>3</sup>
Furan, 3-Methyl-	C5.H6.O.	930-27-8	733
Benzol	C6.H6.	71-43-2	299
Furan, 2,3-Dihydro-4-Methyl	C5.H8.O.	34314-83-5	14
Furan, 2,5-Dimethyl-	C6.H8.O.	625-86-5	201
1H-Pyrrrol, 1-Methyl-	C5.H7.N.	96-54-8	477
Cyclopenten, 3-Propyl-	C8.H14.	34067-75-9	30
Benzol, (Isocyanomethyl)-	C8.H7.N.	10340-91-7	22
Toluol	C7.H8.	108-88-3	472
2-Butenal, 2-Methyl-	C5.H8.O.	497-03-0	66
2-Penten, 2,4,4-Trimethyl-	C8.H16.	107-40-4	91
1H-Pyrazol, 1,3-Dimethyl-	C5.H8.N2.	694-48-4	10
Cyclopropan, Pentyl-	C8.H16.	2511-91-3	14
1H-Pyrrrol, 2-Ethyl-	C6.H9.N.	1551-06-0	8
1H-Pyrazol, 3-Methyl-	C4.H6.N2.	1453-58-3	46
1H-Pyrazol, 1,5-Dimethyl-	C5.H8.N2.	694-31-5	308
2-Furanmethanol	C5.H6.O2.	98-00-0	18
Benzol, Ethyl-	C8.H10.	100-41-4	76
p/m-Xylol	C8.H10.		143
Styrol	C8.H8.	100-42-5	112
Phenol	C6.H6.O.	108-95-2	87
Limonen	C10.H16.	138-86-3	38
Phenol, 2-Methyl-	C7.H8.O.	95-48-7	17
Phenol, 4-Methyl-	C7.H8.O.	106-44-5	41
Benzol, Propoxy-	C9.H12.O.	622-85-5	18
Cyclodecan, Methyl-	C11.H22.	13151-43-4	30

Tabelle 15

Pyrolyse einer beidseitig beschichteten Spanplatte  
1 Stab 16 x 20 x 200 mm  
Heizplattentemperatur zwischen 311 °C und 360 °C



Pyrolyse von Tabak  
400 ml Probe nach 3 min

Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m <sup>3</sup>
Furan, 2-Methyl-	C5.H6.O.	534-22-5	75
Benzol	C6.H6.	71-43-2	12
Furan, 2,5-Dimethyl-	C6.H8.O.	625-86-5	15
Disulfid, Dimethyl-	C2.H6.S2.	624-92-0	50
Toluol	C7.H8.	108-88-3	46
p/m-Xylol	C8.H10.		11
Styrol	C8.H8.	100-42-5	29
Phenol, 4-Methyl-	C7.H8.O.	106-44-5	10

Tabelle 16

Pyrolyse von Tabak  
10 g "Van Nelle" Feinschnitt  
Heizplattentemperatur zwischen 165 °C und 376 °C

**Pyrolyse von Vorhangstoff und Tabak**  
400 ml Probe nach 13 min

Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m <sup>3</sup>
Furan, 2-Methyl-	C5,H6,O.	534-22-5	1.477
Benzol	C6,H6.	71-43-2	2.322
Furan, 2,5-Dimethyl-	C6,H8,O.	625-86-5	1.773
1H-Pyrol, 1-Methyl-	C5,H7,N.	96-54-8	542
Toluol	C7,H8.	108-88-3	7.658
Benzol, Ethyl-	C8,H10.	100-41-4	1.217
p/m-Xylol	C8,H10.		2.225
Styrol	C8,H8.	100-42-5	1.692
Limonen	C10,H16	138-86-3	923

Tabelle 17

Pyrolyse von Vorhangstoff und Tabak  
Stoffstreifen: 68 % Polyester, 21 % Viskose,  
und 11 % Leinen  
Tabak: 10 g "Van Nelle" Feinschnitt  
Heizplattentemperatur zwischen 304 °C und 398 °C

Pyrolyse von Baum- und Schurwolle  
500 ml Probe nach 12 min

Substanz	Formel	CAS - Nr.	Menge µg/m³
2-Methyl-Furan	C5.H6.O.	534-22-5	1.170
Benzol	C6.H6.	71-43-2	2.050
2,5-Dimethyl-Furan	C6.H8.O.	625-86-5	810
Dimethyl Disulfid	C2.H6.S2.	624-92-0	100
Toluol	C7.H8.	108-88-3	2.680
Ethyl-Benzol	C8.H10.	100-41-4	520
p/m-Xylol	C8.H10.	106-42-3	1.170
Styrol	C8.H8.	100-42-5	920
o-Xylol	C8.H10.	95-47-6	460
D3-Caren	C10.H16.	13.466-78-9	350
1-Aethyl-3-Methyl-Benzol	C9.H12.	620-14-4	270
Limonen	C10.H16.	138-86-3	460
Naphthalin	C10.H8.	91-20-3	240
Benzothiazol	C7.H5.N.S.	95-16-9	400
Biphenyl	C12.H10.	92-52-4	140
Biphenylen	C12.H8.	259-79-0	320
Dibenzofuran	C12.H8.O.	132-64-9	90
9H-Fluoren	C13.H10.	86-73-7	370
1,3-Diphenyl-Propan	C15.H16.	1.081-75-0	480

Tabelle 18

Pyrolyse von Baum- und Schurwolle  
1. 75 % Baumwolle mit 25 % Viskose  
2. 60 % Schurwolle mit 30 % Alpaca und 10 % Viskose  
Heizplattentemperatur zwischen 227 °C und 345 °C