



Institut für Brand- und Katastrophenschutz, Biederitzer Straße 5, 39175 Heyrothsberge

Laborpraktikum am IBK Heyrothsberge

Abteilung Forschung

Studiengang „Sicherheit und Gefahrenabwehr“

Bestimmung der Permeation von Kohlenmonoxid durch Baustoffe

Ansprechpartner: Sandra Wegner

Sandra.Wegner@ibk.sachsen-anhalt.de

Inhalt:

1. Grundlagen
2. Aufgabenstellung
3. Beschreibung des Versuchsaufbaus
4. Literatur

1. Grundlagen

1.1 Motivation

Gegenstand des Praktikums ist die Bestimmung der Permeation von Kohlenstoffmonoxid durch Baumaterialien.

In den letzten Jahren war ein deutlicher Anstieg der Vergiftungsfälle durch Inhalation von Kohlenstoffmonoxid (CO), zum Teil durch Unfall (z. B. CO-Freisetzung aus defekten Heizungsanlagen, durch unsachgemäßen Umgang mit Zier- und Heizkaminen, Freisetzung bei der unvollständigen Verbrennung der Kohle in Shisha-Bars) oder in suizidaler Absicht (z. B. durch Abbrennen von Holzkohle in geschlossenen Räumen), zu verzeichnen [1].

Dabei wurde angenommen, dass sich das freigesetzte CO nicht nur durch Diffusion durch Freiräume, wie Kabelschächte und Schlüssellocher, sondern auch durch Permeation durch die Wände im gesamten Gebäude ausbreitet. Inwiefern die Permeation durch die einzelnen Baustoffe wirklich die Ursache für die Ausbreitung des Kohlenstoffmonoxids war, ist unklar. Da es aktuell nur eine geringe belastbare Datenbasis gibt, aus der sich schließen lässt, ob und wieviel CO durch Baustoffe dringen kann, wird am IBK (Abteilung Forschung) aktuell das Permeationsvermögen von CO durch verschiedene Baustoffe getestet.

1.2 Bisherige Forschung

Hampson et al. [2] konnten zeigen, dass CO sehr gut durch Gipskartonwände treten kann. Inwiefern daraus Rückschlüsse auf andere Baustoffe möglich sind, ist unbekannt. Des Weiteren wird auf einen Review-Artikel der Fire Protection Research Foundation [3] verwiesen. In diesem werden die bislang erzielten Ergebnisse zur CO-Diffusion zusammengetragen. In den meisten Fällen wurden auch Gipskartonplatten untersucht. Zusätzlich wird aus der Permeation von VOCs (volatile organic compounds) durch Wände rückgeschlossen [4-6], dass auch der Durchtritt von CO zu erwarten wäre. Es gibt aber darüber hinaus, außer einigen Indizien bei konkreten Einsatzsituationen [7], keine weiteren belastbaren Daten zu dem entsprechenden Sachverhalt. Ein erster Forschungsbericht zum Thema Diffusion und Permeation von CO durch Baustoffe ist 2019 am IBK erschienen [8].

1.3 Aktuelle Forschung und Schlussfolgerung

Da die Datenlage vorerst äußerst übersichtlich war und konkrete Messungen nur an Gipskartonwänden durchgeführt wurden, wurde am IBK ein Versuchsstand errichtet, mit dem unter-

schiedliche Baumaterialien auf ihre CO-Durchlässigkeit untersucht werden können. Es wurden bereits verschiedene Baustoffproben vermessen und alle zeigten eine deutliche Permeation von CO. Um diese Werte zu bestätigen und eine größere Statistik zu erstellen, werden im Rahmen dieses Praktikums Messungen zur CO-Permeation an verschiedenen Baustoffen durchgeführt. Es ist möglich, dass im Rahmen des Praktikums aus Sicherheitsgründen die Permeation von Propan durch Baustoffe untersucht wird. Die vorliegenden Mechanismen sind die gleichen wie bei CO.

2. Aufgabenstellung

Vorbereitende Aufgaben

1. Informieren Sie sich über das Messprinzip und den allgemeinen Geräteaufbau der Infrarotspektroskopie.
2. Informieren Sie sich über die Definitionen von Diffusion (Fick'sche Gesetze) und Permeation.
3. Informieren Sie sich über die Eigenschaften von CO. Welche Auswirkung hat CO auf den menschlichen Körper? Warum ist CO problematisch?
4. Welche Möglichkeiten gibt es außerdem um den CO-Gehalt zu messen?

Aufgaben am Praktikumstag

1. Berechnen Sie die Kohlenstoffmonoxid-Konzentration der Ihnen vorgelegten Einsatzlage.
2. Vermessen Sie die Permeation durch einen Baustoff wie folgt:
 - 2.1 Umziehen Sie die Mantelfläche der Baustoffprobe mit Parafilm und spannen Sie sie in die Versuchsanordnung ein. Dichten Sie den Aufbau mit gasdichtem Klebeband ab.
 - 2.2 Schalten Sie zur Selbstsicherheit die CO-Warner ein. Einer sollte sich neben der Versuchsanordnung befinden, ein anderer an der Prüfgasflasche.
 - 2.3 Fahren sie den PC hoch und starten die Software Calcmat. Die Erklärung der Software erfolgt durch die betreuende Person.
 - 2.4 Der Versuchsaufbau muss vor der eigentlichen Messung mit Stickstoff gespült werden. Nehmen Sie ein Nullspektrum auf.
 - 2.5 Für die eigentliche Messung wird diese zuerst in der Software benannt, dann eine zyklische Messung eingestellt und gestartet. Der untere Gaskreislauf wird geschlossen (durch Umlegen von zwei Zweiwegehähnen). Bei Beginn einer neuen Minute wird der Prüfgasdruckbehälter mit Kohlenstoffmonoxid geöffnet. Notieren Sie die Zeit beim Öffnen.
 - 2.6 Beim Erreichen einer CO-Konzentration von 1500 ppm wird der Kohlenstoffmonoxid-zustrom, durch Schließen des Druckbehälters, gestoppt.

- 2.7 Wenn der CO-Fluss auf null abgefallen ist, kann das System gespült werden. Dazu wird der untere Gaskreislauf geöffnet.
- 2.8 Die Daten werden in Form einer txt-Datei auf einen mitzubringenden USB-Stick kopiert.
- 2.9 Spülen Sie das System ausreichend lang.
3. Vermessen Sie die erste Probe erneut und danach eine zweite Probe eines anderen Baustoffs. Verfahren Sie wie bei der ersten Probe. Das Aufnehmen eines Nullspektrums ist nicht nötig.

Nachbereitung/ Ergebnisprotokoll

Es ist ein Protokoll anzufertigen, in dem die Lösungen bzw. Antworten der oben gestellten Aufgaben kurz dargelegt, alle Versuchsdaten dokumentiert und die grafischen Auswertungen und Berechnung gezeigt werden.

Die grafischen Auswertungen und Berechnungen sollten enthalten:

1. die grafische Darstellung der gemittelten Konzentrationswerte für Probe 1 mit angegebener Standardabweichung zum Vergleich beider Durchläufe.
2. die grafische Darstellung des Konzentrationsverlaufs der zweiten Probe.
3. die Berechnung der stofflichen Permeationsrate (in $\mu\text{g}/\text{s}/\text{m}^3$) für alle Versuchswerte. Diese Werte werden ebenfalls grafisch über der Zeit dargestellt. (Hinweise: Es müssen die beiden vorhandenen Temperaturen im Gaskreislauf beachtet werden. Nach Ermittlung der CO-Volumina in beiden Temperaturbereichen, können die CO-Massen berechnet werden.)
4. Die Werte und Fehler sind zu diskutieren. Berechnungen nachvollziehbar, mit Erläuterung der verwendeten Symbole, zu zeigen.

Generell ist auf eine übliche Protokollform (z.B. Einleitung, Grundlagen, Durchführung, Ergebnisse und Diskussion, Zusammenfassung) mit vernünftiger grafischer Darstellung (Lesbarkeit der Achsenbeschriftungen, geeignete Wertebereiche) zu achten.

3. Beschreibung des Versuchsaufbaus

Mit dem Versuchsaufbau müssen vier Ziele erreicht werden:

1. Es muss zweifelsfrei die Permeation durch Baustoffe ermittelt werden können, wobei Leckagen und Bypässe strikt auszuschließen sind. Leckagen könnten dazu führen, dass die Permeation als zu niedrig angenommen wird, Bypässe könnten die Permeation massiv erhöhen.
2. Es muss möglich sein, verschiedene Baustoffe, ohne umfangreiche Umbaumaßnahmen zu vermessen. Nur so ist sichergestellt, dass möglichst viele Experimente zeitnah durchgeführt werden können. Dies ist besonders wichtig, da eine statistische Auswertung (z.B. Standardabweichung) erst ab einer genügend großen Grundgesamtheit sinnvoll ist.
3. Die Ergebnisse müssen reproduzierbar sein.
4. Die Bestimmung des CO-Gehaltes muss ohne invasive, das heißt die Stoffzusammensetzung verändernde Maßnahmen, auch während des Permeationsprozesses möglich sein.

Diese vier Bedingungen werden durch den folgenden Versuchsaufbau, dargestellt in Abb. 1, realisiert.



Abb. 1 Versuchsaapparaturen von links nach rechts: FTIR, davor: Differenzdruckmesser, Umrichter der Gaspumpe, Gaspumpe, 2-Kammer-Versuchsstand

Die Gesamtapparatur besteht aus zwei durch den Baustoff getrennten Gasräumen. Der Gasraum über der Probe ist mit einem Prüfgasdruckbehälter mit einem Stickstoff-Kohlenstoffmonoxid-Gemisch verbunden. Das Gemisch strömt ständig nach, so dass der CO-Gehalt über der Probe konstant ist. Der Gasfluss kann an einem Rotameter direkt hinter dem Druckbehälter eingestellt werden. Das Gaslaufschema ist in Abb. 2 angegeben.

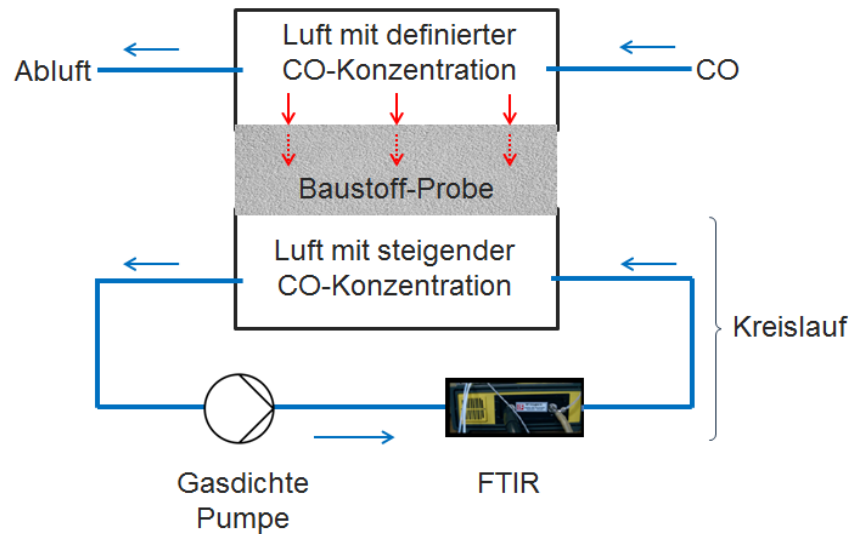


Abb. 2 Gaslaufschema der Permeationsversuche

Der Gasraum unter der Probe wird im Kreis geführt. Er wird vor Beginn der Messung geschlossen. Wichtig ist hierbei, dass CO grundsätzlich nur durch den Baustoff zur unteren Seite treten kann. Somit ist besonders auf den Ausschluss von Leckagen zu achten. Im unteren Kreislauf sollte die CO-Konzentration, in Abhängigkeit des verwendeten Baustoffes und in Abhängigkeit der Permeationszeit, geringer sein als auf der oberen Seite. Für eine funktionierende Zirkulation ist es deshalb unbedingt notwendig eine absolut dichte Pumpe zu verwenden. Jeder Verlust an CO-Konzentration verfälscht die Messdaten und kann im schlimmsten Fall dazu führen, dass die Aussage getroffen wird, dass CO nicht durch Baustoffe permeiert. Das ist möglich, wenn die Permeation sehr langsam erfolgt und nur sehr geringe Konzentrationen an CO in der unteren Seite ankommen. Wenn diese geringen Konzentrationen durch eine „undichte“ Pumpe immer wieder verdünnt werden, kann sich CO nicht anreichern, und die Permeation wird massiv unterschätzt.

3.1 Messzelle

Als Einspannung für den Baustoff wurde eine Messzelle, siehe Abb. 3 und Abb. 4, die ursprünglich zur Messung von Schadstoffdurchbrüchen durch Textilien entwickelt wurde, verwendet [9]. Die Messzelle besteht aus zwei Halbzellen, die durch den Baustoff getrennt werden.

Die Übergänge zwischen Baustoff und Halbzellen werden mit O-Dichtringen (aus EPDM - Ethylen-Propylen-Dien-Mixtur) abgedichtet, damit kein CO nach außen tritt und die Messung verlustfrei durchgeführt werden kann.

Die Halbkammern bestehen aus PTFE (Polytetrafluorethylen), auch unter dem Namen Teflon bekannt. PTFE zeichnet sich vor allem durch eine hohe chemische Beständigkeit gegenüber einer Vielzahl an Stoffen und seine geringen Adsorptionseigenschaften aus.



Abb. 3 Messzelle mit eingespanntem Baustoff

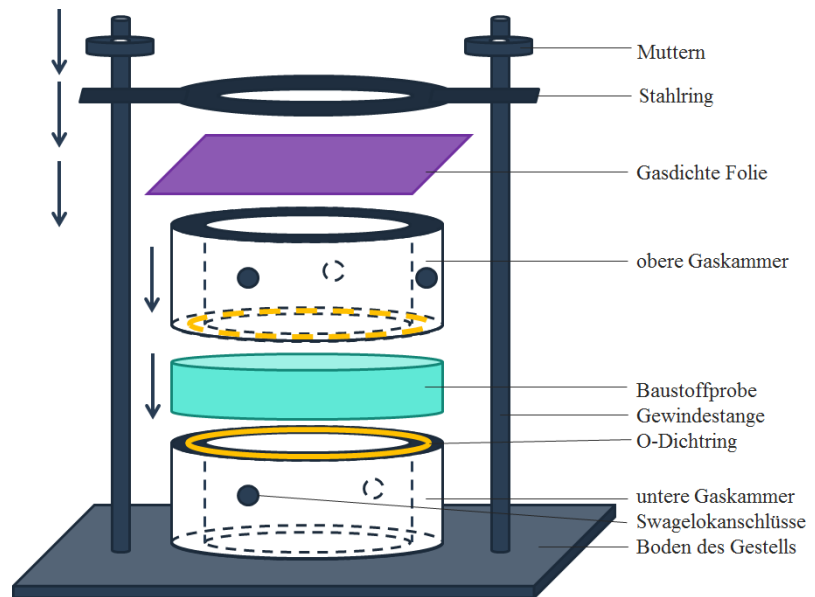


Abb. 4 Schematische Darstellung der Messzelle mit Aufbaureihenfolge

Die untere Kammer weist zwei, die obere Kammer weist drei Swagelokanschlüsse auf, die variabel belegt werden können. Die obere Halbzelle ist nach oben hin mit einer durchsichtigen, aber gasdichten Folie verschlossen, um mögliche Veränderungen am Baustoff beobachten zu können. Die Gesamtzelle ist auf einer Stahlplatte mit zwei 30 cm langen Gewindestangen montiert. Absolute Dichtigkeit wird durch Anpressen mittels Flügelmutter und einem schweren Stahlring sichergestellt.

Die Baustoffproben werden an der Mantelfläche mit Parafilm, einer dehnbaren, weißlich durchscheinenden Verschlussfolie, und die Übergänge zur Kammer zusätzlich mit gasdichtem Klebeband abgedichtet. Damit wird der Gasaustritt aus dieser Fläche vermieden.

Die obere Kammer wird mit einem Gemisch aus Stickstoff und Kohlenstoffmonoxid geflutet. Durch den Baustoff tritt das Gemisch in die untere Zelle. Das Gas zirkuliert, angetrieben durch eine Pumpe, im Kreis und wird mittels FTIR-Spektroskopie kontinuierlich und das Gas nicht verändernd vermessen.

3.2 Gasanalysator

Als Messgerät wird ein FTIR (GASMET FTIR Analysator DX4000 der Firma Ansyco) verwendet (gelbes Gerät in Abb. 1) [10]. Das Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer ermöglicht eine sehr präzise Bestimmung einzelner Gaskomponenten auf Basis der Schwingungsspektroskopie. Die Wellenzahl für die C-O-Streckschwingung (Absorption) des freien Kohlenstoffmonoxids liegt bei einer Wellenzahl von 2143 cm^{-1} (Wellenlänge etwa $4,67\text{ }\mu\text{m}$). Die Messmethode erlaubt die zerstörungsfreie, d.h. die Gaskonzentration nicht verändernde, und kontinuierliche Messung der Gaskonzentrationen.

3.3 Baustoffproben

Die Form und Größe der Prüfkörper wird maßgeblich durch die vorhandene Messkammer samt Einspannung vorgegeben. Die Prüfkörper müssen zylindrisch mit einem Durchmesser von 10 cm sein. Die Prüfkörperhöhe ist variabel von 0,2 cm bis maximal 15 cm.

Verschiedene Probekörper, siehe Abb. 5, wurden aus Gipskarton, Beton, selbstverdichtendem Beton, Ziegel, Holz, Ytong und Brandschutzplatten hergestellt. Die Mantelflächen werden für die Versuche mit Parafilm überzogen. Nach dem Einspannen werden die Übergänge zwischen Baustoffprobe und Halbkammern mit gasdichtem Klebeband abgedichtet.



Abb. 5 Verschiedene Baustoffprüfkörper

In den im Praktikum durchzuführenden Versuchen werden Probekörper, die eine schnelle CO-Permeation zeigen werden, verwendet. Hierzu zählen Gipskarton und Porenbeton. Gipskartonplatten sind der häufigste Trockenbaustoff der Welt. Zum anderen gab es schon Untersuchungen zur Permeation von CO durch Gipskarton [2], welche somit als Referenzmessungen dienen. Die Prüfkörper wurden aus 10 mm und 12,5 mm starken Platten mittels Kernbohrungen geschnitten. Als Vergleich wird ein ebenfalls häufig verwendeter Baustoff Porenbeton, ein typischer Wandbaustein, gewählt. Er wird aus Quarzsand, Kalk, Zement, Wasser und unter Zugabe einer geringen Menge Aluminiumpulver hergestellt. Die Dichte des Baustoffes ist vergleichsweise gering, trotzdem zeigt er eine hohe Druckfestigkeit.

3.4 Prüfgas

Um eine gleichbleibende Konzentration in der oberen Kammer zu halten, dient ein fest eingestelltes Gasgemisch, auch Prüfgas genannt, aus 99 Vol.-% Stickstoff und 1 Vol.-% Kohlenstoffdioxid (10000 ppm). Es wird direkt aus einem Druckluftbehälter entnommen. Der Fluss wird mittels Rotameter eingestellt.

4. Literatur

- [1] Beispiele:
- <https://www.zeit.de/hamburg/stadtleben/2014-12/hamburg-harburg-gasunfall>, abgerufen 17.10.2018
 - <https://www.welt.de/wissenschaft/article161689838/Der-leise-Killer-kann-mit-keinem-Sinn-wahrgenommen-werden.html>, abgerufen 17.10.2018
 - <https://www.mdr.de/sachsen-anhalt/halle/halle/vergiftung-shisha-bar-kohlenmonoxid-100.html>, abgerufen 17.10.2018
 - <https://www.stern.de/gesundheit/kohlenmonoxid--warum-in-shisha-bars-immer-wieder-menschen-kollabieren-7807838.html>, abgerufen 17.10.2018
- [2] N.B. Hampson, T.G. Courtney, J.R. Holm, Diffusion of Carbon Monoxide Through Gypsum Wallboard, JAMA. 2013; 310(7): 745-746. doi:10.1001/jama.2013.43127.
- [3] Vermesi, F. Restuccia, C. Walker-Ravena, G. Rein, Carbon Monoxide Diffusion through Porous Walls: A Critical Review of Literature and Incidents, Imperial College London, 2015, Technical Notes of the Fire Protection Research Foundation, (<https://www.nfpa.org/-/media/Files/News-and-Research/Fire-statistics-and-reports/Detection-and-signaling/RFCarbonMonoxideDiffusionThroughWalls.ashx?la=en>, abgerufen 17.10.2018)
- [4] Blondeau et al., Indoor Air, Volume 13, pp. 302-310, 2003
- [5] Gunnarsen et al., Indoor Air, 4(1), pp. 56-62, 1994
- [6] Meininghaus et al., Environmental Science & Technology, 34(15), 2000
- [7] C. Keshishian, H. Sandle, M. Meltzer, Y. Young, R. Ward, S. Balasegaram, Journal of Public Health, 2012, Vol. 34, No. 4, Seiten 477–482, doi:10.1093/pubmed/fds023
- [8] Bericht 195: Untersuchung der Diffusion von Kohlenstoffmonoxid durch Baustoffe
Dipl.-Chem. Ursula Seliger, Dr. rer. nat. Sandra Wegner, Dr. rer. nat. Jan Voigt-Jungton; 2019
- [9] W. Arnold, U. Bachmann, R. Trebbe, I. Winkler, M. Drobig (Bundesamt für Bevölkerungsschutz und Katastrophenhilfe), DE 10 2013 223 190 A1, 2015
- [10] <http://gasmesstechnik.biz/CMS/frontend/index2f61.html?idcatside=49>, abgerufen 18.10.2018