



Institut für Brand und Katastrophenschutz Heyrothsberge
Abteilung Forschung

Institutsbericht Nr. 484

EVALUIERUNG VON ZWEI FTIR-ANALYSATOREN UND
PROBENNAHMESYSTEMEN ANHAND DES THERMAL
RUNAWAY VON LI-AKKUMULATOREN

Dr. Julia Kaufmann; Karola Keutel

Inhalt

Abbildungsverzeichnis	iv
Tabellenverzeichnis	vi
Abkürzungsverzeichnis	vii
Formel- und Symbolverzeichnis	viii
1 Einleitung	1
2 Problemstellung und Motivation	2
3 FTIR-Spektroskopie	4
3.1 Prinzip der FTIR-Spektroskopie.....	4
3.2 Aufbau FTIR-Spektrometer.....	4
3.3 FTIR-Spektrum	5
3.4 Quantitative FTIR-Spektroskopie	7
3.5 Marktanalyse	8
4 Vorhandene Messtechnik am IBK.....	11
4.1 Hardware	11
4.1.1 Gasentnahmesonde und Entnahmerohre	14
4.1.2 Probenahmesystem	15
4.1.3 Verdünnungsmodul	16
4.1.4 Wasserstoffsensor.....	17
4.2 Software.....	19
4.3 Messung.....	19
4.4 Anwendung	22
5 Versuchskonzept	22
5.1 Versuchsaufbau und Durchführung.....	22
5.2 Anwendung (Messmethode).....	25
5.3 Auswertung der Messdaten	27
6 Versuche.....	34
6.1 Referenzversuche	34
6.2 Variation der Entnahmevorrichtungen	34
6.3 Feuchteinfluss der Gasprobe.....	35

Inhalt

6.4	Beheizte Messgasleitung	36
6.5	Verdünnung der Probe.....	36
6.6	H ₂ -Sensor Verluste	36
7	Auswertung und Diskussion.....	37
7.1	Physikalische Messdaten	37
7.2	Referenzversuche	42
7.2.1	Gruppe I.....	42
7.2.2	Gruppe II	50
7.2.3	Gruppe III.....	52
7.2.4	Gruppe IV.....	53
7.2.5	Gruppe V	54
7.2.6	Gruppe VI.....	58
7.3	Variation der Entnahmeverrichtungen	60
7.4	Feuchteinfluss der Gasprobe.....	68
7.5	Beheizte Messgasleitung	70
7.6	Verdünnungsmodul	71
7.7	H ₂ -Sensor.....	74
8	Fazit.....	77
8.1	Marktanalyse	77
8.2	Bedienung und Handhabung	77
8.3	Verdünnungsmodul	78
8.4	Feuchteinfluss.....	78
8.5	Messung und Auswertung	79
8.6	Ausgabe von Ergebnissen an Dritte	81
8.7	Wasserstoffsensor.....	81
8.8	Zu empfehlende Ergänzungen.....	82
9	Benutzung der Systeme 1 und 2	82
9.1	Allgemeines.....	82
9.2	Wartung und Kalibrierung.....	82
9.3	Messmethoden auswählen, bearbeiten und generieren.....	84

Inhalt

9.4	Systemupdates	86
9.5	Fehlermeldungen	90
Anhang		91
A 1 CEMs von Gasmet zur Einstellung der Auswertebereiche bestimmter Rauchgaskomponenten		91
A 2 Ergebnisse Optimierung der AWB		92
A 3 Kenngrößen der organischen Carbonate als Rauchgaskomponenten der Gruppe V (Schmelzpunkt; Siedepunkt; Flammpunkt; Zündpunkt; untere und obere Explosionsgrenze; GHS- Gefahr; Wasserlöslichkeit; Toxizität).....		93
A 4 Messwerte der Versuche V21 a-c zur Untersuchung des Verdünnungsmoduls im unteren KB (3 bar) mit einem durchschnittlichen Verdünnungsverhältnis von 49,11.....		94
A 5 Messwerte der Versuche V22 a-c zur Untersuchung des Verdünnungsmoduls im mittleren KB (4 bar) mit einem durchschnittlichen Verdünnungsverhältnis von 59,35.....		95
A 6 Messwerte der Versuche V23 a-c zur Untersuchung des Verdünnungsmoduls im oberen KB (5 bar) mit einem durchschnittlichen Verdünnungsverhältnis von 69,20.....		96
Literatur.....		97

Abbildungsverzeichnis

Bild 1: Schema zum Funktionsprinzip eines FTIR-Spektrometers [2]	5
Bild 2: Schematische Darstellung System 1.....	11
Bild 3: Schematische Darstellung System 2.....	12
Bild 4: Probenahmesonde vom Typ PSP4000-H der Firma M&C Tech Group [9] mit einem kurzen unbeheizten Entnahmerohr.....	14
Bild 5: Elektrisch beheiztes Entnahmerohr Serie SP® Version SP34-H für tragbare Gasentnahmesonde PSP4000-H [10].....	15
Bild 6: Verdünnungskreuz; rot umrandet das Symbol für die Venturidüse und der entsprechende Anschluss [11]	16
Bild 7: Kalibrierkurven mit unterschiedlichen Gasen für das Verdünnungsmodul PNS mit einer 50 µm-Düse [11]	17
Bild 8: Fenster des abgefragten Hardware Status	19
Bild 9: Screenshot für optimales Nullspektrum	20
Bild 10: Screenshots der Dialogfenster für Einstellungen zur Speicherung der Spektren (links) und der Messergebnisse (rechts)	21
Bild 11: Versuchskammer Vorder-, Seiten- und Rückansicht	22
Bild 12: Schematischer Versuchsaufbau (System 1).....	23
Bild 13: Ergänzender Aufbau von System 2 zur Untersuchung des Wasserstoffsensors	24
Bild 14: Übersicht der Standardauswertebereiche ausgewählter Rauchgaskomponenten und mögliche Verbindungen mit Querempfindlichkeiten [18].....	26
Bild 15: Schematische Darstellung zur Erklärung des Zusammenhangs zwischen den FTIR-Spektren, der Konzentration (c), den Auswertebereichen (AWB) und den Referenzbereichen (RB).....	28
Bild 16: Abweichungen der gemessenen Konzentrationen eines Prüfgasgemisches mit definierten Konzentrationen für CO ₂ , CO und HCN teils außerhalb der RB	29
Bild 17: CO-Verläufe einer Messung mit unterschiedlichen oberen RB von CO.....	30
Bild 18: CO- und CO ₂ -Verläufe einer Messung mit unterschiedlichen oberen RB von CO.....	30
Bild 19: Zeitliche Verläufe von Temperatur, Wärmefluss und Strömungsgeschwindigkeit während der Überführung von drei LIB in den TR (Versuch V4).....	38
Bild 20: Zeitliche Verläufe von Temperatur, Wärmefluss und Strömungsgeschwindigkeit während der Überführung von drei LIB in den TR (Versuch V7).....	39
Bild 21: Screenshot Referenzspektrum Methan mit einer Konzentration von 9978 ppm	45
Bild 22: Screenshot Mess- (schwarz) und Referenzspektrum (rot) von Versuch V7 zur Identifizierung von Methan mit gekennzeichnetem AWB (grün)	45
Bild 23: Zeitliche Verläufe der Methankonzentration der Referenzversuchen V1 bis V8.....	46
Bild 24: Auf die Maximalkonzentration normierte zeitliche Verläufe der Methankonzentration der Referenzversuche V1 bis V8.....	47
Bild 25: Screenshots Referenzspektren von Methan (oben), Ethan (mittig) und Ethen (unten)	48
Bild 26 Screenshots FTIR-Spektren von Toluol (oben) und Benzol (unten) [19, 20].....	49
Bild 27: Auf die Maximalkonzentration normierte zeitliche Verläufe der Fluorwasserstoffkonzentration der Referenzversuche V1 bis V8.....	51

Abbildungsverzeichnis

Bild 28: Zeitliche Konzentrationsverläufe der für die Auswertung gewählten Komponenten unter Verwendung von Absolutwerten der Konzentrationen von Versuch V7.....	54
Bild 29: Chemische Strukturen der organischen Carbonate der Gruppe V.....	56
Bild 30: Zeitlichen Konzentrationsverläufe von DMC, EMC und EC bei Referenzversuch V5 - Absolutwerte..	57
Bild 31: Zeitlichen Konzentrationsverläufe von DMC, EMC und EC bei Referenzversuch V5 - normiert auf die Maximalkonzentration	57
Bild 32: Screenshot Referenzspektrum von Carbonylfluorid mit einer Konzentration von 998 ppm	59
Bild 33: Zeitlicher Konzentrationsverlauf der Komponente HF bei Versuch V9 mit einer 2 m-Kupferrohrverlängerung.....	61
Bild 34: Normierter zeitlicher Konzentrationsverlauf der Komponente POF ₃ bei Versuch V9 mit einer 2 m-Kupferrohrverlängerung.....	62
Bild 35: Zeitliche Verläufe von POF ₃ ohne Eintrag von Feuchte mit unterschiedlichen Entnahmeverrichtungen	63
Bild 36: Zeitliche Konzentrationsverläufe der Komponente H ₂ O bei Versuch V16.....	64
Bild 37: Zeitlicher Konzentrationsverlauf EC Versuch V16 mit einer 6 m Kupferrohrverlängerung	65
Bild 38: Zeitliche Verläufe der Komponente POF ₃ bei Eintrag von Feuchte mit unterschiedlichen Entnahmeverrichtungen	67
Bild 39: Zeitlicher Konzentrationsverlauf von DMC bei unterschiedlichen Verdünnungen (V22c mit 3 bar; V23c mit 4 bar und V24a mit 5 bar).....	72
Bild 40: Zeitlicher Konzentrationsverlauf von CO bei unterschiedlichen Verdünnungen (V22c mit 3 bar; V23c mit 4 bar und V24a mit 5 bar).....	73
Bild 41: Zeitlicher Konzentrationsverlauf von CO ₂ bei unterschiedlichen Verdünnungen (V22c mit 3 bar; V23c mit 4 bar und V24a mit 5 bar).....	73
Bild 42: Vollständiger Aufbau zur Untersuchung des Wasserstoffsensors (System 2); Wasserstoffeinlass an den Positionen III; 4 und 5.....	74
Bild 43 Zeitlicher Verlauf der Wasserstoffkonzentration bei unterschiedlichen Vordrücken des Prüfgases ohne Kupferrohrverlängerung (V28)	75

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich FTIR-Analysatoren hinsichtlich der Systemspezifikationen	9
Tabelle 2: Vergleich FTIR-Analysatoren hinsichtlich Spektrometer	9
Tabelle 3: Vergleich FTIR-Analysatoren hinsichtlich Herstellerspezifikationen und Ausstattung	10
Tabelle 4: Vergleich FTIR-Analysatoren hinsichtlich IR-/Auswerteparameter	10
Tabelle 5: Gegenüberstellung der am IBK vorhandenen FTIR-Messsysteme	13
Tabelle 6: Systemspezifikationen PNS	16
Tabelle 7: Technische Daten und Betriebsparameter Wasserstoffsensoren CONTHOS 3 [14].....	18
Tabelle 8: Übersicht zu 23 derzeit in der Messmethode hinterlegten Rauchgaskomponenten sortiert in die Gruppen I – VI, wobei I: Kohlenwasserstoffe; II: Wasserstoffverbindungen; III: Stickstoffverbindungen; IV: typische Brandgase; V: organische Carbonate; VI: Fluorverbindungen	26
Tabelle 9: Modifizierte Auswertebereiche der Messgaskomponenten mit ergänzenden Anmerkungen.....	32
Tabelle 10: Referenzbereiche (RB) anhand der vorhandenen Referenzspektren für FTIR-System 1 und System 2	33
Tabelle 11: Versuche zur Untersuchung der Variation von Entnahmevorrichtungen ohne Wasserdampfeintrag	35
Tabelle 12: Versuche zur Untersuchung der Variation von Entnahmevorrichtungen mit Wasserdampfeintrag...	35
Tabelle 13: Versuche zur Untersuchung des Feuchteinflusses.....	35
Tabelle 14: Versuche zur Untersuchung der Variation der Länge der Messgasleitung	36
Tabelle 15: Versuche zur Untersuchung des Verdünnungsmoduls	36
Tabelle 16: Versuche zur Untersuchung des Wasserstoffsensors (System 2)	37
Tabelle 17: Ereignisse im TR einer LIB-Zelle	40
Tabelle 18: Ergebnisse Optimierung der AWB: Reste mit farblicher Kennzeichnung der Alarm- und Warn Grenzen; (oben) nach der Anpassung; (unten) vor der Anpassung; (Ausschnitt A2)	43
Tabelle 19: Statistische Werte: Gruppe I aus den acht Referenzversuchen	43
Tabelle 20: Statistische Werte: Gruppe II aus den acht Referenzversuchen	50
Tabelle 21: Statistische Werte: Gruppe III aus den acht Referenzversuchen vor und nach der Anpassung der AWB	52
Tabelle 22: Statistische Werte: Gruppe IV aus den acht Referenzversuchen.....	53
Tabelle 23: Statistische Werte: Gruppe V aus den acht Referenzversuchen.....	55
Tabelle 24: Statistische Werte: Gruppe VI aus den acht Referenzversuchen.....	59
Tabelle 25: Über drei Versuche gemittelte Maximalkonzentrationen ohne Feuchteintrag (V20) und mit Feuchteintrag (V21)	69
Tabelle 26: Gegenüberstellung der Maximalkonzentrationen zur Bewertung der beheizten Messgasleitungen unterschiedlicher Länge (links: V19; 10 m-Messgasleitung / rechts: V1 bis V8; 15 m-Messgasleitung).....	70
Tabelle 27: Messwerte Wasserstoffkonzentration und deren Abweichung.....	76
Tabelle 28: Auszug Tabelle 5	88

Abkürzungsverzeichnis

Abs.	Absorption	OKB	Oberer Kalibrierbereich
AWB	Auswertebereich	PC	Propylencarbonat
BD	Bidirektionale Sonde	PLS	Partial least square
CLS	Classical least square	PNS	Probenahmesystem
D	Day (Tag)	PTFE	Polytetrafluorethylen
DEC	Diethylcarbonat	RB	Referenzbereich
DMC	Dimethylcarbonat	RSD	Relative Standardabweichung
DTGS	Deuteriertes Triglycinsulfat	Sdp	Siedepunkt
EC	Ethylencarbonat	SE	Standardfehler vom Mittelwert
EMC	Ethylmethylcarbonat	Smp	Schmelzpunkt
Fp	Flammpunkt	SOC	State of Charge
FTIR	Fourier Transformation Infrarot	TE	Thermoelement
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie	TR	Thermal Runaway
Glg.	Gleichung	UEG	Untere Explosionsgrenze
IBK	Institut für Brand- und Katastrophenschutz	UKB	Unterer Kalibrierbereich
iO	input/output	V	Versuch
IP	Internetprotokoll	VC	Vinylencarbonat
IR	Infrarot	WGK	Wassergefährdungsklasse
k.A.	Keine Angabe	WF	Wärmeflussensor
KB	Kalibrierbereich	WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
KW	Kohlenwasserstoff	Y	Year (Jahr)
LD 50	Letale Dosis (50)	Zp	Zündpunkt
LIB	Lithiumionenbatterie		
M	Month (Monat)		
Max	Maximal		
MCT	Quecksilber-Cadmium-Tellurid		
Min	Minimal		
MIR	Mittelinfrarot		
MKB	Mittlerer Kalibrierbereich		
MW	Mittelwert		
NDIR	Nahinfrarot		
NIST	National Institute of Standards and Technology		
OEG	Obere Explosionsgrenze		

Formel- und Symbolverzeichnis

Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid	c	Konzentration	°C	Grad Celsius
C	Kohlenstoff	d	Schichtdicke	A	Ampere
C ₂ H ₂	Ethin	E	Extinktion	cm	Zentimeter
C ₂ H ₄	Ethen	σ	Standardabweichung	cm ³	Kubikzentimeter
C ₂ H ₆	Ethan	f	Freiheitsgrad	g	Gramm
CH ₄	Methan	I	Intensität	h	Stunde
CO	Kohlenstoffmonoxid	I ₀	Ausgangintensität	Hz	Hertz
CO ₂	Kohlenstoffdioxid	N	Anzahl Atome	K	Kelvin
COF ₂	Carbonylfluorid	L	Löslichkeit	kg	Kilogramm
COH ₂	Formaldehyd	L _{H₂O}	Löslichkeit in Wasser	l	Liter
H	Wasserstoff, atomar	Q̇	Wärmestrom	m	Meter
H ₂	Wasserstoff, molekular	T	Temperatur	m%	Massenprozent
H ₂ O	Wasser	v̄	Strömungsgeschwindigkeit	min	Minute
HCl	Chlorwasserstoff	x	Ortsvariable	mg	Milligramm
HCN	Cyanwasserstoff	Δ	Delta	mm	Millimeter
HF	Fluorwasserstoff	λ	Wellenlänge	ppb	parts per billion
KBr	Kaliumbromid	ν	Wellenzahl	ppm	parts per million
Li	Lithium	T	Temperatur	s	Sekunde
LiPF ₆	Lithiumhexafluorophosphat	t	Zeit	V	Volt
N ₂	Stickstoff	τ	Ansprechzeit	Vol.-%	Volumenprozent
N ₂ O	Distickstoffmonoxid	ε	Extinktionskoeffizient	W	Watt
NH ₃	Ammoniak			cm ⁻¹	1/Zentimeter
NO	Stickstoffmonoxid				
NO ₂	Stickstoffdioxid				
O ₂	Sauerstoff				
POF ₃	Phosphorylfluorid				
Pt	Platin				
SiC	Siliziumcarbid				
SiO _x	Siliziumoxid				
SO ₂	Schwefeldioxid				
X	Halogene, allgemein				
Xe	Xenon				
ZnSe	Zinkselenid				

1 Einleitung

Mittlerweile ist die FTIR-Spektroskopie (Fourier-Transformation Infrarot) ein etabliertes Verfahren für die qualitative und quantitative Analyse von Rauchgasen. Auf diesem Messprinzip basierende Analysatoren werden auch am Institut für Brand- und Katastrophenschutz in Heyrothsberge (IBK) für die messtechnische Begleitung diverser Brandversuche eingesetzt. Zur Identifizierung möglicher Gefahren durch spezifische Brandprodukte, zur Bestimmung von Abbrandraten sowie einer Konzentrationsabschätzung von Gefahrstoffen bieten zwei FTIR-Analysatoren am IBK vielseitige Einsatzmöglichkeiten. Insbesondere im Kontext der Lithiumionen-Thematik steigt die Anzahl der Forschungsprojekte und damit die Messaufgaben der FTIR-Analysatoren.

Bei Brandversuchen jeglicher Art handelt es sich um hochdynamische Prozesse mit komplexen Rauchgaszusammensetzungen. Inwieweit die Analysatoren geeignet sind, trotz dieser Komplexität belastbare Messergebnisse zu generieren, wurde anhand verschiedener Versuchsserien unter gezielter Eskalation von Lithiumionenbatterien (LIB) evaluiert.

Ziel der nachfolgend vorgestellten Untersuchungen war es zunächst, die FTIR-Messtechnik hinsichtlich der Qualität der Ergebnisausgabe einzuschätzen. Hierbei wurden unterschiedliche Parameter, wie sie in realen Brandversuchen auftreten, in die Betrachtung einbezogen und bewertet. Neben dem Fokus der Evaluierung der Messtechnik galt es, die Messmethoden zu generieren und anzupassen, um eine möglichst optimierte Messwertausgabe zu gewährleisten. Für zukünftige Versuche wurde eine anwenderfreundliche Mastervorlage entwickelt, die zunächst ohne entscheidende Konfigurationen für jeden Nutzer einsetzbar ist.

Des Weiteren wurde die Auswertung der FTIR-Messungen ausführlich betrachtet. So wurde ein Auswertalgorithmus erstellt, der es dem Anwender auch ohne spezialisierte Kenntnisse ermöglicht, die Ergebnisse in einer Vorabversion zu visualisieren. Dennoch bleibt eine tiefgehende Betrachtung durch geeignetes Fachpersonal unverzichtbar.

Schlussendlich erfolgt eine Zusammenstellung zur Bedienung der Messrechner und der Geräte, so dass der vorliegende Bericht auch als eine Art Benutzerhandbuch genutzt werden kann.

2 Problemstellung und Motivation

Am IBK werden verschiedene Projekte und Aufträge gasmesstechnisch mit FTIR-Spektroskopie begleitet. In den meisten Fällen handelt es sich um die Analyse von entstehenden Rauchgasen während der Versuchsdurchführung mit realen Brandobjekten wie Regallager, Elektrofahrzeugen und Raumbrandszenarien.

Je komplexer die Zusammensetzung der entstehenden Rauchgasgemische ist, desto eher treten Beeinträchtigungen bei der Genauigkeit der Messwerte auf. Unter Komplexität ist neben der Menge an unterschiedlichsten Rauchgaskomponenten auch deren Konzentration zu verstehen. Diese kann in Größenordnungen auftreten, dass das Messverfahren seine Grenzen erreicht. Inwiefern hier mit einer Verdünnungseinrichtung gegengesteuert werden kann, ist Teil der Untersuchung. Die Menge der verschiedensten Rauchgaskomponenten – in unterventilierten Bränden können mehrere hundert verschiedene Zwischenreaktionen einer chemischen (unvollständigen) Verbrennung auftreten – können Querempfindlichkeiten und Überlagerungen hervorrufen und damit zu einer Verfälschung der Konzentrationsangaben führen. Dieser Fall kann schon durch eine Erhöhung der Feuchtigkeit verursacht werden.

Zusätzlich werfen Veränderungen der Messaufbauten wie unbeheizte Bereiche der Ansaugstrecke durch die Nutzung eines Kupferrohrs Fragen zur Belastbarkeit von Messwerten, speziell für wasserlösliche Messgasspezies auf. Zur Diskussion stehen hierbei Kondensationsprozesse, insbesondere bei hohen Feuchtwerten. Aber auch das Auftreten von Wasserdampf infolge eines Löschangriffs spielt hierbei eine Rolle.

Des Weiteren muss geklärt werden, ob und in welcher Größenordnung mit Wasserstoffverlusten zu rechnen ist, insbesondere bei Verlängerungen der Entnahmevorrichtung. Gerade solche entstehenden Messgase mit geringer unterer Explosionsgrenze bedürfen der kritischen Betrachtung, da Verluste auf der Transportstrecke zeitgleich ein unkalkulierbares Risiko für die Einsatzkräfte im Versuchsgeschehen darstellen.

Um eine Aussage über die Belastbarkeit von Messdaten und die Validität der bei der FTIR-Spektroskopie angewendeten Messmethoden sowie der erweiterten Hardware treffen zu können, sollen durch unterschiedliche Versuchsreihen die Grundlagen geschaffen werden, um finale Aussagen über die Fehleranfälligkeit dieses Messverfahrens bei den diversen Untersuchungen am IBK abzuleiten.

Überdies wurden bislang die resultierenden FTIR-Messwerte nicht in ausreichendem Maße einer Fehleranalyse unterzogen und ohne entsprechende Verweise an Externe ausgegeben. Da das IBK nicht den Status eines zertifizierten oder gar akkreditierten Prüflabors innehat, muss auf Grund fehlender validierter Messmethoden und -verfahren eine Vorgehensweise entwickelt werden, die Messunsicherheiten aufzeigt, reduziert und diesbezüglich Transparenz nach außen bietet. Mit dieser Arbeit soll eine interne Qualitätssicherung im Rahmen der am IBK zur Verfügung stehenden Möglichkeiten gewährleistet werden.

Problemstellung und Motivation

Darüber hinaus sind der Messtechnik Grenzen gesetzt, die bisher kaum oder gar nicht berücksichtigt wurden.

Anhand ausgewählter Experimente sollen die Analysatoren unter den dargelegten Gesichtspunkten evaluiert und daraus abgeleitet, ein allgemeingültiges Vorgehen beim Umgang mit den Messdaten erarbeitet werden. Zusätzlich soll dieser Bericht als Arbeitsbasis und Nachschlagewerk dienen, um alle Mitarbeiter der Abteilung Forschung in eine grundlegend geschulte Position zu bringen. Ziel ist es, den Mitarbeitern der Abteilung Forschung selbstständige Messungen mit den Analysatoren zu ermöglichen. So konzentriert sich ein Großteil der mit dieser Messtechnik einhergehenden Arbeitsschritte nicht nur auf eine einzige Person, welches die Flexibilität und Einsatzfähigkeit in der Abteilung erhöht.

3 FTIR-Spektroskopie

3.1 Prinzip der FTIR-Spektroskopie

Die FTIR-Spektroskopie stellt eine Erweiterung zu einfachen IR-Sensoren dar. Solche Sensoren messen absorbierte IR-Strahlung nur in kleinen bestimmten Wellenlängenbereichen, während die FTIR-Spektroskopie einen großen Wellenlängenbereich abdeckt. Das bietet den Vorteil einer simultanen Erfassung mehrerer Verbindungen. Neben Flüssigkeiten und Feststoffen können auch Gase mit FTIR-Spektroskopie analysiert werden. Unabhängig vom Aggregatzustand beruht das Prinzip allgemein auf der Absorption (Abs.) elektromagnetischer Strahlung, meist im mittleren Infrarotbereich (MIR). Das entspricht einer Wellenzahl (ν) von ca. 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} . Ein Großteil gasförmiger Substanzen besitzen in diesem Bereich intensive Absorptionsbanden. Die Moleküle, die mit der elektromagnetischen Strahlung in Wechselwirkung treten, absorbieren Energie und werden so zu Rotationen und Schwingungen angeregt. Eine derartige Anregung kann nur erfolgen, wenn das Molekül ein elektrisches Dipolmoment aufweist oder ein solches durch die Anregung induziert wird. Das gilt für mehratomige und heteronukleare zweiatomige Moleküle. Somit sind Xenon (Xe) als einatomiges Gas sowie Sauerstoff (O_2) und Stickstoff (N_2) als zweiatomige homonukleare Gase IR-spektroskopisch nicht detektierbar. Die Absorptionscharakteristik, abhängig vom untersuchten Molekül, ist sehr individuell und resultiert aus den Eigenschaften wie der Masse der Atome im Molekül, deren Abstände zueinander sowie den vorhandenen Bindungsarten und -kräften. Die Strahlung wird in molekülspezifischen Spektralbereichen absorbiert, was sich im Spektrum durch charakteristische Banden widerspiegelt. Form und Lage der Banden helfen Substanzen zu identifizieren. Die Intensität von Absorptionsbanden erlaubt Rückschlüsse auf die Konzentration des Stoffes [1].

3.2 Aufbau FTIR-Spektrometer

Bild 1 zeigt den schematischen Aufbau eines FTIR-Spektrometers mit einem Michelson-Interferometer, das standardmäßig verwendet wird. Von einer Strahlungsquelle wird Strahlung im MIR-Spektralbereich in ein Interferometer (Michelson-Interferometer) emittiert, welches aus einem festen und einem beweglichen, totalreflektierenden Spiegel sowie dem Strahlenteiler (halbdurchlässiger Spiegel) besteht. Hier wird die Strahlung interferiert und gelangt in die Gasmesszelle, die aus einem IR-durchlässigem Material besteht, z. B. Kaliumbromid (KBr). Die Rauchgase in der Zelle werden von der Strahlung durchdrungen und in spezifischen Spektralbereichen absorbiert. Die Intensität der austretenden Strahlung wird vom Detektor erfasst.

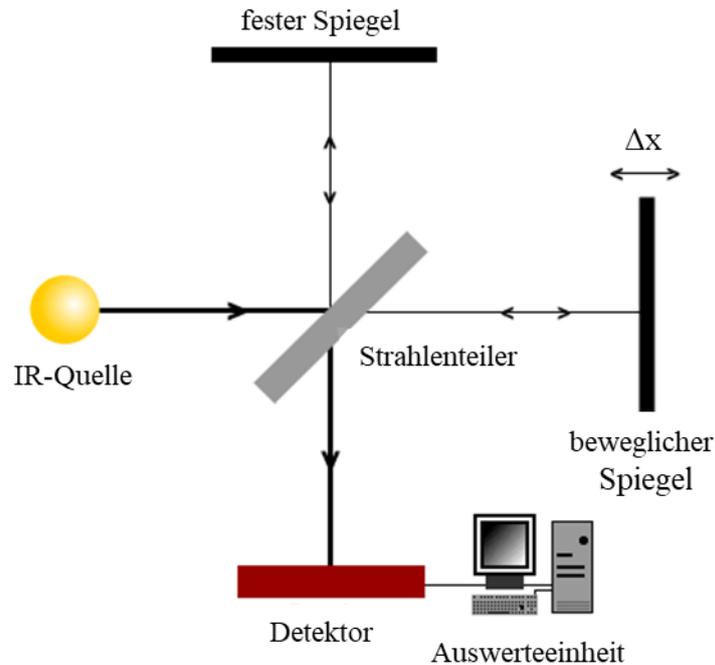


Bild 1: Schema zum Funktionsprinzip eines FTIR-Spektrometers [2]

Vom Detektor wird die Gesamtintensität der auftreffenden interferierten Strahlung in Abhängigkeit der Spiegelauslenkung registriert. Das Detektorsignal wird als Interferogramm bezeichnet und ist eine Überlagerung spezifischer Interferenzmuster (Cosinussignale) aller auftreffenden Wellenlängen. Es handelt sich um eine ortsabhängige Darstellung der Strahlungsintensität, welche zu jeder Position x die Summe der Intensitäten aller emittierten Wellenlängen λ angibt. In der IR-Spektroskopie wird der reziproke Wert der Wellenlänge λ , die Wellenzahl ν in der Einheit cm^{-1} verwendet.

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad \text{Glg. 1}$$

3.3 FTIR-Spektrum

Das FTIR-Spektrum wird als Intensitätsspektrum aufgenommen und lässt sich in ein Extinktions- bzw. Absorptionsspektrum überführen. Häufig werden in Spektrenbibliotheken für feste und flüssige Verbindungen auch Transmissionsspektren angeführt. Diese Größen, Extinktion bzw. Absorption und Transmission, werden auf der Ordinate des Spektrums hinterlegt. Das entspricht dem Strahlungsanteil, der von der Probe bei einer bestimmten Wellenlänge durchgelassenen wird. Die charakteristischen Absorptionsbanden sind abhängig vom Spektralbereich und damit von der jeweiligen Wellenlänge λ , welche in Form der Wellenzahl ν auf der Abszisse zu finden ist. Die Einteilung ist linear und bietet so den Vorteil, dass die Banden symmetrisch und Energiedifferenzen leichter erkennbar sind.

Prinzipiell lässt sich das Spektrum grob in zwei Bereiche einteilen. Oberhalb 1500 cm^{-1} sind Absorptionsbanden funktioneller Gruppen und intermolekularer Wechselwirkungen wie

Wasserstoffbrückenbindungen angesiedelt. Der Bereich unterhalb 1500 cm^{-1} enthält viele Banden, die besonders bei mehratomigen Molekülen vielschichtig ausgeprägt sind. Diese Banden können ein Molekül als Ganzes charakterisieren und identifizieren. Dieser Bereich wird als „fingerprint“-Region bezeichnet.[3]

Je nach Anordnung und Art der Atome im zu messenden Molekül werden unterschiedliche Arten von Schwingungen angeregt, die zu charakteristischen Absorptionsbanden führen. Kohlenwasserstoffe zeichnen sich vor allem durch C-H- und C-C-Bindungen aus, wobei letztere auch noch zwischen Einfach- und Mehrfachbindungen unterschieden werden. Sie folgen im Allgemeinen der Regel:

Mit steigender Bindungsstärke zwischen zwei Atomen, erhöht sich die Schwingungsfrequenz. Dreifachbindungen absorbieren demnach bei höheren Wellenzahlen als Doppel- und wiederum Einfachbindungen. [3]

Kohlenstoffketten (C-C) führen zu nicht nennenswerten Absorptionsbanden, was sich durch eine ausreichende Konzentration der Probe kompensieren lässt. Ausgeprägter sind die Banden, die aus den Molekülgerüst- und C-H-Schwingungen hervorgehen. In zyklischen Systemen (z. B. Cyclohexan) fallen die Banden intensiver aus, welche von Schwingungen des Rings herrühren. Heteroatome wie Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Phosphor und Halogene (X) üben durch ihre Eigenschaften (z. B. Elektronegativität) einen anderen Einfluss auf ihre Nachbaratome aus. Daraus resultieren unterschiedliche Eigenschaften der chemischen Bindungen. C-X-Bindungen schwingen anders als eine C-H-Bindung und diese wiederum anders als eine H-X-Bindung. Mit der Komplexität von Molekülen nimmt auch die Anzahl der Schwingungsmöglichkeiten zu. Hierbei wird von Freiheitsgraden f gesprochen, die sich u. a. aus der Anzahl der Atome N ergeben. Folglich gilt für lineare (Glg.2) bzw. nichtlineare Moleküle (Glg. 3) [3]:

$$f = 3 N - 5 \qquad \text{Glg. 2}$$

$$f = 3 N - 6 \qquad \text{Glg. 3}$$

Beispielhaft ergeben sich für CO_2 als dreiatomiges lineares Molekül vier Freiheitsgrade und für H_2O als dreiatomiges nichtlineares Molekül drei Freiheitsgrade. Hierbei sind intermolekulare Wechselwirkungen, wie Van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen, noch nicht berücksichtigt. Je nach Schwingungsform wird unterschieden in [3]:

- Valenzschwingung (Änderung der Bindungslänge) oder
- Deformationsschwingung (Änderung Bindungswinkel; eben und nicht eben).

Durch Schwingungen ändert sich das Symmetrieverhalten der Moleküle, was weiter zu folgender Unterscheidung führt [3]:

- Symmetrische Schwingung (Erhalt der Molekülgeometrie),
- Asymmetrische Schwingung (Verlust eines oder mehrerer Symmetrieelemente),
- Entartete Schwingung (unterschiedliche Schwingungen, die bei gleicher Frequenz absorbieren und somit nur eine einzige Absorptionsbande hervorrufen).

3.4 Quantitative FTIR-Spektroskopie

Die vorangegangenen Ausführungen machen deutlich, dass mit steigender Komplexität der Moleküle ebenfalls die Spektren mit diversen Absorptionsbanden an Vielschichtigkeit gewinnen. Gleiches gilt bei simultaner Messung mehrerer Verbindungen. Trotz alledem kann neben der Identifizierung und der Strukturaufklärung die FTIR-Spektroskopie auch zur Konzentrationsbestimmung genutzt werden. Allein aufgrund der Tatsache, dass charakteristische Banden bei definierten Wellenzahlen auftreten und nur bestimmte Bereiche des Spektrums für die Auswertung einer Verbindung benötigt werden, ist dies realisierbar. Grundlage für eine quantitative Untersuchung liefert das Lambert-Beer-Gesetz (Glg. 4), welches den Zusammenhang zwischen absorbierter Strahlung und der Stoffmengenkonzentration beschreibt.

$$E_{\lambda} = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{Glg. 4}$$

Die Extinktion (E; engl.: absorbance) ist bei einer bestimmten Wellenlänge λ proportional zur Konzentration c und der durchstrahlten Schichtdicke d , die sich aus der Küvettenlänge ergibt. Die primäre Messgröße ist die Intensität I der Strahlung nach dem Durchgang durch die Probe, welche mit der Intensität der Ausgangsstrahlung I_0 ins Verhältnis gesetzt wird. Der dekadische Logarithmus des sich ergebenden Verhältnisses I_0/I entspricht der Extinktion. Der Extinktionskoeffizient ε ist eine Stoffkonstante. Streng gültig ist das Lambert-Beer-Gesetz nur für kleine Konzentrationen. Voraussetzung für die quantitative Bestimmung einer Probe ist praktisch eine empirische Eichkurve. Durch Aufnahme der Spektren von einer quantitativ zu untersuchenden Verbindung mit definierter Konzentration kann eine Eichkurve erstellt werden. Hierfür wird die resultierende Extinktion in Abhängigkeit der Konzentration grafisch dargestellt. Zur Bestimmung einer Bezugsgrundlinie dient das Basis-Linien-Verfahren, wobei die Kurve ohne Absorption (Grundlinie) als Tangente über die Absorptionsbanden gelegt wird. Das damit einfach ablesbare Verhältnis I/I_0 wird für die unterschiedlichen Konzentrationen bestimmt. Für niedrige Konzentrationen ergibt sich eine nahezu lineare Eichkurve, die hin zu höheren Konzentrationen vom linearen Verlauf abweichen kann.

Streuungseffekte und Reflexionen der eingebrachten Strahlung, sind Störfaktoren bei der Bestimmung von I/I_0 . [3]

3.5 Marktanalyse

Zur Untersuchung von Brandrauch und Abgasen sind FTIR-Analysatoren unterschiedlicher Hersteller auf dem Markt erhältlich. In diesem Abschnitt werden FTIR-Gasanalysatoren auf Basis einer Marktanalyse im tabellarischen Vergleich vorgestellt, um eine Evaluierung der am IBK vorhandenen Messtechnik zu ermöglichen. Die Marktanalyse ergab neben den zwei am IBK vorhandenen Analysatoren (Gaset DX-4000 der Gaset Technologies GmbH) drei weitere vergleichbare Geräte, den atmosFIRt der Firma Protea Ltd., den Shepherd der Firma Cerex Monitoring Solutions, LLC. und den Gasex Porta I der Firma Arcoptix SA.

Die verschiedenen FTIR-Multigasanalysatoren sind hinsichtlich der meisten Herstellerspezifikationen und Parameter vergleichbar. Jeder der vier Analysatoren weicht vereinzelt von den anderen ab, aber besonders hervorstechend ist keines der Geräte. Während der Protea über einen integrierten Sauerstoffsensoren verfügt, ist dieser bei dem DX-4000 ergänzbar. Die Masse der Geräte umfasst eine Spanne von 12 kg bis 36,3 kg. Grundsätzlich wird ein Wellenzahlenbereich von 900 cm^{-1} bis 4200 cm^{-1} abgedeckt und die Auflösung liegt zwischen $0,5\text{ cm}^{-1}$ und 8 cm^{-1} . Diese kann vereinzelt benutzerdefiniert eingestellt werden. Die Materialien der Messzellen bestehen aus unterschiedlich beschichtetem Aluminium, wobei die Volumina einen Bereich von 200 ml bis 400 ml abdecken. Eine optische Weglänge von mindestens 5 m ist bei allen Analysatoren gegeben, wobei der Shepherd von Cerex mit 20 m heraussticht. Das geht mit der niedrigen Nachweisgrenze im ppb-Bereich einher. Die Scanfrequenzen werden vergleichend in einer Spanne von zwei bis zehn Spektren pro Sekunde angegeben, wobei diese Angaben beispielsweise abhängig von der Auflösung sind. Generell ist davon auszugehen, dass bei den Herstellerangaben prinzipiell die bestmöglich erreichbaren Werte verzeichnet sind. Die realen Werte variieren in Abhängigkeit von den finalen Messaufgaben, die in der Regel komplexe Systemkonfigurationen beinhalten, was wiederum zu Abweichungen von den Herstellerangaben führt. Ausgewählte Systemspezifikationen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.[4–8]

Tabelle 1: Vergleich FTIR-Analysatoren hinsichtlich der Systemspezifikationen

Messgerät	<i>Gasmet</i> <i>DX-4000</i>	<i>Protea</i> <i>atmosFIRt</i>	<i>Cerex</i> <i>Shepherd FTIR</i>	<i>Arcoptix</i> <i>Gasex Porta I</i>
<i>Simultane Komponentenerfassung</i>	bis 50	unbegrenzt	bis 50	k.A.
<i>Response</i>	< 120 s	120 s bei Auflösung von 1 cm ⁻¹ ; gasabhängig	15 bis 120 s	k.A.
<i>Stromverbrauch</i>	Ø 150 W Max. 300 W	250 W	Ø 120 W Max. 300 W	k.A.
<i>Akkubetrieb</i>	-	-	Bis 4 h	Bis 8 h
<i>Analysesoftware</i>	Gasmet Calcmnet	Protea PAS-pro	CEREX CMS	FTIR Rocket* Arcspectro**
<i>Probenahme</i>	Über externe Pumpe	Über integrierte Pumpe	k.A.	k.A.
<i>O₂-Sensor</i>	optional	integriert	k.A.	k.A.
<i>Masse</i>	13,9 kg	21 kg	36,3 kg	12 kg

*kostenlose Steuerungs- und Erfassungssoftware; **kostenpflichtige Analysesoftware

Die Parameter der Spektrometer sind in Tabelle 2 dargestellt. [4–7]

Tabelle 2: Vergleich FTIR-Analysatoren hinsichtlich Spektrometer

Messgerät	<i>Gasmet</i> <i>DX-4000</i>	<i>Protea</i> <i>atmosFIRt</i>	<i>Cerex</i> <i>Shepherd FTIR</i>	<i>Arcoptix</i> <i>Gasex Porta I</i>
<i>Messprinzip</i>	FTIR	FTIR	FTIR	FTIR
<i>Auflösung</i>	4/8 cm ⁻¹	0,5/1/2/4/8 cm ⁻¹ (benutzerdefiniert einstellbar)	0,5 cm ⁻¹	0,5 /1/2 cm ⁻¹
<i>Detektor</i>	Thermoelektrisch gekühltes MCT	DTGS	Stirling oder peltiergekühltes MCT	Thermoelektrisch gekühltes MCT
<i>Strahlenteiler</i>	ZnSe antireflexbeschicht	ZnSe	ZnSe	ZnSe
<i>Wellenzahlbereich</i>	900 – 4200 cm ⁻¹	485 – 8500 cm ⁻¹	600 – 4200 cm ⁻¹	830 – 5000 cm ⁻¹

Herstellerspezifikationen und Ausstattung der Analysatoren sind in Tabelle 3 gegenübergestellt. [4–7]

Tabelle 3: Vergleich FTIR-Analysatoren hinsichtlich Herstellerspezifikationen und Ausstattung

Messgerät	<i>Gasmet</i> <i>DX-4000</i>	<i>Protea atmosFIRt</i>	<i>Cerex</i> <i>Shepherd FTIR</i>	<i>Arcoptix</i> <i>Gasex Porta I</i>
<i>Material Messzelle</i>	Goldbeschichtetes Aluminium	Nickelbeschichtetes Aluminium	k.A.	Aluminium inertbeschichtet
<i>Volumen Messzelle</i>	400 ml	300 ml	k.A.	200 ml
<i>Optische Weglänge</i>	5 m	Bis 6 m	20 m	5 m
<i>Temperatur Messzelle</i>	180 °C	180 °C	k.A.	Bis 200 °C
<i>Flussrate</i>	2 - 10 l/min	k.A.	k.A.	k.A.
<i>Betriebstemperatur</i>	5 – 30 °C (kurzzeitig 0 °C – 40 °C) nicht kondensierend	k.A.	5 – 30 °C (kurzzeitig 0 °C – 40 °C) nicht kondensierend	10 °C – 35 °C nicht kondensierend
<i>Nachweisgrenze</i>	0,2 – 2 ppm Abhängig von Gasspezies	< 0,2 ppm Abhängig von Gasspezies	ppb-Bereich Abhängig von Gasspezies	k.A.

Die Betriebstemperatur in der Umgebung wird mit Ausnahme von Protea in gleichen Temperaturbereichen angegeben. 5 °C Umgebungstemperatur sollten nicht unterschritten werden. Das hat den Hintergrund, Kondensationen vorzubeugen, welche mit einer Verfälschung der Messergebnisse einhergehen.

Die IR-/Auswerteparameter werden in Tabelle 4 zusammengefasst. [4–7]

Tabelle 4: Vergleich FTIR-Analysatoren hinsichtlich IR-/Auswerteparameter

Messgerät	<i>Gasmet</i> <i>DX-4000</i>	<i>Protea</i> <i>atmosFIRt</i>	<i>Cerex</i> <i>Shepherd FTIR</i>	<i>Arcoptix</i> <i>Gasex Porta I</i>
<i>IR-Quelle</i>	SiC bei 1550 K	k.A.	SiC bei 1550 K	Globar bei 1550 K
<i>Scanfrequenz</i>	10 Spektren/s	k.A.	6 Spektren/s	2-4 Spektren/s (auflösungsabhängig)
<i>Fernüberwachung</i>	-	-	möglich	-
<i>Auswertealgorithmus</i>	CLS	CLS oder PLS einstellbar	CLS	k.A.

4 Vorhandene Messtechnik am IBK

4.1 Hardware

Am IBK sind zwei Systeme mit je einem baugleichen FTIR-Analysator (Gaset DX-4000) vorhanden, wodurch unterschiedliche Brandversuche, auch zeitgleich, gasmesstechnisch begleitet werden können. Die Systeme bestehen weiterhin aus einem Probenahmesystem (PNS), zusätzlichen Gassensoren sowie einer Verdünnungseinrichtung. Für beide Systeme wurde jeweils ein Gerätelogbuch angelegt, speziell für die FTIR-Analysatoren. Hier werden alle Messungen, Änderungen der Einstellungen und Arbeitsschritte dokumentiert. Die beiden Systeme als Ganzes sind in Bild 2 und Bild 3 schematisch dargestellt.

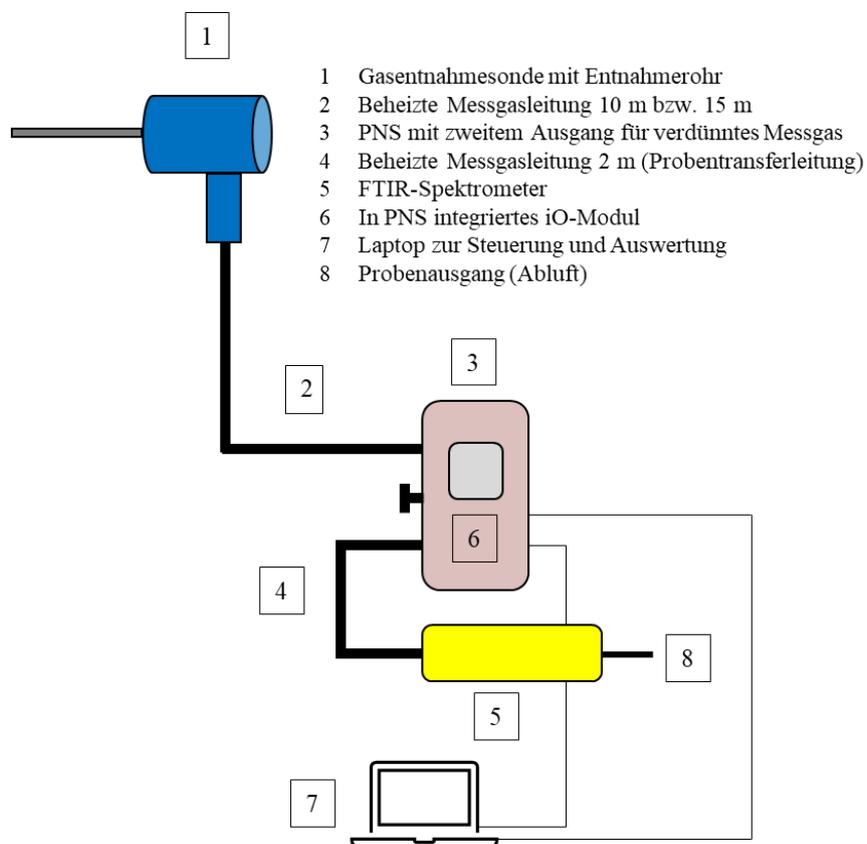


Bild 2: Schematische Darstellung System 1

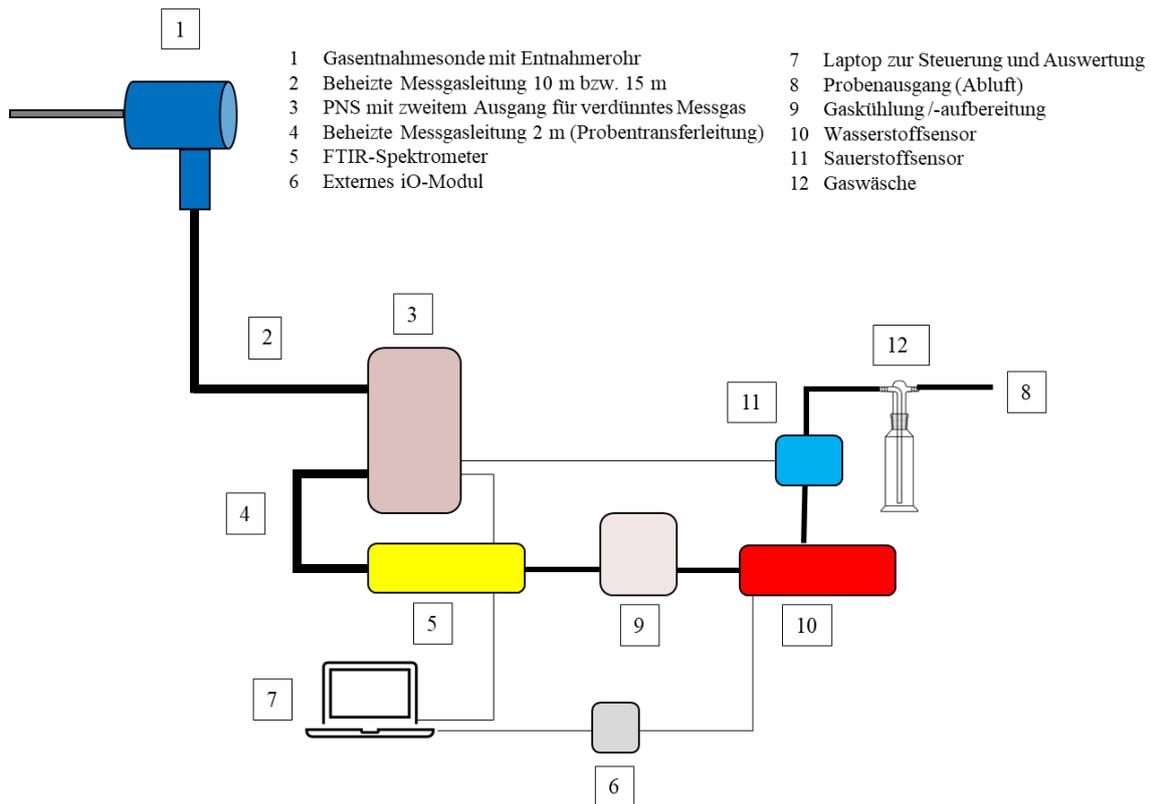


Bild 3: Schematische Darstellung System 2

System 2 (Bild 3) ist zusätzlich mit einem Wasserstoff- (10; CONTHOS 3-TCD der Firma LFE) und einem Sauerstoffsensoren (11, PMA 10) ausgestattet, ergänzt um eine Gasaufbereitung (9, CSS-M der Firma M&C Tech Group). Bei System 1 ist das PNS (3) mit einem intern nachgerüsteten Verdünnungsmodul ausgestattet. Dieses kann mit Hilfe von Stickstoff oder Druckluft die angesaugten Brandgase verdünnen, wobei hier das Prinzip einer Wasserstrahlpumpe zugrunde liegt. Beide Analysatoren (5) werden über einen Laptop (7) mit der Software Calmet gesteuert. Die zusätzlichen Sensoren von System 1 sowie das Verdünnungsverhältnis, das das Modul in System 2 erzeugt, werden ebenfalls über diese Software erfasst. Die Kommunikation des Wasserstoffsensors und der Verdünnungseinheit erfolgt mit Hilfe des i/O-Moduls. In der älteren Bauweise (System 2) wird ein externes Tool verwendet, während in der neueren PNS-Variante (System 1) dieses Modul intern verbaut ist. Die Verdünnungseinheit ist fest installiert im PNS von System 2 und kann nicht auf System 1 übertragen werden. Theoretisch sind Wasserstoff- und Sauerstoffsensoren auch mit System 1 kombinierbar. Selbst die verwendeten Laptops wären theoretisch austauschbar. Dies zieht jedoch umfangreiche Einstellungen in der Software nach sich, die bei jedem Wechsel beachtet und zwingend dokumentiert werden müssen. Aus diesem Grund wurde sich dafür entschieden, die beiden Systeme so, wie in der folgenden Tabelle 5 dargestellt, zu konzipieren und nur als Gesamtsystem zu verwenden und bei Bedarf zu tauschen.

Tabelle 5: Gegenüberstellung der am IBK vorhandenen FTIR-Messsysteme

<i>Komponente</i>	<i>System 1</i>	<i>System 2</i>
<i>FTIR-Analysator</i>	Gasmet DX-4000 (SN21551)	Gasmet DX-4000 (SN06906)
<i>Messrechner</i>	IBK61 IP: -227	IBK62 IP: -228
<i>Wasserstoffsensor</i>	-	LFE Conthos 3-TCD
<i>Sauerstoffsensor</i>	-	M&C PMA 10
<i>Probenahmesystem (PNS)</i>	Gasmet SYCOS P-Hot RSL 17 IP: -229	Ansyco SYCOS P-Hot IP: -226
<i>Gasaufbereitung</i>	-	M&C CSS-M
<i>Gasentnahmesonde</i>	M&C PSP4000-H	M&C PSP4000-H
<i>i/O-Modul*</i>	Intern PNS	Extern
<i>Verdünnungsmodul</i>	Intern PNS	-
<i>Beheizte Gasleitung mit PTFE-Innenschlauch</i>	10 m / 15 m	10 m / 15 m
<i>Beheizte Transferleitung mit PTFE-Innenschlauch</i>	2 m	2 m

Die beheizte Gasentnahmesonde (1) ist mit einem Entnahmerohr versehen, welches, abhängig vom Modell, ebenfalls beheizt werden kann. Die Sonde wird bei Versuchen so positioniert, dass das Entnahmerohr möglichst zentral zum Rauchgasstrom ausgerichtet ist. Von der Sonde aus wird das Gas über eine beheizte Messgasleitung (2) unterschiedlicher Länge zum PNS (3) befördert, welches mit einer Pumpe und einem Filter ausgestattet ist. Auch dieses Bauteil besitzt eine beheizte Zone, durch die das Messgas geleitet wird. Von dort wird der Messgasstrom über eine temperierte Transferleitung in die Messzelle des FTIR-Analysators befördert. Alle erwähnten beheizten Komponenten sind auf eine Temperatur von $180\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ eingestellt. Die Messgasleitungen (2) werden über das PNS (3) angesteuert und automatisch bei dessen Inbetriebnahme auf 180 °C temperiert. System 2 kann die beheizte Gasleitung mit einer Länge von 15 m nicht regeln. Die Leitung wird mit einem separaten Temperaturregler versehen und über diesen auf 180 °C geregelt.

Nach Austritt des Messgases aus dem FTIR-Analysator wird dieses bei System 2 über eine Gasaufbereitung, bestehend aus einer Pumpe mit Kühlung (9), zu dem Wasserstoff- (10) und ausgehend von diesem zum Sauerstoffsensor (11) weitergeleitet. Im Anschluss durchläuft der Messgasstrom vor der Überführung in die Abluft (8) optional eine Gaswäsche (12). Hierbei wird das Rauchgas durch eine Gaswaschflasche, die zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllt ist, geleitet. So werden wasserlösliche Rauchgaskomponenten wie Chlor- (HCl), Fluor- (HF) oder Cyanwasserstoff (HCN) gebunden.

Wartung und Kalibrierung des Analysators und der PNS werden im Werk von Gasset durchgeführt. Hierfür müssen der Analysator und das zugehörige PNS regelmäßig eingeschickt werden. Empfehlenswert bei regelmäßigem Gebrauch ist ein jährlicher Turnus. Im Rahmen der Kalibrierung des Analysators werden im Werk neue Wasserspektren aufgenommen, die bei Rückerhalt der Geräte in die Software eingepflegt werden müssen. Es ist zwingend erforderlich, die alten Wasserspektren vorher zu entfernen. Eine Linearisierung der neuen Wasserspektren wird NICHT durchgeführt. Das Prozedere wird ausführlich im Kapitel 9 beschrieben.

4.1.1 Gasentnahmesonde und Entnahmerohre

Beide Systeme sind mit einer beheizten Probennahmesonde vom Typ PSP4000-H der Firma M&C Tech Group ausgestattet (s. Bild 4).

Die Sonde arbeitet mit einem maximalen Entnahmedruck von 1 bar und ist werkseitig auf 180 °C voreingestellt. Die Betriebstemperatur ist nach 30 min erreicht. Das Einschalten erfolgt durch den Stromanschluss über eine 7-polige Steckverbindung mit 4 m Anschlusskabel. Im Gerät befindet sich ein Filterraum mit einem Volumen von 40 cm³, der mit unterschiedlichen Filtern ausgestattet werden kann. Am IBK zur Verfügung stehende Vorfilterelemente sind ein Edelstahlfilter mit einem Porendurchmesser von 2 µm und eine Anschraubvorrichtung ebenfalls aus Edelstahl, welche mit wärmebeständiger Mineralwolle als Filtermaterial präpariert wird. Die Anschraubvorrichtung gilt als effektive und bewährte Variante.



Bild 4: Probennahmesonde vom Typ PSP4000-H der Firma M&C Tech Group [9] mit einem kurzen unbeheizten Entnahmerohr

Die Sonde kann mit verschiedenen fixen Entnahmerohren, unterschiedlicher Materialien, über eine Anschraubvorrichtung G3/8" a ausgestattet werden. Darüber hinaus können beheizte Entnahmerohre eingefasst werden. Am IBK liegt ein unbeheiztes kurzes Entnahmerohr aus rostfreiem Edelstahl mit einem Durchmesser von 8 mm vor. Dieses ist ausziehbar und kann in den Längen von 80 mm bis 200 mm variiert werden.

Dem gegenüber steht ein beheiztes Entnahmerohr vom Typ SP34-H mit eingebautem Regelthermostat, welches in Bild 5 dargestellt ist.



Bild 5: Elektrisch beheiztes Entnahmerohr Serie SP® Version SP34-H für tragbare Gasentnahmesonde PSP4000-H [10]

Dieses Rohr hat eine Länge von 1 m und wird mit dem G 3/8"-a-Gewindeanschluss im Eingang der Gasentnahmesonde PSP4000-H eingeschraubt. Am anderen Ende des Doppelmantel-Entnahmerohres befindet sich ein G 3/8"-i-Gewindeanschluss, in den je nach Bedarf ein unbeheiztes Entnahmerohr oder ein Vorfilter eingeschraubt werden kann. Die elektrische Beheizung des Entnahmerohres SP34-H erfolgt vom Prozess geschützt im Doppelmantelrohr. Bei der Standardversion ist zur Temperaturregelung in dem angebauten Anschlusskasten ein einstellbarer Kapillarrohregler mit einem Temperaturregelbereich von 100 °C bis 180 °C vorhanden. Die werkseitige Voreinstellung beträgt 180 °C. Ein externer Temperaturregler ist nicht erforderlich. Die vorhandenen Entnahmerohre können beliebig zwischen den Systemen 1 und 2 getauscht werden.

4.1.2 Probenahmesystem

Das PNS hat die Funktion, den zu untersuchenden Brandrauch mittels einer Pumpe anzusaugen, zu filtern und auf 180 °C zu temperieren, um diesen dann konditioniert in den Analysator zu transferieren. Die PNS beider Messsysteme sind ebenfalls von der Herstellerfirma Gasmeter (ehemals Ansyco). Sie sind als portable Geräte deklariert und werden über die Software angesteuert. Die Systemspezifikationen sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Systemspezifikationen PNS

Systemspezifikationen	
Beheizte Zone	180 °C; Hauptkomponenten: Filter Pumpe, Gasleitung Materialien: Teflon und Edelstahl
Fluss	≈ 4 l/min
Filter	Intern, beheizt
Stromversorgung	230 V / 50 – 60 Hz / 400 – 3600 W; abhängig der beheizten Messgasleitungen
Masse	12,3 kg

4.1.3 Verdünnungsmodul

Je nach Größe und Art der Brandlast, die bei diversen Brandversuchen vorliegt, unterscheiden sich Art und Menge der Rauchgaskomponenten. Je komplexer und konzentrierter der Rauch, desto schwieriger ist die Erfassung einzelner Verbindungen und deren Konzentrationen. Absorptionsbanden in den Spektren, deren Intensität > 1 ist, werden ab dieser Stelle abgeschnitten. Höhere Intensitäten werden in der Konzentrationsberechnung nicht weiter berücksichtigt. Hintergrund dafür liefert der im Lambert-Beer-Gesetz (Glg. 4) verwendete logarithmierte Term des Quotienten der Intensitäten ($\lg \frac{I_0}{I}$).

Um dies zu kompensieren, gibt es die Möglichkeit, ein Verdünnungsmodul (vgl. Bild 6) im PNS nachzurüsten, was im System 1 erfolgt ist. Durch den Anschluss von Stickstoff oder trockener Druckluft wird gemäß dem Prinzip einer Venturidüse ein Unterdruck erzeugt, der die Verdünnung des Messgases realisiert. Dieses Prinzip findet sich unter anderem bei Wasserstrahlpumpen oder dem Split-Verfahren in der Gaschromatographie.

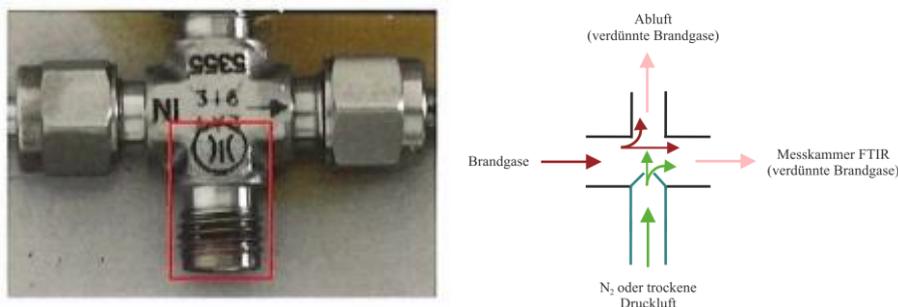


Bild 6: Verdünnungskreuz; rot umrandet das Symbol für die Venturidüse und der entsprechende Anschluss [11]

Die nachgerüstete Verdünnungseinheit besteht aus zwei Drucksensoren (für Verdünnungsdruck und Unterdruck im Modul) an einem Edelstahl-Kreuzstück, welches in der beheizten Zone des PNS verbaut ist. Dieses ist mit einer einseitig offenen Venturidüse versehen. Die für die Verdünnung relevante Seite ist geschlossen und enthält eine definierte Bohrung (150 μm). Die Bohrung (Venturidüse) ist nahe einer Unterdruckkammer angebracht, damit die darin befindlichen Gase

möglichst schnell und gleichmäßig angesaugt werden können. Das Modul mit der Düse wird im Werk installiert und kalibriert. Es können andere Düsen für angepasste Verdünnungsbereiche nachgerüstet werden. Diese benötigen bei jedem neuen Einbau eine Kalibrierung. Die Kalibrierung wird werkseitig durchgeführt und erfolgt mit drei verschiedenen Gasen. Bild 7 zeigt die Kalibriergeraden, die den funktionellen Zusammenhang des dimensionslosen Verdünnungsverhältnisses in Abhängigkeit des angelegten Drucks darstellen. Es lassen sich bereits bei einzelnen gemessenen Gasen Unterschiede bei den Verdünnungsverhältnissen erkennen. Aus den drei Kurven der Kalibriergase wird eine Mittelwertkurve gebildet, die den Messungen als Kalibrierung zugrunde liegt. An dieser Stelle liegt bereits die Vermutung nahe, dass eine hohe Komplexität des zu analysierenden Rauchgases einer intensiven Fehlerbetrachtung bedarf.[11]

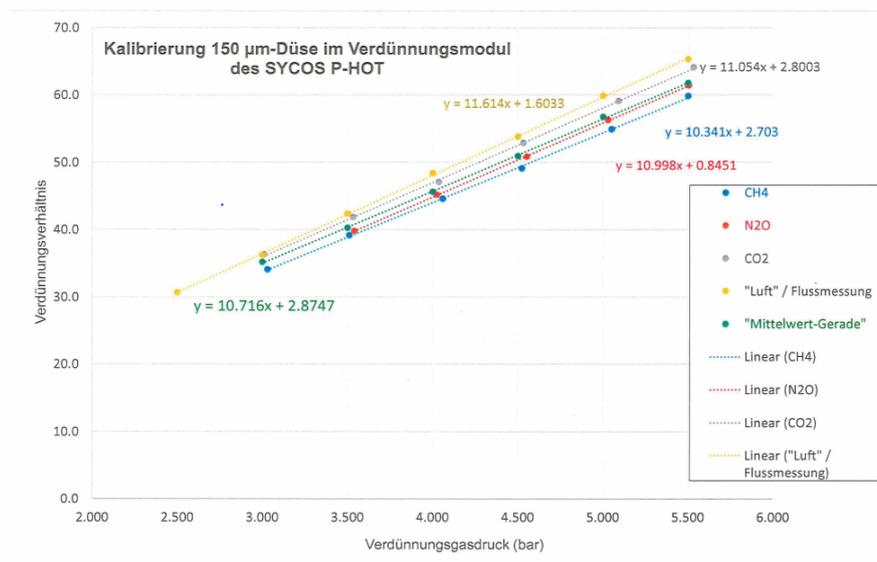


Bild 7: Kalibrierkurven mit unterschiedlichen Gasen für das Verdünnungsmodul PNS mit einer 50 µm-Düse [11]

Der Schnittpunkt der gemittelten Kalibriergeraden mit der y-Achse entspricht dem Verdünnungsverhältnis, welches bei den Gasmessungen ausgegeben wird. Anhand der Abweichungen der Geraden der einzelnen Kalibriergase untereinander in Bild 1Bild 7 wird deutlich, dass dieser Wert nicht zur Rückrechnung auf die ursprüngliche, ohne Verdünnung, erfassbare Konzentration geeignet ist. Der Wert dient lediglich zur Orientierung bei der Auswertung der Messergebnisse.

4.1.4 Wasserstoffsensor

Im System 2 ist ein Wasserstoffsensor des Typs CONTHOS 3 integriert, der über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) die Wasserstoffkonzentration detektiert. [12] Das bedeutet, die Wärmeleitfähigkeit des Messgases wird permanent erfasst und mit einem Referenzgasstrom abgeglichen. So ergeben sich Rückschlüsse auf die Konzentration. Diese Art von Detektoren benötigen zur Quantifizierung eine gasspezifische Kalibrierung. Im Regelfall werden WLD zur Quantifizierung von Permanentgasen wie CO₂ oder SO₂ verwendet. Insofern ist das Auftreten von

Querempfindlichkeiten nachvollziehbar. [13] Die Messwerterfassung erfolgt durch Einbindung in die Calcmel-Software. Die Kommunikation wird durch ein i/O-Modul sichergestellt. Gleichzeitig werden die Wasserstoffkonzentrationen in einem Display am Sensor selbst angezeigt. Der Sensor kann über zwei Kalibrierbereiche (KB) angesteuert werden. KB 1 von 0,00 Vol.-% bis 5,00 Vol.-% und KB 2 von 0,0 Vol.-% bis 50,0 Vol.-%. [14] Das Gerät wird mit Stickstoff über eine Nullpunktmessung kalibriert. Hierbei ist darauf zu achten, den für die Messaufgabe gewünschten KB zu wählen und diesen entsprechend zu notieren. Die Information über den kalibrierten Bereich kann nachträglich nicht mehr aus der Software ermittelt werden. Für beide KB werden Werte in der Calcmel-Software erfasst. Nur der kalibrierte Bereich zeigt den korrekten Konzentrationswert an. Darüber hinaus wird mit einem Prüfgasgemisch (4 Vol.-% Wasserstoff in Stickstoff) der Sensor vor jeder Messaufgabe überprüft.

Eine Auswahl technischer Daten und Betriebsparameter ist in der folgenden Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Technische Daten und Betriebsparameter Wasserstoffsensoren CONTHOS 3 [14]

<i>Parameter</i>	<i>CONTHOS 3</i>
<i>Gewicht</i>	10 kg
<i>Aufstellung</i>	Nur in Innenräumen
<i>Umgebungstemperatur für den Betrieb</i>	+5 °C bis +45 °C
<i>Messgastemperatur</i>	min. + 5 °C max. 10 °C unterhalb der Detektortemperatur (70 °C)
<i>Messgastaupunkt</i>	Stets Kondensation in den Messgasleitungen vermeiden
<i>Partikel</i>	Messgas muss staubfrei und trocken sein
<i>Durchfluss</i>	3 l/h bis 120 l/h (empfohlen 30 l/h – 60 l/h)
<i>Messgasleitung</i>	PTFE; optional Edelstahlverrohrung
<i>WLD</i>	Al ₂ O ₃ -Keramik, Saphir, Platin, Glas & SiO _x beschichtete Pt-Messelemente
<i>Aufwärmzeit (70 °C)</i>	ca. 20 min
<i>Ansprechzeit τ</i>	≤ 3 s
<i>Nachweisgrenze</i>	$\leq 0,5$ % der Messspanne
<i>Reproduzierbarkeit</i>	$\leq 0,5$ % der Messspanne
<i>Linearität</i>	$\leq 0,5$ % der Messspanne
<i>Querempfindlichkeitskorrektur</i>	über 3 Rechenkanäle
<i>Digital i/O:</i>	
<i>Eingänge</i>	8 parametrierbare isolierte Eingänge
<i>Ausgänge</i>	7 parametrierbare Relaisausgänge

4.2 Software

Über die Software Calcmeter erfolgen die Steuerung der Analysatoren, die Einstellungen und Generierung von Messmethoden, die Sicherung der Daten sowie die Auswertung der Spektren. Die Messrechner am IBK sind mit der STD-Version ausgestattet. Eine weitere Variante ist die PRO-Version. Diese ist mit einer Datenbank erweitert, die Substanzidentifizierungen ermöglichen kann. [15] Das Treiberprogramm TwinCAT ermöglicht die Kommunikation mit dem i/O-Modul und läuft automatisch im Hintergrund. Es muss demnach nicht durch den Anwender angesteuert werden. [11] Die Software ist mit einer umfangreichen Bibliothek von Referenzspektren verschiedener Verbindungen ausgestattet, die auf Anfrage bei der Firma Gasmet ergänzt werden kann.

Der Messrechner ist mit einem aktuellen Windows-Betriebssystem ausgestattet, an das Landesverwaltungsnetz gebunden und muss regelmäßig einem Software-Update unterzogen werden. Hierbei kommt es oft zu Veränderungen der Einstellungen sowohl im Geräte-Manager als auch in der Calcmeter-Software. Diese sind nach jedem Update zu überprüfen (siehe Kapitel 9.4).

4.3 Messung

Vor den eigentlichen Messungen müssen einige Einstellungen und Überprüfungen vorgenommen werden. Hierfür sind Laptop und Software zu starten. Nach dem Einschalten des Analysators beginnt dieser automatisch die Betriebstemperatur von 180 °C einzustellen. Vorher ist das Gerät nicht messbereit. Gleiches gilt für die PNS und die angeschlossenen Messgasleitungen sowie Sensoren. Überprüft wird die Temperatur durch folgende Abfrage in der Calcmeter-Software:

Einstellungen_Hardware Status

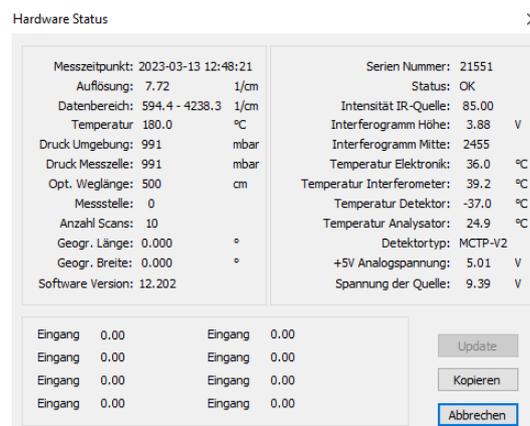


Bild 8: Fenster des abgefragten Hardware Status

Ist die Betriebstemperatur erreicht, wird mit Stickstoff ein Nullabgleich durchgeführt (Stickstoff ist nicht IR-aktiv). Hierbei wird die Messzelle mit 4 l/min Stickstoff geflutet und ein Spektrum defacto von der Umgebung der Messzelle aufgenommen. Dieses Hintergrundspektrum wird später von den

Messspektren abgezogen, so dass nur der reale Inhalt der Messzelle spektroskopisch berücksichtigt wird. Ein Nullspektrum muss messtagesaktuell aufgenommen werden. Dieses wird von der Software automatisch in der dafür vorgesehenen Ordnerstruktur (D:\CalcmetsBackgrounds) abgelegt. Das Nullspektrum muss der Darstellung im Bild 9 entsprechen.

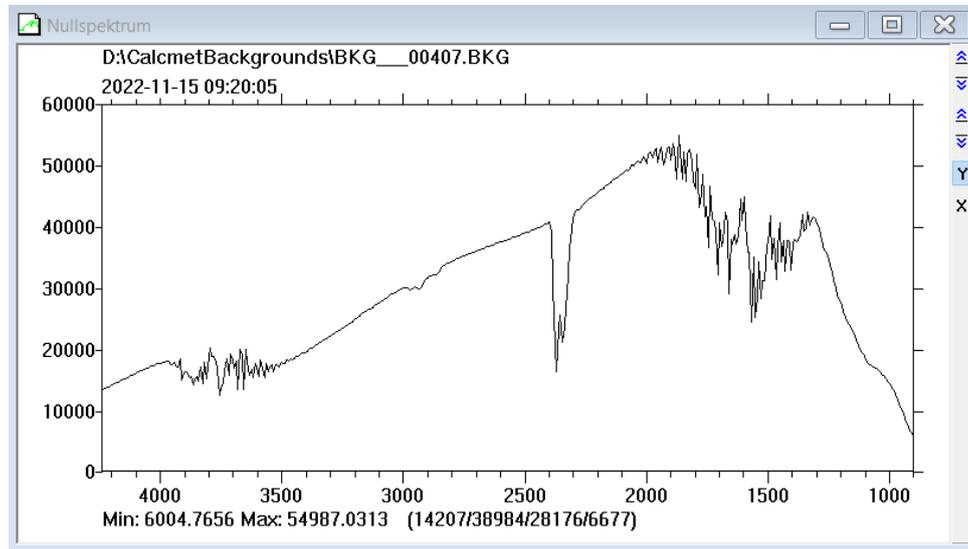


Bild 9: Screenshot für optimales Nullspektrum

Bei Abweichungen muss auf Verunreinigungen in der Messzelle geprüft und mit entsprechenden Maßnahmen reagiert werden, z.B. durch Spülen der Messzelle mit Stickstoff; ggf. auch direkt über den Purge-Anschluss am Analysator. Der Spülerfolg wird durch erneute Aufnahme eines Nullspektrums überprüft.

Es können verschiedene Messmethoden (Anwendungen) generiert werden, die auf die unterschiedlichen Projekte und Messaufgaben zugeschnitten sind. Eine Anwendung wird, wie folgt, ausgewählt:

Einstellungen _Anwendung einstellen_Suchen

Gewünschte Anwendung wählen und mit OK bestätigen.

Nachdem ein Nullspektrum erfolgreich aufgenommen und die gewünschte Anwendung geladen ist, muss die Speicherung der Messdaten sichergestellt werden. Sowohl die Spektren (*.SPE) als auch die Ergebnisdatei (*.TXT) werden unter gleichem Namen abgelegt:

Einstellungen_Spektren speichern

bzw.

Einstellungen_Ergebnisdatei.

Dabei ist das gleiche Schema aus Datum und Versuchsbezeichnung stets anzuwenden, um spätere Zuordnungen zu ermöglichen:

YYYYMMDD_individuelle Versuchsbezeichnung.

Konfigurationen sind, wie Bild 10 zeigt, entsprechend einzustellen, um unter anderem die Erfassung der Restwerte und -spektren zu gewährleisten.

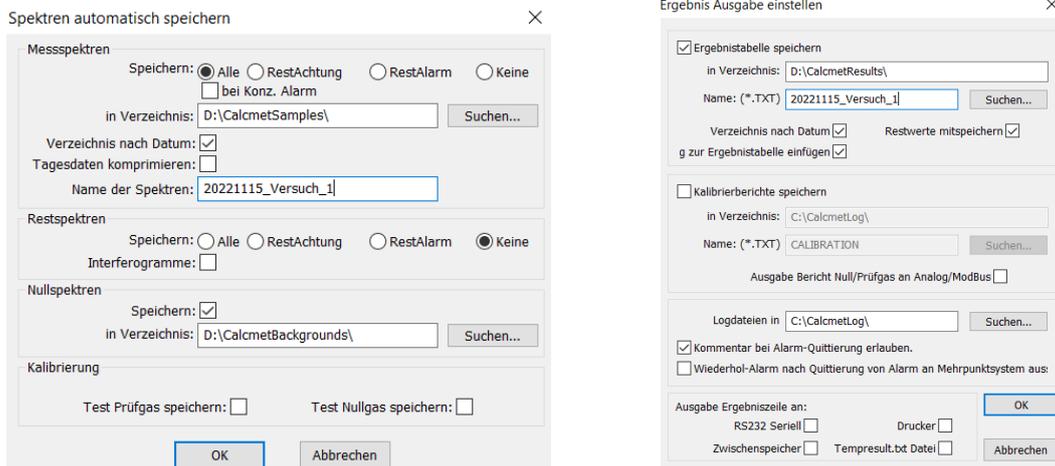


Bild 10: Screenshots der Dialogfenster für Einstellungen zur Speicherung der Spektren (links) und der Messergebnisse (rechts)

Im Rahmen der Messaufgaben können Einzelmessungen durchgeführt werden, z.B. um eine ausreichende Lüftung des Versuchsraums zu überprüfen. In der Regel werden Versuche über ihre vollständige Dauer mit FTIR-Messungen begleitet. Hierfür wird eine zyklische Messung gestartet, wobei im Durchschnitt alle 7 s Messwerte generiert werden. Diese Zeitangabe ist bereits so weit wie möglich reduziert. Laut Produktdatenblatt der Software sind Erfassungszeiten von 1 s bis 500 s einstellbar [15]. Aufgrund der am IBK untersuchten hochdynamischen Prozesse müssen die Messungen bei möglichst geringen Erfassungszeiten erfolgen. Allerdings gehen komplexere Messmethoden, die mit einer Vielzahl von Komponenten und deren Konzentrationsberechnungen verbunden sind, mit einer Erhöhung der Erfassungszeit einher.

Es handelt sich um eine diskontinuierliche Messwerterfassung, die gestartet wird durch:

Messen_zyklisch

Zum Beenden der Messung wird „Abbrechen“ betätigt und bestätigt. Vor dem Ausschalten des Geräts sollte dieses, je nach Verschmutzungsgrad, immer mit Stickstoff angemessen intensiv gespült werden. Der Fortschritt des Spülvorgangs kann mit einem Einzelspektrum überprüft werden. Darüber hinaus ist die abschließende Spülung der Messzelle mit Stickstoff empfehlenswert, um korrosiv wirkende Rauchgaskomponenten zu entfernen, die sich im abgekühlten Gerät und bei längerer Standzeit negativ auf die Messzelle auswirken können.

4.4 Anwendung

Jeder Messung liegt eine Anwendung (Messmethode) zugrunde. In dieser sind alle Messparameter und Steuerungsbefehle für den Analysator hinterlegt. Zu den wichtigsten Parametern zählen, neben der bereits voreingestellten Temperatur, selbstverständlich die zu erfassenden Gaskomponenten. Beim Erstellen einer neuen Anwendung, zum Beispiel infolge eines neuen Versuchsaufbaus oder einer neuen Messaufgabe, wird eine Mastervorlage verwendet. Hier werden die gewünschten Messgaskomponenten zugefügt bzw. entfernt. Für die zugefügten Gaskomponenten müssen im Anschluss die entsprechenden Referenzspektren mit den unterschiedlichen Konzentrationen aus der Library in die Messmethode geladen und linearisiert werden. Die Linearisierung darf nur über Referenzspektren erfolgen, die den gleichen Ausgangsparameter (Temperatur; optische Weglänge) aufweisen. Referenzspektren aus der Library resultieren aus Messungen mit anderen FTIR-Analysatoren gleichen Typs. In der Library sind die Referenzspektren mit den Seriennummern der entsprechenden Analysatoren abgespeichert. Bei unterschiedlichen Analysatoren innerhalb einer Referenzserie sollte eine Linearisierung vermieden werden.

5 Versuchskonzept

5.1 Versuchsaufbau und Durchführung

In einer speziellen Versuchskammer werden gezielt mit Hilfe einer Heizpatrone eine bzw. drei Zellen einer Lithiumionenbatterie (LIB) vom Typ 18650 bei ca. 88 V und 0,32 A mit einem Trennstelltransformator vom Typ EA-STT 2000 B 4,5 in den Thermal Runaway (TR) überführt. Die LIB wurden bis kurz vor Versuchsbeginn auf einem Ladeniveau von 100 % SOC (State of Charge) gehalten. Die Versuchskammer aus Edelstahl mit den Abmaßen 792 mm x 792 mm x 828 mm besitzt ein Volumen von 0,519 m³ (519 l) und ist in Bild 11 dargestellt. Das sich aus einem Ablauf und einem Absaugstutzen (200 mm) ergebende Totvolumen ist hierbei nicht berücksichtigt.

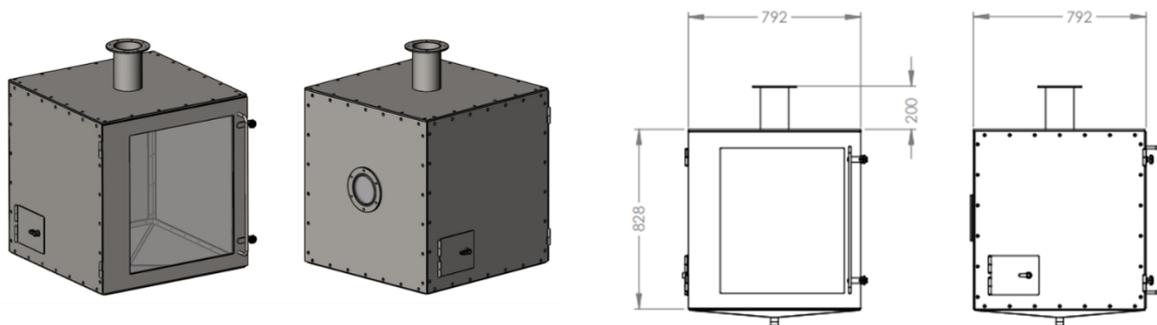


Bild 11: Versuchskammer Vorder-, Seiten- und Rückansicht

Es sind Thermoelemente (TE) Typ K Klasse 1 an den LIB zur Erfassung der Temperatur (T) an der Heizkartusche und am oberen Absaugstutzen der Kammer in Höhe der Gasentnahmestelle im Rauchgasstrom positioniert, wo weiterhin die Strömungsgeschwindigkeit (\bar{v}) gemessen wird. Von

Versuchskonzept

allen Versuchsaufbauten und Variationen werden in Summe je drei fortlaufend nummerierte Versuche (a - c) durchgeführt.

Bild 12 zeigt den schematischen Versuchsaufbau. TE vom Typ K erfassen die Manteltemperatur der LIB, die Temperatur der Heizkartusche sowie die des Rauchgasstroms in Höhe der Entnahmestelle. Des Weiteren wird an zwei Positionen senkrecht zueinander der Wärmefluss (\dot{Q}) erfasst. Die Versuche werden zur Überwachung des Ablaufs und des Versuchsfortschritts mit einer Weitwinkelkamera in einem Abstand von 2 m begleitet.

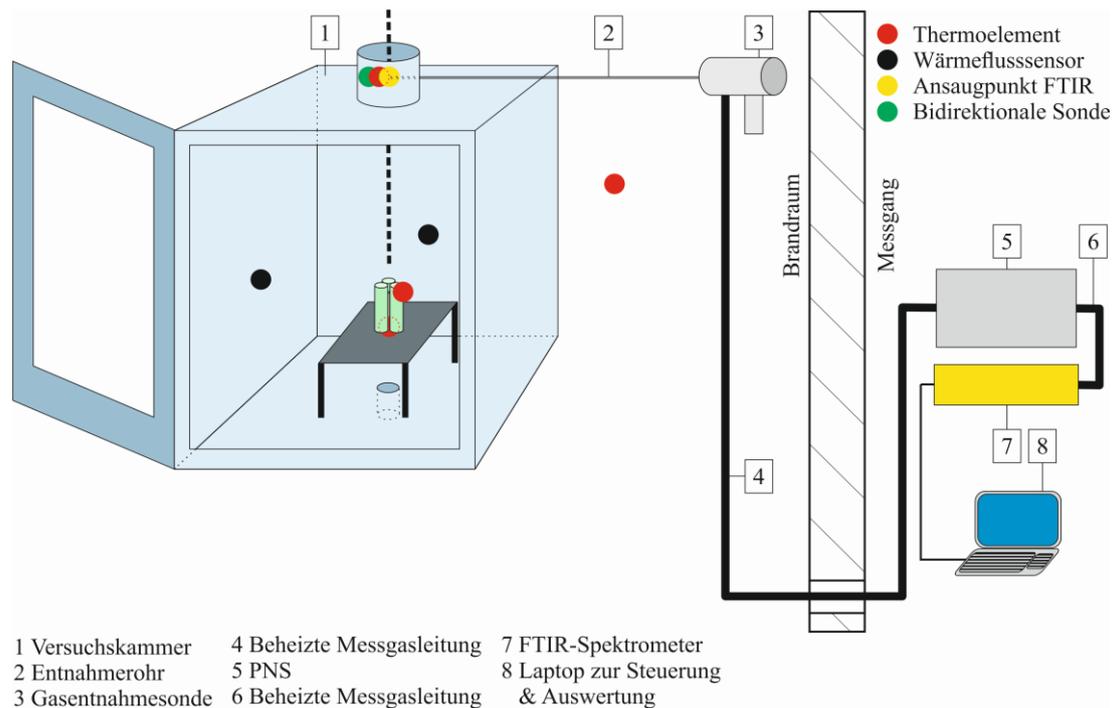


Bild 12: Schematischer Versuchsaufbau (System 1)

Verschiedene Parameter und deren Einflüsse sollen untersucht werden. Neben einer Bewertung des Verdünnungsmoduls werden unterschiedliche Längen der beheizten Messgasleitungen, der Einfluss von beheizten und unbeheizten Entnahmerohren und die damit einhergehende Entnahmeverlängerung durch unbeheizte Kupferrohre unterschiedlicher Länge untersucht. Darüber hinaus soll der Einfluss von erhöhter Feuchtigkeit des beprobten Gases auf die Messwerte betrachtet werden, wie auch die Einordnung der gewonnenen Messdaten für Wasserstoff über einen externen Sensor.

Für die Auswertung gilt es, entsprechende Auswertelgorithmen und Güteparameter zu identifizieren, die zukünftige Messungen verbessern und erleichtern sollen.

Durch die unterschiedlichen Längen der Ansaugstrecken kann es zu Verzögerungen bei den Messungen kommen. Mit einem Feuerzeug werden vor jedem Versuch die Verzögerungszeiten mit einer Feuerzeugflamme sowie dem Feuerzeuggas bestimmt. Hierbei wird die Zeit erfasst, bis das Feuerzeuggas (hauptsächlich Propan und Butan) bzw. die Verbrennungsprodukte der Flamme das

Versuchskonzept

erste Signal in der Auswertesoftware generiert. Die Messwerverfassung am FTIR und der physikalischen Messgrößen beginnt kurz vor Zuschaltung des Trennstelltransformators und endet nach dem TR.

Initialisiert wird dieser durch mechanische, elektrische oder thermische Energieeinwirkung. Laut Literatur beginnt der TR als irreversibler Prozess in den LIB bei einer kritischen Temperatur von 76 °C. Ab dem Erreichen dieser Temperatur kann der TR in drei Phasen eingeteilt werden. Zunächst dehnen sich die Flüssigkeiten aufgrund der Temperaturerhöhung aus, was mit einem Druckanstieg einhergeht (Phase 1). Anschließend kommt es in Phase 2 zur Ausgasung, wobei neben Gasen und Dämpfen auch Flüssigkeiten und sogar Feststoffe freigesetzt werden. Diese Freisetzungen manifestieren sich als weißer Nebel. In der letzten Phase 3 erfolgt ein sprunghafter Temperaturanstieg, der mit einer Explosion oder mit einer Selbstentzündung einhergehen kann. Das tritt allerdings nicht zwingend auf und ist abhängig von der strukturellen Beschaffenheit der LIB [16, 17].

Ergänzend werden bei ausgewählten Versuchen Rauchgasproben mit Adsorptionsröhrchen für eine mit einem Massenspektrometer gekoppelte gaschromatographische Analyse entnommen.

Der Versuchsaufbau zur Untersuchung des Wasserstoffsensors weicht von dem vorgestellten Konzept ab. Die freigesetzte Wasserstoffkonzentration bei den beschriebenen Versuchen ist gering und unterliegt ebenfalls Schwankungen. Das zur Überprüfung der Kalibrierung verwendete Gasgemisch (4 Vol.-% Wasserstoff in Stickstoff) dient als Grundlage für die Versuche zur Untersuchung des Wasserstoffsensors. Die Untersuchung wird am System 2 (siehe Bild 3) durchgeführt. Die Ergänzung des Aufbaus ist in Bild 13 dargestellt.

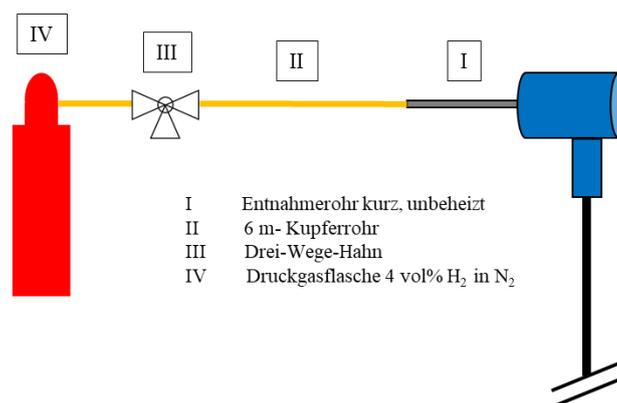


Bild 13: Ergänzender Aufbau von System 2 zur Untersuchung des Wasserstoffsensors

Für die Experimente wird über einen Drei-Wege-Hahn das Gasgemisch mit unterschiedlichem Vordruck von 0,5 bar; 1,0 bar und 1,5 bar in den FTIR-Analysator eingeleitet. Die Entnahmekonfigurationen zwischen Drei-Wege-Hahn und FTIR-Analysator wurden variiert. Bei der Messung der Wasserstoffkonzentration ist der FTIR-Analysator selbst nicht aktiv beteiligt, verbleibt aber im Versuchsaufbau, welcher den Praxisversuchen entspricht. Das aufzugebene Gasgemisch

verlässt den Analysator und wird über eine Pumpe mit Gaskühlung konditioniert in den Wasserstoff- und anschließend in den Sauerstoffsensor geleitet.

Die Einleitung des Gasgemisches erfolgt an den Entnahmestellen im Brandraum, wobei das kurze unbeheizte Entnahmerohr sowie eine 6 m-Kupferrohrverlängerung betrachtet werden. Neben den Wasserstoffkonzentrationen werden die Zeiten vom Beginn des Gasflusses bis zum ersten registrierten Messsignal erfasst.

5.2 Anwendung (Messmethode)

Die Software Calcmeter verwendet zur Steuerung der Gasmessungen verschiedene Anwendungen (Messmethoden), welche individuell eingestellt und nachträglich, je nach Messaufgabe des FTIR-Analysators, angepasst werden können. Wie bereits in den Kapiteln 3.5 und 4.3 herausgearbeitet, können bis zu 50 Verbindungen simultan erfasst werden, was wiederum mit einer Vergrößerung der Abstände zwischen den Einzelmessungen einhergeht. Die Software Calcmeter bietet die Möglichkeit, die Auswertung während der laufenden Messung zu deaktivieren, wodurch die Rechenkapazität erhöht wird. Dadurch ließen sich die Abstände auch bei einer größeren Anzahl von Messkomponenten reduzieren. Allerdings werden so lediglich die Spektren aufgenommen, ohne dass ein Konzentrationsverlauf ausgegeben wird. Eine Beobachtung der Gasspezies während eines Versuchs ist mit dieser Einstellung nicht möglich. Aus den aufgenommenen Spektren müssen im Nachgang die Konzentrationen berechnet werden. Dies entspricht nicht den notwendigen Anforderungen der Versuchsdurchführung am IBK.

Die bisher im Bereich Lithiumionen-Akkumulatoren und Elektromobilität verwendete Anwendung dient als Vorlage für dieses Thema und soll durch dieses Forschungsvorhaben in eine Mastervorlage transferiert werden, um diese zukünftig projektübergreifend zu nutzen. Die Anwendung umfasst derzeit 23 Verbindungen, die bis auf die gekennzeichneten Ausnahmen in ppm ausgegeben werden (siehe Tabelle 8).

In der Anwendung sind neben voreingestellten Parametern, wie Temperatur der Messzelle, Spülzeiten und weitere Angaben zu den Komponenten hinterlegt, die später messtechnisch erfasst werden sollen.

Versuchskonzept

Tabelle 8: Übersicht zu 23 derzeit in der Messmethode hinterlegten Rauchgaskomponenten, sortiert in die Gruppen I–VI, wobei I: Kohlenwasserstoffe; II: Wasserstoffverbindungen; III: Stickstoffverbindungen; IV: typische Brandgase; V: organische Carbonat; VI: Fluorverbindungen

Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III	Gruppe IV	Gruppe V	Gruppe VI
CH ₄	HF	NH ₃	CO	DMC	COF ₂
C ₂ H ₆	HCl	NO	CO ₂ *	DEC	POF ₃ **
C ₂ H ₄	HCN	NO ₂	SO ₂	EMC	
C ₂ H ₂		N ₂ O	H ₂ O*	EC	
				PC	
				VC	

*Messergebnisse in Vol.-%; **nur qualitative Aussagen möglich; DMC: Dimethylcarbonat; DEC Diethylcarbonat; EMC: Ethylmethylcarbonat; EC: Ethylencarbonat; PC: Propylencarbonat; VC: Vinylidencarbonat

In der Software sind für jede Messgaskomponente bestimmte Auswertebereiche (AWB) definiert. Hierbei handelt es sich um Defaulteinstellungen, welche nicht zwingend optimal auf die jeweilige Messaufgabe abgestimmt sein müssen. Insbesondere bei Mehrgasmessungen treten vermehrt Überschneidungen, Interferenzen und Querempfindlichkeiten auf, die die Angabe von Konzentrationen erschweren oder verfälschen können. Von der Firma Gasmet wird eine Übersicht zur Verfügung gestellt, die angepasste Auswertebereiche gängig erfassbarer Rauchgaskomponenten beschreibt (vollständige Übersicht siehe Anhang A1). Einen Ausschnitt dieser Übersicht zeigt Bild 14. Es werden zum Beispiel Auswertebereiche verkleinert, partiell ausgeblendet oder erweitert. Zum Teil müssen solche Anpassungen auch in Abhängigkeit der gemessenen Konzentration der Komponenten nachträglich vorgenommen werden.

Extended CEM settings

Component		Standard analysis area	Interferents
Water vapor	H ₂ O	3200 – 3401	NH ₃
Carbon dioxide	CO ₂	926 – 1150	H ₂ O, N ₂ O, SO ₂ , NH ₃ , C ₂ H ₄
Carbon monoxide	CO	2000 – 2200, 2540 – 2590	H ₂ O, CO ₂ , N ₂ O
Nitrous oxide	N ₂ O	2000 – 2222, 2540 – 2590	H ₂ O, CO ₂ , CO
Nitrogen monoxide	NO	1875 – 2138	H ₂ O, CO ₂ , CO, N ₂ O
Nitrogen dioxide	NO ₂	2700 – 2950	H ₂ O, HCl, CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , HCHO, N ₂ O
Sulfur dioxide	SO ₂	1200 – 1366	H ₂ O, N ₂ O, NH ₃ , CH ₄ , C ₃ H ₈
Ammonia	NH ₃	910 – 1150	H ₂ O, CO ₂ , N ₂ O, SO ₂ , C ₂ H ₄
Hydrogen chloride	HCl	2617 – 2880	H ₂ O, NO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , HCHO, N ₂ O
Methane	CH ₄	2700 – 3200	H ₂ O, HCl, NO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , HCHO, N ₂ O
Hydrogen fluoride	HF	3200 – 3400, 4020 – 4200	H ₂ O, NH ₃
Propane	C ₃ H ₈	2600 – 3200	H ₂ O, HCl, NO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ , HCHO, N ₂ O
Ethylene	C ₂ H ₄	910 – 1150	H ₂ O, CO ₂ , N ₂ O, SO ₂ , NH ₃
Formaldehyde	HCHO	2550 – 2850	H ₂ O, CO ₂ , NO ₂ , HCl, C ₂ H ₄ , CH ₄ , C ₃ H ₈

Bild 14: Übersicht der Standardauswertebereiche ausgewählter Rauchgaskomponenten und mögliche Verbindungen mit Querempfindlichkeiten [18]

Besonders häufig treten Interferenzen in Anwesenheit von Wasser auf. Alle in der Übersicht aufgelisteten Gasspezies haben Querempfindlichkeiten mit Wasser. Das bedarf einer gesonderten Betrachtung. Aus diesem Grund wird der Einfluss der Feuchte auf die zu untersuchenden Gaskomponenten in einer eigenen Versuchsreihe betrachtet und vorgestellt (Kapitel 6.3 und 7.4).

5.3 Auswertung der Messdaten

Bisher gibt es keine Einheitlichkeit bei der Auswertung der FTIR-Messreihen. Lediglich die Konzentrationen aus den erzeugten Resultdateien (*.TXT) lassen sich durch Datenimport in die Programme Origin oder Excel in Abhängigkeit der Messzeit grafisch darstellen. Diese Form der Auswertung berücksichtigt jedoch weder die Konzentrationsbereiche der hinterlegten Referenzspektren noch mögliche Überlagerungen oder Querempfindlichkeiten.

Neben den zeitabhängigen Verläufen der Messkonzentrationen sollen folgende Auswertoptionen betrachtet und bewertet werden:

- Anpassung von Auswertebereichen (AWB),
- Einbeziehung der Restspektren & -werte,
- Einfluss der Konzentrationsbereiche der Referenzspektren,
- Betrachtung der Maximalkonzentration,
- Normierung der Konzentrationsverläufe,
- Physikalische Messdaten (z. B. Temperatur),
- Versuchsdauer und
- Verzögerungszeit.

Um den Zusammenhang zwischen den Spektren und den Konzentrationen sowie den für die Auswertung relevanten Auswerte- (AWB) und Referenzbereichen (RB) schematisch zu verdeutlichen, dient Bild 15.

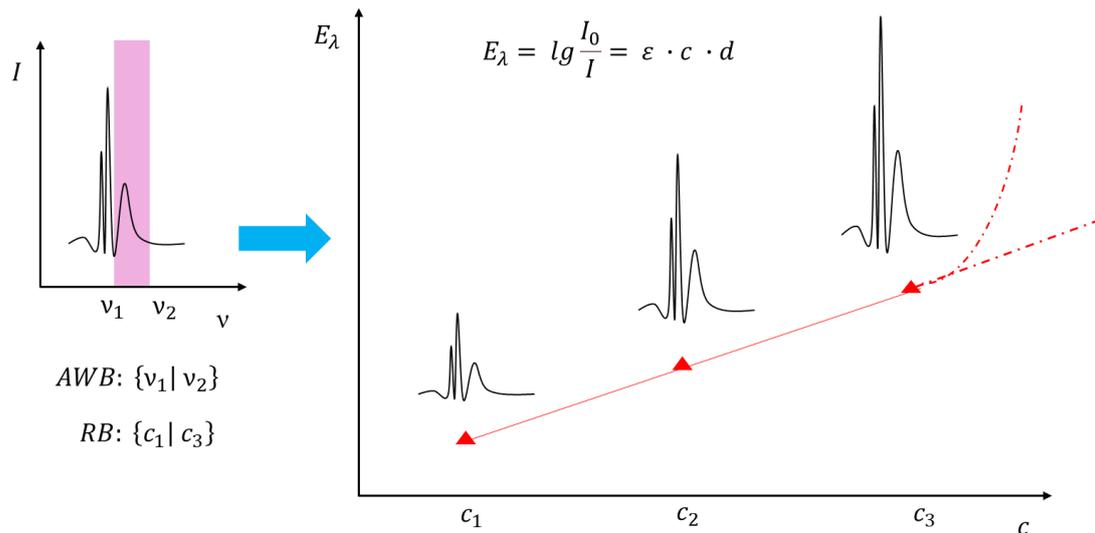


Bild 15: Schematische Darstellung zur Erklärung des Zusammenhangs zwischen den FTIR-Spektren, der Konzentration (c), den Auswertebereichen (AWB) und den Referenzbereichen (RB)

In den Spektren treten charakteristische Banden bei spezifischen Wellenzahlen (ν) für jede Komponente auf, deren Intensität Rückschlüsse auf die Extinktion erlaubt, die wiederum, nach Glg. 4, den Zugang zur Konzentration ermöglicht. Aufgrund der simultanen Mehrgasmessung können Überlagerungen in den Spektren auftreten. Um bei der Konzentrationsberechnung Diskrepanzen zu beseitigen, werden AWB definiert, die für die Auswertung berücksichtigt werden und störende Überschneidungen ausblenden. Im linken Diagramm ist der AWB als eine rosafarbene Säule angedeutet. Um eine Konzentration aus den Extinktionen ermitteln zu können, sind in der Anwendung die Referenzspektren hinterlegt. Dies sind jeweils Spektren für eine Verbindung mit jeweils einer definierten Konzentration (c). Die niedrigste Konzentration (c_1) und höchste Konzentration (c_3) bilden den Referenzbereich (RB: rote durchgezogene Linie im rechten Diagramm) ab. Durch die Linearisierung der Referenzspektren entsteht eine Kalibriergerade, wie bereits in Kapitel 3.4 erwähnt. Außerhalb des RB weicht der funktionelle Zusammenhang ab, besonders oberhalb der Maximalkonzentration, was beispielhaft mit den roten gestrichelten Linien im Bild 15 angedeutet wurde. Je weiter die berechnete Konzentration oberhalb des RB liegt, desto größer ist die mögliche Abweichung von der Realkonzentration. Innerhalb des RB können durch Querempfindlichkeiten mit anderen Messkomponenten Abweichungen bei der Bestimmung der Realkonzentration auftreten. Messtechnisch konnte die Abweichung durch Konzentrationen außerhalb des RB einer Komponente in einem Versuch belegt werden. In Bild 16 ist das Ergebnis dieses Versuches gezeigt. Bei einer Untersuchung eines Prüfgasgemisches (12 Vol.-% CO_2 bzw. 120.000 ppm, 7 Vol.-% CO bzw. 70.000 ppm und 200 ppm HCN in Stickstoff) wurde die sich aufbauende Konzentration in einem definierten Volumen gemessen. Die Maximalkonzentration von HCN liegt innerhalb des RB und zeigt keine Auffälligkeiten. Die maximalen Konzentrationen von CO_2 und CO liegen deutlich oberhalb der jeweiligen RB (CO_2 : 20.000 ppm und CO 8.000 ppm). Beim Vergleich dieser Werte mit den originalen Konzentrationen des Prüfgases sind erhebliche Abweichungen erkennbar.

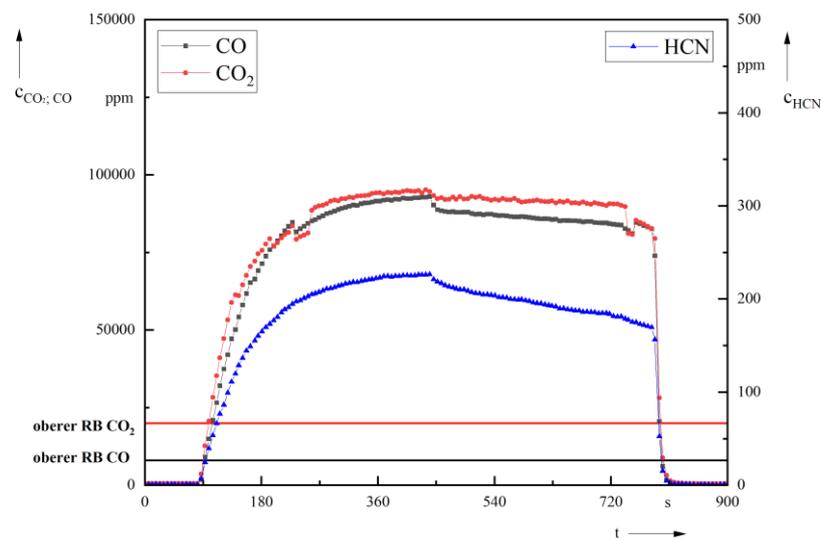


Bild 16: Abweichungen der gemessenen Konzentrationen eines Prüfgasgemisches mit definierten Konzentrationen für CO₂, CO und HCN teils außerhalb der RB

Im Bild 17 wird durch den Vergleich der berechneten Konzentrationen von CO bei unterschiedlich eingestellten Referenzbereichen die erwähnte Zunahme der Abweichungen mit steigender Entfernung vom RB verdeutlicht. Der kleinere RB für CO hat eine maximale Konzentration von 3.200 ppm, der größere RB geht bis maximal 19.800 ppm. Die reale Konzentration in der Prüfgasflasche liegt konstant bei 70.000 ppm und sollte in der Prüfkammer nach einer gewissen Zeit erreicht werden. Das betrifft auch interferierende Gaskomponenten. So werden allein durch die Anpassung des RB von CO auch für CO₂ abweichende Werte erfasst. Dieser Effekt ist im Bild 18 an den unterschiedlichen CO₂-Konzentrationen zu erkennen.

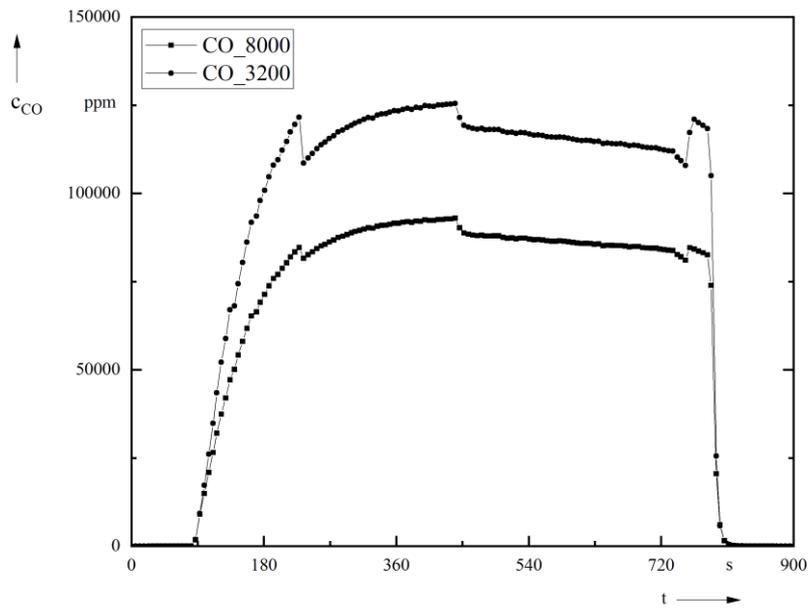


Bild 17: CO-Verläufe einer Messung mit unterschiedlichen oberen RB von CO

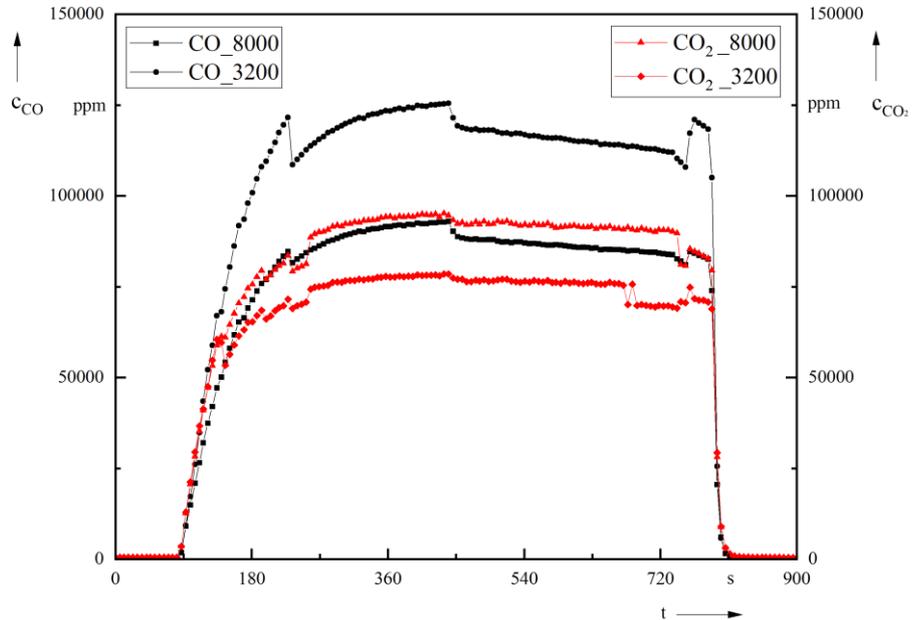


Bild 18: CO- und CO₂-Verläufe einer Messung mit unterschiedlichen oberen RB von CO

Die Restspektren sind als Differenz aus den Mess- und den Referenzspektren innerhalb der zugrunde gelegten Auswertebereiche zu verstehen. In der Ergebnisdatei wird das als Zahlenwert ausgegeben. Je größer dieser Wert, desto größer ist die Abweichung, die mit einer erhöhten Ungenauigkeit der

ausgegebenen Konzentrationen einhergeht. Idealerweise sollte der Restwert bei 0 liegen, was einer absoluten Übereinstimmung einer gemessenen Verbindung mit deren Referenzspektrum entspricht. Bei mehreren Auswertebereichen wird stets der größte Restwert ausgegeben. Die Restwerte werden mit einem Ampelsystem ausgegeben, um hohe Abweichungen bei den Messungen zu visualisieren. Vom Hersteller eingestellt, werden Werte ab 0,01 als Warnung gelb und Werte ab 0,02 als Alarm rot hinterlegt. Diese Einstellungen können vom Benutzer geändert werden, was allerdings nicht empfohlen wird. Nichtsdestotrotz ist diese Option in Einzelfällen nicht vermeidbar. So wird beispielsweise für Schwefeldioxid (SO_2), insbesondere für niedrige Konzentrationen, eine Heraufsetzung der Restalarmwerte sogar vom Hersteller empfohlen. SO_2 ist hier aus Gründen der Vollständigkeit noch in Tabelle 8 aufgeführt. Aufgrund der massiven Abweichungen der Restwerte und untergeordneten Relevanz hinsichtlich der untersuchten LIB, wird diese Komponente bei der detaillierteren Auswertung vernachlässigt.

Anhand von zwei Modellversuchen, die durch stete Optimierung der Einstellungen der AWB neu berechnet wurden, konnte im Vorfeld eine maximale Minimierung der Restwerte erzielt werden. Im Folgenden sind die Modifizierungen der AWB in Tabelle 9 dargestellt. Im Rahmen der Optimierungen mussten für die organischen Carbonate und das Carbonylfluorid (COF_2) die Restalarmwerte ebenfalls auf 0,03 für die Warnung und 0,05 für den Alarm angepasst werden.

Die in der Software hinterlegten Referenzspektren beziehen sich auf bestimmte Konzentrationen, wodurch eine Art Kalibrierkurve zugrunde gelegt wird. Jede Komponente wird mit einem bestimmten Konzentrationsbereich abgedeckt. Durch die Linearisierung der Referenzspektren wird von einem linearen Zusammenhang bei der Berechnung der Konzentrationen ausgegangen. Ergeben sich aus den Messspektren Konzentrationen außerhalb der vorhandenen Referenzbereiche (RB), geht die Software ebenfalls von einem linearen Zusammenhang aus und extrapoliert die Konzentrationen. Da der exakte funktionelle Zusammenhang jedoch in der Regel nicht bekannt ist, ist hier von fehlerbehafteten Werten auszugehen. Je größer die Abweichung der berechneten Konzentrationen vom entsprechenden RB, desto größer muss der Fehler in der Angabe der Konzentration am entsprechenden Messpunkt angenommen werden. Diese Messunsicherheit ist im Bild 17 oben durch die Konzentrationsverläufe von CO eindrucksvoll zu sehen.

Tabelle 9: Modifizierte Auswertebereiche der Messgaskomponenten mit ergänzenden Anmerkungen

<i>Gaskomponente</i> <i>[Konzentration]</i>	<i>AWB 1</i> <i>[cm⁻¹]</i>	<i>AWB 2</i> <i>[cm⁻¹]</i>	<i>AWB 3</i> <i>[cm⁻¹]</i>	<i>Anmerkungen</i>
<i>CH₄ [ppm]</i>		2600-2990	3040-3250	bei Konzentrationen bis 100 ppm: 2600-3200 cm ⁻¹
<i>C₂H₆ [ppm]</i>		2700-3200		alternativ: ein AWB 2600-3200 cm ⁻¹ → Teilung in 2 AWB, bei höheren CH ₄ -Konzentrationen → Absorptionsspitze bei 3018 cm ⁻¹ ausblenden
<i>C₂H₄ [ppm]</i>	910-1150			
<i>C₂H₂ [ppm]</i>			3190-3400	
<i>HF [ppm]</i>			4045-4250	
<i>HCl [ppm]</i> <i>bis 100 ppm</i>		2440-2542*	2617-2880	
<i>HCl [ppm]</i> <i>ab 100 ppm</i>			2856-2879	*Basislinie
<i>HCN [ppm]</i>			3200-3401	
<i>NH₃ [ppm]</i>	910-1150			
<i>NO [ppm]</i>		1875-2138		
<i>NO₂ [ppm]</i>		(1560-1644)*	2700-2950	*max. Abs.: 2.0 → AWB bei hohem KW-Gehalt wählen
<i>N₂O [ppm]</i>		2000-2222	2540-2590*	*Basislinie
<i>CO [ppm]</i>		2000-2200	2540-2590*	*Basislinie
<i>CO₂ [Vol.-%]</i>	926-1150			
<i>CO₂ [ppm]</i>		2000-2250		
<i>SO₂ [ppm]</i>		1050-1250	1200-1366	1200-1366 cm ⁻¹ für niedrige SO ₂ -Konzentrationen → Grenzen für Restwerte hochsetzen
<i>H₂O [ppm]</i>			3200-3401	
<i>DMC [ppm]</i>	895-1240		2550-3200	
<i>DEC [ppm]</i>	895-1300		2900-3050	
<i>EMC [ppm]</i>	895-1240		2550-3450	
<i>EC [ppm]</i>	895-1250		2550-3200	
<i>PC [ppm]</i>	895-1260		2550-3200	
<i>VC [ppm]</i>	895-1260		3140-3200	
<i>COF₂ [ppm]</i>	895-1300	1810-2200		
<i>POF₃ [-]</i>	895-1200			

¹ Grau gekennzeichnete Werte sind in der Software eingestellt, aber nicht aktiviert. Sie werden nicht bei der Auswertung berücksichtigt, können aber zur Optimierung zusätzlich verwendet werden.

Tabelle 10 bietet einen Überblick der RB der Messgaskomponenten der beiden FTIR-Systeme.

Tabelle 10: Referenzbereiche (RB) anhand der vorhandenen Referenzspektren für FTIR-System 1 und System 2

<i>Gaskomponente</i> <i>[Konzentration]</i>	<i>RB System 1</i>	<i>RB System 2</i>
<i>CH₄ [ppm]</i>	100-9978	10-2000
<i>C₂H₆ [ppm]</i>	100-1000	100-1000
<i>C₂H₄ [ppm]</i>	100-1000	100-1000
<i>C₂H₂ [ppm]</i>	100	100
<i>HF [ppm]</i>	5-10	5-10
<i>HCl [ppm]</i>	50-1014	50-1014
<i>HCN [ppm]</i>	41-9978	100-9357
<i>NH₃ [ppm]</i>	52-1000	52-1000
<i>NO [ppm]</i>	50-800	50-800
<i>NO₂ [ppm]</i>	100-800	100-800
<i>N₂O [ppm]</i>	100-1000	100-1000
<i>CO [ppm]</i>	20-19800	20-19800
<i>CO₂ [Vol.-%]</i>	0,1-20	0,1-20
<i>CO₂ [ppm]</i>	500-20000	500-20000
<i>SO₂ [ppm]</i>	10-2090	10-2090
<i>H₂O [ppm]</i>	0-20	0-30
<i>DMC [ppm]</i>	50-1000	50-1000
<i>DEC [ppm]</i>	10-200	10-200
<i>EMC [ppm]</i>	10-1000	10-1000
<i>EC [ppm]</i>	10-200	10-200
<i>PC [ppm]</i>	10-200	10-200
<i>VC [ppm]</i>	10-200	10-200
<i>COF₂ [ppm]</i>	10-1000	10-1000
<i>POF₃ [-]</i>	Aus Restspektren berechnet	Aus Restspektren berechnet

Bei Ethin (C₂H₂) steht nur ein Referenzspektrum mit einer Konzentration zur Verfügung. Hier ist von einem generellen linearen Zusammenhang zwischen 0 ppm und 100 ppm auszugehen. Für Phosphorylfluorid (POF₃) sind keine Konzentrationsangaben möglich, da die Verbindung nur aus den Restspektren rechnerisch ermittelt wird. Das ist auf die hohe Reaktivität der Verbindung zurückzuführen, die sich dadurch kaum isolieren lässt und somit nicht für die Aufnahme von Referenzspektren zur Verfügung steht. Allerdings kann durch Betrachtung des zeitlichen Verlaufs ein

Konzentrationsprofil erstellt werden, indem die Spektren untereinander im Verhältnis betrachtet werden.

Die Restwerte und die Konzentrationen werden für jeden Messpunkt in einer *.TXT-Datei erfasst und lassen sich in Excel oder Origin (empfohlen) importieren. Mit den Kalkulationsprogrammen können Statistiken erstellt werden, welche die maximalen Konzentrations- und Restwerte einer Komponente enthalten.

In Abhängigkeit der Versuchszeit lassen sich von allen Komponenten Konzentrationsprofile generieren. Besonders bei massiven Überschreitungen der RB ist eine Normierung der Messwerte auf die Maximalkonzentration sinnvoll, um detaillierte Konzentrationsangaben zu umgehen und dennoch einen individuellen qualitativen Konzentrationsverlauf einzelner Komponenten während eines Versuchs zu visualisieren.

Mit dieser Grundlage sollen die nachfolgend beschriebenen Versuche ausgewertet werden. Zusätzlich werden Parameter wie Verzögerungszeit und Gesamtdauer der Versuche dokumentiert sowie Temperaturen aufgezeichnet.

6 Versuche

6.1 Referenzversuche

Wie reproduzierbar die Methode ist, sollen acht Versuche (V1 bis V8) mit identischen Randbedingungen deutlich machen. Hierfür werden acht Versuche unter statistischem Gesichtspunkt betrachtet. Der Versuchsaufbau entspricht in seinen Parametern Bild 12 mit einer 15 m beheizten Messgasleitung und einem kurzen unbeheizten Entnahmerohr. Pro Versuch wird ein LIB zur Eskalation gebracht und mit System 1 messtechnisch begleitet.

6.2 Variation der Entnahmevorrichtungen

Bei Brandversuchen unterschiedlichster Szenarien müssen Gasentnahmestellen immer wieder variiert werden. Besonders um die Messtechnik ausreichend vor den Auswirkungen des Brandgeschehens zu schützen, muss die Gasentnahmesonde oft in einiger Entfernung vom Versuchsort positioniert werden. Entnahmerohre sind häufig nicht von ausreichender Länge oder erforderlicher Geometrie. Somit werden Verlängerungen mit zum Beispiel Kupferrohren installiert, die nicht separat beheizt werden. In der Literatur und beim Hersteller wird dieses Vorgehen als kritisch bewertet, da es zur Kondensation in den nichtbeheizten Fragmenten kommen kann. Das verfälscht die Messwerte. Um diesen Aspekt zu untersuchen, werden unterschiedliche Entnahmerohre und mögliche Verlängerungen betrachtet. Die Versuche werden mit und ohne Wasserdampfeintrag durchgeführt. Der Versuchsaufbau entspricht Bild 12 mit einer 15 m beheizten Messgasleitung. Pro Versuch ohne Wasserdampfeintrag wird eine LIB zur Eskalation gebracht und mit System 1 messtechnisch begleitet. Die Versuche mit Wasserdampfeintrag verlaufen analog, jedoch mit drei LIB.

Tabelle 11: Versuche zur Untersuchung der Variation von Entnahmevorrichtungen ohne Wasserdampfeintrag

<i>Versuche trocken</i>	
<i>2 m-Kupferrohr</i>	V9 a-c
<i>4 m-Kupferrohr</i>	V10 a-c
<i>6 m-Kupferrohr</i>	V11 a-c
<i>Kurz / unbeheizt</i>	V12 a-c
<i>Lang / beheizt</i>	V13 a-c

Tabelle 12: Versuche zur Untersuchung der Variation von Entnahmevorrichtungen mit Wasserdampfeintrag

<i>Versuche feucht</i>	
<i>2 m-Kupferrohr</i>	V14 a-c
<i>4 m-Kupferrohr</i>	V15 a-c
<i>6 m-Kupferrohr</i>	V16 a-c
<i>Kurz / unbeheizt</i>	V17 a-c
<i>Lang / beheizt</i>	V18 a-c

6.3 Feuchteinfluss der Gasprobe

Um den Einfluss von erhöhter Luftfeuchtigkeit zu untersuchen, wie sie z.B. durch Löscharbeiten bei Brandversuchen auftritt, kommt ein künstlich erzeugter, permanenter Wasserdampfstrom zum Einsatz. Für die Produktion des Wasserdampfes kommt ein Schnellkochtopf zu Anwendung. Der permanente Wasserdampfstrom ($T = 98 \pm 1 \text{ °C}$) wird am unteren Abfluss der Versuchskammer über einen Schlauch während der vollständigen Versuchszeit in die Kammer eingeströmt. Zum Vergleich werden die Versuche mit analogen Parametern ohne Wasserdampfeintrag durchgeführt. Der Versuchsaufbau entspricht Bild 12 mit einer 15 m beheizten Messgasleitung. Es werden Versuche sowohl mit dem unbeheizten als auch mit dem beheizten Entnahmerohr gegenübergestellt. Pro Versuch werden drei LIB zur Eskalation gebracht und mit System 1 messtechnisch begleitet.

Tabelle 13: Versuche zur Untersuchung des Feuchteinflusses

<i>Versuche</i>	
<i>feucht</i>	V21 a-c
<i>trocken</i>	V20 a-c

6.4 Beheizte Messgasleitung

Der Einfluss der Länge beheizter Messgasleitungen wird mit den Versuchen V19 und V20 untersucht. Inhaltlich gilt es zu klären, ob eine Längenänderung Einfluss auf die Konzentrationsbestimmung ausübt, welcher sich z. B. auf Adsorptionsvorgänge an den Leitungsinnenflächen zurückführen lässt. Der Versuchsaufbau entspricht Bild 12. Es werden Versuche mit einer 10 m sowie 15 m beheizten Messgasleitung gegenübergestellt. Pro Versuch werden drei LIB zur Eskalation gebracht und mit System 1 messtechnisch begleitet.

Tabelle 14: Versuche zur Untersuchung der Variation der Länge der Messgasleitung

<i>Versuche</i>	
<i>10 m</i>	V19 a-c
<i>15 m</i>	V20 a-c

6.5 Verdünnung der Probe

Art und Menge der Rauchgaskomponenten unterscheiden sich aufgrund der Zusammensetzung, der Größe sowie der Komplexität der Brandlast. Komplexe und sehr konzentrierte Rauchgase beeinträchtigen die qualitative und die quantitative Untersuchung. Um einer maßgeblichen Beeinflussung entgegenzuwirken, besteht die Möglichkeit, den Messgasstrom zu verdünnen.

Der Versuchsaufbau zur Untersuchung des Einflusses der Verdünnung des Messgases entspricht Bild 12 mit einer 15 m beheizten Messgasleitung. Es werden Versuche mit beheiztem Entnahmerohr im oberen (OKB), mittleren (MKB) und unteren Kalibrierbereich (UKB) untersucht. Pro Versuch werden drei LIB zur Eskalation gebracht und mit System 1 messtechnisch begleitet, welches alleinig mit einer Verdünnungseinheit ausgerüstet ist.

Tabelle 15: Versuche zur Untersuchung des Verdünnungsmoduls

<i>Versuche</i>	
<i>UKB 3 bar</i>	V22 a-c
<i>MKB 4 bar</i>	V23 a-c
<i>OKB 5 bar</i>	V24 a-c

6.6 H₂-Sensor Verluste

Durch bauliche Veränderungen der Messtechnik, insbesondere bei der Probennahme, ist nicht abschließend geklärt, inwieweit es Einflüsse auf die gemessenen Wasserstoffkonzentrationen gibt. Wasserstoff wird von den FTIR-Analysatoren nicht erfasst, da es sich um ein nicht-IR-aktives Gas

handelt (homonuklear). Diese Gaskomponente ist aber mit dem beschriebenen Sensor, welcher im System 2 integriert und in der Auswertesoftware implementiert ist, messbar. Diskrepanzen bei den gemessenen Wasserstoffkonzentrationen können auf mögliche Verluste hinweisen, die sich beispielsweise auf lange Messgasleitungen zurückführen lassen. Dieser Sachverhalt soll durch Experimente mit unterschiedlichen Längenvariationen der verschiedenen Systembestandteile (siehe Tabelle 16) geklärt werden.

Tabelle 16: Versuche zur Untersuchung des Wasserstoffsensors (System 2)

<i>Beheizte Messgasleitung</i>	<i>10 m</i>	<i>15 m</i>
<i>Ohne Kupferrohrverlängerung</i>	V25	V28
<i>6 m-Kupferrohr gerade</i>	V26	V29
<i>6 m-Kupferrohr geknickt</i>	V27	V30

Neben den beiden Längen der beheizten Messgasleitungen werden die Untersuchungen mit und ohne eine Kupferrohrverlängerung durchgeführt. Ziel dieser Untersuchung soll die Identifikation eines möglichen Einflusses der Konstitution des Kupferrohrs auf die gemessenen Wasserstoffkonzentrationen sein.

7 Auswertung und Diskussion

Bei den Versuchen ließen sich stets ähnliche Abläufe beobachten. Die durchschnittliche Versuchszeit, vom Zuschalten des Trennstelltransformators bis zum Abbruch der Messwerterfassung, betrug 52 Minuten. Beim Erreichen einer Manteltemperatur von ungefähr 130 °C kam es zu ersten Raucherscheinungen, die über das Bersten der Überdruckventile freigesetzt wurden. Mit weiter steigender Temperatur kam es zum TR, was stellenweise mit Flammenerscheinungen einherging sowie einer massiven Gasfreisetzung. In einzelnen Fällen wurde nur ein Gasaustritt beobachtet, ohne dass ein TR eintrat. Zum Ende der Versuche war die Gasfreisetzung stets so weit fortgeschritten, dass der Kammerinnenraum vollständig verraucht war. An dieser Stelle erfolgte der Versuchsabbruch.

7.1 Physikalische Messdaten

Das Bild 19 zeigt einen typischen zeitlichen Verlauf der physikalischen Messgrößen Temperatur, Wärmestrom und Strömungsgeschwindigkeit während des Experiments, bei dem drei LIB in den TR mittels einer Heizkartusche überführt wurden.

Die an der Heizkartusche befestigte Temperaturmessstelle erfasst den punktuellen Temperaturanstieg (rote Kurve) an der Oberfläche der Heizkartusche. Neben der Überwachungsaufgabe dieser Temperaturmessstelle für die Funktion der Heizkartusche ist der für die LIB kritische Temperaturbereich zum Start des TR ablesbar. Die zweite Temperaturmessstelle (rosa Kurve), welche

außen am Mantel einer LIB befestigt ist, erfasst die Manteltemperatur der LIB. Die Manteltemperatur stellt eine orientierende Temperaturangabe dar, um gleichfalls Ereignisse während des TR zu charakterisieren. Diese Temperaturwerte sind abhängig vom Kontakt zwischen Heizkartusche und LIB, da auf Grund der Geometrie der vollständige Kontakt (Auflagefläche aller drei LIB mit der Heizkartusche) nicht vollständig gewährleistet werden kann. Darüber hinaus liegt eine Abhängigkeit gegenüber der Umgebungstemperatur und der Wärmeleitung innerhalb der LIB und dem Kontakt zwischen Manteloberfläche und Thermoelement vor. Durch diese Messstelle werden die Ereignisse der LIB und der beiden benachbarten LIB während des TR registriert. Die Erwärmungsrate der LIB durch die Heizkartusche liegt im Durchschnitt bei $dT/dt = (0,15 \pm 0,03) \text{ K/s}$ bei allen durchgeführten Experimenten.

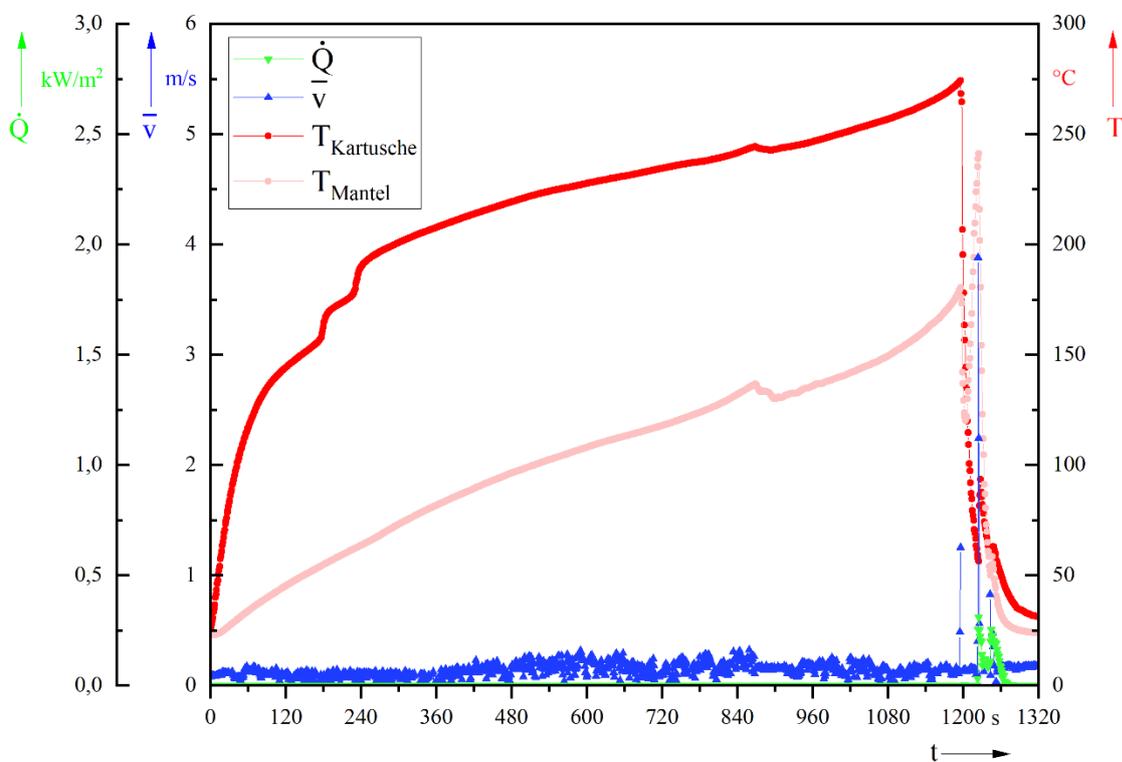


Bild 19: Zeitliche Verläufe von Temperatur, Wärmefluss und Strömungsgeschwindigkeit während der Überführung von drei LIB in den TR (Versuch V4)

Den beiden Temperaturkurven sind zeitliche Verlaufskurven der Strömungsgeschwindigkeit in direkter Nähe zum Gasentnahmepunkt (blaue Kurve) und des Wärmeflusses auf Höhe der drei LIB im Abstand von 25 cm (grüne Kurve) gegenübergestellt. Beide Messgrößen ermöglichen die Identifizierung von prägnanten Reaktionen der LIB im Verlauf des TR. Die Strömungsgeschwindigkeit ist ein Indiz für die auftretenden Gasströmungen. Diese entstehen während des TR und treten über die Öffnungen der Überdruckventile (jede der verwendeten LIB besitzt drei dieser Ventile) als eine beschleunigte Gasausströmung aus. Die Intensität der Gasbildung und die damit verbundenen Strömungsgeschwindigkeiten steigen mit zunehmender innerer Reaktion bis hin zur Selbstentzündung/Explosion der LIB an. Dabei weist die Strömungsgeschwindigkeit bei den zuerst

Auswertung und Diskussion

genannten Ereignissen aufgrund ihrer Distanz zum Ereignisort nur minimal höhere Werte gegenüber dem System in Ruhe auf. Setzen Selbstentzündung oder Explosion beim voranschreitenden TR ein, steigt die Strömungsgeschwindigkeit durch die schnelle Reaktion und die damit verbundene Freisetzung von Wärme- und der Reaktionsprodukte sprunghaft an. Die Wärmeströme werden dagegen nur im Fall der Explosion oder Selbstentzündung der LIB messtechnisch erfasst. Die Wärmestrahlung beider Ereignisse erzeugt eine Sprungfunktion bei der Erfassung des Wärmestroms. Anhand von Bild 20 werden die unterschiedlichen Vorgänge für einen TR bei Erwärmung der LIB aufgezeigt.

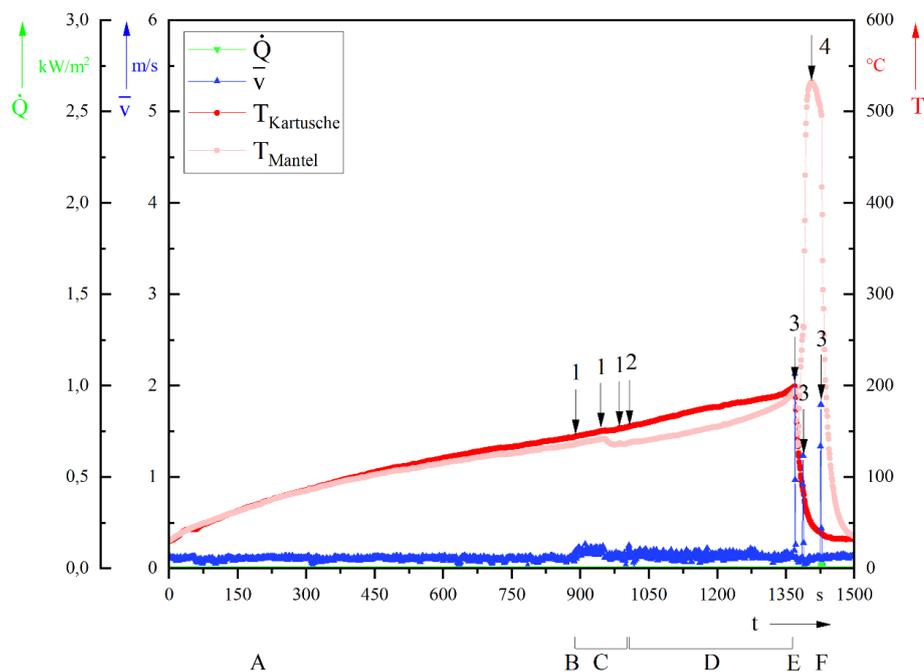


Bild 20: Zeitliche Verläufe von Temperatur, Wärmefluss und Strömungsgeschwindigkeit während der Überführung von drei LIB in den TR (Versuch V7)

Wie im Punkt 5.1 genannt, können verschiedene Ursachen zum TR einer LIB führen. In den hier vorgestellten Untersuchungen wurde der TR thermisch initiiert. Die während und nach der Wärmebeaufschlagung auftretenden Ereignisse im TR einer LIB-Zelle sind in Tabelle 17 dargestellt:

Tabelle 17: Ereignisse im TR einer LIB-Zelle

<i>Zustand</i>	<i>Ereignis des TR</i>	<i>LIB-Reaktion während des TR</i>
A	Eine Zunahme der LIB-Temperatur und damit einhergehend eine innere Volumenzunahme sowie ein Druckanstieg, welcher durch das „Aufblähen“ der LIB mit fortschreitender Zeit sichtbar wird (hier nicht erkennbar). Im Bild 20 bei dem Zeitpunkt 200 s.	
B	Bei Erreichen eines inneren Grenzdrucks öffnen die Überdruckventile hörbar durch ein leises Klickgeräusch und setzen im direkten Anschluss leichte Rauchfahnen frei. Im Bild 20 mit Pfeil 1 markiert.	
C	Die Temperatur der LIB steigt stetig an, sowohl durch weitere äußere Wärmezufuhr als auch durch die inneren autark ablaufenden chemischen Prozesse des TR. Die Rauchfahnen werden stärker. Im Bild 20 nach dem ersten mit Pfeil 1 bis unmittelbar vor dem mit Pfeil 2 markiert Zeitbereich (1. schwarze eckige Klammer).	
D	Forcierung der Gas-/Aerosolfreisetzung in der Art, dass die Rauchfahnen durch eine sprayartige Freisetzung von Gasen und Aerosolen verdrängt werden. Im Bild 20 mit Pfeil 2 markiert (2. schwarze eckige Klammer).	
E	Sprunghafter Anstieg der LIB-Temperatur, welche in einer Selbstentzündung und/oder einer Explosion endet. Im Bild 20 mit Pfeil 3 markiert.	

Fortsetzung Tabelle 17: Ereignisse im TR einer LIB-Zelle

Zustand	Ereignis des TR	LIB-Reaktion während des TR
F	Freigesetzter Rauch und Neupositionierung der drei LIB verursacht durch die Explosion jeder einzelnen LIB. Im Bild 20 bei dem Zeitpunkt 1427 s.	

Die Ereignisse akkumulieren entsprechend bei der Verwendung von drei LIB-Zellen und können anhand der im Bild 20 dargestellten Kurven der Messgrößen identifiziert werden. Die im Bild 20 mit 1 nummerierten Pfeile markieren die Zeitpunkte, an denen die LIB die Überdruckventile öffnet. In diesem Versuch erreichte die Manteltemperatur einen Wert von 134,8 °C. Die durchschnittliche Temperatur aller in diesem Bericht dargestellten Untersuchungen betrug 131 °C, bei welcher das erste Überdruckventil der LIB öffnete. Zum Zeitpunkt des Pfeils mit Nummer 2 beginnt die Gas-/Aerosolfreisetzung der LIB. Bei dem in Tabelle 17 abgebildeten Versuch wurde eine Manteltemperatur von 137,8 °C gemessen. Eine Durchschnittstemperatur kann nicht angegeben werden, weil nicht in jedem Versuch ein eindeutiges zeitlich trennbares Ereignis im voranschreitenden TR stattfand. Zu den Zeitpunkten der Pfeile mit der Nummer 3 fand für jeweils eine LIB-Zelle eine Explosion statt, welche den Prozess des TR beendet. In dem dargestellten Versuch wurde ein Temperaturwert für die erste LIB-Explosion von 195 °C gemessen. Der durchschnittliche Temperaturwert lag bei 161 °C. Die Differenz zwischen den angegebenen Temperaturwerten resultiert aus der Anordnung der LIB, des Thermoelements und dem unterschiedlichen Fortschritt des TR innerhalb der einzelnen LIB-Zellen. Der mit 4 nummerierte Pfeil weist neben dem maximal erreichten Temperaturwert innerhalb des Versuchs auf die Brisanz der einsetzenden Explosionen hin. Zu diesem Zeitpunkt war der ausgelöste Impuls durch die Explosion so groß, dass das Thermoelement von der Manteloberfläche der LIB getrennt und ebenso der lockere Verbund der drei LIB-Zellen aufgehoben wurde.

Neben den FTIR-Messungen und der messtechnischen Erfassung physikalischer Daten erfolgte bei drei Versuchen zum Versuchsende eine Probenahme aus der verrauchten Kammer mittels TENAX-Röhrchen, die durch eine gaschromatographische Analyse gekoppelt mit einem Massenspektrometer (GC-MS) untersucht wurden. Dieses Verfahren ermöglicht eine Auftrennung der Rauchgaskomponenten und deren Identifizierung, sofern dies der Datenbankabgleich zulässt. Die Untersuchung erfolgte mit dem mobilen Gerät E²M der Firma Bruker. Mit der chromatographischen Säule für leichtflüchtige Substanzen (MXT-1) konnten mehr als 60 Verbindungen desorbiert und detektiert werden. Neben einer Vielzahl von aliphatischen und zyklisch gesättigten, einfach und

mehrfach ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen ließen sich Alkohole und diverse Verbindungen mit einer Aldehydstruktur identifizieren. Darüber hinaus stellten sich die organischen Carbonate DMC und EMC als Hauptbestandteile heraus. Auch EC konnte eindeutig nachgewiesen werden.

Zunächst liegt der Fokus mit einer umfangreichen Auswertung bei den Referenzversuchen, aus denen durch Vereinfachungen Auswertelgorithmen abgeleitet werden, die wiederum bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen Anwendung finden. Ziel soll es sein, ein möglichst einheitliches Vorgehen bei zukünftigen Versuchen des IBK hinsichtlich der Auswertung zu erarbeiten.

7.2 Referenzversuche

Acht analog durchgeführte Versuche (V1 bis V8) werden gegenübergestellt, um die Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der Experimente und des Messaufbaus zu bewerten. Die gemessenen Komponenten werden in Gruppen zusammengefasst betrachtet. Die Referenzversuche dienen ebenfalls zur Identifizierung möglicher Vereinfachungen bei den später aufgeführten Versuchen. Zunächst werden die Komponenten der Gruppen I bis VI (Tabelle 8) durch Anpassung der AWB optimiert. Neben den Messgaskonzentrationen, die sich durch die Anpassung der AWB entsprechend berechnen, liegt das Hauptaugenmerk auf den Restwerten als eine Art Gütemerkmal der ermittelten Konzentrationen. Die Werte der Konzentrationen und der Reste werden tabellarisch gegenübergestellt und unter Einbeziehung statistischer Parameter analysiert. Es werden die Werte angegeben, die sich durch die Anpassung der AWB ergeben. Ergänzend sind diese Werte mit denen von vor der Anpassung im Anhang A2 gelistet.

Tabelle 19 bis Tabelle 24 zeigen die statistischen Werte aus den acht Referenzversuchen der Komponentengruppen I bis VI. Neben der Spanne von Minimal- (Min) und Maximalkonzentration (Max) der zu vergleichenden acht Versuche wird deren Mittelwert für die einzelnen Verbindungen aufgeführt. Darüber hinaus werden die aus diesen Werten ermittelte Standardabweichung (σ), relative Standardabweichung (RSD) und der Standardfehler des Mittelwerts (SE_{MW}) berechnet. Zur Komplettierung werden ein Restmittelwert (MW_{Rest}) sowie Minimal- (Min_{Rest}) und Maximalrestwert (Max_{Rest}) angegeben. Abschließend wird zur Visualisierung die zeitliche Veränderung der Konzentration sowohl unter Berücksichtigung der Absolutwerte als auch im Vergleich mit einer normierten Darstellung betrachtet.

7.2.1 Gruppe I

Beginnend werden die Kohlenwasserstoffe (KW) der Gruppe I betrachtet. Die Anpassung der AWB durch die Herstellervorgaben führt in den meisten Fällen zu einer gewünschten Verringerung der Restmittelwerte. Die vollständige Übersicht liefert Anhang A2. An dieser Stelle soll beispielhaft anhand der Spezies Ethin (C_2H_2) die Verringerung der Restmittelwerte erklärt werden. Der mittlere Rest wird bei dieser Verbindung sogar auf 0 reduziert (vergleiche Tabelle 18). Die Anpassung der

Auswertung und Diskussion

AWB kann auch Einfluss auf die Konzentrationswerte nehmen. Bei Betrachtung der Mittelwerte (MW) der gemessenen Konzentrationen von C_2H_2 liegt die Abweichung bei 78 %. Wird der Restwert als Güteparameter verstanden, müssen die 66 ppm mit einem Restwert von 0,27 hinterfragt werden. In diesem Kontext wird davon ausgegangen, dass der sich aus der Anpassung ergebende Konzentrationsmittelwert von 8 ppm mit einem Restwert von 0 eher eignet, um die reale Konzentration abzubilden.

Tabelle 18: Ergebnisse Optimierung der AWB: Reste mit farblicher Kennzeichnung der Alarm- und Warngrenzen; (oben) nach der Anpassung; (unten) vor der Anpassung; (Ausschnitt A2)

Gruppe I (RB)	MW	Min	Max	σ	RSD	SE_{MW}	MW_{Rest}	Min_{Rest}	Max_{Rest}
	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[%]	[ppm]	-	-	-
C_2H_2 (100 ppm)	8	5	11	2	21	3	0	0	0,01
	66	16	123	40	60	14	0,27	0,11	0,40

Bei Methan (CH_4) weichen die mittleren Konzentrationen durch die Anpassung lediglich um 2 % von ihrem Mittelwert ab (vergleiche Anhang A2). Tabelle 19 fasst die Werte nach der Anpassung für die Komponenten der Gruppe I zusammen.

Tabelle 19: Statistische Werte: Gruppe I aus den acht Referenzversuchen

Gruppe I Komponente (RB)	MW	Min	Max	σ	RSD	SE_{MW}	MW_{Rest}	Min_{Rest}	Max_{Rest}
	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[%]	[ppm]	-	-	-
CH_4 (100-9978 ppm)	1047	63,0	4961	1814	173	641	0,15	0,04	0,25
C_2H_6 (100-1000 ppm)	588	162	1539	573	97	203	0,25	0,04	0,41
C_2H_4 (100-1000 ppm)	199	114	261	57	29	20,3	0,12	0,03	0,61
C_2H_2 (100 ppm)	8,24	5,25	11,4	1,73	21	2,99	0	0	0,01

Bei Ethen (C_2H_4) können Abweichungen von 16 % und bei Ethan (C_2H_6) von 60 % festgestellt werden. Bei so gravierenden Spannen drängt sich die Frage auf, welche der Konzentrationsangaben die reale Konzentration widerspiegelt, insbesondere da die Anpassung nicht einheitlich zur Erhöhung bzw. zur Verringerung der Werte führt. Die verringerten Restwerte werden als Kriterium zur Auswahl des Konzentrationswertes angewendet.

Eine Ausnahme bildet das Methan, wobei der Fehler als vernachlässigbar einzustufen ist, da bei den Konzentrationen nur die erwähnten minimalen Abweichungen auftreten. Im Rahmen der Versuche mit drei LIB treten die geringsten Konzentrationen der betrachteten KW beim Ethin auf. Methan, Ethan und Ethen zeigen höhere Konzentrationen. Eine Überschreitung der durch die Referenzspektren angegebenen Maximalkonzentrationen tritt, mit Ausnahme von Ethan bei zwei Versuchen, nicht auf. Damit einhergehend liegen die dazugehörigen Reste bei dem sechs- bis zwölfwachen der Alarmgrenze.

Von vornherein ist anzumerken, dass alle acht Versuche zwar unter gleichen Voraussetzungen und mit den gleichen Randbedingungen durchgeführt wurden. Allerdings existieren dennoch nicht beeinflussbare Abweichungen, wie die Anzahl der letztlich in den TR überführten LIB. Zwei Versuche (V1 und V2) zeichnen sich dadurch aus, dass sie die höhere Anzahl von Minimalkonzentrationen der 23 betrachteten Komponenten ausweisen. Ein Versuch (V7) hat mit 7 von 23 Maximalkonzentrationen tendenziell die höheren Konzentrationen. Die übrigen Maximalkonzentrationen verteilen sich auf die restlichen fünf Versuche (V3 bis V6 und V8).

Die maximalen Konzentrationen von Methan mit 4961 ppm und 2660 ppm (zweithöchster Wert, der den größten Rest mit 0,25 aufweist) stechen im Gesamtvergleich heraus. Die übrigen Methankonzentrationen (Max) liegen zwischen 162 ppm und 518 ppm. Das erklärt die hohen Werte von σ sowie SE_{MW} . Vorangegangene Berechnungen mit der Calmet-Software, die auch Propan als Komponente berücksichtigen, zeigen hierfür gleiche Tendenzen. Die Konzentrationsangaben für Methan und Ethan sind somit als fehlerbehaftet einzustufen. Trotz hoher Reste beim Ethen zeigt sich hier keine große Spanne zwischen Min und Max. Auch die relative Standardabweichung von Ethen ist vergleichbar mit der von Ethin. Ethin ist jedoch mit kontinuierlichen Restwerten von 0 positiv auffällig. Somit liegen alle erfassten Messpunkte unterhalb der Alarm- und auch Warngrenze. Es handelt sich um die einzige Komponente, für die nur eine Konzentration in Form eines Referenzspektrums hinterlegt ist. Hier wird ein linearer Konzentrationszusammenhang angenommen, speziell für Konzentrationen < 100 ppm. Die Konzentrationsangaben von Ethen können zur Abschätzung der Größenordnung herangezogen werden, bleiben aber fehlerbehaftet. Die Konzentrationen und Restwerte der Messungen von Ethin erlauben durchaus die Angabe von Konzentrationen, die die Realkonzentration widerspiegeln.

Um möglichst reale Konzentrationswerte angeben zu können, reichen eine Anpassung der AWB und die Betrachtung der Reste nicht aus. Für mehr Sicherheit bei der Angabe von Konzentrationen müssen die IR-Spektren im Einzelnen in die Betrachtung mit einbezogen werden. Hierfür werden die Messspektren mit den hinterlegten Referenzspektren der einzelnen Komponenten übereinandergelegt und in den AWB verglichen. Dieses Vorgehen nutzt auch die Software, wobei durch Überlagerungen und Querempfindlichkeiten Fehlinterpretationen nicht auszuschließen sind. Es werden Kurvenverläufe sowie die genauen Positionen von charakteristischen Absorptionsbanden betrachtet. Beispielfhaft wird das Vorgehen anhand der Spezies Methan gezeigt. Bild 21 zeigt das Referenzspektrum von Methan über den gesamten Messbereich. Charakteristische Banden treten grob zwischen 1200 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} , bei ca. 1550 cm^{-1} , zwischen 2600 cm^{-1} und 3250 cm^{-1} sowie bei ca. 4200 cm^{-1} auf.

Im Bild 22 sind das Messspektrum aus Referenzversuch V7 an der Stelle der Maximalkonzentration (4961 ppm) und das Referenzspektrum von Methan (9978 ppm) übereinandergelegt. Vier Bereiche, die zur Auswertung von Methan herangezogen werden können, sind durch eine unterbrochene rote Linie dargestellt. Dahinter verbergen sich die Defaulteinstellungen der Software, welche beim Laden der Komponenten in die Messmethode automatisch eingestellt sind. Diese galt es, bei der Optimierung

Auswertung und Diskussion

der AWB mit Hilfe der Herstellerangaben (Tabelle 9) anzupassen. Hier sind ebenso ergänzende hilfreiche Anmerkungen hinterlegt. Die zur Auswertung von Methan genutzten AWB liegen zwischen 2600 cm^{-1} und 2990 cm^{-1} sowie zwischen 3040 cm^{-1} und 3250 cm^{-1} . Erkennbar ist die Aussparung der Absorptionsspitze bei ca. 3000 cm^{-1} . Das wird laut Hersteller bei Konzentration ab 100 ppm empfohlen. Einerseits kann hier eine Absorption > 1 erreicht werden und andererseits können mögliche Überlagerungen durch andere Rauchgase an dieser Stelle zu einer Fehlinterpretation führen.

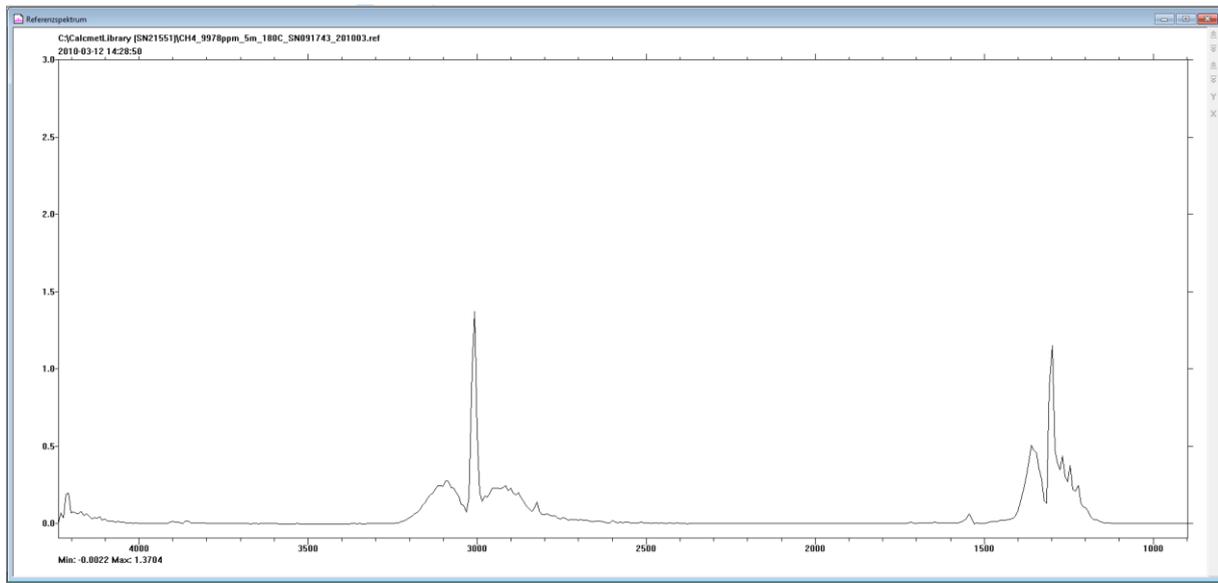


Bild 21: Screenshot Referenzspektrum Methan mit einer Konzentration von 9978 ppm

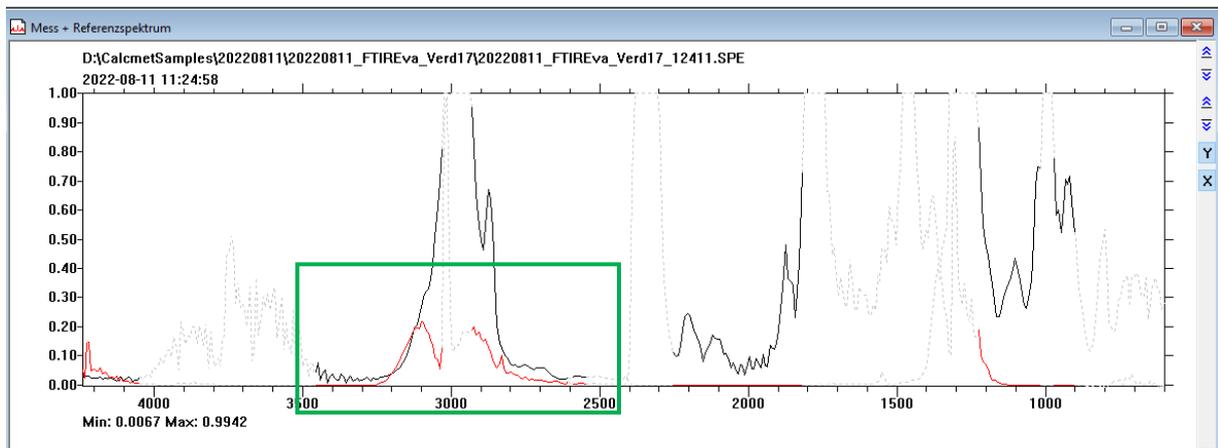


Bild 22: Screenshot Mess- (schwarz) und Referenzspektrum (rot) von Versuch V7 zur Identifizierung von Methan mit gekennzeichnetem AWB (grün)

Durch den Vergleich von Mess- und Referenzspektrum kann von dem Vorhandensein von Methan im untersuchten Gasgemisch ausgegangen werden. Aufgrund der Restwerte müssen die ermittelten Konzentrationen dennoch kritisch betrachtet werden, obwohl die Werte trotz Anpassung der AWB sich nicht maßgeblich unterscheiden.

Durch die Aufnahme der Messwerte im Abstand von 7 s lassen sich die zeitlichen Verläufe der Konzentrationen grafisch darstellen (siehe Bild 23).

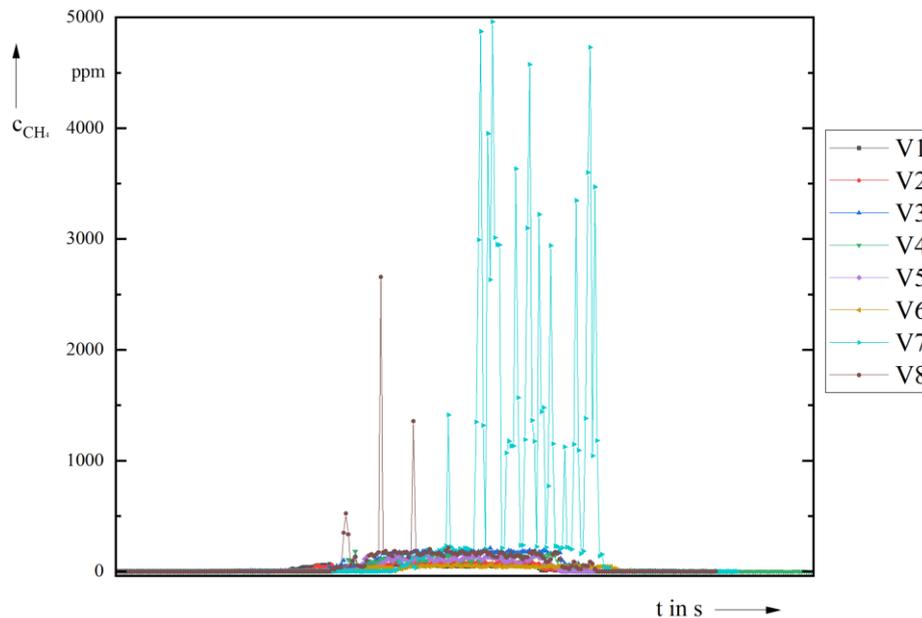


Bild 23: Zeitliche Verläufe der Methankonzentration der Referenzversuchen V1 bis V8

Wie bereits die Betrachtung der Min- und Max-Werte zu den Konzentrationen aus Tabelle 19 zeigen auch die Verläufe der Konzentrationen im Bild 23 Abweichungen. Für die grafische Darstellung wurde eine einheitliche Zeitskala auf der x-Achse verwendet. Bei allen Versuchen steigen mit beginnender Ausgasung nach Öffnung der Überdruckventile der LIB die Konzentrationen an, welche zunächst in einem Plateaus münden, um dann wieder zu sinken.

Während Versuch V6 erlitt die Heizkartusche einen Defekt. Hinsichtlich der Konzentrationen konnten jedoch keine Auffälligkeiten identifiziert werden. Versuch V7, bei dem eine neue Heizkartusche verwendet wurde, zeichnet sich durch häufig auftretende erhöhte Konzentrationen im Vergleich zu den übrigen Versuchen aus. Auch bei dem folgenden Versuch V8 treten einzelne Messwerte auf, die im Vergleich deutlich höher liegen, jedoch nicht so signifikant ausgeprägt wie bei V7. Im Folgenden zeigt Bild 24 die gleichen Verläufe mit dem Unterschied, dass die Konzentrationen auf den jeweiligen maximalen Methanmesswert normiert wurden.

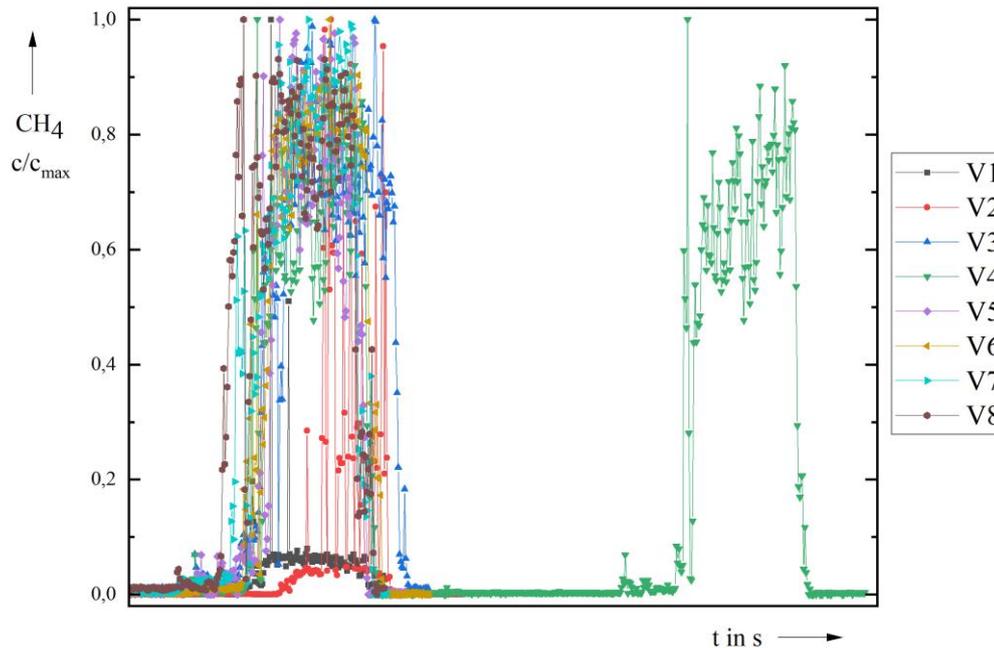


Bild 24: Auf die Maximalkonzentration normierte zeitliche Verläufe der Methankonzentration der Referenzversuche V1 bis V8

Mit dieser Form der Darstellung lassen sich Versuche mit gleichen Randbedingungen besser vergleichen als auf Basis der Absolutwerte. Unter Vernachlässigung eines zweiten Plateaus mit zeitlichem Versatz bei V4 sind die Versuche V3 bis V8 normiert betrachtet sehr ähnlich. Das zweite Plateau lässt sich aus stark einen verzögerten TR einer der drei LIB zurückführen, welcher schlagartig erfolgte. Das trat nur bei Versuch V4 auf. V1 und V2 bilden im Vergleich ein niedrigeres Plateau aus. Das sind die beiden Versuche, bei denen die häufigsten Minimalkonzentrationen auftraten. Bei diesen Versuchen wurde maximal eine Ventilöffnung und zwei Explosionen der drei LIB mit Sicherheit beobachtet, wodurch die geringen Konzentrationen hervorgerufen werden.

Dass insbesondere bei den kurzkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen (KW), wie Methan, Ethan und Propan ausgeprägte Abweichungen auftreten, ist durch deren ähnliche Strukturmerkmale erklärbar. Darüber hinaus liegt eine Vielzahl weiterer KW-Verbindungen, neben aliphatischen auch ungesättigte KW, im untersuchten Rauchgasgemisch vor. Diese Verbindungen wurden durch ergänzende GC-MS-Untersuchungen nachgewiesen. Bei vergleichender Betrachtung der Referenzspektren von Methan, Ethan und Ethen in Bild 25 wird deutlich, dass sich die ähnlichen Strukturen auch zu Ähnlichkeiten in den Spektren führen. Liegen diese Verbindungen parallel vor, ergeben sich aus den nahezu gleichen Bandenlagen Querempfindlichkeiten, welche die Messergebnisse in Form von fehlerhaften Konzentrationsangaben sowie hohen Abweichungen beeinträchtigen, die sich in erhöhten Restwerten niederschlagen.

Auswertung und Diskussion

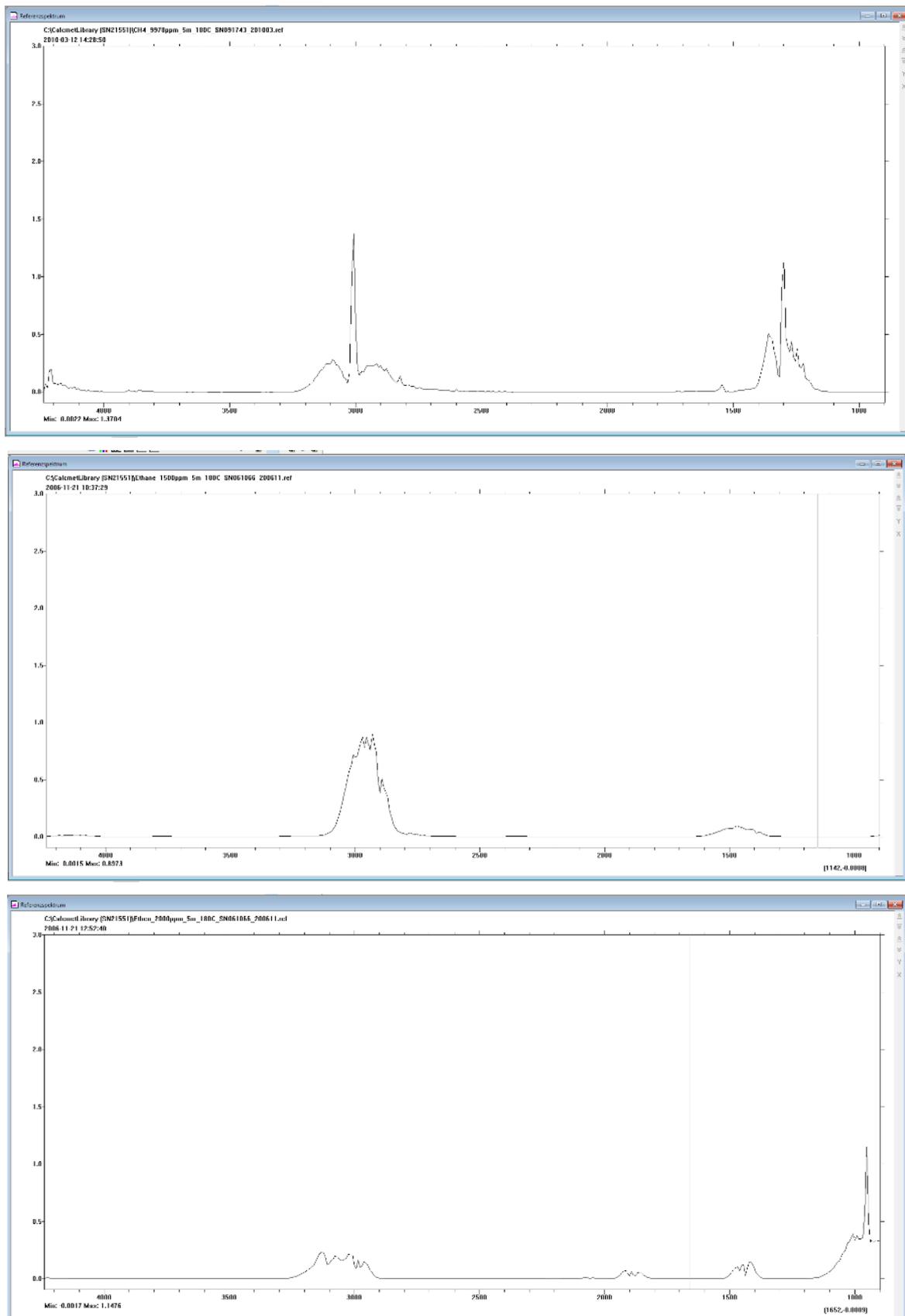


Bild 25: Screenshots Referenzspektren von Methan (oben), Ethan (mittig) und Ethen (unten)

Auswertung und Diskussion

Diese Beeinträchtigung lässt sich auf weitere, z.B. aromatische, KW übertragen. Aus der ergänzenden GC-MS-Messung der Rauchgase wurden unter anderem Toluol und Benzol eindeutig identifiziert. Beide Verbindungen unterscheiden sich strukturell nur durch eine Methylgruppe und liefern Spielraum für Überlagerungen unterschiedlicher Banden im Spektrum in gleichen Wellenzahlbereichen, was Bild 26 am Beispiel von Benzol und Toluol verdeutlicht.

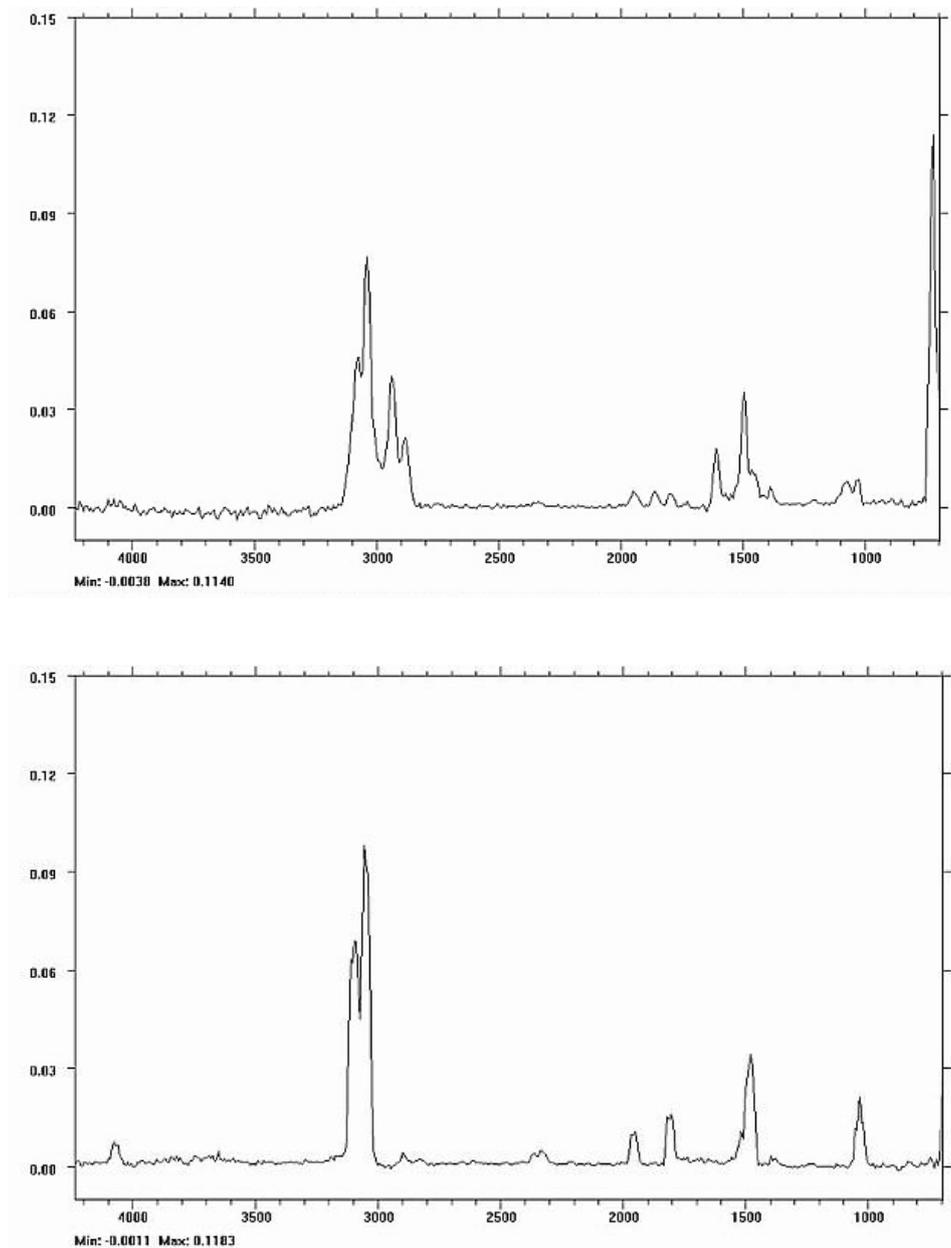


Bild 26 Screenshots FTIR-Spektren von Toluol (oben) und Benzol (unten) [19, 20]

Zwischenfazit Gruppe I

Aufgrund der Vielzahl unterschiedlichster KW-Verbindungen im Messgas ist die Messung von Methan möglich, aber fehlerbehaftet. Gleiches gilt für die Verbindungen Ethen und Ethan. Eine Ausnahme bildet in diesem Fall Ethin durch die, im Vergleich zu den anderen besagten KW-Verbindungen, verschobene Bandenlage in einem entfernteren Wellenzahlenbereich. Dennoch wird Ethin stellvertretend für Gruppe I, trotz sehr geringer Konzentrationen, als Vertreter der KW in die weitere Auswertung einbezogen. Die nähere Betrachtung von Methan, Ethan und Ethen entfällt.

7.2.2 Gruppe II

Die Wasserstoffverbindungen der Gruppe II profitieren alle bzgl. der Genauigkeit für die Konzentrationsbestimmungen, von der Anpassung der AWB (siehe Anhang A2 und Tabelle 20). Die Restwerte wurden so weit reduziert, dass sich der von Chlorwasserstoff (HCl) mit 0,03 nur noch minimal oberhalb der Alarmschwelle befindet. Der Restwert des Cyanwasserstoff (HCN) wurde bis zur Warngrenze (0,01) und der des Fluorwasserstoffs (HF) sogar auf 0 reduziert. Das lässt sich auf die alleinige Anwendung des isolierten AWB (4045 cm⁻¹ bis 4250 cm⁻¹) zurückführen, bei dem keine Überschneidungen mit den anderen Komponenten auftreten. Damit einher gehen die Verringerungen der ermittelten Konzentrationen und die sich weiterführend daraus ergebenden Standardabweichungen und Standardfehler der Mittelwerte. Alles in Allem liegen mit den neuen Einstellungen glaubwürdige Werte für eine Auswertung vor. Folglich sind die Werte zu den klassifizierten Wasserstoffverbindungen der Gruppe II nach der AWB-Anpassung in Tabelle 20 aufgeführt.

Tabelle 20: Statistische Werte: Gruppe II aus den acht Referenzversuchen

Gruppe II Komponente (RB)	MW [ppm]	Min [ppm]	Max [ppm]	σ [ppm]	RSD [%]	SE _{MW} [ppm]	MW _{Rest}	Min _{Rest}	Max _{Rest}
HF (5-10 ppm)	13,8	6,61	18,9	4,22	31	1,49	0	0	0,01
HCl (50-1014 ppm)	25,8	11,3	42,3	10,2	40	3,61	0,03	0,01	0,06
HCN (41-9978 ppm)	6,21	4,32	7,54	1,32	21	0,47	0,01	0	0,01

Die Konzentrationen von HCl liegen alle unterhalb derer, die durch die Referenzspektren vorgegeben werden. Der verwendete AWB ist bis 100 ppm empfohlen. Der alternative AWB bei höheren Konzentrationen bezieht sich auf die Basislinie. Querempfindlichkeiten treten bei der Spezies HCl mit verschiedenen Verbindungen auf, wie Wasser (H₂O), Stickstoffdioxid (NO₂), Distickstoffmonoxid (N₂O) und Formaldehyd (COH₂), was aus Bild 14 hervorgeht. Darüber hinaus sind Interferenzen mit Ethan und Propan angeführt. Da diese beiden Verbindungen neben einer Vielzahl weiterer aliphatischer Verbindungen auftreten, wie detailliert bei Gruppe I und den GC-MS-Messungen

erläutert, sind diese Faktoren als Ursache für die erhöhten Restwerte anzusehen. Analog verhält es sich mit HCN. Bei den HF-Konzentrationen liegen die meisten Werte oberhalb von 10 ppm (oberer RB) allerdings nicht höher als 19 ppm. Inwieweit hier noch ein linearer Zusammenhang zwischen Absorption und Konzentration besteht, ist nicht abschließend geklärt. Dennoch wird von einem geringen Fehler ausgegangen, da sich die acht Werte untereinander vergleichbar zeigen. Die Standardabweichung der acht Versuche beträgt für die Gasspezies HF 4 ppm.

Bild 27 zeigt die normierten zeitlichen Verläufe der HF-Konzentrationen. Die Versuche V1 bis V8 zeigen sich hinsichtlich dieser Gaskomponente vergleichbar und reproduzierbar, mit Ausnahme von V4.

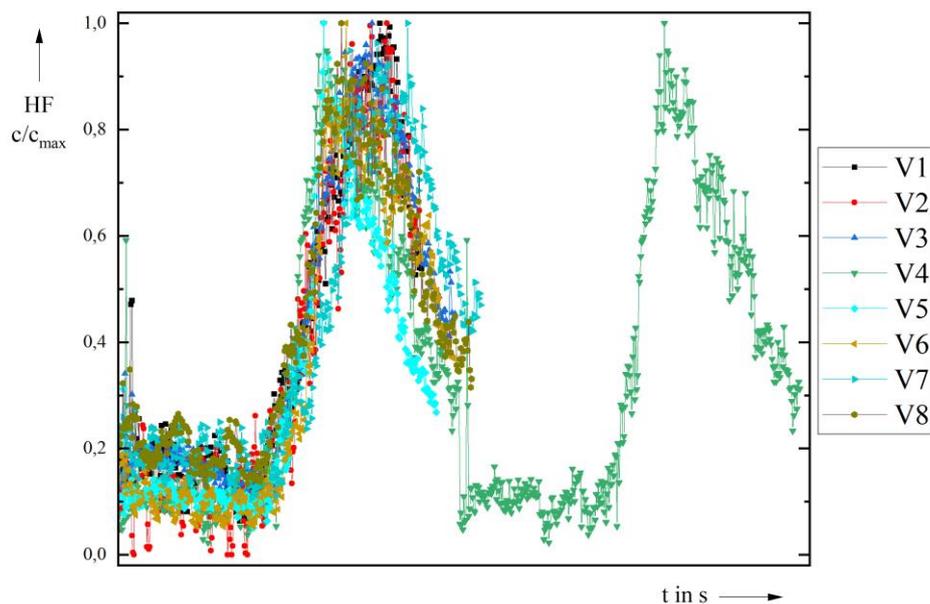


Bild 27: Auf die Maximalkonzentration normierte zeitliche Verläufe der Fluorwasserstoffkonzentration der Referenzversuche V1 bis V8

Zwischenfazit Gruppe II

HCN liegt in sehr geringe Konzentrationen vor und lässt sich nicht ohne Weiteres visuell aus den Spektren ableiten. Eine ähnliche Argumentation lässt sich für HCl anführen. Darüber hinaus liegt hier der Restwert, wenn auch nur geringfügig, oberhalb der Alarmgrenze. Wegen der geringen Konzentrationen wird auf die Auswertung dieser Verbindung bei den Folgeversuchen verzichtet.

HF ist eine entscheidende Komponente bei der LIB-Thematik. Aus der Literatur ist bekannt, dass diese Verbindung in diesem Zusammenhang entsteht. [21–23] Für den visuellen Vergleich von Mess- und Referenzspektrum sind die charakteristischen Banden zu gering ausgeprägt, dennoch gilt diese

Verbindung hier als eindeutig nachgewiesen. Somit wird HF für die weitere Auswertung der Folgeversuche herangezogen.

7.2.3 Gruppe III

Die Anpassung der AWB bei den Stickstoffverbindungen der Gruppe III zeigt sich nur bedingt zielführend. Zur Veranschaulichung sind in Tabelle 21 die Werte vor und nach der Anpassung als Auszug aus Anhang A2 aufgelistet.

Die mittleren Konzentrationen der acht Referenzversuche weichen bei Ammoniak (NH₃) vor und nach der Anpassung nur um 9 % ab. Die Restwerte erfahren eine geringfügige Verschlechterung von 0,06 auf 0,08. Stickstoffmonoxid (NO) weist mit 0,01 die geringsten Restwerte auf. Bei den Konzentrationen ergibt sich keine eindeutige Erhöhung bzw. Verringerung durch die Anpassung. Bei Stickstoffdioxid (NO₂) hingegen führt eine Anpassung der AWB zu einer signifikanten Verschlechterung der Restwerte und zu einer Erhöhung der mittleren Konzentration um das Tausendfache. Eine Ursache dieser Ungenauigkeit ist in den zahlreichen Interferenzen mit anderen Rauchgasbestandteilen zu sehen. Laut Bild 10 sind unter anderen KW, wie Methan, Ethen und Propan Störfaktoren. Das KW hier auftreten und selbst durch Probleme bei den Rauchgasmessungen begleitet werden, wurde bereits erläutert. Diese Konzentrationswerte sind somit fraglich. An dieser Stelle muss der AWB wieder zurückgesetzt werden. Durch sehr niedrige Konzentrationen und Restwerte nahe bzw. genau auf der Alarmgrenze zeichnen sich die Messungen der Gasspezies Distickstoffmonoxid (N₂O) aus.

Tabelle 21: Statistische Werte: Gruppe III aus den acht Referenzversuchen vor und nach der Anpassung der AWB

Gruppe III (RB)	MW	Min	Max	σ	RSD	SE _{MW}	MW _{Rest}	Min _{Rest}	Max _{Rest}
	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[%]	[ppm]	-	-	-
NH ₃ (52-1000 ppm)	55	18	110	36	65	13	0,08	0,02	0,25
	45	11	81	23	52	8	0,06	0,03	0,14
NO (50-800 ppm)	132	76	205	44	34	16	0,01	0,01	0,01
	99	84	120	131	13	5	0,01	0,01	0,01
NO ₂ (100-800 ppm)	1868	156	8246	2712	145	959	0,25	0,14	0,37
	18	9	27	6	36	2	0,11	0,03	0,20
N ₂ O (100-1000 ppm)	3	1	6	2	63	1	0,02	0,01	0,04
	1	1	1	<1	13	<1	0,03	0,01	0,03

Zwischenfazit Gruppe III

Ammoniak scheint vergleichbar, ist aber hinsichtlich genauer Konzentrationsangaben auch als zweifelhaft einzustufen. Laut Aussage vom Hersteller Gasmeter treten hierbei häufiger Probleme auf. Demnach werden bei Ammoniak öfter Verluste, hervorgerufen durch Adsorption an den Oberflächen

in den Gasleitungen, registriert. N₂O ist in Hinsicht auf die Vergleichbarkeit und der verhältnismäßig kleinen Restwerte gut zur Auswertung geeignet, insbesondere da im Vergleich zu den anderen Komponenten der Gruppe III nur wenige Querempfindlichkeiten zu anderen Verbindungen bestehen (vgl. Bild 14). Allerdings sind die gemessenen Konzentrationen von N₂O derart gering, dass die Verwendung als Auswertekomponente für den konzipierten Versuchsaufbau nicht zielführend ist. Auch NO₂ scheidet aus besagten Gründen aus. Lediglich NO ist geeignet als Vertreter der Gruppe III für die weitere Auswertung und wird in die folgenden Betrachtungen einbezogen.

7.2.4 Gruppe IV

Die Konzentrationen der Verbindungen aus Gruppe IV unterscheiden sich nach der Anpassung der AWB kaum bis gar nicht, wie in Tabelle 22 dargestellt. Die ohnehin guten Restwerte von Kohlenstoffmonoxid (CO) verbessern sich von der Alarmgrenze 0,01 auf 0. Zwar liefert die Anpassung auch bei den Kohlenstoffdioxid (CO₂), angegeben in Vol.-%, eine Verbesserung der Restwerte, jedoch bleiben diese mit 0,28 deutlich oberhalb der Alarmgrenze, während die CO₂-Angaben in ppm sich mit durchgehenden Restwerten von 0 hervorheben. Da beide CO₂-Angaben den gleichen Konzentrationsbereich abdecken, ist die Wahl der für die Auswertung heranzuziehenden Komponente eindeutig.

Tabelle 22: Statistische Werte: Gruppe IV aus den acht Referenzversuchen

<i>Gruppe IV Komponente (RB)</i>	<i>MW</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>σ</i>	<i>RSD</i> [%]	<i>SE_{MW}</i>	<i>MW_{Rest}</i>	<i>Min_{Rest}</i>	<i>Max_{Rest}</i>
<i>CO [ppm] (20-3200 ppm)</i>	973	487	1361	298	31	105	0	0	0
<i>CO₂ [Vol.-%] (0,1-20 Vol.-%)</i>	85,8	16,7	258	76,6	89	27,1	0,28	0,03	0,56
<i>CO₂ [ppm] (500-20000 ppm)</i>	5319	4200	6369	781	15	276	0	0	0
<i>H₂O [Vol.-%] (0-20 Vol.-%)</i>	1,47	1,29	1,69	0,12	8	0,04	0,01	0,01	0,01

Zwischenfazit Gruppe IV

Wasser ist mit den Einstellungen sehr gut für die Auswertung anwendbar. Niedrige Reste und eine relative Standardabweichung von 8 % sprechen dafür. Ebenso, aus erläuterten Gründen, werden für die folgenden Auswertungen CO und CO₂ (in ppm) herangezogen. Das Vorhandensein der drei Gaskomponenten geht auch aus den Spektren eindeutig hervor. Es handelt sich um grundsätzlich

vorhandene Bestandteile von Rauchgasen. Eine Darstellung der zeitlichen Konzentrationsverläufe mit Absolutwerten erscheint an dieser Stelle sinnvoll.

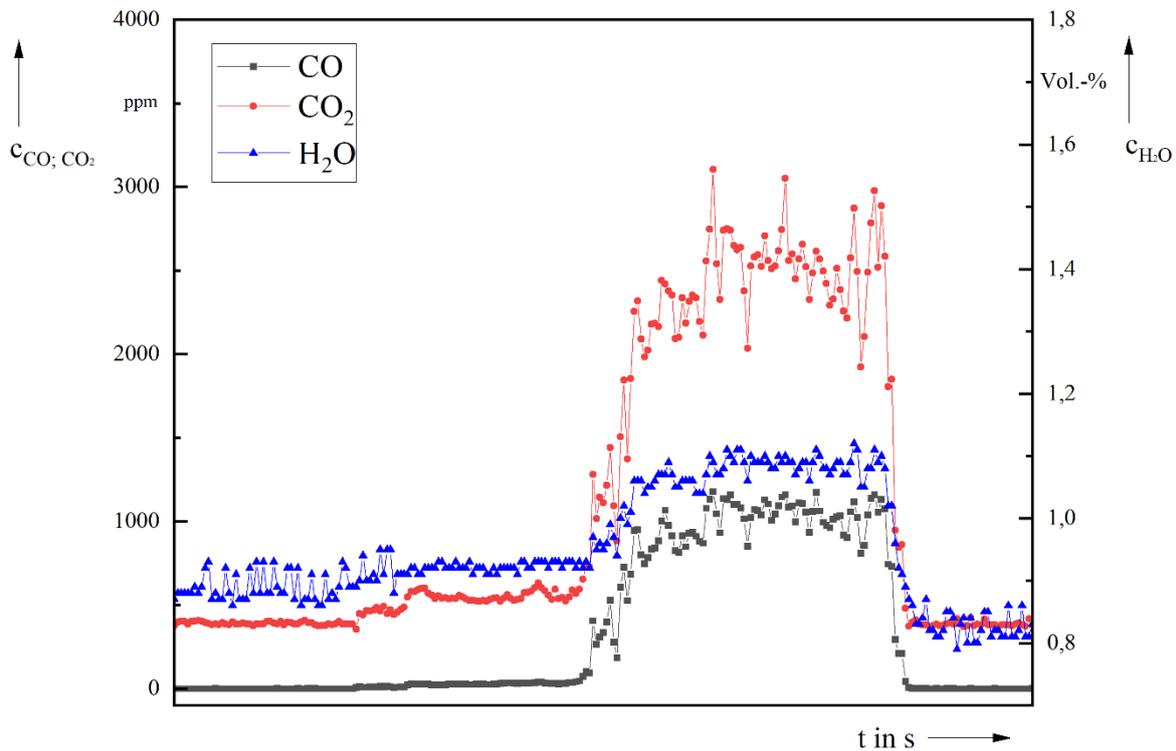


Bild 28: Zeitliche Konzentrationsverläufe der für die Auswertung gewählten Komponenten unter Verwendung von Absolutwerten der Konzentrationen von Versuch V7

7.2.5 Gruppe V

Im Rahmen der LIB-Thematik nehmen die organischen Carbonate der Gruppe V eine besondere Rolle ein, da diese nicht zu den typischen Brandgasen zählen. Sie sind Bestandteile der Elektrolyte als Lösungsmittel oder Additive und werden bei der Öffnung der Überdruckventile freigesetzt. Aufgrund ihrer niedrigen Zündtemperaturen ergibt sich die Zündwilligkeit der Elektrolyte.[17] Die für die Versuche verwendeten LIB vom Typ 18650 enthalten laut Herstellerdatenblatt 0 m% bis 15 m% DMC, DEC, EC und PC. [24] Diese Verbindungen sollten sich somit bei der Auswertung wiederfinden.

Die Anpassung der AWB hat kaum Einfluss auf die Konzentrationen der Carbonate, die sich trotz dessen in den gleichen Größenordnungen bewegen (vgl. Anhang A2). Die Mittelwerte der Reste hingegen zeigen durch die Anpassung eine deutliche Verbesserung im Schnitt von 0,25 auf 0,07. Bei vereinzelt Verbindungen, wie für SO₂, werden bei den Messungen erhöhte Reste angezeigt, auch wenn noch keine Rauchgase in der FTIR-Messzelle vorhanden sind. Das ist auf diverse Interferenzen zurückzuführen, beispielsweise mit Verbindungen in der Luft, die im gleichen IR-Bereich absorbieren. In diesem Fall kann bei den Warn- und Alarmgrenzen nachjustiert werden, allerdings nicht unbegrenzt. Laut Hersteller empfiehlt sich eine maximale Warngrenze von 0,03 und eine maximale Alarmgrenze von 0,05. Das bietet sich bei den organischen Carbonaten an, wie Tabelle 23

verdeutlicht. Nach dieser Maßnahme liegen alle Minimalreste im Bereich der Warnschwelle und die mittleren Reste der acht Referenzversuche, mit Ausnahme von DEC nur um maximal 0,02 über dem Alarmwert. Dennoch bleiben die durchschnittlichen Restwerte oberhalb der tolerierbaren Alarmgrenze.

Tabelle 23: Statistische Werte: Gruppe V aus den acht Referenzversuchen

Gruppe V Komponente (RB)	MW [ppm]	Min [ppm]	Max [ppm]	σ [ppm]	RSD [%]	SE _{MW} [ppm]	MW _{Rest}	Min _{Rest}	Max _{Rest}
DMC (50-1000 ppm)	1656	1042	2575	528	32	187	0,06	0,03	0,11
DEC (10-200 ppm)	10,8	6,12	19,0	4,43	41	1,57	0,1	0,03	0,28
EMC (10-1000 ppm)	407	246	641	130	32	46,0	0,06	0,03	0,10
EC (10-200 ppm)	106	49	148	33,2	31	11,7	0,07	0,04	0,12
PC (10-200 ppm)	3,57	2,27	4,93	0,92	26	0,32	0,07	0,03	0,13
VC (10-200 ppm)	13,8	2,15	32,3	10,2	73	3,59	0,06	0,03	0,11

Aus Tabelle 23 geht hervor, dass die drei Verbindungen DMC, EMC und EC mit den höchsten Konzentrationen vorliegen. Nach genauerer Betrachtung der FTIR-Spektren sind Verbindungen DEC, PC und VC nicht eindeutig identifizierbar. Laut Datenblatt der LIB ist VC nicht enthalten. [24] Da diese Verbindung sich auch anhand des Vergleichs der Mess- mit den Referenzspektren nicht identifizieren lässt, wird dessen Anwesenheit ausgeschlossen. DEC und PC werden als Inhaltsstoffe angegeben [24], sind aber nur mit einer gewissen Unsicherheit aus den Spektren ableitbar. Dass beispielsweise für VC dennoch Konzentrationen von > 10 ppm ermittelt wurden, lässt sich wiederum auf Querempfindlichkeiten zurückführen. Dies lässt sich ebenfalls auf die anderen Carbonate übertragen. Zwar gibt es für die Carbonate keine Herstellerangaben hinsichtlich der Querempfindlichkeiten, jedoch lassen sich gewisse Interferenzen ableiten. Die Verbindungen unterscheiden sich teilweise nur gering in ihrer chemischen Struktur, wie Bild 29 zeigt.

Damit werden auch ähnliche Schwingungen in ähnlichen IR-Bereichen erzeugt. Somit ist schon das Vorhandensein mehrerer dieser Carbonate eine mögliche Quelle für Interferenzen. Des Weiteren überschneiden sich die AWB, was zu erhöhten Restwerten führen kann. Ein weiterer Grund hierfür ist die Komplexität des untersuchten Gasgemisches. Unter Berücksichtigung der GC-MS-Untersuchungen, die eine Vielzahl unterschiedlichster KW identifizierte, muss von diversen Überlagerungen ausgegangen werden, die zu Vergrößerungen und scheinbaren Verschiebungen von Absorptionsbanden führen. Dadurch sind Fehlinterpretationen und falsche Konzentrationsangaben nicht gänzlich auszuschließen. Daraus resultierende erhöhte Restwerte erklären die Notwendigkeit des Heraufsetzens der Warn- und Alarmgrenzen.

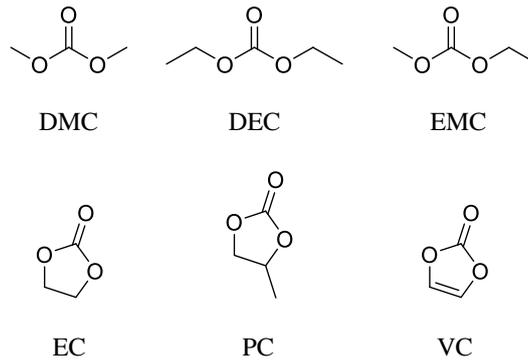


Bild 29: Chemische Strukturen der organischen Carbonate der Gruppe V

DMC, EMC und EC sind eindeutig in den Spektren nachweisbar. Das wird mit der Identifizierung bei der GC-MS Untersuchung untermauert. Ebenfalls dafür spricht die Vergleichbarkeit der Werte dieser drei Verbindungen. Die relative Standardabweichung beträgt im Durchschnitt 32 %.

Bild 30 und Bild 31 zeigen die zeitlichen Konzentrationsverläufe von DMC, EMC und EC bei Referenzversuch V5, wobei sowohl die Darstellung mit den Absolutkonzentrationen und die normierten Verläufe gegenübergestellt sind. Zunächst wird ein zügiger Konzentrationsanstieg beobachtet, der auf das Ausgasen nach Öffnung der Überdruckventile zurückzuführen ist. Der TR ist in den Abbildungen durch das plötzliche Absinken der Konzentration deutlich erkennbar. Hier werden die bereits ausgetretenen Gase entzündet. Im Anschluss baut sich erneut ein Konzentrationsplateau mit geringerer Intensität auf, welches auf die gleiche Weise abfällt.

Bereits im oberen Bild 30 ist ein ähnlicher Kurvenverlauf von DMC und EMC erkennbar, was in der unteren normierten Darstellung hervorgehoben wird. Auffällig sind die nahezu identischen Verläufe. Dass es sich hierbei um ein Phänomen handelt, welches sich auf Querempfindlichkeiten oder eine Art Interferenz aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Carbonate zurückführen lässt, konnte anhand der detaillierten Betrachtung der FTIR-Spektren sowie der GC-MS-Untersuchung ausgeschlossen werden. Eine mögliche Erklärung für die gleichen Verläufe von DMC und EMC kann in deren Verwendung als Lösungsmittel gesehen werden. Selten geben Hersteller genaue Zusammensetzungen und Mischungsverhältnisse der Materialien in den LIB an. Aus Gründen der besseren Mischbarkeit bestimmter Komponenten empfiehlt es sich jedoch häufig, keine einzelnen Lösungsmittel zu verwenden.

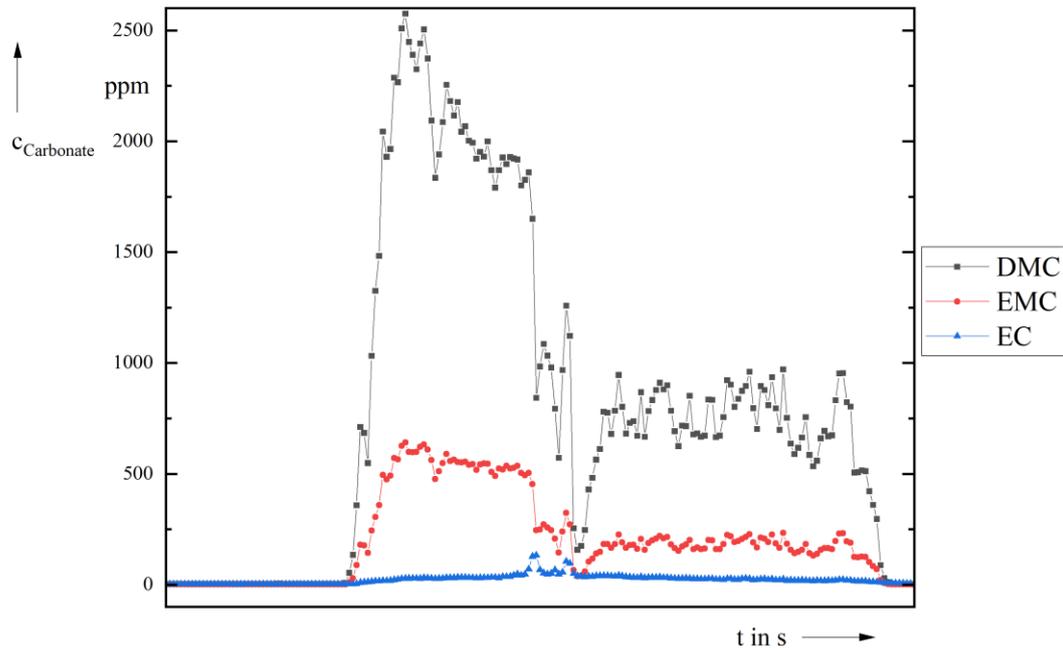


Bild 30: Zeitlichen Konzentrationsverläufe von DMC, EMC und EC bei Referenzversuch V5 - Absolutwerte

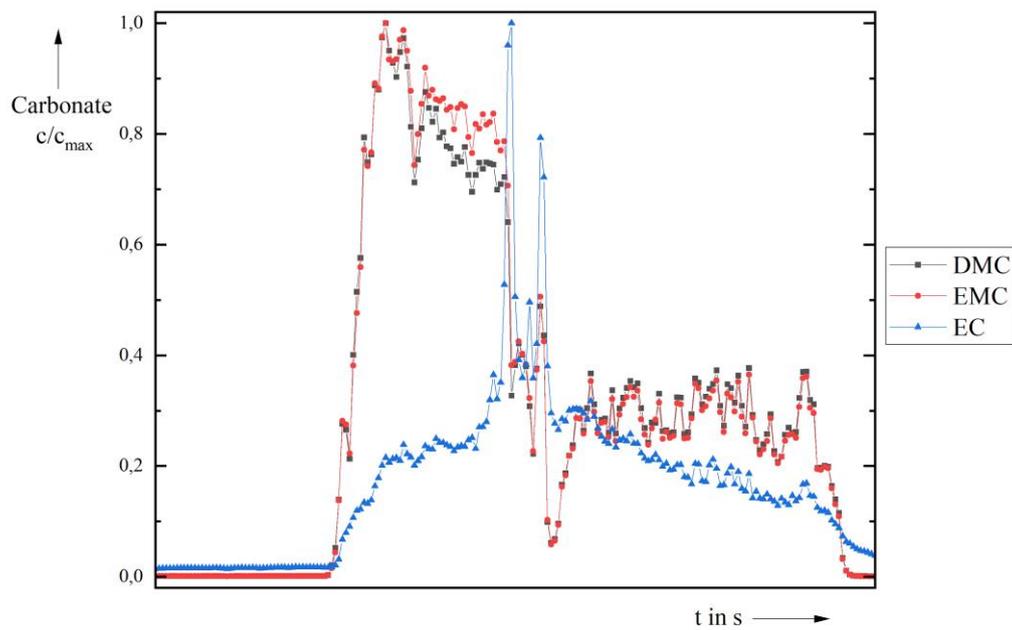


Bild 31: Zeitlichen Konzentrationsverläufe von DMC, EMC und EC bei Referenzversuch V5 - normiert auf die Maximalkonzentration

Durch Mischen verschiedener Lösungsmittel können die Lösungseigenschaften verbessert werden. Laut den Referenzversuchen sind in den LIB, die für die Versuchsreihen verwendet wurden, die Komponenten DMC und EMC in einem Verhältnis von 1:4 vorhanden. Diese Mischung tritt als Ganzes aus und findet sich entsprechend in den Ergebnissen wieder. EC wird in anderer Form und in geringeren Konzentrationen freigesetzt. Einhergehend mit dem ersten TR treten Konzentrationsspitzen des EC auf. Das kann auf die Verwirbelung der Gase in der Versuchskammer durch die Explosion zurückgeführt werden. Auch ein explosiver Austritt des EC durch den TR ist denkbar. Darüber hinaus sind die Konzentrationswerte mit hohen Restwerten (0,04-0,12) behaftet. Das heißt, es ist nicht eindeutig, ob und in welchem Maße Querempfindlichkeiten die Konzentrationsangaben verfälschen. Jedoch liefert die relative Standardabweichung Hinweise auf die Vergleichbarkeit der Messwerte.

Zwischenfazit Gruppe V

Die eindeutig nachgewiesenen Spezies DMC, EMC und EC treten in signifikanten Konzentrationen auf, ergeben vergleichbare Verläufe und ein gleichbleibendes Mengenverhältnis. Das bietet die Voraussetzung für das Heranziehen der drei Verbindungen zur weiteren Auswertung.

7.2.6 Gruppe VI

Abschließend werden die Fluorverbindungen der Gruppe VI betrachtet, die laut Literatur ebenfalls im Zusammenhang mit der LIB-Thematik auftreten, insbesondere, da dies mögliche Quellen für eine HF-Freisetzung darstellen. [21, 22]

Die Anpassung der Auswertebereiche führt zu vereinzelt jedoch nicht maßgeblichen Verbesserungen der Restwerte. Die Konzentrationswerte bleiben auf dem gleichen Niveau und auch innerhalb der Versuchsreihe vergleichbar und reproduzierbar, wie in Tabelle 24 dargestellt. An dieser Stelle ist wiederholt anzumerken, dass es sich bei den Werten für POF_3 nicht um Konzentrationswerte handelt. Für diese Verbindung liegen keine konzentrationsbezogenen Referenzspektren vor, was in der reaktiven Natur der Verbindung begründet liegt. Das vom Hersteller hinterlegte Referenzspektrum ist aus einer Berechnung, basierend auf einem Restspektrum, hervorgegangen. Die Werte sind dimensionslos und ergeben sich aus dem Basislinienabgleich. Einzeln für sich genommen, dienen die Werte zum qualitativen Nachweis dieser Verbindung, können aber im Verhältnis zueinander verglichen werden. Somit wird auch für POF_3 ein Konzentrationsverlauf nachvollziehbar. Ganz besonders für diese Verbindung ist eine normierte Darstellung angebracht, da die Werte ohne Normierung irreführend sein können.

Tabelle 24: Statistische Werte: Gruppe VI aus den acht Referenzversuchen

Gruppe VI Komponente (RB)	MW	Min	Max	σ	RSD [%]	SE _{MW}	MW _{Rest}	Min _{Rest}	Max _{Rest}
COF ₂ [ppm] (10-1000 ppm)	2	1	3	1	53	< 1	0,11	0,07	0,19
POF ₃ (berechnet)	51	28	79	20	27	7	0,05	0,01	0,04

COF₂ ist ebenfalls eine Komponente, die, bereits bei Luftmessungen, erhöhte Restwerte im Bereich der Warngrenzen aufweisen. Das resultiert aus den strukturellen Ähnlichkeiten des COF₂- und dem des CO₂-Moleküls. Die beiden Verbindungen besitzen charakteristische IR-Banden in gleichen IR-Bereichen der Spektren. Somit liefern die Querempfindlichkeiten höhere Restwerte. Die Messunsicherheit wird durch das Heraufsetzen der Warn- und Alarmgrenzen auf 0,03 und 0,05 zwar nicht kompensiert, verbessert jedoch die schnelle visuelle Bewertung und somit die Handhabbarkeit durch den Anwender. Plausibilitätsprüfungen und detaillierte Betrachtungen der Messspektren sind in diesem Fall unverzichtbar.

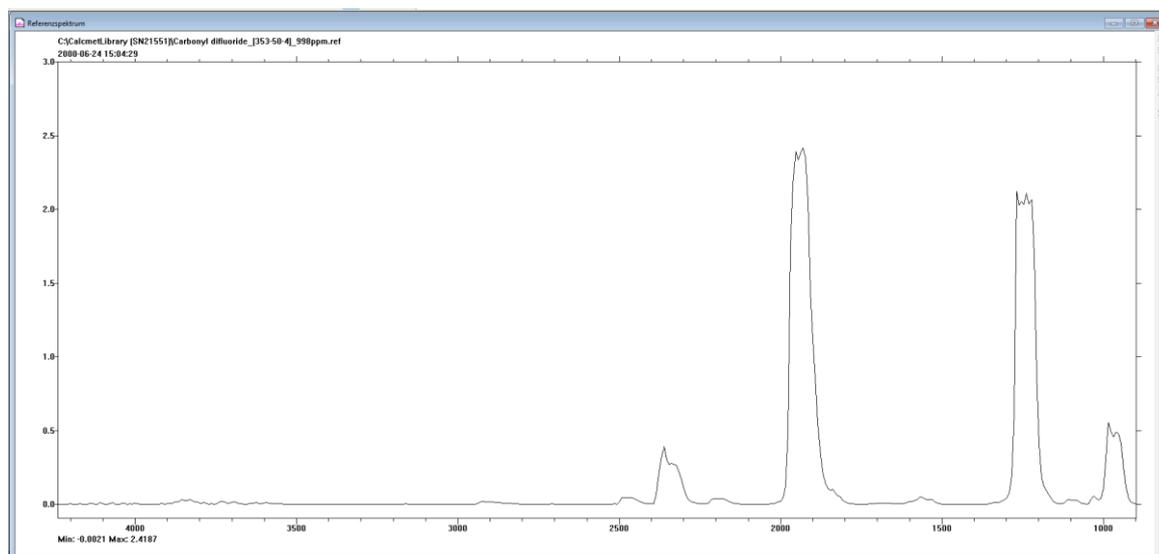


Bild 32: Screenshot Referenzspektrum von Carbonylfluorid mit einer Konzentration von 998 ppm

Zwischenfazit Gruppe VI

Aufgrund der sehr geringen Konzentrationen des COF₂ wird diese Verbindung bei den folgenden Auswertungen nicht berücksichtigt. POF₃ hingegen bietet eine gute Basis für weitere Auswertungen,

da die erhaltenen Werte zwar nicht dimensionsbehaftet sind, aber sich durch geringe Abweichungen bei den acht Referenzversuchen als vergleichbar und reproduzierbar hervorheben.

Fazit der Referenzversuche für die Auswertung

Aus dem Vergleich der acht Referenzversuche geht hervor, dass die Auswertung ein komplexes Vorgehen beinhaltet. Nichtsdestotrotz sind aus den ausführlichen Betrachtungen Vereinfachungen ableitbar, indem die Anzahl der zur Auswertung herangezogenen Komponenten, wie folgt, reduziert werden:

Ethin	CO	DMC
HF	CO ₂	EMC
NO	H ₂ O	EC
POF ₃		

7.3 Variation der Entnahmevorrichtungen

Um den Einfluss von Länge, Geometrie sowie der Temperatur bei den Entnahmevorrichtungen zu untersuchen, werden die folgenden Experimente V9 bis V18 vorgestellt. Eine Unterteilung erfolgt in Versuche ohne Wassereintrag (trocken; V9 bis V13) und Versuche mit Wassereintrag (feucht, V14 bis V18). Untereinander sind diese beiden Testreihen nicht vergleichbar, da die erste Reihe mit einem LIB und die zweite mit drei LIB durchgeführt wurde. Der Einfluss der Feuchte wird separat betrachtet.

Zusätzlich werden die aus Edelstahl bestehenden Entnahmerohre, 30 cm unbeheizt und 1 m beheizt, anhand der Messungen untereinander verglichen. Abschließend werden Messungen in die Auswertung einbezogen, bei denen das kurze 30 cm-lange Entnahmerohr jeweils mit einem Kupferrohr der Längen 6 m, 4 m und 2 m verlängert wurde (siehe Tabelle 11; V9 bis V13).

Trocken; 1 LIB (V9 bis V13)

Bei dem Großteil der zur Auswertung herangezogenen Komponenten, wie Ethin, NO, CO und CO₂, zeigen sich ohne Feuchteintrag keine Hinweise auf einen Einfluss auf die gemessenen Konzentrationen in Abhängigkeit der Entnahmevorrichtungen. Die Wasserkonzentration beträgt gemittelt über alle Versuche circa 1,7 Vol.-%. Die drei organischen Carbonate der Gruppe V zeigen bei trockener Versuchsdurchführung ebenfalls keine nennbaren Unterschiede, die auf die unterschiedlichen Entnahmevariationen zurückführbar sind. Auffällig sind wieder die nahezu identischen Konzentrationsverläufe von DMC und EMC. Die beiden Verbindungen lassen sich in den Spektren identifizieren und liegen in einem ähnlich bleibenden Verhältnis DMC/EMC über die gesamte Messung vor. Die Spanne des Verhältnisses liegt zwischen 3,3 und 4,1.

Der Vergleich der HF-Konzentrationen, insbesondere der bei den Versuchen ermittelten Maximalkonzentrationen, zeigt keine auffälligen Tendenzen. Allerdings sind bei Betrachtung der zeitlichen Konzentrationsverläufe Analogien zu denen von POF_3 festzustellen. POF_3 tritt mit einem kleinen zeitlichen Versatz früher auf als HF. Verdeutlicht wird dieser Sachverhalt anhand der in Bild 33 und Bild 34 dargestellten zeitlichen Konzentrationsverläufe der beiden Verbindungen. Die Gegenüberstellung der normierten POF_3 -Verläufe aller Versuche dieser Messreihe ist in Bild 35 dargestellt. Der zeitliche Versatz lässt sich mit der Zersetzung des Leitsalzes Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) in der LIB erklären. Laut Hersteller sind bis zu 5 m% des Stoffes in einer LIB enthalten. [24] Das POF_3 ist gleichzeitig eine Quelle für HF, welches durch die Reaktion von POF_3 mit Wasser bei dessen Zersetzung gebildet wird [25, 26]. Hierfür ist bereits die durch die Luftfeuchtigkeit gegebene Wasserkonzentration ausreichend. [21, 27] Dieser Zusammenhang konnte schon bei anderen Versuchen mit LIB beobachtet werden. [28]

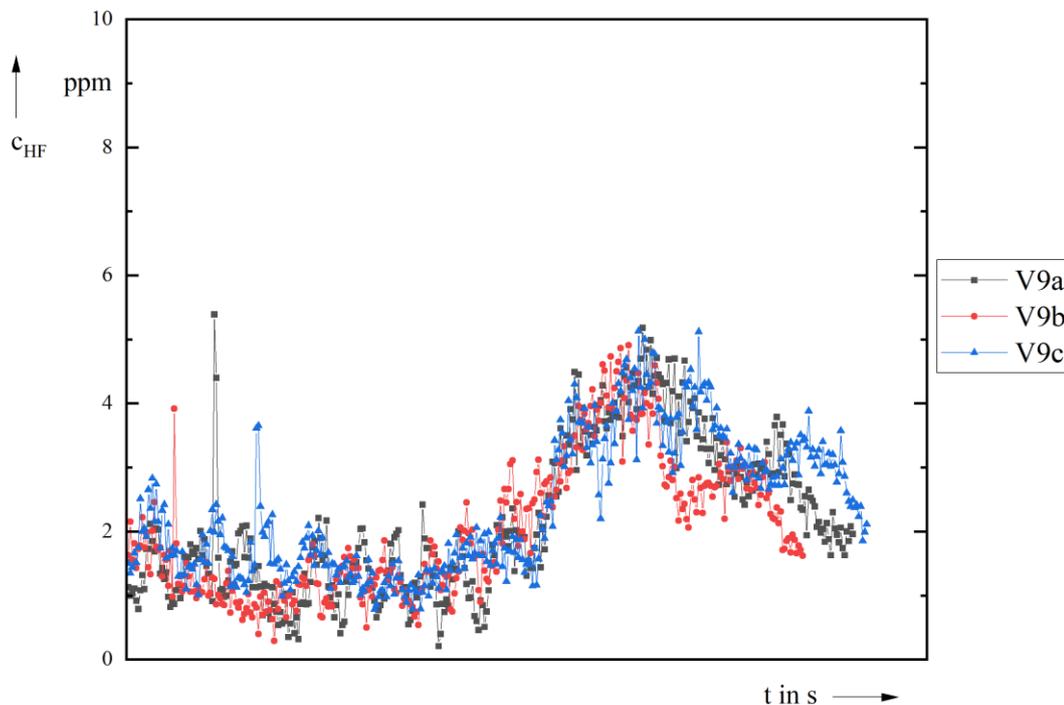


Bild 33: Zeitlicher Konzentrationsverlauf der Komponente HF bei Versuch V9 mit einer 2 m-Kupferrohrverlängerung

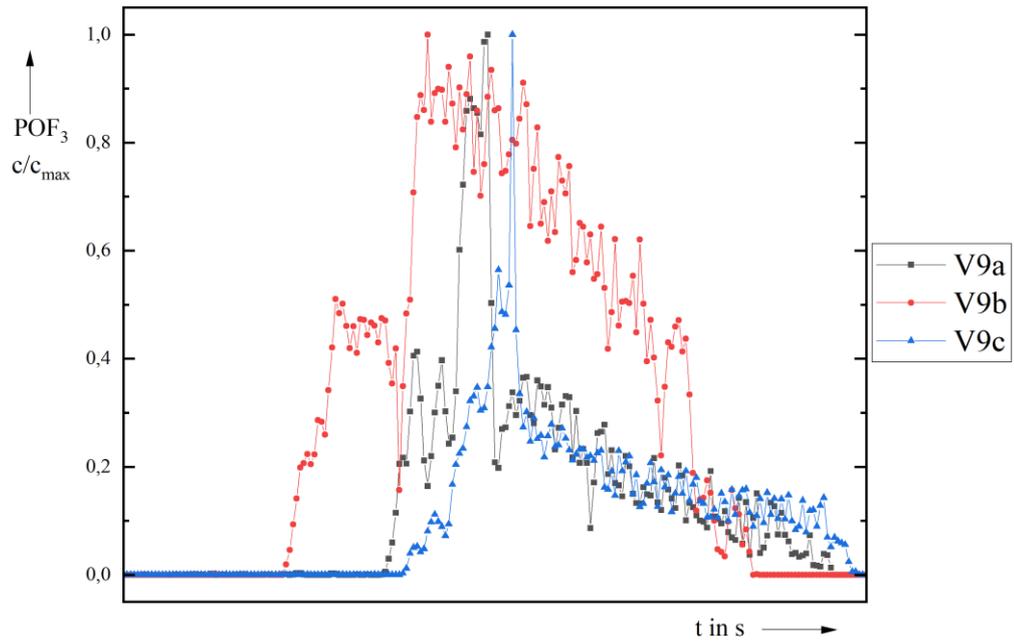


Bild 34: Normierter zeitlicher Konzentrationsverlauf der Komponente POF_3 bei Versuch V9 mit einer 2 m-Kupferrohrverlängerung

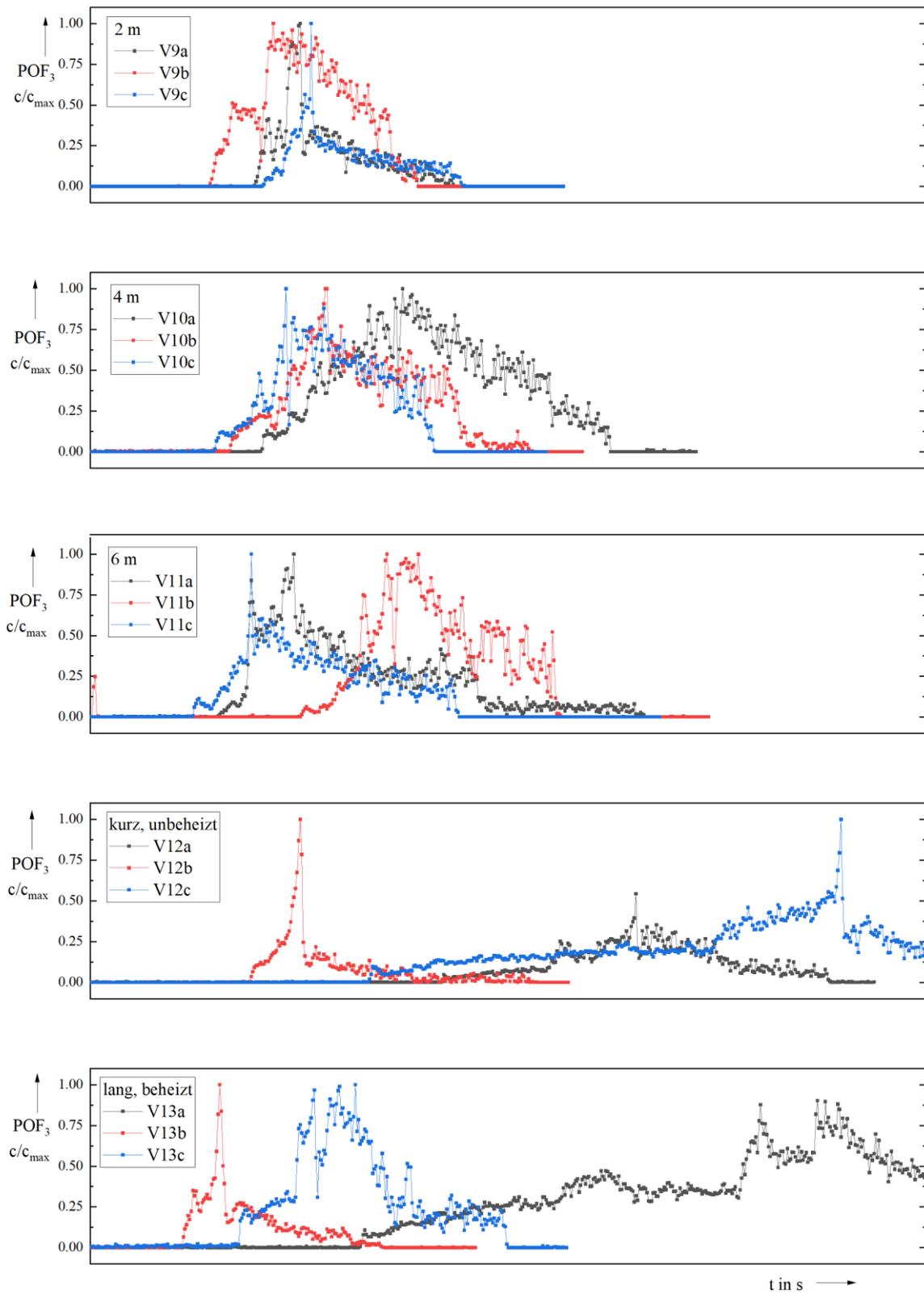


Bild 35: Zeitliche Verläufe von POF_3 ohne Eintrag von Feuchte mit unterschiedlichen Entnahmeverrichtungen

Feucht; 3 LIB (V14 bis V18)

Bei den Messungen mit Feuchteintrag zeigen die Messgaskomponenten Ethin, NO, CO und CO₂, keine Hinweise auf einen Einfluss in Abhängigkeit der Entnahmevorrichtungen. Durch den Dampfeintrag liegen die Wasserkonzentrationen höher. Die Schwankungen der erfassten Wasserkonzentrationen sind im Vergleich zu den vorangegangenen Versuchen ohne Feuchteintrag ebenfalls höher. Die Konzentrationsniveaus liegen in einem Bereich zwischen 2,5 Vol.-% und 6,5 Vol.-%, wobei schlagartig aufgetretene Konzentrationsspitzen nicht berücksichtigt sind. Messungen mit einer Kupferrohrverlängerung weisen tendenziell geringere Wasserkonzentration auf. Die Ursache hierfür ist das Auskondensieren des Wassers in der kalten Kupferrohrstrecke. Zwischen den Längen 2 m, 4 m und 6 m lassen sich zunächst kaum Unterschiede bei den Konzentrationsniveaus erkennen. Allerdings treten bei zwei von drei Versuchen mit einer 6 m- Kupferrohrverlängerung plötzliche Konzentrationsspitzen auf, die nur allmählich abklingen, wie Bild 36 beispielhaft an Versuch 16 zeigt.

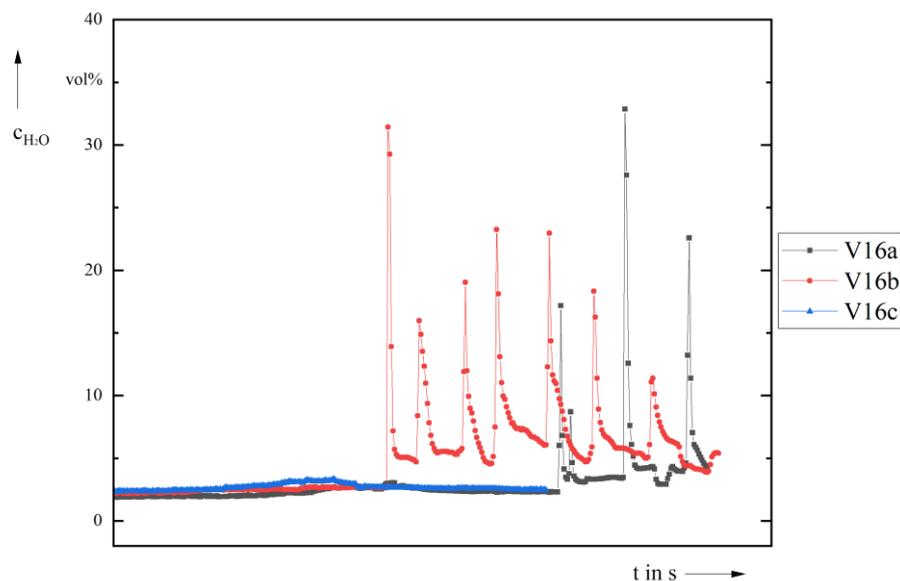


Bild 36: Zeitliche Konzentrationsverläufe der Komponente H₂O bei Versuch V16

Daraus lassen sich Hinweise, die den Einfluss der Kupferrohrlänge belegen, ableiten. Mit zunehmender Länge der unbeheizten Messgasstrecke treten unter statistischen Gesichtspunkt häufiger Kondensationsvorgänge auf. Zusätzlich spielen äußere Faktoren, wie die Oberflächenbeschaffenheit der Rohrrinnenseiten und die Umgebungstemperatur eine Rolle, wobei letztere den maßgeblichen Anteil ausmacht. Mit sinkender Temperatur steigt die Wahrscheinlichkeit auftretender Kondensationsprozesse. Diese können auch auf andere Substanzen zutreffen, die bei Temperaturen unterhalb 180 °C nicht im gasförmigen Aggregatzustand vorliegen.

Bei den Konzentrationsspitzen wird die Obergrenze des Referenzbereichs von 20 Vol.-% stellenweise überschritten. Hier ist von einer fehlerbehafteten Ausgabe der Konzentrationswerte auszugehen, welche auf die Kondensation von Wassertropfen im unbeheizten Kupferrohr hindeuten. Die Tropfen werden möglicherweise bei der Ansaugung des Messgases bis zum beheizten Teil mitgerissen, dort erneut verdampft und so vom Messgerät erfasst. Die Verwendung des kurzen Entnahmerohrs, welches ebenfalls nicht beheizt ist, resultiert in einem langsameren Anstieg der Wasserkonzentration und der Ausbildung eines Plateaus. Die Kondensation ist hier aufgrund der geringen Länge des unbeheizten Bereichs (30 cm) vernachlässigbar. Ein ähnliches Verhalten der zeitlichen Änderung der Wasserkonzentration tritt bei Verwendung des längeren beheizten Entnahmerohrs auf. Hierbei wurden die höchsten Niveaus an Wasserkonzentrationen gemessen. Erklärbar ist dies anhand der kontinuierlichen Beheizung über die gesamte Länge der Messgasstrecke. Eine Kondensation kann nahezu ausgeschlossen werden, so dass das Wasser und andere kondensationsfähige Rauchgasbestandteile stets gasförmig vorliegen.

Die Carbonate DMC und EMC weisen vergleichbare zeitliche Konzentrationsverläufe auf. Allerdings ist das Verhältnis der Konzentrationen der Verbindungen zueinander mit durchschnittlich 3,9 etwas niedriger als bei den Referenzversuchen. Bei der Komponente EC fluktuieren bei allen Versuchen die Maximalkonzentrationen und der zeitlichen Konzentrationsverläufe stark, auch innerhalb eines Dreifachversuchs. Diese Verbindung ist nur mäßig wasserlöslich [29], scheint aber dennoch stark von Kondensationsvorgängen beeinflusst zu sein. In welcher Weise diese Beeinflussung zu Buche schlägt, ist nicht abschließend geklärt. Beispielsweise zeigen sich Konzentrationsspitzen, die sich nur allmählich abbauen bei den Untersuchungen mit einer 6 m-Kupferrohrverlängerung, wie in Bild 37 gezeigt. Die ähnlichen Verläufe im Vergleich mit den H₂O-Konzentrationen (Bild 36) sind deutlich erkennbar.

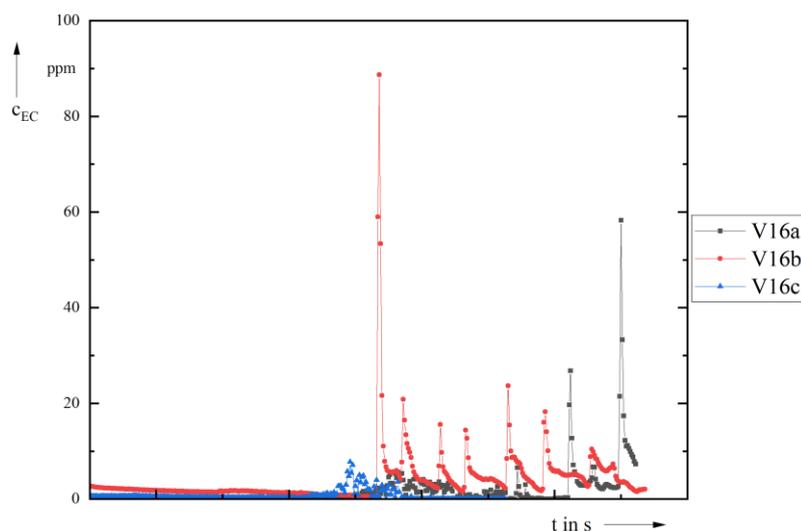


Bild 37: Zeitlicher Konzentrationsverlauf EC Versuch V16 mit einer 6 m Kupferrohrverlängerung

Für HF zeichnet sich die Tendenz ab, dass es bei kürzeren Strecken in höheren Konzentrationen detektiert wird. Hierbei liegt der Unterschied lediglich zwischen der Verwendung der regulären Entnahmerohre und der Kupferrohrverlängerung an sich. Beim Vergleich der Längen der Kupferrohre untereinander ist keine eindeutige Tendenz erkennbar. Die niedrigeren HF-Konzentrationen bei längeren unbeheizten Strecken können wieder mit Kondensationseffekten erklärt werden. Aufgrund der sehr guten Wasserlöslichkeit von HF [30] löst sich das Gas im Wasser, welches in den Kupferleitungen kondensiert ist, wodurch geringere Konzentrationen bei der Gasmessung erfasst werden. Gleiches ist für andere wasserlösliche Messgaskomponenten wie HCl oder HCN anzunehmen.

Auch POF₃-Messungen mit einem Feuchteeintrag weisen auf eine Beeinflussung hin. Die Messwerte unterliegen starken Schwankungen, wie in Bild 38 dargestellt (vgl. Bild 35).

Je länger der nichtbeheizte Anteil der Messgasstrecke ist, desto wahrscheinlicher ist das Auftreten von Kondensationsprodukten und einer damit einhergehenden Verfälschung der Messergebnisse. Die Umgebungsbedingungen müssen beachtet werden! Somit ist davon auszugehen, dass tiefe Außentemperaturen (Frost) oder Kühlwirkungen von Löschwasser negative Einflüsse haben können.

Empfehlung:

Unbeheizte Verlängerungen der Messgasstrecken vermeiden oder so kurz wie möglich ausführen.

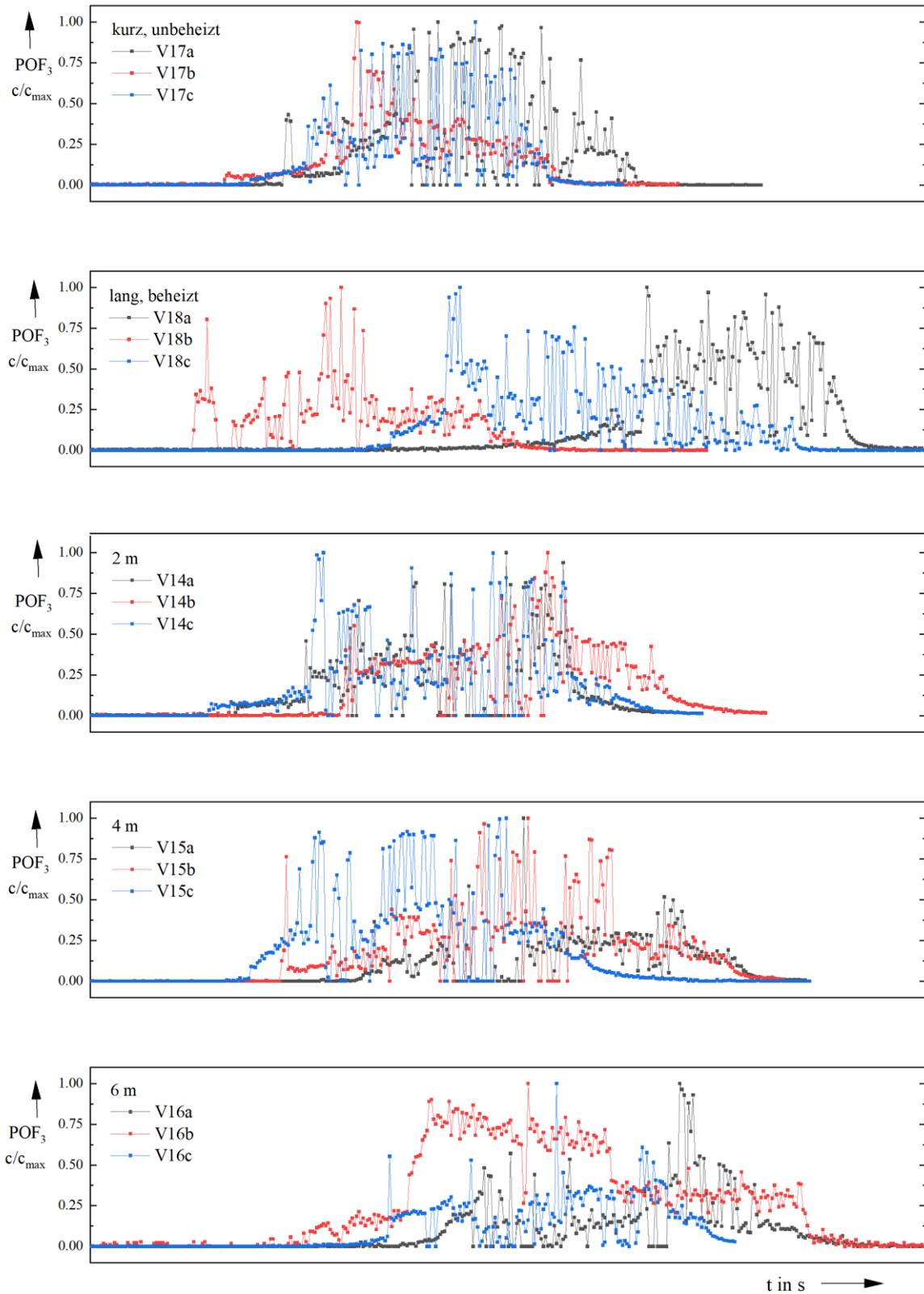


Bild 38: Zeitliche Verläufe der Komponente POF_3 bei Eintrag von Feuchte mit unterschiedlichen Entnahmevorrichtungen

7.4 Feuchteinfluss der Gasprobe

Wie unter anderem bereits aus Bild 14 in Kapitel 5.2 hervorgegangen, führt in der Gasphase enthaltenes Wasser bei sehr vielen Messgaskomponenten zu Interferenzen. Das wird auch in den Ausführungen des vorangestellten Abschnitts ersichtlich. Somit muss von einer Beeinflussung der Messwerte in Abhängigkeit eines erhöhten Feuchteintrags ausgegangen werden. Erste Bestätigungen liefert das vorangegangene Kapitel. Am Beispiel HF ist der Konzentrationsverlust durch die höheren Wasserkonzentrationen belegt. Bei den Versuchen zum Einfluss der Feuchtigkeit wurde nach den Experimenten das Kondenswasser in der Versuchskammer mit Teststreifen auf dessen Fluoridgehalt getestet. Die Nachweisgrenze der Teststreifen liegt bei 20 mg/l. In allen Fällen wurde ein eindeutiger Nachweis von Fluorid erbracht. Das erlaubt Rückschlüsse auf die Freisetzung von HF, welches allerdings nur noch anteilig durch die Gasmessung erfasst wurde. Auch POF_3 hat in Anwesenheit erhöhter Wassermengen geringere Intensitäten, was durch die Reaktivität der Verbindung unter anderem mit Wasser verursacht wird. Die gemittelten Maximalkonzentrationen für die Messungen ohne und mit Feuchteintrag in die Versuchskammer sind in der folgenden Tabelle 25 dargestellt.

Neben Wasser fallen die Maximalkonzentrationen von CO und CO_2 im Durchschnitt 39 % höher bei zusätzlichem Feuchteintrag in die Versuchskammer aus. Die höheren CO-Konzentrationen können als Hinweis auf eine unvollständige Verbrennung oder eine Kühlwirkung durch das Wasser gedeutet werden. Da aber auch der CO_2 -Gehalt im gleichen Maße höher liegt, ist diese Begründung nicht ohne Einschränkungen allgemein annehmbar. Darüber hinaus ist anzumerken, dass die Ergebnisse womöglich nicht allein die Geschehnisse der Verbrennung in der Kammer wiedergeben. Aufgrund der Komplexität des Gasgemischs, welches eine Vielzahl reaktionsfähiger Komponenten enthält, kann es zu Folgereaktionen kommen, die über die Länge der Ansaugstrecke ablaufen. Das verdeutlicht sich auch bei der Betrachtung der beiden Komponenten HF und POF_3 . Dass eine Verringerung der HF-Konzentration mit einer erhöhten Feuchte aufgrund der Wasserlöslichkeit einhergeht, wurde bereits erläutert. Bei Betrachtung der Maximalkonzentrationen scheint jedoch die Feuchte zu einer Erhöhung der HF-Konzentration von 18 % zu führen. Währenddessen kommt es bei der POF_3 Intensität zu einer Verringerung um circa 80 %. Es ist davon auszugehen, dass sich ein Teil des gebildeten HF im Wasser löst, was eindeutig im Kondenswasser innerhalb der Kammer nachgewiesen wurde. Demzufolge muss bei der Reaktion der LIB von einer signifikant höheren HF-Konzentration ausgegangen werden. Darüber hinaus ist die ausgeprägte Verringerung der POF_3 -Intensität mit einer HF-Bildung in Verbindung zu bringen, welche auf dessen Kontakt mit Wasser zurückzuführen ist. Die beiden Aspekte, Wasserlöslichkeit des HF und dessen Bildung aus POF_3 in Anwesenheit von Wasser, wirken entgegengesetzt.

Es muss demnach von einer zusätzlichen Beeinflussung durch das Wasser ausgegangen werden. Allerdings sind deren Ausmaß und Lokalisierung nicht eindeutig geklärt.

Empfehlung:

Zwischen einzelnen Versuchen können die Kupferrohrverlängerungen mit Druckluft gereinigt werden, um Kondensationsreste und grobe Verunreinigungen zu entfernen. Hierfür MUSS das Rohr aus dem Versuchsaufbau entfernt werden. Bei zu starker Kontamination sollte ein Tausch der Kupferrohrverlängerung in Betracht gezogen werden.

Tabelle 25: Über drei Versuche gemittelte Maximalkonzentrationen ohne Feuchteintrag (V20) und mit Feuchteintrag (V21)

Komponente	Ohne Feuchteintrag				Mit Feuchteintrag			
	MW	σ	RSD	SE _{MW}	MW	σ	RSD	SE _{MW}
Rest	V20a-c				V21a-c			
			[%]				[%]	
Ethin [ppm]	9	< 1	31	< 1	10	3	31	2
Rest	0,01	0	10	0	0,01	< 1	10	< 0,01
HF [ppm]	15	2	15	1	11	2	15	1
Rest	0	0	3	0	0	< 0,01	3	< 0,01
NO [ppm]	207	68	37	40	135	50	37	29
Rest	0,02	0,02	42	0,01	0,05	0,02	42	0,01
H ₂ O [Vol.-%]	1	< 1	13	< 1	9	1	13	1
Rest	0,01	0	2	0	0,01	< 0,01	2	< 0,01
CO [ppm]	952	251	3	145	1338	36	3	21
Rest	0,01	0,01	4	0	0,01	< 0,01	4	< 0,01
CO ₂ [ppm]	4461	219	34	126	6092	2095	6	1210
Rest	0,14	0,25	6	0,14	0,01	2	15	< 0,01
DMC [ppm]	1430	78	37	45	1209	445	37	257
Rest	0,11	0,09	5	0,05	0,04	0	5	0
EMC [ppm]	357	13	33	8	295	97	33	56
Rest	0,11	0,08	4	0,05	0,04	0	4	< 0,01
EC [ppm]	146	20	54	12	28	15	54	9
Rest	0,20	0,21	4	0,12	0,04	0	4	< 0,01
POF ₃ [-]	68	23	32	13	13	4	32	2
Rest	0,11	0,09	0,09	0,05	0,04	0	11	0

Ethin und NO zeigen kaum Veränderungen ihrer Maximalkonzentrationen. Ähnlich verhält es sich mit DMC und EMC, wobei hier tendenziell eine geringfügige Reduzierung der Maximalkonzentrationen um 16 % zu verzeichnen ist. Bei EC treten vergleichsweise deutliche Konzentrationseinbußen auf, wie bereits im vorangegangenen Abschnitt beschrieben. Offenbar lassen sich die Konzentrationsabläufe der organischen Carbonate nicht hinsichtlich unterschiedlicher Wasserkonzentrationen verallgemeinern.

7.5 Beheizte Messgasleitung

Es stehen zwei beheizte Messgasleitungen unterschiedlicher Längen zur Verfügung. Auswirkungen der unterschiedlichen Abmaße auf die Messergebnisse sollen, sofern vorhanden, mit dieser Versuchsreihe (V19) identifiziert werden. Zum Vergleich werden die Werte der Referenzversuche herangezogen, da sich der Messaufbau lediglich in der Länge der beheizten Messgasleitung unterscheidet. Da die Referenzversuche bereits einer ausführlichen Auswertung, hinsichtlich AWB, Spektren und zeitlichen Konzentrationsverläufen, unterzogen wurden, erfolgt die Bewertung anhand der Mittelwerte der gemessenen Maximalkonzentrationen unter Berücksichtigung geeigneter Restwerte (Max). Die Ergebnisse sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

Tabelle 26: Gegenüberstellung der Maximalkonzentrationen zur Bewertung der beheizten Messgasleitungen unterschiedlicher Länge (links: V19; 10 m-Messgasleitung / rechts: V1 bis V8; 15 m-Messgasleitung)

<i>Komponente</i>	<i>MW</i>	σ	<i>RSD</i>	SE_{MW}	<i>MW</i>	σ	<i>RSD</i>	SE_{MW}
<i>Rest</i>	<i>V19a-c</i>		[%]		<i>V1-V8</i>		[%]	
<i>Ethin [ppm]</i>	11	4	41	3	8	2	41	1
<i>Rest</i>	0	0	-	< 0,01	0	0	-	0
<i>HF [ppm]</i>	10	2	31	1	14	4	31	1
<i>Rest</i>	0	< 1	-	< 0,01	0	0	-	< 0,01
<i>NO [ppm]</i>	162	8	5	4	132	44	5	16
<i>Rest</i>	0,01	0	33	< 0,01	0,01	0	33	< 1
<i>H₂O [Vol.-%]</i>	2	< 1	6	< 1	2	< 1	6	< 1
<i>Rest</i>	0,01	0	14	< 0,01	0,01	0	14	< 0,01
<i>CO [ppm]</i>	1316	308	23	178	973	289	23	105
<i>Rest</i>	0	< 1	-	< 0,01	0	< 1	-	< 0,01
<i>CO₂ [ppm]</i>	6564	1674	26	967	5314	781	26	276
<i>Rest</i>	0	< 1	-	< 0,01	0	< 1	-	< 0,01
<i>DMC [ppm]</i>	2674	704	26	407	1656	528	26	187
<i>Rest</i>	0,06	0,01	26	0,01	0,06	0,03	27	0,01
<i>EMC [ppm]</i>	645	137	21	79	407	130	21	46
<i>Rest</i>	0,06	0,01	20	0,01	0,06	0,03	20	0,01
<i>EC [ppm]</i>	98	34	34	19	106	33	77	12
<i>Rest</i>	0,07	0,01	12	< 0,01	0,07	0,03	63	0,01
<i>POF₃ [-]</i>	42	33	77	19	50	20	77	7
<i>Rest</i>	0,07	0,04	63	0,02	0,05	0,01	63	< 0,01

Hinsichtlich der Standardabweichungen und der Standardfehler der Mittelwerte sind die Versuche unter Verwendung unterschiedlicher Längen der beheizten Messgasleitungen vergleichbar.

Bei der Verwendung der 15 m-Leitung liegen die durchschnittlichen Maximalkonzentrationen der typischen Brandprodukte der Gruppe IV niedriger. Ethin, HF, NO und POF_3 zeigen keine Unterschiede und sind bei den Messungen mit unterschiedlichen Längen der beheizten Messgasleitung vergleichbar.

Die organischen Carbonate der Gruppe V zeigen keine eindeutige Tendenz. DMC und EMC liefern im Mittel ebenfalls tendenziell niedrigere Konzentrationswerte bei der Verwendung einer 15 m-Messgasleitung und treten wieder in einem bestimmten Verhältnis von 4,1 auf. EC wiederum zeigt sich vergleichbar mit einer geringen Tendenz hin zu höheren Konzentrationen bei einer längeren beheizten Messgasstrecke.

Eine einheitliche Tendenz für alle untersuchten Messgaskomponenten ist nicht pauschal aus den Ergebnissen ableitbar. Offenbar existieren Unterschiede, die von den Stoffeigenschaften der zu untersuchenden Komponente abhängen. Während bei einigen Verbindungen die Verkürzung der beheizten Messgasleitung scheinbar zu höheren Konzentrationen führt, kann es bei anderen Komponenten zu einem gegenteiligen Verhalten kommen, während sich wieder andere Komponenten unbeeinflusst zeigen.

Abhängig von der jeweiligen Messaufgabe muss bei der Konzeptionierung von Versuchsaufbauten die Länge der beheizten Schläuche berücksichtigt werden.

Empfehlung:

Die Länge der beheizten Messgasleitung sollte dem Versuchsaufbau angemessen, dennoch möglichst geringgehalten werden. Insbesondere innerhalb von Versuchsserien darf die Länge der beheizten Schläuche aufgrund der Vergleichbarkeit der Messergebnisse nicht variiert werden.

7.6 Verdünnungsmodul

Um die Probleme, die bei Messungen von Rauchgasen zunehmender Komplexität und mit hohen Konzentrationen einzelner Komponenten auftreten, zu kompensieren, wurde das PNS von System 1 mit einem Verdünnungsmodul aufgerüstet. Dieses ist mit drei Modelgasen kalibriert. Inwiefern eine Eignung für Versuche mit LIB besteht, sollen die folgenden Untersuchungen zeigen. Bei den Versuchen werden der unterste (UKB: 3 bar), der mittlere (MKB: 4 bar) und der oberste Kalibrierbereich (OKB: 5 bar) untersucht. Die maximalen Messwerte der Versuche V21 bis V23 sind in den Anhängen A4 bis A6 ausführlich aufgelistet. Anhand dieser Werte ist die Tendenz der Verringerung der Konzentrationswerte mit steigendem Druck, das heißt mit höherer Verdünnung, erkennbar. Allerdings ist diese Entwicklung, betrachtet über die vollständige Versuchsdauer, weniger

ausgeprägt. Zunächst zeigt Bild 39 eine Gegenüberstellung der zeitlichen Konzentrationsverläufe von DMC bei unterschiedlich angesetzter Verdünnung.

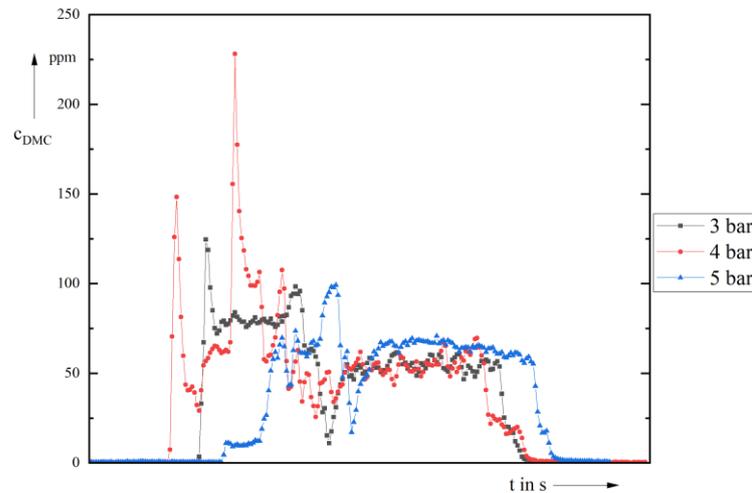


Bild 39: Zeitlicher Konzentrationsverlauf von DMC bei unterschiedlichen Verdünnungen (V22c mit 3 bar; V23c mit 4 bar und V24a mit 5 bar)

Aus dem Diagramm geht hervor, dass Maximalkonzentrationen oft als Konzentrationsspitzen auftreten und nicht zwingend eine eindeutige Auskunft zum tatsächlichen Konzentrationsniveau geben. Ohne solche markant ausgeprägten Konzentrationsspitzen verhält es sich bei der Gaskomponente CO. Die entsprechenden Verläufe sind in Bild 40 dargestellt. Die Messungen bei 3 bar und bei 4 bar ähneln sich hinsichtlich ihres Konzentrationsniveaus, wobei die höhere Verdünnung vergleichsweise höherer Konzentrationswerte zeigt. Diese Abweichung kann auf die mangelnde Vergleichbarkeit der Einzelversuche untereinander zurückgeführt werden. Aus dem gleichen Grund können an dieser Stelle auch keine gemittelten Konzentrationsverläufe der je drei Durchführungen (a bis c) eines Versuchs herangezogen werden. Trotz gleichem Versuchsaufbau ist die Gasfreisetzung aus den drei LIB in Bezug auf Menge und zeitlichen Verlauf nur schwer reproduzierbar. Das ist der Komplexität der LIB und der dynamischen Natur des TR zuzuschreiben. Bei der dargestellten Messung im OKB bei 5 bar hingegen liegt das Konzentrationsniveau signifikant niedriger.

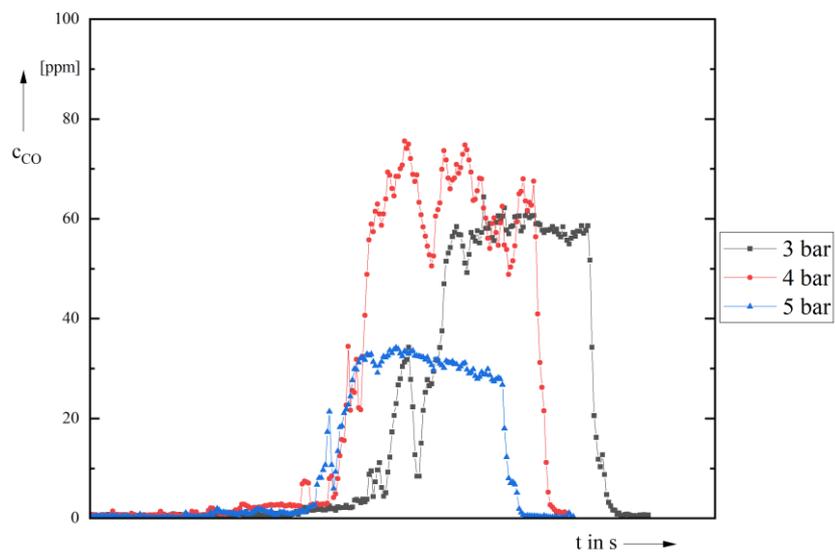


Bild 40: Zeitlicher Konzentrationsverlauf von CO bei unterschiedlichen Verdünnungen (V22c mit 3 bar; V23c mit 4 bar und V24a mit 5 bar)

Die Konzentrationsverläufe von CO₂ in Bild 41 zeigen das erwartete höhere Niveau bei geringster Verdünnung, allerdings ist kein Unterschied zwischen den Messungen im MKB und OKB ersichtlich.

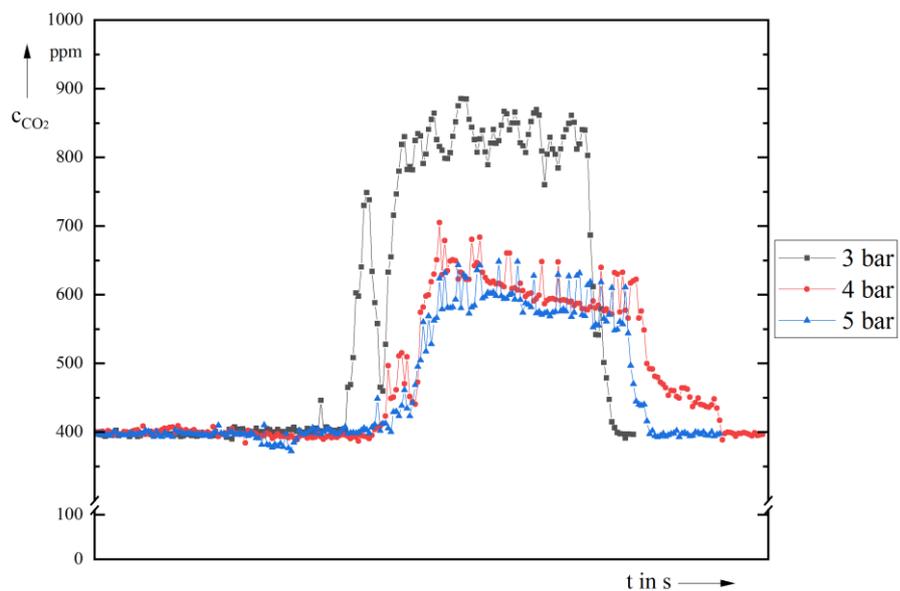


Bild 41: Zeitlicher Konzentrationsverlauf von CO₂ bei unterschiedlichen Verdünnungen (V22c mit 3 bar; V23c mit 4 bar und V24a mit 5 bar)

Die Verdünnung führt erwartungsgemäß zu einer Verringerung der gemessenen Konzentrationen, obwohl zwischen den einzelnen Komponenten differenziert werden muss. Die Verdünnung hat bedauernswerterweise zur Folge, dass Messgaskomponenten, die nur in geringen Konzentrationen auftreten, nicht mehr erfasst werden. Das PNS von System 1 ist neben dem Verdünnungsmodul mit einem zweiten Anschluss für einen FTIR-Analysator ausgestattet. Somit besteht die Möglichkeit einer simultanen Messung von unverdünntem sowie verdünntem Messgas. So können neben sehr hochkonzentrierten Gasen auch Komponenten erfasst werden, die in geringen Konzentrationen vertreten sind. In einzelnen Praxisversuchen im Rahmen anderer Projekte wurde diese Vorgehensweise bereits zu Testzwecken angewendet und hat sich bewährt.

Empfehlung:

Messungen mit Verdünnungsmodul sollten grundsätzlich mit zwei FTIR-Analysatoren durchgeführt werden. So werden verdünntes und unverdünntes Gas simultan erfasst.

7.7 H₂-Sensor

Im Rahmen der Kalibrierung des Wasserstoffsensors über einen Nullpunktgleich mit Stickstoff wird dieser mit einem Gasgemisch (4 Vol.-% Wasserstoff in Stickstoff) überprüft. Hierzu wird das Gas über einen Drei-Wege-Hahn in den FTIR-Analysator eingeleitet und gemäß dem Schema aus Bild 3 auf den Sensor aufgegeben. Dabei wird im Sensordisplay in der Regel Wert zwischen 3,96 Vol.-% und 4,00 Vol.-% angezeigt. Zur Veranschaulichung zeigt Bild 42 noch einmal den vollständigen Versuchsaufbau.

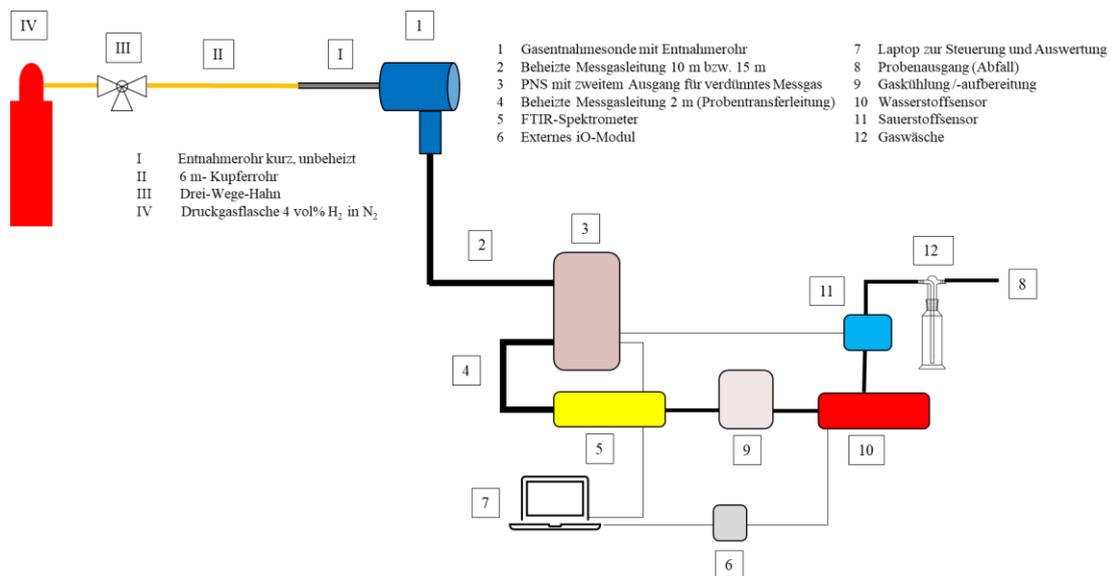


Bild 42: Vollständiger Aufbau zur Untersuchung des Wasserstoffsensors (System 2); Wasserstoffeinlass an den Positionen III; 4 und 5

Auswertung und Diskussion

Die durchschnittliche Verzögerungszeit vom Aufdrehen der Gasversorgung bis zur Signalerfassung beträgt 20 s (0,5 bar), 18 s (1,0 bar) und 16 s (1,5 bar). Bei einer 6m-Kupferrohrverlängerung beträgt die Verzögerung im Durchschnitt 18 s unabhängig vom eingestellten Vordruck. Eine Tendenz lässt sich erahnen, allerdings muss an dieser Stelle als Unsicherheit die Messwerterfassung in 7 s-Intervallen beachtet werden.

Die durchgeführten Versuche beinhalten die Betrachtung der Wasserstoffkonzentrationen bei Kupferrohrverlängerungen, die sowohl gerade als auch mehrmals geknickt untersucht wurden. Hier können keine Unterschiede festgestellt werden. Laut Software wird eine durchschnittliche maximale Wasserstoffkonzentration bei den Versuchen mit einer 6 m-Kupferrohrverlängerung (V26 - V27 und V29 – V30), unabhängig von der Länge der beheizten Messgasleitung, von 3,76 Vol.-% erreicht. Die analogen Messungen ohne Kupferrohrverlängerung weisen eine durchschnittliche Maximalkonzentration von 3,78 Vol.-% auf. Der eingestellte Vordruck an der Prüfgasflasche hat keinen Einfluss, wie in Bild 43 dargestellt.

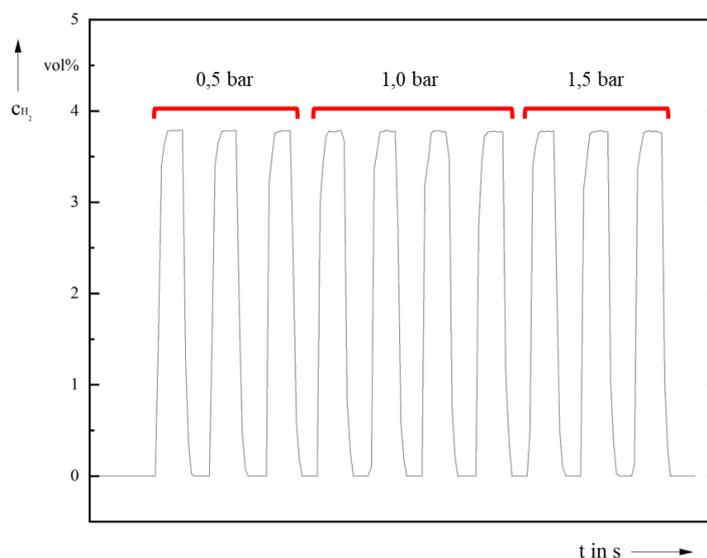


Bild 43 Zeitlicher Verlauf der Wasserstoffkonzentration bei unterschiedlichen Vordrücken des Prüfgases ohne Kupferrohrverlängerung (V28)

Die Ergebnisse deuten zunächst auf eine Undichtigkeit im System hin. Bei genauerer Betrachtung dieser Problematik lässt sich dies jedoch ausschließen. Vielmehr wird eine Diskrepanz zwischen den Messwerten, die am Sensor ausgegeben werden und den Werten, die in der Software erfasst werden, ersichtlich (Vgl. Tabelle 27).

Tabelle 27: Messwerte Wasserstoffkonzentration und deren Abweichung

Einlass Wasserstoff	Wert	Wert	Abweichung
	Wasserstoffsensor	Calcmat-Software	
FTIR-Analysator (5)	3,98 Vol.-%	3,78 Vol.-%	4,8 %
PNS (4)	3,77 Vol.-%	3,59 Vol.-%	4,8 %
Unbeheiztes Kupferrohr (III)	3,92 Vol.-%	3,76 Vol.-%	4,1 %
Ohne Wasserstoff	0,21 Vol.-%	0,19 Vol.-%	9,5 %

Für die Untersuchungen war der Wasserstoffsensor auf den unteren Kalibrierbereich (0,00 Vol.-% bis 5,00 Vol.-%) eingestellt. Im oberen Messbereich (80 %) liegt die Diskrepanz der ausgegebenen Werte zwischen 4,1 % und 4,8 %. Im untersten Bereich (5 %) der Kalibrierung beläuft sich die Abweichung auf 9,5 %.

Die Ursache für diese Abweichungen ist nicht abschließend geklärt. Allerdings ist die naheliegendste Erklärung in der CO₂-Korrektur zu finden, welche in der Messmethode für den Fall der Erfassung der Wasserstoffkonzentration hinterlegt ist. Zwischen CO₂ und H₂ existieren Querempfindlichkeiten, die hierdurch kompensiert werden. Zu hohe CO₂-Konzentrationen führen zu einer Beeinflussung der Ausgabe der H₂-Konzentrationen. Diese Korrektur ist auch bei der Überprüfung des Sensors aktiv, sobald die Calcmat-Software zur Messwernerfassung herangezogen wird. Da CO₂ bei Verbrennungen stets auftritt und auch in der Atmosphäre in signifikanter Menge vorhanden ist, ist eine solche Korrektur sinnvoll. Allerdings wird zur Überprüfung des Wasserstoffsensors ein Prüfgasgemisch verwendet, welches kein CO₂ enthält, dennoch ist die Korrektur bei der Messwernerfassung aktiv. Hier wird der Grund für die beschriebenen Diskrepanzen ersichtlich.

CO₂ und CO sind Gase, die zur Angabe fehlerbehafteter Wasserstoffkonzentrationen beitragen können. In der Regel führt das Vorhandensein störender Gase zu einer zu hoch angegebenen Wasserstoffkonzentration. Aus diesem Grund ist in der Calcmat-Software die CO₂-Korrektur integriert. Die Korrektur ist auf einen Messbereich von 0 Vol.-% bis 10 Vol.-% CO₂ limitiert. Dieser Bereich ist ebenfalls am Eingangskanal des Wasserstoffsensors eingestellt. Die beiden Einstellungen dürfen nicht voneinander abweichen. Die Korrektur entspricht bei einer CO₂-Konzentration von 10 Vol.-% einer Verringerung der H₂-Konzentration um 1,38 Vol.-%. Dem Algorithmus ist ein linearer Zusammenhang zu Grunde gelegt. Das würde einer Reduzierung der H₂-Konzentration um 2,76 Vol.-% bei einer gemessenen CO₂-Konzentration von 20 Vol.-% entsprechen. Da sich diese CO₂-Konzentration außerhalb des Messbereichs befindet, muss dieser Wert kritisch betrachtet werden. Die Messbereiche können nachträglich mit Unterstützung der Herstellerfirma angepasst werden, sowohl in der Software als auch am Wasserstoffsensor. Allerdings würde nur der lineare Zusammenhang hinterlegt werden, ohne Berücksichtigung des realen funktionellen Zusammenhangs.

Demnach ist anzuraten, bei der Überprüfung des Sensors den Messwert am Sensor selbst abzulesen. Darüber hinaus muss bei der Auswertung die CO₂-Konzentration berücksichtigt werden und gegebenenfalls eine manuelle Nachberechnung sowie eine versuchsspezifische Fehlerbetrachtung erfolgen.

8 Fazit

8.1 Marktanalyse

Die durchgeführte Marktanalyse erlaubt einen Vergleich der am IBK zur Verfügung stehenden FTIR-Analysatoren mit drei weiteren Geräten. Alle betrachteten Geräte sind vergleichbar, wobei sich im Einzelnen kleine Vor- und Nachteile jeweils ausgleichen. Die vorhandenen Geräte durch ein anderes zu ersetzen, hat keine Grundlage. In Anbetracht der Mess- und Auswertesoftware besteht die Möglichkeit für ein Upgrade. Die erweiterte Form Calcmeter Pro beinhaltet laut Datenblatt einen Abgleich der Messspektren mit der NIST-Datenbank (National Institute of Standards and Technology), was bei einer Identifizierung unbekannter Gasbestandteile hilfreich sein kann [15]. Auf Grund der Komplexität der zu untersuchenden Rauchgasgemische ist eine Identifizierung über den Datenbankabgleich generell eingeschränkt. Auch das für die Ergänzungsuntersuchungen verwendete GC-MS (E²M der Firma Bruker) ist mit dieser Datenbank ausgestattet. Auch hier traten Schwierigkeiten bei den Identifizierungen auf, obwohl diese Methode den Vorteil einer gaschromatographischen Auftrennung des Rauchgasgemisches ausnutzt. Insofern wird das Upgrade nur bedingt empfohlen, wobei eine genaue Betrachtung der Messaufgaben mit der Bewertung des Nutzens einhergehen muss.

8.2 Bedienung und Handhabung

Bei den FTIR-Analysatoren und den Probenahmesystemen (PNS) handelt es sich um portable und robust ausgelegte Gerätschaften. Aber auch ihrem Einsatz sind Grenzen gesetzt. So muss unter anderem der Arbeitstemperaturbereich von 0 °C bis 40 °C eingehalten werden! Messungen bei negativen Temperaturen können zum Einfrieren wichtiger Bauteile, wie der Pumpe, führen. Gleiches gilt bei der Verwendung einer Kupferrohrverlängerung. Aufgrund der sehr guten Wärmeleitfähigkeit von Kupfer erfolgt eine schnelle Wärmeabgabe des Messgases über die Leitung an die Umgebung.

Theoretisch können Gerätekomponten beider Systeme getauscht werden. Das zieht allerdings umfangreiche Softwareeinstellungen nach sich, um Kommunikation der Geräte untereinander zu gewährleisten. Neben dem aufwendigen Prozedere ist ein zugriffberechtigter Mitarbeiter mit den erforderlichen Administratorrechten erforderlich. Ohne Bedenken können zwischen den Systemen 1 und 2 die beheizten Messgasleitungen, die Gasentnahmesonde und die jeweiligen Entnahmerohre getauscht werden. FTIR-Analysatoren und PNS bilden als System eine Einheit. Das

Verdünnungsmodul ist in das PNS von System 1 fest installiert. Eine Nachrüstung eines solchen Moduls für System 2 ist aufgrund des Alters des PNS nicht möglich. Die externen Sensoren für Sauerstoff und Wasserstoff können theoretisch auch in System 1 integriert werden, es bedarf allerdings der oben erwähnten aufwendigen Einstellungen.

8.3 Verdünnungsmodul

Für den vorgestellten und einen vergleichbaren Versuchsaufbau im Kontext mit LIB ist das Verdünnungsmodul von System 1 nur bedingt geeignet. Empfehlenswert ist das Modul, um den zeitlichen Verlauf sehr hoher Gaskonzentrationen angemessen zu detektieren. Konzentrationsangaben, die mit einer großen Messunsicherheit behaftet sind, müssen hier kritisch betrachtet werden. Die werkseitige Kalibrierung des Moduls basiert auf der Verwendung von definierten Prüfgasen (vgl. Bild 7). Hier zeigen sich bereits Abweichungen der unterschiedlichen Kurvenverläufe. Die aus den Prüfgaskurven hervorgehende Mittelwertkurve ist die Basis für die ausgegebenen Verdünnungsfaktoren. Das verdeutlicht, dass eine Umrechnung verdünnter hin zu unverdünnten Messwerten fehlerbehaftet ist. Als alleinige Messung ist die Verdünnung nur zur Erfassung zeitlicher Konzentrationsverläufe geeignet, die abschließend in normierter Form ausgegeben werden sollten. Allerdings gehen bei dieser Art der Messung Informationen über niedrig konzentrierte Komponenten verloren.

Das PNS, welches das Modul beinhaltet, besitzt einen zweiten Anschluss für einen FTIR-Analysator. Damit werden simultane Messungen derselben Gasprobe möglich, wobei sowohl niedrig konzentrierte Komponenten (unverdünnt) als auch hoch konzentrierte (verdünnt) synchron erfasst werden können.

Der Laptop einer der beiden Analysatoren fungiert dabei als Steuereinheit für das PNS (analog dem Fall einer Messung mit nur einem Gerät). Der Laptop des zweiten Analysators hat nur die Funktion der Messwernerfassung. Die Steuerung und Messwernerfassung einer simultanen Messung an beiden Anschlüssen (verdünnt und unverdünnt) mit nur einem der beiden Laptops ist nicht möglich. Beide Laptops sind erforderlich, jedoch müssen keine zusätzlichen Softwarekonfigurationen erfolgen.

Daraus schlussfolgernd sollten Verdünnungsmessungen immer simultan mit zwei Analysatoren an einer Messstelle durchgeführt werden.

8.4 Feuchteinfluss

Wenn ein hohes Maß an Feuchtigkeit bei Versuchen erwartet wird, sollte auf eine Kupferrohrverlängerung verzichtet werden. Ratsam ist es, möglichst weite Strecken der Ansaugung beheizt zu gestalten und die Feuchte (Wasserkonzentration) als festen Bestandteil der Messmethoden zu belassen.

Neben der verminderten H₂O-Konzentration bei der Verlängerung der Probennahme mit Kupferrohr können Konzentrationswerte, zum Beispiel von der wasserlöslichen Rauchgaskomponenten HF, aus

dem gleichen Grund niedriger ausfallen. Vermutlich ist dieses Verhalten auch auf andere wasserlösliche Komponenten übertragbar, wie HCl oder HCN. Eine pauschale Aussage des Einflusses auf die ausgegebenen Konzentrationswerte ist nur bedingt ableitbar. Einige Komponenten scheinen mit einer Erhöhung der Konzentrationswerte, andere mit einer Verringerung einherzugehen. Besonders auffällig ist die Gruppe der organischen Carbonate. Diese zeigen keine einheitliche Tendenz. Es ist davon auszugehen, dass bei der Verwendung unbeheizter Entnahmerohre neben Wasser und sich darin lösenden Rauchgasbestandteilen auch Komponenten selbst durch Kondensation niederschlagen und somit nicht mehr für die Messwerterfassung zur Verfügung stehen. Auch eine Adsorption von Rauchgasbestandteilen an Rückständen in den Messgasleitungen, wie Teer und Ruß, ist nicht auszuschließen.

8.5 Messung und Auswertung

Die Konzentrationen werden nicht direkt gemessen, sondern aus den Spektren berechnet. Die Kalibrierung der FTIR-Analysatoren erfolgt werkseitig anhand von Wasserspektren. Die einzelnen Komponenten sind über Referenzspektren unterschiedlicher Konzentrationen über einen Referenzbereich justiert. Demnach liegt keine Kalibrierung der Komponenten im eigentlichen Sinn vor.

Die betrachteten Analysatoren bieten eine gute Methode zur Untersuchung von Gasgemischen, auch hinsichtlich ihrer Konzentrationen. Allerdings verliert die Methode mit zunehmender Komplexität der Gasgemische an Genauigkeit und Zuverlässigkeit. Bei komplexen Rauchgasen, wie sie in diesem Kontext betrachtet wurden, ist davon auszugehen, dass auch zahlreiche reaktive Komponenten enthalten sein können, die aufgrund ihrer reaktiven Natur mit anderen Gaskomponenten weiterreagieren. Das hat einen Einfluss auf die Konzentrationswerte. Es ist davon auszugehen, dass solche Komponenten mit einer geringeren Konzentration erfasst werden, als sie tatsächlich auftreten. Andernfalls können Komponenten auch aus diesen Reaktionen hervorgehen (zum Beispiel HF aus den Reaktionen von POF_3 oder COF_2 mit Wasser), die in der Messmethode verankert sind, was zu einer Erhöhung der entsprechenden Konzentrationswerte führt. Demzufolge ist es unverzichtbar, mögliche Reaktionen theoretisch im Kontext der jeweilig stattfindenden Verbrennung zu betrachten und eine gegebene Fehlerbetrachtung einfließen zu lassen. Solche Konzentrationsschwankungen sollten in den jeweiligen Bewertungen und Auswertungen, sofern dies möglich ist, berücksichtigt werden. Darüber hinaus ist es empfehlenswert, die Messungen mit ergänzender Messtechnik abzusichern.

Für die Auswertung der FTIR-Messungen, die sich aus den hier dargelegten Untersuchungen ergeben, hat sich die Bewertung einzelner Komponentengruppen als vorteilhaft herausgestellt. Es ist und bleibt ein komplexes Prozedere, welches an gewissen Stellen vereinfacht bzw. abgekürzt werden kann. Zum Beispiel ist zu empfehlen, bei der Erstellung der Anwendung (Messmethode) bereits dafür Sorge zu tragen, dass die Restspektren und Restwerte mit aufgezeichnet werden, was für diesen Fall eine umständliche und nachträgliche Neuberechnung überflüssig macht. Gleiches gilt für die Festlegung

der Auswertebereiche (AWB). Für die hier vorgestellte Methode wurden diese an den Versuchsaufbau angepasst. Somit kann die im Rahmen der Untersuchungen entwickelte Messmethode als Mastervorlage genutzt werden. Es ist zu beachten, dass, wenn eine Komponente aus der Anwendung entfernt und später wieder hinzugefügt wird, die AWB erneut überprüft und eingestellt werden müssen. Eine nachträglich erforderliche Anpassung der AWB nach erfolgter Messung ist nicht auszuschließen. Hierbei spielen unter anderem Konzentrationen, wie bei Methan und HCl, eine Rolle. Nach einer erneuten Anpassung wird anhand der Messspektren eine Neuberechnung vorgenommen. Das allgemeine Vorgehen bei der Auswertung der Messergebnisse soll durch die folgende Aufzählung veranschaulicht werden:

1. Importieren der Daten aus der *.TXT- Datei in Origin bzw. ein vergleichbares Tool

2. Eine Statistik der Min- und Max-Werte der Konzentrationen und Restwerte erstellen

Die maximalen Konzentrationen gehen nicht automatisch mit den höchsten Restwerten einher. Dennoch ist eine Tendenz erkennbar, dass durch höhere Konzentrationen, die bei den Versuchen meistens mit einer höheren Komplexität der Rauchgaszusammensetzung einhergeht, auch die Restwerte steigen. Restwerte können nicht als alleiniges Gütekriterium angesehen werden, liefern jedoch gute Hinweise darauf.

3. Identifizierung der Gaskomponente

Das Messspektrum ist zum Zeitpunkt der Maximalkonzentration mit dem jeweiligen Referenzspektrum abzugleichen. Damit wird überprüft, ob es sich hierbei tatsächlich um die besagte Komponente handelt. Besonders bei hohen Restwerten ist dies empfehlenswert. Ist die Zuordnung nicht eindeutig, wird das Spektrum mit der nächstniedrigeren Konzentration betrachtet. Ist die Komponente identifiziert, wird mit dem nächsten Schritt fortgefahren.

4. Überprüfung der Messkonzentrationen und Abgleich mit dem Referenzbereich (RB)

Liegen die Konzentrationswerte unterhalb der Obergrenze des RB, so können die zeitlichen Konzentrationsverläufe mit den Messwerten im c-t-Diagramm dargestellt werden. Treten Einzelmesswerte aus dem RB heraus, sollten diese farblich gekennzeichnet und mit einem entsprechenden Hinweis versehen werden. Liegt der Großteil der Messwerte jenseits des RB, sollte auf eine normierte Darstellung zurückgegriffen werden. Dies ist allerdings nur soweit möglich, wie es zur Ausgabe realistischer Konzentrationswerte kommt.

Die Maximalwerte der Konzentrationen und die zeitlichen Konzentrationsverläufe sind hilfreiche Parameter bei der Auswertung und müssen immer gemeinsam betrachtet werden. Sie besitzen jedoch alleinstehend keine ausreichende Aussagekraft. Auch die Restwerte und -spektren bieten für sich gesehen kein ausreichendes Gütekriterium für die ausgegebenen Konzentrationen. Eine detaillierte Betrachtung einzelner Messspektren ist abhängig von der Komplexität der Messaufgabe und deren

Versuchsbedingungen und somit unumgänglich. Zu guter Letzt bieten nachträgliche Einstellungen bei den AWB eine zusätzliche Justiermöglichkeit, um die Ausgabe der Messergebnisse zu optimieren.

8.6 Ausgabe von Ergebnissen an Dritte

Prinzipiell müssen die verwendeten Messgeräte und -parameter angegeben werden, da weder eine validierte Messmethode noch eine Zertifizierung vorliegt. Für die Angebotserstellung von Messaufträgen, bei denen die FTIR-Analysatoren zum Einsatz kommen, wurde folgende Formulierung ausgearbeitet, die stets angegeben werden sollte.

Das IBK kann Versuche hinsichtlich Gasuntersuchungen messtechnisch begleiten und unterstützen. Dabei ist festzuhalten, dass es sich hierbei nicht um ein zertifiziertes bzw. akkreditiertes Prüflabor handelt. Die angewendeten Methoden unterliegen somit nicht dem nach DIN EN ISO/IEC 17025 geforderten Qualitätsmanagement.

Die Gasmessungen am IBK erfolgen mit einem FTIR-Analysator DX 4000 unterstützt durch ein beheiztes Probenahmesystem SYCOS-P Hot RSL17 von der Firma Gasmet. Das Gesamtsystem ist in der Lage, aus den aufgenommenen Infrarotspektren eine Konzentration verschiedener Gasspezies parallel mit einer speziellen Software zu berechnen, sofern diese den zur Verfügung stehenden Referenzen entspricht. Je komplexer das Gasgemisch, desto mehr können Störungen bzw. Querempfindlichkeiten die Auswertung negativ beeinflussen. Anhand eines Gütefaktors können die ausgegebenen Konzentrationen bewertet werden. Bei zu hoher Abweichung von dem vom Hersteller empfohlenen Güteparameter sowie Überschreitungen der Kalibrierbereiche, wird das IBK keine Konzentrationsangaben vornehmen. Auf Wunsch können vom IBK alternativ die Messwerte normalisiert dargestellt werden, wodurch ein grundsätzlicher Konzentrationsverlauf über einen Versuch zugänglich wird, ohne Angabe von Messwerten zu tätigen. So kann beispielsweise auch eine Vergleichbarkeit innerhalb der Versuchsserie geschaffen werden.

8.7 Wasserstoffsensor

Die Vermutung, dass bei den Versuchsaufbauten Messgas auf Grund von Undichtigkeiten verloren geht und es dadurch zu einer geringer ausgegebenen Wasserstoffkonzentration kommt, wird anhand der Versuchsergebnisse nicht bestätigt. Vielmehr handelt es sich um eine Einstellung der Messsoftware, die für den Versuchsbetrieb entscheidend ist, sich allerdings nicht vollumfänglich auf die Überprüfung mit dem Prüfgasgemisch übertragen lässt. Bei der messtechnischen Begleitung von Brandversuchen müssen auch hier Querempfindlichkeiten berücksichtigt werden, insbesondere mit CO₂. Bei einer CO₂-Konzentration > 10 Vol.-% müssen gegebenenfalls eine manuelle Nachberechnung und eine separate Fehlerbetrachtung durchgeführt werden.

8.8 Zu empfehlende Ergänzungen

Um die Systeme möglichst vergleichbar zu gestalten, wird empfohlen, System 1 ebenfalls mit einem Wasserstoff- und einem Sauerstoffsensoren auszustatten. Um simultan mit beiden Systemen messen zu können, sofern nicht die Notwendigkeit einer Verdünnung erforderlich ist, wird darüber hinaus empfohlen, beheizte Entnahmerohre nachzurüsten. Diese sind in unterschiedlichen Ausführungen erhältlich. So wird der Fehler minimiert, der durch Kondensationsvorgänge hervorgerufen wird.

9 Benutzung der Systeme 1 und 2

9.1 Allgemeines

Beide Systeme um die FTIR-Analysatoren werden dokumentativ mit einem Gerätelogbuch begleitet. Hier werden neben **jeder** Messung auch Reparaturen, Wartungen, Änderungen der Einstellungen, neu erstellte Messmethoden, unbehebbar Fehlermeldungen usw. festgehalten. Die Dokumentation erfolgt chronologisch und wird entsprechend mit dem jeweiligen Datum versehen. Für die Messaufgabe wird die eingestellte Anwendung notiert sowie die Speicherbezeichnung der Ergebnisdatei und der Spektren nach dem einheitlichen Schema (vgl. Bild 10) abgespeichert:

YYYYMMDD_individuelle Versuchsbezeichnung

Ebenfalls wird die Aufnahme des Nullspektrums festgehalten und gegebenenfalls auftretende Abweichungen registriert. Für System 2 wird darüber hinaus die Kalibrierung und Überprüfung der externen Sensoren für Wasserstoff und Sauerstoff dokumentiert. Des Weiteren ist in den Logbüchern großzügig Raum für Bemerkungen vorgesehen, der zur Dokumentation von Versuchsabläufen und anderen Hinweisen genutzt werden kann. Somit dienen die Logbücher gleichzeitig als Versuchsprotokolle.

9.2 Wartung und Kalibrierung

Eine Wartung inkl. der Kalibrierung mit Aufnahme neuer Wasserspektren durch den Hersteller, ist einmal jährlich für die beiden gesamtes System zu empfehlen. Hierfür werden der FTIR-Analysator und das PNS eingeschickt. Um den laufenden Messbetrieb nicht zu gefährden, sollten beide Systeme mit einem Versatz von 6 Monaten eingeschickt werden.

Im Rahmen der werkseitigen Wartung erfolgt die Kalibrierung der FTIR-Analysatoren anhand der Aufnahme von Wasserspektren unterschiedlicher Konzentrationen. Die Spektren werden mit Wiedererhalt der Geräte zur Verfügung gestellt und müssen in die Software eingepflegt werden. Die alten Wasserspektren müssen zuvor aus der Software entfernt werden, um eine Überschneidung zu

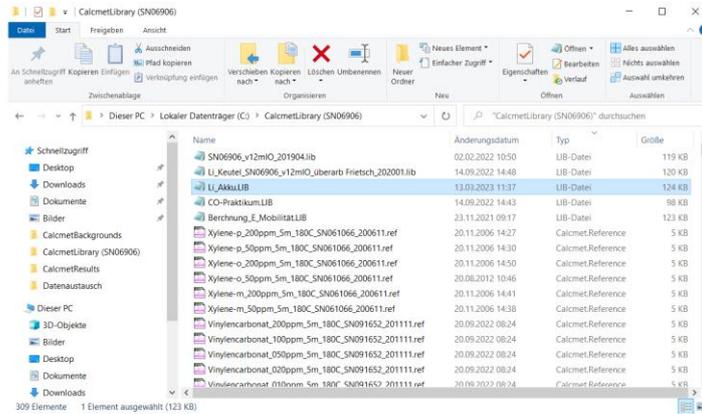
Benutzung der Systeme 1 und 2

vermeiden. Bei Nichtbeachtung ist eine ordnungsgemäße Ausgabe von Messergebnissen nicht mehr gewährleistet. Die folgenden Arbeitsschritte sind hierfür durchzuführen.

Windows Explorer_CalcmLibrary(C:\)

Alte Wasserspektren löschen

Neue Wasserspektren einfügen



Im Anschluss sind in der CalcmSoftware die folgenden Arbeitsschritte auszuführen:

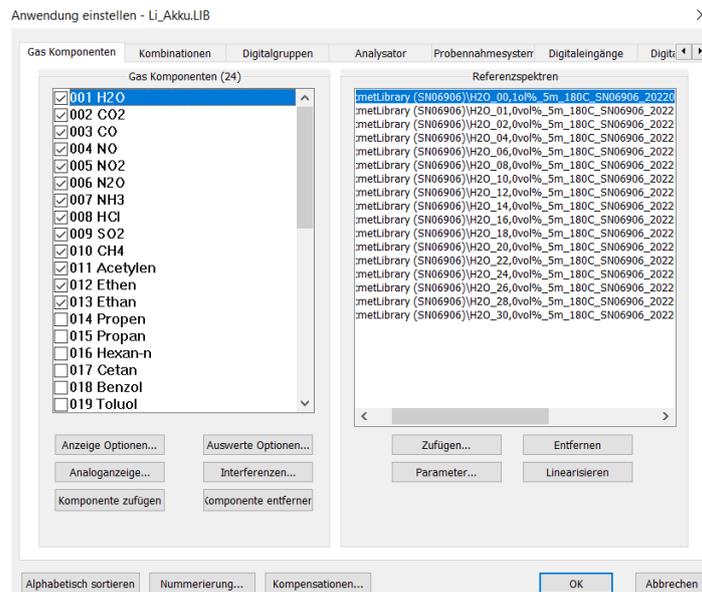
Edit_Anwendung einstellen

H2O auswählen

Referenzspektren rechts auswählen

Entfernen / Zufügen

Werden die neuen Wasserspektren nicht automatisch eingeladen bzw. die alten entfernt, muss dies manuell erfolgen.



Nach dem Einpflegen der neuen Wasserspektren erfolgt **KEINE** Linearisierung!

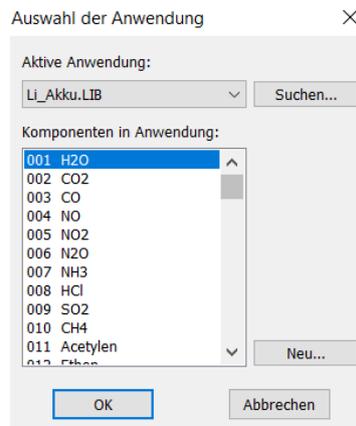
9.3 Messmethoden auswählen, bearbeiten und generieren

Variante 1: Verwendung einer bereits bestehenden Messmethode

Die Messmethode ist unter dem angegebenen Menüpunkt zu finden:

Einstellungen_Anwendung

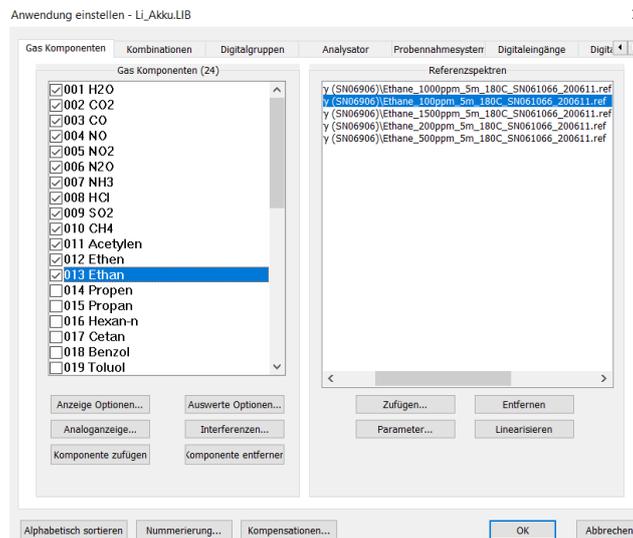
Gewünschte Anwendung auswählen und mit OK bestätigen



Der Anwender kann die ausgewählte Messmethode durch Entfernen oder Zufügen von Komponenten. Zum Bearbeiten der Anwendung:

Edit_Anwendung einstellen

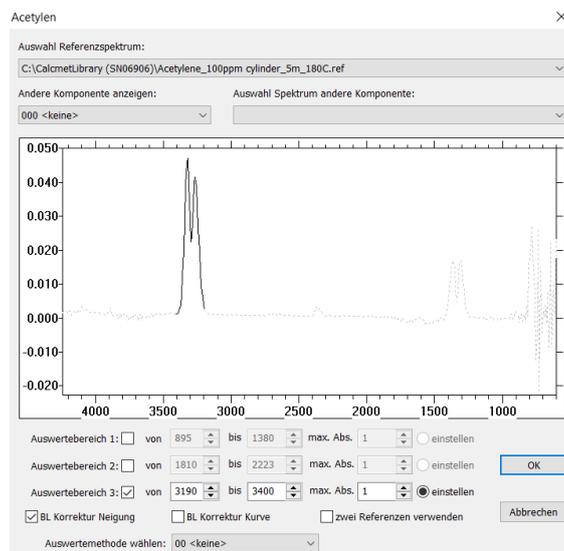
Hier können nun die gewünschten Gaskomponenten ausgewählt bzw. entfernt werden.



Nach dem Zufügen neuer Komponenten greift die Software automatisch auf die in der Library hinterlegten Referenzspektren zu und pflegt diese ein. Hier muss geprüft werden, ob alle hereingeladenen Referenzspektren die gleichen Parameter, wie Seriennummer, optische Weglänge und Aufnahmetemperatur aufweisen. Diese Informationen sind den Bezeichnungen der einzelnen Referenzen entnehmbar oder können über den Button „Parameter“ abgerufen werden. Darüber hinaus können Referenzspektren manuell zusätzlich zugefügt oder wieder entfernt werden. Nach der Parameterprüfung der geladenen Referenzspektren werden diese über den entsprechenden Button linearisiert. Grundsätzlich gilt es, nach jeder Änderung der Referenzspektren eine Linearisierung dieser durchzuführen.

Zusätzlich empfiehlt sich der Abgleich der AWB mit den Empfehlungen des Herstellers (Anhang A1). Sollten diese abweichen, sind die AWB entsprechend anzupassen. Zur Anpassung der AWB wird wie folgt vorgegangen:

Edit_Anwendung einstellen Auswerte Optionen



Hier können bis zu drei AWB aktiviert und angepasst werden. Es genügt, die Anpassung bei einem der geladenen Referenzen vorzunehmen. Die Einstellungen werden danach automatisch auf alle komponentenspezifischen Referenzen übernommen.

Zur Erstellung einer neuen Messmethode ist wie folgt vorzugehen:

- Windows Explorer_CalcmLibary(C:\)
- Mastervorlage (SNxxx.LIB) kopieren
- Kopie wie gewünscht umbenennen

Es existiert eine leere Mastervorlage, die zur Erzeugung einer neuen Methode verwendet werden kann. Allerdings sind hier keinerlei Konfigurationsanpassungen enthalten. Diese müssen durch den

Benutzung der Systeme 1 und 2

Anwender erfolgen. Alternativ können die optimierten Anwendungen der FTIR-Analysatoren, die im Rahmen der hier vorgestellten Versuche verwendet und optimiert wurden, als Mastervorlage verwendet werden.

Variante 2: Verwendung einer Mastervorlage

Diese Variante ist empfehlenswert und der Variante 1 vorzuziehen, da in diesen Vorlagen ebenfalls bereits die Konfigurationen der externen Gassensoren (System 2) und des Verdünnungsmoduls (System 1) eingestellt sind. In diesem Fall wird die Messmethode wie folgt erstellt:

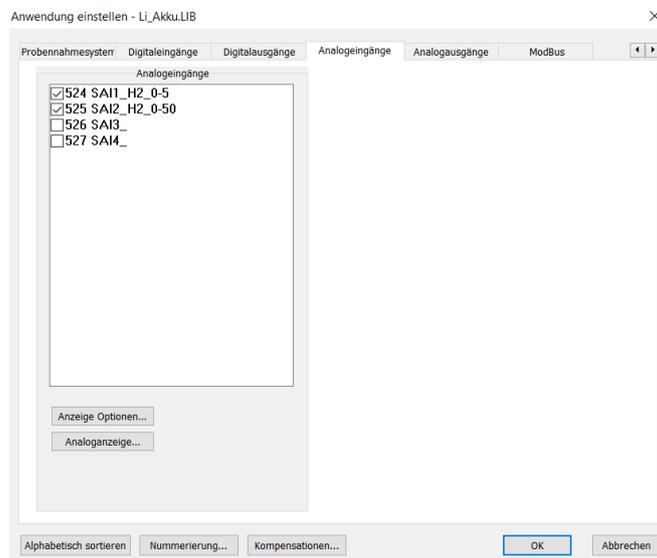
Windows Explorer_CalcmLibrary(C:\)

Mastervorlage (SN21151_FTIR_Eva_Verdünnung.LIB bzw. Li_Akku.LIB) kopieren

Kopie wie gewünscht umbenennen

Ist die Anwendung neu angelegt, kann diese in der Software geladen und bearbeitet werden, wie oben beschrieben.

Sind Wasserstoffmessungen vorgesehen (System 2), ist bei der Anwendungserstellung auch eine CO₂-Korrektur zu integrieren. Dies wird über den zweiten Reiter „Kombinationen“ realisiert. Die Integration der Wasserstoffeffassung wird über den Reiter „Analogeingänge“ hinzugefügt. Gleiches gilt für Messungen mit dem Verdünnungsmodul.



9.4 Systemupdates

Nach den regelmäßig durchzuführenden Systemupdates können Veränderungen in den Systemeinstellungen sowohl im Windows-Betriebssystem als auch in der Calcm-Software auftreten, die den Messbetrieb beeinflussen oder sogar verhindern. Aus diesem Grund sind folgende

Benutzung der Systeme 1 und 2

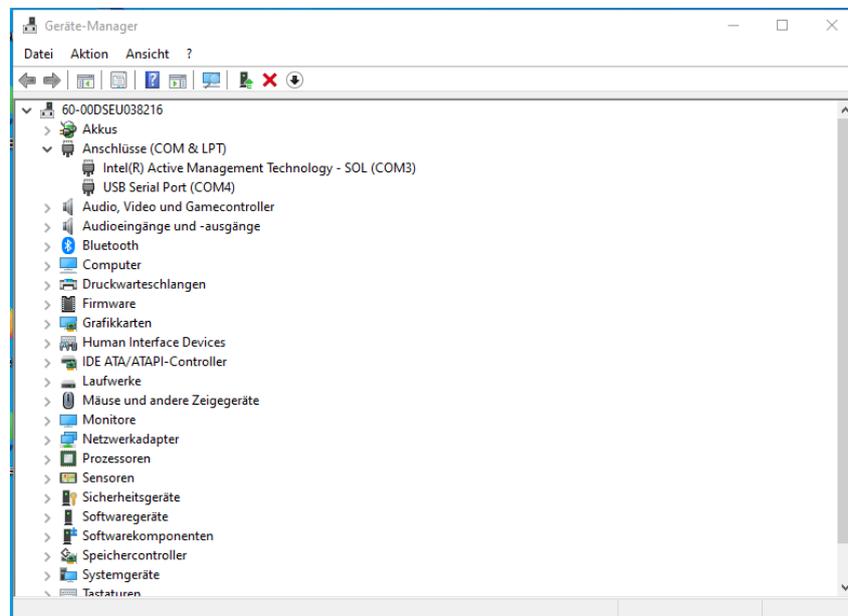
Einstellungen nach einem Update zu überprüfen und ggf. wiederherzustellen. Stellenweise können fehlende Administratorrechte dazu führen, dass hierfür ein zugriffsberechtigter Mitarbeiter hinzugezogen werden muss.

Nach einem Update der Messrechner müssen folgende Einstellungen überprüft und gegebenenfalls angepasst werden. Hierbei **muss** der Messrechner mit dem FTIR-Analysator verbunden sein!

Im Windowssystem des Messrechners

Damit eine Kommunikation zwischen Analysator und Messrechner überhaupt erfolgen kann, muss der korrekte COM-Adapter eingestellt sein. Dafür ist zunächst eine Abfrage im Gerätemanager zu starten:

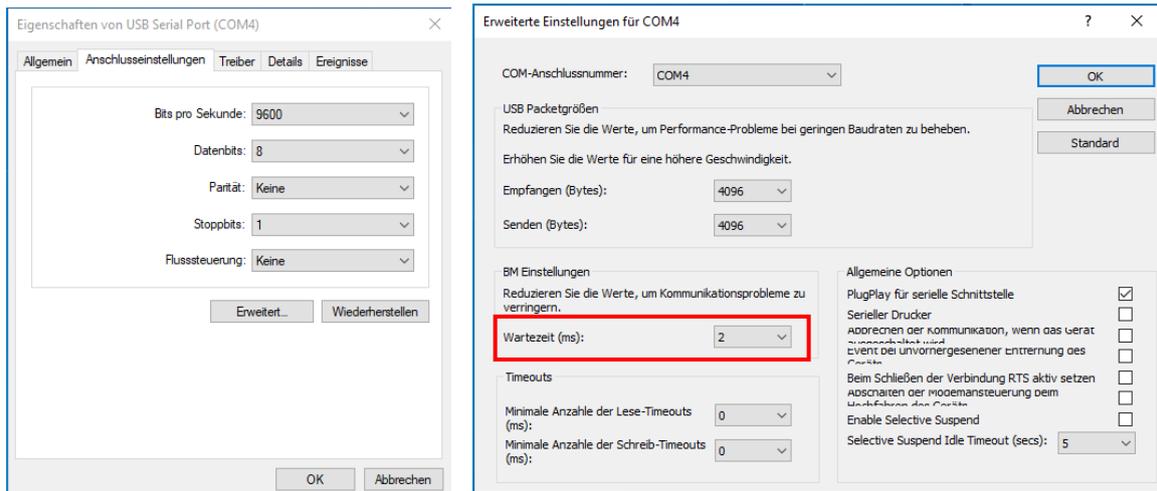
Windows START_Geräte-manager_Anschlüsse_USB Serial Port (COM4)



Weiterhin kann ein Systemupdate dazu führen, dass die Wartezeit auf 16 ms (Standardeinstellung Windows) zurückgesetzt wird. Die Einstellung von **2 ms** ist erforderlich. Die Einstellung erfolgt über:

Windows START_Geräte-manager_Anschlüsse..._Anschlusseinstellungen_erweitert

Benutzung der Systeme 1 und 2



Hierfür ist ein Administrator erforderlich.

In der Calcmet-Software

Nach Abfrage des aktiven COM-Anschlusses muss dieser in der Calcmet-Software abgeglichen werden. Hierfür ist in der Software folgender Pfad zu nutzen:

Werkzeug_Konfigurationsdatei_Ja

Unter dem Reiter *Einstellungen* COM prüfen und ggf. ändern

Die externen Sensoren von System 2 sowie das Verdünnungsverhältnis, welches das Modul in System 1 erzeugt, werden ebenfalls über diese Software erfasst. Hierfür müssen die entsprechenden, sofern vorhanden, IP-Adressen in der Software hinterlegt werden. Die Kommunikation des Wasserstoffsensors und der Verdünnungseinheit erfolgt über eine i/O-Karte. Diese ist integriert in das PNS von System 1. Bei System 2 ist die i/O-Karte als eine externe Box ausgeführt (vgl. Bild 3). Die Zuordnung der relevanten IP-Adressen ist im folgenden Auszug der Tabelle 5 aufgelistet

Tabelle 28: Auszug Tabelle 5

<i>Komponente</i>	<i>System 1</i>	<i>System 2</i>
<i>FTIR-Analysator</i>	Gasmet DX-4000 (SN21551)	Gasmet DX-4000 (SN06906)
<i>Messrechner</i>	IBK61 IP: -227	IBK62 IP: -228
<i>PNS</i>	Gasmet SYCOS P-Hot RSL 17 IP: -229	Ansyco SYCOS P-Hot IP: -226 (i/O extern)

Zur Sicherstellung der Kommunikation der Messrechner bzw. der Calcmet-Software und der i/O-Box sind an drei Stellen die IP-Adresse richtig zu hinterlegen.

1. In der Calcmec-Software:

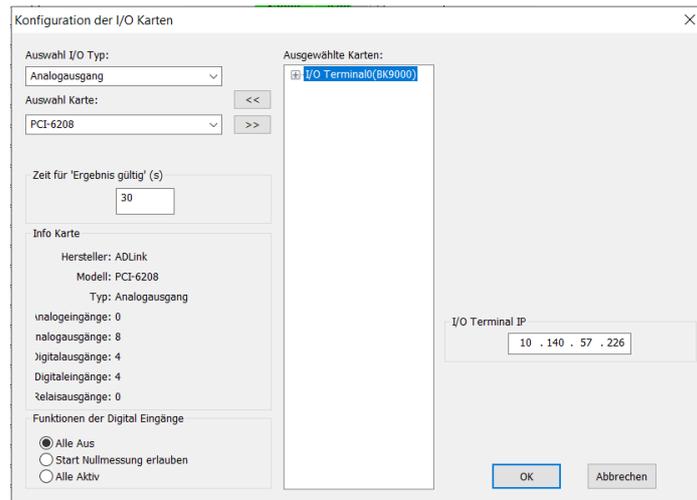
Werkzeug_Konfigurationsdatei_Ja

i/O Karten aktivieren_konfigurieren

Unter *Ausgewählte Karten* i/O Terminal (BK9000) anklicken

Im Feld *i/O-Terminal IP* Adresse prüfen ggf. ändern.

(wenn Änderung erforderlich, diese eintragen unter Windows mit LAN unter Systemsteuerung
Netzwerk- und Freigabecenter)



2. LAN-Einstellungen unter Windows:

i/O-Box per LAN-Kabel mit dem Messrechner verbinden und anschließend:

Systemsteuerung_Netzwerk- und Freigabecenter

Adaptoreinstellungen ändern

Onboard-Netzwerkkarte auswählen

durch Doppelklicken "Eigenschaften von LAN-Verbindung" öffnen

"Internetprotokoll IPv4"

Eigenschaften

„Folgende IP-Adresse verwenden:"

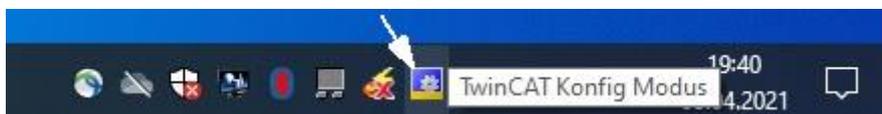
aktivieren und in die Felder "IP-Adresse:" 10.140.57.xxx (IP-Adresse des Rechners und

"Subnetzmaske:" 255.255.254.0 eintragen

OK

3. In TwinCAT die richtige "AMS Net Id" eintragen:

in Symbolleiste alle Symbole anzeigen und Rechtsklick auf "TwinCat Konfig Modus"



im Menü auf "Router" klicken, dann "AMS NetId ändern" auswählen



im sich öffnenden Fenster "AMS Router" die IP-Adresse des Messrechners eintragen



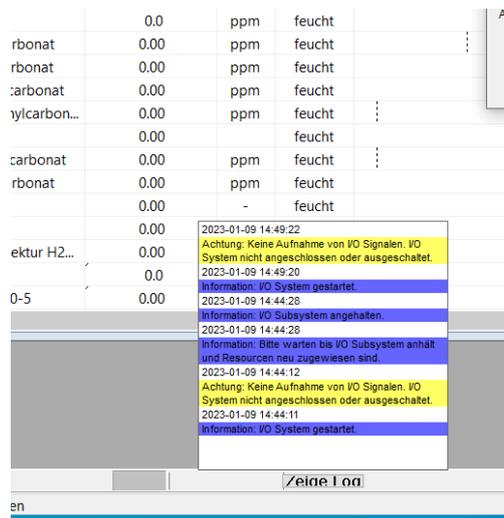
Okay

Computer neu starten.

Für diese Einstellungen ist ein Administrator erforderlich.

9.5 Fehlermeldungen

Fehlermeldungen werden in Kurzform in der Calcmet-Oberfläche angezeigt.



Eine detaillierte Anzeige von Fehlern ist folgendermaßen abrufbar:

Werkzeug_Log Datei

Die Log-Dateien bieten die Grundlage zur Fehlerbehebung per Ferndiagnose durch die Herstellerfirma, sofern ein alleiniges Beheben nicht möglich ist.

Anhang

A 1 CEMs von Gasmet zur Einstellung der Auswertebereiche bestimmter Rauchgaskomponenten

	AWB 1	AWB 2	AWB 3	Anmerkungen
Wasser			3200-3401	
Kohlenstoffdioxid	926-1150	2000-2250		
Kohlenstoffmonoxid		2000-2200	2540-2590*	* Basislinie
Carbonylsulfid		1900-2223		
Kohlenstoffdisulfid		2050-2223	(2100-2257)*	* bei hohen Konzentrationen
Methan		2600-2990	3040-3250	bei kleinen Konzentrationen (bis ca. 100 ppm): 2600 - 3200 cm ⁻¹
Distickstoffmonoxid		2000-2222	2540-2590*	* Basislinie
Stickstoffmonoxid		1875-2138		
Stickstoffdioxid		(1560-1644)*	2700-2950	* max. Abs.: 2.0 --> Bereich bei hohem KW-Gehalt wählen Einstell. 1200-1366 cm ⁻¹ für niedrige SO ₂ -Konz., --> Grenzen für Restwerte hochsetzen!
Schwefeldioxid		1050-1250	1200-1366	
Chlorwasserstoff (low - bis 100 ppm)			2617-2880	
Chlorwasserstoff (high - ab 100 ppm)		2440-2542*	2856-2879	* Basislinie
Ammoniak	895-1250 (910-1150)			
Cyanwasserstoff			3200-3401	
Ethen	895-1270			
Methanol	895-1270			
Formaldehyd			2550-2850	
Acetaldehyd			2550-2900	
Toluol			2550-3200	
Styrol			2550-3200	
Acetylen			3200-3400	
Ethan		2700-2995	3030-3150	alternativ: ein Auswertebereich 2600 - 3200 cm ⁻¹ --> Teilung in 2 Auswertebereiche, wenn höhere CH ₄ -Konz. zu erwarten sind, um "Absorptionsspitze" bei 3018 cm ⁻¹ auszublenden
Propen	900-1200		2500-3200	
Propin		2750-3400		
Propan		2600-2995	3030-3200	analog Ethan
n-Hexan		2700-2995	3030-3150	analog Ethan
Cetan		2550-2990		
Benzol	(950-1200)	2600-2995	3030-3200	analog Ethan
Xylol-o	985-1200	2600-2995	3030-3200	analog Ethan
Xylol-m	985-1201	2600-2995	3030-3200	analog Ethan
Xylol-p	895-1299	2600-2995	3030-3200	analog Ethan
Acrolein		2550-2995		
Essigsäure	895-1230	2550-2995		
Ameisensäure	895-1200			
Ethylacetat	1000-1280	2550-2995		
Aceton	950-1260			
Fluorwasserstoff			4060-4250	
Bromwasserstoff		2450-2650		
Schwefelhexafluorid	895-1200			
Isocyansäure		2000-2267		max. Abs.: 2 erlauben
Dichlormethan	1100-1350			max. Abs.: evtl. bis 1,5 erlauben
1,3-Butadien	870-1150 (1350)			

A 2 Ergebnisse Optimierung der AWB

Reste mit farblicher Kennzeichnung der Alarm- und Warngrenzen; obenstehende Werte resultierend aus der finalen Neuberechnung; untenstehende Werte resultierend aus den ursprünglichen Einstellungen der AWB

Gruppe I (RB)	MW [ppm]	Min [ppm]	Max [ppm]	σ [ppm]	RSD [%]	SE _{MW} [ppm]	MW _{Rest} -	Min _{Rest} -	Max _{Rest} -
CH ₄ (100-9978 ppm)	1047	63	4961	1814	173	641	0,15	0,04	0,25
	1094	68	4572	1826	167	645	0,12	0,04	0,15
C ₂ H ₆ (100-1000 ppm)	588	162	1539	573	97	203	0,25	0,04	0,41
	145	65	236	72	36	26	0,38	0,11	0,50
C ₂ H ₄ (100-1000 ppm)	199	114	261	57	29	20	0,12	0,03	0,61
	276	148	418	111	40	39	0,27	0,11	0,40
C ₂ H ₂ (100 ppm)	8	5	11	2	21	3	0	0	0,01
	66	16	123	40	60	14	0,27	0,11	0,40
Gruppe II (RB)									
HF (5-10 ppm)	14	7	19	4	31	1	0	0	0,01
	222	0	604	215	97	76	0,27	0,11	0,40
HCl (50-1014 ppm)	26	11	42	10	40	4	0,03	0,01	0,06
	268	65	617	210	78	74	0,27	0,11	0,40
HCN (41-9978 ppm)	6	4	8	1	21	< 1	0,01	0	0,01
	21	8	42	12	56	4	0,27	0,11	0,40
Gruppe III (RB)									
NH ₃ (52-1000 ppm)	55	18	110	36	65	13	0,08	0,02	0,25
	45	11	81	23	52	8	0,06	0,03	0,14
NO (50-800 ppm)	132	76	205	44	34	16	0,01	0,01	0,01
	99	84	120	131	13	5	0,01	0,01	0,01
NO ₂ (100-800 ppm)	1868	156	8246	2712	145	959	0,25	0,14	0,37
	18	9	27	6	36	2	0,11	0,03	0,20
N ₂ O (100-1000 ppm)	3	1	6	2	63	1	0,02	0,01	0,04
	1	1	1	< 1	13	< 1	0,03	0,01	0,03
Gruppe IV (RB)									
CO (20-3200 ppm)	973	487	1361	298	31	105	0	0	0
	1018	514	1399	297	29	105	0,01	0	0,03
CO ₂ (0,1-20 Vol.-%)	85,8°	16,7°	258°	76,6°	89	27,1°	0,28	0,03	0,56
	88,5°	9,6°	225°	74,0°	83	26,0°	0,31	0,02	0,74
CO ₂ (500-20000 ppm)	5319	4200	6369	781	15	276	0	0	0
	5304	4226	6299	737	14	261	0	0	0
H ₂ O (0-20 Vol.-%)	1,47°	1,29°	1,69°	0,12°	8	0,04°	0,01	0,01	0,01
	1,47°	1,30°	1,69°	0,13°	8	0,04°	0,01	0,01	0,01
Gruppe V (RB)									
DMC (50-1000 ppm)	1656	1042	2575	528	32	187	0,06	0,03	0,11
	1718	1049	2678	558	32	197	0,27	0,09	0,38
DEC (10-200 ppm)	11	6	19	4	41	2	0,1	0,03	0,28
	2	1	7	2	106	1	0,26	0,08	0,35
EMC (10-1000 ppm)	407	246	641	130	32	46	0,06	0,03	0,10
	417	247	661	134	32	47	0,26	0,09	0,35
EC (10-200 ppm)	106	49	148	33	31	12	0,07	0,04	0,12
	107	48	147	33	31	12	0,24	0,09	0,33
PC (10-200 ppm)	4	2	5	1	26	< 1	0,07	0,03	0,13
	8	4	22	6	82	2	0,24	0,08	0,33
VC (10-200 ppm)	14	2	32	10	73	4	0,06	0,03	0,11
	20	4	39	13	65	5	0,24	0,09	0,34
Gruppe VI (RB)									
COF ₂ (10-1000 ppm)	2	1	3	1	53	< 1	0,11	0,07	0,19
	2	1	3	1	27	< 1	0,12	0,07	0,25
POF ₃ (berechnet)	51**	28**	79**	20**	40**	7**	0,05	0,01	0,04
	50**	30**	81**	20**	41**	7**	0,05	0,03	0,07

* Angaben in Vol.-%; ** Angaben dimensionslos

A 3 Kenngrößen der organischen Carbonate als Rauchgaskomponenten der Gruppe V (Schmelzpunkt; Siedepunkt; Flammpunkt; Zündpunkt; untere und obere Explosionsgrenze; GHS-Gefahr; Wasserlöslichkeit; Toxizität)

<i>Stoff</i>	<i>Smp.</i> [°C]	<i>Sdp.</i> [°C]	<i>Fp</i> [°C]	<i>Zp</i> [°C]	<i>UEG</i> [Vol.-%]	<i>OEG</i> [Vol.-%]	<i>Gefahr</i>	<i>L_{H2O}</i> [g/l] bei 20°C	<i>Wasser-</i> <i>gefährdungsklasse</i> (WGK) [29–35]
<i>EC</i>	34-37 [36, 37]	243-248 [36, 37]	143-150 [29, 36, 37]	465 ... 450 [29]	3,6 [36, 37]	16,1 [36, 37]	Reizend, brennbar [29, 36, 37]	778 [36, 37]	1 Schwach gefährdend
<i>DMC</i>	2-5 [32, 38]	86-90 [32, 38]	16 [38]	458 [32]	4,22 [38]	12,87 [38]	Leicht entzündbar, brennbar [38]	114,7 [38]	1 Schwach gefährdend
<i>DEC</i>	- 43 [39]	126 [39]	25 [39]	445 [39]	1,4 [39]	11,7 [39]	Leicht entzündbar, brennbar [31, 39]	28,8-19,2 [31, 39]	1 Schwach gefährdend
<i>EMC</i>	- 55 [40]	107 [33]	20,5-23,9 [33]	443 [33]	k.A.	k.A.	Entzündbar [33]	46,8-47,1 [33, 40]	1 Schwach gefährdend
<i>PC</i>	-54 [41]	242 [41]	135 [41]	430 [41]	1,8 [41]	14,3 [41]	Brennbar	240 [41]	1 Schwach gefährdend
<i>VC</i>	15 [42]	168 [42]	80 [42]	355 [42]	-	-	Giftig, reizend, gesundheitsschädlich, umweltgefährdend [42]	515 [42]	2 Schwach gefährdend [42]

A 4 Messwerte der Versuche V21 a-c zur Untersuchung des Verdünnungsmoduls im unteren KB (3 bar) mit einem durchschnittlichen Verdünnungsverhältnis von 49,11

<i>Komponente</i>	<i>Max</i>	<i>Max</i>	<i>Max</i>	<i>MW</i>	σ	<i>RSD</i>	<i>SE_{MW}</i>
<i>Rest</i>	<i>V21a</i>	<i>V21b</i>	<i>V21c</i>			<i>[%]</i>	
<i>Ethin [ppm]</i>	1	2	1	1	1	37	< 1
<i>Rest</i>	0	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	49	< 0,01
<i>HF [ppm]</i>	3	2	1	2	1	42	1
<i>Rest</i>	0	0	0	0	0,01	10	< 0,01
<i>NO [ppm]</i>	12	7	6	8	3	35	2
<i>Rest</i>	0,01	0	0	0,01	0	80	< 0,01
<i>H₂O [Vol.-%]</i>	0,24	0,10	0,24	0,19	0,08	42	0,05
<i>Rest</i>	0	0	0	0	< 0,01	16	< 0,01
<i>CO [ppm]</i>	64	61	62	62	2	3	1
<i>Rest</i>	0	0	0	0	< 0,01	54	< 0,01
<i>CO₂ [ppm]</i>	1166	1052	1374	1197	163	14	94
<i>Rest</i>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	23	< 0,01
<i>DMC [ppm]</i>	118	88	125	110	19	18	373
<i>Rest</i>	0,02	0	0	0,01	0,01	103	< 0,01
<i>EMC [ppm]</i>	26	22	25	25	2	9	1
<i>Rest</i>	0,02	0	0	0,01	0,01	102	< 0,01
<i>EC [ppm]</i>	3	1	3	2	1	31	< 1
<i>Rest</i>	0,02	0	0	0,01	0,01	101	0
<i>POF₃ [-]</i>	1	1	< 1	1	< 1	38	< 1
<i>Rest</i>	0,01	< 0,01	0	0,01	0,01	124	0

A 5 Messwerte der Versuche V22 a-c zur Untersuchung des Verdünnungsmoduls im mittleren KB (4 bar) mit einem durchschnittlichen Verdünnungsverhältnis von 59,35

<i>Komponente</i>	<i>Max</i>	<i>Max</i>	<i>Max</i>	<i>MW</i>	σ	<i>RSD</i>	<i>SE_{MW}</i>
<i>Rest</i>	<i>V22a</i>	<i>V22b</i>	<i>V22c</i>			<i>[%]</i>	
<i>Ethin [ppm]</i>	1	1	1	1	< 0,01	6	< 0,01
<i>Rest</i>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	24	< 0,01
<i>HF [ppm]</i>	3	1	1	2	1	60	1
<i>Rest</i>	0	0	0	0	< 0,01	20	< 0,01
<i>NO [ppm]</i>	11	7	8	9	2	23	4
<i>Rest</i>	0	0	0	0	< 0,01	9	< 0,01
<i>H₂O [Vol.-%]</i>	0,19	0,30	0,20	0,23	0,06	26	0,04
<i>Rest</i>	< 0,01	0	< 0,01	< 0,01	< 0,01	40	< 0,01
<i>CO [ppm]</i>	44	76	46	55	18	33	10
<i>Rest</i>	0	0	0	0	< 0,01	36	< 0,01
<i>CO₂ [ppm]</i>	781	1756	1100	1212	497	41	287
<i>Rest</i>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0	0	0
<i>DMC [ppm]</i>	100	123	228	150	68	40	40
<i>Rest</i>	0	0,01	0	0	0	0	0
<i>EMC [ppm]</i>	22	28	51	33	15	45	9
<i>Rest</i>	0	0	0	0	0	90	0
<i>EC [ppm]</i>	2	1	2	2	1	45	< 1
<i>Rest</i>	0	0,01	0	0,01	0	94	0
<i>POF₃ [-]</i>	1	1	< 1	1	< 1	30	< 1
<i>Rest</i>	0	0,01	0	0	0	77	0

A 6 Messwerte der Versuche V23 a-c zur Untersuchung des Verdünnungsmoduls im oberen KB (5 bar) mit einem durchschnittlichen Verdünnungsverhältnis von 69,20

<i>Komponente</i>	<i>Max</i>	<i>Max</i>	<i>Max</i>	<i>MW</i>	σ	<i>RSD</i>	<i>SE_{MW}</i>
<i>Rest</i>	<i>V23a</i>	<i>V23b</i>	<i>V23c</i>			<i>[%]</i>	
<i>Ethin [ppm]</i>	1	1	2	1	1	42	< 1
<i>Rest</i>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	12	< 0,01
<i>HF [ppm]</i>	3	1	1	1	1	74	1
<i>Rest</i>	0	0	0	0	< 0,01	17	< 0,01
<i>NO [ppm]</i>	8	9	3	7	3	45	2
<i>Rest</i>	0,01	0	0	0	0	33	< 0,01
<i>H₂O [Vol.-%]</i>	0,16	0,42	0,18	0,25	0,14	57	0,08
<i>Rest</i>	< 0,01	0	< 0,01	< 0,01	< 0,01	30	< 0,01
<i>CO [ppm]</i>	34	44	72	50	20	39	11
<i>Rest</i>	0	< 0,01	0	0	< 0,01	50	< 0,01
<i>CO₂ [ppm]</i>	670	1018	1084	924	222	24	128
<i>Rest</i>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0	0	0
<i>DMC [ppm]</i>	99	134	143	126	23	19	13
<i>Rest</i>	0	0	0	0	< 0,01	11	< 0,01
<i>EMC [ppm]</i>	25	29	30	28	3	9	2
<i>Rest</i>	0	0	0	0	0	34	< 0,01
<i>EC [ppm]</i>	2	3	1	2	1	33	< 1
<i>Rest</i>	0	0	0	0	< 0,01	14	< 0,01
<i>POF₃ [-]</i>	1	< 1	< 1	< 1	< 1	42	< 1
<i>Rest</i>	0	0	0	0	< 0,01	39	0

Literatur

- [1] Björn Bansemer und Friedrich Wilhelm Wittbecker, „Qualitative und quantitative Rauchgasanalyse mit FTIR-Spektroskopie,“ *VFDB*, Nr. 3, S. 93–98, 2005.
- [2] „Steffen’s Wissensblog: Funktionsprinzip eines FTIR-Spektrometers.“ <https://wissen.science-and-fun.de/wp-content/uploads/2011/12/ir-prakt2a-1024x680.png>
- [3] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Aufl. Stuttgart New York: Thieme, 2002.
- [4] Produktdatenblatt, „DX-4000,“ Zugriff am: 14. Februar 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.gasmet.com/wp-content/uploads/2018/01/Gasmet-DX4000-Technical-Data-ID-7087-2.pdf>
- [5] Produktdatenblatt, „Potable Sampling System,“ Zugriff am: 14. Februar 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.gasmet.com/wp-content/uploads/2018/01/Gasmet-Portable-Sampling-System-Technical-Data-ID-9895-1.pdf>
- [6] Produktdatenblatt, „atmosFIRt,“ Zugriff am: 14. Februar 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.protea.ltd.uk/atmosphirt>
- [7] Produktdatenblatt, „Shepherd FTIR,“ Zugriff am: 14. Februar 2023. [Online]. Verfügbar unter: <http://cerexms.com/shepherd-ftir>
- [8] Produktdatenblatt, „GASEX PORTEA,“ Zugriff am: 14. Februar 2023. [Online]. Verfügbar unter: http://www.arcoptix.com/Portable_FTIR_Gas.htm
- [9] M&C Tech Group, „Betriebsanleitung Elektrisch beheizte tragbare Gasentnahmesonde PSP4000-H, PSP4000-H/C, PSP4000-H/C/T,“
- [10] Produktdatenblatt, „Elektrisch beheiztes Entnahmerohr Serie SP; Version SP34-H für tragbare Gasentnahmesonde PSP4000-H,“ Zugriff am: 6. März 2023. [Online]. Verfügbar unter: https://www.mc-techgroup.com/datasheets/D_SP34_DE.pdf
- [11] Gasmet, *Bedienungsanleitung SYCOS P-HOT Versionen -QL17 und -RSL17*.
- [12] Betriebsanleitung, „CONTHOS 2E/2F TCD Wärmeleitfähigkeits-Gasanalysator,“ LFE GmbH & Co. KG, Okt. 2017.
- [13] Dean Rood, *Troubleshooting in der Kapillar Gas Chromatographie*. Wiley VCH, 1991.
- [14] Produktdatenblatt, „CONTHOS 3 - TCD: Wärmeleitfähigkeits (WLD)- Wasserstoff-Gasanalysator,“ Zugriff am: 6. März 2023. [Online]. Verfügbar unter: https://www.lfe.de/downloads/PDS/CONTHOS-3-TCD_PDS_de.pdf
- [15] Produktdatenblatt, „Calcmeter Analysis Software (STD und PRO),“ Zugriff am: 15. Februar 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.gasmet.com/wp-content/uploads/2018/08/Calcmeter-STD-PRO-Software-Technical-Data-v1.12.pdf>
- [16] Reiner Korthauer Hrsg., *Handbuch Lithium-Ionen Batterien*. Springer Vieweg, 2013.
- [17] J. Garche und K. Brandt, *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications: Li-Battery Safety*, 1. Aufl. Elsevier, 2019.
- [18] Gasmet, "Extended CEM Settings", 2020.

- [19] Gaset Technologies, „Spectrum Library: Eintrag Toluol,” Zugriff am: 13. März 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.gasmet.com/de/produkte/tools/spectrum-library/>
- [20] Gaset Technologies, „Spectrum Library: Eintrag Benzol,” Zugriff am: 13. März 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.gasmet.com/de/produkte/tools/spectrum-library/>
- [21] H. Yang, G. V. Zhuang und P. N. Ross, „Thermal stability of LiPF₆ salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF₆,” *Journal of Power Sources*, Jg. 161, Nr. 1, S. 573–579, 2006. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.03.058. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775306006070>
- [22] S. Wilken, P. Johansson und P. Jacobsson, „Infrared spectroscopy of instantaneous decomposition products of LiPF₆-based lithium battery electrolytes,” *Solid State Ionics*, Jg. 225, S. 608–610, 2012.
- [23] Christopher Campion, Li Wentao und Brett Lucht, „Thermal Decomposition of LiPF₆-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 152, 2005.
- [24] Material Safty Data Sheet, „INR 18650,” Hong Kong, 2008.
- [25] Georg Bauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl. (2). Stuttgart Ferdinand Enke, 1975.
- [26] Arnold F. Hollemann, Egon Wiberg und Nils Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl. Berlin: de Gruyter, 1995.
- [27] X.-G. Teng, F.-Q. Li, P.-H. Ma, Q.-D. Ren und S.-Y. Li, „Study on thermal decomposition of lithium hexafluorophosphate by TG–FT-IR coupling method,” *Thermochimica Acta*, Jg. 436, Nr. 1, S. 30–34, 2005. doi: 10.1016/j.tca.2005.07.004. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603105003631>
- [28] Michael Neske, Julia Kaufmann, Daniel Butscher und Christoph Vogel, „Evaluierung von technischen Verfahren zur Löschmitteleinbringung in Hochvoltspeicher: Untersuchungen zum einsatztaktischen Mehrwert gegenüber anderen Löschtechniken und -taktiken,” Institut für Brand- und Katastrophenschutz Heyrothsberge, Rep. 210, Okt. 2022.
- [29] GSESTIS Stoffdatenbank. „Ethylencarbonat.” www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank (Zugriff am: 27. Februar 2023).
- [30] GSESTIS Stoffdatenbank. „Fluorwasserstoffsäure HF.” www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank (Zugriff am: 27. Februar 2023).
- [31] GSESTIS Stoffdatenbank. „Diethylencarbonat.” www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank (Zugriff am: 27. Februar 2023).
- [32] GSESTIS Stoffdatenbank. „Dimethylencarbonat.” www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank (Zugriff am: 27. Februar 2023).
- [33] GSESTIS Stoffdatenbank. „Ethylmethylcarbonat.” www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank (Zugriff am: 27. Februar 2023).

Literatur

- [34] GSESTIS Stoffdatenbank. „Propylencarbonat.“ www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank (Zugriff am: 27. Februar 2023).
- [35] GSESTIS Stoffdatenbank. „Vinylencarbonat.“ www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank (Zugriff am: 27. Februar 2023).
- [36] Sicherheitsdatenblatt, „Ethylencarbonat,“ Zugriff am: 16. März 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.alfa.com/de/msds/?language=DE&subformat=CLP1&sku=A15735>
- [37] Sicherheitsdatenblatt, „Ethylencarbonat,“ Zugriff am: 16. März 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/aldrich/e26258>
- [38] Sicherheitsdatenblatt, „Dimethylcarbonat,“ Zugriff am: 16. März 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.merckmillipore.com/DE/de/product/msds/>
- [39] Sicherheitsdatenblatt, „Diethylcarbonat,“ Zugriff am: 17. März 2023. [Online]. Verfügbar unter: https://www.merckmillipore.com/DE/de/product/msds/MDA_CHEM-802898?Origin=PDP
- [40] Sicherheitsdatenblatt, „Ethylmethylcarbonat,“ Zugriff am: 17. März 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/aldrich/754935>
- [41] Sicherheitsdatenblatt, „Propylencarbonat,“ Zugriff am: 17. März 2023. [Online]. Verfügbar unter: https://system.de/system_datenblaetter/Propylencarbonat_Sicherheitsdatenblatt_vs42.pdf
- [42] Sicherheitsdatenblatt, „Vinylencarbonat,“ Zugriff am: 16. März 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/aldrich/809977>