BRANDGASER

SVEN BERG

Roger Westerholm

KEMISK ANALYS AV BRANDGASER

ASF-PROJEKT 75/107
SLUTRAPPORT 810701

ARBETET UTFÖRT VID
STOCKHOLMS UNIVERSITET
INSTITUTIONEN FÖR ANALYTISK KEMI
106 91 STOCKHOLM

FÖRFATTARE
SVEN BERG

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

		Sid
0.	ENGLISH SUMMARY	
1.	BAKGRUND/MÅLSÄTTNING	1
2.	INLEDNING	2
3.	METODUTVECKLING	4
3.1	Provtagning	4
3.1.1	Provtagningsampullen	6
3.1.2	Ampulltätning	8
3.2	Överföring/utfrysning	11
3.2.1	Elueringssystem	12
3.2.2	Anrikning i kylfälla	15
3.2.3	Utvärdering av elueringsparametrar	16
3.2.4	Lagringsstudier	20
3.3	Analys	24
3.3.1	Gaskromatografi - Massspektrometri	24
3.3.2	Kolonnval	25
3.3.2.1	Organiska syror	27
3.3.3	Kvantitering	29
3.3.4	Vattenborttagning	35
3.3.5	CO och CO_2	39
3.4.1	Gaskromatografer	43
3.4.2	Peak detektor	43
4.	RESULTAT OCH DISKUSSION	45
4.1	Flyktiga organiska brandgaskomponenter	45
4.1.1	Diskussion av typkromatogram	53
4.1.2	Tabell över påvisade brandgaskomponenter	71
4.2	Oorganiska brandgaskomponenter	76
5.	SAMMANFATTNING OCH SLUTSATSER	82
6.	MEDVERKANDE	86
7.	REFERENSER	87

0. ENGLISH SUMMARY

The working environment of the fire fighters has changed during recent years. One reason is the increasing use of polymers in construction materials and furniture. The intention with this projekt was to evaluate the volatile fraction of the fire gases. This report describes : A. The evaluation of a method for sampling and analysis, B. A summary of the results from realistic fires.

A. 70 mL aliquotes of fire gases were collected in pre evacuated samplers of glass. The manifacture of the samplers is described. The storage of the vapour phase standards in the samplers has been evaluated and also the transfer of the sample to the gaschromatography - masspectrometry system.

B. A compilation of the concentrations of the most common volatiles found in fire gases is presented. The fires are divided in into three groups (1. fires in cellars and rooms for domestic refuse, 2. domestic fires, 3. industrial fires). The chromatograms from group 1 and 2 are similar but the concentrations are higher in group 1. Predominating compounds are oxygenates of low molecular weight and benzene. Group 3 is very very different from the others. The most common compounds here are aromatics as toluene and xylene, probably emanating from petroleum products.

A number of chromatograms are shown and discussed. A list is included containing all of the compounds identified. CO and CO_2 have been analysed in some of the samples and the result are presented in tabular and graphical forms.

1. BAKGRUND/MÅLSÄTTNING

Brandmännens arbetsmiljö har under se senaste årtiondena förändrats speciellt med tanken på de hälsorisker brandmännen utsätts för vid släckning i nya material. En orsak är den ökade användningen av plaster, flamskyddsmedel, impregneringsmedel etc (1, 2, 3, 4). En annan orsak är den ökade användningen av lösningsmedel både i hemmen och inom industrin samt att dessa genom produktutveckling ständigt ersätts med nya.

För att försöka kartlägga brandmännens arbetsmiljö initierade H Frostling, Statens Brandnämnd ett forsknigsprojekt vars syfte var att analysera gaser från bränder i Stockholmsområdet. Projektet har finansierats av Arbetarskyddsfonden. Provtagningen har utförts av personal vid Stockholms brandkår. Institutionen för Analytisk kemi vid Stockholms universitet har utfört analyserna.

Vid brand kan det bildas stora mängder hälsovådliga föreningar i såväl gas som aerosolform. Hos släckpersonalen är det sannolikt andningsvägarna som utsätts för den största expositionen, men för rökdykarna kan även hudexpositionen bli betydande. Målsättningen med detta projekt var att analysera brandrök med avseende på flyktiga föreningar. De föreningar som förekom mest frekvent och i det största koncentrationerna skulle sammanställas och bearbetas statistiskt.

2. INLEDNING

Projektet kan uppdelas i tre delar:

1. analys av brandgaser
2. metodutveckling
3. instrumentutveckling

Ursprungligen var det meningen att analyserna skulle ta största delen av projekttiden i anspråk. Denna inriktning har ej kunnat hållas. Det visade sig att ett mycket omfattande utvecklingsarbete krävdes för att genomföra brandgasanalyserna. I praktiken har ca 25 % av projekttiden använts till analyser av prover från brandkåren. Ca 50 % av tiden har använts till metodutveckling och resterande del till den instrumentella utvecklingen.

Projektet påbörjades med den grundförutsättningen att befintlig utrustning vid laboratoriet skulle prövas. Som analysmetod valdes gaskromatografi vilket är den enda metoden som tillåter separation av komplexa gasblandningar. En masspektormeter har använts som detektor, denna medger identifiering av komponenterna vilket varit ett krav vid dessa analyser.

Den valda provtagningsmetoden kräver en speciell överföringsteknik mellan provförvaringskärl (ampull) och analysinstrument (gaskromatograf-masspektrometer). Överföringsdelen består av en kylfälla för kondensering av brandgaser och ett kransystem. Hela överföringsdelen måste vara termostaterad så att provet kan överföras i gasfas utan förluster. Höga krav ställs på precisionen om en kvantitativ utvärdering skall kunna göras.

De första analyserna med den tillgängliga utrustningen visade på nödvändiga förbättringar:

1. Dödvolymen måste minskas, dvs kopplingar och kranar måste bytas ut.

2. En ugn måste konstrueras som medger jämn uppvärning av hela överföringsdelen.

3. En bättre gaskromatograf måste införskaffas.

Då projektets ekonomiska ram ej tillåtit att stora delar av utrustningen köpts utifrån, har större delen av denna konstruerats och byggts vid institutionen. Detta har gett en utrusning speciellt anpassad för analys av vakuumampuller.

Det är svårt att generera rökgaser så att gasernas sammansättning blir reproducerbar. Av denna anledning är det svårt att göra stora försöksserier där en brandgas med enhetlig sammansättning analyseras under varierande betingelser. Med den nybyggda utrustningen inleddes därför utvärderingen med standardblandningar. Dessa blandningar bestod av utvalda komponenter från brandgasanalyser eller typiska lösningsmedel. Att utvärderingen även gjordes med lösningsmedel beror på att provtagningsmetoden visar sig mycket användbar för analys av luft på industrier, t ex kontrollprov vid ett olyckstillfälle.

3. METODUTVECKLING

3.1 Provtagning

Projektet är uppbyggt kring ett provtagningssystem med evakuerade glasampuller för momentanprovtagning (5). Det är en snabb och enkel teknik som ansågs möjlig att använda på brandplatser. På en brandplats ingår all personal i släckarbetet, någon möjlighet att avdela personal till provtagning finns ej varför det är nödvändigt att provtagningsutrustningen är lätthanterlig och snabbt tillgänglig.

Från början avsågs att brandingenjörerna skulle sköta provtagningen, men de gör endast utryckning till vissa större bränder vilket skulle ge ett för litet antal prover. För att öka antalet prover instruerades brandmästarna i provtagning, samt utryckningsfordonen försågs med ampuller.

Var proverna skulle tas samt hur många diskuterades inledningsvis ganska ingående. Kompromisslösningen blev att minst två ampullprov skulle tas vid varje brand samt att proverna skulle tas i andningshöjd vid rökdykarledarens plats. Dessutom tillades att om någon ville ta prover på annan plats så gick det bra om anledningen beskrevs i rapporten.

Att proverna tas i andningshöjt är självklart. Rökdykledaren är oftast den person som arbetar närmast branden utan att bära andningsskydd, varför det ansågs lämpligt att hans position var ett riktmärke för provtagningen. Det finns många personer bland släckpersonalen som har ett utsatt läge. Att rutinmässigt föreslå provtagning

vid alla utsatta positioner skulle ge alltför många prover från samma brand. Ur forskningssynpunkt vore det även önskvärt med prover på olika avstånd från brandhärden, samt att dubbelprover togs vid varje position.

Då analyskapaciteten vid laboratoriet var begränsad beslöt projektgruppen att brandmännen skulle rekommenderas att ta ett dubbelprov vid varje brand.

Varje ampull har åtföljts av en rapport, Figur 1. Denna har innehållit ett minimum av information. Det hade varit önskvärt med mer information från rapporten men även detta har fått uteslutas pga den tidspress som släckpersonalen arbetar under.

Figur 1

Analys: datum..... utr. nr.....

brandplats: ev. företag.....

ev. kontaktman
på företaget.....tel.....

adress.....

skadeplats-
utryckningsobjekt.....kod.....

orsak.....kod.....

.....brandstation.....provtagare

provtagningsplats: var i förhållande till branden.....

.....

ung. tidpunkt i förhållande till brandens början.....ampull nr.....

....

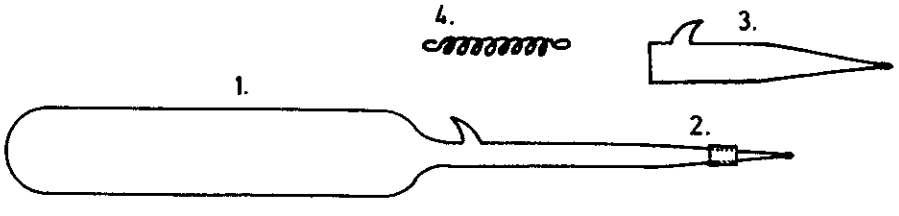
....

Sändes till Stockholms Universitet, Analytisk kemi
Arrheniuslaboratoriet, 105 04 STOCKHOLM

Proverna har levererats till laboratoriet två gånger per vecka med brandkårens internpost. Detta avsåg att ge en maximal leveranstid på fyra dagar, proverna har därefter lagrats ytterligare 1 - 2 dagar i laboratoriet, varför den genomsnittliga lagringstiden innan analysen varit ca fyra dagar.

3.1.1 Provtagningsampullen

Den förberedande projektgruppen skisserade användandet av en befintlig provtagningsmetod med evakuerade vakuumampuller (Figur 2). Projektet startade således med dessa, men de visade sig ej uppfylla de krav som ställs vid en så krävande situation som provtagning på brandplatser. Mer än hälften av ampullerna gick sönder innan provtagningen. Vårt första problem blev sålunda att förbättra ampull och förpackning. Detta gjordes genom att förkorta ampullen, förse den med en kort förpreparerad brytspets samt att förpacka den i dubbla papprör med skumplast emellan. Efter denna förbättring klarade mer än 90 % av ampullerna transporten i släckbilarna samt hanteringen vid brandplatserna.



Figur 2. Provtagningsampull. 1. Evakuerad behållare av pyrexglas, rymd 70 ml, 2. Tätning av teflon, 3. Glashatt för förslutning, 4. Fjäder för fastspänning av glashatten.

Utgångsmaterialet för ampullerna är 100 ml provrör av Pyrexglas samt 5 mm YD-rör. Provrören tvättas med dikromatsvavelsyra, sköljs noggrant med destillerat vatten samt kokas med destillerat vatten. Firmamärket tvättas bort med vätefluorid för att undvika sprickbildning vid avspänningen. Provröret smälts ihop med glasröret, den färdiga ampullen får en volym av ca 70 ml. Ampullerna avspänns vid 500°C varvid resterande organiska föreningar förbränns. 5 mm-röret dras ut till en spets. Detta görs efter avspänningen för att medge luftväxling under förbränningen. Ampullerna placeras 5 åt gången i en ugn som håller 300°C. Ampullerna evakueras med en tvåstegs vakuumpump, som övervakas med en vakuummätare.

När 10^{-3} torr uppnåtts förseglas ampullen genom att spetsen smälts av med en handbrännare. Ampullen förses med en bit slang, vilken används som tätning efter provtagningen. Slangen är av teflon 7 x 3.6 x 2.8 mm, den kapas med skalpell så att snittytorna blir jämna med vikelräta skarpa kanter. Detta är väsentligt för att med den styva teflonslangen nå en god tätning. Brytspetsen prepareras genom att med en tunn diamanslipskiva slipa ett spår runt röret tätt intill teflontätningen. Därefter monteras förslutningsfjäder och glashatt. Ampullen är klar för förpackning. Förpackningen består av 14 delar + märkning + löpnummer, delarna är hopfogade så att endast fyra delar berörs vid provtagningen.

De ampuller som efter analysen är oskadade återanvänds. Arbetsgången vid återanvändning är: tvättning med destillerat vatten, bränning i ugn vid 500°C, tvättning med 0.5 M NaOH, sköljning och kokning med destillerat vatten, brytspetsen

påskarvas. Därefter samma arbetsgång som för nya ampuller. Första steget avlägsnar sot från brandröken, nästa steg förbränner organiskt material och sista steget avlägsnar oorganiska förbränningsrester.

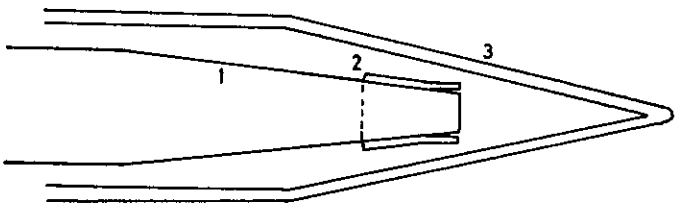
Försök med fyra år gamla ampuller visar att de håller vakuum och tester med två år gamla ampuller tillverkade enligt den beskrivna metoden visar att de är fria från bakgrund. Sannolikt är den praktiskt användbara lagringstiden mycket lång, 10-tals år. De ampuller som använts vid laboratorieförsök (ca 1 000 st) har uppskattningsvis haft en lagringstid på tre månader. Av dessa har bevislingen två st (2 %) haft dåligt vakuum.

Om ampullerna har dåligt vakuum fås vid analysen för låga koncentrationer. Kravet bör vara att vid provtagningstillfället skall ampullen hålla minst 90 % vakuum, då uppmäts 10 % för låga koncentrationer. Detta fel är av samma storleksordning som övriga fel förknippade med provtagningen såsom variation i lufttryck och temperatur mellan provtagningstillfälle och analys.

3.1.2 Ampulltätning

Den ursprungliga ampullen var tätad med silikongummi, vilket är känt att lösa in organiska ämnen. Vi hade räknat med att den lilla yta som är exponerad inåt ampullen (ca 1.5 mm^2 med glashatten påsatt) ej nämnvärt skulle påverka resultatet. Det visade sig emellertid att på ett dygn, uppskattningsvis, halverades koncentrationerna för organiska föreningar i ampullen.

Teflon används allmänt inom kemin för att åstadkomma inerta förslutningar. Teflonslang finns dessutom att tillgå i lämpliga dimensioner därför testades detta material. Teflon är en ganska hård polymer som dessutom kallflyter under tryck. För att erhålla en god tätning med Teflon måste anliggningsytan i glashatten vara perfekt rund, slangen kapas med skarpa kanter samt monteras så att ca 0.1 mm glapp mot ampullväggen erhålls, Figur 3.



Figur 3. Detaljbild av ampulltätningen. 1. Ampullspets, 2. Teflontätning, 3. Glashatt.

Genom att förse en ampull med en extra anslutning för en tryckmätare har visats att ampullen är tät både vid 50 % över/under-tryck. I efterhand kan sägas att ej heller teflonet är idealiskt som tätning. Visserligen har teflonet ringa benägenhet att reagera, det ger inte ifrån sig störande bakgrund om det är lagrat i ren atmosfär, men däremot är diffusionshastigheten för organiska föreningar ej försumbar, (5).

Silanisering

För att undersöka om kompenenter i brandgaser adsorberas irreversibelt i ampullen gjordes en serie försök med silanisering. (Det skall understrykas att dessa försök gjordes på ett tidigt stadium av projektet då kylfälle- respektive kolonnteknik ej var tillfredsställande utvecklade.)

Silaniseringen utfördes enligt tre metoder:

A. Ampullen sköljdes i toluen, rullades 1 tim med 5 % dimetylklorsilan (DMCS) i toluen, sköljdes med toluen, sköljdes med metanol, flushades med N_2, evakuerades vid 200°.

B. 0.2, 1, 2, 3 ul DMCS injicerades i ampuller vilka förslöts och fick stå i 200° i 12 tim, därefter flushades ampullerna med N_2 under 12 tim vid 200°.

C. Ampullerna genomströmmades under 3 tim med torr N_2. Kvävgasen hade passerat två tvättflaskor innehållande DMCS och därigenom mättats med silaniseringsvätska. DMCS byttes mot metanol, spolning ytterligare 3 tim, sköljning med N_2 vid 150°, evakuering.

Ampuller silaniserades enligt metod A och B försattes med en standard bestående av: metanol, etanol, metyletylketon och cyklopentanon spädd 1:5 000 i vatten. Ampullerna lagrades i tre dagar tillsammans med osilaniserade ampuller. Efter analys kunde ingen skillnad ses mellan ampuller, silaniserade enligt de två metoderna och osilaniserade.

5 icke silaniserade ampuller + 5 silaniserade enligt metod C, försattes med rökgas från en simulerad polyuretan-cellulosabrand. Ampullerna

analyserades parvis efter 0, 1, 2, 3 och 7 dagar. Ej heller i detta fall erhölls någon inom mätnogrannheten detekterbar avvikelse. Resultat: försöken gav inga belägg för att polära föreningar i detta koncentrationsområde ger irreversibel adsorption på glasväggarna i icke silaniserade ampuller. Försöket bör emellertid upprepas med en mer utvecklad teknik för analysen och silaniseringsprocessen.

3.2 Överföring/utfrysning

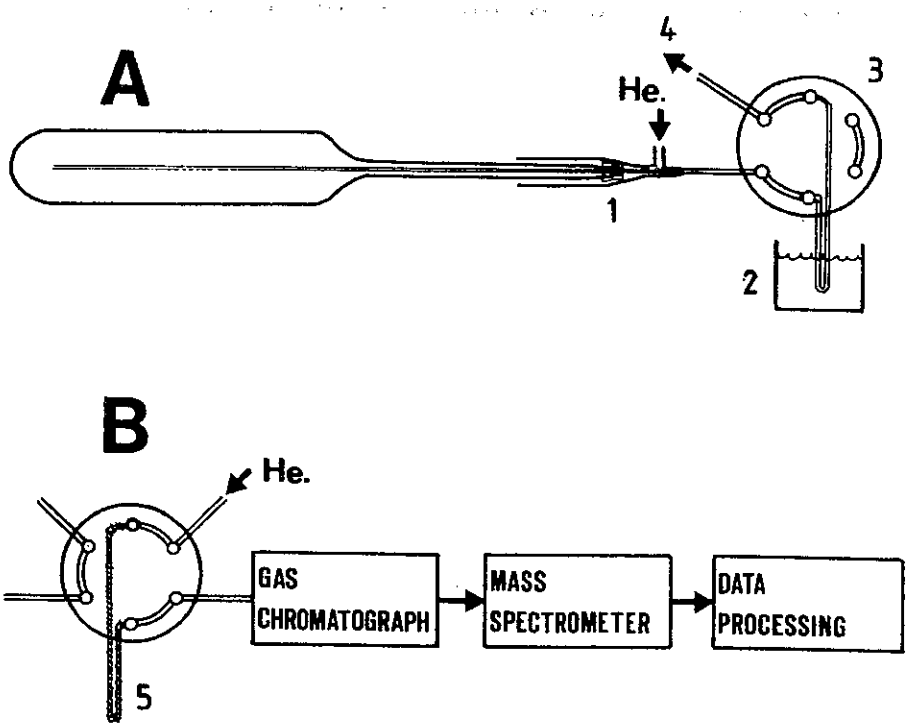
Det finns flera faktorer som kan påverka överföringen från ampull till gaskromatograf. Katalytisk nedbrytning genom kontakt med varma metall- och glasytor, kondensation av föreningar som kräver högre förgasningstemperatur än övriga, minskat utbyte vid anrikningen av lågmolekylära föreningar med högt ångtryck, etc. Det är också viktigt att komma ihåg att provtagningen i sig utgör en påverkan på provet, dels diskrimineras partiklar och aerosoler vid den snabba fyllningen av ampullen pga dessas tröghet, dels ger glasytan möjlighet till kondensation och adsorption vilket kan förskjuta jämviktsreaktioner eller katalysera nya reaktioner. Detta är dock effekter som inte helt kan undvikas i något analyssystem där provet måste lagras innan analysen.

När det gäller lösningsmedelsanalyser har dessa faktorer ej så stor betydelse men för brandgaser gäller att transporttiden från brandhärd till provtagningsställe rör sig om någon minut. På den tiden har brandgasen sannolikt ej nått sin slutliga sammansättning. Dvs de brandgaser som brandmännen exponeras för nära brandhärden kan avvika från de som analyseras några dagar senare med vakuumampullen som mellanlagring, speciellt när det gäller de mer reaktiva komponenterna.

Det system som används för överföring av prov från ampull till analyssystem bör vara så inert som möjligt av samma skäl som ovan. Anrikningen av prov görs i en kylfälla vid -196°. Den låga temperaturen minskar reaktionshastigheten hos det koncentrerade provet. Endast vissa temperaturberoende jämvikter påverkas. Det kritiska läget är uppvärmning, speciellt om syre har frusits ut i fällan.

3.2.1 Elueringssystem

En viktig del av analyssystemet är överföringen av ampullinnehållet till gaskromatografen. Detta görs via anrikning i en kylfälla (Figur 4). Vid elueringen införs en kapillär i ampullen så att kapillärens spets når ampullens botten. Ampullens spets spolas via ett T-rör med helium (He) eller kvävgas (N_2) (He vid gaskromatografi-masspektrometri, N_2 vid gaskromatografi-flamjonisationsdetektor). Med en membranpump sugs ampullinnehållet genom kapillär och anrikas via ett kransystem i en kylfälla, vilken är kyld med flytande kväve.



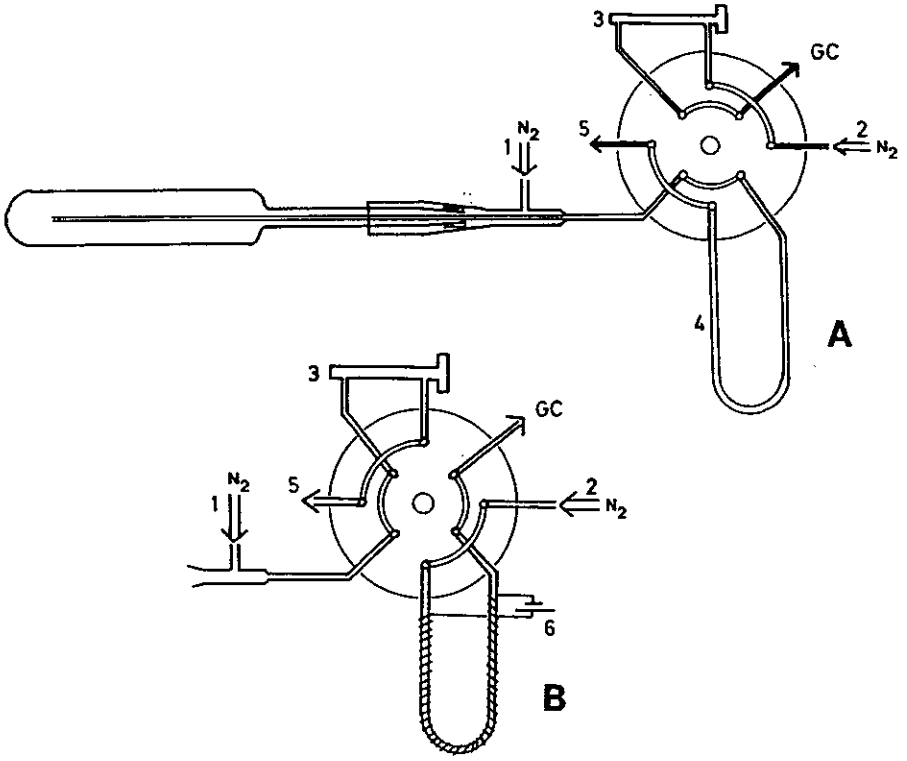
Figur 4. Ampulleluering för GC-MS analys. A: Anrikning. 1. Spolning av ampullspets med helium för att undvika kontaminering, 2. Kylfälla nedsänkt i flytande kväve, 3. Sexportskran, 4. Vakuumpump, B: Injektion på GC, 5. Uppvärmning av kylfällan med elspiral.

För brandgaser har fällor med en volym på 400 - 500 µl använts, för lagringsstudier på lösningsmedel har volymerna varit 200 - 300 µl.

Elueringssystemet har kontinuerligt utvecklats och förfinats, för att minska volymer, förkorta transportsträckor samt genom att använda mer inerta material. Under projektets senare del införskaffades till masspektrometern en 6-portskran tillverkad an tantal med liten dödvolym (Carle 2821). Ampull, kolonn och fälla anslöts till kranen via max 4 cm långa rör av tantal.

Kran med anslutningar byggdes in i ett värmeblock som medgav jämn uppvärmning av hela enheten. Temperaturen måste väljas så att allt prov som ingår i analysen fullständigt elueras ur ampullen och passerar kranen utan att kondensera, men samtidigt får ej temperaturen vara så hög att nedbrytning kan ske. För brandgaser har temperaturen normalt varit 150°.

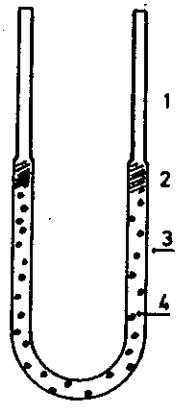
Den gaskromatograf på vilken lagringsstudierna är gjorda är försedd med en 8-portskran (Carle 2013). Till två av anslutningarna är kopplat ett injektionsblock (Figur 5). Systemet medger jämförelse av direkt injicerad standard samt standard injicerad via ampull-kylfälla.



Figur 5. Elueringssystem använt vid ampullutvärderingen. A: Anrikning. 1. Kvävgasspolning av ampullspets, 2. Bärgas in, N_2, 3. Septuminjektion för kalibrering, 4. Kylfälla, 5. Vakuumpump. B: Injektion på GC. 6. Uppvärmning av kylfällan med elspiral.

3.2.2 Anrikning i kylfälla

Som tidigare nämnts anrikas provet i en kylfälla kyld med flytande kväve. Fällorna gjorda av Pyrexglas är optimerade för att ge hög kapacitet och liten volym, Figur 6. Den nedre delen är packad med glaskulor (40 - 60 mesh) vilket ger en stor utfrysningsyta. Alla glasytor är silaniserade. Glasväggen på den packade delen är dessutom mycket tunn (ca 0.1 mm). Därigenom medges en snabb värmeöverföring.



Figur 6. Kylfälla.
1. Glasrör 1.6 mm YD x 0.5 mm ID, 2. Glasdun, 3. Glasrör ca 2.2 mm YD och ca 0.1 mm väggtjocklek, 4. Glaspärlor 40-60 Mesh.

Vid injektionen upphettas fällorna av en temperaturstabiliserad värmespiral vilken är tätlindad runt fällan. Spiralen tillförs en hög effekt för snabb uppvärmning (200^{o} nås på ca 3 sek). Det är dock väsentligare att optimera jämn uppvärmning än snabbhet.

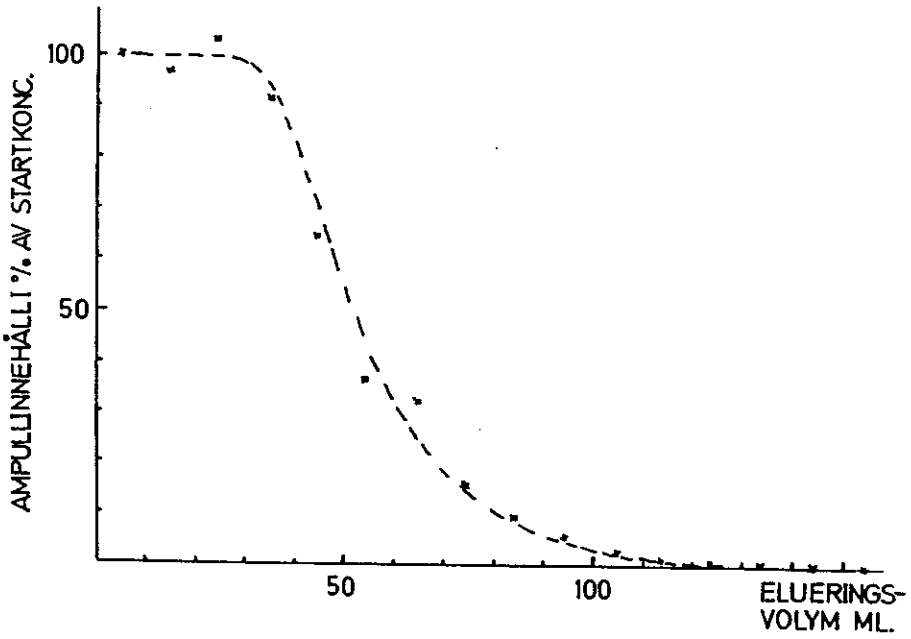
Då flytande kväve används som kylmedia fås ofta stopp i fällorna pga utfrysning av syre. Detta kan undvikas om provet sugs genom fällan av en vakuumpump. En restriktion i inloppet ger ett

lätt vakuum varvid syre ej kan kondensera. På fällans utloppssida strax ovanför nivån för kylmediat placeras en liten tuss hårdpackad glasdun. Denna fångar upp den aerosol som eventuellt bildats under utfrysningen.

3.2.3 Utvärdering av elueringsparametrar

En reproducerbar överföring av prov från ampull till gaskromatograf är grundförutsättningen för att kvantitativa mätningar skall kunna genomföras. Därför har ett omfattande arbete lagts ned på att bestämma optimala betingelser för provöverföringen - elueringen.

För att bestämma elueringsvolym under ideala betingelser, dvs utan att adsorption eller kondensation på väggarna uppträder, användes butangas. Butan är gasformig vid rumstemperatur, antogs ha liten benägenhet till adsorption på glasytan, samt är lätt att analysera. Ampuller försattes med butanstandard normalt ca 100 ppm. Ampullerna eluerades på vanligt sätt dock med skillnaden att kranen vreds i injektionsläge under 5 sek var 30 sek. På detta sätt injicerades 200 ul (fällans volym) reproducerbart var 30 sek, under det att ampullen eluerades. Förfarandet upprepades tills dess att butantoppen ej kunde detekteras. Ytan av topparna bestämdes med integrator och en elueringskurva uppritades (Figur 7).



Figur 7. Koncentrationsminskning i ampull som funktion av elueringsvolymen.

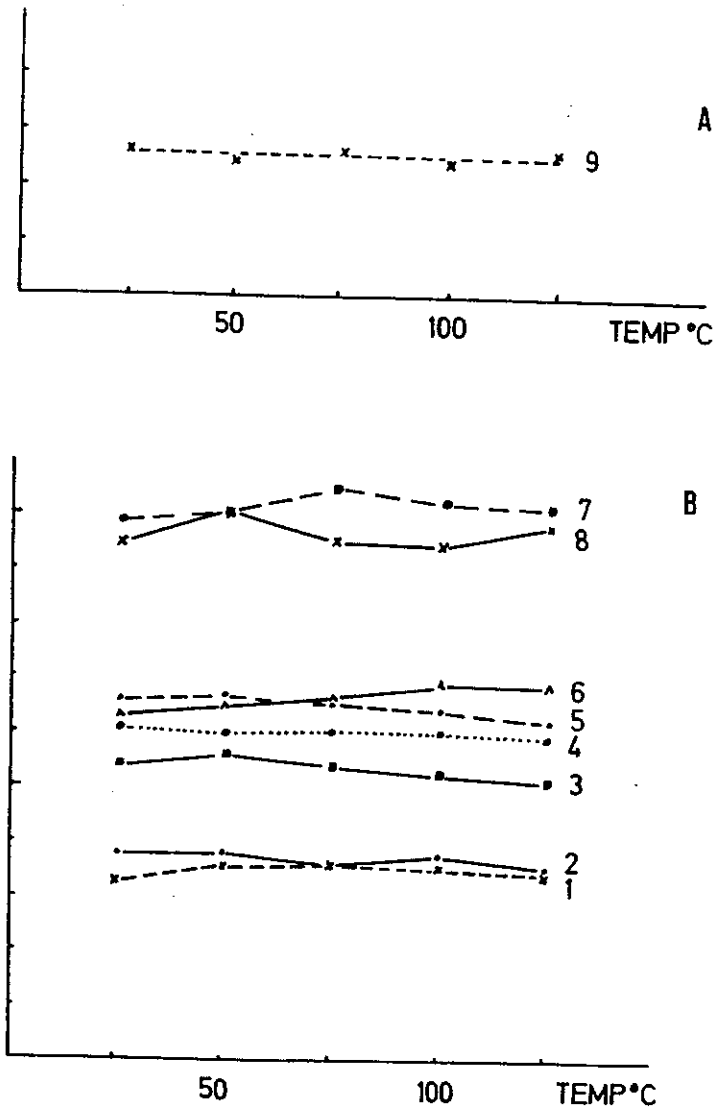
Genom ampullens långsmala form hinner ej bärgas och prov blanda sig helt före utflödet, vilket medför att elueringskurvan ej följer ett exponentiellt förlopp. Återstoden i ampullen, efter en viss tid, kan således ej beräknas utgående från exponentialfunktionen utan Richardsson-extrapolation måste tillämpas. För n-butan är återstoden i ampullen efter eluering med 140 ml bärgas 0.4 %. Resonemanget ovan förutsätter att utfrysningen av prov i kylfällan sker till 100 % samt att provet hålls kvar i fällan efter anrikningen. Det första har testats med 3 metoder: seriekoppling av två kylfällor, seriekoppling

kylfälla - adsorbent, koppling av ampull efter kylfällan. Försöken har gjorts med flerkomponent-blandningar. Analysen av det andra anrikningssteget har ej i något fall givit värden som höjer sig över den förväntade bakgrunden. Genombrottet i kylfällan för dessa samt butan är mindre än 1 %.

Vid långa elueringstider är det möjligt att det anrikade provet elueras ur fällan. Vid eluering med upp till 1.5 l bärgas sker dock inget genombrott.

För att bestämma den optimala flödeshastigheten bestämdes anrikningseffektiviteten vid flödena 4, 7, 18, 30, 46 och 80 ml/min. Försöken utfördes med n-butan. Någon signifikant skillnad mellan de olika flödeshastigheterna kunde ej iakttas. 80 ml/min ger medelvärdet 0.7 m/sek på den linjära gashastigheten i fällan, vid detta höga värde är genombrottet mindre än 1 %. Normalt har vi använt elueringsflödet 20 ml/min. Vid detta flöde finns det tid att åtgärda ett eventuellt fel (läckor etc) innan hela provet har spolierats.

Flera försök har gjorts med att bestämma utbytet som funktion av elueringstemperaturen, dvs den temperatur ampullen upphettas till vid elueringen. Det oförväntade resultatet var att ca 20^{o} är tillräckligt för optimal eluering av lättflyktiga komponenter som bensen och toluen. Figur 8 visar resultatet från en standardblandning med vanliga lösningsmedel. Utbytet för p-xylen ändras ej markant inom området 25 - 125^{o}, p-xylen har kokpunkten 138^{o} och ångtrycket 9.6 torr vid 25^{o}.



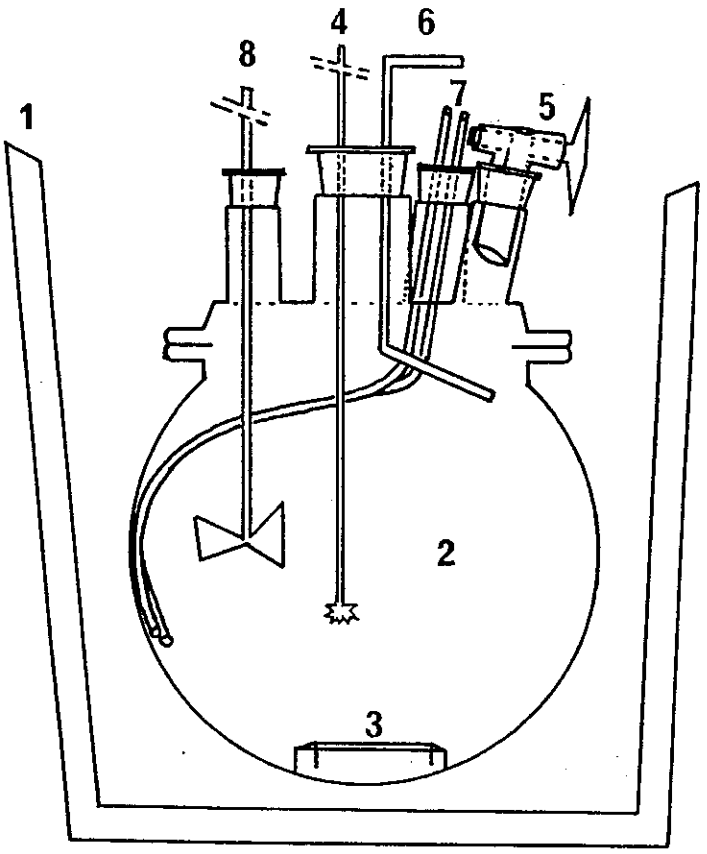
Figur 8. Utbyte som funktion av elueringstemperatur. A: För bensen. B: För övriga komponenter normaliserade efter bensen. 1. Triklormetan, 2. Diklormetan, 3. 1,1,1-trikloretan, 4. Tetrakloretylen, 5. Trikloretylen, 6. 1,2-dikloretan, 7.p-xylen, 8. Toluen, 9. Bensen.

För att möjliggöra en optimal eluering bör ångtrycket för respektive ämne vid den aktuella elueringstemperaturen vara större än 10 torr. Vilka elueringstemperaturer som krävs för högkokande ämnen är ej fullständigt utrett men t ex hexacosan ($n\text{-}C_{26}$) (kp 412°) elueras till 98 % vid 250°, ångtrycket är då 16 torr. Motsvarande försök har också gjorts med brandgaser, för dessa har vid jämförelse av låg resp hög elueringstemperatur ej någon markant påverkan erhållits på det flyktiga området.

En fundamental fråga vid all provtagning är om provet är representativt, dvs i detta fall om innehållet i ampullen är identiskt med den provtagna luften. För den gasformiga delen är massdiskrimineringen liten. Aerosoler och partiklar kommer dock att diskrimineras kraftigt pga dess höga täthet relativt luften. Vi har i tidigare avsnitt visat att det går att eluera provet ur ampullen. Överensstämmelse mellan standardlösningar direkt injicerade i vätskefas på gaskromatografen samt standards injicerade i gasfas via ampullen visar att eluering-anrikning ej förändrar provet. Det återstår att visa att provet ej påverkas och förändras under lagringen.

3.2.4 Lagringsstudier

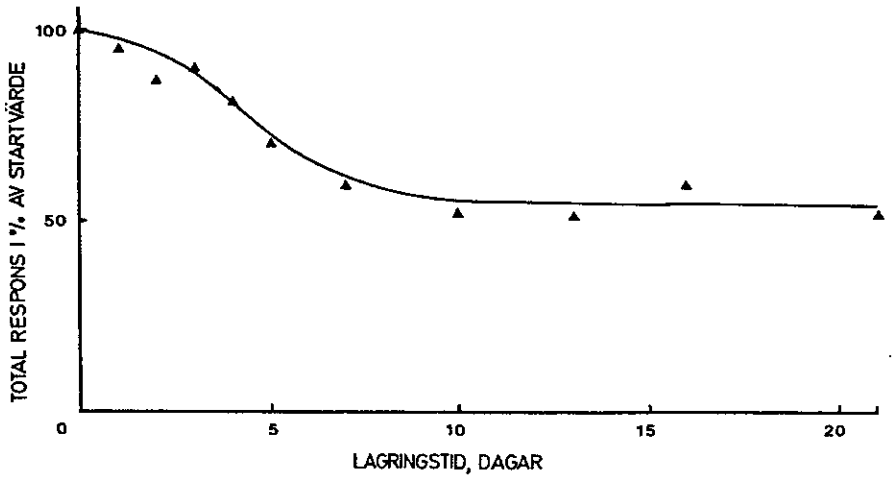
Lagringsförsöken inleddes med lagring av syntetiskt genererade brandgaser. Gaserna genereras i ett glaskärl med volymen 5 liter. Kärlet var försett med 4 slipade konor. Till dessa anslöts utrustning för: ampullprov, antändning, omrörning och tryckutjämning. Röret för tryckutjämning kunde dessutom användas till att kontrollera atmosfären i kärlet (Figur 9).



Figur 9. Genereringskärl för brandgaser. 1. Värmemantel, 2. Glaskärl 5L, 3. Provhållare, 4. Elspiral för antändning, 5. Ventil för provuttag, 6. Hävarm för brytning av ampullspets, Rör för tryckutjämning och utspädning, 8. Omrörare.

Försök gjordes med pyrolysgaser från cellulosa alternativt en blandning av cellulosa och polyuretanskum. I Figur 10 visas totala detektorresponsen som funktion av lagringstiden för pyrolysgaser från cellulosa. Blandningen cellulosa - polyuretan gav likartade resultat. Totala responsen minskar till ca hälften under 10 dagar för att

därefter stabiliseras på denna nivå under ytterligare minst 10 dagar. I kromatogrammen kan ses att flertalet komponenter minskar i stort likformigt. Då tiden det tar för jämvikten att inställa sig dessutom är lång (10 dagar) är det svårt att förklara fenomenet. Någon mer ingående studie kunde dock ej göras på detta stadium då den tillgängliga analysutrustningen ej tillät detta.



Figur 10. Koncentrationsminskning i ampullen vid lagring av pyrolysgaser från cellulosa.

För att komma till rätta med problemet byggdes en bättre utrustning, se 3.4.1. Problemen förenklades också genom att vi startade de nya lagringsförsöken med enkomponentstandards. Försöken utvidgades sedan till flerkomponentstandards.

För att stimulera verkliga förhållanden tillsattes 0.7 ul vatten till alla ampuller, detta ger normal luftfuktighet. Ampullerna lagrades dessutom i rumstemperatur.

Försöken finns sammanställda i Tabell 1. Det visade sig att koncentrationsminskningen i ampullerna var för den studerade tidsrymden approximativt en linjär funktion av tiden. Minskningen var av storleksordningen 10 % per vecka. Det visade sig också att för låga koncentrationer i ampullen (ca 100 ppb) var linjens lutning betydligt mindre. En orsak till detta kan vara att diffusionen genom teflonslangen är koncentrationsberoende, en annan orsak kan vara reversibel adsorption på glasväggarna. Dvs små mängder prov adsorberas på glasväggarna varvid utdiffusionen minskar, provet desorberas sedan vid elueringen.

TABELL 1. Koncentrationsminskning i ampull efter 13 dagars lagring.

konc. i ppm	0.07-0.30	0.4-1.7	5-20	80-320
diklormetan	+ 0.7	-15.2	-23.1	-18.4
triklormetan	+50.7	-11.8	-19.9	-17.5
1,2-dikloretan	- 2.2	-17.2	-17.5	-18.5
1,1,1-trikloretan	+ 4.6	-12.3	-18.9	-16.1
trikloretylen	+ 3.4	-15.8	-22.7	-18.0
tetrakloretylen	- 4.3	-14.2	-23.5	-20.3
bensen	+ 1.2	-13.3	-21.8	-20.2
toluen	ED	ED	-22.6	-19.4
p-xylen	ED	-11.6	-21.9	-20.9

ED = ej detekterad

Försök har gjorts att efter lagringen eluera även teflontätningen. Vid försöken skars tätningen i tunna strimlor vilka stoppades i en ren ampull fylld med N_2. Ampullen eluerades vid 175° på

vanligt sätt. Försöken visade att huvuddelen av det prov som saknades i ampullen efter lagringen kunde återfinnas löst i teflontätningen. Vid rutinanalyser är det dock olämpligt att även eluera teflontätningen pga att det är lätt att kontaminera provet.

Försök har ej gjorts att utvärdera andra material än teflon som tätning. En anledning är att brandgasanalyserna hade pågått en längre tid då vi blev medvetna om problemet. Därför ansåg vid det mer angeläget att utvärdera teflonet och därigenom uppskatta felet i de tidigare analyserna. En annan anledning är att det är svårt att få tag i slang för tätning i lämpliga material och dimensioner.

Sammanfattningsvis kan sägas om utvärderings-försöken att vi visat att metoden är mycket lämplig för provtagning av lösningsmedel, samt för flertalet stabila föreningar i brandgaser. Ytterligare utvärdering fordras dock för reaktiva och starkt polära föreningar. Detta beror främst på att glaset ej är inert och att tillgängliga tätningsmetoder av ampullen (teflon, plast, gummi etc) löser in vissa typer av föreningar.

3.3 Analys

3.3.1 Gaskromatografi - Masspektrometri

Brandgaser är en synnerligen komplex blandning av olika ämnen och sammansättningen varierar dessutom kraftigt från brand till brand. För analys av gasen krävs ett instrument som kan detektera och identifiera de enskilda ämnena ned till en viss koncentration (ca 100 ppb). Det

enda i dag tillgängliga analysinstrumentet som klarar den uppgiften är kombinationen gaskromatografi - masspektrometri (GC-MS).

På gaskromatografen separeras provet i masspektrometern identifieras komponenterna. Gaskromatografen kan ej helt separera komplexa blandningar utan de ingående ämnena elueras med överlappning (gäller speciellt packad kolonn), vilket försvårar den efterföljande identifieringen med masspektra.

Upptagning och tolkning av spektra underlättas avsevärt om ett datasystem är kopplat till masspektrometern.

3.3.2 Kolonnval

Ett stort antal kolonner har under projektet testats med avseende på lämplighet för separation av brandgaser. Den huvudsakliga begränsande faktorn har varit förmågan att eluera vatten som än väl samlad topp. Om temperaturen är 20^{o} och relativa luftfuktigheten 60 % fås ca 0.7 ul vatten i ampullen vid provtagning. I anslutning till brand är luftfuktigheten mycket högre, dels från släckning, men vatten bildas även vid förbränningen. Ofta har brandgasampullerna synliga mängder vattenkondens på insidan, några gånger har vattenmängden varit så stor att droppar bildats. Något försök att bestämma vattenhalten har ej gjorts men uppskattningsvis innehåller ampullerna i genomsnitt 1 - 5 ul vatten, i enstaka fall upp till 100 ul.

Försök med gasvätskekromatografi (GLC)-kolonner visar att dessa ej är lämpliga för analys av lättflyktiga ämnen, vattentoppen blir mycket

bred och omöjliggör MS-analys av en stor del av kromatogrammet. Som bärare har oftast använts Chromosorb W AW eller DMCS 100/120 mesh, som stationärfas: Carbowax 20M, Carbowax 1500, SP 1000, SP 2100, Dexil 300, Tris m fl.

Endast kolonner packade med vissa porösa polymerer har gått att använda för flyktiga föreningar, dvs polymerer där vatten elueras som en väl samlad topp. Inledningsvis användes Porapak Q. Den ger emellertid kraftig blödning vid temperaturer över 180°, vilket avsevärt försvårar analys av ämnen med kokpunkt högre än 100°.

För att få möjlighet att analysera ämnen med högre kokpunkt prövades Tenax GC. Tenax är en temperaturstabil polymer, den tål 360° (6, 7). Tenax visade sig överlägsen som kolonnpackning i flertalet avseenden, den eluerar vatten tidigt i kromatogrammet. Endast ett fåtal föreningar täcks av vattentoppen, t ex: formaldehyd, propan och svaveldioxid. Den ger bättre bottental än Porapak Q, samt försumbar blödning vid max använd temperatur (220°).

Begränsningen i temperatur orsakades av att vi använde glaskolonner vilka monterades med teflonkonor. Teflonet mjuknar vid högre temperaturer. 220° var emellertid tillräckligt för eluering av naftalen (bp 218°).

Tenax visade sig ha en nackdel, nämligen att den absorberar irreversibelt små mängder syreinnehållande föreningar. Denna adsorption kan minskas genom att belägga tenax med en stationärfas med likartad struktur polyfenyleter (6-ringad) (PFE). Vid beläggning med PFE minskar retentionstiden något, bottentalet ökar, de relativa retentionstiderna påverkas obetydligt.

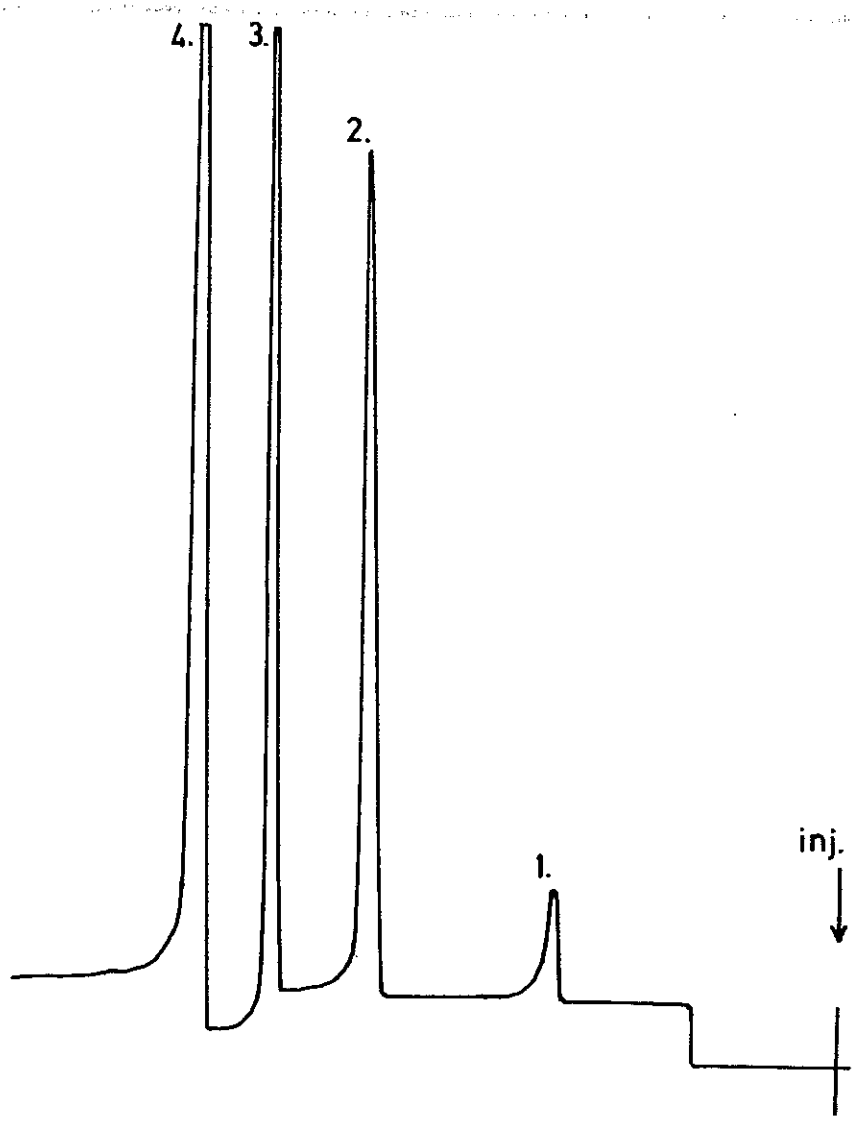
Använda kolonnlängder var 4 m för obehandlad Tenax och 2 m för Tenax + 4 % PFE. I slutet av projekttiden användes en 1 m lång kolonn med 6 % PFE på Tenax, den hade nästan samma bottental som 4 m kolonnen. Innerdiameterna i alla kolonner var 1.8 mm.

Som komplement till Tenax har använts Carbopack C + 0.1 % SP 1000, längd 2 m. Vattentoppen blir på dessa kolonner relativt bred och omöjliggör analys av ämnen med kokpunkt under n-pentan. Carbopack ger dock betydligt bättre separation än Tenax, speciellt för aromater typ bensen och bensen substituerad med upp till 3 kolatomer.

3.3.2.1 Organiska syror

I början av projektet identifierades ej några organiska syror varför ett försök gjordes att optimera kolonnerna för dessa föreningar. Ett antal kolonner testades, goda resultat med 6 % Carbowax 20M + 1 % H_3PO_4 på Chromosorb W AW 2 m lång samt Tenax med 5 % PFE + 1 % H_3PO_4 1 m lång. Den senare kolonnpackningen valdes då den medgav analys av myrsyra.

De syror som analyserades var myrsyra, ättiksyra, propionsyra och butyrsyra. Detekterbarhetsgränserna var i nämnd ordning ca: 20 ppm, 2 ppm, 1 ppm, 1 ppm (Figur 11).



Figur 11. GC-MS analys av organiska syror, standard-blandning i ampull. 1. Myrsyra 90 ppm, 2. Ättiksyra 60 ppm, 3. Propionsyra 40 ppm, 4. Smörsyra 40ppm.

Om myrsyra och ättiksyra speciellt beaktas vid analysen kan de återfinnas i flertalet brandgas-prover. Koncentrationen för ättiksyra är av storleksordningen 1 % av totala koncentrationen analyserade organiska föreningar undantaget de permanenta gaserna.

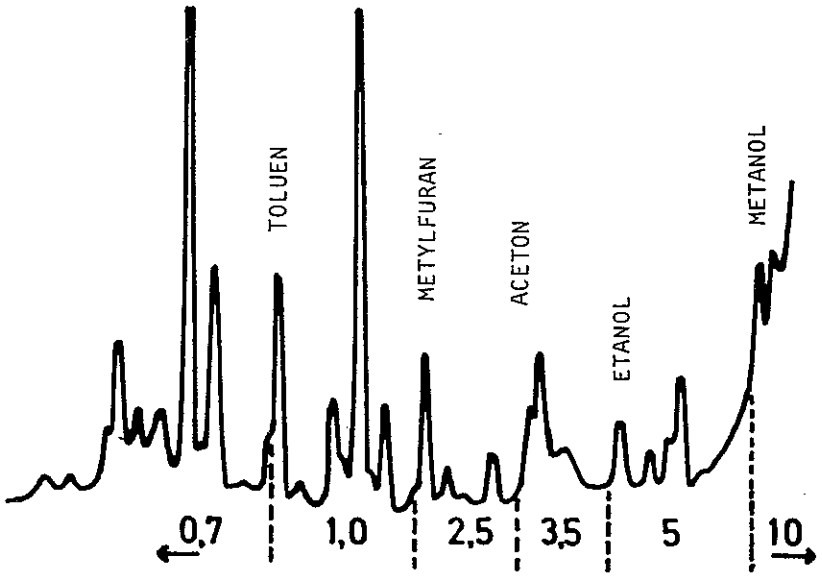
På de GC-kolonner vi använt elueras myrsyra i vattentoppen. Då brandgaserna innehåller stora mängder vatten måste ventilen till masspektrometern stängas då vattnet elueras. Av denna anledning har det ej gått att kvantitera myrsyra i brandgaser. Om ventilen lämnas delvis öppen kan myrsyran detekteras. I detta fall är detekterbarhetsgränsen relativt hög.

Indikationer på höga halter och den kraftiga irritativa effekten av myrsyran gör att denna är en intressant förening för vidare studier i framtida projekt.

3.3.3 Kvantitering

Ett stort problem vid analys av multikomponentblandningar med GC-MS är kvantiteringen. I masspektrometern har olika ämnen olika respons, utbytet i en jetseparator är molviktsberoende, den totala responsen varierar beroende på en mängd faktorer från dag till dag. Vår målsättning har varit att bestämma storleksordningen på varje identifierbar komponent i rökgasproverna. Denna semikvantitativa analys skulle nås genom kalibrering mot en enkomponentstandard. Responsfaktorer bestämdes i förhållande till standarden för de vanligaste komponenterna i brandgaserna. Som standard valdes bensen i vatten. Bensen förekommer alltid i brandgaser dessutom i relativt stora mängder. Vatten valdes som lösningsmedel för att efterlikna vattenhalten i brandgasproverna. Standardampuller tillverkades genom att 1 - 2 ul standard injicerades i ampuller spolade med ren luft. Ampullerna fick ligga minst en timma för att standarden skulle förångas. Därefter eluerades och analyserades standardampullerna på samma sätt som brandgasampullerna.

En serie ämnen med olika kokpunkt och molvikt analyserades och responsen i förhållande till bensen bestämdes. Med dessa responsfaktorer som ledning indelades kromatogrammen i 6 zoner där varje zon tilldelades en responsfaktor. Tom metanol 10, metanol-tom etanol 5, etanol-tom aceton 3.5, aceton-tom metylfuran 2.5, metylfuran-tom toluen 1.0, toluen osv 0.7, Figur 12. Indelningen är gjord för tenaxkolonn och sådana ämnen är valda som förekommer frekvent i brandgaser och är lätta att identifiera. Indelning efter retentionstid har undvikits då temperaturprogrammeringen ofta ändras, t ex längre isotermal drift pga stora mängder vatten.

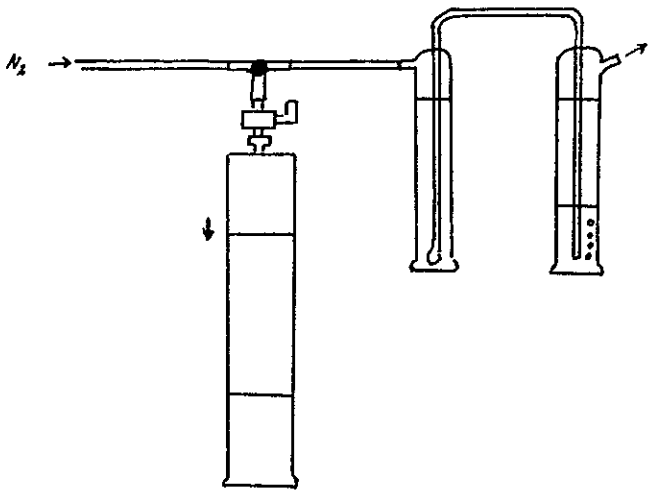


Figur 12. Responsfaktorer för kvantitering.
(Brand i större kiosk, prov taget utanför entre.)

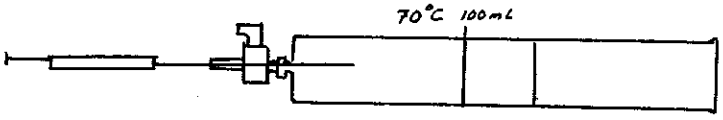
Lösligheten för bensen i vatten vid rumstemperatur är 1.8 mg/g. Den använda standarden innehåller 0.88 mg/g dvs koncentrationsnivån ligger nära löslighetsgränsen. Av denna anledning måste standarden hålla rumstemperatur när den används, det är således olämpligt att förvara standarden i kylskåp.

Bestämning av responsfaktorer har utförts med koncentrerade standardblandningar vilka spätts i gasfas. Vid spädningen fylls en 100 ml gastät glasspruta med kvävgas och placeras i ett värmeskåp i 70^{o} under 30 min. Standardblandningen injiceras och sprutan får stå i ytterligare 30 min för att blandningen skall förångas. Därefter töms sprutan till 10 ml och fylls igen. Vid fyllningen erhålls en spädning på 10 ggr. Proceduren upprepas tills önskad koncentration nåtts.

Blandningen överförs till ampuller (max 8 st) med en lång glaskapillär vilken nedförs i botten på ampullen. 30 ml kan överföras utan risk för förlust, mindre än 10 ml är olämpligt att använda då felet blir för stort (Figur 13).



1. Sprutan fylles med kvävgas.



2. Standardblandning injiceras.

3. 10 ml gasblandning injiceras.

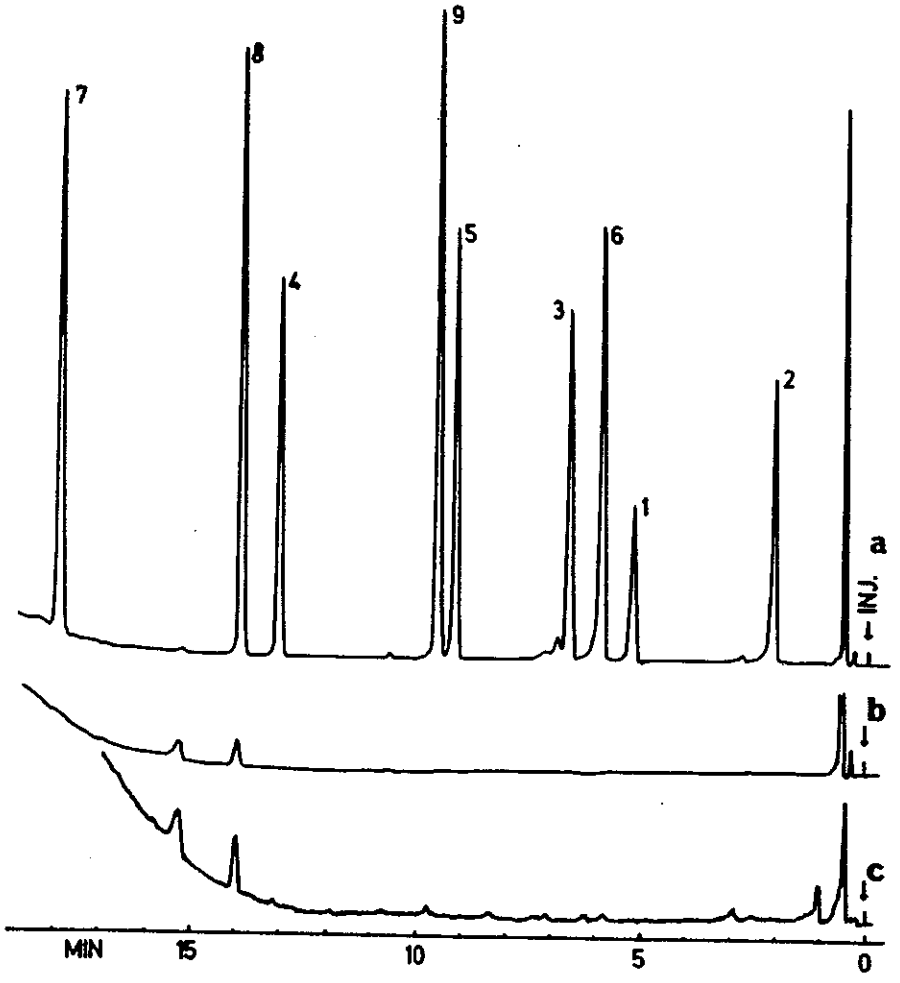
Figur 13. Beredning av ampuller med standardblandning.

Reproducerbarheten för sprutspädningen har testats, därvid fylldes 10 ampuller med standard från 2 separata spädningar vardera med 2 cykler (Tabell 2). Som synes är reproducerbarheten god.

Likartade försök har också gjorts med 3 resp 4 spädningscykler. Vid 3 cykler erhölls likartade resultat, men vid 4 cykler erhölls mycket stor spridning. Figur 14 visar standardblandningen i de aktuella koncentrationerna.

TABELL 2. Reproducerbarhet sprutspädning. A. Standardavvikelse, 10 analyser. B: Samma som A men varje analys normaliserad till bensen.

	A	B
triklormetan	2.9	0.4
diklormetan	3.4	1.0
1,1,1-trikloretan	2.7	1.8
tetrakloretylen	2.6	0.3
trikloretylen	2.6	0.3
1.2-dikloretan	3.0	0.5
p-xylen	7.5	4.1
toluen	2.7	1.5
bensen	2.8	-



Figur 14. Standardblandning använd vid utvärdering av elueringssystemet. A: Ampull med standard. B: Ren ampull 2 ggr högre förstärkning. C: Samma ampull som i A analyserad en gång till med 10 ggr högre förstärkning. Samma komponenter som i figur 8.

3.3.4 Vattenborttagning

Under avsnittet om kolonnval har omnämnts att vatten i provet orsakar problem vid GC-MS analys, t ex: begränsat kolonnval, omöjligt att använda kapillärkolonn, tekniska problem som beläggning av multiplikator, tryckökning i jonkälla och analysatorrör.

Metoder som vanligen används för att lösa problemet är:

1. Analyskolonn som tål stora mängder vatten
2. Uppsamling på fasta adsorbent
3. Torkmedel
4. Förseparation

Metod 1 är den väg vi huvudsakligen har använt. Nackdelen med metoden är att kolonnvalet blir mycket begränsat. Vi har endast med framgång kunnat använda Tenax och Carbopack.

Metod 2, anrikning på fasta adsorbent, slopades på ett tidigt stadium, då det ansågs vara ett hinder för brandmännen att bära provtagningspumpar samt att handha erforderlig utrustning. Dessutom krävs ett mycket omfattande utvecklingsarbete innan fasta adsorbent kan användas som generellt provtagningsmedium för brandgaser, speciellt med tanke på andelen lättflyktiga komponenter i brandgaser.

Fasta adsorbent har testats som anrikningssteg för ampullinnehållet, men detta omöjliggör analys av de mest lättflyktiga komponenterna. Visserligen fås större möjligheter till val av

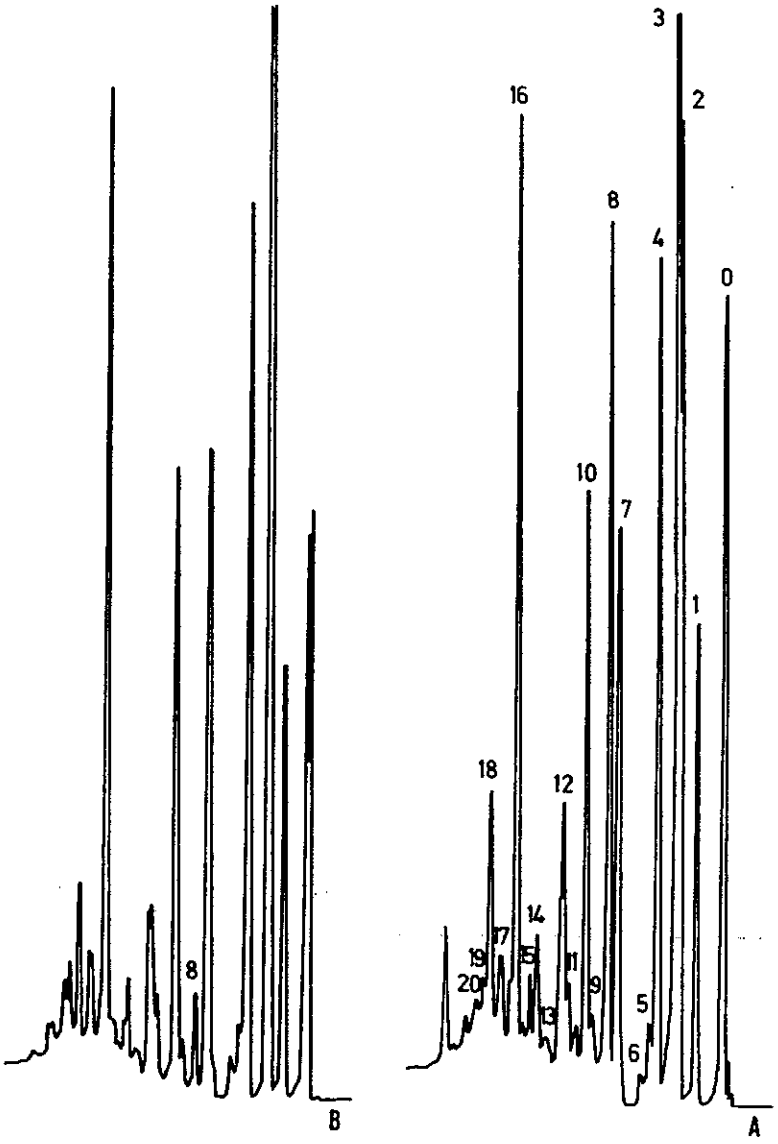
kolonner för det högkokande området men vår målsättning har primärt varit att analysera lättflyktiga komponenter.

Metod 3. Ett stort antal torkmedel har testats med avseende på dess egenskaper att eliminera vatten ur brandgaser. Exempel på testade torkmedel är: Na_2SO_4, $Mg(ClO_4)_2$, PO_5, "Slurp" (ett stärkelse-akrylamidderivat) och molsikt 5A. Torkmedlen har testats i olika mängder och vid olika temperaturer. Testerna har gjorts med en standardblandning bestående av polära komponenter lösta i vatten samt med brandgaser från cellulosapyrolys. Vid testen har provet från ampullen fått strömma igenom ett rör packat med torkmedel. Röret hölls vid konstant temperatur, efter torkningen anrikades provet på vanligt sätt i kylfällan.

Inte i något fall har en hög vattenavskiljningen uppnåtts utan att övriga innehållet kraftigt påverkats. Slutsatsen blir att det för närvarande inte finns något torkmedel med den höga selektivitet som erfordras för att eliminera vatten ur blandningar med lågmolekylära syreinnehållande föreningar.

Metod 4, förseparation. En prototyp till ett förkolonnsystem med två korta kolonner för bortseparation av vatten har byggts och utprovats. Uppbyggnaden av systemet beskrivs ej här då det ej är helt färdigutvecklat. Försöken med systemet visar mycket lovande resultat, se Figur 15. Provet är rökgaser från en cellulosapyrolys. Ättiksyra är det enda ämne som visar en signifikant minskning i koncentrationen efter vattenborttagningen. En minskning i det högkokande området kan förklaras med att i prototypen

användes ganska långa rör av rostfritt stål, vilka var dåligt uppvärmda. I övrigt är avvikelserna mellan kromatogrammen normala då proverna är tagna från dynamiskt genererade rökgaser. Vattenmängden i detta fall var ca 2 µl, mer än 99 % av vattnet avlägsnades. Maximala mängden vatten per prov för 99 % avskiljning är med detta system ca 10 µl.



Figur 15. Borttagning av vatten med förkolonnsystem.
A: Cellulosapyrolysat analyserat direkt på GC. B: Samma prov efter eliminering av vatten.
0. Eten, etan, CO_2, mfl, 1. Propen, 2. Klormetan, 3. Metanol, 4. Acetaldehyd, 5. 1,3-butadien, 6. Etanol, 7. C-5, furan, aceton, acrolein, 8.Ättiksyra, 9. C-6, 10. Metylisopropylketon, metylfuran, 11. C-7, 12. Dimetylfuran, 13 C-8, 14. Toluen, 15. C-9, 16. Furfural, styren, 18. C-10, 19. C-11.

Andra tänkbara metoder för borttagning av vatten är utfrysning, kondensering och extraktion. Utfrysning av vatten vid temperaturer nära 0^{o} har ej provats då brandgaser innehåller många starkt polära ämnen vilka kan fastna i vattenfällan.

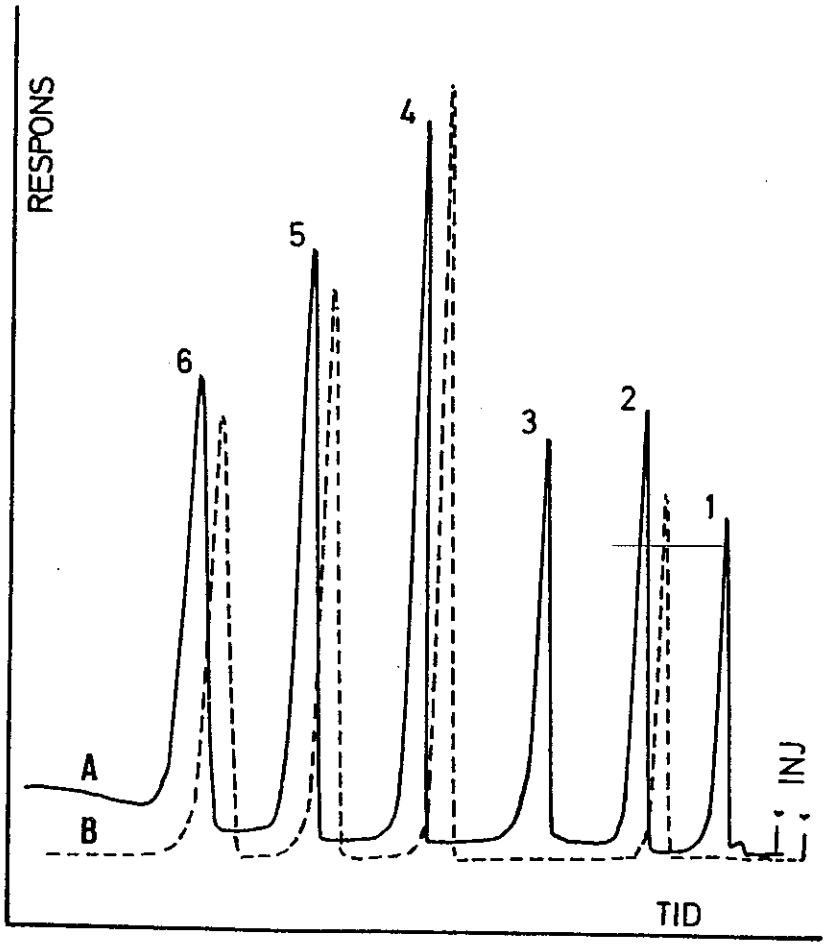
Extraktion med opolärt lösningsmedel har provats, men vid extraktionen blir provet alltför utspätt för att medge GC-MS analys. Extraktion har även provats på den högkokande återstoden i ampullen sedan denna eluerats på vanligt sätt men vid rumstemperatur. Ej heller i detta fall räckte koncentrationerna till för GC-MS analys.

3.3.5 CO och CO_2

För detekteringen av CO och CO_2 i brandgaser behövs en detektor med stor dynamik. CO kan förekomma i mängder mindre än 1 ppm, emedan koncentrationen CO_2 ibland är flera procent. CO och CO_2 kan i vätgasatmosfär reduceras till CH_4, reaktionen katalyseras av nickel. Metan kan sedan analyseras med FID (flamjonisationsdetektor) (9).

Tillverkningen av katalysatorn är enkel, Chromosarb G AW skakas i ett provrör med en mättad lösning av nickelnitrat, överskottsvätska hälls bort. Röret värms långsamt med en bunsenbrännare tills röret glöder mörkrött, när innehållet antagit en jämngrå färg är katalysatorn färdig. Den packas i ett 12 cm långt rostfritt rör, 2.2 mm ID, röret inneslutes i ett separat värmeblock. Katalysatorn skall konditioneras med H_2 vid 400^{o} i 24 tim innan användningen.

För separationen användes en 2 m lång 1.8 mm ID glaskolonn packad med Carbosieve 60 - 80 mesh. Denna separerar i turordning: CO, CH_4, CO_2, C_2H_2, C_2H_4 och C_2H_6 (Figur 16).

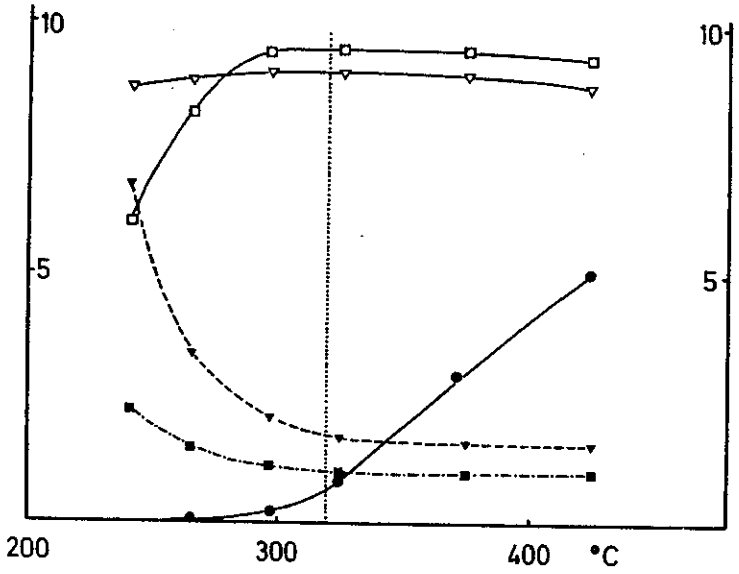


Figur 16. Standard permanenta gaser ca 1000 ppm av varje. A: Prov genom Ni-katalysator. B: Katalysatorn bortkopplad. 1. CO, 2. Metan, 3. CO_2, 4. Etan, 5. Eten, 6. Acetylen.

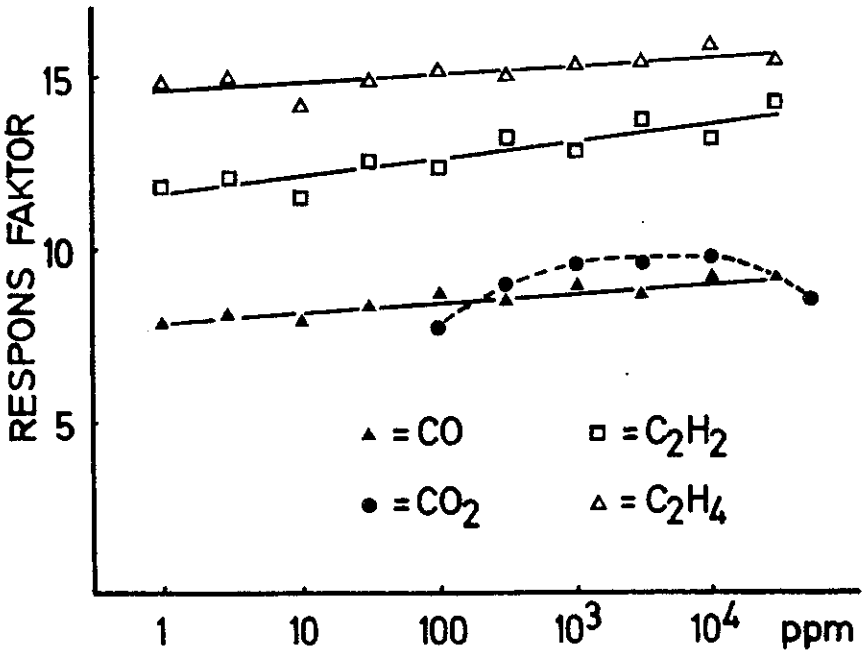
Det är väsentligt att värmeblocket utformas så att katalysatorröret uppvärms jämt. Temperaturen måste optimeras så att bästa respons, toppform och minsta O_2 topp erhålls. I Figur 17 visas temperaturberoendet för responsen CO och CO_2,

toppbredd och assymetrifaktor för CO samt topphöjd O_2. Ur denna figur bestämdes den optimala temperaturen till 320°.

Linjariteten har testats för CO, CO_2, C_2H_2 och C_2H_4 (Figur 18). För CO_2 avtar responsen både vid höga och vid låga koncentrationer. För låga koncentrationer antas detta bero på kolonnadsorption, för höga koncentrationer är orsaken mättnad av katalysatorn.



Figur 17. Optimeringskurva för katalysatortemperatur.
- ▽ responsfaktor CO (yta/konc)
- □ responsfaktor CO_2
- ▼ toppbredd CO
- ■ assymetrifaktor för CO
- ● höjd O_2 topp



Figur 18. Linjaritet katalysator-GC.

Adsorptionen av de aktuella gaserna på ampullväggen antogs vara liten. Därför testades endast diffusion genom teflontätningen med en omvänd lagringsstudie. 6 ampuller fyllda med ren kvävgas placerades i en behållare av glas vilken försatts med en standardgas. Efter 7 dagar analyserades ampullerna och koncentrationerna i dessa beräknades i procent av koncentrationen i behållaren, Tabell 3. Vi har tidigare visat att in- resp utdiffusion genom ampulltätningen är av samma storleksordning (5). Den förväntade förlusten genom utdiffusion under en vecka är alltså ca 6 %.

3.4.1 Gaskromatografer

Analyserna i detta projekt avsågs att göras med GC-MS, men det visade sig att för utvecklingsarbete var det praktiskt att arbeta med GC-flamjonisationsdetektor. Någon temperaturprogrammerad GC fanns ej disponibel vid institutionen och materialanslaget räckte ej för nyinvestering, därför byggdes en GC. Konstruktionen visade sig mycket lyckad och då det fanns ett behov av fler byggdes ytterligare två stycken.

En GC användes till ampullutvärderingen. Den försågs med en ugn för uppvärmning av ampullerna vid elueringen och en 8-portskran med liten dödvolym. Ugnen och kranen var temperaturstabiliserade av separata regulatorer. Till kranen anslöts en kylfälla för anrikning av ampullinnehållet och även ett injektionsblock för sprutinjektion.

Den andra GC:n installerades i masspektrometern. Den försågs med en enklare ampullugn samt en 6 ports ventil med kylfälla för anrikning.

Den tredje GC:n användes till analys av permanenta gaser. På detektorn monterades en temperaturstabiliserad ugn för Ni-katalysatorn. Ett vanligt injektionsblock monterades, alternativt kan en 4 ports kran för termisk desorption av adsorbentrör användas.

3.4.2 Peak detektor

Den masspektrometer som använts inom projektet är av modell LKB 9000. Den är försedd med ett datasystem, MULTI 8, vars programmering utförts vid institutionen. Det visade sig att det mikro-

program som beräknar läge och höjd på topparna i masspektra ej fungerade tillfredsställande. Då datorn var omodern och PROM-minne (programmerbart skrivminne) eller ett snabbt RAM-minne (läs- och skrivminne) saknades måste alla ändringar i mikroprogrammet göras genom ilödning av dioder i en matris. Detta bedömdes som orealistiskt pga tidsbrist och avsaknad av utrustning för test av systemet i realtid. För att möjliggöra upptagande av spektra på datorn byggdes därför en analog peakdetektor.

Konstruktion och byggande tog 3 månader i anspråk av projektet. Peakdetektorn har måttliga prestande men har möjliggjort analyserna av brandgaser. Praktisk användbar dynamik inom ett scan är 1:800. Dessutom finns områdeskoppling i förförstärkaren vilket ökar dynamiken en faktor 10.

I samband med installationen av peakdetektorn ersattes högspänningsaggregaten i masspektrometern för att förbättra stabilitet och driftsäkerhet. Multiplikatorn byttes vilket ökade känsligheten. Analysatorröret plockades ned och rengjordes och silikonoljan i högvakuumpumparna byttes mot polyfenyleter vilket minskade bakgrunden.

4. RESULTAT OCH DISKUSSION

4.1 Flyktiga organiska brandgaskomponenter

Under hela projektet har 180 prover på brandrök analyserats. Analyserna har till större delen gjorts med gaskromatografimasspektrometri medan ca en fjärdedel av proverna (huvudsakligen dubbelprover) har analyserats med gaskromatografiflamjonisationsdetektor. Analyser som utfördes under projektets första hälft är endast kvalitativa. Metoden förbättrades successivt varefter även kvantitativa analyser kunde göras. De kvantitativa analyserna är alla utförda under projektets senare del då tekniken var utvecklad och analyserna kunde genomföras rutinmässigt. Under denna tid analyserades 34 prover. Detta material är enhetligt och inbördes jämförbart varför en sammanställning av materialet har gjorts.

Analyserna har indelats i tre grupper:

1. Lägenheter och villor (11 prover)
2. Källare och soprum (10 prover)
3. Övrigt: industrier och verkstäder (13 prover)

Lägenheter och villor respektive källare och soprum har satts i samma grupper då analyserna från dessa bränder ofta har ett likartat utseende. Grupp 3, övriga bränder är dock en mycket inhomogen grupp.

För varje analys har ett antal ämnen sorterats ut och sammanställts (Figur 19). I diagrammet motsvarar staplarnas höjd medelkoncentrationen i ppm av respektive ämne, dessutom finns maximal-

värdet markerat antingen i diagrammet eller längst till höger. Den ofyllda stapeln visar bränder i källare och soprum, den sträckade villa och lägenhetsbränder samt den fyllda stapeln övriga bränder.

Vid beräkning av medelkoncentrationen har antagits att ämnen som ej identifierats vid en analys har en koncentration som motsvarar minsta detekterbara mängd under ideala förhållanden av ämnet ifråga. I praktiken är detekterbarhetsgränsen oftast betydligt högre på grund av inteferens från andra ämnen. Antagandet är approximativt men resultatet skulle sannolikt ej ändras nämnvärt om det gått att kvantitera alla ämnen även vid låga koncentrationer.

Urvalet av ämnen är baserat på ämnenas förekomst, toxicitet och koncentration.

OBS! Tabellen nedan är ej komplett, den ger endast en antydan om vilken verkan en kraftig exposition för respektive ämne kan ha. För utförligare information hänvisas till arbetsmedicinsk litteratur.

Acetaldehyd och acrolein är kraftigt irriterande på andningsvägar och ögon.

Aceton är ett vanligt lösningsmedel.

Etylnitril, alla cyanider är toxiska. Toxiciteten för nitriler anses dock lägre än för cyanväte.

Furan, toxiskt, kan även upptas via huden.

Metylfuran och dimetylfuran, samma riskbild som furan fast svagare.

Metylacetat, sannolikt ofarligt i de aktuella koncentrationerna.

Bensen, cancerogen, kan ge kroniska nervskador.

Toluen, anses likartad bensen men svagare.

Furfural, irriterande på slemhinnor, påverkar nervsystemet.

Styren, påverkar nervsystemen.

De aktuella koncentrationerna i brandgaser för dessa ämnen ligger normalt långt under gällande hygieniska gränsvärden. Det är endast acetaldehyd, furan och bensen som mer frekvent överstiger gränsvärdet.

Jämförs staplarna för källarbränder i Figur 19 med staplarna för lägenhetsbränder ses att koncentrationerna vid källarbränder är nästan genomgående två till tre ggr högre. Detta är sannolikt orsakat av sämre ventilation med åtföljande sämre förbränning.

För metylacetat gäller att medelkoncentrationen är större vid lägenhetsbränder vilket orsakas av ett enstaka högt maxvärde. Motsvarande gäller för styren där ett mycket högt maxvärde gjort stapeln väl stor.

Vid källarbränder är acetaldehyd och akrolein de dominerande ämnena, koncentrationerna avtar därefter med stigande molekylvikt. Denna effekt är ej lika markant vid lägenhetsbränder.

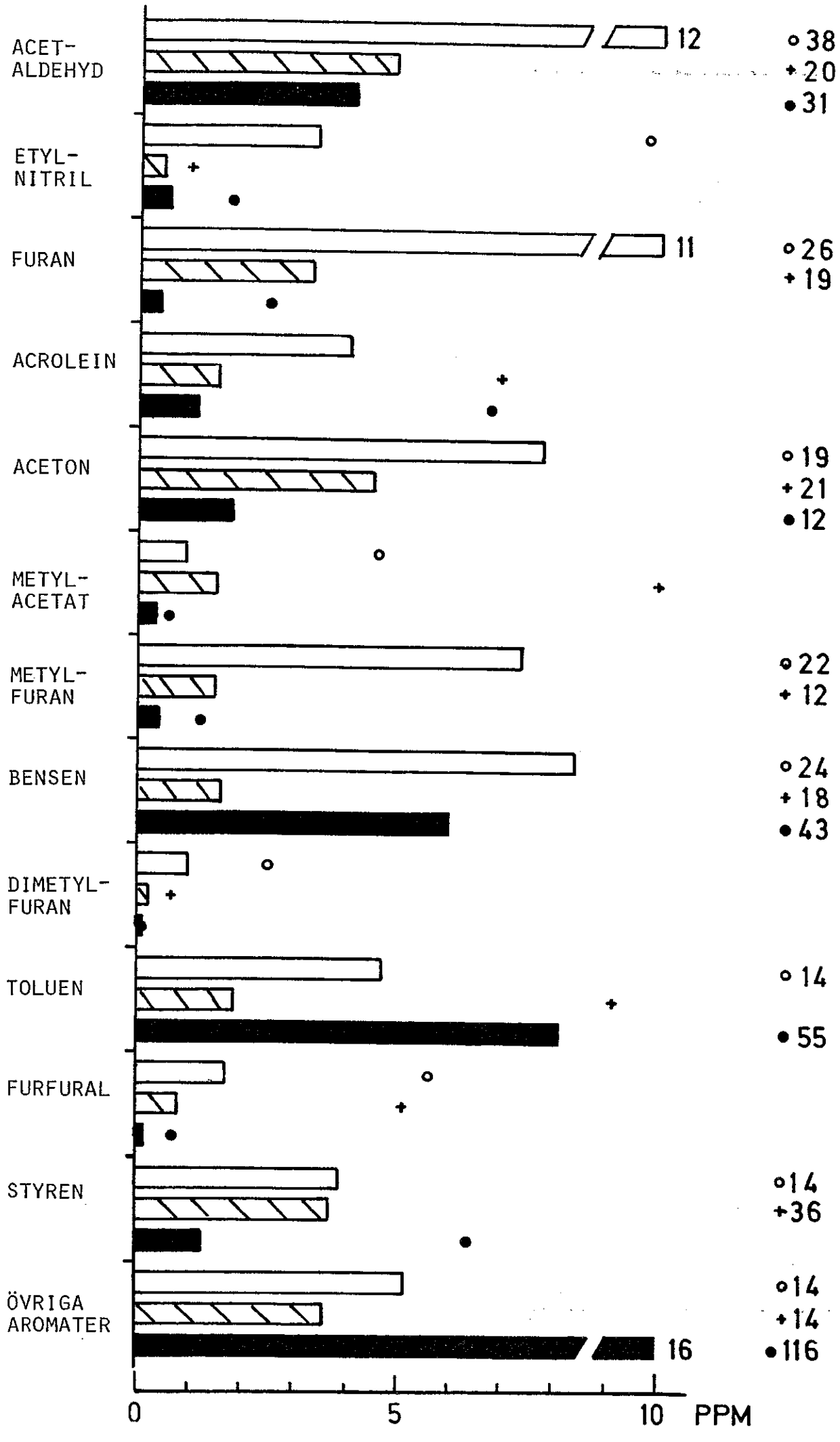
Etylnitril bildas vid pyrolys av kväveinnehållande plaster (t ex polyuretan), styren vid pyrolys av styreninnehållande plaster (t ex ABS plast). Som

framgår av diagrammet ger dessa ämnen i normalfallet ej något större bidrag till den totala brandgasen. Det är endast i extrema fall (t ex brand i lagerlokaler, brand i lokal med inredning huvudsakligen i plast) som dessa ämnen och plasternas övriga nedbrytningsprodukter dominerar.

Andra stora grupper av plaster är PVC och polyeten, dessa ger emellertid ej några nedbrytningsprodukter i det analyserade området som säkert kan härledas till respektive plaster. PVC avger huvudsakligen HCl. Nedbrytningsprodukterna från eten är svåra att skilja från träbrand utom i extremfall där andelen etenplast i det brinnande materialet är stor.

Ur staplarna som representerar "övriga bränder" framgår att koncentrationen för lågmolekylära ämnen är lägre än för lägenhetsbränder medan koncentrationen för aromater är betydligt högre. Den höga aromathalten är sannolikt orsakad av den rikliga förekomsten av petroleumprodukter (bensin, oljor och lösningsmedel) inom industrin. Koncentrationerna för etylnitril och styren är låga, samma gäller för furan vilken bildas i relativt stora mängder vid brand i trä. Diagrammet ger ej full rättvisa åt gruppen övriga bränder, speciellt industribränder, då prover från dessa bränder ofta domineras av några enstaka ämnen vilka används vid processer eller tillverkning inom industrin. Dessa ämnen eller dess nedbrytningsprodukter har i flertalet fall endast identifierats vid en brand varför en statistisk sammanställning ej går att göra.

Figur 19


ACET-
ALDEHYD
12
○38
+20
●31
ETYL-
NITRIL
FURAN
11
○26
+19
ACROLEIN
ACETON
○19
+21
●12
METYL-
ACETAT
METYL-
FURAN
○22
+12
BENSEN
○24
+18
●43
DIMETYL-
FURAN
TOLUEN
○14
●55
FURFURAL
STYREN
○14
+36
ÖVRIGA
AROMATER
○14
+14
16
●116
0
5
10
PPM

Tabell 3

Lägenhet, villa. Primärdata till Figur 19. Koncentrationen i ppm för respektive ampullprover

Ampull nr	203	412	440	444	450	452	434	489	492	488	374
Acetaldehyd	4.6	2.4	6.4	3.3	-	4.6	9.9	20	0.9	1.1	-
Etannitril	0.9	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
Furan	1.0	2.6	2.4	-	-	2.0	7.4	19	-	-	-
Acrolein	1.6	1.6	0.2	-	-	0.5	1.4	7.0	-	-	-
Aceton	3.2	1.9	3.3	1.0	-	6.3	11	21	1.0	0.5	0.4
Metylacetat	-	0.3		-	-	1.0	3.3	10	-	-	-
Metylfuran	-	0.4	0.3	-	-	0.5	2.2	12	0.1	-	-
Bensen	1.6	0.8	1.5	0.8	1.0	1.0	2.4	18	0.9	0.2	-
Dimetylfuran	-	0.1	0.5	-	-	0.2	0.7	-	-	-	-
Toluen	0.7	0.6	1.0	1.1	0.7	1.2	2.7	9.1	3.7	0.4	0.2
Furfural	0.8	0.5	0.9	-	-	0.6	-	5.1	-	-	-
Styren	-	0.6	0.3	1.1	1.0	0.1	0.5	1.3	36	-	-
Övr aromater	0.8	1.5	1.6	1.4	0.5	0.8	4.4	14	14	0.8	-

Tabell 4

Källare, soprum. Koncentration i ppm

Ampull nr	413	453	442	478	476	485	457	465	460	518
Acetaldehyd	14	17	4.0	2.0	4.0	-	23	18	38	-
Etylnitril	9.1	-	-	-	-	-	5.5	-	7.5	9.8
Furan	3.6	15	1.9	1.2	3.8	16	22	11	26	5.2
Acrolein	2.8	10	2.3	1.0	1.3	-	1.6	3.7	7.8	8.9
Acetan	9.6	14	3.3	2.6	3.5	-	19	-	19	6.4
Metylacetat	-	1.6	-	0.4	1.0	-	-	-	4.6	-
Metylfuran	-	12	22	0.4	0.9	8.2	13	5.4	9.9	2.1
Bensen	8.9	11	4.0	1.3	3.7	3.8	8.4	6.6	12	24
Dimetylfuran	1.4	0.5	0.1	0.4	0.1	2.5	2.7	0.6	1.5	0.1
Toluen	0.4	6.6	0.4	1.4	1.8	3.4	6.6	4.4	7.8	14
Furfural	0.5	5.1	1.2	0.8	1.5	5.6	-	2.0	-	-
Styren	0.7	14	2.0	1.0	1.8	0.4	1.7	4.5	7.7	4.9
Övr aromater	6.9	3.9	1.0	0.8	1.3	3.5	7.9	2.2	10	14

Tabell 5

Övrigt: industrier, verkstäder. Koncentration i ppm

Ampull nr	407	454	221	474	439	475	307	433	491	469	456	166	462
Acetaldehyd	31	0.9	-	2.2	-	3.1	0.9	0.7	-	-	2.7	6.4	2.7
Etylnitril	1.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	1.5
Furan	0.8	0.3	0.5	-	-	0.9	0.2	0.7	-	-	1.1	2.5	0.4
Acrolein	6.8	0.4	0.5	-	-	1.8	0.4	0.4	-	-	1.2	0.7	0.7
Aceton	12	0.9	-	-	-	2.0	2.9	-	-	-	0.9	-	1.9
Metylacetat	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-
Metylfuran	-	-	-	-	0.5	0.4	-	-	-	-	1.0	1.2	-
Bensen	4.7	0.7	0.3	0.7	1.5	0.7	1.8	0.4	9.4	43	2.6	5.1	7.3
Dimetylfuran	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Toluen	10.5	1.3	0.5	0.4	1.4	0.7	6.9	0.4	16	55	1.2	-	2.9
Furfural	-	-	-	-	-	0.7	-	0.1	-	-	-	-	-
Styren	6.4	-	-	-	1.1	0.6	-	-	4.0	-	2.8	1.3	0.4
Övr aromater	28	1.2	0.3	0.3	0.9	0.4	6.4	0.5	29	116	0.9	18	2.8

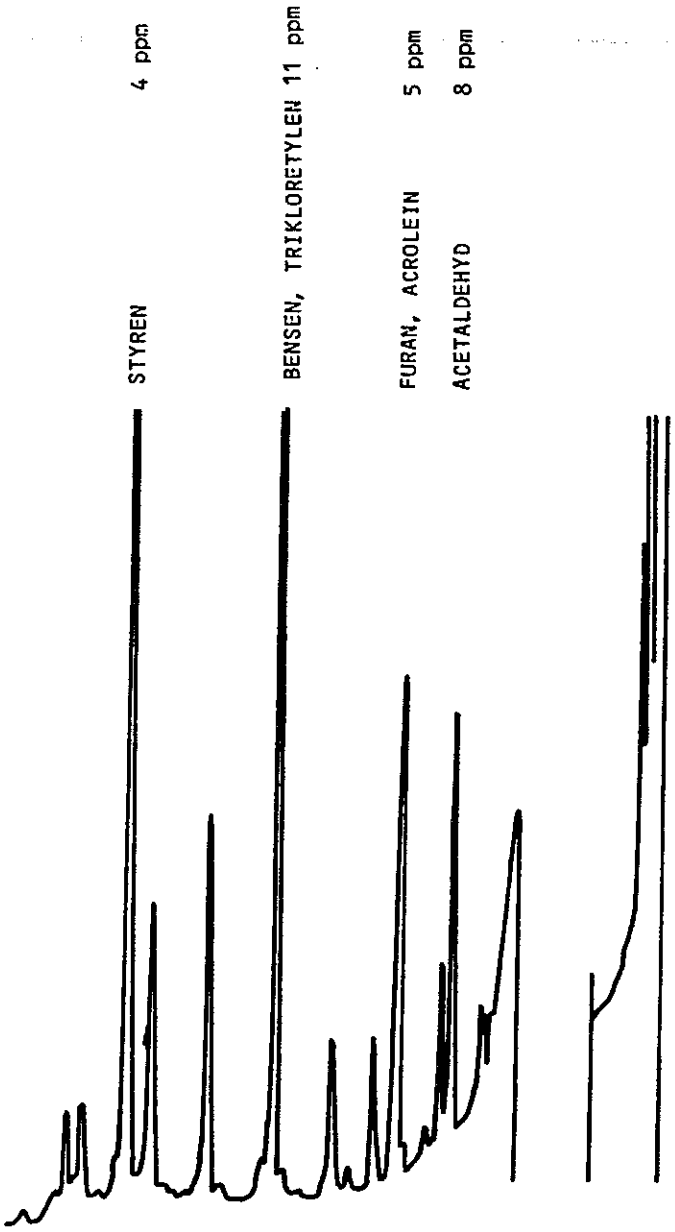
4.1.1 Diskussion av typkromatogram

Under projektet har vi analyserat prover från en mängd olika brandsituationer. För att illustrera detta visas gaskromatogrammen från ett antal analyser. Urvalet baseras på att kromatogrammen skall vara representativa för en grupp av bränder eller belysa en viss situation. De största eller de intressantaste topparna är markerade med ämnets namn och mängd i ppm.

De som är ovana att läsa kromatogram skall tänka på att:

1. Varje topp representerar ett eller flera ämnen dock domineras toppen i flertalet fall av ett ämne.

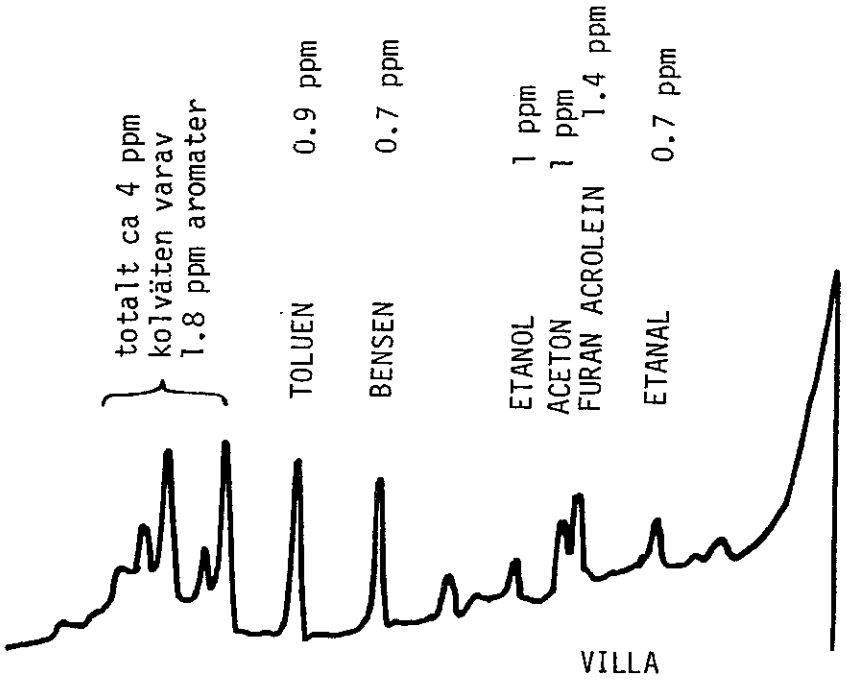
2. Toppens yta är proportionell mot mängden av ämnet.



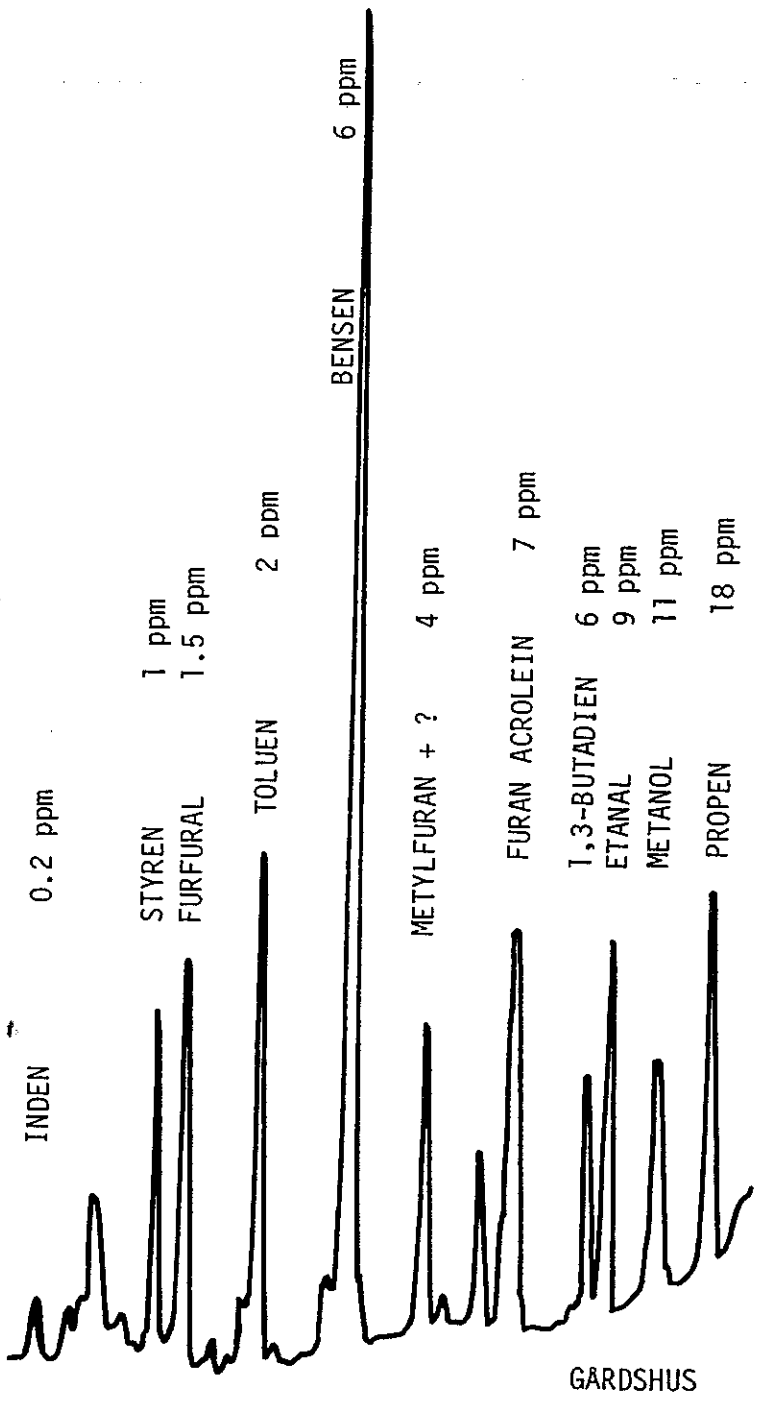
KOLONISTUGA

KOLONISTUGA: Provet är taget i dörröppningen till en övertänd kolonistuga, ca 20 minuter från brandens början. Stugan var av trä, plastföremål och emballage i köket. Detta är den enda analysen där trikloretylen detekterats i större mängder. Vid termisk nedbrytning av trikloretylen bildas i vissa fall fosgen i stora mängder, varför förutsättningen att hitta fosgen funnits i detta fall. Någon fosgen kunde dock ej detekteras varför mängden vid denna analys uppskattas till mindre än 0.1 ppm.

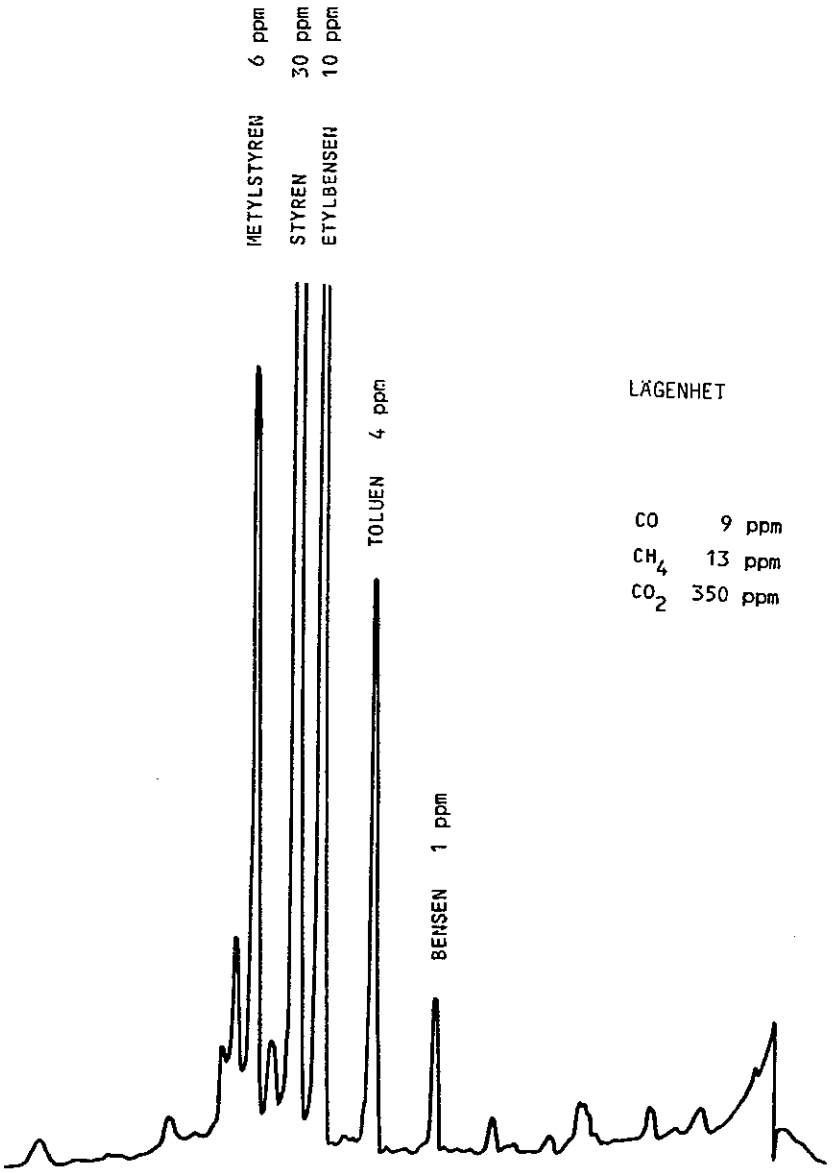
Fosgen nämns ofta som en av de mer toxiska komponenterna i brandgaser, dock har i detta projekt fosgen inte detekterats i något prov. Det är emellertid lätt att simulera en brand där fosgen bildas vilket visar att den ej är ointressant i brandgaser även om koncentrationen normalt är låg.



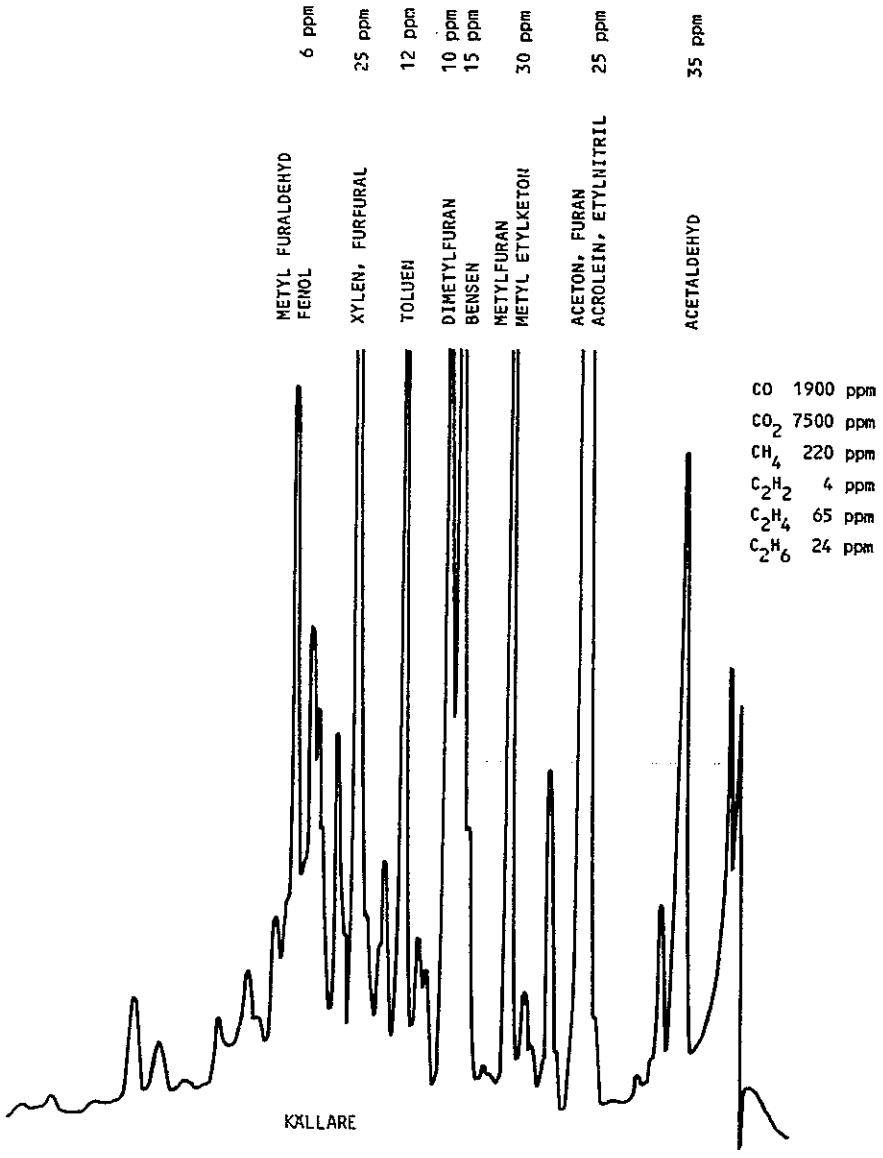
2-VÅNINGSVILLA: Utanför fönster i nedervåning, 80 minuter från brandens början. Flertalet prover från villor är tagna utanför fönster eller dörrar. Koncentrationerna är genomgående ganska låga (totalt några tiotal ppm inom det analyserade området) vilket illustreras av detta exempel. Detta förhållande gäller även för prover tagna vid arbete på tak och stegar. Av de gjorda analyserna framgår att utomhusarbeten vid villabränder som regel är relativt ofarliga. Däremot om prover tas inne i huset är koncentrationerna betydligt högre och kan i flera fall ej betraktas som ofarliga.



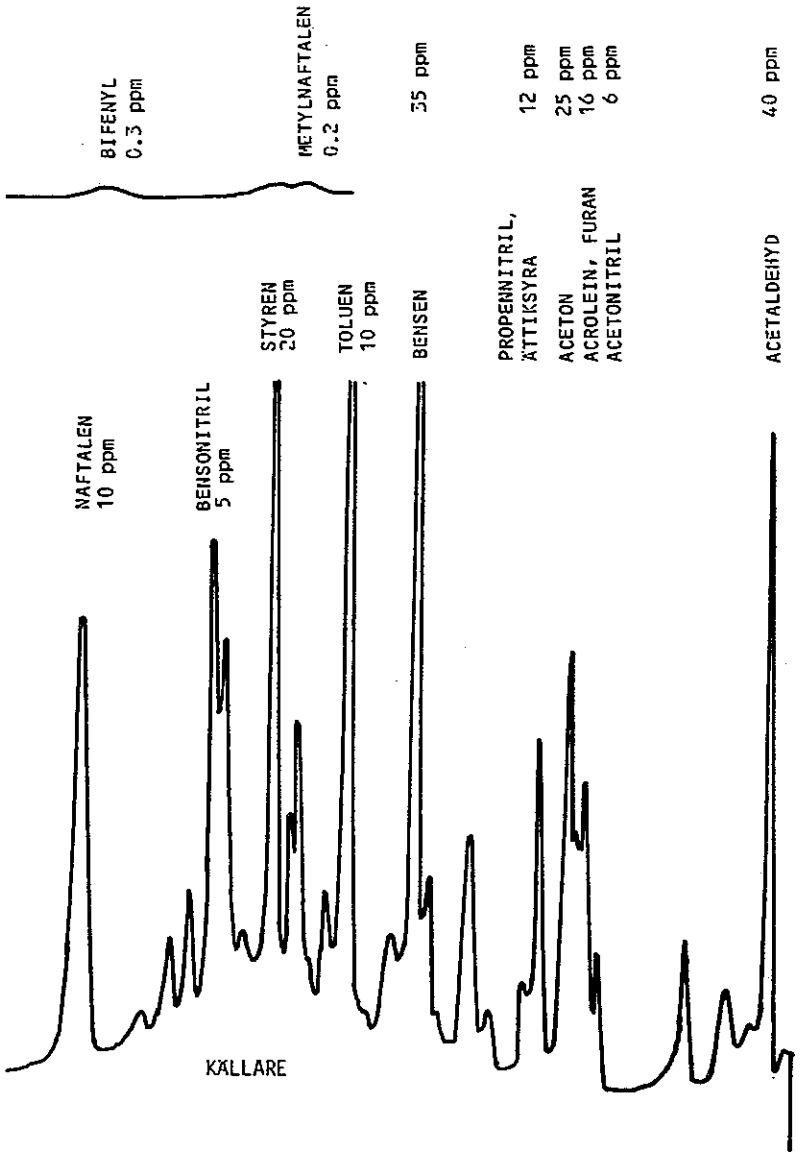
GÅRDSHUS: En återkommande fråga har varit om det är farligt att vistas i rök som slår ned bortom brandplatsen. Frågeställningen belyses delvis av detta exempel. Provet är taget på planen framför ett gårdshus där röken slår ned. Koncenrationerna är av samma storleksordning som medelkoncentrationen för lägenhetsbränder.



LÄGENHET: Jämfört med övriga lägenhetsbränder vi analyserat är denna brand ovanlig. Branden är lokaliserad till möbler av plast. Ur kromatogrammet är det uppenbart att möblerna är gjorda av styrenplast. Att notera är den höga koncentrationen av styren 30 ppm jämfört med CO 9 ppm.



KÄLLARE: De identifierade ämnena är typiska för bränder i trä och textilier. I detta prov är koncentrationen något högre än genomsnittet av källarbränder. Koncentrationen CO är farligt hög, dock är mängderna av irriterande ämnen som acetaldehyd och acrolein också höga vilket bör göra det svårt att arbeta i rummet en längre tid. Inslaget av plaster är vid denna brand mindre än genomsnittet för källarbränder.

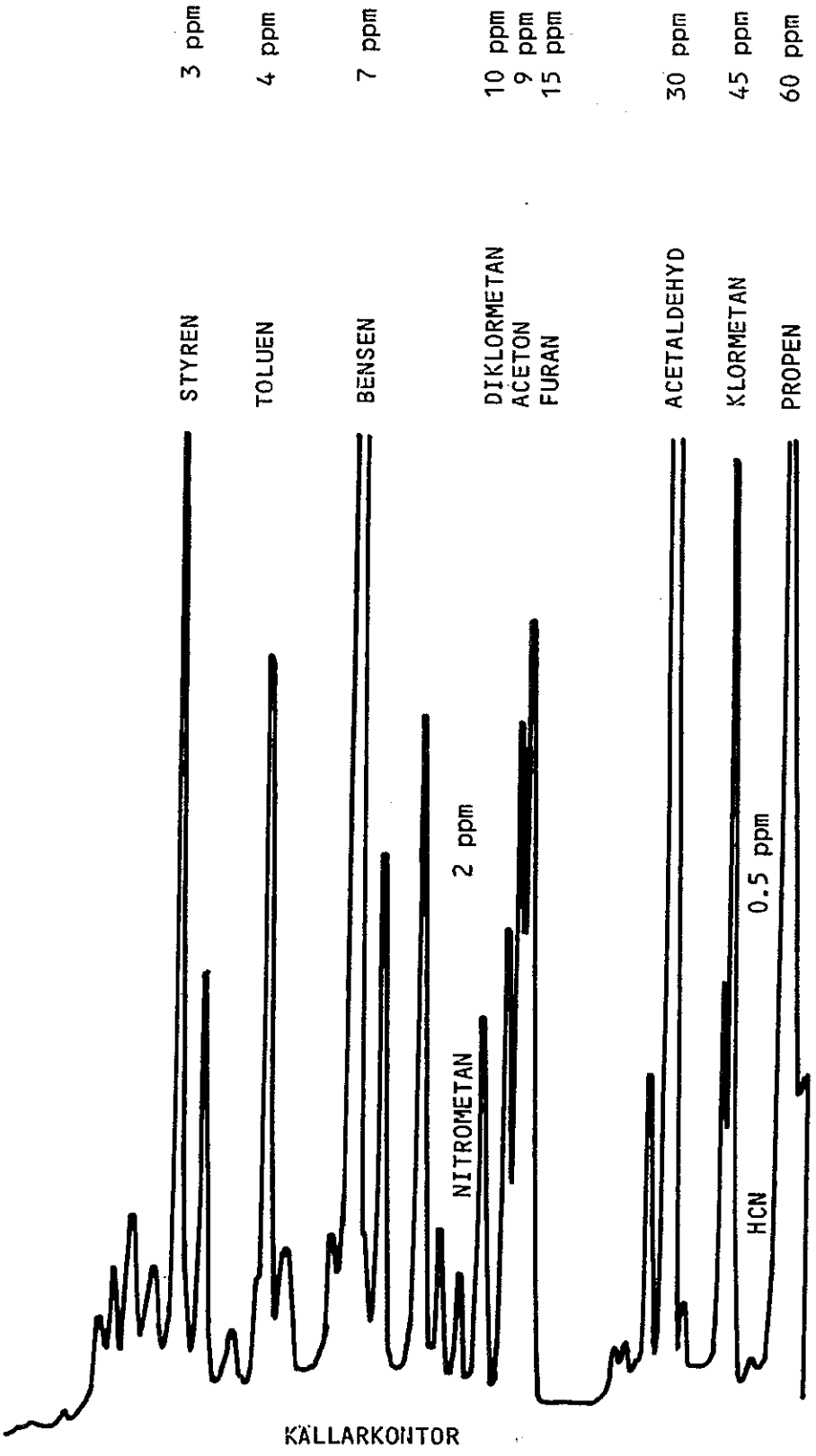


KÄLLARBRAND: Provet visar ett starkare inslag än normalt av nedbrytningsprodukter från plaster. Acetonitril, propennitril och bensonitril kommer från nedbrytning av en kväveinnehållande plast troligen polyuretan eller polyakrylonitril. Summan av de cyanidinnehållande organiska föreningarna motsvarar uppskattningsvis 20 mg/m^3 CN^-.
Den relativt stora mängden styren kan härledas till styrenplast, pyrolys av styren ger ansenliga mängder bensen och toluen, varför de höga koncentrationerna av dessa till viss del förklaras av styrenplast
Att märka i detta prov är den höga koncentrationen naftalen, även bifenyl har bildats i stora mängder.

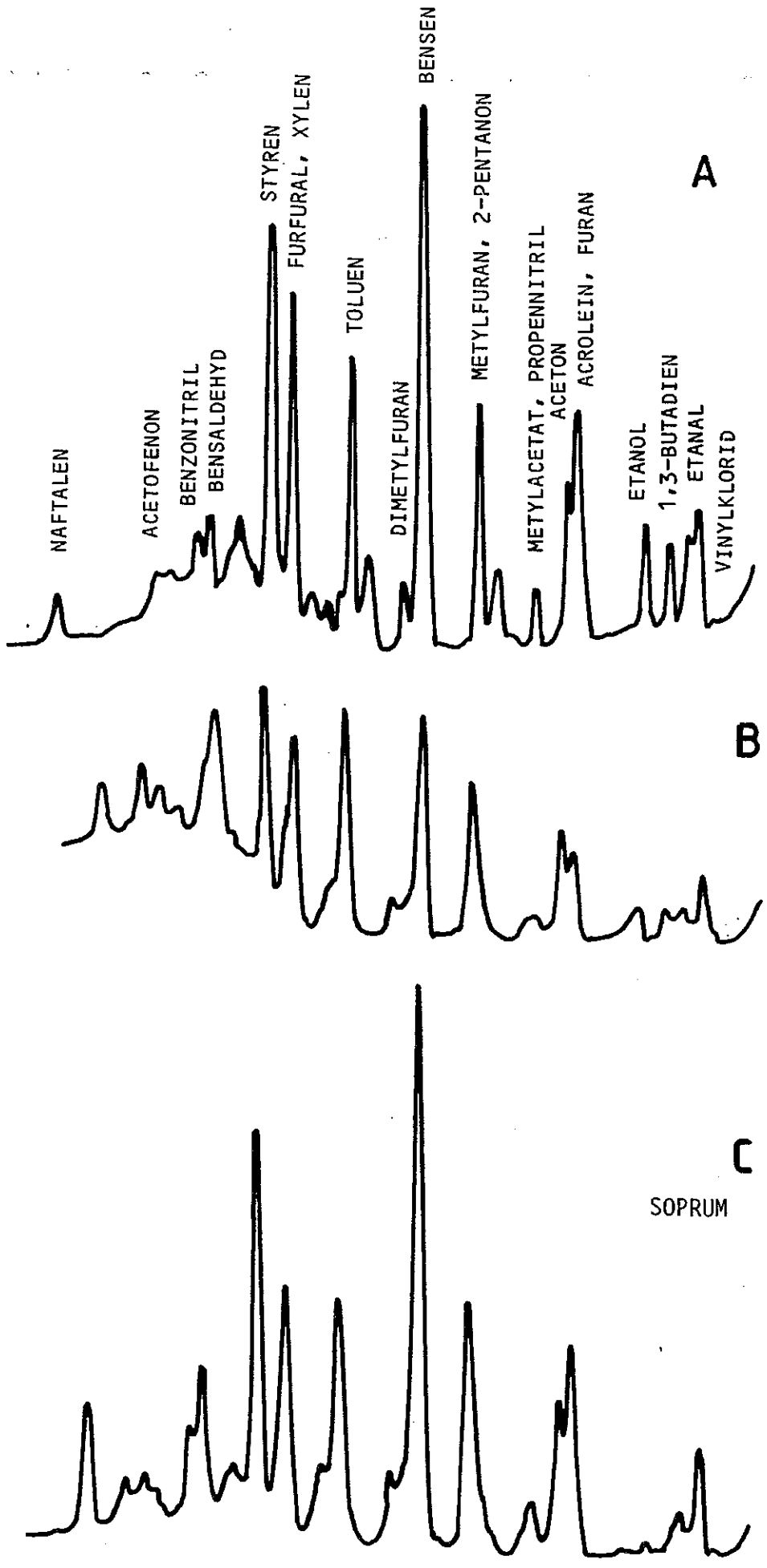
KÄLLARKONTOR: Kontor beläget i källare, provet taget i källaringången, 10 min från brandens början. Detta prov är intressant då det är ett av de få prover där HCN detekterats. I provet finns spår av andra nedbrytningsprodukter från uretanplast varför HCN och nitrometan kan komma från denna plast. Den höga koncentrationen klormetan kan komma från nedbrytning av PVC. Detta bör ha inneburit att provet innehöll mycket höga koncentrationer HCl, HCl är den dominerande nedbrytningsprodukten från PVC, emellertid har HCl ej ingått i analyserna inom detta projekt.

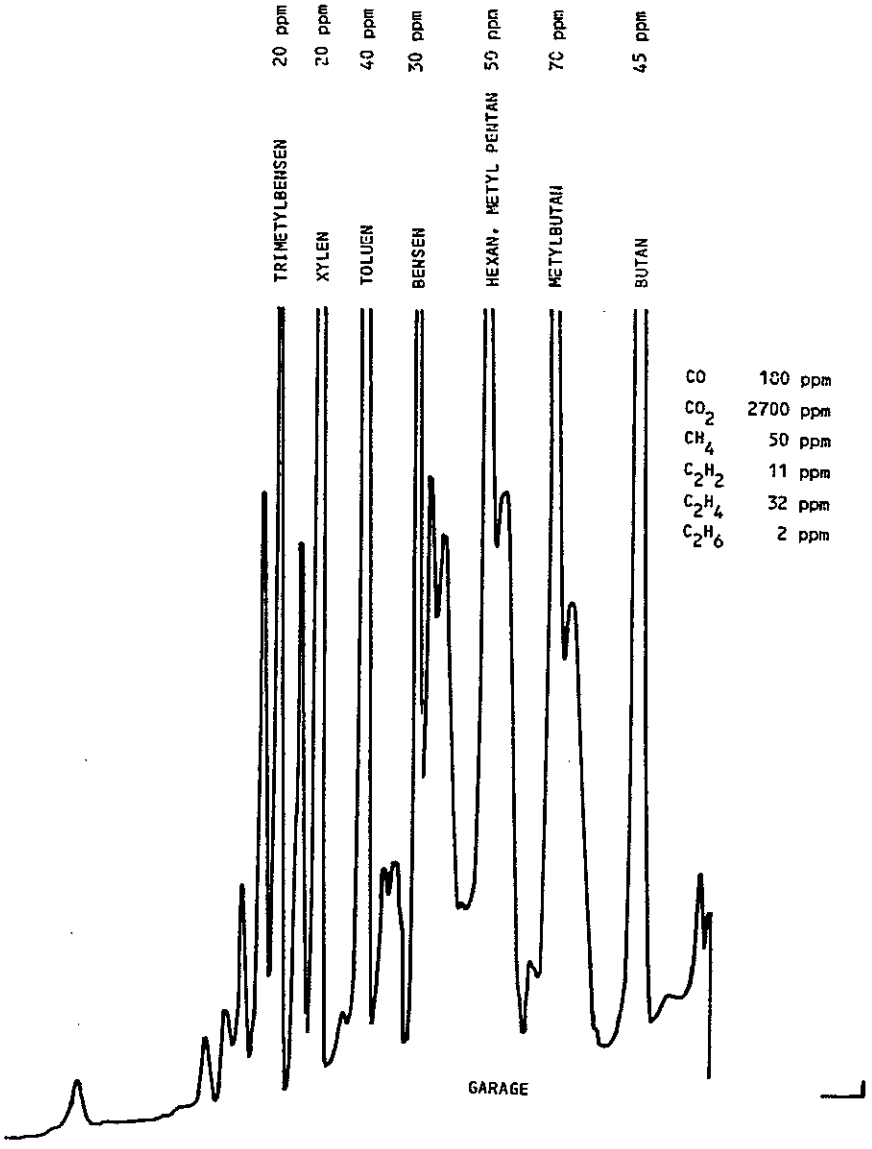
HCN anses som en av de farligare komponenterna i brandgaser emellertid kan de koncentrationer HCN som detekterats inom detta projekt betraktas som ofarliga och förvånansvärt låga. En orsak till de låga koncentrationerna kan vara att HCN är reaktiv och ombildas vid lagringen - en viss lagringstid mellan provtagning och analys är ofrånkomlig. En annan orsak kan vara att mängden HCN är låg vid det skede av branden då flertalet prover är tagna dvs under släckning.

Även om mängden HCN är liten kan totala cyanidinnehållet i ett prov vara stort pga stora mängder etylnitril, bensonitril etc.

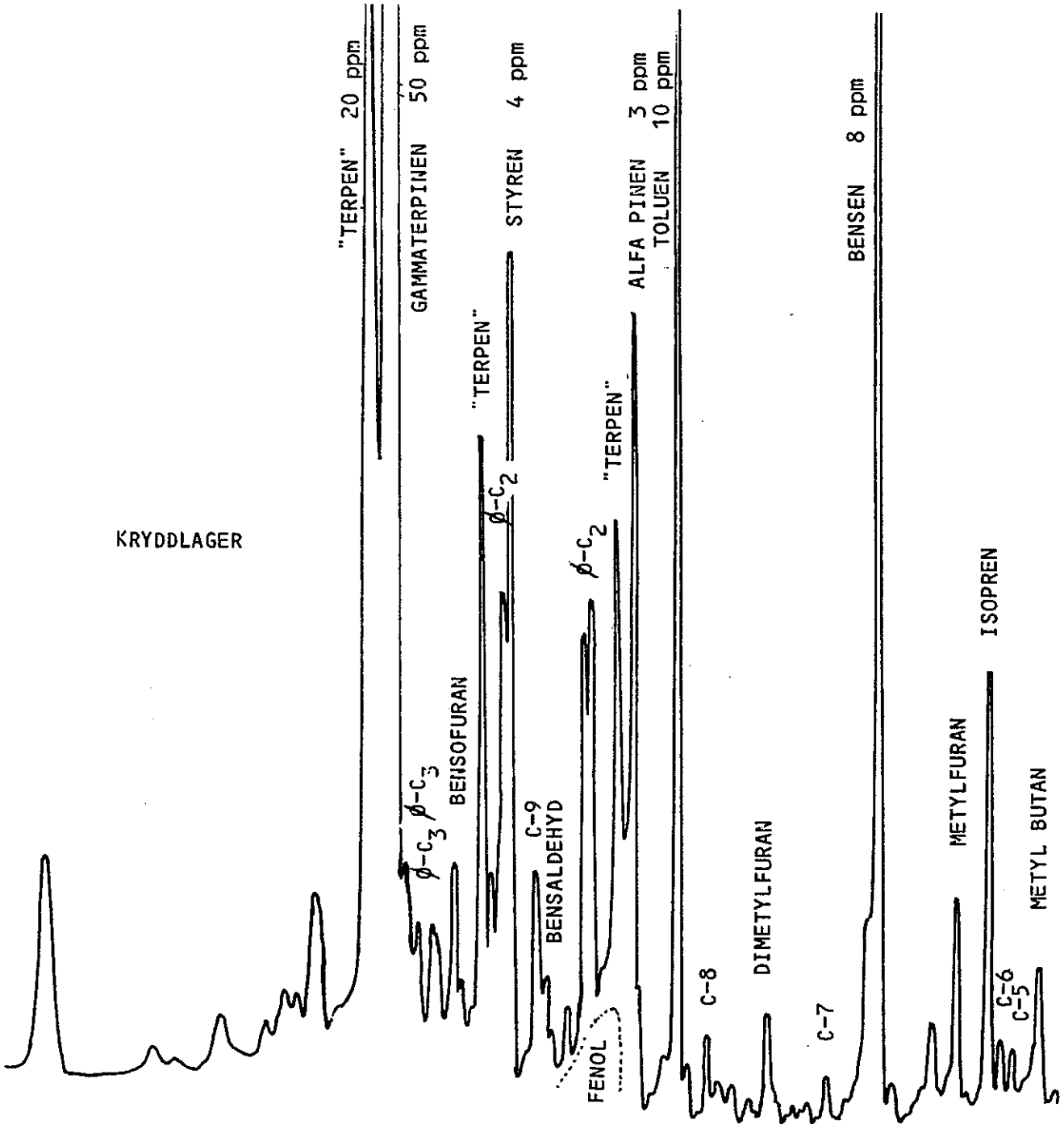

3 ppm
4 ppm
7 ppm
10 ppm
9 ppm
15 ppm
30 ppm
45 ppm
60 ppm
STYREN
TOLUEN
BENSEN
DIKLORMETAN
ACETON
FURAN
ACETALDEHYD
KLORMETAN
PROPEN
2 ppm
NITROMETAN
0.5 ppm
HCN
KÄLLARKONTOR

SOPRUM: En intressant fråga är hur brandgasens sammansättning förändras under brandförloppet. Exemplet är från en brand i ett soprum, proverna är tagna i närliggande utrymmen. A är taget ca 10 m från branden, ca 10 min från brandens början. B 4-5 m från härden, 13 min från början. C 6-7 m från härd, 18 min.
Ändringen i total intensitet mellan de tre analyserna är liten vilket tyder på en dåligt ventilerad brand. Jämförs de enskilda ämnena erhålls i fall A en något större del lättflyktiga ämnen, jämför 1,3-butadien. I C då branden släckts har andelen tyngre ämnen ökat, jfr naftalen.

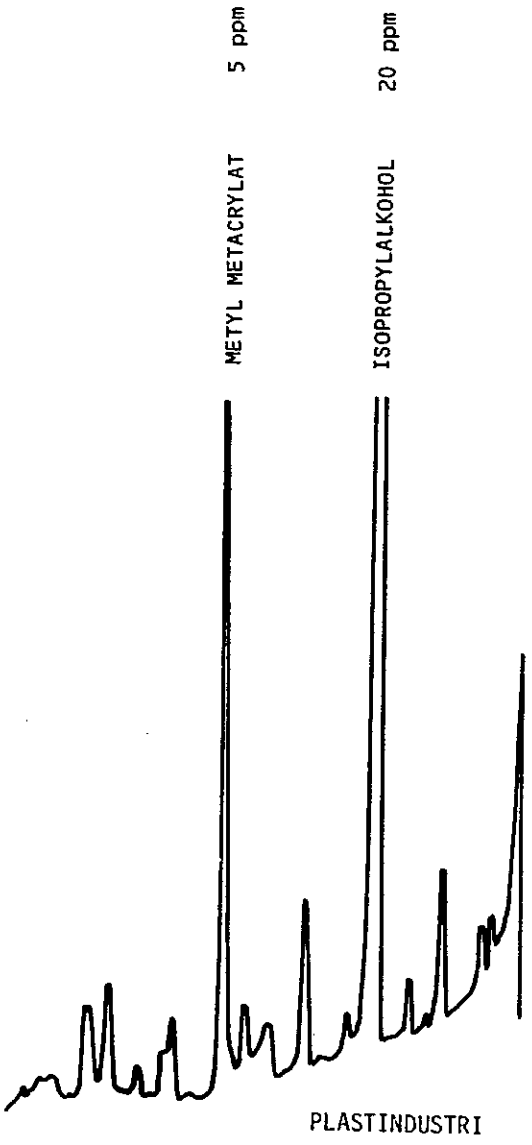

NAFTALEN
ACETOFENON
BENZONITRIL
BENSALDEHYD
STYREN
FURFURAL, XYLEN
TOLUEN
DIMETYLFURAN
BENSEN
METYLFURAN, 2-PENTANON
METYLACETAT, PROPENNITRIL
ACETON
ACROLEIN, FURAN
ETANOL
1,3-BUTADIEN
ETANAL
VINYLKLORID
A
B
C
SOPRUM



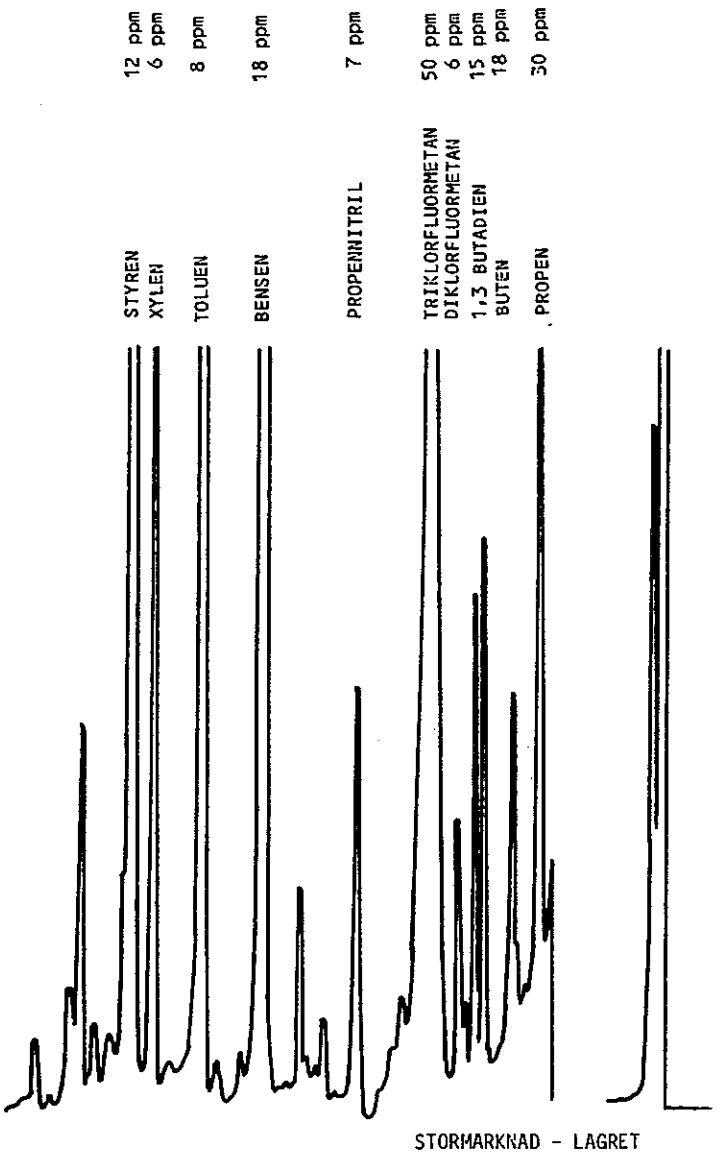
GARAGE: Provet är ganska typiskt för bränder i garage-bilverkstäder. Provet består huvudsakligen av oförbrännd bensin och olja samt nedbrytningsprodukter från dessa.



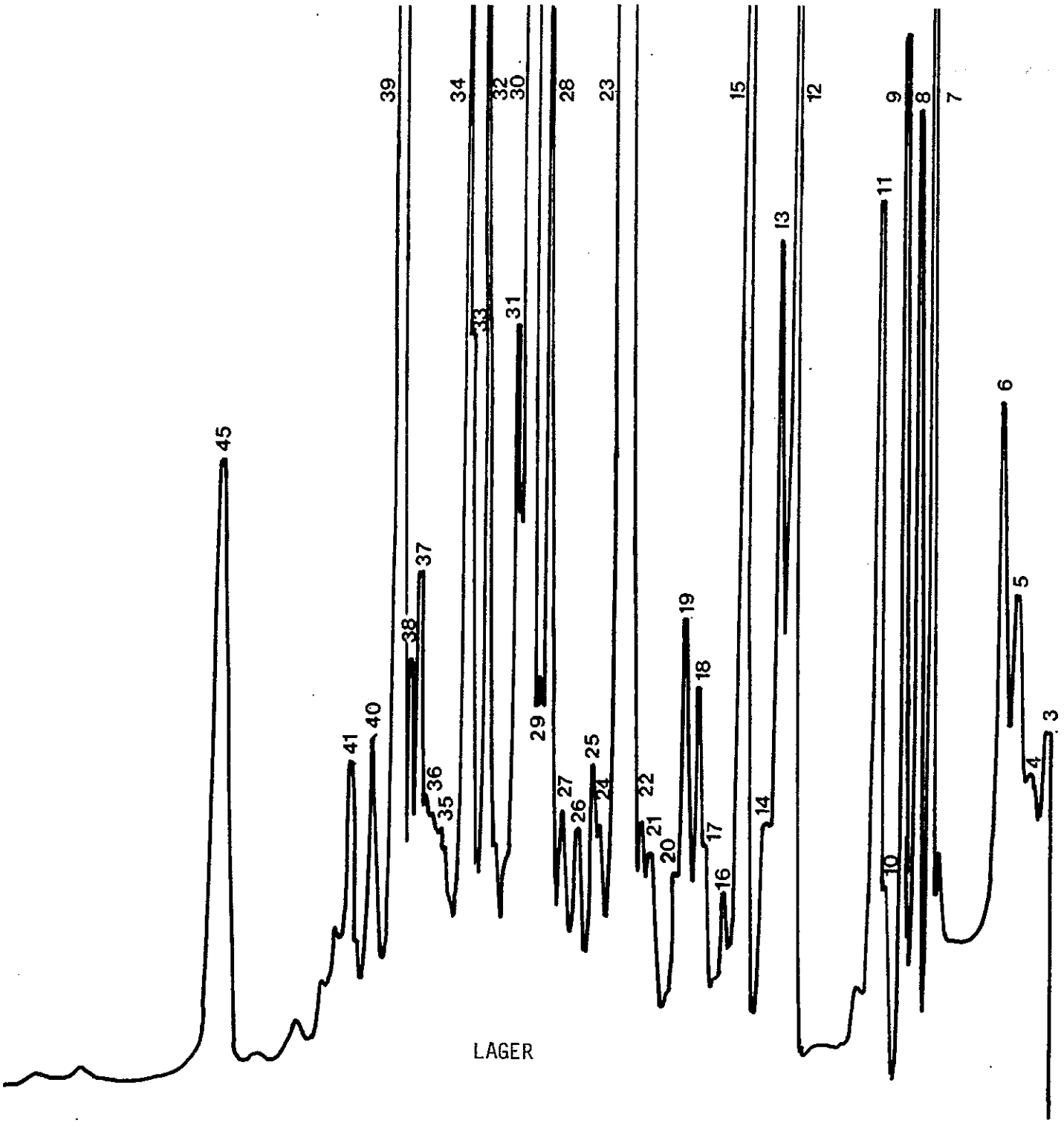
KRYDDLAGER: Denna något ovanliga brand utgör ett exempel på de överraskningar man stöter på vid analys av brandgaser. Provet kommer från en hälsokostaffär där lagret med kryddor har brunnit. Provet domineras av olika terpener.



PLASTINDUSTRI: Detta är ett exempel på att prover från industribränder ofta domineras av några enstaka ämnen i detta fall isopropylalkohol - ett lösningsmedel, och metylmetakrylat - sannolikt en nedbrytningsprodukt från plexiglas. I övrigt är koncentrationerna låga trots att provet är taget mitt inne i lokalen.



STORMARKNAD: Brand i isoleringsmaterial kring kylskåp, spisar etc. Provet taget ca 50 m från brandhärden, 20 minuter från brandens början. Röken var gul och lukten stickande. Provet domineras av freoner vilka bland annat används som kylmedia i kylskåp. Freonerna ger upphov till höga koncentrationer då de pga sin stabilitet har stor sannolikhet att passera brandhärden utan att brytas ned. I övrigt syns nedbrytningsprodukter från styrenplast samt mindre mängder från uretanplast.



LAGERLOKAL: Brand i lager innehållande kvävehaltig plast, sannolikt polyuretan. Provet taget i en dörröppning till huset. Provet är intressant då det kommer från analysseriens enda brand där polymera material ingått i stora mängder. Analysen är gjord i ett tidigt skede av projektet varför kvantiteringen är något osäker.
Summeras de cyanidinnehållande föreningarna i provet fås 203 ppm detta motsvarar approximativt 200 mg/m^3 CN^-.
Av denna mängd kommer endast ca 0.5 % från HCN.
För ämne och mängd på numrerade toppar hänvisas till TABELL 6.

Tabell 6

Föreningar identifierade i prov från brand i lagerlokal. (se sid 68).
? = osäker identifiering
--- = ej identifierad

Nr	ämne	konc (ppm)
3	vätecyanid	1
4	klormetan	0.5
5	propyn ?	2
6	metanol	4
7	etanal	20
8	1-buten	10
9	1,3-butadien	15
10	1-buten-3-yn ?	1
11	etanol	15
12	metylcyanid	35
13	aceton	50
14	---	
15	akrylonitril	50
16	nitrometan	1
17	dimetylketen ?	2
18	etylcyanid	4
19	metyl-etylketon	6
20	metakrylonitril	1
21	cyklohexadien	1
22	vinylklorid	1
23	bensen	200
24	pyrrol ?	1
25	---	
26	2-heptanon ?	1
27	metyl-morpholin	1
28	toluen	25
29	pyridin	6
30	cyklopentanon	50

31	——	
32	xylen, furfural	20
33	xylen	10
34	styren	20
35	C_3-bensen	1
36	C_3-bensen	1
37	fenol	15
38	bensaldehyd	10
39	bensonitril	100
40	inden	12
41	metyl-cyanobensen	10
42	metyl-cyanobensen	1
43	metyl-cyanobensen	1
44	di-vinylbensen	2
45	naftalen	35
46	metylnaftalen	2

4.1.2 Tabell över påvisade brandgaskomponenter

Tabellen nedan visar samtliga komponenter som påvisats i brandgaser under denna analysserie. Flertalet föreningar är identifierade genom jämförelse med referensspektra i "Cornu Massot, Compilation of Mass Spectral Data". För de vanligaste föreningarna är dessutom retentionstiden jämförd med känd standard.

Isomerer är ej medtagna i tabellen då dessa ej kan separeras på den använda kolonnen.

Tabell 7

metan
etan
eten
difluoreten
etyn (acetylen)
propen
propyn
propadien
difluordikloretan
svaveldioxid
formaldehyd
cyanväte
difluordiklormetan
metylamin
acetonitril
klormetan
isocyansyra
metylnitrit
metanol
acetaldehyd
metansyra
etannitril
buten

1-buten-3-ol
1,2- och 1,3- butadien
1,3- butadiyn
butan
isobuten
vinylklorid
etanol
metylisocyanat
kloretan
1-buten-3-yn
metylmetanoat
butyn
pentan
penten
cyklopentan
triklorfluormetan
acrolein (propenal)
propanal
metylcyanid
isobutan
furan
metylcyklobuten
metylbuten
diklormetan
aceton
klormetyleter
ättiksyra
etylcyanid
propannitril
metylacetat
isopren
koldisulfid
metylvinylketon
cyklopenten
metylbutan
cyklopentadien
dimetylbutan

2-metylpropenal (metacrolein)
propennitril
propenylklorid
metylpropanal
nitrometan
dimetylketen
hexen
allylvinyleter
propionnitril
metylfuran
vinylacetat
2-pentanon
etylacetat
metylpropylketon
2-propanon
5-hexen-2-on
triklormetan
isopropenylcyklopropan
metylpentan
hexyn
nitroetan
butanal
metyletylketon
metylcyklopenten
pyrrol
metylpenten
metacrylonitril
butanol
tetraklormetan
2-heptanon
hepten
metylmorfolin
hexan
cyklohexadien
pyridin
metylhexan
metylcyklopentadien

2-butenal
crotonaldehyd
heptan
bensen
metylisopropenylketon
trikloreten
dimetylfuran
metylcyklohexen
2-metyl-2-butensyra
okten
oktyn
metylheptan
oktan
oktadien
pentadion
dimetylpentan
metylisopropylketon
metylisobutylketon
tetrakloreten
2-propenylacetat
toluen
butylacetat
nonen
nonan
C_2-bensen
dihydropyran
etylokten
deken
pentenal
furfural
klortoluen
klorbensen
fenyletyn
n-iso-tertiär butylacetat
styren
vinylidencyanid
furfurylmetylketon

C_3-bensen
3-dimetylpyrazol
undeken
terpen
metylfenylbromid
d-limonen
diklorbensen
metylstyren
metylfuraldehyd
cyklopentanon
C_4-bensen
fenol
dodeken
bensaldehyd
bensonitril
bensofuran
cresol
2-formylmetylfuran
C_2-styren
C_4-bensen
inden
indol
tolualdehyd
metylcyanobensen
acetofenon
metylbensofuran
tolunitril
divinylbensen
metylinden
etylfenol
quinolin
malonsyra
bensolklorid
C_6-bensen
dimetylbesofuran
dimetyldihydroinden
triklorbensen

C_3-bensen
C_7-bensen
naftalen
ftalsyraanhydrid
tert-butylfenol
tert-butylcresol
metylnaftalen
flouren
bifenyl
dimetylnaftalen
tert-butylmetylcresol

Analysparametrar:

kolonn, Tenax med 1 % polyfenyleter, 1 m x 1.6 mm ID,
bärgas 20 ml/min, purge 4 ml/min
temperaturprogram
injektionsventil 180°
kylfälla 200°
Masspektrometer: separator 250°, jonkälla 210°,
multiplikator 1 kV, accelerationsspänning 3.5 kV,
elektronenergi 70 eV, trap current 60 µA,
scan 14 - 300 m/e på ca 2.5 sek

4.2 Oorganiska brandgaskomponenter

Under projektets framåtskridande har önskemål att kunna jämföra koncentrationen flyktiga organiska föreningar med koncentrationen CO vuxit sig allt starkare. Erforderliga resurser saknades emellertid och det var därför nödvändigt att konstruera viss utrustning på laboratoriet. Denna kunde färdigställas först mot slutet av projektet vilket medförde att utvärderingen av metoden kom att ske efter projektets avslutning.

19 ampuller analyserades med avseende på CO, CO_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4 och C_2H_6 (Tabell 8). CO anses som en av de största riskerna vid brand. Det är farligt att inandas 1 500 - 2 000 ppm under 1 timme (10).

Tabell 8

Prov nr	CO	CO_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2	C_{3-10}	C_{tot}	
483	680	7200	100	EA	EA	EA	-	140	-	bostad
464	0.6	310	0.9	EA	EA	EA	-	2	-	bostad
488	4.8	420	1.3	EA	EA	EA	-	6	-	"
492	9	390	13	EA	EA	EA	-	42	-	bostad
486	2	420	4	EA	EA	EA	-	17	-	"
484	79	1800	11	11	7.7	ED	18	60	89	garage
469	190	2700	52	20	48	3.1	71	270	390	"
491	94	2400	23	EA	EA	EA	-	120	-	"
456	110	2000	10	4.4	9.7	ED	14	15	39	snabbköp inv.
466	4	520	ED	ED	ED	ED	0	-	-	" utanför
166	190	1000	16	6.9	11	16	34	70	120	färghandel
457	1900	7500	220	4.3	27	24	56	100	380	källare
485	760	3300	100	2.1	13	10	25	57	180	"
495	96	1100	27	3.0	12	4.5	20	110	160	källare
518	1400	6300	230	27	140	24	220	290	740	"
465	310	5500	20	1.8	11	4.5	17	100	140	källare
460	2400	2.2%	120	11	42	30	83	130	330	"
470	150	2000	17	1.5	6.5	2.0	10	7	34	sprutlackeringsverkstad
462	500	4700	EA	7.4	9.0	5.5	22	22	-	"
$\bar{x}$=	470	3800	57	8.4	31	9.5	45	87	237	medelvärde
s=	700	5100	73	7.9	46	10	58	83	210	standardavvikelse

ED= ej detekterad EA= ej analyserad

koncentrationer i ppm

CO_2 är i sig relativt ofarlig men den stimulerar ökad andningsfrekvens, vilket leder till ökat intag av andra toxiska föreningar.

CH_4 och C_2H_x analyserades för att undersöka om dessa gav ett signifikant bidrag till den totala koncentrationen brännbar gas.

Tabellen ger att i två ampuller är koncentrationen så stor att det är farligt att arbeta i den miljö provet har tagits längre än 1 timme, i ampull 460 är dessutom koncentrationen CO_2 hög vilket kan stimulera ökad andning. Det skall understrykas att koncentrationerna är momentana värden och återspeglar ej brandmännens aktuella exposition.

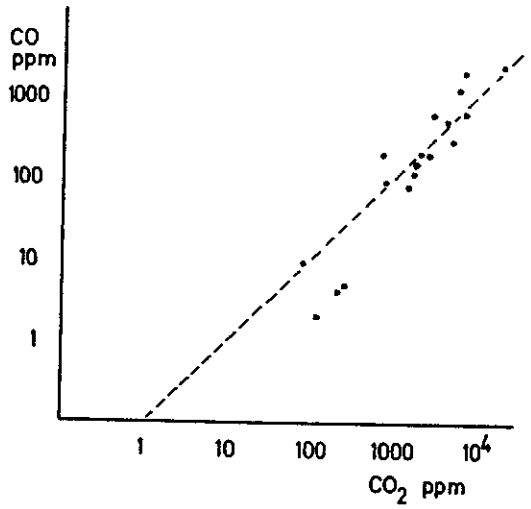
De ampuller som innehöll de högsta koncentrationerna CO kommer från källarbränder. Det är typiskt för dessa bränder att koncentrationen av produkter från ofullständig förbränning är hög, vilket beror på att källarbränder oftast är dåligt ventilerade.

En intressant effekt fås om man plottar koncentrationen CO mot konc CO_2 (Figur 20). Punktmängden kommer att ansluta sig till den räta linjen $c_{CO} = c_{CO} \times 10$. Det är visserligen logaritmiska skalor i figuren men det är ändå förvånande att anslutningen till linjen är så god, då mätvärdena kommer från både källarbränder och lägenhetsbränder. Det statistiska materialet är dock litet och vi har inga uppgifter om hur brandhärdarna varit ventilerade.

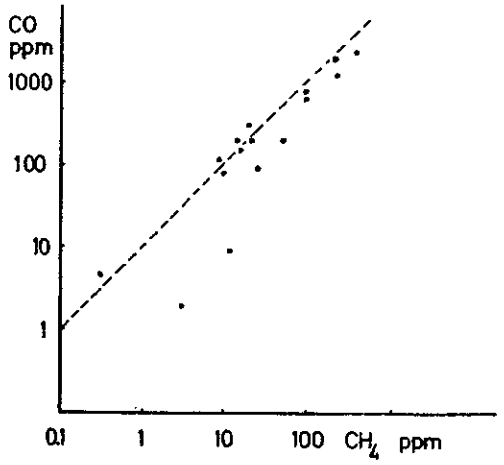
Avsättes i ett diagram konc CO mot konc CH_4 fås en viss anslutning till linjen $10 \times c_{CO} = c_{CH}$

(Figur 21). Vilket indikerar att konc kolmonoxid är ungefär 10 ggr så stor som den för metan.

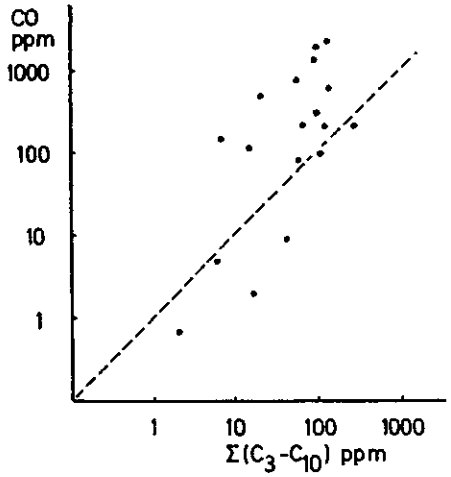
Avsätts konc CO mot konc C_3-C_{10} dvs CO mot summan av alla kolväten med mellan 3 och 10 kolatomer (Figur 22), erhålls en större spridning. Detta är naturligt då olika material skiljer sig starkt beträffande egenskaper att avge flyktiga komponenter vid en viss temperatur.



Figur 20. Koncentration CO som funktion av koncentration CO_2. Den streckade linjen är inlagd för att förtydliga figuren och utgör ej en korrelation.



Figur 21. Konc CO som funktion av konc CH_4.



Figur 22. Konc CO som funktion av konc C_3 - C_{10}.

5. SAMMANFATTNING OCH SLUTSATSER

Syftet med detta projekt var att undersöka brandmännens arbetsmiljö och hur den påverkats av den ökade användningen av plaster och kemikalier. Från bränder i hemmiljö är det emellertid endast i ett fåtal fall som rökgasproverna innehållit sådana mängder nedbrytningsprodukter från plaster att vi kan anta att hälsovådligheten i huvudsak bestäms av dessa ämnen.

Av bränder i hemmiljö visar prover från källare och soprum på höga koncentrationer av hälsovådliga föreningar, speciellt kan varnas för soprumsbränder. I dessa slutna utrymmen kan mycket höga rökgaskoncentrationer byggas upp vilka sprids i tillfartsvägarna när dörren öppnas. Soptunnorna har ett mycket varierande innehåll vilket vid brandgasanalysen ofta återspeglas av en mycket komplex sammansättning.

För industribränder gäller att koncentrationen av olika lösningsmedel samt dess nedbrytningsprodukter är hög, speciellt fås ofta stora mängder petroleumprodukter. Prover från dessa bränder domineras ofta helt av de kemikalier och material som ingår i tillverkningen.

Sammanfattningsvis kan sägas att vid en "normalbrand" utgör den lättflyktiga delen av brandgaserna (exklusive de permanenta gaserna) ingen akut eller kronisk hälsorisk, för brandmännen om dessa iakttager föreskriven försiktighet.

Det är på basis av tillgängligt analysmaterial svårt att förutsäga om vissa bränder utgör en större hälsorisk än andra vid släckningsarbete.

Förutom principen om förebyggande brandsyn krävs därför en effektiv personlig skyddsutrustning, för att så långt som möjligt eliminera riskerna för brandmännen. Övertrycksmask bör användas vid allt arbete inomhus ända tills branden är under kontroll samt det är känt vilka material som finns i brandhärden. Övertrycksmask bör även användas vid arbete utomhus i tät rök. Man bör undvika att vistas i rök som slår ned bortom brandplatsen om det är känt att brandhärden innehåller stora mängder kemikalier eller plaster.

Den riskbedömning som kan göras gäller exponering via andningsvägarna. Beträffande eventuella risker förknippade med hudexposition för brandgaser kan några uttalanden ej göras med det befintliga materialet som grund. Dock tycks riskerna vara små för de föreningar som analyserats.

Vad ovan sagts gäller kemiska hälsorisker för brandmän. För privatpersoner som befinner sig i en brinnande byggnad är situationen annorlunda. Dessa skall ta sig ut genom rökfyllda utrymmen - utrymmen som brandmännen ej ger sig in i utan sin skyddsutrustning. Därvid utsätts personerna för en mängd samverkande faktorer såsom: tjock rök, hetta, toxiska gaser, stress. En van brandman har dels sin skyddsutrustning dels har han genom träning skaffat erfarenheter att behärska dessa faktorer.

Personer som skall utrymma en byggnad tvingas ofta passera nära brandhärden. Det är ej självklart att de resultat som nåtts i detta projekt kan extrapoleras till att gälla nära brandhärden då brandgasen i detta läge ej är färdigbildad.

Görs ett försk till rangordning av de tre grupperna bränder med avseende på kemiska hälsorisker måste bränder vid industri och hantverkslokaler sättas i främsta rummet. I industrier finns ofta lager av lösningsmedel, kemikalier eller gaser. Det skall understrykas att även ett mindre lager (några kg) av kemikalier kan tillfälligt ge upphov till höga koncentrationer av toxiska komponenter.

En ganska vanlig brand som tillhör denna grupp är brand i garage och bilverkstäder. Proven innehåller i huvudsak oförbrännd bensin och olja samt dessas nedbrytningsprodukter. Inslaget av plaster är mindre markant. Ibland innehåller proverna något klorerat lösningsmedel vilket kan ha använts till avfettning.

Nummer två är bränder i källare och soprum. Vid dessa är det kolmonoxid som är den största faran. Dock gäller att källare ibland används som lagerlokal för t ex plastprodukter samt att det är omöjligt att förutse vad som finns i soprum. Detta medför att även andra komponenter är CO kan utgöra en hälsofara exv HCl.

Av de rökgasprover som innehållit höga koncentrationer har flertalet tillhört denna grupp. Att industribränder ändå bedöms vara mer vådliga beror på att det vid dessa bränder ofta identifierats enskilda komponenter i höga koncentrationer.

Nummer tre är bränder i lägenheter och villor. Här är ofta koncentrationen av CO och andra flyktiga komponenter relativt låg. Detta på grund av en bättre förbränning men dessutom är det lättare att undvika rökgaserna under släckningsarbetet.

I detta projekt har vi analyserat ett stort antal av de rökgaser som brandmän utsätts för vid släckning. Det kan invändas att ingen brand är den andra lik dvs att ur ett statistiskt material arbeta fram en typbrand vilken sedan läggs till grund för rekommendationer kan ej ensamt förebygga olyckor orsakade av rökgaser. Speciellt som det är svårt att få prover från olyckssituationer och tillbud, blir dessa situationer ej beskrivna i materialet. Flertalet av våra prover är tagna under gynnsamma förhållanden dvs när brandpersonalen har tid. Det gäller även att olyckstillfällen ofta är en följd av flera olyckliga omständigheter vilka ej kan beaktas inom ett till kemiska analyser begränsat projekt.

Avslutningsvis kan sägas att övertrycksmask är ett gott skydd mot rökgaser. Används den vid allt arbete i koncentrerade rökgaser är risken liten. Undantag finns dock t ex bränder i industrier och lager kan många situationer tänkas där även utspädda rökgaser har hög toxicitet.

6. MEDVERKANDE

Detta projekt hade ej kunnat genomföras utan ett stort antal engagerade personer till vilka härmed riktas ett varmt tack:

Brandingenjörer och brandmästare vid Stockholms brandkår vilka till vår fulla belåtenhet skött provtagningen.

Harald Frostling som startade projektet och som ständigt varit den pådrivande kraften.

Referensgruppen vars idéer berikat projektet.

Gunnar Widmark som genom idén till vakuumampullen gjort projektet genomförbart.

Ulf Stenberg och Sven Jacobsson vilka varit ett ovärderligt stöd vid sammanställandet av denna rapport.

Alla "D-kursare" vilka gjort examensarbeten inom brandgasprojektet.

Samt Mikael Rosén som gjorde omslaget.

7. REFERENSER

1. W Gundersen and O Høyland, Brennbarhet og røykdannelse samt gaskromatografisk analyse av röyk hos bygningsmaterialer spesielt plastmaterialer, Rapport nr 7, Norges Branntekniske laboratorium, Materielprøvningsanstalten (1975).

2. W D Wolley and P J Fardell, The prediction of combustion products, Fire research, 1 (1977) 11 - 21.

3. S Berg, S Jacobsson and B Nilsson, Evaluation of an evacuated glass sampler for the analysis of volatile organic compounds in ambient air, J Chromatographic science vol 18 (1980) 171 - 179.

4. S Berg, H Frostling and S Jacobsson, Chemical analysis of fire gases with gas chromatography - mass spectrometry, International symposium on the control of air pollution in the working environment. ILO-conferens, Stockholm 1977, Part 1, 309 - 321.

5. G L Nelson, Fire and polymers, Chemistry vol 51 No 5 (1978) 22 - 27.

6. Tenax GC, Technical bulletin No 27, Applied science laboratories inc, P O Box 440, State college Penn 16801.

7. R van Wijk, The use of poly-para-2,6-diphenyl-phenylene-oxide as an pourous polymer in gas chromatography, J Chromatography Science Vol 8 (1970) 418 - 420.

8. M Novotny, M L Lee and K D Bratle, Some analytical aspects of the chromatographic headspace concentration method using a pourous polymer, Chromatographia vol 7 No 7 (1974) 333 - 338.

9. S Berg and H Frostling, Mass spectrometric analysis of combustion gases, FoU-Brand Vol 1 (1977) 14 - 16.

10. N Harrison, A review of techniques for the measurement of carbon monoxide in the atmosphere, Ann Occup Hyg Vol 18 (1975) 37 - 34.