

Entwicklung und Charakterisierung eines GC/MS- Systems für zeitlich hochaufgelöste Flugzeugmessungen

Dissertation

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Bergischen Universität Wuppertal
Fachbereich C: Mathematik und Naturwissenschaften

von

Markus vom Scheidt

Wuppertal 2013

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20140709-113129-8

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20140709-113129-8>]

Zusammenfassung

Um Transportprozesse in der Atmosphäre genauer zu untersuchen, können Luftmassen mit beispielsweise perfluorierten Kohlenwasserstoffen (PFC) künstlich markiert werden. Für die Vermessung dieser Luftmassen ist ein Messsystem erforderlich, das besonders hohe Ansprüche erfüllen muss. Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines vollautomatischen GC/MS-Systems (Gaschromatograph/Massenspektrometer) zur in situ Messung von PFC. Die PFC sollen noch mehrere Tage nach Freisetzung detektiert werden können, weshalb eine Reproduzierbarkeit von 2 % bei einem Detektionslimit von wenigen ppq angestrebt wurde. Außerdem ist eine hohe zeitliche Auflösung erforderlich, da das Messsystem bei Flugzeugmissionen eingesetzt wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das GC/MS-System entwickelt und charakterisiert. Es ist ein Modul des Messinstruments HAGAR-IV (High Altitude Gas AnalyzeR IV) und Teil des Instrumentenpaketes PERTRAS (PERfluorocarbon TRAcEr System).

Mit dem neuen HAGAR-IV-GC/MS sind zeitlich hochaufgelöste Messungen möglich. Mehrere perfluorierte Kohlenwasserstoffe mit unterschiedlichen Massen werden mit einer zeitlichen Auflösung von 35 s gemessen. Alternativ kann eine Auswahl von halogenierten Kohlenwasserstoffen mit einer zeitlichen Auflösung von von 50 s gemessen werden. Um diese hohe zeitliche Auflösung zu erzielen, ist eine optimale chromatographische Trennung erforderlich. Um diese zu erreichen, wird basierend auf theoretischen Überlegungen eine Methode vorgestellt, um die relevanten chromatographischen Parameter Trägergasgeschwindigkeit, Säulenlänge und Säulentemperatur für eine vorgegebene Retentionszeit zu optimieren. Die dabei abgeleitete retentionszeitoptimierte Trägergasgeschwindigkeit ist für dünn beschichtete Säulen um den Faktor $\sqrt[4]{2}$ größer als die effizienzoptimierte Trägergasgeschwindigkeit. Die optimale Temperatur muss in diesem Fall so gewählt werden, dass der Retentionsfaktor 1,76 beträgt.

Die Probenübergabepprofile müssen für eine hohe zeitliche Auflösung möglichst schmal sein. Daher werden neu entwickelte Fokussierfallen mit einem Fassungsvermögen von maximal 90 µl vorgestellt. Die Heizrate beträgt bis zu 80 °C/s und liefert Probenübergabepeaks mit einer Breite von zwei Sekunden. Die Abkühldauer von 250 °C auf 50 °C beträgt 30 s.

Es wird mit zwei Messkanälen zeitlich versetzt gemessen. Während sich ein Kanal im Adsorptionsmodus befindet, ist der andere im Desorptionsmodus. Durch abwechselnde Adsorption ist eine kontinuierliche Probensammlung möglich. Die zeitliche Auflösung wird damit gegenüber der Zykluszeit eines Kanals verdoppelt. Die minimale Zykluszeit eines Kanals ist durch die Dauer der Adsorption, der Probenübergabe und des Abkühlvorgangs auf 70 s begrenzt.

Das Messsystem wurde für zwei ausgewählte PFC (Perfluoromethylcyclopentan kurz PMCP und Perfluoromethylcyclohexan kurz PMCH) charakterisiert. Es wurde gezeigt,

dass das Messsystem im Bereich von ca. 1 ppq bis 10 ppb bei einem Probenvolumen von 440 ml ein lineares Signal als Funktion des Mischungsverhältnisses liefert. Das Detektionslimit liegt für diese beiden PFC unterhalb von 1 ppq und die Reproduzierbarkeit der Messungen liegt bei atmosphärischen Hintergrundmischungsverhältnissen bei 1,6 % für PMCP bzw. bei 3,4 % für PMCH. Bei einem erhöhten Mischungsverhältnis (11 ppt) betragen die Reproduzierbarkeiten 0,5 % (PMCP) bzw. 0,6 % (PMCH).

Werden Proben mit großen PFC-Mischungsverhältnissen gemessen, entstehen im Messsystem Memory-Effekte, die auf nachfolgende Messungen mit geringeren Mischungsverhältnissen negative Auswirkungen haben. Es wird gezeigt, dass innerhalb von sechs Messungen die Kontamination des Systems um einen Faktor 10000 reduziert ist. Für eine schnellere Reduktion sind Umbauarbeiten am Messsystem durchzuführen, so dass unter anderem die verwendeten Ventile geheizt werden können.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Spurengase als Tracer für Luftbewegungen	2
1.2 Künstlich erzeugte Spurengase	3
1.3 Bestehende Messinstrumente der Gaschromatographie	7
1.3.1 Flugzeuggetragene Chromatographen ohne Anreicherung	8
1.3.2 Flugzeuggetragene Chromatographen mit Anreicherung	10
1.3.3 Zusammenfassung der existierenden Messinstrumente	16
1.4 Ziel dieser Arbeit	17
2 HAGAR-IV – Das Instrument	19
2.1 Modul 0 – Gasversorgung und Steuerrechner	22
2.2 Modul 1 - GC/MS	23
2.2.1 Massenspektrometer	26
2.2.2 LI-COR	27
2.3 Modul 2	28
3 Optimierung der Chromatographie für kurze Retentionszeiten	29
3.1 Grundlagen der Chromatographie	30
3.1.1 Das Prinzip der Chromatographie	30
3.1.2 Temperaturabhängigkeit der Retention	31
3.1.3 Auflösungsvermögen	33
3.1.4 Die Bodenhöhe	34
3.1.5 Optimierungsparameter	38
3.2 Optimale Trägergasgeschwindigkeit für maximale Trennleistung	40
3.2.1 Geringes Druckgefälle	40
3.2.2 Hohes Druckgefälle	42
3.3 Optimale Trägergasgeschwindigkeit für maximale Trennleistung pro Zeit	45
3.3.1 Bodenhöhe pro Zeiteinheit	45
3.3.2 Optimale Trägergasgeschwindigkeit bei gegebener Säulenlänge (SOL)	46
3.3.3 Optimale Trägergasgeschwindigkeit bei gegebener Bodenzahl (SON)	49
3.3.4 Optimale Trägergasgeschwindigkeit bei gegebener Retentionszeit (SOT)	51
3.3.5 Vergleich von SOT- und SON-Optimierung mit der EO-Optimierung	54
3.3.6 Vergleich von SOT-, SOL-, und EO-Optimierung	57
3.4 Überblick über die optimalen Trägergasgeschwindigkeiten	62
3.5 Temperaturoptimierung für die Chromatographie	65
3.5.1 Temperaturabhängigkeit der Trägergasgeschwindigkeit	65
3.5.2 Bestimmung der optimalen Temperatur	68
3.5.3 Optimale Arbeitstemperatur bei mehreren Analyten	73
3.6 Einfluss weiterer Parameter	75
3.7 Fazit des Kapitels	78

4 Entwicklung des HAGAR-IV-GC/MS	82
4.1 Entwicklung einer Fokussierfalle	83
4.1.1 Kühlelement der Fokussierfalle	84
4.1.2 Das Heizelement der Fokussierfalle	85
4.1.2.1 Aufbau der Fokussierfalle	85
4.1.2.2 Desorptionseigenschaften in Abhängigkeit von der Heizrate	87
4.1.2.3 Desorptionseigenschaften bei verschiedenen Desorptionsflüssen	89
4.1.2.4 Ansteuerung und Elektronik der Fokussierfalle	94
4.1.2.5 Zusammenfassung zu der entwickelten Fokussierfalle	95
4.2 Entwicklung der Bauelemente zur Gaschromatographie	97
4.2.1 Ofen für die Vorsäule	97
4.2.2 Ofen für die Hauptsäule	98
4.3 Mechanische Konstruktion	100
4.3.1 Zulässiges Gewicht und Schwerpunktlage	101
4.3.2 Vorgaben für den Festigkeitsnachweis	103
4.3.3 Durchführung des Festigkeitsnachweises	105
4.3.3.1 Schraubenverbindungen am HAGAR-IV-GC/MS	105
4.3.3.2 Konstruktion des HAGAR-IV-GC/MS	106
4.3.4 Ermittelte Schwerpunktlage des HAGAR-IV-GC/MS	107
4.3.5 Das HAGAR-IV-GC/MS	110
4.4 Die Datenaufnahme	113
4.5 Fazit des Kapitels	116
5 Charakterisierung des HAGAR-IV GC/MS	117
5.1 Charakterisierung der Temperaturregelungen	118
5.1.1 Temperaturcharakterisierung der Fokussierfalle	118
5.1.2 Temperaturcharakterisierung der Vorsäule	120
5.1.3 Temperaturcharakterisierung der Hauptsäule	124
5.2 Identifikation von Analyten	127
5.2.1 Identifikation von perfluorierten Kohlenwasserstoffen	128
5.2.2 Identifikation von halogenierten Kohlenwasserstoffen	130
5.2.3 Ermittlung der optimalen Säulenlänge	132
5.3 Trocknung der Luftprobe	135
5.4 Charakterisierung der Fokussierfalle	136
5.4.1 Durchbruchvolumen der Fokussierfalle	136
5.4.2 Desorptionseigenschaften der Fokussierfalle	139
5.5 Reproduzierbarkeit	144
5.6 Linearitätstests	150
5.7 Kontaminationsproblematik	157
5.7.1 Temperatureinflüsse der 2-Positionsventile	159
5.7.2 Kontaminationen in den Pumpen und der Trocknungsfalle	161
5.7.3 Kontaminationen bei der Adsorption	164
5.7.4 Kontaminationen nach der Desorption	167

5.7.5 Kontaminationen: Zusammenfassung und Verbesserungen des Systems	168
5.8 Limitierende Faktoren in der Analysezeit	170
5.8.1 Adsorptionsvolumen	170
5.8.2 Fokussierfalle	171
5.8.3 Vorsäule mit Rückspülfunktion	171
5.8.4 Chromatogrammdauer	172
5.9 Fazit des Kapitels	174
6 Zusammenfassung und Ausblick	176
7 Anhang	180
7.1Anhang A: Refokussierung der Analyten auf der Säule	181
7.2Anhang B: Verwendete Komponenten mit Hersteller und Spezifikation	182
7.3Anhang C: Zusatzinformationen zur Thermoadsorption & Thermodesorption	188
7.4Anhang D: Zusatzinformationen zum LTM – Modul	199
7.5Anhang E: Verrohrung der Gasversorgung	202
7.6Anhang F: Volatiles MegaMix® Standard With Gases	203
7.7Anhang G: Exemplarischer Festigkeitsnachweis	206
7.8Anhang H: Die Datenaufnahme	209
8 Abbildungsverzeichnis	215
9 Tabellenverzeichnis	222
10 Abkürzungsverzeichnis	224
11 Literaturverzeichnis	230
12 Danksagung	237
13 Verrohrungsdiagramm	238

Kapitel 1

Einleitung

Die Atmosphäre, die das Leben auf der Erde ermöglicht, ist sehr komplex und wird in vielen Bereichen nicht verstanden. Ende des 18. Jahrhunderts bestimmte Henry Cavendish den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre auf 21%. Seitdem wurden die Inhaltsstoffe der Atmosphäre weiter erforscht. Die Hauptbestandteile der Atmosphäre sind heutzutage weitestgehend bekannt, dennoch stellt die Vermessung der kleinen Mischungsverhältnisse eine große Herausforderung dar.

In der gesamten Atmosphäre gibt es horizontalen und vertikalen Lufttransport. Großskalige Luftbewegungen wurden in vielen Studien bereits untersucht und weitestgehend verstanden. Um die Atmosphäre realistisch in Modellen wiedergeben zu können und zuverlässige Prognosen über die Entwicklung der Atmosphäre treffen zu können, müssen auch Transport- und Vermischungsprozesse auf kleineren Skalen detailliert verstanden sein. Zum besseren Verständnis solcher Transport- und Mischungsprozesse und zur Validierung der Modelle sind möglichst hoch aufgelöste Messdaten erforderlich, die auf unterschiedlichste Art und Weise gewonnen werden können. Solche Daten werden mit Fernerkundungsgeräten, wie zum Beispiel Satelliten, oder „in situ“-Geräten (lat.: für „an Ort und Stelle“) gewonnen, wobei letztere im allgemeinen eine höhere räumliche Auflösung und Messgenauigkeit erreichen. Der Nachteil von in situ Messungen im Vergleich zu Satellitenmessungen liegt in der Aufzeichnung von einzelnen Datenpunkten anstelle einer dreidimensionalen Messung.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung eines in situ Messsystems. Mit diesem können verschiedene Spurengase in der Troposphäre und unteren Stratosphäre zeitlich hoch aufgelöst vermessen werden. Als Forschungsplattformen dienen in erster Linie Flugzeuge.

1.1 Spurengase als Tracer für Luftbewegungen

Die Hauptbestandteile der Luft sind ca. 78% Stickstoff, 21% Sauerstoff und 1% Argon. Zu diesen Hauptbestandteilen kommen viele verschiedene Spurengase mit sehr kleinen Mischungsverhältnissen. Obwohl Spurengase nur einen kleinen Bestandteil der Atmosphäre ausmachen, sind sie dennoch von großer Bedeutung. Ein bekanntes Beispiel für den Einfluss von Spurengasen ist die Ozonzerstörung durch Fluorchlorkohlenwasserstoffe. Viele Spurengase werden am Erdboden emittiert, wobei sie einen biogenen oder anthropogenen Ursprung besitzen können.

Es gab in der Vergangenheit viele Experimente, bei denen Spurengase von Flugzeugen aus vermessen wurden [z.B. Volk et al., 1996; Ray et al., 2008; Herman et al., 1998; Werner et al., 2010; Homan et al., 2010; Jost et al., 2002; Hösen und Referenzen darin, 2013]. Spurengase, mit denen Transport- und Mischungsstudien durchgeführt werden, bezeichnet man als Tracer. Sind die Zeitskalen für den Abbau von Spurengasen wesentlich größer als die Zeitskalen der globalen Zirkulation, so entsteht eine näherungsweise homogene Spurengasverteilung in der gesamten Atmosphäre. Verringern sich die Mischungsverhältnisse von Spurengasen während des Transports, können durch Messungen Rückschlüsse bezüglich der Transport- und Mischungsprozesse vorgenommen werden. Hierfür werden beispielsweise die Spurengase N_2O , CH_4 , CO oder FCKWs verwendet.

Ein Beispiel für Untersuchungen von Transport- und Mischungsprozessen in der Stratosphäre stellt die Korrelationsmethode zwischen Spurengasen dar. Eine lineare Beziehung der Spurengase zueinander ergibt sich, wenn deren chemische Lebensdauer länger ist als die Dauer des vertikalen Transports. Für ein Spurengas, dessen atmosphärische Verweildauer durch den Austrag aus der Stratosphäre bestimmt ist, kann aus der Steigung der Spurengaskorrelationen in der unteren Stratosphäre ihre atmosphärische Verweildauer bestimmt werden [Plumb und Ko, 1992].

Weiter kann aus einer Korrelationsanalyse beispielsweise auch der Ozonverlust des Polarwirbels abgeschätzt werden, der durch Mischungsprozesse mit den mittleren Breiten stattfinden kann. Anhand der Mischungsverhältnisse kann ebenfalls das mittlere Alter eines Luftpaketes bestimmt werden [Volk et al., 1997].

1.2 Künstlich erzeugte Spurengase

Für die Beobachtung von Transport-, Mischungs- und Verdünnungsprozessen können auch zusätzliche Spurengase gezielt in der Atmosphäre frei gesetzt werden. Die Luftmasse, die durch die erhöhte Spurengaskonzentration markiert ist, kann auf ihrem weiteren Weg verfolgt werden (Lagrange-Experiment) und ermöglicht somit Rückschlüsse auf die Dynamik. Die Markierungen bestehen aus Spurengasen, die möglichst lange (etwa mehrere Tage) nach Freilassung noch zu finden sein sollen. Die verwendeten Spurengase dürfen dementsprechend kaum in der Atmosphäre vorkommen, da die Markierung sonst schnell im atmosphärischen Hintergrund verschwinden würde.

Luftmassenverfolgungen durch Tracerexperimente sind wichtig, um die Luftqualität, den Transport von Luftverschmutzung, chemische bzw. dynamische Prozesse in der Atmosphäre und die Lebenszyklen der Wolken zu untersuchen. Außerdem können Tracerexperimente für die Entwicklung und Verbesserung von Transportmodellen genutzt werden. In der Vergangenheit diente oft Schwefelhexafluorid (SF_6) als künstlich erzeugter Tracer. Perfluorierte Kohlenwasserstoffe (PFC) haben gegenüber SF_6 den Vorteil, dass die Hintergrundkonzentrationen um einen Faktor 1000 niedriger sind. Demnach können bei gleicher freigesetzter Menge die Luftmassen wesentlich länger verfolgt werden, bevor sich die künstlich erzeugte Konzentration durch Mischung der Hintergrundkonzentration annähert. Aus diesem Grund wurden seit 1980 viele Tracerexperimente mit PFC anstelle von SF_6 durchgeführt [Watson et al., 2007; Simmonds et al., 2002].

Es eignen sich perfluorierte Kohlenwasserstoffe (*engl.: perfluoro carbon; abgekürzt: PFC*) besonders gut, da der Hintergrund Mischungsverhältnisse von nur wenigen ppq (*parts per quadrillion* = Teile pro 10^{15} Teile) aufweist. PFC finden in der Industrie kaum Verwendung. Sie entstehen nur in der Halbleiterherstellung und bei der Verhüttung von Aluminium als Nebenprodukt [Rhoderick et al., 2001]. PFC finden zusätzlich in der Medizin Anwendung, z.B. bei Flüssigkeitsatmung, wo der Sauerstoffaustausch durch eine mit Sauerstoff angereicherte Flüssigkeit erfolgt [Davies und Duster, 2011], oder bei Augenoperationen [Monshizadeh und Haimovici, 1995]. Wegen der wenigen Anwendungsgebiete haben die Substanzen eine sehr geringe Hintergrundkonzentration in der Atmosphäre.

PFC werden seit ungefähr 30 Jahren gezielt freigesetzt, um Transportprozesse in der unteren Troposphäre zu untersuchen [z.B. Ferber et al., 1986; Nodop et al., 1998; Cook et al., 2000; Galdiga und Greibrokk, 2000]. Mit dieser Technik kann der Transport von Luftmassen direkter analysiert werden als mit natürlichen Tracern. Bei den meisten durchgeführten Experimenten mit künstlichen Tracern wurden PFC in Bodennähe freigesetzt und an Bodenstationen gemessen. In Ausnahmefällen wurden PFC in der Grenz-

schicht mit kleinen Flugzeugen gemessen [z.B. D'ottavio et al., 1986]. Beispiele für Kampagnen sind ANATEX (Across North America Tracer Experiment) [Draxler und Heffter, 1989], TRANSALP (A Tracer Release Experiment in a Subalpine Valley) [Ambrosetti et al., 1998], MOHAVE (Measurement of Haze and Visual Effects) [Green, 1999] oder BRAVO (Big Bend Regional Aerosol and Visibility Observational Study) [Green et al., 2003].

Das erste PFC-Experiment in der freien Troposphäre wurde 2008 durchgeführt, wobei die PFC durch eine Austrittsdüse von einem Flugzeug freigesetzt wurden. Für die Analyse der Luftproben wurde ein Probensammler entwickelt und die Luftproben im Labor ausgewertet (H. Schlager und S. Bauer, DLR persönliche Mitteilung). In Abbildung 1.1 ist die Austrittsdüse zur Freisetzung zu sehen. Während der Freisetzung werden die PFC in feine Tröpfchen zerstäubt, die rasch verdampfen.



Abbildung 1.1: Austrittsdüse zur Freisetzung von PFC (H. Schlager)

Nach Freisetzung der PFC an einem bekannten Ort in der Troposphäre oder unteren Stratosphäre sollen die Markierungen nach 3-4 Tagen wiederzufinden sein. Durch eine Messung der Konzentrationsänderung in dem markierten Luftpaket kann auf den Grad der Verdünnung und Vermischung geschlossen werden. Bei der Freisetzung einer PFC-Wolke mit wenigen kg an Masse sorgt die Durchmischung mit anderen Luftmassen dafür, dass die Konzentration nach einem Tag im ppt-Bereich (*parts per trillion* = Teile pro 10^{12} Teile) liegt (H. Schlager und S. Bauer, DLR persönliche Mitteilung). Damit die freigesetzten Tracer trotz starker Vermischung noch nach mehreren Tagen Transportzeit eindeutig nachweisbar sind, müssen sie extrem niedrige Hintergrundmischungsverhältnisse (ppq) aufweisen.

Die verwendeten PFC sind langlebig, weshalb die Substanzen nicht innerhalb der Verfolgungszeit abgebaut werden. Die atmosphärische Lebensdauer beträgt je nach Spezies

- Einleitung -

mehrere tausend Jahre [Ravishankara et al., 1993]. Zusätzlich sind sie chemisch und biologisch inert. Aus diesen Gründen eignen sie sich optimal als künstliche Markersubstanz für Luftpakete. Es gibt eine große Vielzahl von perfluorierten Kohlenwasserstoffen. Allerdings wurden für bisherige Experimente nur wenige Spezies verwendet. In Tabelle 1.1 befindet sich eine Übersicht von den 8 am häufigsten verwendeten PFC mit ihren jeweiligen Moleküleigenschaften.

Tabelle 1.1: Summenformel, Molekulgewicht, Siedepunkt und Dichte von verwendeten PFC [Simmonds et al., 2002]

Name	Summenformel	Molekulgewicht (u)	Siedepunkt (°C)	Dichte (g/cm ³)
PDCB	C ₆ F ₁₂	300	45	41,67
PMCP	C ₆ F ₁₂	300	48	1,71
PMCH	C ₇ F ₁₄	350	76	1,79
o-PDCH	C ₈ F ₁₆	400	102	1,83
m-PDCH	C ₈ F ₁₆	400	102	1,83
p-PDCH	C ₈ F ₁₆	400	102	1,83
i-PPCH	C ₉ F ₁₈	450	130	1,9
PTCH	C ₉ F ₁₈	450	128	1,89

Die Abkürzungen der Substanzen stehen für:

Perfluorodimethylcyclobutane = PDCB

Perfluoromethylcyclopentane = PMCP

Perfluoromethylcyclohexane = PMCH

Perfluoroethylcyclohexane = PECH

Perfluoro-ortho-dimethylcyclohexane = o-PDCH

Perfluoro-meta-dimethylcyclohexane = m-PDCH

Perfluoro-para-dimethylcyclohexane = p-PDCH

Perfluoroisopropylcyclohexane = i-PPCH

Perfluorotrimethylcyclohexane = PTCH

Aufgrund der langen Lebensdauer der PFC gibt es einen kontinuierlichen Anstieg der Hintergrundkonzentrationen. Watson et al. [2007] hat die jährlichen Emissionsraten auf 11 Tonnen/Jahr für PMCH beziehungsweise 16 Tonnen/Jahr für PMCP abgeschätzt. Diese Emissionen verursachen durchschnittliche Zunahmen von 0,3 bzw. 0,2 ppq/Jahr. PFC sind zwar um einen Faktor 6500-9200 potentere Treibhausgase als CO₂ [IPCC, 2007], aufgrund der geringen Hintergrundkonzentration aber nahezu insignifikant.

Das Messprinzip der Gaschromatographie stellte sich für die Vermessung von Luftproben in der Vergangenheit als besonders erfolgreich dar. Zur Detektion von PFC eignen sich Elektroneneinfangdetektoren (kurz: ECD – *engl.: electron capture detector*) oder Massenspektrometer mit einer chemischen Ionisation (kurz: NICI-MS - *engl.: negative-ion chemical ionization mass spectrometry*). Die älteren Messsysteme verwendeten zur Detektion ausschließlich Elektroneneinfangdetektoren [z.B. DeBertoli und Pecchio, 1985; Dietz, 1986; Galdiga und Greibrokk 1997]. Mit moderneren Geräten werden mittels chemischer Ionisation und Massenspektrometern die Luftproben analysiert [z.B. Cooke et al., 2001; Simmonds et al., 2002].

1.3 Bestehende Messinstrumente der Gaschromatographie

Der in dieser Arbeit vorgestellte HAGAR-IV Gaschromatograph ist nicht der erste flugzeuggetragene Gaschromatograph. Seit ca. 30 Jahren werden Gaschromatographen auch auf verschiedenen Forschungsflugzeugen betrieben [z.B. Tyson et al., 1978; Vedder et al., 1983; Bamber et al., 1983]. In diesem Abschnitt der Arbeit werden verschiedene flugzeuggetragene Instrumente vorgestellt. Jedes dieser Instrumente besitzt entscheidende Innovationen, die auch die vorliegende Arbeit beeinflusst haben.

Im ersten Abschnitt werden Messinstrumente vorgestellt, bei denen keine Anreicherung erforderlich ist. Bei dieser Messtechnik wird ein Probenvolumen, das durch eine Probenschleife (*engl.: sample loop*) definiert wird, mittels chromatographischer Säule und Detektor analysiert. Bei den vorgestellten Messinstrumenten handelt es sich um gepackte Säulen und Elektroneneinfangdetektoren (kurz: ECD).

Heutzutage werden hauptsächlich Kapillarsäulen zur Trennung der Analyten eingesetzt. Kapillarsäulen liefern im Vergleich zu gepackten Säulen eine höheres Auflösungsvermögen. Nachteilig ist, dass der Fluss durch die im Durchmesser geringe Kapillarsäule um einen Faktor 20-100 geringer ist als bei gepackten Säulen [Kolb, 2002]. Folglich muss das zu analysierende Volumen reduziert werden. Um einen Sensitivitätsverlust zu vermeiden, müssen die Analyten auf einem Adsorbens angereichert werden. Dadurch wird das zu analysierende Probenvolumen auf das Volumen der Fokussierfalle reduziert. Das Konzept der Anreicherung wird auch bei einem sehr kleinen Detektionslimit genutzt, um eine bessere Sensitivität zu erhalten. Die Verwendung einer Fokussierfalle ermöglicht die Analyse von Luftproben mit einem Volumen von mehreren Litern. Die Probenkapazität von Probenschleifen beträgt nur wenige Milliliter.

Wird ein Massenspektrometer anstelle eines ECDs verwendet, kann zusätzlich zur Information des Chromatogramms die Information der Massenspektren genutzt werden. Dadurch wird die Analyse genauer, da Überlagerungen von mehreren Analyten berücksichtigt werden können. Tests haben gezeigt, dass die Sensitivität eines Massenspektrometers für manche Analyten höher ist als die Sensitivität eines ECDs. Bei der Verwendung eines Massenspektrometers muss eine Fokussierfalle verwendet werden, da der Analysefluss des Massenspektrometers nur wenige ml/min betragen darf. Ein höherer Massenfluss hätte zur Folge, dass der Druck in der Vakuumkammer des Massenspektrometers ansteigt und dadurch keine Analyse zulässt.

1.3.1 Flugzeuggetragene Chromatographen ohne Anreicherung

Das Messinstrument ACATS (Airborne Chromatograph for Atmospheric Trace Species) wurde am NOAA Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory (Boulder, Colorado) entwickelt [Woodbridge et al., 1995]. 1991 wurde ACATS das erste Mal eingesetzt. 1992 wurde ACATS-II entwickelt, das aus zwei GC-ECD-Kanälen bestand. Der Nachfolger ACATS IV war ein GC-ECD System mit vier Kanälen und kam 1994 erstmalig zum Einsatz [Elkins et al., 1996]. Eine detaillierte Beschreibung des Gerätes ist in Romashkin et al. [2001] zu finden. ACATS ist der erste flugzeuggetragene Gaschromatograph, der umfassend in der Literatur beschrieben wurde und mit dem zahlreiche erfolgreiche Messkampagnen durchgeführt wurden (Airborne Arctic Stratospheric Expedition II - AASE-II in 1991, Stratospheric Photochemistry, Aerosols and Dynamics Expedition - SPADE in 1993, Airborne Southern Hemisphere Ozone Experiment/Measurements for Assessing the Effects of Stratospheric Aircraft - ASHOE-MAESA in 1994, Stratospheric Tracers of Atmospheric Transport - STRAT in 1995-1996, Photochemistry of Ozone Loss in the Arctic Region In Summer - POLARIS in 1997, SAGE III Ozone Loss and Validation Experiment - SOLVE in 2000, Trans-Siberian Observations Into the Chemistry of the Atmosphere - TROICA-7 in 2001, CO₂ Budget and Regional Airborne-North America - COBRA-NA in 2003 und Trans-Siberian Observations Into the Chemistry of the Atmosphere - TROICA-8 in 2004 [<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/hats/airborne/acats/>]).

Mit einer Größe von 84 x 49 x 33 cm und einem Gewicht von 67 kg ist ACATS IV sehr klein und leicht. Als Flugzeugplattform dient das Forschungsflugzeug NASA ER-2. In Abbildung 1.2 ist das Verrohrungsdiagramm des Messinstrumentes ACATS IV zu sehen. Das Gerät wird mit zwei Trägergasen, gereinigter Luft, und Kalibrationsgas versorgt. Die Außenluftzufuhr erfolgt über eine Membranpumpe. Ein Multipositionsventil sorgt für die richtige Auswahl des zu analysierenden Gases. Jeder der vier Kanäle verfügt über eine Probenschleife, ein Zweipositionsventil (12-Port), zwei temperaturgeregelte Säulen (die eine Rückspülung von Analyten ermöglichen) und einen Elektroneneinfangdetektor. Durch N₂O-Zugabe im ECD (als sogenanntes Dopinggas) wird der ECD auch für CH₄, H₂ und CO sensitiv. Die Gaszufuhr des Trägergases und die Rückspülfunktion der Vorsäule werden mit Massenflussreglern geregelt. Der Druck der Probenschleife wird durch einen Vordruckregler am Ausgang geregelt.

Das Messinstrument befindet sich bei Messkampagnen mit dem Forschungsflugzeug ER-2 in der Instrumentenbay, welche mit ca. 300 hPa bedruckt wird. Teile des Messinstrumentes wie z.B. die druckempfindlichen ECDs werden mit einem konstanten Druck betrieben.

- Einleitung -

Alle Kanäle erreichen eine zeitliche Auflösung von 120-240 s. Folgende Analyten können erfolgreich gemessen werden: Distickstoffmonoxid (N_2O), Schwefelhexafluorid (SF_6), Freon 12 (CCl_2F_2), Halon 1211 ($CBrClF_2$), Freon 11 (CCl_3F), Freon 113 ($CCl_2F-CClF_2$), Chloroform ($CHCl_3$), Methylchloroform (CH_3CCl_3), Tetrachlormethan (CCl_4), Wasserstoff (H_2), Methan (CH_4) und Kohlenstoffmonoxid (CO).

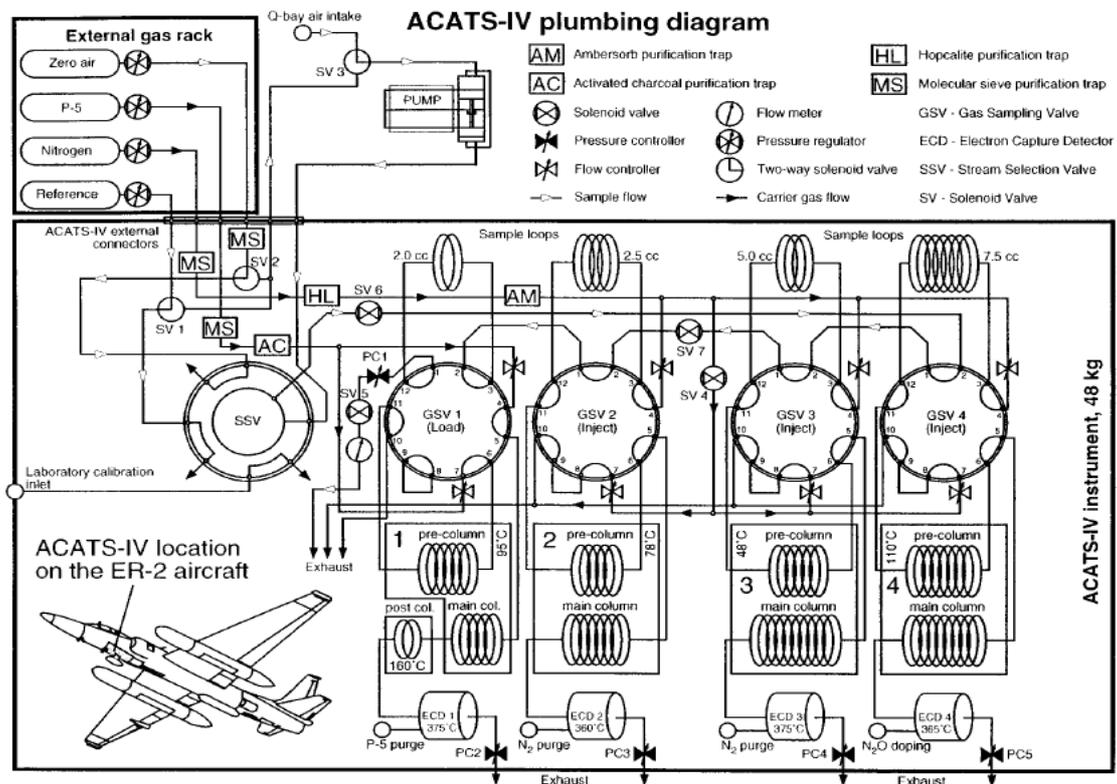


Abbildung 1.2: Verrohrungsdiagramm von ACATS IV [Romashkin et al., 2001]

Das Messinstrument LACE (Lightweight Airborne Chromatograph Experiment) wurde wie die ACATS-Serie am NOAA Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory (Boulder, Colorado) entwickelt. Der Unterschied zu ACATS besteht darin, dass das Messinstrument für Balloneinsätze entwickelt und daher mit besonderer Leichtbauweise geplant wurde (52 kg). In einer Ballongondel konnte mit LACE bis zu einer Höhe von 32 km gemessen werden [Moore et al., 2003]. Da in dieser Höhe der Druck auf ca. 10 hPa sinkt, befindet sich LACE in einem druckgeregelten Kessel.

Das Messprinzip und die gemessenen Analyten unterscheiden sich von ACATS nicht

wesentlich. Allerdings existieren aufgrund der Leichtbauweise nur drei Messkanäle, weshalb nicht alle Spezies gleichzeitig gemessen werden können. Die zeitliche Auflösung beträgt aufgrund einer weiteren analytischen Innovation 70 s -140 s. Chromatogramme werden mit einer Fold-Over Technik analysiert. Dabei werden Luftproben in die Säule injiziert, bevor die vorherige Analyse abgeschlossen wurde. Dadurch werden Totzeiten eliminiert.

Das Messinstrument HAGAR (High Altitude Gas Analyzer) wurde an der Goethe-Universität in Frankfurt am Main entwickelt und im Jahr 1998 fertig gestellt. Ursprünglich war HAGAR für Ballonflüge ausgelegt. Der Umgebungsdruck fällt bei den Messungen ab und die Umgebungstemperatur sinkt aufgrund der Atmosphärenbedingungen. Um trotzdem stabile Messergebnisse zu erhalten, wurde das Instrument in eine beheizbare Druckkammer eingebaut. Dieses Messinstrument wurde umgerüstet, um Flugzeugmessungen auf der Myasishchev M-55 Geophysica zu absolvieren. Wie die bereits vorgestellten Messinstrumente, misst HAGAR die Spurengase N_2O , SF_6 , CH_4 , H_2 , sowie Freon 11, Freon 12, Freon 113 und Halon 1211.

Eine wesentliche Neuerung zu den vorherigen Instrumenten stellt ein Infrarotsensor zur CO_2 Messung dar. SF_6 und CO_2 besitzen eine sehr lange Lebensdauer und können als Alterstracer verwendet werden. Ansonsten besteht eine große Ähnlichkeit zu dem Messinstrument LACE [Riediger, 2000]. Außerdem werden nur zwei Chromatographiekanäle benötigt, um die genannten Analyten mit einer zeitlichen Auflösung von 90 s aufzutrennen. Der Druckkessel von HAGAR wird druck- und temperaturgeregelt. Es stehen für die Kalibration zwei Gasstandards zur Verfügung und beiden ECDs wird ein Dopinggas zugegeben. Das Instrument wiegt inklusive der Gasflaschen 75 kg.

1.3.2 Flugzeuggetragene Chromatographen mit Anreicherung

Müssen Analyten vor der Analyse angereichert werden, treten durch diesen zusätzlichen Analyseschritt einige Probleme auf. Als erstes ist zu berücksichtigen, dass die Dauer der Adsorption zur Analysezeit addiert werden muss. Nach der Adsorption müssen die Analyten durch einen Heizvorgang desorbiert werden. Dieser Heizvorgang benötigt entsprechend der jeweiligen Heizrate ebenfalls Zeit und verlängert die zeitliche Auflösung. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass die Probenübergabepeaks umso breiter werden je langsamer die Heizrate ist. Breite Probenübergabepeaks können entweder mit einer nachgeschalteten kleineren Fokussierfalle oder mit einer Temperaturrampe der Kapillarsäule verkleinert werden. Beide Varianten sind zeitaufwendig und verschlechtern die zeitliche Auflösung. Ohne eine erneute Refokussierung dauert die chromatographische Trennung der Analyten länger. In der Diplomarbeit [vom Scheidt, 2009] wurde

eine kommerzielle Fokussierfalle mit einer Heizrate von 12 °C/s hinsichtlich der Desorptionseigenschaften getestet. Für eine chromatographische Auftrennung von PFC (bis einschließlich PMCH) waren ca. 8 min erforderlich. Folglich muss bei der Entwicklung eines Messsystems mit Fokussierfalle auf die Größe und Heizrate der Fokussierfalle geachtet werden.

1986 stellten D'Ottavio et al. ein Messinstrument vor, mit dem in situ Messungen von PFC möglich sind. Das Messinstrument heißt „the dual-trap analyzer“ und wurde in Brookhaven (Brookhaven National Laboratory – BNL) entwickelt. Mit diesem Instrument wurden die ersten Tracerexperimente in der Atmosphäre durchgeführt. Für die Analyse von PFC im ppq-Bereich ist eine Anreicherung der Analyten erforderlich. Da bei der Entwicklung des Messsystems eine hohe zeitliche Auflösung erreicht werden musste, wurde ein Messverfahren mit zwei Fokussierfallen entwickelt. Das besondere bei dem Messverfahren ist die Verwendung von zwei Fokussierfallen, mit denen abwechselnd angereichert wird. Dadurch kann die angereicherte Luftprobe einer Fokussierfalle analysiert werden, während mit der anderen angereichert wird. Die verwendeten Fokussierfallen sind 7 cm lang und besitzen einen Innendurchmesser von 4 mm. Als Adsorbens wird 75 mg des Adsorbens Amborsorb 347 verwendet. Diese Technik wird auch bei dem in dieser Arbeit entwickelten HAGAR-IV (GC/MS-Modul) verwendet.

Mit einer zeitlichen Auflösung von vier Minuten wurde ein Detektionslimit von 5 ppq erreicht. Durch eine längere Anreicherungszeit wird das Detektionslimit verringert. Als Analyten können PDCH und PMCH analysiert werden. In Abbildung 1.3 ist das Verrohrungsdiagramm des Messinstruments zu sehen. Es gibt zwei Fokussierfallen die abwechselnd in eine gepackte Vorsäule injizieren. Diese kann vor der nächsten Injektion mit einer Rückspülung gereinigt werden. Als Detektor wird ein Elektroneneinfangdetektor (ECD) verwendet. Der Gaslaufplan a) zeigt einen Spülmodus, der mit dem Ventil B eingestellt wird. Der Zustand b) wird für eine reguläre Probenanalyse genutzt und der Zustand c) dient einer Rückspülfunktion.

Da mit einem ECD viele Analyten gemessen werden können, ist eine Analyse der gesamten Probenmatrix nicht möglich. Große Peaks von beispielsweise halogenierten Kohlenwasserstoffen überlagern die vergleichsweise kleinen Peaks der perfluorierten Kohlenwasserstoffe. Um die störenden Analyten zu ignorieren, kann als Detektor ein Massenspektrometer verwendet werden (wie bei HAGAR-IV) oder die störenden Analyten müssen vor der Analyse beseitigt werden. Bei D'Ottavio et al. [1986] wird die Probe nach der Desorption durch einen katalytischen Reaktor geleitet, wo die Analysematrix auf die wesentlichen Analyten reduziert wird.

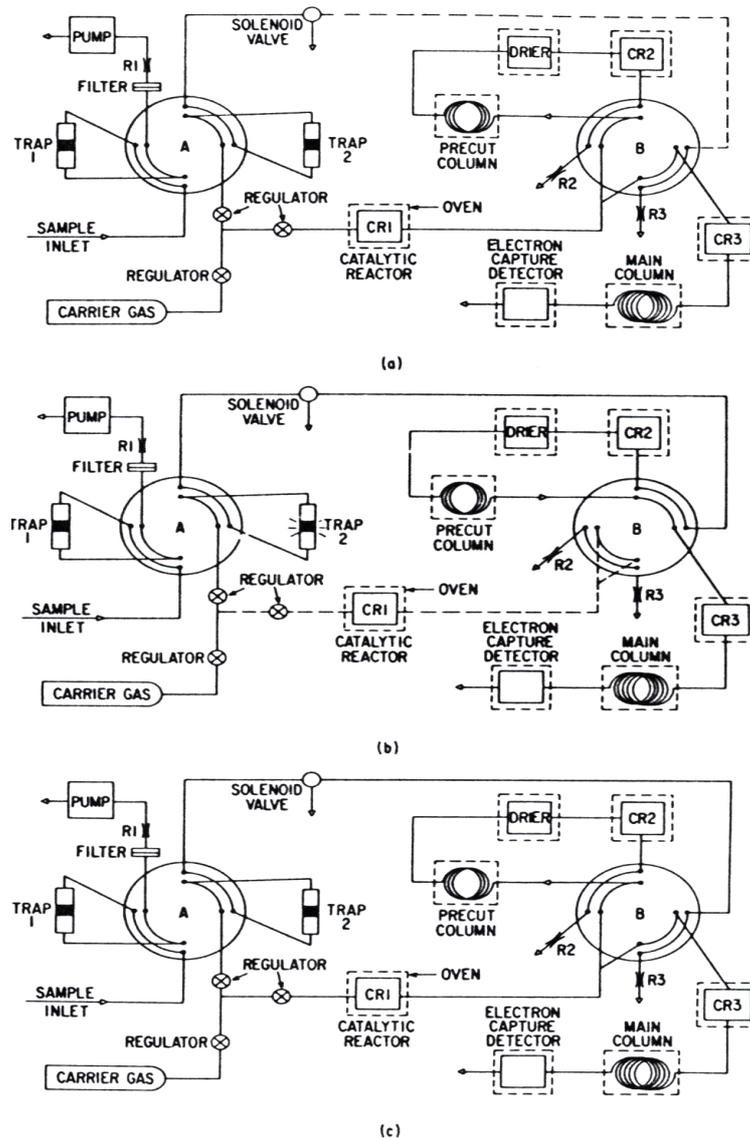


Abbildung 1.3: Verrohrungsdiagramm von „the dual-trap analyzer“ [D’Ottavio et al., 1986] mit: a) Spülmodus b) reguläre Probenanalyse c) Rückspülfunktion.

Das Instrument PANTHER (PAN and other Trace Hydrohalocarbons Experiment) wurde, wie ACATS und LACE, in Boulder entwickelt und für Einsätze auf den Flugzeugen NASA ER-2, NASA WB-57F und DC-8 konzipiert [Elkins und Moore, 2001; Elkins et al., 2002]. PANTHER ist das erste flugzeuggetragene GC/MS. Das Konzept von ACATS IV wurde weiter entwickelt und ein Kanal (GC-ECD) von gepackten Säulen auf Kapillarsäulen umgerüstet. Mit diesem Messkanal kann Peroxyacetylnitrat (PAN) gemessen werden. Die drei weiteren GC-ECD Kanäle messen mit identischer Messtechnik wie ACATS IV oder LACE. Zusätzlich zu den vier ECD Kanälen ist ein weiterer GC-

Kanal entstanden, in dem zur Auftrennung der Analyten Kapillarsäulen verwendet werden und als Detektor ein Massenspektrometer dient (GC-MS). Abbildung 1.4 zeigt einen Ausschnitt des Gaslaufplans des GC/MS-Kanals. Wie bei D'Ottavio et al. [1986] werden zwei Fokussierfallen für einen Detektor verwendet. Allerdings existiert keine Vor- und Hauptsäule, sondern nur eine Hauptsäule pro Fokussierfalle. Eine Rückspülfunktion der gesamten Säule ist nicht gegeben. Die Analyten werden bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit HayeSep D adsorbiert und bei $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ desorbiert. Das Volumen des Adsorbens beträgt 4,5 ml. Für die Adsorption werden die Fokussierfallen mit einer dreistufigen Peltierkühlung gekühlt. Dieser Vorgang dauert bis zu 10 min. Die Heizrate der Fokussierfalle beträgt $36\text{ }^{\circ}\text{C/s}$. Es wird dafür kein Heizdraht verwendet, sondern das Edelstahlrohr der Fokussierfalle an eine Spannungsquelle angeschlossen.

Mit dem GC-MS werden folgende Analyten gemessen: CH_3I , CH_3Br , CH_3Cl , COS , CS_2 , Freon-22 (CHClF_2), HCFC-141b ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{F}$), HCFC-142b ($\text{C}_2\text{H}_3\text{ClF}_2$) und HFC-134a ($\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$). Die Dauer der Anreicherung beträgt 150 s und die Injektion erfolgt alle 180 s. Durch die Verwendung von zwei unabhängigen Kanälen (Fokussierfalle und Säule) kann die zeitliche Auflösung 90 s betragen, falls der Kühlvorgang der Fokussierfallen schnell genug ist. Eine weitere Innovation im Vergleich mit D'Ottavio et al. [1986] ist die Verwendung von zwei unabhängigen Kanälen, die mit einem Detektor vermessen werden. Vor der Injektion muss nicht auf die Rückspülung des anderen Kanals gewartet werden. Ein Teil der überflüssigen Analyten wird anschließend über einen separaten Ausgang abgeführt.

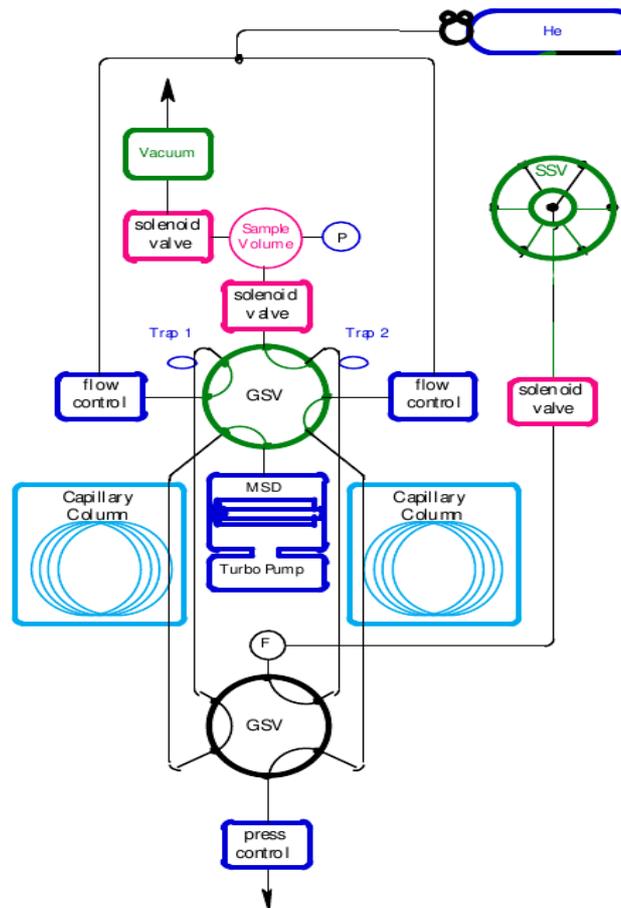


Abbildung 1.4: Teil des Verrohrungsdiagramm von PANTHER [Elkins und Moore, 2002]

μ Dirac (micro Determination In situ by Rapid Analytical Chromatography) ist ein ultra-leichter Gaschromatograph und wurde 2005 an der Universität Cambridge (University of Cambridge - The University Chemical Laboratory) fertig gestellt. Es ist der Nachfolger des Gerätes DIRAC [Robinson et al., 2000]. Das Gerät basiert auf einem GC-ECD Kanal mit Kapillarsäule und misst hauptsächlich halogenierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise: CHCl_3 , CH_2Br_2 , C_2Cl_4 , CHBr_2Cl , CHBr_3 , und CH_3I [Gostlow et al., 2010].

Die Aufgabe dieses Instruments bestand darin, für einen langen Zeitraum von einem Ballon aus zu messen. Daher musste noch mehr als bei den zuvor vorgestellten Geräten auf das Gewicht geachtet werden. Ohne Batterien beträgt das Gesamtgewicht ungefähr 11 kg. Zusätzlich wurden die elektrischen Komponenten so stromsparend konzipiert, dass eine kontinuierliche Messung von ca. 30 Tagen ohne Batteriewechsel möglich ist.

Die verwendete Fokussierfalle ist mit nur 2 mg Carboxen 1001 und Carboxen 1016 be-

- Einleitung -

füllt, da das Adsorptionsvolumen bei 20 ml liegt. Die Anreicherungstemperatur beträgt 20 °C. Die Heizung der Fokussierfalle funktioniert ähnlich wie PANTHER, allerdings beträgt die Heizrate ca. 300 °C/s. Ein Kühlmechanismus aus Peltier-Elementen kühlt Luft auf 5 °C unter Umgebungstemperatur. Mit dieser Luft werden Fokussierfalle und die temperaturprogrammierte Kapillarsäule gekühlt.

1.3.3 Zusammenfassung der existierenden Messinstrumente

Tabelle 1.2: Zusammenfassung der besonderen Eigenschaften bzw. Alleinstellungsmerkmale der bedeutendsten in situ Messinstrumente:

Instrument	Besondere Eigenschaft / Neuheit	Probenvolumen
ACATS	<ul style="list-style-type: none"> • In situ Gaschromatograph für flugzeuggetragene Messungen • Vier GC/ECD Kanäle mit gepackten Säulen • Größe: 84 x 49 x 33 cm ohne Pumpen und Gasversorgung • Gewicht: 67 kg 	Probenschleife
LACE	<ul style="list-style-type: none"> • Für Balloneinsätze entwickelt • Messung bis in einer Höhe von 32 km 	Probenschleife
HAGAR	<ul style="list-style-type: none"> • Zwei GC/ECD Kanäle mit gepackten Säulen • Zeitliche Auflösung 90 s • Infrarotsensor zur Messung von CO₂ • Temperierter Druckkessel 	Probenschleife
D'Ottavio	<ul style="list-style-type: none"> • GC/ECD mit gepackten Säulen • Erste Messung von PFC vom Flugzeug • 2 Fokussierfallen für eine doppelte Zeitauflösung • 5 min Anreicherung mit 5 l/min liefert ein Detektionslimit von 2 ppq 	Fokussierfalle mit Heizdraht <ul style="list-style-type: none"> • Länge: 7 cm • Durchmesser: 4 mm • 75 mg Amborsorb 347 • Heizrate: nicht bekannt
PANTHER	<ul style="list-style-type: none"> • Erster flugzeuggetragener GC/MS • Ein GC/MS Kanal mit Kapillarsäulen • Drei GC/ECD Kanäle mit gepackten Säulen • Ein GC/ECD Kanal mit Kapillarsäulen 	Fokussierfalle mit Direktheizung <ul style="list-style-type: none"> • Länge: 10 cm • Durchmesser: 1 mm • HayeSep D • Heizrate: 36 °C/s
μDIRAC	<ul style="list-style-type: none"> • Extrem leichte Bauweise (11 kg) • Stromsparend • Gassparend • Kontinuierliche Messung über ca. 30 Tage möglich • Probenvolumen: 20 ml 	Fokussierfalle mit Direktheizung <ul style="list-style-type: none"> • Länge: 20 cm • Durchmesser: 0,5 mm • Carboxen 1001/1016 • Heizrate: 300 °C/s

1.4 Ziel dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist die erste Entwicklung und Konstruktion eines flugzeuggetragenen vollautomatischen in situ GC-MS/GC-ECD Systems zur online-Vermessung von PFC und anderen (auch natürlichen) Spurengasen. Die online-Messung hat gegenüber dem bisher vom DLR eingesetzten Sammler den Vorteil, dass die Anzahl der Messungen nicht auf die Anzahl von Adsorbensröhrchen begrenzt ist und Artefakte durch Lagerungen ausgeschlossen werden können. Gegenüber dem früher verwendeten Flugzeug-GC (siehe Abschnitt 1.3.2) ist die Detektion durch ein Massenspektrometer deutlich sensitiver und eine höhere zeitliche Auflösung kann erreicht werden.

Folgende Aspekte stellen bei der Entwicklung des in situ GC-MS/GC-ECD Systems die Hauptziele dar:

1. Das Messsystem soll für die Verwendung in Flugzeugen geeignet sein. Dafür gelten besondere Richtlinien bezüglich der Flugsicherheit, der Festigkeit des Messinstrumentes und der elektromagnetischen Verträglichkeit.
2. Die Zeitauflösung von aufeinander folgenden Messungen soll 60 Sekunden nicht überschreiten, da sonst die horizontale Auflösung zu gering ist.
3. PFC sollen mit einem Detektionslimit von 1 ppq vermessen werden.
4. PFC sollen mit einer Genauigkeit von 2 % gemessen werden.

Um diese Ziele zu erreichen, entstehen verschiedene Herausforderungen wie zum Beispiel:

- PFC sollen nach dem neuesten Stand der Technik mit einem Massenspektrometer und chemischer Ionisation gemessen werden.
- Um auf allen Forschungsplattformen messen zu können, werden das Gesamtgewicht und das Gesamtvolumen des Instruments auf ein Minimum reduziert.
- Eine modulare Bauweise soll den alleinigen Einsatz von einzelnen Komponenten erlauben.
- Vier Chromatographiekanäle sind für ein breites Spektrum von Spurengasen erforderlich.
- Um eine ideale chromatographische Trennung zu erlangen, muss die Theorie der Gaschromatographie, gemäß den speziellen Anforderungen basierend auf theore-

tischen Überlegungen, erweitert werden. Das Zusammenspiel von Trägergasgeschwindigkeit, Säulenlänge und Säulentemperatur muss ideal gewählt werden.

Bei der Entwicklung wurde eine zeitliche Auflösung von weniger als einer Minute angestrebt. Um dieses Ziel zu erreichen, waren viele neue Entwicklungen und neue Erkenntnisse erforderlich, die im Rahmen dieser Arbeit präsentiert werden.

Im ersten Teil dieser Arbeit (Kapitel 2) wird das gesamte Messsystem beschrieben. Das Hauptaugenmerk liegt auf dem GC-MS. Besondere Eigenschaften des Moduls werden geschildert. Insbesondere wird erläutert, warum das neu entwickelte GC-MS-System einzigartig ist und eine hohe zeitliche Auflösung erlaubt. Für eine hohe zeitliche Auflösung ist es notwendig, dass das Messsystem optimal betrieben wird. Bei der Chromatographie ist die Trennleistung der Säule und die Auflösung der Peaks für eine hohe zeitliche Auflösung entscheidend. Viele Faktoren beeinflussen die chromatographische Auflösung, wie zum Beispiel die Trägergasgeschwindigkeit oder die Temperatur.

In Kapitel 3 wird untersucht, welche Trägergasgeschwindigkeit, Temperatur und Säulenlänge für eine vorgegebene Analysezeit optimal sind. Die Trägergasgeschwindigkeit ist entscheidend, da bei dem GC-MS eine feste Retentionszeit vorgegeben wird, die durch die langsamsten Komponenten des Messsystems bestimmt ist.

Kapitel 4 gibt Details der Entwicklung des GC/MS wieder. Im ersten Teil steht die Entwicklung einer schnell kühl- und heizbaren Fokussierfalle im Vordergrund. Durch eine optimale Probenaufgabe können optimale chromatographische Trennung und Auflösung erfolgen, die erforderlich sind, um eine hohe zeitliche Auflösung zu erhalten. Im zweiten Teil werden die neu entwickelten Säulenöfen vorgestellt. Im Weiteren werden Entwicklungen zur mechanischen Konstruktion vorgestellt, wobei das Gewicht des Moduls möglichst reduziert werden muss.

Im letzten Teil der Arbeit (Kapitel 5) werden verschiedene Charakterisierungen der entwickelten Komponenten sowie der Chromatographie vorgestellt.

HAGAR-IV ist ein kompliziertes Messsystem. Es besteht aus mehreren Messgeräten, die alle unabhängig voneinander arbeiten können. Die Entwicklung des Gesamtsystems ist noch nicht abgeschlossen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das GC/MS-Modul entwickelt.

Kapitel 2

HAGAR-IV – Das Instrument

HAGAR-IV dient der hochsensitiven in-situ-Detektion von perfluorierten Kohlenwasserstoffen (PFC), anderen Halogenkohlenwasserstoffen und leichtflüchtigen organischen Verbindungen. Es ist Teil einer erweiterten Version von HAGAR, das zudem die bisher von HAGAR gemessenen Spurengase N_2O , CH_4 , SF_6 , H_2 und CO_2 misst. In diesem Kapitel wird eine Übersicht über das Gesamtsystem von HAGAR-IV gegeben.

Als äußerster Bauträger (engl.: *rack*) für das HAGAR-IV-Instrument dient das Rack R-F20 650X550X950, das auf vielen verschiedenen Forschungsplattformen genutzt werden kann. Für Flugexperimente können Zeppeline oder beispielsweise die Forschungsflugzeuge Dassault Falcon 20E-D-CMET, HALO Gulfstream G 550 (High Altitude and Long Range Research Aircraft) oder der Learjet 35A dienen. Somit sind Messeinsätze in der Troposphäre und unteren Stratosphäre möglich.

Das Instrument selbst ist in mehrere Module unterteilt. Das Modul 0 (zentrale Steuerung) ist mechanisch in zwei Untermodule, 0A und 0B gegliedert. Diese beiden Untermodule bilden die Basiseinheit des Instruments, da sie die Stromversorgung sowie die Gasversorgung der Messmodule sicher stellen. Modul 0A beinhaltet den Steuerrechner und Einlasspumpen. Modul 0B ist ein reines Gasversorgungsmodul. Die Stromversorgung ist ein zusätzlicher Einschub.

Modul 1 (GC/MS-Modul) ist das Herzstück von HAGAR-IV. Zwei Chromatographiekanäle und ein Massenspektrometer mit dem die Moleküle negativ chemisch ionisiert werden können (kurz: GC/NICI-MS) [Munson und Field, 1966], erlauben eine breit gefächerte Analyse der Luftprobe. Luftproben können auf eine Vielzahl leichtflüchtiger organischer Verbindungen analysiert werden. Diese Arbeit befasst sich allerdings ausschließlich mit halogenierten und perfluorierten Kohlenwasserstoffen (PFC). Eine Auswahl von ca. 20 verschiedenen halogenierten Kohlenwasserstoffen können mit einer zeitlichen Auflösung von weniger als 60 s und zwei PFC-Spezies mit einer zeitlichen Auflösung von weniger als 45 s vermessen werden. Eine Besonderheit des GC/NICI-MS-Systems ist das Detektionslimit für PFC, welches bei unter einem ppq liegt. Dadurch ist das Detektionslimit des Messsystems kleiner als das Hintergrundmischungsverhältnis, wodurch kleine Änderungen im atmosphärischen Mischungsverhältnis gemessen werden können.

Das zweite Modul des Instruments ist in Modul 2A und 2B unterteilt. Beide Module sind Gaschromatographen, in denen zur Detektion Elektroneneinfangdetektoren dienen.

Als Vorbild für dieses Modul dient das Messinstrument HAGAR (Riediger, 2000; Werner, 2007). Mit dem Modul kann mit einer zeitlichen Auflösung von 90s N₂O, CH₄, F11, F12, Halon-1211, SF₆, und H₂ (siehe Abschnitt 1.3.1) gemessen werden.

Zusätzlich gibt es einen separaten CO₂-Analysator, das LI-COR-7000 [LI-COR, 2000]. Mechanisch ist der Analysator im Modul 1 untergebracht und wird daher als Modul 1B bezeichnet, auch wenn es mechanisch gesehen kein eigenes selbstständiges Modul darstellt.

Eine Übersicht der verwendeten Komponenten der Module 0 und 1 sind in Anhang B zu finden.

In Abbildung 2.1 ist das Verrohrungsdiagramm des gesamten Gerätes zu sehen. Die Module 0A und 0B sind zur Vereinfachung zu einem Modul zusammen gefasst. Das gilt auch für die Module 2A und 2B. Die wesentlichen Bestandteile und Funktionen werden im Folgenden erläutert. Die in Abbildung 2.1 schwarz gezeichneten Verrohrungen stellen die Trägergasleitungen und die roten Verrohrungen die Probenleitungen dar.

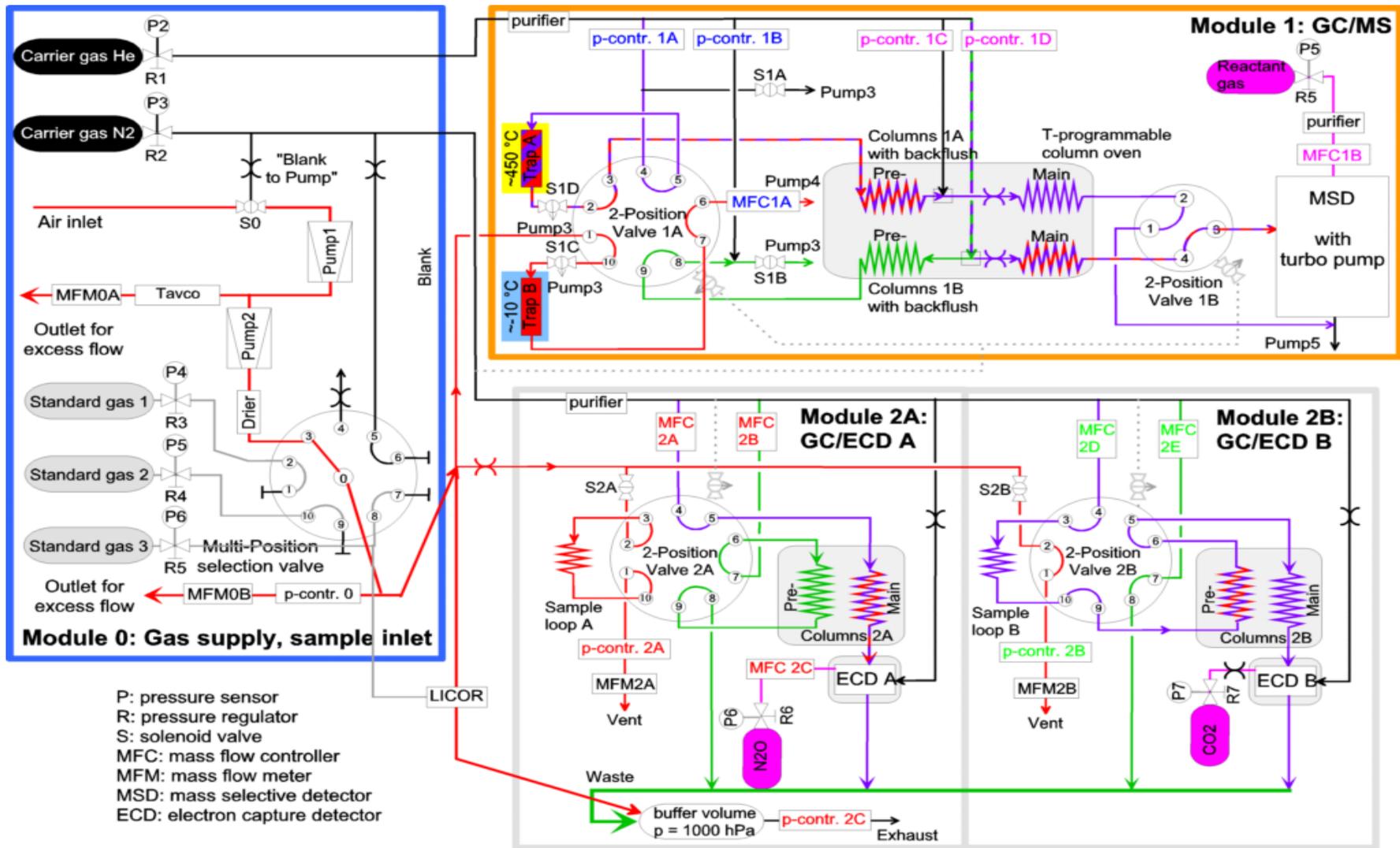


Abbildung 2.1: Verrohrungsdiagramm des gesamten Gerätes HAGAR-IV mit Unterteilung nach Modulen.

2.1 Modul 0 – Gasversorgung und Steuerrechner

Modul 0 ist das Gasversorgungsmodul. Außerdem ist der Steuerrechner in diesem Modul integriert. Hier wird zwischen verschiedenen Standards, Nullgas (N₂) und der zu analysierenden Probe ausgewählt und das entsprechende Gas an die Messmodule geleitet. Die wichtigsten Funktionen sind mit den zugehörigen Komponenten im Folgenden aufgelistet:

1. Trägergasversorgung - Es gibt zwei mit Trägergas gefüllte Druckflaschen. Helium 5.0 (Reinheit von mindestens 99,999 %) dient als Trägergas für Modul 1 und Stickstoff 5.0 als Trägergas für Modul 2. Der auch als Nullgas verwendete Stickstoff wird zur Reinigung durch Reinigungspatronen geleitet, die mit Aktivkohle Moleculite und Molsieb 13X gefüllt sind. Eine Zusätzliche Gasreinigung findet in den Analysemodulen statt.
2. Kalibration - Es gibt drei Druckflaschen, die mit Standards verschiedener Konzentrationen gefüllt sind.
3. Probennahme - Zwei in Reihe laufende Ansaugpumpen liefern die zu analysierende Luft. Die erste Pumpe (KNF N813.5) komprimiert die Luftprobe vom Umgebungsdruck (bei Flugzeugexperimenten ist ein Absolutdruck von 0,2 bar möglich) auf einen Absolutdruck von etwa 1,3 bar. Der geförderte Massenfluss liegt bei einem Ansaugdruck von 0,2 bar bei ungefähr 1,5 Standardlitern pro Minute. Diese Luft wird mittels der zweiten Pumpe (KNF N814) auf einen Absolutdruck von 3 bar komprimiert.

Zwischen beiden Pumpen befindet sich ein sensibles Überdruckventil (Tavco Inc.), das einen konstanten Eingangsdruck für die Kompressionspumpe sicherstellt. Dadurch ist der geförderte Massenfluss unabhängig vom Umgebungsdruck konstant.

Ein elektronischer Vordruckregler nach der Kompressionspumpe sorgt dafür, dass der Druck in der Probenleitung unabhängig vom verwendeten Probenfluss konstant bleibt.

4. Gassektion - Am Multipositionsventil werden alle Gasanschlüsse gebündelt. Die komprimierte Außenluft, einer der drei Standards oder eine Nullgasprobe der Stickstoffflasche (*engl.: blank*) können mit Hilfe des Ventils ausgewählt und an die Probenleitung übergeben werden.

2.2 Modul 1 - GC/MS

Alle folgenden Bezeichnungen der Bauteile beziehen sich auf Abbildung 2.1. Ein weiterer Gaslaufplan ist am Ende der Arbeit beigelegt. Modul 1 besteht aus zwei Kanälen, die untereinander mit einer zeitlichen Verzögerung von einer halben Zykluslänge arbeiten. Die Analyten der Luftproben werden bei tiefen Temperaturen in einer Fokussierfalle (engl.: *trap*) angereichert, wobei die Adsorptionsmenge mit einem Massenflussregler geregelt bzw. gemessen wird. Um den Adsorptionsfluss zu maximieren, befindet sich am Ausgang des Massenflussreglers eine Vakuumpumpe (Pump4). Je größer das Druckgefälle in der Fokussierfalle ist, desto größer ist der Adsorptionsfluss. Nach der Adsorption wird das 2-Positionsventil 1A geschaltet, wodurch die gefüllte Fokussierfalle (Trap A) in den Desorptionsmodus gelangt. Die Fokussierfalle des anderen Kanals (Trap B) befindet sich dann im Adsorptionsmodus. Durch diese Schaltungstechnik befindet sich immer eine Fokussierfalle im Adsorptionsmodus und eine Fokussierfalle im Desorptionsmodus.

Folgende Betrachtungen beziehen sich nur noch auf Kanal A, da Kanal B analog funktioniert. Bevor die Analyten desorbiert werden, kann der Druck in der Fokussierfalle über ein Magnetventil mittels einer kleinen Vakuumpumpe (Pump3) abgesenkt werden (von ca. 2 bar mittlerem Adsorptionsdruck auf bis zu 0,7 bar Desorptionsdruck). Dadurch wird ein möglichst schmaler Probenübergabepeak gewährleistet. Nachdem sich die Fokussierfalle und die zugehörigen Leitungen auf Desorptionsdruck befinden, wird die Fokussierfalle auf Desorptionstemperatur von ca. 250 °C geheizt und dann über den Druckregler 1A der Säulenvordruck eingestellt (je nach Anwendung zwischen 1,5 und 2 bar). Druckregler 1C zwischen der Vor- und Hauptsäule misst den eigenen anliegenden Druck zu einem analytisch unkritischen Zeitpunkt und stellt einen leicht höheren Druck ein (ca. 1,1facher gemessener Druck). Diese Einstellung bewirkt, dass die Analyten nicht in Richtung dieses Druckreglers diffundieren oder gespült werden können. Ein Tailing wird mit dieser Technik minimiert. Von Nachteil ist, dass die Analyten um den entsprechenden Faktor verdünnt werden.

Die Analyten werden in der Vorsäule teilweise aufgetrennt. Nachdem alle Analyten die Vorsäule verlassen haben, wird der Druck des Druckreglers 1A auf Null gesetzt. Druckregler 1C behält den zuvor ermittelten und erforderlichen Druck. Der Trägergasfluss kehrt sich somit in der Vorsäule um. Dieses Rückspülen wird als Backflush bezeichnet. Die schwerflüchtigen Analyten verlassen das System abhängig von der Stellung des 2-Positionsventils 1A durch das Magnetventil S1A oder S1D.

Mittels des 2-Positionsventils 1B wird bestimmt, welcher Kanal mit dem Massenspektrometer detektiert wird. Demnach kann immer nur die Probe eines Kanals gemessen

werden. Die effektive Chromatogrammlänge (Zeitdifferenz zwischen der kürzesten und längsten Retentionszeit der Substanzen von Interesse) darf nicht größer sein als die Adsorptionszeit der Fokussierfalle. Dann kann durchgehend adsorbiert und analysiert werden. Eine Übersicht des schematischen Ablaufs ist in Abbildung 2.2 zu sehen.

Bei der Chromatographie müssen alle Elemente, die nicht isotherm betrieben werden, nach der Aufheizung wieder abgekühlt werden. Diese Zeit kann bei der Verwendung von nur einem Kanal nicht genutzt werden. Die Besonderheit des HAGAR-IV-GC/MS ist, dass zwei Kanäle verwendet werden. Diese werden um die halbe Zykluszeit versetzt betrieben. Durch diese Verwendung werden nicht verwendete Totzeiten genutzt. Ist die Differenz der Retentionszeiten des ersten und letzten Peaks einer Messung so lange wie die Zeit der Anreicherung, so wird durch eine geschickte Schaltung des 2-Positionsventils 1B die zeitliche Auflösung der Messungen halbiert.

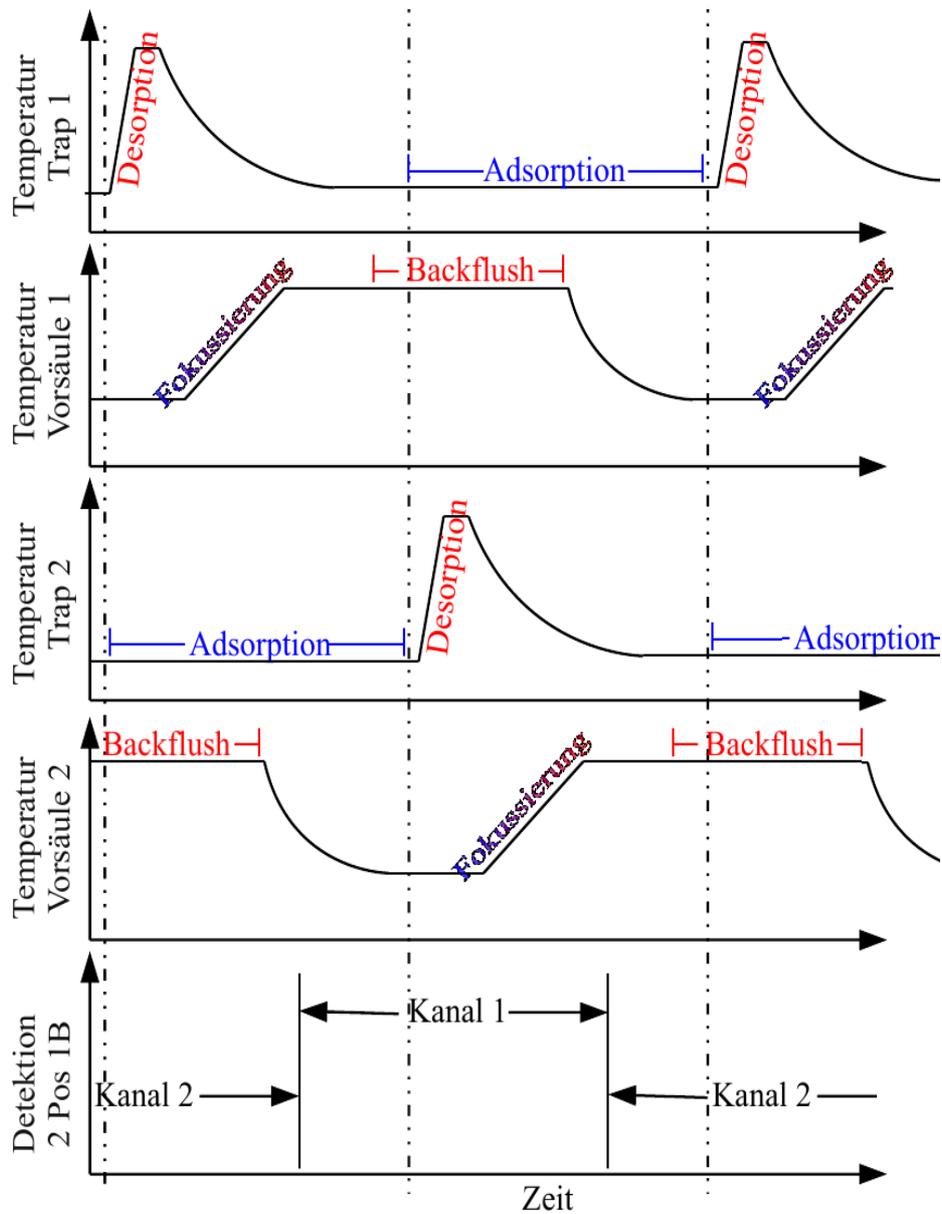


Abbildung 2.2: Schematischer zeitlicher Ablauf der wichtigsten Komponenten: Die gestrichelte Linie symbolisiert das Schalten des 2-Positionsventils 1A. Die Fokussierfallen befinden sich abwechselnd im Adsorptions- und Desorptionsmodus. Nach der Desorption können Analyten mittels Temperaturrampe der Vorsäule fokussiert und teilweise aufgetrennt werden. Der Zeitpunkt des Backflushes kann beliebig gewählt werden und wird von der Hardware nicht limitiert. Das 2-Positionsventil 1B gibt vor, welcher Kanal detektiert wird. Totzeiten bzw. Mobilzeiten, während derer keine Peaks eluieren, können auf diese Weise ausgeblendet werden. So werden durchgehend Peaks von einem der beiden Kanäle detektiert.

2.2.1 Massenspektrometer

Bei dem Massenspektrometer handelt es sich um ein Quadrupolmassenspektrometer (kurz: MSD) der Firma Agilent (Modell: 5975) [Agilent Techn., 2010]. Das MSD kann im Modus der Elektronenionisation (kurz: EI) oder im Modus der chemischen Ionisation (kurz: CI) betrieben werden. Für beide Modi stehen zwei Möglichkeiten der Detektion zur Verfügung. Es kann im Scan-Modus gemessen werden, wo ein Bereich von $m/z = 15$ bis $m/z = 300$ in 0,3 Sekunden gemessen werden kann. Bei der zweiten Variante können nur einzelne Ionen gemessen werden (kurz: SIM – *engl.: Selected Ion Monitoring*). Dadurch verbessert sich das jeweilige Detektionslimit, aber die Chromatogramm-informationen verringern sich.

Im EI-Modus werden die Analyten mit hochenergetischen Elektronen beschossen. Durch die Kollision werden Elektronen vom Molekül entfernt. Die übrige Energie sorgt für einen charakteristischen Zerfall des Moleküls [Peterkops, 1977]. Um Reaktionen mit anderen Fragmenten zu unterdrücken, muss das MSD evakuiert werden (typischerweise 10^{-6} - 10^{-4} mbar). Dafür stehen eine Turbomolekularpumpe (Firma Varian) sowie eine Ansaugpumpe (Firma Pfeiffer) zur Verfügung. Die Ionisationsenergie muss 70 eV betragen, da die Ionisierung der Moleküle den größten Wirkungsquerschnitt hat und daher die Massenspektren von Datenbanken mit dieser Energie erstellt wurden [Gross, 2004].

Im Gegensatz zur Elektronenstoßionisation ist die chemische Ionisation [Munson und Field, 1966] eine sanfte Ionisation. Der Druck in der Vakuumkammer liegt um den Faktor 100 höher, da ein Reaktandgas beigemischt wird. Das Reaktandgas wird ionisiert und die Sekundärelektronen werden durch weitere Stöße auf Energien unter 10 eV abgebremst. Es gibt Ionisationen bei denen positive Ionen entstehen (kurz: PCI – *engl.: positive chemical ionization*) oder bei denen negative Ionen entstehen (kurz: NCI oder NICI – *engl.: Negative ion chemical ionization*). Bei der NCI sind die entstehenden Moleküle in vielen Fällen stabil. Da in dieser Arbeit kein PCI verwendet wird, wird die Abkürzung CI anstelle von NCI verwendet.

Für Messungen bei denen chemische Ionisation erforderlich ist, wird eine Druckflasche mit Reaktandgas benötigt. Als Reaktandgas dient Methan 5.5 (Reinheit 99,9995 %), das vor der Beimischung weitere Reinigungsschritte (Reinigungspatrone mit Molsieb und Reinigungspatrone zur Beseitigung von H_2O und O_2) durchläuft. Über einen Massenflussregler kann die gewünschte Menge an Reaktandgas in die Vakuumkammer beigemischt werden.

2.2.2 LI-COR

Bei dem CO₂-Analysator handelt sich um ein kommerziell erwerbliches LI-COR-7000 [LI-COR, 2000]. Es handelt sich dabei um einen nichtdispersiven Infrarotsensor. Das LI-COR-7000 besitzt die Fähigkeit CO₂ und H₂O gleichzeitig zu messen. CO₂ kann in einem Messbereich von 0 – 3000 ppm (*parts per million* = Teile pro 10⁶ Teile) vermessen werden. Das Signal-Rausch-Verhältnis liegt laut Hersteller bei 15 wenn die Datenrate 1 Hertz entspricht und das Mischungsverhältnis bei 370 ppm liegt. Das H₂O kann in einem Bereich von 0-60 Promille gemessen werden. Das Signal-Rausch-Verhältnis liegt bei der obigen Datenrate und einem Mischungsverhältnis von 10 ppm bei 2.

CO₂ absorbiert infrarote Strahlung. Diese Eigenschaft wird bei der Konzentrationsmessung verwendet. An einer Seite der Messkammer befindet sich ein Glühfaden, der als Infrarotstrahler dient. Die Infrarotstrahlung trifft durch einen Filter in die Messkammer. Der Filter ist nur in dem relevanten Infrarot-Wellenlängenbereich durchlässig, in dem CO₂ der einzige signifikante Absorber ist. An der gegenüberliegenden Seite befindet sich ein Detektor, der die nicht absorbierte Infrarotstrahlung misst. Je größer die CO₂-Konzentration in der Messzelle ist, desto weniger Signalstärke liefert der Detektor. Dieses Messverfahren ist als einzelne Messung extrem stör anfällig, weshalb der Differenz-Infrarot-Gasanalysator eine Differenzmessung zwischen zwei Gasproben durchführt. Dies geschieht durch zwei separate Messzellen, wovon eine ein bekanntes Gasgemisch und die andere die zu analysierende Luftprobe vermisst.

H₂O unterliegt demselben Messprinzip. Zusätzlich erfasst das LI-COR die Temperatur der Messzelle und den Probedruck. Diese drei Parameter haben einen Einfluss auf die Messung des Mischungsverhältnisses von CO₂ und müssen daher bekannt sein. Die Zeitauflösung ist abhängig vom Probenfluss und beträgt bei einem Massenfluss von 500 ml/min ca. 3 s. Eine ausführliche Beschreibung und Charakterisierung liefert vom Scheidt [2010].

2.3 Modul 2

Das zuvor vorgestellte Messinstrument HAGAR hat in der Vergangenheit Analyten von hohem wissenschaftlichen Interesse gemessen wie z.B. N_2O , SF_6 , CH_4 , H_2 und mehrere halogenierte Verbindungen [vgl. 1998; Werner et al., 2010; Homan et al., 2010]. Aus diesem Grund soll das zweite Modul von PERTRAS nach diesem Vorbild funktionieren. Im Verrohrungsdiagramm von Modul 2 ist eine Ähnlichkeit zu HAGAR zu erkennen. Dementsprechend kann dieses Modul in 90 s dieselben Spurengase vermessen wie HAGAR [Riediger, 2000].

Die zu analysierende Luftprobe wird in den Probenschleifen auf einen festen Druck eingestellt (Druckregler 2A und 2B). Somit wird immer dieselbe Luftmenge unabhängig von dem Druck in der Zuleitung analysiert. Bei Schaltung des 2-Positionsventil 2A wird die Luftprobe mit Trägergas in die Vorsäule gespült. Nachdem die Analyten von Interesse die Vorsäule verlassen haben, wird das Ventil erneut geschaltet. Eine Rückspülung reinigt die Vorsäule in Rückwärtsrichtung, während die zu analysierenden Analyten in der Hauptsäule weiter voneinander getrennt werden. Für die Trennung der Analyten werden gepackte Säulen verwendet. Elektroneneinfangdetektoren liefern das benötigte Messsignal. Ein wesentlicher Unterschied zu HAGAR besteht in der Anordnung der Probenschleifen. Durch parallel geschaltete Probenschleifen beeinflussen sich beide Kanäle nicht gegenseitig und können auch asynchron betrieben werden.

Kapitel 3

Optimierung der Chromatographie für kurze Retentionszeiten

Das HAGAR-IV-GC/MS trennt die einzelnen Spurengase der Luftproben nach dem Prinzip der Chromatographie. In diesem Kapitel werden die wichtigsten chromatographischen Grundlagen vorgestellt, die in dieser Arbeit eine Rolle spielen. Ausgehend von den Grundlagen werden wichtige Aspekte detailliert erläutert, die eine optimale Auflösung des HAGAR-IV-GC/MS gewährleisten. Für eine optimale Auflösung bei vorgegebener Analysezeit müssen alle Chromatographieparameter, wie Trägergasgeschwindigkeit, Säulenlänge und Säulentemperatur aufeinander abgestimmt werden.

Die optimale Trägergasgeschwindigkeit wurde im Rahmen dieser Arbeit neu untersucht. Die optimale Trägergasgeschwindigkeit wird seit Mitte der 50er Jahre in der Praxis oft mit der Golay-Gleichung [Golay, 1958] unter der Annahme, dass die Säulenlänge konstant und nicht veränderbar ist, hergeleitet. Außerdem wird bei der Golay-Gleichung ein geringer Druckabfall in der Säule vorausgesetzt. In dieser Arbeit wird nicht die Näherung der Golay-Gleichung verwendet, da bei dem HAGAR-IV-GC/MS ein großer Druckgradient in der Säule vorhanden ist. Außerdem wird die Säulenlänge als variabler zu optimierender Parameter angesehen, und es wird die optimale (temperaturabhängige) Trägergasgeschwindigkeit für eine vorgegebene Retentionszeit hergeleitet.

Anschließend wird die optimale Temperatur für eine isotherme Chromatographie hergeleitet und an einem Beispiel visualisiert. Mit dieser Temperatur kann nun die ideale Trägergasgeschwindigkeit ausgerechnet werden. Abschließend wird der Einfluss der Beschichtungsdicke der Kapillare auf die optimalen Parameter untersucht.

3.1 Grundlagen der Chromatographie

3.1.1 Das Prinzip der Chromatographie

Bei der Chromatographie geht es um die Trennung verschiedener Substanzen (Analyten). Die zu trennenden Analyten verteilen sich dabei auf zwei nicht mischbare Phasen. Man unterscheidet zwischen der mobilen Phase und der stationären Phase. Bei der Gaschromatographie entspricht die mobile Phase dem Trägergas und die stationäre Phase entweder einem Flüssigfilm (Gas-Flüssig-Chromatographie) oder einem Feststoff (Gas-Fest-Chromatographie). Bei Kapillarsäulen ist die stationäre Phase eine dünne Beschichtung an der Innenseite der gaschromatographischen Säule.

Die Trennung der Analyten erfolgt aufgrund ihrer unterschiedlichen Durchlaufgeschwindigkeiten durch die Säule des Gaschromatographen. Zwischen dem wandernden Anteil der Komponente und dem durch das Trägermaterial adsorbierten bzw. zurückgehaltenen Anteil besteht ein dynamisches Gleichgewicht, welches für jede Substanz verschieden ist. Dadurch ergeben sich die unterschiedlichen Durchlaufzeiten. Die Zeit zwischen Injektion und Detektion einer Komponente heißt Retentionszeit. Man unterscheidet hier zwischen der Retentionszeit t_R und der reduzierten Retentionszeit t_R' . Die reduzierte Retentionszeit ergibt sich aus der Differenz der Gesamtretentionszeit und der Durchflusszeit des Trägergases. Diese Durchflusszeit des Trägergases wird als Mobilzeit t_M bezeichnet. Somit ist die reduzierte Retentionszeit um die Verweildauer im Trägergas gekürzt, so dass sie der Verweilzeit in der stationären Phase entspricht ($t_R' = t_R - t_M$).

Jede Substanz hat ihre eigene spezifische Retentionszeit. Um Komponenten eines Gasgemisches zu identifizieren, vergleicht man oft die Retentionszeiten einer Messung mit den Retentionszeiten einer entsprechenden Referenzmessung. Dabei ist es wichtig, dass bei den Messungen dieselben Bedingungen herrschen. Die Identifikation muss für alle Substanzen durchgeführt werden.

Das chromatographische Prinzip ist in Abbildung 3.1 schematisch zu sehen. Eine gute Trennung ist dann möglich, wenn die Komponenten einer Mischung entweder unterschiedliche Siedepunkte haben oder aufgrund unterschiedlicher chemischer Eigenschaften verschieden mit dem Säulenmaterial wechselwirken.

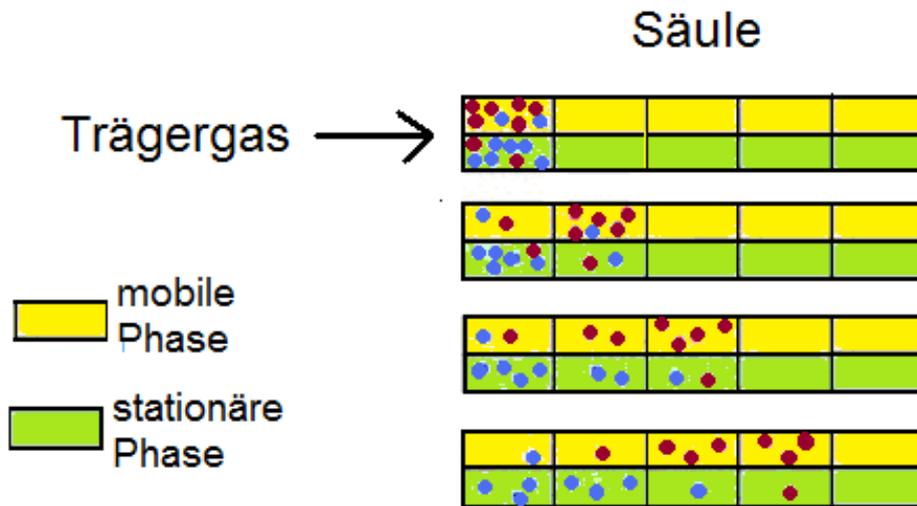


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des chromatographischen Prinzips: Unterschiedlich starke Wechselwirkungen verschiedener Analyten mit der Säulenbeschichtung resultieren in verschiedenen Retentionszeiten.

In der Säule befindet sich die stationäre Phase. Man unterscheidet zwischen gepackten Säulen und Kapillarsäulen. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit finden ausschließlich Kapillarsäulen Verwendung, weshalb auch nur diese genauer behandelt werden.

Mit Innendurchmessern von 0,05 bis 0,53 mm (typisch: 0,32 mm) sind bei Kapillarsäulen die Diffusionswege zur Wand so kurz, dass auf eine durchgehende Füllung der Kapillare verzichtet werden kann. Aufgrund der geringeren Restriktion, im Gegensatz zu gepackten Säulen, können Kapillarsäulen bis 100 m Länge zum Einsatz kommen. Allerdings erlaubt der geringe Säulendurchmesser eine Probenmenge von nur wenigen μL . Die stationäre Phase bildet nur einen dünnen Film (z.B. 0,25 μm) oder eine Beschichtung auf der Wand. Eine größere Adsorptionsfläche erreicht man mit porösen Beschichtungen.

3.1.2 Temperaturabhängigkeit der Retention

Die relative Retention zweier Peaks lässt sich durch die Formel (3.1) beschreiben [Kolb, 2002]:

$$\log(r) = b + \frac{a}{T} \quad (3.1)$$

- Optimierung der Chromatographie für kurze Retentionszeiten -

Hierbei ist r der Quotient aus der reduzierten Retentionszeit der i -ten Komponente $t_{R(i)}$ und der reduzierten Retentionszeit eines Referenzpeaks $t_{R(\text{Ref})}$, T die Temperatur und a bzw. b Konstanten. Man sieht hier, dass für die Komponentenidentifikation über die Retentionszeit wichtig ist, immer die gleiche Temperatur zu wählen, um jede Messung mit einer Referenzmessung vergleichen zu können.

Eine wichtige Rolle bei der Beschreibung der Retention spielt der Retentionsfaktor k , der nach Gleichung (3.2) definiert ist [Kolb, 2002].

$$k = \frac{M_S}{M_G} = \frac{t_S}{t_G} = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (3.2)$$

Hierbei steht M_S bzw. M_G für die Menge an Substanz in der stationären Phase bzw. in der Gasphase und t_S bzw. t_G für die entsprechende Verweilzeit in der stationären Phase bzw. Gasphase. Die relative Wanderungsgeschwindigkeit W einer Substanz bezogen auf die Trägergasgeschwindigkeit kann im Zusammenhang mit dem Retentionsfaktor durch Gleichung (3.3) gegeben werden [Kolb, 2002]:

$$W = \frac{1}{1 + k} \quad (3.3)$$

Ein Wert von $W = 1$ bedeutet, dass der Retentionsfaktor $k = 0$ ist. Dieser Wert wird erreicht, wenn die stationäre Phase den Analyten nicht adsorbieren kann. Daraus würde resultieren, dass sich der Analyt mit derselben Geschwindigkeit durch die Säule bewegt wie das Trägergas. Bei $W \rightarrow 0$ ist die Aufenthaltsdauer in der Säule unendlich. In diesem Fall muss die Säulentemperatur höher gewählt werden. Haben mehrere Substanzen identisches W_i , findet zwischen diesen keine Trennung statt.

Die Wanderungsgeschwindigkeit ist proportional zum Dampfdruck; dieser steigt wiederum exponentiell mit der Temperatur. Man kann als groben Richtwert festlegen, dass sich bei einer Temperaturerhöhung um 25 K die Retentionszeiten ungefähr halbieren [Kolb, 2002].

Es ist nicht möglich für ein Gemisch aus mehreren Komponenten, die einen großen Siedebereich überdecken, eine optimale Temperatur zu wählen, bei der alle Substanzen optimal aufgelöst sind. Daher ist es oft nützlich, die Temperatur im Laufe der Messung zu variieren. Mit linear größer werdenden Temperaturen steigen die Dampfdrücke und somit auch die Wanderungsgeschwindigkeiten exponentiell an.

3.1.3 Auflösungsvermögen

Der ideale chromatographische Peak besitzt die Form einer Gaußkurve (Abbildung 3.2). Natürlich gibt es immer verschiedene Störeffekte, die den Peak etwas verzerren und dadurch asymmetrisch machen (beispielsweise Variation der Trägergasgeschwindigkeit [Gotmar et al., 1999] oder volumenbedingtes Tailing [Hinshaw, 2009]).

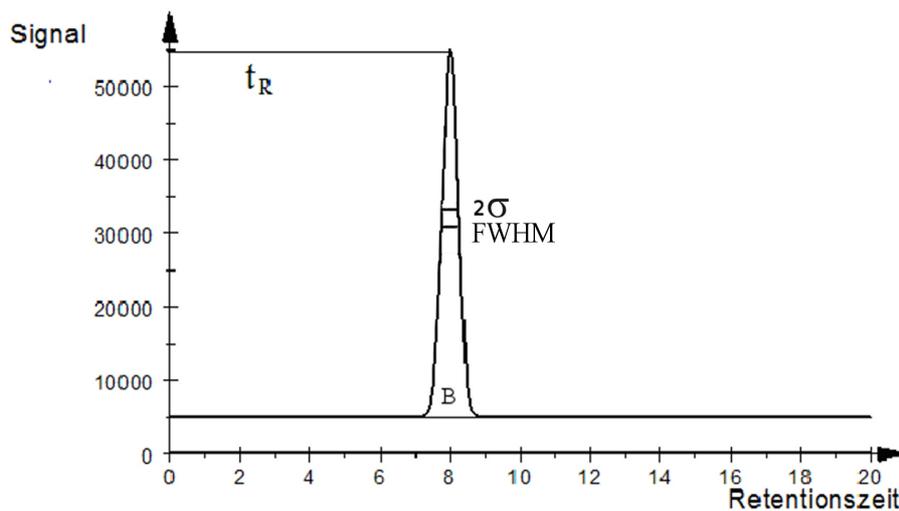


Abbildung 3.2: Gaussglocke als idealer Peak der Chromatographie mit der Gesamtretentionszeit t_R , Peakbreite B und der Halbwertsbreite $FWHM$.

Die Bodenhöhe H oder auch Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens genannt (kurz *HEPT* von engl.: *height equivalent to one theoretical plate*), bezeichnet die Länge eines Säulenabschnittes, auf dem sich ein Gleichgewicht zwischen mobiler und stationärer Phase einstellt (siehe Abbildung 3.1). Folgende Definitionen und Rechnungen sind dem Lehrbuch von Kolb [2002] entnommen.

Die Bodenzahl N (analog: Trennstufenzahl, Trennvermögen) gibt an, wieviele Böden eine Säule besitzt. Sie lässt sich aus der Retentionszeit t_R einer Substanz mit der jeweiligen Basisbreite B des dazugehörigen Peaks berechnen. Analog kann die Berechnung auch über die Peakhalbwertsbreite (kurz *FWHM* von engl.: *full width at half maximum*) oder die Peakbreite in Form der Standardabweichung σ_t in Zeiteinheiten (Abbildung 3.2) erfolgen (bei einem Gauß-förmigen Peak ist σ_t der halbe Abstand zwischen den Wendepunkten der Flanken):

$$N = \left(\frac{t_R}{\sigma_t}\right)^2 \quad N = 5,545 \cdot \left(\frac{t_R}{FWHM}\right)^2 \quad N = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{B}\right)^2 \quad (3.4)$$

Die Bodenzahl ist eine wichtige Größe, da die Auflösung R von ihr abhängt (vgl. Gl. (3.5)). Die Auflösung sollte bei der Wahl der Säule immer maximal sein. Aus diesem Grund steht bei den folgenden Optimierungen der Säulenparameter ebenfalls immer das Auflösungsvermögen im Vordergrund. Durch die Wahl der Säule und durch Optimierungsparameter soll die chromatographische Auflösung maximiert werden (Abschnitt 3.1.5). Der Zusammenhang der chromatographischen Auflösung, des Retentionsfaktors und der Bodenzahl kann mit folgender Gleichung zusammengefasst werden:

$$R = \frac{1}{4} \cdot \frac{\alpha-1}{\alpha} \cdot \frac{k}{k+1} \cdot \sqrt{N} \quad (3.5)$$

Hierbei stellt α die Trennbarkeit zweier Peaks dar. Zusätzlich zur Bodenzahl definiert man die effektive Bodenzahl N_{eff} . Die effektive Bodenzahl wird analog zu Gl. (3.4) mit der reduzierten Retentionszeit $t_R' = t_R - t_M$ berechnet. Die effektive Bodenzahl ist allgemein über folgende Gleichung definiert:

$$N_{eff} = \frac{k^2}{(k+1)^2} N \quad (3.6)$$

Demnach ist die Auflösung proportional zur Wurzel der Bodenzahl bzw. effektiven Bodenzahl [Halasz u. Schreyer, 1961]. Es lässt sich einfach zeigen, dass die effektive Bodenzahl gemäß Gl. (3.7) über die reduzierte Retentionszeit zu berechnen ist.

$$N_{eff} = \left(\frac{t_R'}{\sigma_t}\right)^2 \quad N_{eff} = 5,545 \cdot \left(\frac{t_R'}{FWHM}\right)^2 \quad N_{eff} = 16 \cdot \left(\frac{t_R'}{W}\right)^2 \quad (3.7)$$

3.1.4 Die Bodenhöhe

Im vorherigen Abschnitt wurde die Länge eines Säulenabschnitts, in dem sich ein Gleichgewicht zwischen der mobilen und der stationären Phase einstellt, als Bodenhöhe H bereits eingeführt. Die Bodenhöhe ist demnach der Quotient aus der Säulenlänge L und der Bodenzahl N [Martin und Synge, 1941]

$$H = \frac{L}{N} \quad (3.8)$$

und stellt ein wichtiges Effizienzmerkmal der chromatographischen Trennung dar. Säulen mit kleiner Bodenhöhe ermöglichen bei gleicher Säulenhöhe eine effizientere Trennung, da sich öfter ein Gleichgewicht zwischen mobiler und stationärer Phase einstellt. Dadurch wird eine größere Bodenzahl erreicht, die im direkten Zusammenhang mit der Auflösung steht.

Die Golay-Gleichung

$$H = \frac{2D_M}{\bar{u}} + \frac{1+6k+11k^2}{96(1+k)^2} \frac{d^2}{D_M} \bar{u} + \frac{2k}{3(1+k)^2} \frac{d_f^2}{D_S} \bar{u} = \frac{b}{\bar{u}} + c\bar{u} \quad (3.9)$$

stellt einen Bezug zwischen der Bodenhöhe und der mittleren linearen Trägergasgeschwindigkeit \bar{u} her [Golay, 1958; hier in der Formulierung von Kolb, 2002]. Die Parameter dieser Gleichung sind:

D_M = Diffusionskoeffizient in der mobilen Phase;

d = Säulendurchmesser;

d_f = Beschichtungsdicke;

D_S = Diffusionskoeffizient in der stationären Phase (effektiver Diffusionskoeffizient);

k = Retentionsfaktor.

Der Retentionsfaktor kann über Gleichung (3.2) bestimmt werden und ist gemäß Gl. (3.1) von der Temperatur abhängig. Die Substitutionen b und c sind nicht zwingend erforderlich, werden allerdings spätere Rechnungen vereinfachen. Der b -Term beschreibt die Diffusion in der mobilen Phase in Richtung der Trägergasgeschwindigkeit und der c -Term beschreibt alle Diffusionsvorgänge, die für eine zeitliche Verzögerung beim Phasenwechseln verantwortlich sind (stationäre und mobile Phase).

Es stellt sich die Frage, inwiefern sich die Bodenhöhe durch die geeignete Wahl des Säulendrucks, der mittleren Trägergasgeschwindigkeit und der Temperatur minimieren lässt. Diese Frage wird in nachfolgenden Abschnitten beantwortet.

Die Gleichung (3.9) ist in der Praxis der Chromatographie weit verbreitet. Sie ist allerdings nicht exakt. Diese Gleichung stellt nur eine Näherung für den Fall dar, dass kein großer Druckabfall in der Säule stattfindet. Moderne GC-Systeme verwenden häufig Massenspektrometer als Detektoren, die hinreichend große Sensitivität nur im Vakuum erlangen. Dann befindet sich das Säulenende im Vakuum, sofern keine Transferkapillaren oder Restriktionen verwendet werden. Im Abschnitt 3.2 wird gezeigt, dass nach Möglichkeit auf Restriktionen oder ähnliches zu verzichten ist, da so eine schnellere

Analysezeit erreicht wird. Die korrekte Bodenhöhe unter Berücksichtigung von Korrekturfaktoren durch großen Druckabfall wird durch die Giddings-Gleichung [Giddings et al., 1960; Giddings 1964] beschrieben, die leicht modifiziert wie folgt lautet [Leclercq und Cramers, 1985]:

$$H = \left[\frac{B_o}{u_o} + C_{m,o} u_o \right] f_1 + C_s u_o f_2 \quad (3.10)$$

Die Koeffizienten dieser Gleichung sind gegeben als:

$$B_o = 2 D_{M,o} \quad C_{m,o} = \frac{1+6k+11k^2}{96(1+k)^2} \frac{d^2}{D_{m,o}} \quad C_s = \frac{2k d_f^2}{3(1+k)^2 D_s} \quad (3.11)$$

Der Index o gibt an, dass die Größe am Säulenausgang gemessen wird. f_1 und f_2 sind Druckkorrekturterme, die die Kompressibilität des Trägergases berücksichtigen. Die Korrekturterme werden durch Gl. (3.12) beschrieben [Leclercq und Cramers, 1985].

$$f_1 = \frac{9}{8} \frac{(P^4-1)(P^2-1)}{(P^3-1)^2} \quad f_2 = \frac{3}{2} \frac{(P^2-1)}{(P^3-1)} \quad (3.12)$$

P ist der Quotient aus Eingangsdruck p_i und Ausgangsdruck p_o der Säule. Ist der Quotient $P = 1$, so sind f_1 und f_2 ebenfalls gleich 1. Für $P \rightarrow \infty$ werden die Korrekturen zu $f_1=9/8$ und $f_2=3/(2P)$. Genauere Herleitungen der Druckkorrekturterme, des durchschnittlichen Drucks in der Säule und der gemittelten Flussrate sind in Davankov et al. (1999) zu finden.

Giddings [1960; 1964] verwendet in seiner Gleichung eine andere Darstellungsweise als Golay [1958]. Golay verwendet zur Ermittlung der Bodenhöhe die mittlere lineare Trägergasgeschwindigkeit. Bei Giddings ist die Bezugsgröße die Trägergasgeschwindigkeit am Säulenausgang. Zusätzlich ist die Kompressibilität des Trägergases in der Giddings-Gleichung berücksichtigt.

Der Zusammenhang zwischen mittlerer Trägergasgeschwindigkeit \bar{u} und Trägergasgeschwindigkeit am Säulenausgang u_o , kann mit Gl. (3.13) berechnet werden [Leclercq et al., 1982]:

$$\bar{u} = \frac{L}{t_M} = u_o f_2 \quad (3.13)$$

Für den Grenzfall $P = 1$ (d.h. der Druckabfall in der Säule ist gering und es gilt $f_1 = f_2 = 1$ in Gleichung (3.12)), lässt sich die Giddings-Gleichung in die Golay-Gleichung überführen.

In der Giddings-Gleichung (3.10) sind u_0 und $P = p_i/p_0$ voneinander abhängige Größen. Für Anwender ist eine Gleichung der Bodenhöhe für eine Optimierung praxistauglich, wenn sich die Bodenhöhe aus nur unabhängigen Größen ergibt. Für die Näherung, dass $P \rightarrow \infty$ ist (d.h. Säulenende im Vakuum), kann die Giddings-Gleichung (3.10) in die praxistaugliche Blumberg-Gleichung (3.14) umgewandelt werden [Blumberg, 1997a], in der alle Größen unabhängig sind:

$$H = \frac{B}{\bar{u}^2} + C_1 \bar{u}^2 + C_2 \bar{u} \quad (3.14)$$

Die Koeffizienten sehen in diesem Fall wie folgt aus:

$$B = \frac{81 d^2 D_{M,o} p_0}{1024 L \eta}; \quad C_1 = \frac{1 + 6k + 11k^2}{3(1+k)^2} L \eta; \quad C_2 = \frac{2k d_f^2}{3(1+k)^2 D_s} \quad (3.15)$$

Dabei ist p_0 der Säulenausgangsdruck, d der Säulendurchmesser und η die dynamische Viskosität des Trägergases. Diese Gleichung wurde in ähnlicher Form zwar bereits vorher hergeleitet [vgl. Leclercq & Cramers, 1985; Myers & Giddings, 1965], aber Blumberg hat fast alle seine Untersuchungen auf diese Gleichung bezogen, weshalb sie in dieser Arbeit als Blumberg-Gleichung bezeichnet wird. Der Term C_2 der Gleichung beschreibt die Wechselwirkungen zwischen Analyt und stationärer Phase. In der Praxis werden heutzutage die meisten Säulen mit einer sehr dünnen Beschichtung hergestellt, weshalb der Term C_2 häufig vernachlässigt werden kann [Guiochon, 1978]. C_2 ist in dieser Form auch nur dann anzuwenden, wenn es sich um eine flüssige Beschichtung handelt. Feste stationäre Phasen weisen in der Regel Adsorptionseigenschaften auf, die sich nicht durch einen Diffusionskoeffizienten D_s beschreiben lassen. C_2 wird in der Gas-Fest-Chromatographie aus dem genannten Grund häufig als Massentransferkoeffizient C_k angegeben, mit dem die Gleichgewichtseinstellung zwischen der stationären und mobilen Phase beschrieben wird [Guiochon & Guillemin, 1988; Giddings, 1964]. C_k kann für bestimmte Fälle ebenfalls vernachlässigt werden. Zum Beispiel führt eine große Oberfläche pro Säulenabschnitt oder ein großer Akkommodationskoeffizient zu kleinen Werten für C_k [z.B. Giddings, 1964].

Blumberg [1997a] nimmt bei seiner Gleichung einen Extremfall an. Der Säulenausgang soll bei seiner Betrachtung im Vakuum enden, wodurch die Grenzwerte beider Druckkorrekturterme gebildet werden können (Gl. (3.12)). Der Zusammenhang von Eingangsdruck und mittlerer linearer Trägergasgeschwindigkeit ist dann durch folgende Gleichung gegeben [z.B. Guiochon, 1978]:

$$\bar{u} = \frac{3}{128} \frac{d^2}{L \eta} p_i \quad (3.16)$$

Ist nicht der Eingangsdruck bekannt, sondern der Massenfluss, kann die mittlere lineare Trägergasgeschwindigkeit folgendermaßen aus diesem berechnet werden [Blumberg, 1997a]:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{9 d^2 p_o u_o}{256 L \eta}} \quad (3.17)$$

wobei die Größe $p_o u_o$ über die ideale Gasgleichung mit dem Massenfluss MF verknüpft ist:

$$MF = \frac{p_o u_o d^2 \pi}{4 R_s T} \quad (3.18)$$

Hierbei ist R_s die spezielle Gaskonstante. Dadurch wird die mittlere lineare Trägergasgeschwindigkeit wie folgt berechnet:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{9 R_s T MF}{64 \pi L \eta}} \quad (3.19)$$

3.1.5 Optimierungsparameter

In der Literatur steht meist die Optimierung der Auflösung bei vorgegebener Säulenlänge im Vordergrund. In dieser Arbeit wird auch der Einfluss der Säulenlänge untersucht. Die vier Parameter Säulenlänge (L), Säulentemperatur (T), Säulenausgangsdruck (p_o) und Trägergasgeschwindigkeit (\bar{u}) müssen aufeinander abgestimmt werden, um eine optimale Auflösung zu erhalten. Dabei ist eine komplexe Optimierung erforderlich, und die Optimierungsparameter können nicht alle einzeln optimiert werden.

Als Ausgangspunkt der Optimierung dient die Auflösung aus Gleichung (3.5), die hier mit den Abhängigkeiten der Größen L, T, und \bar{u} dargestellt ist:

$$R(L, T, p_o, \bar{u}) = \frac{1}{4} \frac{\alpha(T)-1}{\alpha(T)} \frac{k(T)}{k(T)+1} \sqrt{\frac{L}{H(L, T, k(T), \bar{u}, p_o)}} \quad (3.20)$$

Die T-Abhängigkeit von H ergibt sich hierbei zum einen über den Retentionsfaktor k, aber auch über den Diffusionskoeffizient D_M und die Viskosität η (vgl. Gl. (3.15)), die

- Optimierung der Chromatographie für kurze Retentionszeiten -

beide T-abhängig sind. Der Zusammenhang zwischen Retentionszeit, Säulenlänge, Trägergasgeschwindigkeit und Retentionsfaktor ist gemäß Gl. (3.2), (3.8) und $\bar{u} = L/t_M$ über folgende Gleichung gegeben:

$$t_R = t_M(1+k) = \frac{L(1+k)}{\bar{u}} = \frac{H N(1+k)}{\bar{u}} \quad (3.21)$$

In den folgenden Abschnitten wird als erstes die Theorie zur Optimierung der temperaturabhängigen Trägergasgeschwindigkeit vorgestellt. Diese Optimierung wird zunächst ohne und danach mit Berücksichtigung der Analysezeit durchgeführt. In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass der Säulendruck für eine möglichst schnelle Analyse möglichst gering sein muss. Anschließend wird eine Theorie zur Optimierung der Säulentemperatur vorgestellt. Mit dieser können der optimale Retentionsfaktor und die optimale Trägergasgeschwindigkeit bestimmt werden. Für eine vorgegebene Analysezeit ergibt sich dann die Säulenlänge aus Gl. (3.21). Schließlich wird der Einfluss weiterer Parameter, insbesondere der Säulendicke und der Beschichtungsdicke diskutiert.

3.2 Optimale Trägergasgeschwindigkeit für maximale Trennleistung

Zunächst wird der Einfluss der Trägergasgeschwindigkeit auf die Chromatographie betrachtet. Es wird gezeigt, dass die optimale Trägergasgeschwindigkeit für gegebene Säulenlänge und Retentionsfaktor einen festen Wert hat, der außerdem noch vom Säulenausgangsdruck und der Temperatur abhängt. Dafür werden die Golay-Gleichung, die Giddings-Gleichung und die Blumberg-Gleichung untersucht. Besonderes Augenmerk liegt auf der optimalen Trägergasgeschwindigkeit bei Variation des Säulenausgangsdrucks.

Bei der Chromatographie ist eine möglichst kleine Bodenhöhe anzustreben, denn durch diese wird die Trennleistung der Säule bestimmt. Um die Auflösung zu maximieren (vgl. Gl. (3.20)), muss die Bodenhöhe H minimiert werden (Gl. (3.9) bzw. (3.14)). Durch Differenzieren von H nach \bar{u} wird dieses Minimum, die optimale Trägergasgeschwindigkeit, gefunden.

3.2.1 Geringes Druckgefälle

Für den Fall eines geringen Druckgefälles in der Säule ($P \approx 1$), d.h. für die Golay-Gleichung (3.9), ergibt sich die optimale Trägergasgeschwindigkeit:

$$\bar{u}_{opt} = \sqrt{\frac{b}{c}} = D_M \sqrt{\frac{192(1+k)^2/d^2}{(1+6k+11k^2)+16k \frac{4d_f^2 D_M}{d^2 D_S}}}} \quad (3.22)$$

Mit dieser optimalen Trägergasgeschwindigkeit kann durch Einsetzen in Gleichung (3.9) die minimale Bodenhöhe errechnet werden:

$$H_{min} = 2\sqrt{bc} = 2\sqrt{\frac{1+6k+11k^2}{48(1+k)^2}d^2 + \frac{4kd_f^2 D_M}{3(1+k)^2 D_S}} \quad (3.23)$$

Wenn das relative Verhältnis von d_f und d sehr klein wird, d.h. bei einer dünnen Beschichtung [z.B. Cramers et al., 1981], kann für viele Säulen in Gleichung (3.22) der letzte Summand im Nenner vernachlässigt werden. Bei der Gas-Fest-Chromatographie kann äquivalent wieder die Näherung mit $C_k = 0$ durchgeführt werden. In diesem Fall ergibt sich eine optimale Trägergasgeschwindigkeit von:

$$\bar{u}_{opt} = 8 \frac{D_M}{d} \sqrt{\frac{3(1+k)^2}{1+6k+11k^2}} \quad (3.24)$$

Nun wird der Einfluss des Säulendrucks auf u_{opt} betrachtet. Wird der Druck in der Säule verändert, ändert sich der Wert der Wurzel, da der Retentionsfaktor vom Druck abhängt. Der Zusammenhang von Retentionsfaktor und Druck kann mit Gleichung (3.26) beschrieben werden [Berezkin und Malyukova, 1998].

$$k \approx k_0 - k_0 b_M p_M \quad (3.25)$$

Hierbei ist k_0 der Retentionsfaktor, welcher theoretisch bei einem Druck von 0 bar herrscht. b_M ist eine Adsorptionskonstante für die Substanz M bei dem Druck p_M . Wird der Durchschnittsdruck in der Säule angehoben, so nimmt der Retentionsfaktor ab.

Dieser Effekt verändert den Wert der Wurzel, um beispielsweise ca. 4 %, wenn k durch Druckänderungen von 3 auf 2,5 verringert wird. Je größer k ist, desto schwächer wirkt sich der Druck auf den Wert der Wurzel aus. Also ist dieser Effekt in erster Näherung zu vernachlässigen. Die Diffusionskoeffizienten sind jeweils antiproportional zum Druck, weshalb diese auch keinen Einfluss auf die Wurzel der vollständigen Gl. (3.22) haben. Der Diffusionskoeffizient D_M , der proportional zur optimalen Trägergasgeschwindigkeit ist [Cussler, 1997], spielt eine weitaus größere Rolle:

$$D_M = \frac{1,86 \cdot 10^{-3} T^{3/2} \sqrt{1/M_1 + 1/M_2}}{p \Omega(T) \sigma_{12}^2} \quad (3.26)$$

mit den Variablen: T = Temperatur, M = molare Masse des Mediums bzw. des diffundierenden Teilchens, p = Druck, Ω = Kollisionsintegral und σ_{12} der mittlere Stoßquerschnitt.

Werden alle Größen mit Ausnahme des Drucks konstant gehalten, so wird verständlich, dass der Diffusionskoeffizient und damit auch die optimale lineare Trägergasgeschwindigkeit proportional zu $1/p$ sind, so dass das Produkt $\bar{p} \cdot \bar{u}_{opt}$ annähernd unabhängig vom Druck ist.

Der Massenfluss durch die Säule setzt sich unter anderem aus diesem Produkt der Trägergasgeschwindigkeit und dem Druck zusammen. Demnach handelt es sich bei der Optimierung der linearen Trägergasgeschwindigkeit eigentlich um eine Optimierung des Massenflusses. Damit ist auch gezeigt, dass die Trägergasgeschwindigkeit in der kompletten Säule (unabhängig vom Ort und damit auch unabhängig vom lokalen Druck) optimal ist, da an jedem Ort in der Säule derselbe Massenfluss vorhanden ist.

3.2.2 Hohes Druckgefälle

Im Fall eines hohen Druckgefälles in der Säule ($P \rightarrow \infty$), d.h. ausgehend von der Blumberg-Gleichung (3.9), ist die optimale Trägergasgeschwindigkeit nicht einfach zu bestimmen. Allerdings kann hier unter Vernachlässigung der Schichtdicke der stationären Phase ($d_f = 0$) wodurch $C_2 = 0$ wird, die Rechnung analog durchgeführt werden. Die minimale Bodenhöhe ist mit der Substitution $C_1 = C$ analog zu Gl. (3.23) (mit $d_f = 0$) und die optimale Trägergasgeschwindigkeit ist in diesem Fall durch Gl. (3.27) gegeben [Blumberg, 1997a]:

$$\bar{u}_{opt}' = \sqrt[4]{\frac{B}{C_1}} = \sqrt{\frac{9dD_{M,o}p_o}{32G(k)L\eta}} \quad (3.27)$$

mit $G(k)$:

$$G(k) = \sqrt{\frac{1+6k+11k^2}{3(1+k)^2}} \quad (3.28)$$

$D_{M,o}$ ist der Diffusionskoeffizient beim Säulenausgangsdruck p_o , er ist laut Gl. (3.26) proportional zu $1/p_o$. Gleichung (3.27) zeigt damit, dass \bar{u}_{opt}' in erster Näherung unabhängig vom Ausgangsdruck ist, wobei aber eine geringe Druckabhängigkeit des Retentionsfaktors verbleibt (vgl. Gl. (3.25)). Aus Gleichung (3.27) lässt sich durch Einsetzen in Gl. (3.14) ebenfalls die optimale bzw. minimale Bodenhöhe bestimmen:

$$H_{min} = 2\sqrt{BC_1} = \frac{9}{16}dG(k) \quad (3.29)$$

Im Folgenden wird gezeigt, dass es sich bei \bar{u}_{opt} ebenfalls um einen optimalen Massenfluss handelt, der von L unabhängig ist. Nach Gl. (3.17) [Blumberg, 1997a] ist die lineare Trägergasgeschwindigkeit am Säulenausgang mit

$$u_o = \frac{256L\eta\bar{u}^2}{9d^2p_o} \quad (3.30)$$

gegeben. Mit der mittleren optimalen Trägergasgeschwindigkeit laut Gl. (3.27) ergibt sich ein Massenfluss am Säulenausgang von :

$$u_{o,opt} p_o = \frac{8 D_{M,o} p_o}{d G(k)} . \quad (3.31)$$

Anhand dieser Umformung sieht man, dass der optimale Massenfluss durch die Säule nicht von L und nur noch schwach über $k(p)$ von p_o abhängt (da $D_{M,o} \sim 1/p_o$).

Ausgehend von der allgemeineren Giddings-Gleichung (3.10), die der Blumberg-Gleichung (3.14) entspricht wenn die Säule im Vakuum endet, existiert ohne Näherung ein konkretes Minimum bei [Leclercq & Cramers, 1985]:

$$u_{o,opt} = \sqrt{\frac{B_o(f_1 - y_1)}{C_{m,o}(f_1 + y_1) + C_s(f_2 + y_2)}} . \quad (3.32)$$

y_1 und y_2 sind dabei mit folgenden Gleichungen gegeben [Leclercq & Cramers, 1985]:

$$y_1 = u_o \frac{\partial f_1}{\partial u_o} = f_1 - f_2 P (f_1 - f_2 P) ; \quad (3.33)$$

$$y_2 = u_o \frac{\partial f_2}{\partial u_o} = f_2 (1 - f_2 P) . \quad (3.34)$$

Für fast alle Anwendungen kann y_1 vernachlässigt werden, da $y_1 \ll f_1$ ist. Wird die Dünnfilmnäherung angenommen wird $C_2 = 0$. Mit den Koeffizienten B_o und $C_{m,o}$ eingesetzt ergibt sich dann sogar für beliebiges Druckgefälle P:

$$u_{o,opt} = \frac{8 D_{M,o}}{d G(k)} . \quad (3.35)$$

Diese Gleichung mit p_o multipliziert liefert das identische Resultat wie Gleichung 3.31). Damit ist gezeigt, dass auch die Giddings-Gleichung (sogar für beliebiges P) einen optimalen Massenfluss liefert, der unabhängig von der Säulenlänge ist und nur schwach über $G(k(p))$ vom Druck abhängt.

Die optimale Trägergasgeschwindigkeit, die in diesem Abschnitt hergeleitet wurde, ist in der Chromatographie weit verbreitet. Die genaue Fragestellung für diese Trägergasgeschwindigkeit lautet:

Welche Trägergasgeschwindigkeit liefert die höchste Auflösung bei einer festen Säulenlänge und festem Retentionsfaktor?

- Optimierung der Chromatographie für kurze Retentionszeiten -

Da die Effizienz einer festen Säulenlänge so maximiert wird, heißt diese Trägergasgeschwindigkeit im nachfolgenden effizienzoptimierte Trägergasgeschwindigkeit (EO) oder u_{EO} . Außerdem ist zu beachten, dass der zugehörige optimierte Massenfluss eine robuste Kenngröße des Systems darstellt, da er nicht von der Säulenlänge und kaum vom Druck abhängt. Ist für eine feste Säulenlänge die optimale Trägergasgeschwindigkeit bekannt, so kann daraus der Massenfluss bestimmt werden. Bei Veränderung der Säulenlänge ergibt der gleiche ermittelte Massenfluss wieder die beste Effizienz für die veränderte Säulenlänge, obwohl sich \bar{u}_{opt} und der Säulenvordruck verändern.

3.3 Optimale Trägergasgeschwindigkeit für maximale Trennleistung pro Zeit

Im vorherigen Abschnitt wurde die optimale Trägergasgeschwindigkeit bei gegebener Säulenlänge ermittelt. Diese Optimierung stellt keinerlei Anforderungen an die Analysezeit. Im Folgenden wird gezeigt, dass ohne Auflösungsverlust eine schnellere Analyse erreicht werden kann, wenn \bar{u} schneller als u_{EO} gewählt und zugleich die Säule verlängert wird.

Hinsichtlich des HAGA-IV-GC/MS werden zusätzlich alle Optimierungsparameter für eine Minimierung der Retentionszeiten behandelt. Da die zeitliche Auflösung für einen Analysezyklus nicht zu lang sein darf, wird eine maximale Auflösung für eine fest vorgegebene Retentionszeit gesucht. Dafür muss ebenfalls die Trägergasgeschwindigkeit für neue Randbedingungen optimiert werden. Zusätzlich muss die Säulenlänge angepasst und mittels eines hier vorgestellten Verfahrens eine optimale Säulentemperatur gefunden werden (Abschnitt 3.5).

Die folgenden Überlegungen beziehen sich alle auf den Fall mit hohem Druckgefälle ($P \rightarrow \infty$), der für einen Säulenausgang im Vakuum relevant ist und der durch die Blumberg-Gleichung (3.14) beschrieben ist. Außerdem wird der Retentionsfaktor k für alle Betrachtungen in diesem Abschnitt als konstant angesehen.

Die abgeleiteten optimalen Parameter werden im folgenden meist auf die entsprechenden Werte für den effizienzoptimierten Fall (EO) bezogen, die in Abschnitt 3.3.2 für die Grenzfälle $P \rightarrow \infty$ und $C_2 = 0$ abgeleitet wurden (d.h. insbesondere \bar{u}_{EO} gegeben durch Gl. (3.27) und $H_{EO} = H(\bar{u}_{EO})$ gegeben durch Gl. (3.29)).

3.3.1 Bodenhöhe pro Zeiteinheit

In diesem Teilkapitel soll die Frage beantwortet werden:

Welche Trägergasgeschwindigkeit liefert die beste Trennleistung pro Zeit?

Da die Analysezeit minimiert und die Bodenzahl maximiert werden soll, wird hier eine neue Größe definiert [Purnell und Spencer, 1955]: Die Aufenthaltsdauer des Trägergases in einer Bodenhöhe (engl.: *plate duration* [Blumberg, 1997b]).

$$Q = H/\bar{u} \quad (3.36)$$

Mit Gleichung 3.8) und (3.21) wird

$$Q = \frac{t_M}{N} = \frac{t_R}{N(1+k)} \quad (3.37)$$

Die Gleichung $t_M = Q \cdot N$ wird auch Purnell-Kriterium genannt [Purnell und Spencer, 1955]. Sie verdeutlicht, dass die Mobilzeit und damit auch die Retentionszeit minimal sind, wenn Q minimal ist, vorausgesetzt die Bodenzahl ist unverändert. Die Größe $1/Q$ entspricht also der Trennleistung pro Zeiteinheit. Der Gleichung (3.5) ist zu entnehmen, dass die Auflösung proportional zur Wurzel der Bodenzahl ist. Mit Hilfe von Gl. (3.21) kann die Auflösung wie folgt umformuliert werden:

$$R = \frac{1}{4} \frac{\alpha-1}{\alpha} \frac{k}{k+1} \sqrt{N} = \frac{1}{4} \frac{\alpha-1}{\alpha} \frac{k}{k+1} \sqrt{\frac{t_R}{Q(k+1)}} \quad (3.38)$$

Mit dieser Gleichung wird ersichtlich, dass die Auflösung bei gegebener Retentionszeit maximiert, beziehungsweise die Retentionszeit für eine gegebene Auflösung minimiert wird, wenn $Q(\bar{u})$ minimiert wird. Es ist also die Geschwindigkeit zu ermitteln, für welche $Q(\bar{u})$ minimal ist und damit eine maximale Trennleistung pro Zeit entsteht. Die zu minimierende Gleichung lautet:

$$Q(\bar{u}) = B/\bar{u}^3 + C_1\bar{u} + C_2 \quad (3.39)$$

3.3.2 Optimale Trägergasgeschwindigkeit bei gegebener Säulenlänge (SOL)

Folgende Betrachtungen beziehen sich vorerst auf eine Säule mit konstanter Länge. Die neue resultierende Trägergasgeschwindigkeit \bar{u}_{SOL} („speed optimized for fixed L“), die für eine gegebene Säulenlänge die beste Trennleistung pro Zeit ergibt, erhält man aus Gl. (3.39) durch die Extremwertbestimmung von $Q(\bar{u}) = H(\bar{u})/\bar{u}$:

$$\bar{u}_{SOL} = \sqrt[4]{3 \cdot B/C_1} = \sqrt[4]{3} \bar{u}_{EO} \approx 1,32 \bar{u}_{EO} \quad (3.40)$$

\bar{u}_{SOL} hat einen größeren Wert als \bar{u}_{EO} . Laut der Blumberg-Gleichung nimmt die Bodenhöhe zu, wenn die Trägergasgeschwindigkeit höher ist als \bar{u}_{EO} . Die Bodenhöhe lässt sich für \bar{u}_{SOL} durch das Einsetzen von Gl. (3.40) in Gl. (3.14) berechnen:

$$H_{SOL} = 4/\sqrt{3}\sqrt{B \cdot C_1} + \sqrt[4]{\frac{3BC_2^4}{C_1}} \quad (3.41)$$

In der Dünnschichtnäherung $C_2 = 0$ gilt:

$$H_{SOL} \approx 1,15 H_{EO} \quad (3.42)$$

In Abbildung 3.3 sind sechs Graphen dargestellt. Auf der x-Achse ist die auf \bar{u}_{EO} normierte Trägergasgeschwindigkeit \bar{u}/\bar{u}_{EO} aufgetragen. Die blaue Kurve zeigt die auf $H_{EO} = H(\bar{u}_{EO})$ normierte Bodenhöhe. Die rote Gerade zeigt \bar{u}/\bar{u}_{EO} und hat eine Steigung von 1. Der Quotient dieser beiden Funktionen ($(\bar{u}/\bar{u}_{EO})/(H/H_{EO}) = Q/Q_{EO}^{-1}$) ergibt die in grün dargestellte Funktion. Dieser Quotient liefert die Änderung der Trennleistung pro Zeit ($N/t_R \propto N/t_M$) bei konstantem Retentionsfaktor k und fester Säulenlänge L unter Variation der Trägergasgeschwindigkeit (vgl. Gl. (3.37)). Der Kehrwert dieser Funktion ist Q/Q_{EO} , die der normierten Aufenthaltsdauer pro Bodenhöhe entspricht (grün gestrichelt). Das zuvor beschriebene Minimum ist auch hier deutlich zu erkennen (vgl. Gl. (3.40)). Ein Gewinn an Trennleistung pro Zeit ergibt für $\bar{u}_{EO} < \bar{u} < 1,84 \bar{u}_{EO}$, ansonsten entsteht ein Verlust. Die rosa Kurve zeigt die Auflösung normiert auf die effizienzoptimierte Auflösung bei gleicher Säulenlänge (R/R_{EO}) und die schwarze Kurve die normierte Retentionszeit ($t_R/t_{R,EO}$).

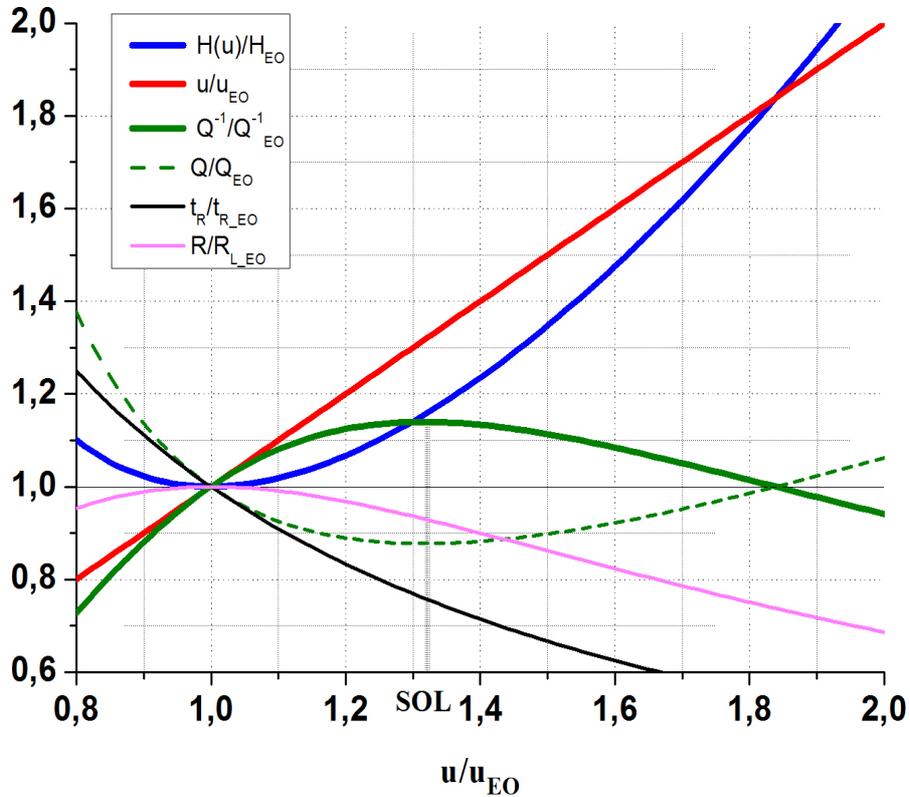


Abbildung 3.3: Variation von u_{EO} um den Faktor x ; y-Achse: Resultierende faktorielle Veränderung der Größen: Trägergasgeschwindigkeit (rot), Bodenhöhe (blau), Trennleistung pro Zeit (N/t_M) (grün), Aufenthaltsdauer pro Bodenhöhe (grün gestrichelt), Retentionszeit (schwarz) und Auflösung (rosa).

Wenn die Säulenlänge fest und maximale Trennleistung pro Zeit gewünscht ist, muss die Trägergasgeschwindigkeit bei \bar{u}_{SOL} liegen.

Tabelle 3.1 zeigt eine zusammenfassende Übersicht der Resultate dieses Abschnitts. Bei einer Erhöhung der Trägergasgeschwindigkeit um 32 % verkürzt sich die Retentionszeit auf 76 %, wenn die Säulenlänge sich nicht verändert. Allerdings verringert sich dabei die Bodenzahl auf 87 %. Die Ergebnisse für die Trägergasgeschwindigkeit und die Bodenhöhe wurden aus den Gleichungen (3.40) und (3.41) übernommen. Die Retentionszeit und die Auflösung wurden errechnet und sind in Abbildung 3.3 abzulesen.

- Optimierung der Chromatographie für kurze Retentionszeiten -

Tabelle 3.1: Relationen der SOL-Parameter bei konstanter Säulenlänge: Trägergasgeschwindigkeit, Säulenlänge, Bodenzahl, Auflösung, Bodenhöhe und Retentionszeit in Bezug auf die entsprechenden effizienzoptimierten EO-Parameter in der Dünnfilmnäherung ($C_2 = 0$).

u_{SOL}/u_{EO}	L_{SOL}/L_{EO}	N_{SOL}/N_{EO}	R_{SOL}/R_{EO}	H_{SOL}/H_{EO}	$t_{R,SOL}/t_{R,EO}$
$\sqrt[4]{3} \approx 1.32$	1	$\frac{\sqrt{3}}{2} \approx 0.87$	$\frac{\sqrt[4]{3}}{\sqrt{2}} \approx 0.93$	$\frac{2}{\sqrt{3}} \approx 1.15$	$\frac{1}{\sqrt[4]{3}} \approx 0.76$

Bei konstanter Säulenlänge entsteht also ein Auflösungsverlust, da die Bodenhöhe zunimmt. Um diesen Verlust zu kompensieren, kann in einem weiteren Schritt die Säule verlängert werden (Gl. (3.20)). Insgesamt wird mit diesen beiden Schritten Analysezeit gewonnen, ohne die Auflösung zu verschlechtern. Die Verkürzung der Analysezeit könnte wie folgt naiv abgeschätzt werden. Wenn $N = L/H$ unverändert bleiben soll, muss die Säulenlänge im selben Verhältnis vergrößert werden wie sich die Bodenhöhe durch die Geschwindigkeitserhöhung vergrößert hat. Die Trägergasgeschwindigkeit ist nun um einen Faktor 1,32 größer und der Weg um einen Faktor 1,15 länger. Dadurch ergäbe sich eine neue Retentionszeit, die nur noch 87 % der ursprünglichen Retentionszeit beträgt. Allerdings ist bei dieser simplen Überlegung nicht berücksichtigt, dass mit Zunahme der Säulenlänge auch die optimale Trägergasgeschwindigkeit abnimmt (vgl. Gl. (3.27)) und sich zudem die Bodenhöhe verändert, da diese selbst von L abhängt (vgl. Gl. (3.15)). Um dieses Problem zu lösen, muss Q für $N = \text{konstant}$ und bei einer variablen Säulenlänge minimiert werden.

3.3.3 Optimale Trägergasgeschwindigkeit bei gegebener Bodenzahl (SON)

Blumberg [1997b] sowie eine Reihe älterer Studien [Cramers & Leclercq, 1988, und Referenzen darin] haben ausführlich folgende Fragestellung diskutiert:

Welche Trägergasgeschwindigkeit und welche Säulenlänge sind zu verwenden, wenn die Trennleistung der Säule vorgegeben und die Retentionszeit minimiert werden soll?

Diese Fragestellung ist wichtig, wenn der Anwender die erforderliche Auflösung kennt und eine minimale Analysedauer erreicht werden soll. Das Purnell – Kriterium liefert wieder den Ausgangspunkt der Überlegung:

$$t_M = \frac{H}{\bar{u}} \cdot N = Q \cdot N \quad (3.43)$$

Diese Gleichung verdeutlicht, dass für diese Fragestellung Q minimiert werden muss. Für die Minimierung unter der Bedingung $N = \text{konstant}$ muss die Bodenhöhe H umformuliert werden, sodass die explizite Abhängigkeit von L (durch die Koeffizienten B , C_1 und C_2 , vgl. Gl. (3.15)) durch eine explizite Abhängigkeit von N ersetzt wird, d.h. $H = H(\bar{u}, k, N = \text{konst.})$ gilt. Diese explizite Abhängigkeit von N ist zur Differenzierung nach \bar{u} erforderlich, da gewährleistet werden muss, dass N beim Differenzieren zur Extremwertbestimmung konstant bleibt, während nun L variiert. Dazu wird in den Koeffizienten der Bodenhöhe in Gl. (3.15) die Säulenlänge über $L = HN$ ersetzt und die resultierende Gleichung wieder nach H aufgelöst [Blumberg, 1997b].

Die ermittelte Trägergasgeschwindigkeit ist in ihrer Analysezeit optimiert und wurde von Blumberg SOV („speed optimized gas velocity“) genannt. Sie wird im folgenden mit \bar{u}_{SON} („speed optimized for fixed N “) bezeichnet. Ausgedrückt als Funktion der vorgegebenen Bodenzahl N ermittelt Blumberg:

$$\bar{u}_{SON} = \sqrt{\frac{2D_{m,o}P_o}{3G(k)^2\eta N}} \quad (3.44)$$

An dieser Gleichung fällt auf, dass die zu wählende Trägergasgeschwindigkeit unabhängig von der Schichtdicke und dem Säulendurchmesser ist. Letzteres liegt daran, dass in die optimierte Geschwindigkeit (\bar{u}_{SON} sowie \bar{u}_{EO} und \bar{u}_{SOL}) das Verhältnis d/L eingeht (vgl. Gl. 3.27). Bei einer Veränderung des Säulendurchmessers liefert eine Veränderung der Säulenlänge im selben Maße daher die gleiche optimale Geschwindigkeit und damit (laut Gl. (3.44)) auch das gleiche N .

Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht der SON-Optimierung im Vergleich mit der EO-Optimierung in der Dünnschichtnäherung. Durch eine Erhöhung der mittleren Trägergasgeschwindigkeit um 15 % und eine Verlängerung der Säule um 6 % ergibt sich eine relative Retentionszeit von 92 % bei konstanter Bodenzahl. Für eine endlich zunehmende Filmdicke verkleinert sich das Verhältnis $\bar{u}_{SOL}/\bar{u}_{EO}$ [Blumberg, 1997b].

- Optimierung der Chromatographie für kurze Retentionszeiten -

Tabelle 3.2: Relationen der SON-Parameter bei konstanter Bodenzahl: Trägergasgeschwindigkeit, Säulenlänge, Bodenzahl, Auflösung, Bodenhöhe und Retentionszeit in Bezug auf die entsprechenden effizienzoptimierten EO-Parameter in der Dünnfilmnäherung ($C_2 = 0$):

$u_{\text{SON}}(L_{\text{SON}})/u_{\text{EO}}(L_{\text{EO}})$	$L_{\text{SON}}/L_{\text{EO}}$	$N_{\text{SON}}(L_{\text{SON}})/N_{\text{EO}}(L_{\text{EO}})$	$R_{\text{SON}}(L_{\text{SON}})/R_{\text{EO}}(L_{\text{EO}})$	$H_{\text{SON}}(L_{\text{SON}})/H_{\text{EO}}(L_{\text{EO}})$	$t_{\text{R,SON}}(L_{\text{SON}})/t_{\text{R,EO}}(L_{\text{EO}})$
$\frac{2}{\sqrt{3}} \approx 1.15$	$\sqrt{\frac{9}{8}} \approx 1.06$	1	1	$\sqrt{\frac{9}{8}} \approx 1.06$	$\sqrt{\frac{27}{32}} \approx 0.92$

Der aus der SON-Optimierung resultierende Massenfluss MF_{SON} ist konstant bei $\sqrt{2}MF_{\text{EO}}$ [Blumberg, 1999a]. Anhand von Abschnitt 3.2 ist zu sehen, dass dieser Massenfluss unabhängig von der Säulenlänge (und dem Ausgangsdruck) und damit auch unabhängig von der gewünschten Bodenzahl gilt. Dieser Massenfluss wurde bereits von Leclercq & Cramers [1985], für eine konstante Bodenzahl, anhand der Giddings-Gleichung für den Grenzfall $P \rightarrow \infty$ bestimmt [Leclercq & Cramers, 1985]. Sie zeigen außerdem, dass dieser Massenfluss für einen beliebigen Druckabfall in der Säule nicht mehr druckunabhängig ist, aber weiterhin nicht von C_s (und damit von der Schichtdicke) abhängt. Die zugehörige druckabhängige Gleichung für die Größe $p_o u_o$ (proportional zum Massenfluss) lautet

$$p_o u_o = p_o \sqrt{\frac{B_o}{C_{m,o}} \frac{2f_1 - f_2 P}{f_2 P - f_1}}. \quad (3.45)$$

Nur für den Grenzfall $P \rightarrow \infty$ wird der zweite Bruch zu $\sqrt{2}$, weshalb die Gleichung $MF_{\text{SON}} = \sqrt{2}MF_{\text{EO}}$ nur im Fall des hohen Druckgefälles gilt (vgl. Gl. (3.32)).

3.3.4 Optimale Trägergasgeschwindigkeit bei gegebener Retentionszeit (SOT)

Die bereits beschriebenen Trägergasgeschwindigkeiten berücksichtigen noch nicht den Fall, dass eine bestimmte Retentionszeit erreicht werden muss. In diesem Abschnitt wird dieser neuen Fragestellung nachgegangen:

*Welche Trägergasgeschwindigkeit und welche Säulenlänge
sind bei einer fest vorgegebenen Retentionszeit für eine
maximale Auflösung zu wählen ?*

Um diese Frage zu beantworten, muss wie im vorherigen Abschnitt (für SON) wieder $Q = H/\bar{u}$ minimiert werden. Nun muss diese Minimierung für eine feste Retentionszeit t_R durchgeführt werden. Die Koeffizienten B und C_1 sind von der Säulenlänge abhängig (vgl. Gl (3.15)). Die Säulenlänge L kann durch $L = \bar{u} t_R / (1+k)$ substituiert werden (Gl. (3.21)). Dadurch kann $Q = H/\bar{u}$ wie folgt dargestellt werden:

$$Q(\bar{u}, k, t_R) = \frac{B'}{\bar{u}^4} + C_1' \bar{u}^2 + C_2 \quad (3.46)$$

Die neuen Koeffizienten lauten:

$$B' = \frac{81 d^2 D_{M,o} p_o (k+1)}{1024 \eta \cdot t_R} ; \quad C_1' = \frac{(1+6k+11k^2) \eta \cdot t_R}{3(1+k)^3 D_{M,o} p_o} \quad (3.47)$$

Mit dieser umformulierten Blumberg-Gleichung kann durch die explizite Abhängigkeit von t_R bei der Differenzierung die Voraussetzung $t_R = \text{konstant}$ gewährleistet werden. In der Gleichung der Auflösung (Gl. (3.20)) muss die Säulenlänge L ebenfalls durch Gl. (3.21) ersetzt werden. Jetzt hat die Auflösung folgende Form:

$$R = \frac{1}{4} \frac{\alpha-1}{\alpha} \sqrt{\frac{k^2}{(k+1)^3} \frac{t_R}{Q(\bar{u}, k, t_R)}} \quad (3.48)$$

Bei festem t_R (und k) kann nun ermittelt werden, für welche Trägergasgeschwindigkeit die beste Auflösung besteht, indem das Minimum aus Gl. (3.46) errechnet wird.

Durch Differenzieren nach \bar{u} gelangt man zum Optimum der Trägergasgeschwindigkeit, welches wieder dem Minimum von $Q = H/\bar{u}$, aber jetzt bei konstantem t_R (und variabler Säulenlänge) entspricht. Es wird die folgende optimale Trägergasgeschwindigkeit bei fester Retentionszeit errechnet:

$$\bar{u}_{SOT} = \sqrt[6]{2 \cdot B' / C_1'} = \sqrt[3]{\sqrt{\frac{243}{512} \frac{d D_{M,o} p_o (k+1)^2}{\eta \cdot t_R \sqrt{1+6k+11k^2}}}} \quad (3.49)$$

An dieser Gleichung ist zu sehen, dass die optimale Trägergasgeschwindigkeit von der vorgegebenen Retentionszeit abhängt. Die hier hergeleitete Trägergasgeschwindigkeit wird fortan als retentionszeitoptimierte Trägergasgeschwindigkeit \bar{u}_{SOT} („speed optimi-

zed for fixed time“) bezeichnet.

Die zugehörige resultierende Bodenhöhe lautet:

$$H_{SOT} = \frac{3}{\sqrt{2}} \sqrt{B' C_1'} + C_2 \sqrt[6]{\frac{2B'}{C_1'}} \quad (3.50)$$

Wird die Dünnfilmnäherung angenommen ($C_2 = 0$), kann die Bodenhöhe H_{SOT} mit H_{EO} (als Dünnfilmnäherung) verglichen werden:

$$H_{SOT} = \frac{3}{\sqrt{2}} \sqrt{B' C_1'} = \sqrt{\frac{9}{8}} H_{EO} \approx 1,06 H_{EO} \quad (3.51)$$

Durch den Quotient der Gleichungen (3.49) und (3.27) lässt sich

$$\bar{u}_{SOT} = \sqrt[6]{2} \bar{u}_{EO} \quad (3.52)$$

zeigen. Die aus dieser Optimierung resultierende optimale Säulenlänge errechnet sich aus Gl. (3.21) als:

$$L_{SOT}(t_R) = \frac{\bar{u}_{SOT} t_R}{1+k} = \frac{\sqrt[6]{2} \bar{u}_{EO} t_R}{1+k} = \sqrt[6]{2} L_{EO} \quad (3.53)$$

Durch Einsetzung von Gl. (3.53) für die Retentionszeit in Gl. (3.49) kann einfach gezeigt werden, dass die Beziehung

$$L_{SOT} \cdot \bar{u}_{SOT}^2 = konst. \quad (3.54)$$

gilt, da k und p_o konstant sind. Mit Gl. (3.17) wird ersichtlich, dass (allgemein für $P \rightarrow \infty$) $L \bar{u} \propto p_o u_o$ gilt. Damit ist gezeigt, dass bei dieser Optimierung von \bar{u} und L $L(\bar{u}_{SOT}, L_{SOT})$ für beliebige vorgegebene t_R ebenfalls immer der gleiche optimale Massenfluss herrscht. Bemerkenswert ist, dass diese hergeleitete optimale Trägergasgeschwindigkeit für beliebige Filmdicken gilt, da der Koeffizient C_2 beim Differenzieren irrelevant ist (vgl. Gl. (3.46) & (3.49)). Die entstehende resultierende Bodenzahl der SOT-Optimierung kann mit L/H ausgerechnet werden und ergibt $N_{SOT} = 1,06 N_{EO}$.

Tabelle 3.3 gibt eine Übersicht der SOT-Optimierung im Vergleich mit der EO-Optimierung. Durch eine Erhöhung der mittleren Trägergasgeschwindigkeit und der Säulenlänge um jeweils 12 % ergibt sich bei konstanter Retentionszeit eine Erhöhung der Bodenzahl um 6 % und eine Auflösungsverbesserung von ca. 3 %.

- Optimierung der Chromatographie für kurze Retentionszeiten -

Tabelle 3.3: Relationen der SOT-Parameter bei konstanter Retentionszeit: Trägergasgeschwindigkeit, Säulenlänge, Bodenzahl, Auflösung, Bodenhöhe und Retentionszeit in Bezug auf die entsprechenden effizienzoptimierten EO-Parameter in der Dünnfilmnäherung ($C_2 = 0$):

$u_{SOT}(L_{SOT})/$ $u_{EO}(L_{EO})$	L_{SOT}/L_{EO}	$N_{SOT}(L_{SOT})/$ $N_{EO}(L_{EO})$	$R_{SOT}(L_{SOT})/$ $R_{EO}(L_{EO})$	$H_{SOT}(L_{SOT})/$ $H_{EO}(L_{EO})$	$t_{R_SOT}(L_{SOT})/$ $t_{R_EO}(L_{EO})$
$\sqrt[6]{2} \approx 1,12$	$\sqrt[6]{2} \approx 1,12$	$\frac{2}{3} \sqrt[3]{4} \approx 1,06$	$\sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt[3]{4} \approx 1,03$	$\sqrt{\frac{9}{8}} \approx 1,06$	1

3.3.5 Vergleich von SOT- und SON-Optimierung mit der EO-Optimierung

In diesem Abschnitt wird ein Zusammenhang zwischen den Optimierungen SOT und SON hergestellt. Die von Blumberg [1997b] hergeleitete Trägergasgeschwindigkeit \bar{u}_{SON} ergibt bei Anpassung der Säulenlänge auf L_{SON} die beste Retentionszeit bei einer festen Auflösung. Erreicht wurde dies durch Minimierung von $Q = Q(u, k, N = \text{konst.})$. Bei der hier hergeleiteten Optimierung SOT ist die Retentionszeit vorgegeben und es wird nach der besten Auflösung gesucht. Hierbei wurde $Q = Q(u, k, t_R = \text{konst.})$ minimiert. Die Trägergasgeschwindigkeiten aus Tabelle 3.2 und 3.3 sind nicht direkt vergleichbar, da sie unter verschiedenen Randbedingungen ausgerechnet wurden und die optimalen Säulenlängen L_{SON} und L_{SOT} unterschiedlich sind. Für einen Vergleich muss die Geschwindigkeit für eine feste einheitliche Größe (z.B. Säulenlänge) berechnet werden. Als Referenzlänge wird die Länge der Ausgangssäule bei der EO-Optimierung, d.h. L_{EO} gewählt, für die $u_{EO}(L_{EO})$ durch Gl. (3.27) gegeben ist:

$$L_{SOT} = L_{SON} = L_{EO} \quad (3.55)$$

Es ist offensichtlich, dass $\bar{u}_{SOT}(L_{EO})$ mit $Q = Q(u, k, t_R = 1)$ minimiert und $\bar{u}_{EO}(L_{EO})$ mit $H = H(\bar{u}, k, L = 1)$ minimiert, zwei unterschiedliche Trägergasgeschwindigkeiten sind. Es können die Geschwindigkeiten und Massenflüsse in Relation gesetzt werden. Der Quotient der beiden Trägergasgeschwindigkeiten bei gleicher Säulenlänge L_{EO} zeigt, dass $\bar{u}_{SOT}(L_{EO})$ schneller als $\bar{u}_{EO}(L_{EO})$ ist.

Die durch Veränderung der Säulenlänge entstehenden unterschiedlichen Geschwindig-

- Optimierung der Chromatographie für kurze Retentionszeiten -

keiten, können über Gl. (3.54) berechnet werden. Somit ergibt sich folgendes Resultat für die Trägergasgeschwindigkeiten. Aus Tabelle 3.3 folgt:

$$\bar{u}_{SOT}(L_{SOT}) = \sqrt[6]{2} \bar{u}_{EO}(L_{EO}) \approx 1,12 \bar{u}_{EO}(L_{EO}) \cdot \quad (3.56)$$

Das Verhältnis der Säulenlängen ist ebenfalls aus Tabelle 3.3 bekannt:

$$L_{SOT} = \sqrt[6]{2} L_{EO} \approx 1,12 L_{EO} \Rightarrow \frac{L_{EO}}{L_{SOT}} = \frac{1}{\sqrt[6]{2}} \approx 0,89 \quad (3.57)$$

Durch einen optimalen und konstanten Massenfluss (siehe Gl. (3.54)) ergibt sich die Relation:

$$L_{SOT} \cdot \bar{u}_{SOT}^2 = konst. \Rightarrow \bar{u}_{SOT} \propto \frac{1}{\sqrt{L_{SOT}}} \cdot \quad (3.58)$$

Mit diesen Informationen und unter Verwendung der Gl. (3.56) sowie Gl. (3.58) in (3.57) eingesetzt, ergibt sich die mittlere Trägergasgeschwindigkeit bei der SOT-Optimierung mit der Säulenlänge der EO-Optimierung.

$$\begin{aligned} \sqrt[6]{2} \bar{u}_{EO}(L_{EO}) = \bar{u}_{SOT}(L_{SOT}) = \bar{u}_{SOT}(\sqrt[6]{2} L_{EO}) &\Rightarrow \\ \bar{u}_{SOT}(L_{EO}) = \sqrt[12]{2} \sqrt[6]{2} \bar{u}_{EO}(L_{EO}) = \sqrt[4]{2} \bar{u}_{EO} &\quad (3.59) \end{aligned}$$

Analog kann $\bar{u}_{SON}(L_{EO})$ berechnet werden. Im Ergebnis unterscheiden sich diese beiden Trägergasgeschwindigkeiten nicht voneinander. Da bei beiden Trägergasgeschwindigkeiten der optimierte Massenfluss konstant ist, ist es in der Praxis sinnvoller, den optimalen Massenfluss zu bestimmen und nicht die optimale Trägergasgeschwindigkeit. Am einfachsten kann der Massenfluss (MF) mittels Eingangs- und Ausgangsdruck berechnet werden (vgl. z.B. Blumberg, 1999b).

$$MF \propto u \cdot p = u_o \cdot p_o = \frac{d^2}{64 L \eta} (p_i^2 - p_o^2) \quad (3.60)$$

Alternativ können die Beziehung der Gl. (3.58) und die Werte aus Tabellen 3.2 bzw. 3.3 verwendet werden:

$$MF_{SOT} \propto L_{SOT} \cdot \bar{u}_{SOT}^2(L_{SOT}) = L_{EO} \cdot \bar{u}_{SOT}^2(L_{EO}) = \sqrt{2} L_{EO} \cdot \bar{u}_{EO}^2 \propto \sqrt{2} MF_{EO} \quad (3.61)$$

Damit ist gezeigt, dass bei beliebigen Säulenlängen MF_{SOT} um einen Faktor $\sqrt{2}$ größer ist als MF_{EO} , was genau dem Resultat von Blumberg [1999a] für MF_{SON} entspricht (vgl.

- Optimierung der Chromatographie für kurze Retentionszeiten -

Abschnitt 3.3.3). Auch hieraus folgt sofort (via Gl. (3.56)), dass \bar{u}_{SON} und \bar{u}_{SOT} bei gleicher Säulenlänge gleich sind.

Tabelle 3.4 zeigt eine Zusammenfassung des Vergleichs von SOT und SON mit EO als Referenzwert. Hier wird nochmal verdeutlicht, dass sich SOT und SON im Massenfluss nicht unterscheiden. Lediglich die jeweils geforderte Randbedingung lässt zwei unterschiedliche Säulenlängen und daher unterschiedliche Trägergasgeschwindigkeiten entstehen.

Tabelle 3.4: Überblick über SOT und SON ausgehend von EO (d.h. einer Säule der Länge L_{EO} und $\bar{u} = \bar{u}_{\text{EO}}(L_{\text{EO}})$). Dargestellt sind jeweils die festgehaltene Randbedingung, der Optimierungsparameter und der Gewinnparameter:

	SOT	SON
Randbedingung (festgehaltener Parameter)	Retentionszeit	Bodenzahl
Optimierungs- parameter	Massenfluss bei $\sqrt{2} \text{ MF}_{\text{EO}}$ Säulenlänge verlängern: $\sqrt[6]{2}$	Massenfluss bei $\sqrt{2} \text{ MF}_{\text{EO}}$ Säulenlänge verlängern: $\sqrt[9]{8}$
Gewinnparameter	Höhere Bodenzahl (Faktor 1,06)	Kürzere Analysedauer (Faktor 0,92)

Es gibt noch eine weitere Möglichkeit zu zeigen, dass es sich um den selben Massenfluss handeln muss. Es gilt:

$$N(\bar{u}, t_r) = \frac{L}{H} = \frac{t_R}{Q(u, k, t_R)(k+1)} \quad (3.62)$$

Für SOT soll durch Variation der Trägergasgeschwindigkeit die maximale Bodenzahl bei konstanter Retentionszeit gefunden werden. Allgemein gilt für partielle Ableitungen von wechselseitig abhängigen Größen $x(y,z)$, $y(z,x)$ und $z(x,y)$ die Regel:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (3.63)$$

Für $N(\bar{u}, t_R)$, ergibt sich somit folgende Beziehung der Randbedingungen:

$$\frac{\partial N}{\partial \bar{u}} \Big|_{t_R} = - \frac{\partial N}{\partial t_R} \Big|_{\bar{u}} \frac{\partial t_R}{\partial \bar{u}} \Big|_N = 0 \quad (3.64)$$

Die linke Seite entspricht der SOT-Randbedingung. Der erste Faktor auf der rechten Seite der Gleichung ist immer ungleich Null, denn nach Gl. (3.62) und (3.47) besitzt die Bodenzahl in Abhängigkeit von der Retentionszeit bei fester Trägergasgeschwindigkeit keinen Extremwert. Der zweite Faktor bedeutet die Randbedingung: „Was ist die kleinste Retentionszeit bei fester Bodenzahl unter Variation der Trägergasgeschwindigkeit?“. Das ist gerade die Randbedingung der SON-Optimierung nach Blumberg [1997b]. Damit ist nun nochmals gezeigt, dass SOT und SON eigentlich dieselbe Optimierung darstellen, sofern die betrachtete Säulenlänge dieselbe ist. Automatisch sind in diesem Fall alle anderen optimalen Parameter (\bar{u} , MF, N, R, H, Q, t_R) identisch.

3.3.6 Vergleich von SOT-, SOL-, und EO-Optimierung

Um \bar{u}_{SOL} mit \bar{u}_{SOT} vergleichen zu können, müssen wieder die mittleren Trägergasgeschwindigkeiten bei gleichen Säulenlängen berechnet werden (analog zu Abschnitt 3.3.5). Die mittlere Trägergasgeschwindigkeit \bar{u}_{SOL} ist Tabelle 3.1 zu entnehmen und \bar{u}_{SOT} der Gleichung (3.59). Der Quotient der beiden Trägergasgeschwindigkeiten bei gleicher Säulenlänge zeigt, dass \bar{u}_{SOL} , die optimale Trägergasgeschwindigkeit für die beste Trennleistung pro Zeit für feste Säulenlänge, schneller ist als \bar{u}_{SOT} :

$$\bar{u}_{SOL}(L)/\bar{u}_{SOT}(L) = \sqrt[4]{3/2} \approx 1,11 \quad (3.65)$$

Damit das Ergebnis mit Tabelle 3.4 vergleichbar wird, muss der Massenfluss berechnet werden. Dieser ist laut Gl. (3.17) und (3.58) proportional zu $L \bar{u}^2$, daher ergibt sich aus Gl. (3.61) und Gl. (3.65)

$$MF_{SOL} = \sqrt{3/2} MF_{SOT} = \sqrt{3} MF_{EO} . \quad (3.66)$$

An den unterschiedlichen mittleren linearen Trägergasgeschwindigkeiten und den unterschiedlichen Massenflüssen ist nun offensichtlich, dass \bar{u}_{SOL} und \bar{u}_{SOT} Lösungen unterschiedlicher Fragestellungen sind.

In Abbildung 3.4 sind die beiden Trägergasgeschwindigkeiten \bar{u}_{SOL} und \bar{u}_{SOT} dargestellt. Der Konturplot gibt $Q = H/\bar{u}$ als Funktion von \bar{u} und L an, wobei die Bodenhöhe $H(\bar{u}, L)$ als Funktion der Säulenlänge und der Trägergasgeschwindigkeit durch Gl. (3.14) und (3.15) gegeben ist. Die x-Achse (Säulenlänge) und die y-Achse (Trägergasgeschwindigkeit) sind in relativen Einheiten angegeben. Die blauen Geraden verlaufen durch den Ursprung und beschreiben daher jeweils alle erreichbaren Werte bei konstantem \bar{u}/L , d.h. bei einer konstanten Retentionszeit t_R . Das minimale Q entlang dieser Geraden entspricht der SOT-Optimierung für das jeweilige t_R . Die Verbindungen dieser Minima zusammen ergeben die pinke Kurve $\bar{u}_{\text{SOT}}(L)$. Zum Vergleich sind in grün vertikale Linien eingezeichnet, die eine konstante Säulenlänge beschreiben. Das Minimum von Q entlang einer solchen Linie ist \bar{u}_{SOL} und die Verbindungskurve aller dieser Minima $\bar{u}_{\text{SOL}}(L)$, ist in dunkelrot dargestellt. Man sieht, dass sich die pinke und die dunkelrote Kurve bei derselben Säulenlänge um einen konstanten Faktor unterscheiden. Dieser Faktor ist durch Gl. (3.65) bestimmt. Offensichtlich ist es entscheidend, auf welchem Weg ein Minimum der Kontur Q bestimmt wird.

Dieses Resultat ist visuell in Abbildung 3.4 gut nachvollziehbar, dennoch erscheint es paradox: Nach der SOT-Optimierung erhält man für eine gegebene Retentionszeit t_R die maximale Bodenzahl N bei Wahl von $\bar{u}_{\text{SOT}}(L_{\text{SOT}})$, obwohl sich für die gleiche Säule das Verhältnis N/t_M durch die Wahl von $\bar{u}_{\text{SOL}}(L_{\text{SOT}})$ noch steigern lässt (wobei sich allerdings N und t_R verändern).

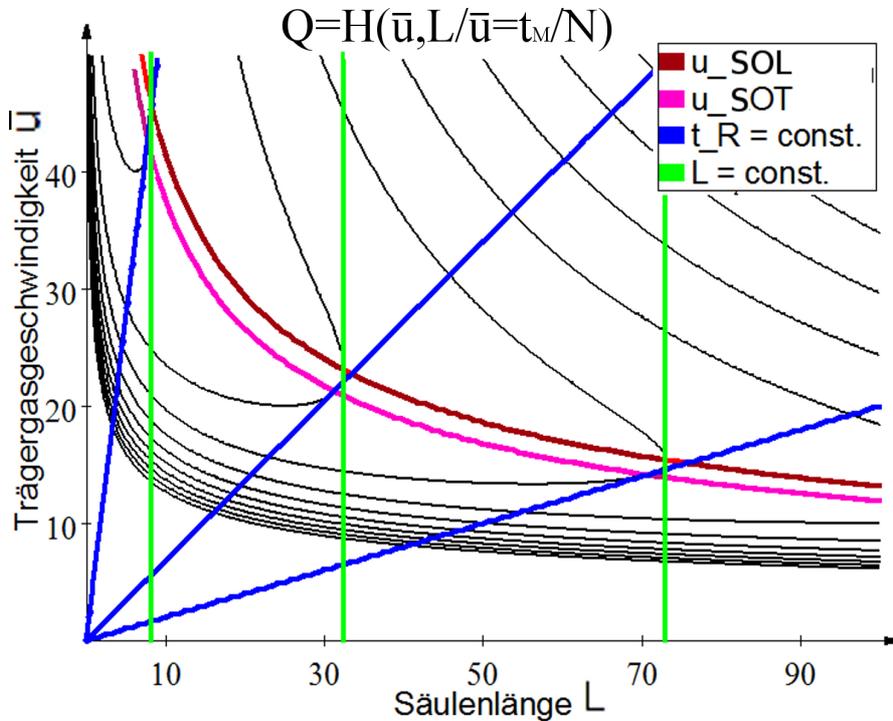


Abbildung 3.4: In schwarz: beispielhafter Konturplot von $Q = H/\bar{u}$ in Abhängigkeit von der Säulenlänge L und Trägergasgeschwindigkeit \bar{u} ; blau: Werte mit jeweils konstanter Retentionszeit (drei Beispiele); pink: alle Orte der Minima von H/\bar{u} entlang der blauen Pfade (\bar{u}_{SOT}); grün: Werte mit jeweils konstanter Säulenlänge (drei Beispiele); dunkelrot: alle Orte der Minima von H/\bar{u} entlang der grünen Pfade (\bar{u}_{SOL}). Für diesen Plot wurden beispielhaft für B und C Werte von $B = 10000$ bzw. $C = 1/10000$ verwendet.

Abbildung 3.5 zeigt einen Konturplot von $H/L=N^{-1}$ als Funktion von L und \bar{u} mit allen diskutierten Größen. Die Achsen sind analog zu Abbildung 3.4 und \bar{u}_{SOT} wurde analog zu Abbildung 3.4 bestimmt. Die Minima von N^{-1} entlang der grünen Pfade ($L = \text{const.}$) liegen bei dieser Darstellung bei $\bar{u}_{EO}(L)$, da sie den Minima von H bei einer konstanten Säulenlänge entsprechen. Die Verbindungskurve aller dieser Minima ($\bar{u}_{EO}(L)$) ist in gelb dargestellt. Die dunkelrote Kurve von $\bar{u}_{SOL}(L)$ wurde zur Vollständigkeit aus Abbildung 3.4 übertragen. Es unterscheiden sich alle Kurven bei der selben Säulenlänge um einen konstanten Faktor. Diese Faktoren sind durch Gl. (3.59) und Gl. (3.65) bestimmt worden. Hier ist es erneut entscheidend, auf welchem Weg ein Minimum bestimmt wird.

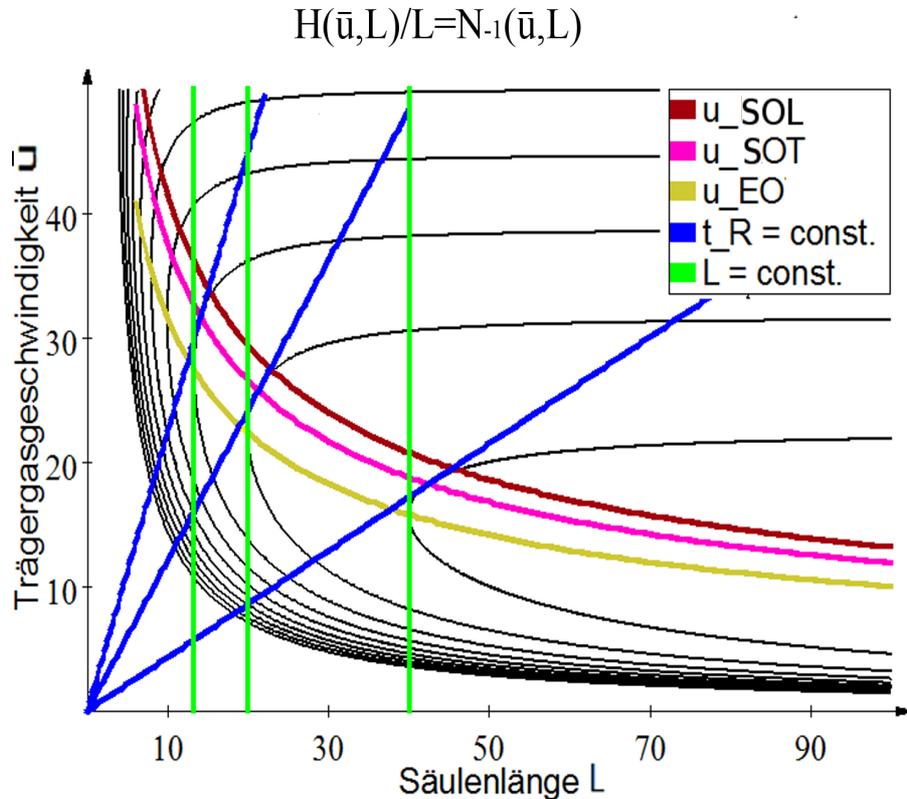


Abbildung 3.5: In schwarz: beispielhafter Konturplot von $H/L = N^{-1}$ in Abhängigkeit von der Säulenlänge L und Trägergasgeschwindigkeit \bar{u} ; blau: Werte mit jeweils konstanter Retentionszeit (drei Beispiele); pink: alle Minima von $H/L = N^{-1}$ entlang der blauen Pfade (\bar{u}_{SOT}); grün: Werte mit jeweils konstanter Säulenlänge (drei Beispiele); gelb: alle Orte der Minima von H/\bar{u} entlang der grünen Pfade (\bar{u}_{EO}); in dunkelrot: \bar{u}_{SOL} aus Abbildung 3.4 übernommen. Die Werte aller Parameter sind die selben wie in Abbildung 3.4.

Bei folgender Betrachtung soll zusätzlich bildlich gezeigt werden, dass \bar{u}_{SOT} die zu wählende Trägergasgeschwindigkeit ist, wenn die Analysezeit von Bedeutung ist. Abbildung 3.6 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus Abbildung 3.5. Eine Isolinie mit einem konstanten N^{-1} beschreibt alle Werte einer festen Bodenzahl N und damit einer festen Auflösung (schwarze Linie). Jede Isolinie wird von allen Kurven der verschiedenen optimalen Trägergasgeschwindigkeiten $\bar{u}(L)$ an genau einem Punkt geschnitten. Zu der entsprechenden Trägergasgeschwindigkeit ist die entsprechende Säulenlänge abzulesen. Blaue Geraden zeigen alle Werte einer festen Analysezeit. Alle Werte unterhalb einer blauen Geraden entsprechen einer längeren Analysezeit und Werte oberhalb einer kürzeren Analysezeit. Die Kurve von \bar{u}_{SOT} schneidet die dicke blaue Gerade dort, wo

- Optimierung der Chromatographie für kurze Retentionszeiten -

sie eine Isolinie tangiert. Die Schnittpunkte von \bar{u}_{SOL} und \bar{u}_{EO} mit den Isolinien liegen unterhalb dieser dicken Tangentialgeraden. Daher wird für \bar{u}_{SOL} und \bar{u}_{EO} eine höhere Analysezeit benötigt, um dieselbe Auflösung zu erreichen. Falls die gleiche Retentionszeit erhalten werden soll, ergibt sich für \bar{u}_{SOL} und \bar{u}_{EO} (Schnittpunkte der roten bzw. gelben Kurve mit blauer Geraden) eine geringere Auflösung.

Wird $\bar{u}_{\text{SOL}}(L)$ als Trägergasgeschwindigkeit gewählt (beispielsweise der Schnittpunkt Nr. 1 zwischen der dunkelroten und der schwarzen Isolinie Nr. 2), so gibt es eine resultierende feste Auflösung (Isolinie Nr. 2) und für die gegebene Säulenlänge L ist N/t_M maximiert. Nun ist an der Graphik jedoch zu sehen, dass dieselbe Auflösung mit einer kürzeren Retentionszeit erreicht werden kann (hellblau). Die kürzeste Retentionszeit für diese Auflösung liefert \bar{u}_{SOT} (Nr. 3). Daran ist zu sehen, dass der Extremwert von N/t_R bei fester Säulenlänge nicht gleichzeitig das Maximum für N bei einer gegebenen Retentionszeit (bzw. Minimum in der Retentionszeit bei gegebenen N) darstellt.

Damit ist gezeigt, dass in der Praxis \bar{u}_{SOT} die anzustrebende Trägergasgeschwindigkeit ist, da sie für eine bestimmte Analysezeit die beste Auflösung liefert.

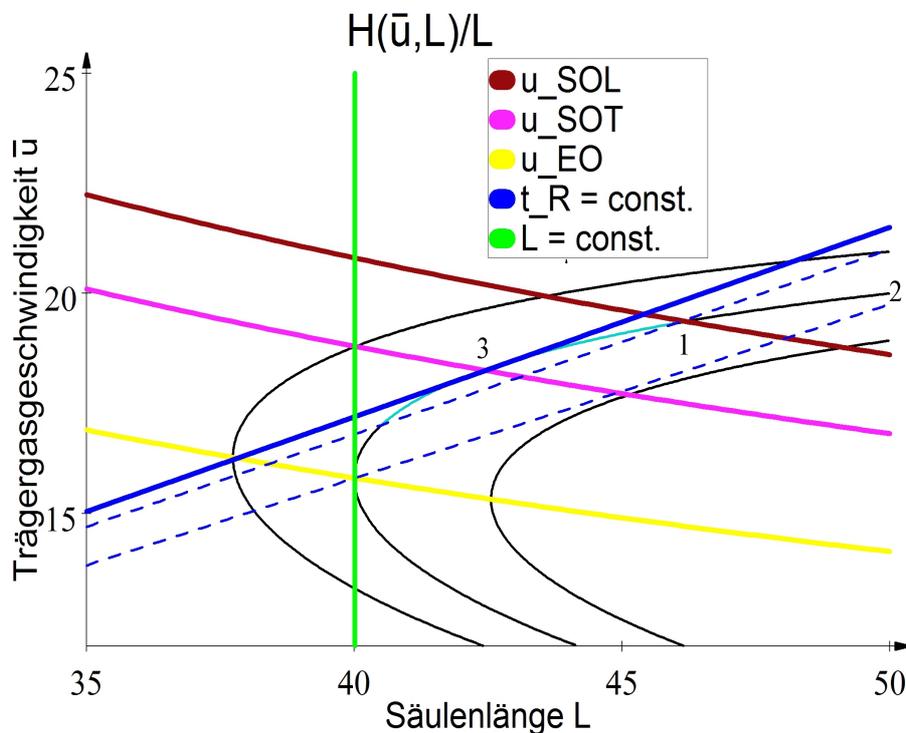


Abbildung 3.6: Vergrößerung eines Ausschnittes der Abbildung 3.5. Zusätzlich sind zwei Geraden für eine (längere) konstante Retentionszeit eingetragen, die eine konstante Bodenzahl (Kontur 2) bei u_{SOL} (dunkelrot) und u_{EO} (gelb) schneiden.

3.4 Überblick über die optimalen Trägergasgeschwindigkeiten

Wird ausgehend von einer effizienzoptimierten Säule eine SOL-, SON- oder SOT-Optimierung durchgeführt, müssen die Säulenlänge L und die Trägergasgeschwindigkeit \bar{u} entsprechend der jeweiligen Zielstellung angepasst werden und es resultieren daraus veränderte chromatographische Parameter. Tabelle 3.5 zeigt, inwiefern sich die Parameter für die jeweilige Optimierung verändern. Die Veränderung der Auflösung ist durch die Veränderung der Bodenzahl zu bestimmen (siehe Gl. (3.5)). Die Resultate sind eine Zusammenfassung der Resultate aus den Abschnitten 3.3.2 - 3.3.5 und alle Werte sind auf das Resultat der effizienzoptimierten Trägergasgeschwindigkeit $\bar{u}_{EO}(L_{EO})$ (in der Dünnfilmnäherung $C_2 = 0$) bei der entsprechenden Säulenlänge L_{EO} normiert.

In Tabelle 3.6 sind die entsprechenden errechneten Werte für die gleiche Säulenlänge L_{EO} zu sehen. Tabelle 3.7 zeigt einen Vergleich der entsprechenden Werte, wenn jeweils die gleiche vorgegebene Auflösung N_{EO} erreicht wird, und Tabelle 3.8 zeigt den entsprechenden Vergleich, wenn jeweils die gleiche vorgegebene Retentionszeit $t_{R,EO}$ erreicht wird. Bodenhöhen und Massenflüsse sind bei diesen drei Vergleichen identisch zu den Werten aus Tabelle 3.5

- Optimierung der Chromatographie für kurze Retentionszeiten -

Tabelle 3.5: Übersicht der Trägergasgeschwindigkeiten und deren resultierende Parameter bei der jeweils entstehenden optimierten Säulenlänge L:

	u/u_{EO}	MF/MF_{EO}	L/L_{EO}	$t_R/t_{R_{EO}}$	N/N_{EO}	R/R_{EO}	H/H_{EO}	Q/Q_{EO}	Eigenschaft
EO	1	1	1	1	1	1	1	1	beste Auflösung für eine vorgegebene Säulenlänge
SOL	1,32	1,73	1	0,76	0,87	0,93	1,15	0,87	beste Auflösung pro Zeit
SON	1,15	1,41	1,06	0,92	1	1	1,06	0,92	beste Retentionszeit für eine vorgegebene Auflösung
SOT	1,12	1,41	1,12	1	1,06	1,03	1,06	0,95	beste Auflösung für eine vorgegebene Retentionszeit

Tabelle 3.6: Übersicht der Trägergasgeschwindigkeiten und deren resultierende Parameter bei jeweils gleicher Säulenlänge L_{EO} :

	u/u_{EO}	MF/MF_{EO}	L/L_{EO}	$t_R/t_{R_{EO}}$	N/N_{EO}	R/R_{EO}	H/H_{EO}	Q/Q_{EO}
EO	1	1	1	1	1	1	1	1
SOL	1,32	1,73	1	0,76	0,87	0,93	1,15	0,87
SOT = SON	1,18	1,41	1	0,85	0,94	0,97	1,06	0,9

- Optimierung der Chromatographie für kurze Retentionszeiten -

Tabelle 3.7: Übersicht der Trägergasgeschwindigkeiten und deren resultierende Parameter bei jeweils gleicher resultierender Bodenzahl N_{EO} bzw. Auflösung R_{EO} :

	u/u_{EO}	MF/MF_{EO}	L/L_{EO}	$t_R/t_{R_{EO}}$	N/N_{EO}	R/R_{EO}	H/H_{EO}	Q/Q_{EO}
EO	1	1	1	1	1	1	1	1
SOL	1,23	1,73	1,15	0,94	1	1	1,15	0,94
SOT = SON	1,15	1,41	1,06	0,92	1	1	1,06	0,92

Tabelle 3.8: Übersicht der Trägergasgeschwindigkeiten und deren resultierende Parameter bei jeweils gleicher resultierender Retentionszeit $t_{R_{EO}}$:

	u/u_{EO}	MF/MF_{EO}	L/L_{EO}	$t_R/t_{R_{EO}}$	N/N_{EO}	R/R_{EO}	H/H_{EO}	Q/Q_{EO}
EO	1	1	1	1	1	1	1	1
SOL	1,2	1,73	1,2	1	1,04	1,02	1,15	0,96
SOT = SON	1,12	1,41	1,12	1	1,06	1,03	1,06	0,94

3.5 Temperaturoptimierung für die Chromatographie

Temperaturprogrammierte Gaschromatographie wird heutzutage häufig eingesetzt. Eine Temperaturrampe erlaubt eine schnelle Analyse eines breiten Bereichs von Analyten auch bei sehr unterschiedlichen Siedepunkten. Ein Temperaturprofil startet mit niedrigen Temperaturen. Im weiteren Verlauf wird die Säule aufgeheizt. Bei homologen Reihen von Analyten ist dieses Vorgehen sinnvoll, da sich die Siedepunkte über einen großen Temperaturbereich erstrecken können. Über ein Temperaturprofil kann eine Auftrennung über den gesamten Bereich erfolgen [Kolb, 2002]. Bei dem Versuch, Analyten über einen großen Siedepunktbereich isotherm aufzutrennen, entstehen oft folgende Probleme:

1. Die Temperatur ist zu hoch. Die leichtflüchtigen Analyten werden nicht voneinander getrennt.
2. Die Temperatur ist zu niedrig. Die schwerflüchtigen Analyten verlassen erst nach sehr langer Zeit die Säule.

An diesen beiden Extremfällen wird verdeutlicht, dass ein Temperaturprofil bei einem großen Siedepunktbereich durchaus sinnvoll ist, da man für bestimmte Analyten entweder Trennfähigkeit der Säule verliert oder Analysezeit einbüßt.

Es gibt aber auch Anwendungen, bei denen nur ein kleiner Siedepunktbereich abgedeckt werden soll. In so einem Fall kann isotherm getrennt werden. Dabei soll die Analysezeit erneut minimal sein. Wie ist dann die Temperatur zu wählen und die Säulenlänge anzupassen? Im ersten Teil dieses Abschnitts wird die Temperaturabhängigkeit der optimalen Trägergasgeschwindigkeit untersucht. Anschließend wird gezeigt, dass für eine maximale Auflösung genau eine Temperatur zu wählen ist. Aus der optimalen Trägergasgeschwindigkeit bei der optimalen Temperatur ergibt sich dann für eine gewünschte Trennung oder gewünschte Retentionszeit die zu wählende Säulenlänge.

3.5.1 Temperaturabhängigkeit der Trägergasgeschwindigkeit

Alle hergeleiteten optimalen Trägergasgeschwindigkeiten (Gleichungen (3.24), (3.27), (3.40), (3.44) und (3.49)) sind von Retentionsfaktoren, Diffusionskoeffizienten sowie der Viskosität des Trägergases abhängig. Die Temperaturabhängigkeit des Retentionsfaktors erhält man über Gl. (3.1) [Teutenberg, 2004]:

$$\ln k = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + \ln \beta = \frac{a}{T} + b \quad (3.67)$$

Dabei ist H die Übergangsenthalpie, S die Übergangsentropie des Analyten von der mobilen in die stationäre Phase und R die Gaskonstante. Bei experimentellen Versuchsreihen zur Temperaturabhängigkeit des Retentionsfaktors wird für jeden Analyten der natürliche Logarithmus des Retentionsfaktors (ln k) gebildet und als Funktion der inversen Temperatur (1/T) dargestellt [Peter et al., 1998]. Dadurch erhält man die Koeffizienten a und b.

Des Weiteren ist der Diffusionskoeffizient direkt mit $T^{1,5}$ temperaturabhängig (vgl. Gl. (3.26)). Allerdings gibt es eine indirekte Temperaturabhängigkeit durch das **Kollisionsintegral**. Nach Fuller et al. [1966] kann der Diffusionskoeffizient empirisch mit einer Temperaturabhängigkeit von

$$D_M \propto T^{1,75} \quad (3.68)$$

angenommen werden.

Die Viskosität des Trägergases ist ebenfalls temperaturabhängig. Hier wird eine Temperaturabhängigkeit von

$$\eta \propto T^{0,7} \quad (3.69)$$

verwendet [Leclercq & Cramers, 1985].

Es wird im folgenden fast ausschließlich \bar{u}_{SOT} untersucht, da diese bei der Analyse zum Einsatz kommt. Lediglich zum Vergleich werden an manchen Stellen andere Trägergasgeschwindigkeiten analysiert. Da sich die verschiedenen optimalen \bar{u} 's jedoch nur um konstante Faktoren unterscheiden (vgl. Abschnitt 3.4), gelten alle Überlegungen analog auch für die anderen \bar{u} 's .

Die Temperaturabhängigkeit der Trägergasgeschwindigkeit \bar{u}_{SOT} wird wie folgt dargestellt:

$$\bar{u}_{SOT} = \sqrt[6]{2 \cdot B' / C_1'} = \sqrt[3]{\sqrt{\frac{243}{512} \frac{d D_{M,o} p_o (k+1)^2}{\eta \cdot t_R \sqrt{1+6k+11k^2}}}} = \sqrt[3]{\frac{K T^{1,75}}{T^{0,7} t_R} F(k)} \quad (3.70)$$

Bei dieser Gleichung wurde die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten berücksichtigt (siehe Gl. (3.26)), alle Retentionsfaktoren zu einer Funktion F(k) zusammengefasst und der restliche konstante Vorfaktor K genannt. Nun ist eine direkte Temperaturabhängigkeit zu sehen, wobei k nach Gl. (3.67) ebenfalls von T abhängt. In Ab-

- Optimierung der Chromatographie für kurze Retentionszeiten -

Abbildung 3.7 ist in einem Konturplot die Temperaturabhängigkeit dargestellt. Es wird \bar{u}_{SOT} in Abhängigkeit von der Temperatur und der Retentionszeit gezeigt. Für die Visualisierung wurde ein Beispiel gerechnet, für das die Messdaten mit einer Al_2O_3 Säule mit PMCH als Analyt gewonnen wurden. Dies gilt für alle folgenden Beispiele. Für eine feste Temperatur ist das zu erwartende Verhalten $t_{\text{R}}^{-1/3}$ zu sehen, das sich aus Gl. (3.70) ergibt. Die für den Plot verwendeten Parameter sind der Legende zu entnehmen und sind für alle folgenden Abbildungen gleich.

In Abbildung 3.8 ist die berechnete Temperaturabhängigkeit für eine feste Retentionszeit von 200 s dargestellt. Anhand dieser Graphen kann die optimale Trägergasgeschwindigkeit für eine bestimmte Temperatur bei einer vorgegebenen Retentionszeit ermittelt werden. Welche Temperatur zu wählen ist, wird im nachfolgenden Abschnitt untersucht.

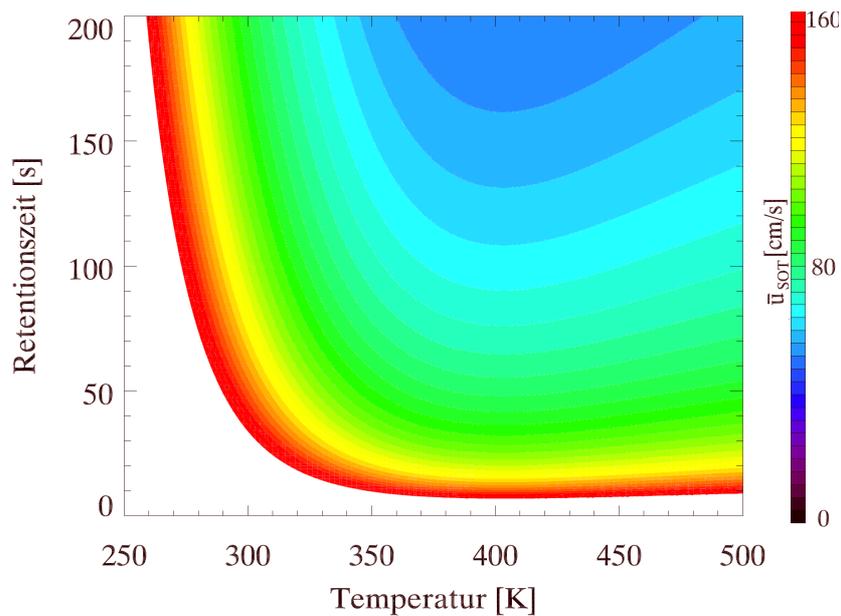


Abbildung 3.7: Konturplot der optimalen Trägergasgeschwindigkeit (\bar{u}_{SOT}) in Abhängigkeit von der Temperatur und der Retentionszeit. Folgende Parameter wurden verwendet (273 K): $d = 0,25$ mm; $d_f = 4$ μm ; $D_M p_o / \eta = 18$ m^2s^{-2} ; $D_s = 1,9 \cdot 10^{-8}$ m^2s^{-1} ; $k = 3810/T - 9,82$.

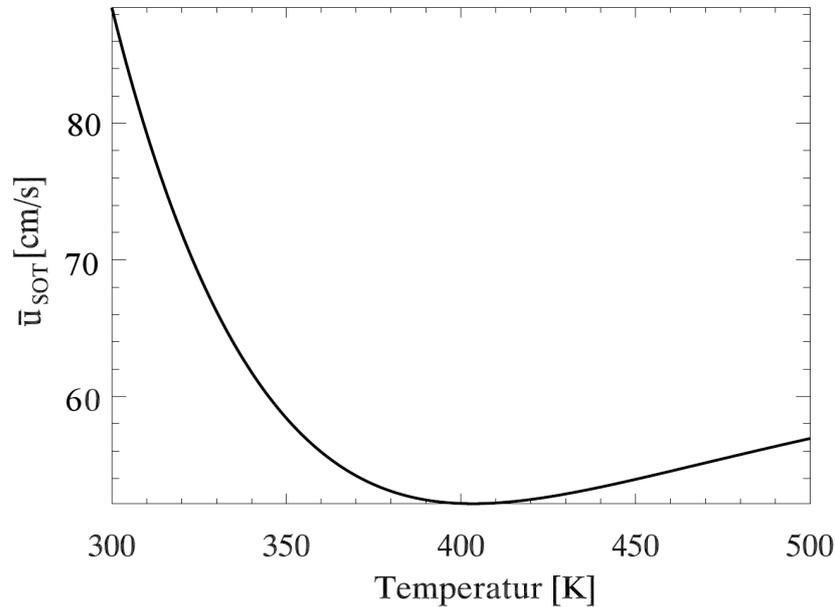


Abbildung 3.8: Verlauf der optimalen Trägergasgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur. Die gewählte Retentionszeit beträgt 200 s. Werte siehe Abbildung 3.7.

3.5.2 Bestimmung der optimalen Temperatur

Unter Berücksichtigung der Analysezeit ist die zu wählende Trägergasgeschwindigkeit nicht \bar{u}_{EO} , sondern \bar{u}_{SOT} . Im weiteren Verlauf wird der Einfluss der stationären Phase vernachlässigt, wodurch wieder $C_2 = 0$ wird. Ausgehend von \bar{u}_{SOT} berechnet sich die optimale Bodenhöhe H_{SOT} gemäß Gl. (3.50) in der Dünnfilmnäherung :

$$H_{SOT} = \sqrt{\frac{9}{8}} H_{EO} = \sqrt{\frac{9}{8} \frac{9}{16}} dG(k) \quad (3.71)$$

Mit den temperaturabhängigen Größen $u_{SOT}(T)$ (Gl. (3.70)), $H_{SOT}(k(T))$ (Gl. (3.71)), $k(T)$ (Gl. (3.67)), $D_m(T)$ (Gl. (3.68)) und $\eta(T)$ (Gl. (3.69)) kann die allgemeine Auflösung R_{SOT} (mit der Näherung $P \rightarrow \infty$) durch Temperaturvariation maximiert werden.

Für einen besseren Überblick muss die Auflösung in Abhängigkeit der zu diskutierenden Größen dargestellt werden. Für eine vollständige Untersuchung wird hier keine Dünnfilmnäherung angenommen (jedoch weiterhin die Näherung $P \rightarrow \infty$). Die Auflö-

- Optimierung der Chromatographie für kurze Retentionszeiten -

sung R_{SOT} ist durch Gleichung (3.48) mit den Werten für \bar{u}_{SOT} aus Gl. (3.49) und H_{SOT} aus Gl. (3.50) gegeben. Die Koeffizienten B' und C' sind der Gl. (3.47) zu entnehmen:

$$R_{SOT}(t_R, \alpha, k, d, D_{M,o} \cdot P_o, \eta, d_f, D_S) = \frac{1}{4} \frac{\alpha - 1}{\alpha} t_R^{1/3} \sqrt[3]{\frac{k^2}{(k+1)^3} \frac{\sqrt[3]{\frac{243}{512} \frac{d D_{M,o} P_o (k+1)^2}{\eta \cdot \sqrt{1+6k+11k^2}}}}{\sqrt{\frac{729}{2048} \cdot d \cdot G(k) + \frac{2k d_f^2}{3(1+k)^2 D_S} \sqrt[6]{\frac{162}{1024} \cdot \sqrt[3]{\frac{d D_{M,o} P_o}{\eta \cdot t_R G(k)}}}}}} \quad (3.72)$$

Der Ausdruck kann in der Dünnfilmnäherung zu folgendem umgeformt werden:

$$R_{SOT} \propto \tau(T) t_R^{1/3} \quad (3.73)$$

$\tau(T)$ stellt dabei eine Funktion dar, die alle temperaturabhängigen Größen beinhaltet. Hieran ist zu sehen, dass für jede Retentionszeit dieselbe optimale Temperatur gilt. Ist das Maximum der Auflösung gefunden, so ist auch die optimale Arbeitstemperatur bekannt.

Die Trennbarkeit α wurde bislang vernachlässigt. Die Trennbarkeit setzt sich aus dem Quotienten der reduzierten Retentionszeiten zweier Analyten zusammen:

$$\alpha = \frac{t'_{R(2)}}{t'_{R(1)}} = \frac{k_2}{k_1} \quad (3.74)$$

Einsetzen des Retentionsfaktors (3.67) in obige Gleichung ergibt:

$$\alpha = e^{(a_1 - a_2)/T + \Delta b} \quad (3.75)$$

Sind a und b für beide Analyten bekannt, kann anhand des Verlaufs der Geraden (vgl. Gl. (3.67), Teutenberg, 2004, Peter et al., 1998) der Einfluss von α abgeschätzt werden. Verlaufen die Geraden zweier Analyten parallel, so kann die Trennbarkeit bei der Optimierung als konstant behandelt werden, da keine Temperaturabhängigkeit existiert. Andernfalls muss Gleichung (3.75) bei der Optimierung ebenfalls berücksichtigt werden. Die Optimierung bezüglich mehreren Analyten gleichzeitig kann dabei beliebig kompliziert werden.

In Abbildung 3.9 ist die Auflösung in Abhängigkeit von der Temperatur und der angestrebten Retentionszeit aufgetragen. Die Auflösung ist in relativen Einheiten angegeben. Für die Berechnung muss die Trennbarkeit $\alpha = \infty$ gesetzt werden, da nur ein einzelner Peak betrachtet wird. Das Maximum der Auflösung liegt für jede Retentionszeit bei

- Optimierung der Chromatographie für kurze Retentionszeiten -

derselben Temperatur. Nach Gl. (3.73) ist dieses Verhalten auch zu erwarten. Alle ermittelten Maxima sind durch die schwarze Gerade verbunden. Entlang der schwarzen Geraden ist der Verlauf der Auflösung für eine feste Temperatur und bei unterschiedlichen Retentionszeiten zu sehen (vgl. Gl. (3.73)).

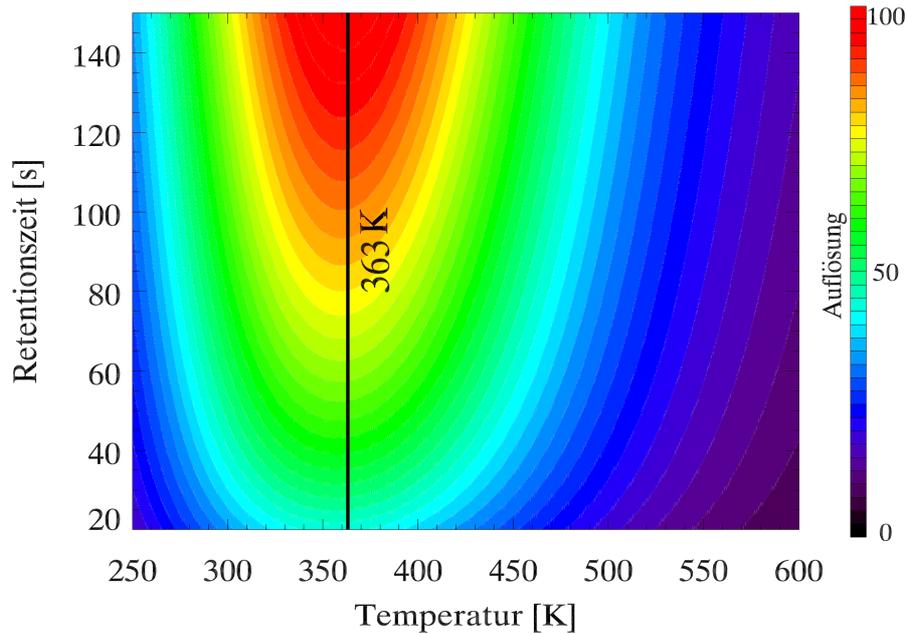


Abbildung 3.9: Auflösung in relativen Einheiten in Abhängigkeit von der Temperatur und der Retentionszeit. Die eingezeichnete Gerade ergibt sich aus den Minima der Auflösung bei einer konstanten Retentionszeit. Werte siehe Abbildung 3.7.

Ein allgemeines Resultat liefert die Betrachtung des optimalen k anstelle der optimalen Temperatur. Die Temperatur kann für jeden Analyten in einen Retentionsfaktor umgerechnet werden. In der Dünnfilmnäherung wird dadurch:

$$R_{SOT} \propto \frac{\alpha-1}{\alpha} t_R^{1/3} I(k) \sqrt[6]{\frac{D_{M,o}(T(k)) \cdot p_o}{\eta(T(k))}} \propto \frac{\alpha-1}{\alpha} I(k) t_R^{1/3} \sqrt[6]{(\ln k - b)^{-1,05}} \quad (3.76)$$

Die Funktion $I(k)$ lautet wie folgt:

$$I(k) = \frac{k}{\sqrt[3]{(1+k)^2(1+6k+11k^2)}} \quad (3.77)$$

Das Maximum der Funktion $I(k)$ liefert ein optimales $k = 1,76$, also die beste Auflösung

in der Dünnschichtnäherung sowie unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Koeffizienten $D_{M,o}$ und η . Die Temperaturabhängigkeit des Quotienten $D_{M,o} / \eta$ kann in erster Näherung vernachlässigt werden, da für den Term nur eine schwache Temperaturabhängigkeit besteht. Guiochon [1978] führte eine Optimierung der Auflösung R_{SON} in der Dünnschichtnäherung durch und ermittelte ebenfalls ein optimales k von 1,76. Allerdings wird später gezeigt, dass diese Dünnschichtnäherung nicht immer sinnvoll ist (vgl. Abschnitt 3.6). Außerdem ist die in dieser Arbeit vorgestellte Optimierungsmethode für beliebige Schichtdicken durchführbar und es ist keine Näherung hinsichtlich der Schichtdicke nötig (weder in der optimalen Trägergasgeschwindigkeit noch in der optimalen Temperatur).

Die Umrechnung von der Temperatur in einen Retentionsfaktor ist exemplarisch für Abbildung 3.9 bei einer festen Retentionszeit in Abbildung 3.10 gezeigt. Die Wahl der Retentionszeit spielt hierbei keine Rolle, da die Auflösung auf den Maximalwert normiert ist. In türkis ist $I(k)$ mit dem Maximum bei 1,76 zu sehen. Die schwarze Kurve liefert die Auflösung unter Berücksichtigung von $D_{M,o}(T)$ und $\eta(T)$ sowie unter Verwendung einer Beschichtungsdicke von 4 μm . Wie zu sehen ist, verschiebt sich das Maximum zu einem größeren k -Wert und mit noch größerem k ist ein kleinerer relativer Auflösungsverlust vorhanden.

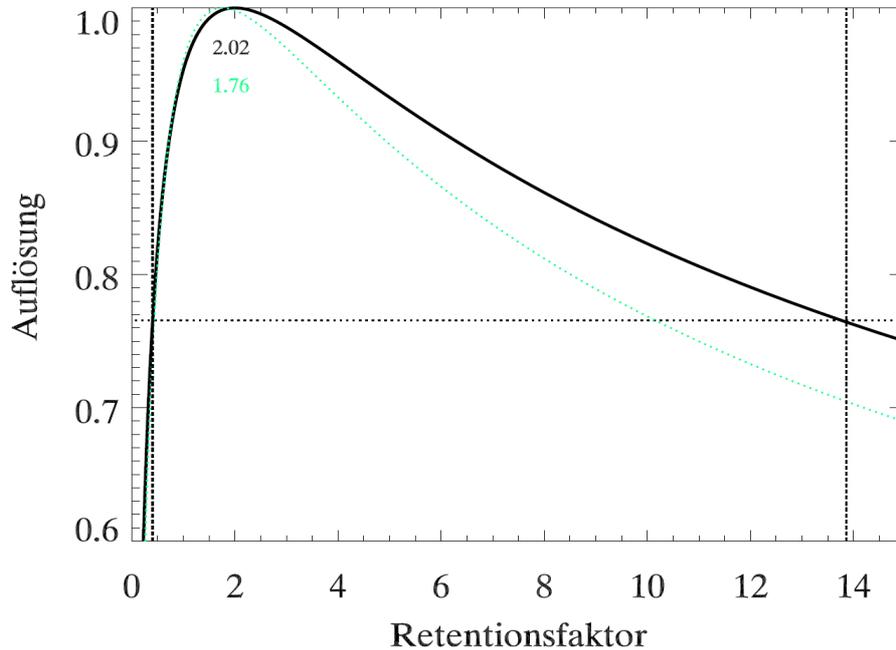


Abbildung 3.10: Ermittelte normierte Auflösung in Abhängigkeit vom Retentionsfaktor (aus Abbildung 3.9 bei einer festen Retentionszeit). Türkis: Keine Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten sowie der Viskosität. Schwarz: Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeiten und einer Beschichtungsdicke von $4\ \mu\text{m}$. Werte siehe Abbildung 3.7.

Abbildung 3.11 zeigt analog zur Abbildung 3.7 die Trägergasgeschwindigkeit $\bar{u}_{\text{SOT}}(T, t_R)$. Zusätzlich ist die Gerade mit dem errechneten Auflösungsmaximum eingezeichnet. Die Arbeitstemperatur muss für eine maximale Auflösung bei den eingezeichneten 368 K liegen. Nun kann abgelesen bzw. berechnet werden, welche Trägergasgeschwindigkeit für eine gewünschte Retentionszeit zu wählen ist. Der zu wählende Retentionsfaktor ergibt sich aus Gl. (3.67) mit den experimentell bestimmten Werten für a und b . Die Säulenlänge ist über den Retentionsfaktor, die Trägergasgeschwindigkeit und die angestrebte Retentionszeit mittels Gleichung (3.21) zu bestimmen.

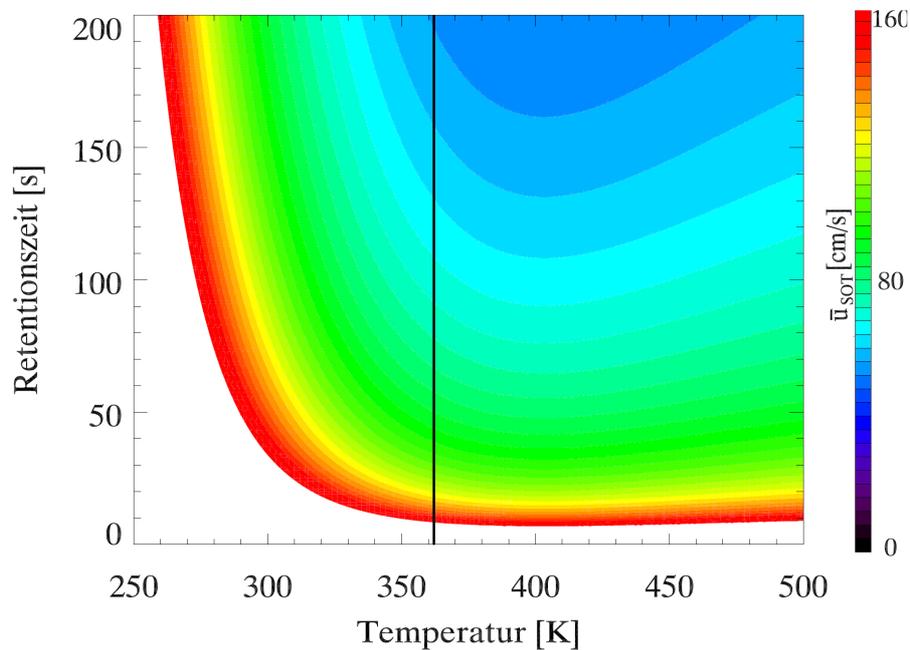


Abbildung 3.11: Die optimale Trägergasgeschwindigkeit (\bar{u}_{SOR}) ist in Abhängigkeit von der Temperatur und der Retentionszeit dargestellt. Die optimale Temperatur ist in schwarz abgebildet. Werte siehe Abbildung 3.7.

3.5.3 Optimale Arbeitstemperatur bei mehreren Analyten

Wenn mehrere Analyten eine möglichst hohe Auflösung erhalten sollen, sollte am besten mit einer Temperaturrampe gearbeitet werden, da unterschiedliche Analyten verschiedene optimale Temperaturen besitzen. Automatisch erhalten bei isothermer Arbeitsweise alle anderen Analyten nicht die jeweils beste Temperatur und erleiden dadurch einen Auflösungsverlust. Analyten mit einer langen Retentionszeit besitzen eine höhere optimale Temperatur als Analyten mit einer kurzen Retentionszeit. Durch eine Temperaturrampe können viele Analyten der jeweils gewünschten Temperatur näher gebracht werden.

Alle Analyten sollen eine möglichst hohe Auflösung erhalten. Daher muss in Abbildung 3.10 eine horizontale Gerade gezogen werden, die nach oben bzw. unten verschoben werden kann. Der Quotient aus den Schnittpunkten der Horizontalen mit der Funktion der Auflösung muss das ermittelte Verhältnis von k ergeben. Der erste Peak hat somit

- Optimierung der Chromatographie für kurze Retentionszeiten -

die selbe Auflösung wie der letzte Peak. Alle weiteren Peaks von Interesse besitzen eine höhere Auflösung. Sind die Retentionszeiten nicht stabil, sollten etwas größere Retentionsfaktoren verwendet werden. Damit kann ein großer Auflösungsverlust bei noch kleineren Retentionsfaktoren vermieden werden.

Sollen schlecht aufgetrennte Peaks optimal voneinander getrennt werden, muss für diese Peaks die Temperatur an den Retentionsfaktor 1,76 bzw. 2,02 angepasst werden. Dieses Ergebnis gilt für eine Filmdicke von 4 μm (siehe Kapitel 3.6).

3.6 Einfluss weiterer Parameter

Wie sich andere Parameter, insbesondere der Säulendurchmesser und die Filmdicke auf die Resultate der EO und SON-Optimierung auswirken, wurde in der Literatur bereits ausgiebig diskutiert (Blumberg & Berger, 1993; Blumberg, 1999b; Cramers und Leclercq, 1999; Leclercq et al., 1982; Leclercq und Cramers, 1985). Im Folgenden werden die Einflüsse verschiedener Parameter auf die SOT-Optimierung, d.h. auf die optimale Auflösung bei gegebener Retentionszeit (R_{SOT}) diskutiert. Ausgangspunkt der Überlegungen liefert R_{SOT} aus Gl. (3.72).

An Gl. (3.72) ist zu sehen, dass die Auflösung mit kleiner werdender Beschichtungsdicke zunimmt, da d_f nur den zweiten Summanden im Nenner variiert. In der Näherung $P \rightarrow \infty$ gibt es keine explizite Druckabhängigkeit, da in der Gleichung immer nur das druckunabhängige Produkt $D_{M,o} \cdot P_o$ vorkommt. Außerdem ist ein nennenswertes Resultat für die Dünnfilmnäherung ($d_f \rightarrow 0$), dass eine Änderung im Säulendurchmesser die Auflösung proportional zu $d^{-1/3}$ verändert. Für die Effizienzoptimierung (EO) ergibt sich hierfür ein Faktor von $d^{-1/2}$. Wird nicht die Dünnfilmnäherung betrachtet, so gewinnt der zweite Summand im Nenner mit zunehmender Filmdicke bzw. Wechselwirkung mit der stationären Phase an Bedeutung. Im Extremfall kann der erste Summand vernachlässigt werden, wodurch die Auflösung unabhängig vom Säulendurchmesser wird.

Im Folgenden wird der Einfluss der Beschichtungsdicke genauer untersucht. Ausgehend von Gl. (3.72) kann für jede Beschichtungsdicke und für jede Temperatur bzw. für jeden Retentionsfaktor R_{SOT} berechnet werden. Abbildung 3.12 zeigt R_{SOT} für eine Retentionszeit von 120 s als Funktion von Temperatur und Filmdicke. In der linken Abbildung ist auf der x-Achse die Temperatur aufgetragen. Die y-Achse stellt die Filmdicke der Säule in μm dar. Die rechte Abbildung zeigt anstelle der Temperatur den Retentionsfaktor auf der x-Achse. Die Auflösung nimmt mit steigender Filmdicke ab. Dieser Effekt ist schon lange bekannt, da mit steigender Filmdicke die Bodenhöhe immer zunimmt (Gl. (3.14)). Zusätzlich sind noch zwei weitere Effekte zu sehen. Die optimale Temperatur und somit auch der optimale Retentionsfaktor ändern sich mit unterschiedlichen Filmdicken. Je größer die Filmdicke ist, um so niedriger die Temperatur, bei der die Säule betrieben werden muss. Es zeigt sich, dass bei großen Filmdicken ein größerer Bereich im Retentionsfaktor gewählt werden kann, ohne dass die Auflösung sehr verschlechtert wird. Bei sehr kleinen Filmdicken kann eine kleine Abweichung vom gewünschten Retentionsfaktor schon einen relativ großen Effekt bei der Auflösung ausmachen (vgl. Abbildung 3.10).

Allerdings ist zu bemerken, dass eine Säule mit einer geringeren Filmdicke immer eine bessere Peaktrennung liefert als eine Säule mit größerer Filmdicke. Im Vergleich einer

- Optimierung der Chromatographie für kurze Retentionszeiten -

Filmdicke von 1 μm mit einer Filmdicke von 10 μm ist dies deutlich zu sehen. Bei der geringeren Filmdicke kann der Retentionsfaktor um einen Faktor drei zu groß gewählt werden, ohne dass die Trennleistung unter die der Säule mit einer größeren Filmdicke fällt. Daher ist es ratsam, die Filmdicke zu minimieren, solange keine Überladung der Säule entsteht.

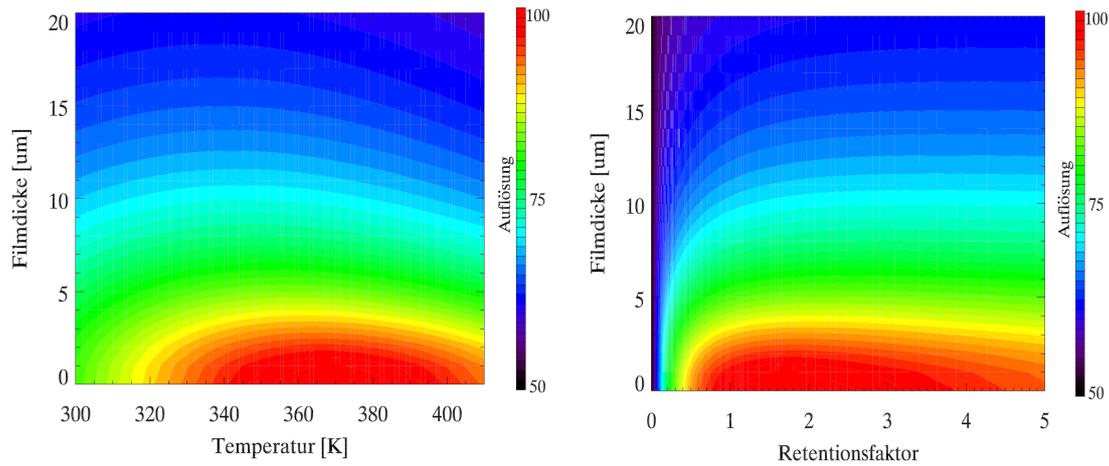


Abbildung 3.12: Auflösung in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. vom Retentionsfaktor und der Filmdicke bei einer festgelegten Retentionszeit von 120 s. Werte siehe Abbildung 3.7.

Wie allgemein bekannt ist, hat die Wahl des Trägergases einen Einfluss auf die optimale Trägergasgeschwindigkeit. An Gl. (3.70) ist zu sehen, dass die Trägergasgeschwindigkeit \bar{u}_{SOT} proportional zu $\sqrt[3]{D_{M,o} \cdot p_o / \eta}$ ist. Als Näherung kann angenommen werden, dass der Diffusionskoeffizient proportional \sqrt{M}^{-1} ist, wobei M die molare Masse des Trägergases ist (vgl. Gl. (3.26)). Demnach ist:

$$\bar{u}_{SOT} \propto \sqrt[3]{\frac{1}{\sqrt{M} \eta}} \quad (3.78)$$

Mit gleicher Argumentation und Gl. (3.72) in der Dünnfilmnäherung ($C_s = 0$) wird die Auflösung:

$$R_{SOT} \propto \sqrt[6]{\frac{1}{\sqrt{M} \eta}} \quad (3.79)$$

An diesen beiden Gleichungen ist zu sehen, dass die optimale Trägergasgeschwindigkeit

- Optimierung der Chromatographie für kurze Retentionszeiten -

und die resultierende Auflösung mit abnehmendem Produkt aus Viskosität und Molekülmasse des Trägergases zunehmen. Tabelle 3.9 gibt eine Übersicht von $\sqrt{M} \cdot \eta$, \bar{u}_{SOT} (nach Gl. (3.78)) und R_{SOT} (nach Gl. (3.79)) für verschiedene Trägergase. Der Wert für $\sqrt{M} \cdot \eta$ ist der Veröffentlichung von Guiochon [1978] entnommen. Die Temperatur, für die dieser Wert gilt, wird nicht genannt. Für die Bestimmung von \bar{u}_{SOT} und R_{SOT} spielt die Temperatur keine Rolle, da die verrechneten Werte auf die Trägergasgeschwindigkeit von H_2 normiert sind. Die Retentionszeiten für eine feste Auflösung wurden durch $\sqrt{\sqrt{M} \cdot \eta}$ berechnet (siehe Gl. (3.44)).

Tabelle 3.9: Änderungen der optimalen Trägergasgeschwindigkeiten und Auflösungen für verschiedene Trägergase durch gasspezifische Eigenschaften (Diffusionskoeffizient und Viskosität):

	$\sqrt{M} \cdot \eta$ ($\mu P g^{1/2}$) *	$u_{SOT}/u_{SOT,H_2}$	$R_{SOT}/R_{SOT,H_2}$	$t_{R_SON}/t_{R_SON,He}$
Ar	1138	0,43	0,65	3,56
CO ₂	995	0,45	0,67	3,32
N ₂	741	0,50	0,7	2,87
He	440	0,59	0,77	2,21
H ₂	90	1	1	1

* [Guiochon, 1978]

3.7 Fazit des Kapitels

Das Ziel dieses Kapitels ist die Ermittlung der Chromatographieparameter, für welche eine optimale Auflösung entsteht. Variationsparameter sind in erster Linie die Trägergasgeschwindigkeit, Säulenlänge und die Temperatur der Säule. Diese Parameter sind nicht unabhängig voneinander. Erst mit der optimalen Temperatur ist die optimale Trägergasgeschwindigkeit bekannt, mit der schließlich die optimale Säulenlänge bestimmt werden kann.

- Die Bodenhöhe nach Golay ist eine quasi-isobare Näherung. Besteht in der Säule ein nicht zu vernachlässigendes Druckgefälle, gilt die allgemeine Giddings-Gleichung. Die Giddings-Gleichung beschreibt die Bodenhöhe in Abhängigkeit von der Trägergasgeschwindigkeit am Säulenausgang sowie dem Verhältnis P von Eingangs- und Ausgangsdruck. Durch eine Transformation dieser Gleichung in der Näherung $P \rightarrow \infty$ entsteht die Blumberg-Gleichung, die für eine Säule die im Vakuum endet verwendet werden kann. Dabei wird die Bodenhöhe in Abhängigkeit von der mittleren linearen Trägergasgeschwindigkeit dargestellt. Alle folgenden Resultate gelten nur für diesen Grenzfall.
- Für unterschiedliche Randbedingungen bei der Optimierung ergeben sich unterschiedliche Trägergasgeschwindigkeiten. Für eine vereinfachte Umrechnung werden die optimalen Trägergasgeschwindigkeiten als optimaler Massenfluss angegeben, denn dieser ist unabhängig von der Säulenlänge.
- Sind als Randbedingungen die Säulenlänge und der Retentionsfaktor nicht zu verändern, ergibt sich die maximale Auflösung, wenn die Bodenhöhe minimal ist. Diese Trägergasgeschwindigkeit heißt „effizienzoptimierte Trägergasgeschwindigkeit“ (\bar{u}_{EO}).
- Mit dem Purnell-Kriterium wird die Aufenthaltsdauer des Trägergases in einer Bodenhöhe minimiert.
- Blumberg [1997b] führte die „geschwindigkeitsoptimierende Trägergasgeschwindigkeit“ für eine vorgegebene Bodenhöhe (\bar{u}_{SON}) ein. Bei dieser Optimierung sind als Randbedingungen die Säuleneffizienz und der Retentionsfaktor vorgegeben und nicht zu ändern. Die Retentionszeiten werden dabei um 8 % verkürzt, ohne dass die Auflösung verschlechtert wird. Für die SON-Optimierung müssen bezüglich der Effizienzoptimierung (in der Dünnfilmnäherung $C_2 = 0$):
 - die Trägergasgeschwindigkeit um 15 % erhöht werden

- Optimierung der Chromatographie für kurze Retentionszeiten -

- die Säule um 6 % verlängert werden
- Die im Rahmen dieser Arbeit erstmals vorgestellte geschwindigkeitsoptimierende Trägergasgeschwindigkeit für eine feste Retentionszeit (\bar{u}_{SOT}) wird mit den Randbedingungen hergeleitet, in der die Retentionszeit und der Retentionsfaktor vorgegeben sind und nicht verändert werden. Das Auflösungsvermögen wird durch diese Trägergasgeschwindigkeit um 3 % verbessert, ohne dass die Retentionszeit zunimmt. Für die SOT-Optimierung müssen bezüglich der Effizienzoptimierung (in der Dünnschichtnäherung $C_2 = 0$):
 - die Trägergasgeschwindigkeit um 12 % erhöht werden
 - die Säule um 12 % verlängert werden
- Der Vergleich von \bar{u}_{SON} und \bar{u}_{SOT} zeigt, dass der Massenfluss beider Trägergasgeschwindigkeiten identisch ist. Der Massenfluss ist um den Faktor $\sqrt{2}$ größer als der Massenfluss bei \bar{u}_{EO} (in der Dünnschichtnäherung).
- Der Retentionsfaktor sowie die Diffusion der Gasmoleküle und die Viskosität des Trägergases werden durch die Säulentemperatur verändert, wodurch die optimale Trägergasgeschwindigkeit von der Temperatur abhängig wird. Für eine Säule mit dünner Beschichtung liegt der optimale Retentionsfaktor bei ungefähr 1,76, mit einer nur geringen ($\sim 0,1$), vom Säulentyp und Analyten abhängigen Abweichung von diesem Wert. Für eine isotherme Chromatographie wurde die optimale Temperatur hergeleitet. Für PMCH ergibt sich unter Verwendung einer Al_2O_3 Säule eine optimale Temperatur von 363 K. Mit dieser Temperatur können abhängig von der gewünschten Retentionszeit die optimale Trägergasgeschwindigkeit und die optimale Säulenlänge bestimmt werden.
- Die Auflösung ist in der Dünnschichtnäherung $\sim t^{1/3}$.

Zuletzt wurde der Einfluss weiterer Parameter, insbesondere der Einfluss der Filmdicke der Kapillarsäule, untersucht. Je dünner die Filmdicke ist, desto besser wird die chromatographische Auflösung. Dieses Ergebnis wurde für beliebige verschiedene Temperaturen bzw. Retentionsfaktoren verifiziert. Es wurde gezeigt, dass bei dünnen Beschichtungen eine optimale Temperatur von größerer Bedeutung ist, als bei dicken Beschichtungen. Des Weiteren gelten auch für die SOT-Optimierung (in der Dünnschichtnäherung) die folgenden bekannten Resultate:

- die Auflösung nimmt mit abnehmendem Säulendurchmesser zu (für die SOT-Optimierung gilt $R \sim d^{-1/3}$)
- die Auflösung nimmt mit abnehmendem Produkt aus Viskosität und Wurzel des

- Optimierung der Chromatographie für kurze Retentionszeiten -

Molekulgewichts des Trägergases zu $(R \sim (\sqrt{M}\eta)^{-1/6})$ bzw. die benötigte Analysezeit für eine gegebene Auflösung nimmt mit diesem Produkt zu $(t_R \sim (\sqrt{M}\eta)^{1/2})$

Mit zunehmender Filmdicke bzw. Wechselwirkung mit der stationären Phase (C_2 -Term) wird die Abhängigkeit von d und von den Trägergaseigenschaften geringer.

Die Vorgehensweise zur Optimierung der Trägergasgeschwindigkeit und der Temperatur ist schematisch in Abbildung 3.13 dargestellt.

Für die in dieser Arbeit vorgestellte Optimierung sind zwei Messreihen erforderlich. Die effizienzoptimierte Trägergasgeschwindigkeit \bar{u}_{EO} kann durch die Variation der Trägergasgeschwindigkeit bei beliebiger Temperatur und beliebiger Säulenlänge ermittelt werden. Vorteilhaft ist die Wahl einer niedrigen Temperatur und einer langen Säule, da somit das Probenübergabeprofil vernachlässigt werden kann. Aus dieser Messreihe müssen die Koeffizienten B und C_2 der Gleichung (3.14) sowie das Minimum \bar{u}_{EO} bestimmt werden. Es ist zu bemerken, dass die Blumberg-Gleichung durch die Koeffizienten B und C_2 vollständig bestimmt werden kann, da der Koeffizient C_1 von B nicht unabhängig ist (vgl. Gl. (3.29)). Ist der Koeffizient C_2 gegenüber dem Faktor $C_1 \cdot \bar{u}$ zu vernachlässigen, so gelten die vereinfachten Gleichungen der Dünnfilmnäherung. Mit den errechneten Koeffizienten kann der trägergasspezifische Faktor $D_{M,o}p_o/\eta$ und daraus können die Koeffizienten B' und C_1' der Gleichung (3.46) bestimmt werden, welche für die Bestimmung der temperaturabhängigen \bar{u}_{SOT} benötigt werden.

Zur Bestimmung der optimalen Temperatur wird eine Messreihe benötigt, bei der die Temperatur bei beliebiger Säulenlänge und bei beliebiger Trägergasgeschwindigkeit variiert wird. Mit dieser Messreihe muss der Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Retentionsfaktor ermittelt werden (siehe Gl. (3.67)). Mit diesem Zusammenhang sowie dem Faktor $D_{M,o}p_o/\eta$ kann die optimale Temperatur für die gewünschte Retentionszeit (in der Regel numerisch) berechnet werden (siehe Gl. (3.73) bzw. Gl. (3.76)).

Die optimale Trägergasgeschwindigkeit (\bar{u}_{SOT}) kann nun mit Gl. (3.70) und der optimalen Temperatur für die vorgegebene Retentionszeit ermittelt werden. Um diese Retentionszeit zu erreichen, muss schließlich die Säulenlänge gemäß $L_{SOT} = \bar{u}_{SOT}t_R/(1+k)$ angepasst werden.

Wird nicht direkt die mittlere lineare Trägergasgeschwindigkeit durch eine kommerzielle pneumatische Steuerung ausgegeben, so kann sie bei einer im Vakuum endenden Säule gemäß Gl. (3.16) aus dem Eingangsdruck berechnet werden.

Abbildung 3.13 zeigt ein Flussdiagramm des SOT-Optimierungsverfahrens. Besonders

- Optimierung der Chromatographie für kurze Retentionszeiten -

bemerkenswert ist, dass die SOT-Optimierung nicht auf die Dünnfilmnäherung beschränkt ist, sondern allgemein für beliebige Filmdicken und stationäre Phasen gilt, solange $P \rightarrow \infty$ ist, d.h. die Säule im Vakuum endet.

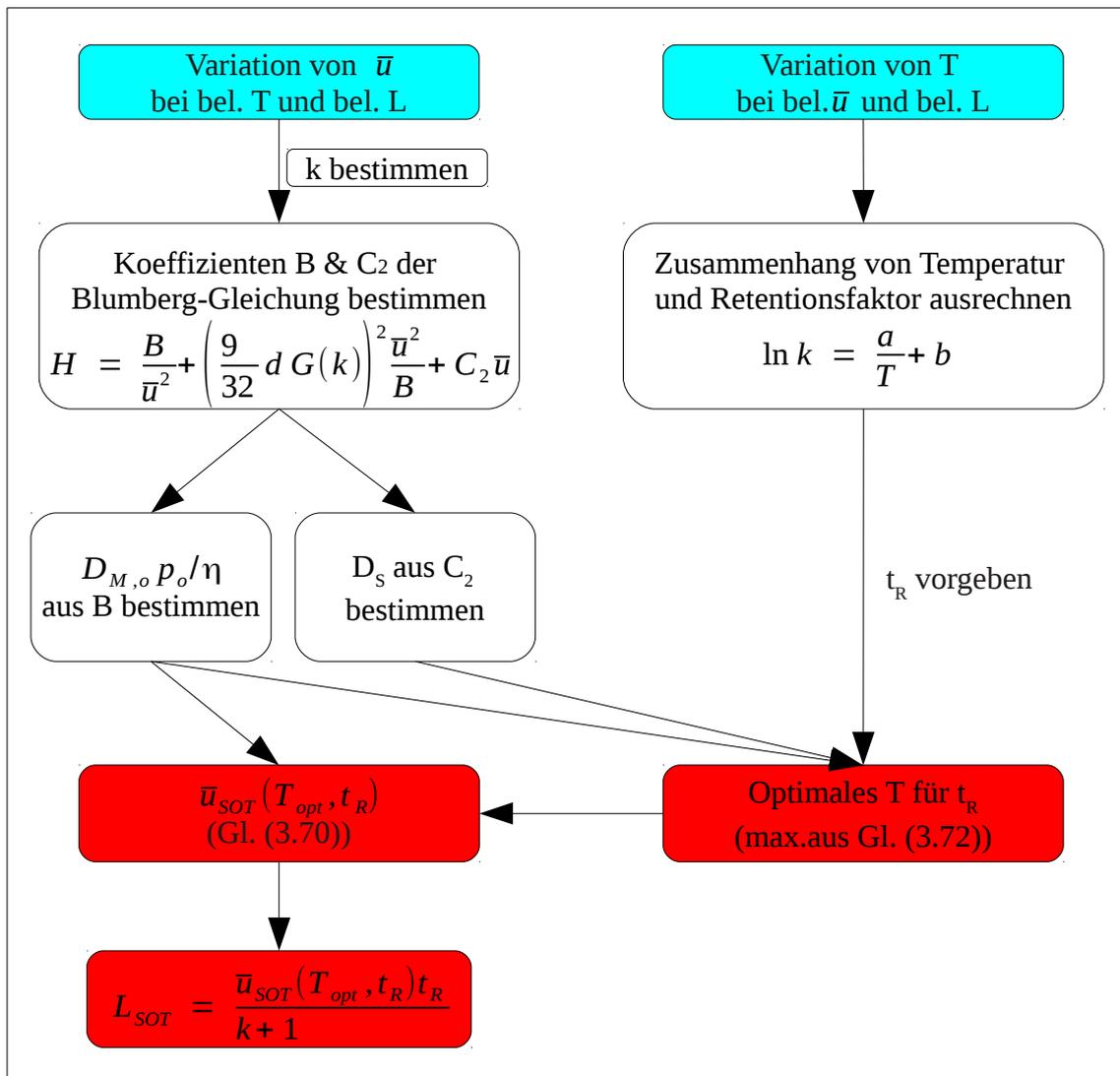


Abbildung 3.13: Schematische Zusammenhänge der Optimierungsschritte. Es sind zwei Messreihen für eine vollständige Optimierung bezüglich der Trägergasgeschwindigkeit und Temperatur erforderlich. Ziel ist die optimale Temperatur und die optimale temperaturabhängige Trägergasgeschwindigkeit zu erhalten.

Kapitel 4

Entwicklung des HAGAR-IV-GC/MS

In diesem Kapitel werden einige wichtige Entwicklungsschritte dokumentiert. Im ersten Teil werden Entwicklungsschritte und Messergebnisse zu einer neu entwickelten Fokussierfalle beschrieben. Im zweiten Teil werden die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Vor- und Hauptsäulenöfen vorgestellt. Bei der Vorsäule handelt es sich um eine LTM-Säule (engl.: *Low Thermal Mass system*) von Agilent Technologies. Mit dieser Art von Säule können Temperaturrampen während der Analyse durchgeführt werden. Die Hauptsäule wird isotherm betrieben. Im dritten Teil des Kapitels werden mechanische Entwicklungen des HAGAR-IV-GC/MS vorgestellt. Für die Integration eines wissenschaftlichen Messgerätes in ein Flugzeug müssen bestimmte Kriterien bezüglich mechanischer Festigkeit, Schwerpunkt und Schraubenverbindungen erfüllt werden, welche im Hauptteil des Abschnitts 4.3 diskutiert werden. Im vierten und letzten Teil des Kapitels wird ein Teil des neu entwickelten Softwarepakets vorgestellt, mit dem eine kontinuierliche Datenaufnahme ermöglicht wird.

4.1 Entwicklung einer Fokussierfalle

Die Entwicklung und Fertigstellung des vollautomatischen in situ Messgeräts HAGAR-IV-GC/MS war das Ziel dieser Arbeit. Für ein niedriges Detektionslimit ist eine Adsorption mit anschließender Thermodesorption zur Anreicherung der Analyten erforderlich [Simmonds et al., 2002; D'Ottavio et al., 1986; Lagomarsino 1996]. Die Spurengase von Interesse in einer zu analysierenden Luftprobe oder einem Kalibriergas werden in einem Thermodesorptionssystem angereichert. In diesem Schritt wird der Analyt, der in einem Luftvolumen von mehreren Litern verdünnt ist, auf ein Probenvolumen von maximal einigen Millilitern reduziert. Im Rahmen der Diplomarbeit [vom Scheidt, 2009] wurde anhand eines Laborgeräts gezeigt, dass ein Luftvolumen von ca. 0,75 Standardlitern ausreichend ist, um ein Detektionslimit von 1 ppqv für PFC zu erhalten. Für halogenierte Kohlenwasserstoffe mit hohen Hintergrundmischungsverhältnissen ist eine kleinere Probenmenge erforderlich (gültig für EI und CI Modus). Beispielsweise liegt das Detektionslimit für F12 in 300 ml Luftprobe bei etwa 100 ppt. Im Modus der chemischen Ionisation (CI) liegt das Detektionslimit für F12 bei 300 ppq [Laube, 2008]. Demnach können viele halogenierte Kohlenwasserstoffe mit hohen Hintergrundmischungsverhältnissen mit einer Fokussierfalle, die für PFC ausgelegt ist, gemessen werden.

Mit einem Adsorptionsfluss zwischen 0,5 und 1,0 SL/min dauert die Adsorption einer ausreichenden Luftprobe ca. 60 Sekunden. Bei durchgehender Adsorption und zwei Messkanälen darf die Adsorptionszeit pro Kanal nur die Hälfte der Zykluszeit betragen. Dementsprechend kann die gesamte Zykluszeit 120 Sekunden betragen. Dementsprechend steht nur die halbe Zykluszeit für die Desorption und den Abkühlvorgang der Fokussierfalle zur Verfügung. Die Probenmenge kann daher nur mit dem Adsorptionsfluss verändert werden, es sei denn, die Zyklusdauer wird verändert.

In Kapitel 3 wurde die chromatographische Auflösung vorgestellt. Das dort vorgestellte Auflösungsvermögen gilt nur für einen idealisierten und infinitesimal schmalen Probenübergabepeak. Da solch ein Probenübergabepeak nicht erzeugt werden kann, gibt es eine Auflösungsverschlechterung durch die Desorption und Probenaufgabe. Durch die Entwicklung einer guten Fokussierfalle kann die entstehende Auflösungsverschlechterung minimiert werden.

Um die Analyten in einem möglichst kleinen Volumen zu konzentrieren, ist es wichtig, den Adsorptionsschritt bei so niedriger Temperatur wie möglich durchzuführen. Nach der Adsorption muss mit einer möglichst großen Heizrate eine möglichst hohe Desorptionstemperatur erreicht werden. Durch große Temperaturdifferenzen kann auf einer Säule ein Refokussierungseffekt erreicht werden, (siehe Anhang A). Dieser Effekt gilt auch für die Fokussierfallen, da eine Fokussierfalle einer kurzen gepackten Säule entspricht.

Durch eine Adsorption bei niedriger Temperatur und eine Desorption bei hoher Temperatur kann die Probenübergabedauer verringert werden. Dies liefert einen schmalen Probenübergabepic, für den sich eine gewünschte Auflösung bei einer kürzeren chromatographischen Trennzeit realisieren lässt.

Herkömmliche Fokussierfallen werden häufig für große Probenkapazitäten ausgelegt. Um die notwendige große Adsorbensmenge homogen zu erhitzen, sind die Aufheizraten selten höher als 10 °C/s. Daran ist zu sehen, dass die kommerziellen Fokussierfallen zu geringe Heizraten oder zu große Volumina besitzen, um die Anforderungen bezüglich der Analysezeit für das HAGAR-IV-GC/MS zu erfüllen. Diese Thematik wurde ausgiebig in der Diplomarbeit untersucht [vom Scheidt, 2009].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden experimentelle Messreihen zur Charakterisierung und Optimierung einer neu entwickelten Fokussierfalle durchgeführt. Ausgangspunkt und Vergleichsdaten lieferte das kommerziell erhältliche GERSTEL- Kaltaufgabesystem (KAS 4 [Gerstel 1, Gerstel 2]). Ein Überblick über Geräteeigenschaften und Messergebnisse des KAS 4 sind in Anhang C1 zu finden.

Die Entwicklung der neuen Fokussierfalle (auch Trap genannt) kann in zwei Abschnitte unterteilt werden. Der Kühlmechanismus der Fokussierfalle, die Ansteuerungstechnik und Software sind in Eigenarbeit entstanden. Im weiteren Abschnitt der Entwicklung wurde das Heizelement der Fokussierfalle hergestellt. Die Hardware wurde von der Firma GERSTEL GmbH & Co. KG gefertigt. Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Kühleigenschaften vorgestellt. Im zweiten Teil werden die Heizeigenschaften der entwickelten Fokussierfalle diskutiert.

4.1.1 Kühlelement der Fokussierfalle

Da eine zeitliche Auflösung von einer Minute angestrebt wird, darf der Heizvorgang der Fokussierfalle zusammen mit dem anschließenden Kühlvorgang nicht länger als eine Minute dauern. Zusätzlich müssen weitere Voraussetzungen bei der Adsorption erfüllt werden. Eine reproduzierbare und möglichst tiefe Adsorptionstemperatur ist erforderlich, damit die Menge des Adsorbens für vollständige Adsorption der Analyten ausreicht (siehe Durchbruchvolumina - Abschnitt 5.3). Aufgrund von vorherigen Tests ist bekannt, dass eine Temperatur von ca. 0 °C zur Adsorption von 1 SL PMCP auf 35 mg Carboxen 569 ausreicht [vom Scheidt, 2009]. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass eine möglichst kalte Adsorptionstemperatur wünschenswert ist, um eine möglichst gute Fokussierung (und damit schmale Peaks) zu erreichen und um gegebenenfalls auch leichtflüchtige Analyten noch adsorbieren zu können (vgl. Anhang A).

Aus all diesen Gründen kann eine aktive Kühlung nicht umgangen werden. Der Kühl-

mechanismus muss bei möglichst geringem Gewicht eine möglichst große Leistung erbringen. Da nicht viel elektrische Leistung zur Verfügung steht, ist ein großer Wirkungsgrad des Kühlmechanismus erforderlich. Diese Eigenschaften werden von einem Stirling-Kühler erfüllt [Twinbird, 2008]. Abbildung 4.1 stellt die Kühleigenschaften des verwendeten Kühlers dar. Die x-Achse zeigt die Temperatur des Kühlkopfes und die y-Achse die erreichte Kühlleistung [Twinbird, 2008]. Anhand dieses Graphen kann abgeschätzt werden, wie niedrig die Adsorptionstemperatur werden kann, wenn die Fokussierfallen eine bekannte Wärmeleistung abgeben. Die Kopplung des Kühl- und Heizmechanismus ist in Anhang C4 beschrieben.

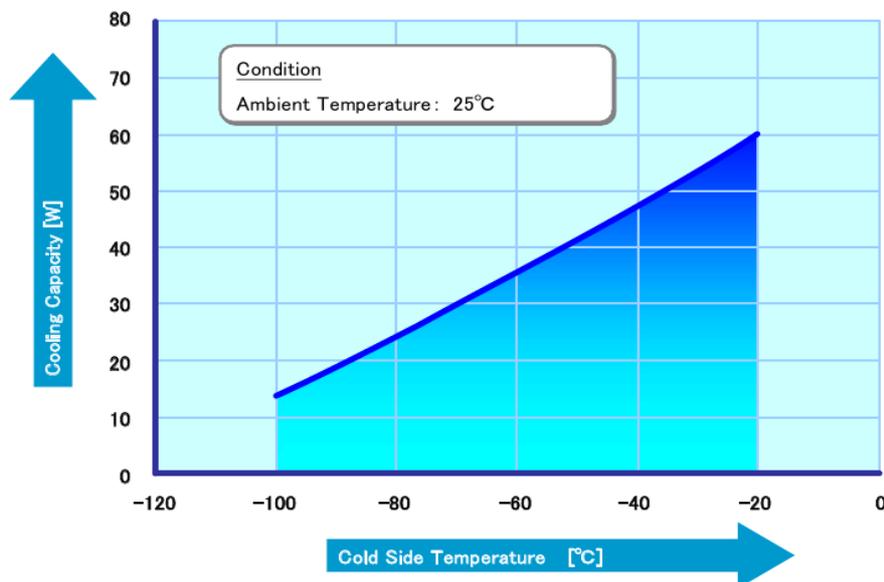


Abbildung 4.1: Kühlleistung des Stirling-Kühlers in Abhängigkeit von der Kühltemperatur [Twinbird, 2008].

4.1.2 Das Hezelement der Fokussierfalle

4.1.2.1 Aufbau der Fokussierfalle

Der erste Prototyp der Fokussierfalle bestand aus einer Heizhülle, die das Adsorbensrohr, ein dünnwandiges Rohr mit einem Innendurchmesser von 1,4 mm und einer Wandstärke von 0,1 mm umhüllte. Abbildung 4.2 zeigt den schematischen Aufbau der Heiz-

hülse. Die Gesamtlänge dieses Prototyps betrug 10 cm. 8 cm konnten elektrisch geheizt werden. Die Länge des Adsorbensbetts konnte bei diesem Prototyp 6–6,5 cm betragen, ohne dass ein starker Temperaturgradient im Adsorbens entlang der Heizhülse zu erwarten war. In den folgenden Messreihen wurden 40-50 mg des Adsorbens Carboxen 569 verwendet. Dies entsprach einer Füllstrecke von 6,5 cm. Der eingangsseitige Desorptionsdruck war 1,7 bar, wodurch ein direkter Vergleich zu dem KAS 4 hergestellt werden konnte. Der Adsorptionsfluss lag bei 440 ml /min. Ein größerer Adsorptionsfluss konnte nicht erreicht werden, da das Adsorbens eine zu große Restriktion darstellt. Der Adsorptionsdruck war durch die verwendeten Kompressorumpen auf 3,5 bar limitiert und eine Vakuumpumpe sorgte ausgangsseitig für einen Druck von 0,7 bar. Der Prototyp des Hezelements besaß bei Raumtemperatur einen elektrischen Widerstand von ca. 10 Ω . Spätere Versionen wurde mit einem Widerstand von ca. 7 Ω gefertigt.

Bei allen Versionen der entwickelten Fokussierfalle kann die Temperatur mit einem PT100 Widerstandssensor ermittelt werden. Der PT100 ist auf den Heizdraht geklebt. Zwischen Heizhülse, Heizdraht und Temperatursensor ist ein elektrisch isolierender Hochtemperaturkleber aufgetragen. Zwischen Heizdraht und Temperaturfühler besteht (bei den typischen Heizraten) eine thermische Trägheit von etwa einer Sekunde. Weitere Informationen zur thermischen Trägheit und deren Folgen sind im Anhang C2 nachzulesen.

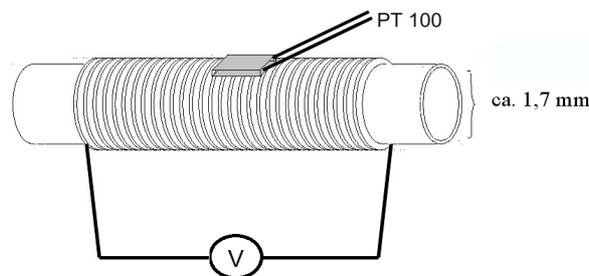


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau der Fokussierfalle. Der Heizdraht ist um die Heizhülse gewickelt. Das Adsorbensrohr wird in die Fokussierfalle eingeschoben. Zur Temperaturmessung ist ein PT100 Widerstandssensor aufgeklebt.

4.1.2.2 Desorptionseigenschaften in Abhängigkeit von der Heizrate

Bei allen Messreihen, die in diesem Abschnitt vorgestellt werden, betrug der Desorptionsfluss 1,4 Sml/min. Als Analyt diente PMCH (Perfluoro-Methyl-Cyclo-Hexan). Ziel aller Versuche war das Erreichen einer kurzen Desorptionsdauer, d.h. schmaler Probenübergabepeaks.

Alle Versuche zur Fokussierfalle wurden ohne Trennsäule durchgeführt, sodass nur eine Restriktionskapillare und weitere Transfervolumina die Retentionszeiten bestimmten (siehe Anhang C). Die entstandene Totzeit wurde anhand des Volumens und der Flussrate auf 2-3 s geschätzt.

Da eine genaue Temperaturregelung erforderlich ist, gehörte der Zusammenhang von Heizspannung und Heizrate zur Grundlage weiterer Messungen. Um diesen Zusammenhang zu untersuchen, wurde eine variable Heizspannung zwischen 0 - 60 V DC verwendet. Die Fokussierfalle wurde mit verschiedenen Heizspannungen auf mindestens 300 °C aufgeheizt, die jeweilige Heizdauer gemessen und durch Subtraktion der thermischen Verzögerungszeit die Heizrate ermittelt. Die Messreihe ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Bei einer Heizspannung von 60 V DC ergab sich eine Heizrate von 80 °C/s. Allerdings wurden die Heizraten bei großen Heizspannungen eher unterschätzt, da der Widerstand des Heizelements bei 350 °C ca. 16 Ω betrug (zum Vergleich: 10 Ω bei 30 °C). Bei größerer Heizspannung wurde die zu erreichende Endtemperatur höher gewählt, um den Fehler in der gemessenen Heizdauer zu minimieren. Durch den erhöhten Widerstand wurde die durchschnittliche Heizleistung verringert, wodurch die Heizraten ebenfalls gedämpft wurden. Der Fehler der Datenpunkte ergab sich aus der Ungenauigkeit der Spannungsversorgung und dem Fehler der Zeitmessung.

Da die Heizleistung mit $P = U^2/R$ berechnet wird, zeigen die Datenpunkte in der Grafik einen quadratischen Verlauf. Die Güte eines quadratischen Fits beträgt 0,96.

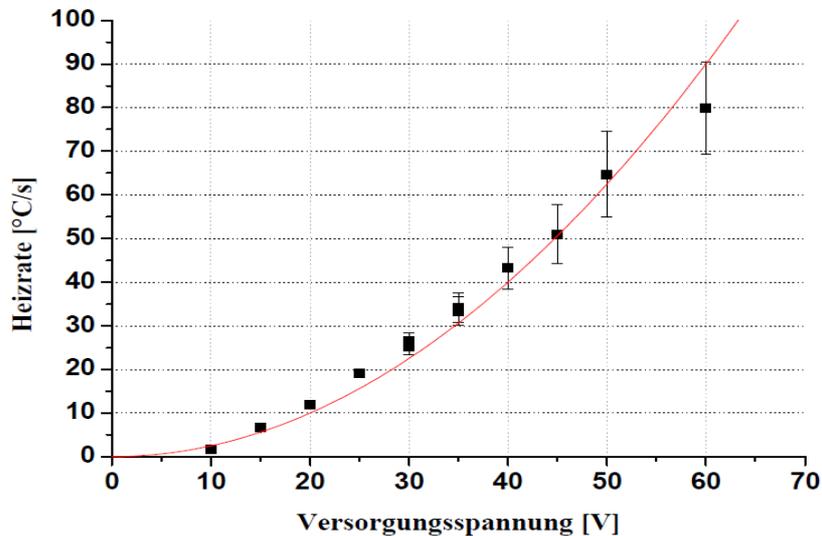


Abbildung 4.3: Die errechnete Heizrate als Funktion der Versorgungsspannung. Der Fehler ergibt sich aus der Ungenauigkeit der Spannungsversorgung und dem Fehler der Zeitmessung.

Die für verschiedene Heizraten resultierenden Peakbreiten (der PMCH-Peaks) sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Basisbreite wurde auf 3,5 % der maximalen Peakhöhe ermittelt. Die Peakhalbwertsbreiten und die Peakbasisbreiten wurden durch Ablesen ermittelt und der jeweilige Fehler ist eine Ablesungenauigkeit. Der Wert von 3,5 % hat sich aus Gründen der Skalierung ergeben und war besonders einfach zu ermitteln. Die Peakbasisbreiten wurden oberhalb der Basislinie des Chromatogramms ermittelt, da so die Ablesefehler aufgrund von tailenden Peaks verringert werden.

Für eine Versorgungsspannung von 30 V DC ergaben sich eine Heizrate von etwa 27 °C/s und Peakhalbwertsbreiten von weniger als 5 s .

Bei der maximalen Heizspannung (60 V) erreichte die Fokussierfalle eine Heizrate von 80 °C/s und eine Peakhalbwertsbreite des Probenübergabepiaks von 1,9 s. Das ergab im Vergleich zur 30 V Heizspannung eine Verbesserung von 60 %. Die Ergebnisse zeigen wie erwartet, dass eine hohe Heizleistung die beste Probenaufgabe garantiert.

Das von GERSTEL hergestellte KAS 4 hat eine maximale Heizrate von 12 °C/s. Um die neu entwickelte Fokussierfalle mit dem KAS 4 vergleichen zu können, werden nur die Werte bei 12 °C/s betrachtet. Die erreichte Peakhalbwertsbreite der Fokussierfalle bei dieser Heizrate beträgt 8,3 s (im Vergleich zu 16,8 s beim KAS 4 – siehe Anhang C). Das ist eine Verbesserung um einen Faktor zwei, der durch eine bessere Spüeffizienz

entsteht. Die jeweilige Spüleffizienz wird durch die Geometrie der Fokussierfalle bestimmt, da die Volumina der Fokussierfallen zueinander ähnlich sind. Bei der Breite der Peakbasen ist der Effekt noch deutlicher erkennbar. Hierbei beträgt der Verbesserungsfaktor ca. 3,5. Bei einem Vergleich der entstehenden Peaks beider Anreicherungssysteme ist bei den Peaks im Chromatogramm unter Verwendung der Fokussierfalle ein deutlich kleineres Tailing zu sehen, weshalb der Verbesserungsfaktor größer ist. Ein größeres Tailing lässt auf ein größeres Spülvolumen des KAS 4 schließen.

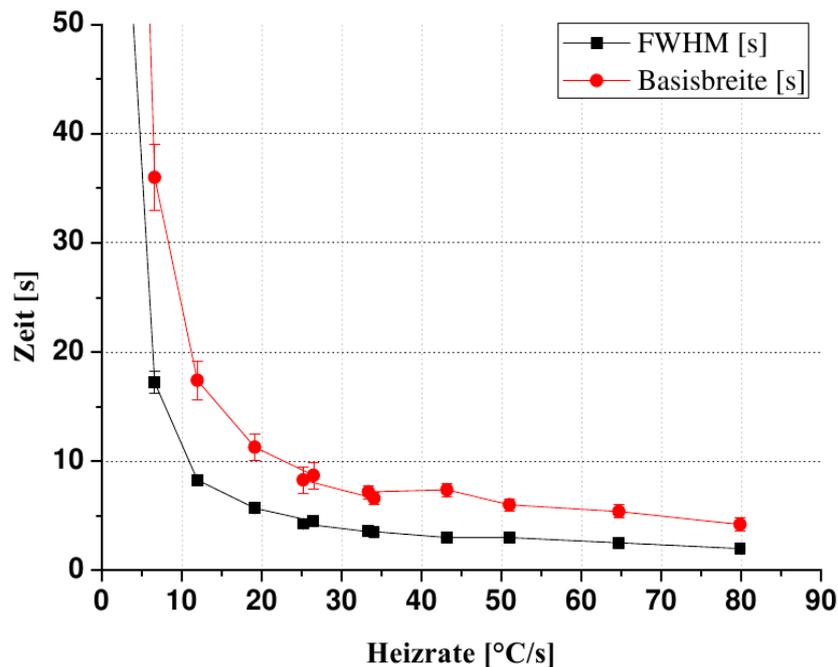


Abbildung 4.4: Peakbreite (FWHM) und Basisbreite sind in Abhängigkeit der Heizrate dargestellt. Die Desorptionstemperatur (erreichte Endtemperatur der Fokussierfalle) beträgt 300 °C. Die Basisbreite entspricht 3,5 % des Peakmaximums. Der Fehler ist eine Ableseungenauigkeit im Chromatogramm.

4.1.2.3 Desorptionseigenschaften bei verschiedenen Desorptionsflüssen

Diese Versuchsreihe diente der Abschätzung, ob eine zweite nachfolgende Fokussierfalle erforderlich ist, oder ob bei Analyten, bei denen die Probenmenge ausreichend ist, ein Splitmodus verwendet werden kann. Durch die Verwendung eines Splitflusses kann die Desorptionszeit verkürzt bzw. die Auflösung durch ein schmaleres Probenübergabeprofil verbessert werden. Durch Verwendung einer zweiten in Serie geschalteten Fokussier-

falle („Micro-Trap“) vor dem Splitausgang, kann ein möglicher Verlust der Probe vermieden werden.

Um dies zu testen, wurde die Fokussierfalle bei allen Testreihen mit einem konstanten eingangsseitigen Desorptionsdruck von 1,7 bar betrieben. Mit einem T-Säulenverbinder wurden zwei Restriktionskapillaren an der Fokussierfalle installiert. Mit einer Restriktionskapillare wurde der Probenübergabepic zum Massenspektrometer geführt. Da der Desorptionsdruck konstant war, blieb der Massenfluss durch diese Kapillare konstant. Die zweite Restriktionskapillare konnte variiert werden, wodurch sich verschiedene Desorptionsflüsse ergaben. Der jeweilige Desorptionsfluss wurde gemessen.

Die in Abbildung 4.5 dargestellte Messreihe zeigt die Halbwertsbreiten der desorbierten Peaks bei drei verschiedenen Heizspannungen (24 V DC \sim 20 °C/s, 40 V DC \sim 45 °C/s und 60 V DC \sim 80 °C/s). Die Fehler stellen Ablesungenauigkeiten dar. Es ist bei allen drei Versuchsreihen eine Verkleinerung der Peakhalbwertsbreite bei der Erhöhung des Desorptionsflusses zu sehen. Allerdings ist bei höheren Werten als 10-15 ml/min keine weitere Verbesserung zu sehen. In diesem Fall kann ausschließlich mit einer schnelleren Heizrate die Desorptionsdauer verringert werden. Bei einer Heizspannung von 40 V und einem hohen Desorptionsfluss kann dieselbe Peakbreite erzielt werden, wie bei einer 60 V Heizspannung und einem Desorptionsfluss von 1,4 ml/min. An diesem Beispiel ist zu sehen, dass eine schnelle Heizrate für eine schnelle Desorption unumgänglich ist.

Die Peakbreiten können bei der verwendeten Fokussierfalle durch einen höheren Desorptionsfluss um einen Faktor zwei verbessert werden, was für eine gute räumliche Dimensionierung der Fokussierfalle spricht.

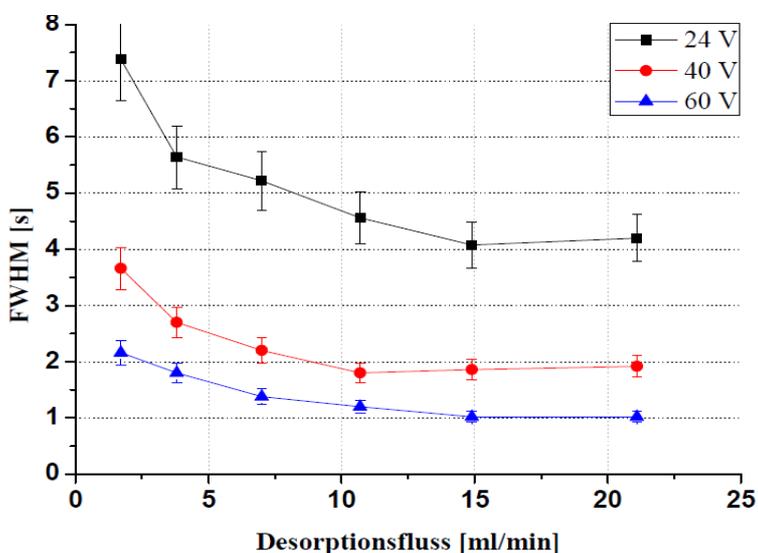


Abbildung 4.5: Darstellung der Peakbreite in Abhängigkeit vom Desorptionsfluss, unter Verwendung von 24 V, 40V und 60 V als Heizspannung. Die entsprechenden Heizraten betragen 20 °C/s, 45 °C/s und 80 °C/s. Die Fehler stellen Ablesungenauigkeiten im Chromatogramm dar.

Eine weitere Auswertung der desorbierten Peaks ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Der Desorptionszeitpunkt entspricht der Dauer von Beginn des Heizvorgangs an bis zur Detektion des Peakmaximums. Das Desorptionseende ist die Dauer von Beginn des Heizvorgangs an bis zum Zeitpunkt, an dem der detektierte Analytenpeak auf 3,5 % des Maximalwertes abgefallen ist.

Der Abbildung ist zu entnehmen, dass die schnellste Heizrate den schnellsten Desorptionszeitpunkt liefert. Das gilt auch für das Desorptionseende. Bei der Heizspannung von 24 V und einem großen Desorptionsfluss dauert die Desorption bis zu ihrem Ende länger als bei maximaler Heizrate und geringem Desorptionsfluss.

Der Desorptionszeitpunkt erreicht bei zunehmendem Desorptionsfluss eine Sättigung. Den gesättigten Desorptionszeitpunkten können jeweils Desorptionstemperaturen von ca. 180 °C, 200 °C und 260 °C (für 24 V, 40 V und 60 V) zugeordnet werden. Es fällt auf, dass das Adsorbens bei hoher Heizrate eine höhere Desorptionstemperatur aufweist als bei niedriger Heizrate. Das liegt daran, dass eine chromatographische Wanderung der Analyten im Adsorbens stattfindet. Je kälter die Temperatur ist, desto langsamer ist die chromatographische Wanderung. Bei langsamer Heizrate ist die Temperatur zwar niedriger, aber die Zeit bis zur vollständigen Desorption wesentlich länger. Die errechneten Durchschnittstemperaturen bis zum Desorptionszeitpunkt betragen ca. 100 °C,

120 °C und 140 °C (für 24 V, 40 V und 60 V). Für eine Plausibilitätsbetrachtung kann wieder angenommen werden, dass sich die Wanderungsgeschwindigkeit im Adsorbens pro erwärmte 25 °C verdoppelt. Für eine verdoppelte Wanderungsgeschwindigkeit ist eine halbierte Peakbreite des Desorptionspeaks zu erwarten (unter der Annahme, dass die Bodenhöhe unverändert bleibt). Dieses Verhalten ist in Abbildung 4.5 zu sehen. Jede Erhöhung der Heizspannung (24 V, 40 V und 60 V) bewirkt fast eine Halbierung in der Peakbreite.

Eine schnelle Heizrate führt zu einer höheren Durchschnittstemperatur des Adsorbens. Dadurch ist die Wanderungsgeschwindigkeit der Analyten höher und der Desorptionspeak schmaler. Bei einer Heizrate von 80 °C/s darf keine Desorptionstemperatur unter 260 °C angestrebt werden. Andernfalls entstünde eine unerwünschte Peakverbreiterung, da der Analyt das Adsorbensbett nicht bei der maximal möglichen Temperatur verlässt. Die Desorptionstemperatur von 260 °C wird bei einer Heizrate von 80 °C/s genau bei dem schnellstmöglichen Peakmaximum erreicht.

Der Sättigungseffekt bei zunehmendem Fluss lässt vermuten, dass für eine vollständige Desorption eine gewisse Mindesttemperatur erforderlich ist, die nicht durch einen erhöhten Spülfluss kompensiert werden kann (zumindest bei dem vorhandenen geringen Spülfluss). Die Temperaturerhöhung pro Zeit ist demnach der dominierende Einfluss bei den hohen Desorptionsflüssen. Bei der geringsten verwendeten Heizspannung erfolgt eine Verdopplung der Wanderungsgeschwindigkeit des Analyten innerhalb von einer Sekunde. Bei niedrigen Desorptionsflüssen dominiert die Variation des Flusses, da mit geringen Änderungen eine Verdopplung im Desorptionsfluss erreicht wird. Die Sättigung bei der höchsten Heizrate entspricht fast der Dauer des Transfers zum Massenspektrometer durch Transferkappilare (ca. 2-3 s).

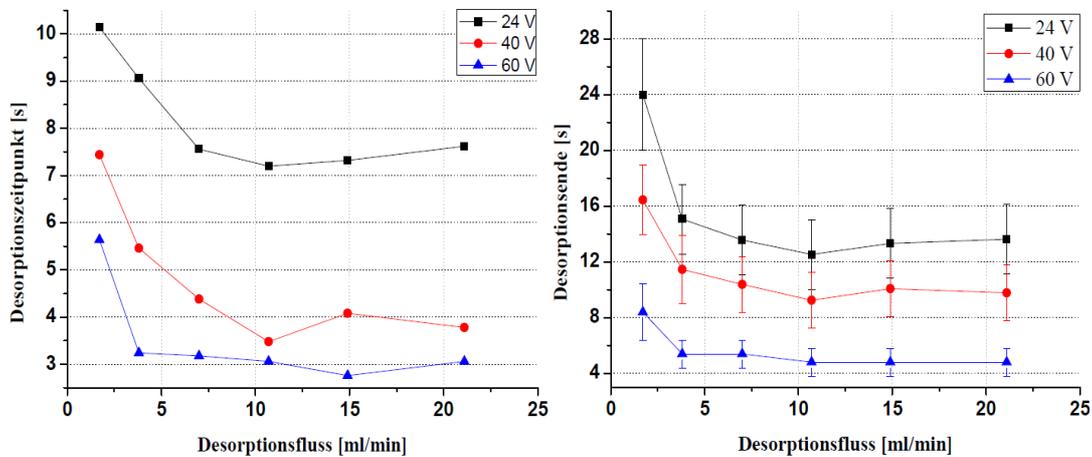


Abbildung 4.6: Darstellung von Desorptionszeitpunkt und Desorptionssende in Abhängigkeit vom Desorptionsfluss, unter Verwendung von 24 V, 40V und 60 V als Heizspannung. Die entsprechenden Heizraten betragen 20 °C/s, 45 °C/s und 80 °C/s. Die Fehler stellen Ableseungenauigkeiten im Chromatogramm dar.

Ein hoher Desorptionsfluss kann auf zwei Arten realisiert werden:

1. Splitfluss: Bei einem Splitmodus wird nur ein Teil der Probe an die Säule übergeben. Der restliche Teil der Probe verlässt das Messsystem durch einen Splitausgang
 - Vorteil: Ein Splitfluss kann beliebig variiert werden. Bei einem hohen Splitfluss ergibt sich ein schmales Probenübergabeprofil, solange die Flussänderung gegenüber der Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit durch die Heizrate dominant ist.
 - Nachteile: Der Splitfluss muss reproduzierbar sein. Ist er es nicht, so variiert der zu vermessene Anteil. Daher kann ein Splitfluss die Reproduzierbarkeit der Messungen verschlechtern. Außerdem wird die Sensitivität des Messsystems verschlechtert, da Probenanteile zu Gunsten des höheren Desorptionsflusses nicht zum Messsignal beitragen können.
2. Refokussierung: Bei einer Refokussierung mittels „Micro-Trap“ werden die Analyten nach der Desorption erneut in einer zweiten und kleineren Fokussierfalle angereichert.
 - Vorteile: Bei dieser Technik geht keine Probe durch einen Splitausgang verloren. Außerdem werden die Peaks in einem noch kleineren Volumen angereichert, wodurch die Peaks schmaler werden.

- Nachteil: Die Zeit eines Messzyklus vergrößert sich, da die erneute Anreicherung Zeit benötigt. Es muss gewährleistet werden, dass die „Micro-Trap“ eine bessere Probenübergabe liefert als die verwendete Fokussierfalle. Ein Vergleich mit einer „Micro-Trap“ (von Gerstel GmbH entwickelt: Innendurchmesser 0,53 mm Heizrate $< 40 \text{ }^\circ\text{C/s}$) brachte keine signifikante Verbesserung, die eine längere Analysezeit akzeptabel machen würde.

Beide Varianten sind nicht optimal und werden für das HAGAR-IV-GC/MS nicht verwendet. Die Reproduzierbarkeit der Messungen, die Analysedauer und die Sensitivität bilden gemeinsam ein Alleinstellungsmerkmal des HAGAR-IV-GC/MS.

Ist für Analysen eine der Eigenschaften nicht erforderlich, beispielsweise bei Messungen an einer Bodenstation, können beide Optionen mit wenig Aufwand nachgerüstet werden. Die Magnetventile S1C und S1D können als Splitausgang genutzt werden (siehe Abbildung 2.1). Eine nachgerüstete „Microtrap“ muss zwischen den Ausgängen 3 bzw. 9 des „2-Position-Valve 1A“ und den jeweiligen Vorsäulen installiert werden. Die hier vorgestellte Version des HAGAR-IV-GC/MS beinhaltet nur die vorgestellte Fokussierfalle ohne Splitfunktion bzw. Refokussierung, da die Vorteile die Nachteile nicht überwiegen.

4.1.2.4 Ansteuerung und Elektronik der Fokussierfalle

Der Prototyp der Fokussierfalle wurde mit einer Heizspannung von maximal 60 V betrieben, wodurch eine Heizleistung von bis zu 360 Watt entstand. Wie zuvor beschrieben, ist für eine gute chromatographische Auflösung eine hohe Heizrate unumgänglich. Aus Gründen der elektromagnetischen Verträglichkeit muss bei Flugzeugexperimenten auf das pulsbreitenmodulierte Schalten von großen Spannungen mit einer hohen Frequenz verzichtet werden. Der vorgestellte Prototyp der Fokussierfalle musste für das Flugzeugerät modifiziert werden. Die HAGAR-IV-GC/MS-Fokussierfalle ist für eine Heizspannung von 48 V ausgelegt. Der elektrische Widerstand beträgt ca. $7 \text{ } \Omega$ (anstelle von $10 \text{ } \Omega$). Mit diesen Parametern kann eine maximale Heizleistung von ca. 330 Watt gewährleistet werden.

Bei voller Heizleistung ist die Energiedichte entlang des nun verkürzten Heizdrahtes zu groß, weshalb der Heizdraht schneller durchbrennen kann. Die Temperatur des Heizdrahtes ist deutlich höher, als die zeitlich verzögerte gemessene Temperatur am PT100-Sensor. Mit dem Temperatursensor wird die Temperatur an der Außenseite der Heizhülse gemessen, nachdem sich die Wärme des Heizdrahtes in der gesamten Fokussierfalle verteilt hat. Der Heizdraht kann temperaturbedingt bereits bei einer vom Sensor gemessenen Temperatur von $180 \text{ }^\circ\text{C}$ zerstört werden. Um das zu verhindern, wird die Tempe-

ratur des Heizdrahtes durch Messung seines Widerstandes mitbestimmt. Durch diese ermittelte Temperatur kann eine unkontrollierte Zerstörung des Heizdrahtes verhindert werden (weitere Details befinden sich im Anhang C3).

4.1.2.5 Zusammenfassung zu der entwickelten Fokussierfalle

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Fokussierfalle erfolgreich entwickelt. Die Fokussierfalle wurde mit verschiedenen Heizspannungen betrieben, wodurch sich verschiedene Heizraten ergaben. Die Testreihen wurden mit Heizraten von 20 °C/s, 45°C/s und 80 °C durchgeführt. Folgende Ergebnisse sind für den Betrieb mit der schließlich in HAGAR-IV verwendeten Version entscheidend:

- Als Kühlelement wird ein Stirling-Kühler verwendet.
- Die maximale Adsorbensmenge beträgt 80 mg.
- Der restriktionsbedingte Adsorptionsfluss beträgt 440 ml/min bei $p_{in} = 2,5$ bar und $p_{out} = 0,7$ bar.
- Je größer die Heizrate ist, umso schmaler ist das Probenübergabeprofil.
- Die Halbwertsbreite der Probenübergabepicks beträgt bei maximaler Heizrate und einem typischen Säulenfluss von 1,4 ml/min zwei Sekunden.
- 5-6 Sekunden nach Heizbeginn haben die Analyten bei einem Desorptionsfluss von 1,4 ml/min das Adsorbentbett verlassen.
- Ein Splitmodus oder eine erneute Refokussierung der Analyten werden aufgrund der entstehenden Nachteile nicht verwendet.

In der Literatur werden zahlreiche Fokussierfallen beschrieben. Jede Fokussierfalle ist für einen bestimmten Aufgabenbereich besonders gut geeignet. Daher können die hier vorgestellten Ergebnisse nur mit Ergebnissen bei der selben Anwendung verglichen werden. Simmonds et al. [2002] verwendete ebenfalls Carboxen 569 als Adsorbens und hat PFC analysiert. Simmonds Fokussierfalle erreichte mit 75 °C/s eine ähnliche Heizrate wie die HAGAR-IV-GC/MS-Fokussierfalle. Allerdings lag die Adsorbensmenge nur bei 10 mg. Das reicht laut Simmonds et al. [2002] aus, um eine Probenmenge von 3 l bei -50 °C anzureichern. Demnach ist die HAGAR-IV-GC/MS-Fokussierfalle für größere Probenmengen oder höhere Adsorptionstemperaturen geeignet. Simmonds et al. [2002] geben bei einer Desorptionstemperatur von 255 °C Probenübergabezeiten von 4 s an. Die in dieser Arbeit vorgestellte Fokussierfalle erreicht eine Probenübergabedauer von 5 s bei einem Adsorptionsvolumen von 400 ml, das bei einer Adsorptionstemperatur von 25 °C angereichert wurde (siehe Abbildung 4.4). Außerdem beträgt der

Durchmesser der Fokussierfalle von Simmonds et al. [2002] nur 0,53 mm. Dennoch können beide Fokussierfallen miteinander verglichen werden.

Die Temperaturdifferenz bei der Anreicherung beträgt 75 °C. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Analyten in der Fokussierfalle verdoppelt sich bei Erhöhung der Temperatur um 25 °C. Dadurch erhöht sich das Volumen, in dem der Analyt angereichert wird um einen Faktor 8 (vgl. Anhang A). Mit diesem Faktor ergibt sich ein Adsorptionsvolumen von 3,2 l bei -50 °C. Also können bei einer Anreicherungstemperatur von -50 °C 3,2 l im gleichen Adsorptionsvolumen angereichert werden, wodurch sich die Peakbreiten der desorbierten Peaks nicht verändern. In diesem Fall würde in etwa dasselbe Adsorptionsvolumen wie bei Simmonds et al. [2002] verwendet und in etwa dieselbe Desorptiondauer erreicht werden.

Dieser Vergleich zeigt, dass beide Fokussierfallen dieselben Desorptionseigenschaften besitzen. Für schmalere Probenübergabepicks muss eine geringere Adsorptionstemperatur gewählt werden.

4.2 Entwicklung der Bauelemente zur Gaschromatographie

4.2.1 Ofen für die Vorsäule

Die Vorsäule dient zwei Zwecken. Zum einen sollen Analyten von Interesse von anderen schwerflüchtigen Substanzen getrennt werden, die nicht zum Detektor sondern rückwärts wieder rausgespült werden sollen (siehe Abschnitt 2.2). Zum anderen sollen in der Vorsäule Analyten mit einer Temperaturrampe refokussiert werden. Um die Analyten effektiv zu fokussieren, muss die Säule schnell erwärmt werden können. Aus diesem Grund kann nur ein Säulenofen mit geringer Masse verwendet werden, da andernfalls die thermische Trägheit des Ofens eine höhere Heizrate verhindert. Agilent Technologies Deutschland GmbH ist ein Hersteller von heizdrahtumwickelten Säulen (LTM Säule – eng.: *Low Thermal Mass system*), mit denen ein schnelles Aufheizen ermöglicht wird. Der Temperaturfühler liegt an der Säule an und somit wird unmittelbar die Temperatur der Säule gemessen. Ein schematischer Aufbau der Säule ist in Abbildung 4.7 zu sehen [Agilent Technologies, 2009].

Die LTM-Säule wird in einem Kreis mit einem Durchmesser von 3,5 Zoll (8,9 cm) gewickelt. Die Säule, der Heizdraht und der Temperatursensor verlaufen dabei parallel. Der komplette Ring ist von einer Isolationsschicht umgeben und wird dadurch zusammen gehalten.

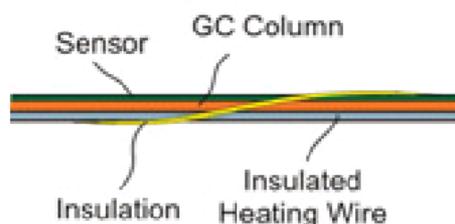


Abbildung 4.7: Schematischer Aufbau der LTM-Säule [Agilent Technologies, 2009].

Zum Abkühlen jeder Vorsäule dient ein Lüfter. Vorsäulen und Lüfter sind an einem Gestell montiert, sodass die Säule von einem Luftstrom abgekühlt werden kann. In Abbildung 4.8 ist der schematische Aufbau von zwei Vorsäulenmodulen zu sehen. Zwischen

den beiden Modulen befindet sich eine Trennwand, damit sich die Luftströme der beiden Lüfter nicht beeinflussen können. Der Durchmesser der Lüfter beträgt 9 cm und der Abstand zwischen Lüfter und Vorsäule 1,7 cm. Der Abkühlvorgang findet bei HAGAR-IV während des Rückspülens der Vorsäule statt, bei dem die Temperatur unkritisch ist und nicht geregelt sein muss. Dadurch wird zum Abkühlen keine zusätzliche Zeit im Ablaufzyklus benötigt.

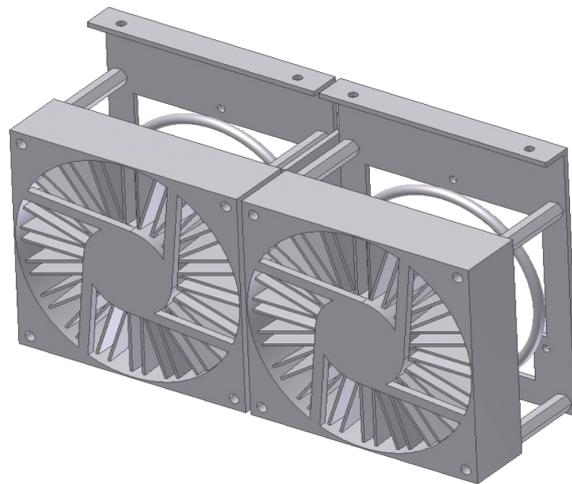


Abbildung 4.8: Aufbau von zwei Vorsäulenmodulen: Jedes Modul enthält jeweils eine LTM-Säule, einen Lüfter und das zugehörige Gerüst. Zwischen beiden Modulen befindet sich eine Trennwand.

4.2.2 Ofen für die Hauptsäule

Mit der Verwendung von jeweils einer Vor- und Hauptsäule ist die gesamte Säulenlänge die Summe der beiden Säulenabschnitte. LTM-Säulen, die als Vorsäulen verwendet werden, können in der Länge nicht mehr verändert werden. Die gesamte Säulenlänge muss für verschiedene Konfigurationen variabel sein, weshalb eine LTM-Säule als Hauptsäule ausgeschlossen wird. Wenn keine LTM-Säule verwendet wird, ist nur eine isotherme Chromatographie mit der Hauptsäule möglich. Der Hauptsäulenofen muss so konzipiert sein, dass einfache und kostengünstige Änderungen vorgenommen werden können. Dennoch muss der gesamte Säulenofen klein und leicht sein.

Für HAGAR-IV kommt ein neu entwickelter Säulenofen zum Einsatz, mit dem nicht nur die Säule geheizt wird, sondern auch alle Säulenverbinder. Der schematische Auf-

bau eines solchen Säulenofens ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Die Höhe beträgt ca. 4,5 cm und der Durchmesser 5,5 cm. Das Gesamtgewicht liegt bei 110 Gramm.

In der mittleren Bohrung des Ofens befindet sich ein 40-Watt-Heizelement. Es gibt zwei Temperatursensoren (PT100), die sich in den äußeren Bohrungen befinden. Ein Temperatursensor dient der Regelung und der zweite ist ein Kontrollsensor. Die Kapillarsäule muss vor der Integration in den Säulenofen auf die passende Größe aufgerollt werden. Durch die dabei entstehende Spannung liegt die Kapillare nach der Integration im Ofen über die gesamte Länge an der Innenwand des Ofens an. Somit kann eine gleichmäßige Säulentemperatur gewährleistet werden. Der Durchmesser des Hohlraums ist so dimensioniert, dass der Säulenverbinder für die Transferkapillaren im Ofen platziert werden kann. Durch die Öffnung in der Ofenwand wird der Gasanschluss für das Backflush-Verbindungsstück und die Transferkapillare geführt.

Die beiden äußeren Löcher im Deckel sind Durchführungen für die Kabel der Temperatursensoren, das mittlere Loch ist eine Durchführung für das Kabel der Heizkartusche und die beiden übrigen dienen zur Verschraubung des Deckels.

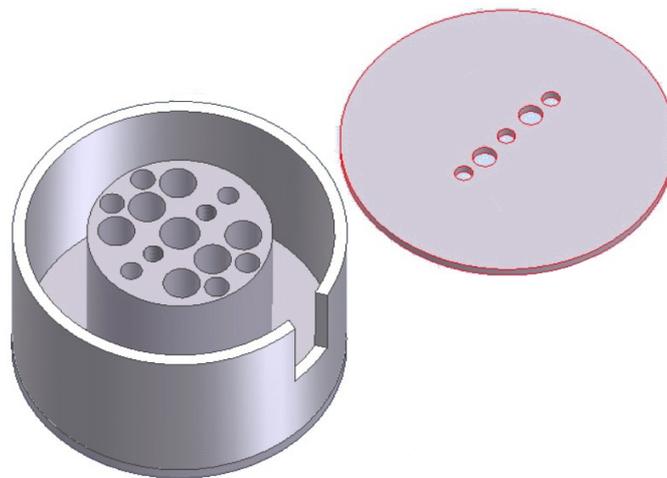


Abbildung 4.9: Aufbau eines Hauptsäulenofens

4.3 Mechanische Konstruktion

Die Integration eines wissenschaftlichen Gerätes in ein Flugzeug stellt in vielerlei Hinsicht besondere Herausforderungen dar. Eine Herausforderung ist die mechanische Konstruktion. Es gibt besondere Richtlinien bezüglich des Gewichts in Abhängigkeit von der Schwerpunktlage, Zugfestigkeit der Konstruktion, Festigkeit der tragenden Elemente oder Festigkeit der verwendeten Schrauben. HAGAR-IV ist mechanisch in vier Module unterteilt. Die einzelnen Module werden in einen vorgefertigten Baugruppenträger (engl.: rack) eingeschoben und montiert (R-F20 mit den Abmessungen LBH 650 x 550 x 950 mm). In Abbildung 4.10 ist der verwendete Konstruktionsrahmen dargestellt [DLR, 2005]. Alle folgenden Betrachtungen beziehen sich auf Modul 1 (HAGAR-IV GC/MS).

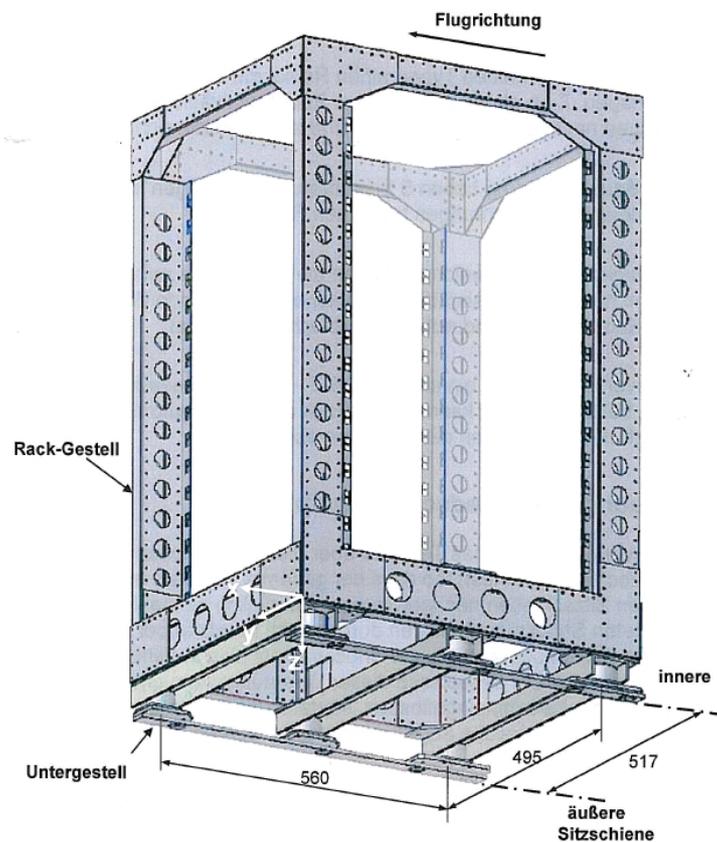


Abbildung 4.10: Verwendetes Rack-Gestell: Falcon Rack R-F20 [DLR, 2005].

4.3.1 Zulässiges Gewicht und Schwerpunktlage

Die Vorgabe bezüglich Gesamtgewicht und Schwerpunktlage werden für das Rack durch das Zulassungsdokument klar definiert. Die Schwerpunkte der einzelnen Module und des gesamten Racks lassen sich durch folgende Formeln berechnen:

$$x_{Ges} = \frac{\sum (x_n \cdot m_n)}{\sum m_n} \quad y_{Ges} = \frac{\sum (y_n \cdot m_n)}{\sum m_n} \quad z_{Ges} = \frac{\sum (z_n \cdot m_n)}{\sum m_n} \quad (4.1)$$

mit:

x_{Ges} : Gesamtschwerpunkt in x-Richtung

y_{Ges} : Gesamtschwerpunkt in y-Richtung

z_{Ges} : Gesamtschwerpunkt in z-Richtung

x_n : Schwerpunkt der Komponente n in x-Richtung

y_n : Schwerpunkt der Komponente n in y-Richtung

z_n : Schwerpunkt der Komponente n in z-Richtung

m_n : Gewicht der Komponente n

Der Schwerpunkt jedes Moduls darf in horizontaler x-Richtung (Flugrichtung) nicht mehr als 14 cm vom Mittelpunkt entfernt sein. Für die y-Richtung ist eine maximale Abweichung von 10 cm erlaubt. Da HAGAR-IV auf verschiedenen Flugzeugen zum Einsatz kommt, kann sich die Ausrichtung des Gerätes bezüglich der Flugrichtung ändern. Daher darf in x- und y-Richtung eine Abweichung von 10 cm nicht überschritten werden. Ausgehend von der Masse des Racks und der Zuladung mit den Schwerpunkten in allen drei Richtungen, kann die maximal zulässige Rackzuladung infolge der maximalen Momentanbelastung errechnet werden [DLR, 2005]:

$$m_{\max-Mom}(z_{Ges}) = \frac{\min(8123 \text{ Nm}; 6479 \text{ Nm} + 1,827 \frac{\text{Nm}}{\text{mm}} |z_{Ges}|) - 12,98 \frac{\text{Nm}}{\text{mm}} \Delta y_{Zul}}{RF_{erf} \cdot j \cdot n_x \cdot g \cdot z_S \cdot 0,001 \frac{\text{m}}{\text{mm}}} - m_{Rack} \quad (4.2)$$

mit:

$m_{\max-Mom}$ [kg]: maximale Rackzuladung infolge Momentanbelastung

z_{Ges} [mm]: Gesamtschwerpunkt in z-Richtung

Δy_{Zul} [mm]: zulässige Abweichung des Schwerpunktes von der Symmetrieachse in y-Richtung ($\Delta y_{\max} = 100 \text{ mm}$)

RF_{erf} :	Reservefaktor (1,1)
j :	Beschlagfaktor – dient als zusätzlicher Reservefaktor (1,15)
n_x :	Lastvielfaches in x-Richtung (9)
g :	Erdbeschleunigung (9,81 m/s ²)
m_{Rack} :	Masse des leeren Racks (15 kg).

Zusätzlich existiert ein oberes Limit der Rackzuladung, das sich aus der maximalen Querbelastung durch Trägheitskräfte ergibt:

$$m_{\text{max-Quer}} = \frac{17707 \text{ N} - 28,0 \frac{\text{N}}{\text{mm}} \Delta y_{\text{Zul}}}{RF_{\text{erf}} \cdot j \cdot n_x \cdot g} - m_{\text{Rack}} \quad (4.3)$$

Als Grenze der Rackbeladung ist der kleinere der beiden errechneten Werte (Gl. (4.2) & (4.3)) zu nehmen. Abbildung 4.11 zeigt die Auswertung beider Funktionen mit $\Delta y = 100 \text{ mm}$. Es ist eine möglichst geringe Schwerpunkthöhe wichtig, da mit abnehmender Schwerpunkthöhe die maximal zulässige Gesamtladung zunimmt. Um die Zulassungsprozedur des Gerätes bei der Musterprüfleitstelle zu vereinfachen, muss der Extremwert mit $\Delta y = 100 \text{ mm}$ verwendet werden. Der Maximalwert der Schwerpunkthöhe liegt in diesem Fall bei 397 mm. Bei geringerer Schwerpunkthöhe ist eine maximale Zuladung von 118,5 kg erlaubt. Bei höherer Schwerpunktlage verringert sich das maximale Zuladungsgewicht entsprechend der Abbildung 4.11.

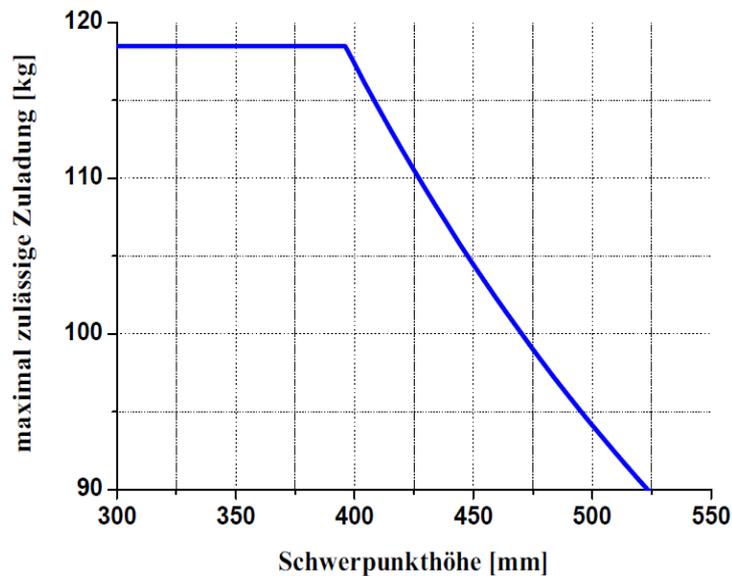


Abbildung 4.11: Gesamtgewicht der maximalen Zuladung in Abhängigkeit der Schwerpunkthöhe.

4.3.2 Vorgaben für den Festigkeitsnachweis

Es gelten für die Zulassung eines flugzeuggetragenen Experiments auch besondere Ansprüche bezüglich der mechanischen Festigkeit. Die Verschraubungen der einzelnen Komponenten müssen anhand Tabelle 4.1 durchgeführt werden [DLR, 2008]. Nach dem Entwicklungshandbuch müssen alle Schrauben aus Stahl sein und eine Festigkeitsklasse von mindestens 8.8 aufweisen. Alle Schrauben müssen gegen Lösen gesichert sein, sowie alle tragenden Gewinde mit „Heli-Coil“ Gewindeeinsätzen verstärkt werden.

Tabelle 4.1: Dimensionierung der Schraubenverbindung anhand der zu befestigenden Masse:

Masse	Schraubenverbindung
unter 1 kg	mindestens 2 x M4
unter 3 kg	mindestens 2 x M5
unter 15 kg	mindestens 4 x M5
unter 25 kg	mindestens 4 x M6
über 25 kg	Extranachweis der Schraubenverbindung

Die Konstruktion des Instruments und die gesamte Messausrüstung muss ebenfalls besonderen Festigkeitsanforderungen genügen. Tabelle 4.2 gibt die geforderte Festigkeit in Einheiten der Erdbeschleunigung wieder. Diese Angaben beziehen sich auf das Flugzeug „Falcon 20-E5“. Da das Experiment auf verschiedenen Flugzeugen zum Einsatz kommt, kann sich die Ausrichtung des Racks im Flugzeug ändern. Dadurch verändert sich die Belastungsrichtung, weshalb das Gerät und dessen Komponenten in alle Richtungen, mit Ausnahme nach oben, mit 9 g belastbar sein müssen. Außerdem gelten für verschiedene Flugzeuge unterschiedliche Werte bezüglich der geforderten Festigkeit. Mit einem Bruchlastvielfachen von 9 g sind die meisten Flugzeugtypen abgedeckt.

Tabelle 4.2: Bruchlastvielfaches in jeder Belastungsrichtung:

Belastungsrichtung	Bruchlastvielfaches
nach vorne	9,0 g
nach oben	4,6 g
nach unten	7,6 g
zur Seite	3,0 g
nach hinten	1,8 g

Der Festigkeitsnachweis muss für jedes Modul durchgeführt werden. Dafür gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder muss eine Rechnung bzw. Simulation vorliegen, oder es muss ein Zugversuch gemacht werden. Bei den Rechnungen darf die Methode der finiten Elemente nicht genutzt werden. Bei Zugversuchen darf für empfindliche oder teure Komponenten ein Dummy mit gleicher Form und gleichem Gewicht angefertigt und montiert werden.

Werden für die Konstruktion nicht qualifizierende Materialien der Luftfahrt verwendet, muss die Materialfestigkeit um einen Faktor von 0,7 gemindert werden. Alle Bauteile müssen einen ermittelten Reservefaktor (RF = herrschende Spannung / ertragbare Spannung) von mindestens 1 aufweisen. Allerdings hat die Musterprüfleitstelle das Recht, je nach Nachweisführung und deren Voraussetzungen einen Reservefaktor von > 1 zu fordern.

4.3.3 Durchführung des Festigkeitsnachweises

Im Folgenden werden die wichtigsten Aspekte des Festigkeitsnachweises von Modul 1 erläutert. Modul 1 unterscheidet sich in seinem Aufbau von den anderen Modulen in Komplexität, Gewicht und Größe.

4.3.3.1 Schraubenverbindungen am HAGAR-IV-GC/MS

Wie der Tabelle 4.1 zu entnehmen ist, muss ein Nachweis der Schraubenverbindungen bei Elementen über 25 kg erfolgen. Modul 1 (inklusive LI-COR) liegt mit ca. 45 kg über dem Grenzwert.

Das Modul wird mit vier M6 Schrauben an der vorderen Winkelschiene des Racks gesichert. Zusätzlich erfolgt eine Sicherung im unteren Bereich des Moduls über vier weitere M6 Schrauben sowie mit vier M6 Schrauben an der hinteren Winkelschiene. Jede Schraube kann mit einer Axialkraft von 4,0 kN belastet werden [Roloff & Matek, 2009]. Gleichung (4.4) zeigt, dass eine einzelne Schraube mit einem Abminderungsfaktor von 0,7 und der 9 fachen Erdbeschleunigung mit 31,7 kg in axialer Richtung belastet werden darf. Demnach halten 12 dieser Schrauben, die an unterschiedlichen Stellen des Moduls angebracht sind, die Gesamtbelastung in axialer Richtung.

$$m_{max-axial} = \frac{4000 \text{ N} \cdot 0,7}{9 \cdot 9,81 \text{ m/s}^2} = 31,7 \text{ kg} \quad (4.4)$$

In Querrichtung besitzen die Schrauben eine zulässige Kraft von 800 N. Gleichung (4.5)

zeigt, dass 6,3 kg in Querrichtung pro Schraube gehalten werden (inklusive Abminderungsfaktor). 12 Schrauben ergeben eine maximale Tragkraft von 76,1 kg. Das ergibt bei einem Gewicht von 43 kg einen Reservefaktor von 1,69.

$$m_{max-quer} = \frac{800 N \cdot 0,7}{9 \cdot 9,81 m/s^2} = 6,3 kg \quad (4.5)$$

Alle weiteren Schraubenverbindungen sind passend zur Tabelle 4.1 dimensioniert.

4.3.3.2 Konstruktion des HAGAR-IV-GC/MS

Bei der Entwicklung des HAGAR-IV-GC/MS wurde großer Wert auf ein geringes Gesamtgewicht gelegt. Daher sind viele tragenden Strukturen nicht massiv, sondern haben zur Gewichtsreduzierung Ausfräsungen und Bohrungen. Aufgrund der gewichtssparenden und komplexen Bauweise des Moduls ist eine Berechnung der Festigkeit nahezu unmöglich. Daher wurde das Modul mittels Autodesk Inventor 2013, welches auf die Methode der finiten Elemente zurückgreift, erstellt und mit ausreichender Festigkeit entwickelt. Es werden hier einige wichtige Erkenntnisse dargestellt. Für die in Inventor 2013 gemachten Rechnungen galten folgende Materialkennwerte:

Tabelle 4.3: Materialkennwerte von Aluminium nach DIN 3.3206:

	Druck [N/mm ²]
Elastizitätsmodul [E]	70000
Dehngrenze [R _p]	160
Zugfestigkeit [R _m]	215

Die Dauer einer Analyse mit Inventor 2013 hängt von der Komplexität des zu analysierenden Bauteils ab. Aus diesem Grund wurde ein vereinfachtes Modell des Moduls entworfen, wodurch sich die Rechenzeit verringerte (siehe Abbildung 4.12). Anhand dieses Modells konnten die tragenden Elemente einzeln analysiert und verbessert werden. Das entsprechend den Belastungsanforderungen modellierte Gerüst des Moduls ist in Abbildung 4.12 zu sehen. Einen weiteren Stabilisator des Gerüsts stellt die Elektronikbox dar (vgl. Abbildung 4.12).

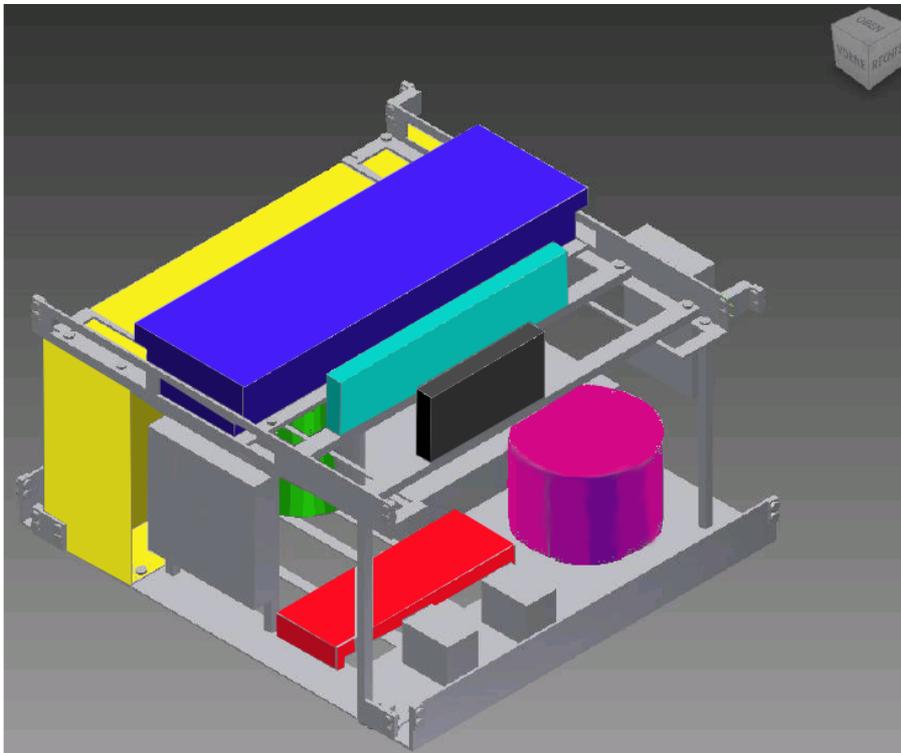


Abbildung 4.12: Modul 1 mit Dummy-Bauteilen. Rot: Methan-Druckflasche; lila: Stirling-Kühler mit Fokussierfallen; grün: Turbomolekularpumpe; schwarz: Vorsäulen; türkis: Hauptsäulen und 2-Positionsventile; blau: Massenspektrometer; gelb: Elektronikbox.

Wenn möglich, sollte immer auf die Zugversuche verzichtet werden, da sich dabei Teile deformieren können. Die Festigkeiten einzelner Verstrebungen bzw. Profilträger können nach der Balkentheorie berechnet werden. Eine exemplarische Rechnung zur Stabilität eines verwendeten Profilträgers ist in Anhang G zu finden. Die Gesamtstabilität der tragenden Elemente (Winkel, Bodenblech und Elektronikbox) muss der Zulassungsstelle gegebenenfalls per Zugversuch demonstriert werden.

4.3.4 Ermittelte Schwerpunktlage des HAGAR-IV-GC/MS

In Tabelle 4.4 sind die schwersten Bauteile des Moduls 1 aufgeführt (Bauteile mit einem Gewicht unter 50 g sind vernachlässigt). Der Ursprung für x- und y-Koordinaten ist im Mittelpunkt des Racks. Positive x-Werte zeigen entlang der Flugrichtung und positive y-Werte in Flugrichtung nach links. Die z-Koordinate beträgt null am Boden des Moduls.

Die angegebenen Koordinaten der Bauelemente befinden sich im geometrischen Mittelpunkt der Komponenten. Alle Bauteile, mit Ausnahme der Kabel, wurden gewogen. Das Gewicht der Kabel wurde geschätzt.

Wie anhand der Tabelle zu sehen ist, wurde das Modul bezüglich der Schwerpunkte optimal entwickelt. Die horizontale Abweichung des Gesamtschwerpunktes vom geometrischen Mittelpunkt beträgt nur wenige mm (100 mm sind erlaubt). Der Schwerpunkt in vertikaler Richtung liegt ungefähr in der Mitte des Moduls. Dieser Schwerpunkt wird hauptsächlich durch das Massenspektrometer vorgegeben. Das Massenspektrometer (inklusive Turbopumpe) ist das am höchsten angebrachte Element und gibt die Größe des Moduls vor (vgl. Abbildung 4.12). Außerdem ist das Massenspektrometer das schwerste Element. Eine tiefere Lage im Modul wäre wünschenswert, lässt sich jedoch aufgrund der Geometrie nicht realisieren.

- Entwicklung des HAGAR-IV-GC/MS -

Tabelle 4.4: Errechnetes Gesamtgewicht und Schwerpunkt von Modul 1. Die horizontalen Koordinaten des Schwerpunkts sind relativ zur vertikalen Mittelachse des Racks angegeben und die vertikale Koordinate relativ zum Boden des Racks.

Modul1	x [mm]	y [mm]	z [mm]	Gewicht [kg]
Alu Rahmen	23,6	80,7	95,4	1,5
Stirlingkühler	-118,0	135,0	127,5	3,5
Elektronik MS	5,0	-167,5	114,5	6,2
MSD	18,5	-34,5	297,0	10,5
MSD Zusatzplatine	-2,5	-152,0	292,0	0,81
Turbopumpe	122,0	-37,0	165,0	4,64
Vorpumpe	-183,0	-39,0	178,0	2
Lüfter Turbopumpe	225,0	-32,5	166,0	0,25
Lüfter Vorsäule	143,0	212,5	177,0	0,15
Lüfter Vorsäule	96,0	212,5	177,0	0,15
Gasversorgung	249,0	-22,5	69,2	1,1
CH4-Flasche + Halterung	89,0	91,0	47,0	0,87
2-Pos Ventil	185,5	90,0	277,0	0,23
2-Pos Ventil	-18,5	90,0	277,0	0,23
MFC Block 1	23,5	180,0	282,5	0,48
MFC Block 2	50,0	179,0	42,5	0,48
Hauptsäule 1	143,0	170,0	177,0	0,11
Hauptsäule 2	51,0	170,0	177,0	0,11
Halterung Vorsäule 1	143,0	168,0	177,0	0,17
Halterung Vorsäule 2	51,0	168,0	177,0	0,17
Licor (inkl. Elektronik)	-42,5	63,5	188,0	7
Licor Mechanik	-120,0	-39,0	58,5	0,2
Kabel				2
Frontpanel	365,0	145,0	165,0	1,0
Trap + Servo	-120,5	140,0	270,5	0,4
				44,25
Schwerpunkt	16,51	-5,94	179,76	

4.3.5 Das HAGAR-IV-GC/MS

In Abbildung 4.13 ist das fertige HAGAR-IV-GC/MS Modul zu sehen. Der obere Bereich ist normalerweise durch eine Isolation verdeckt. Diese Isolation wurde für das Foto entfernt. Die gesamte Höhe beträgt ohne Kalibriereinheit 38 cm.

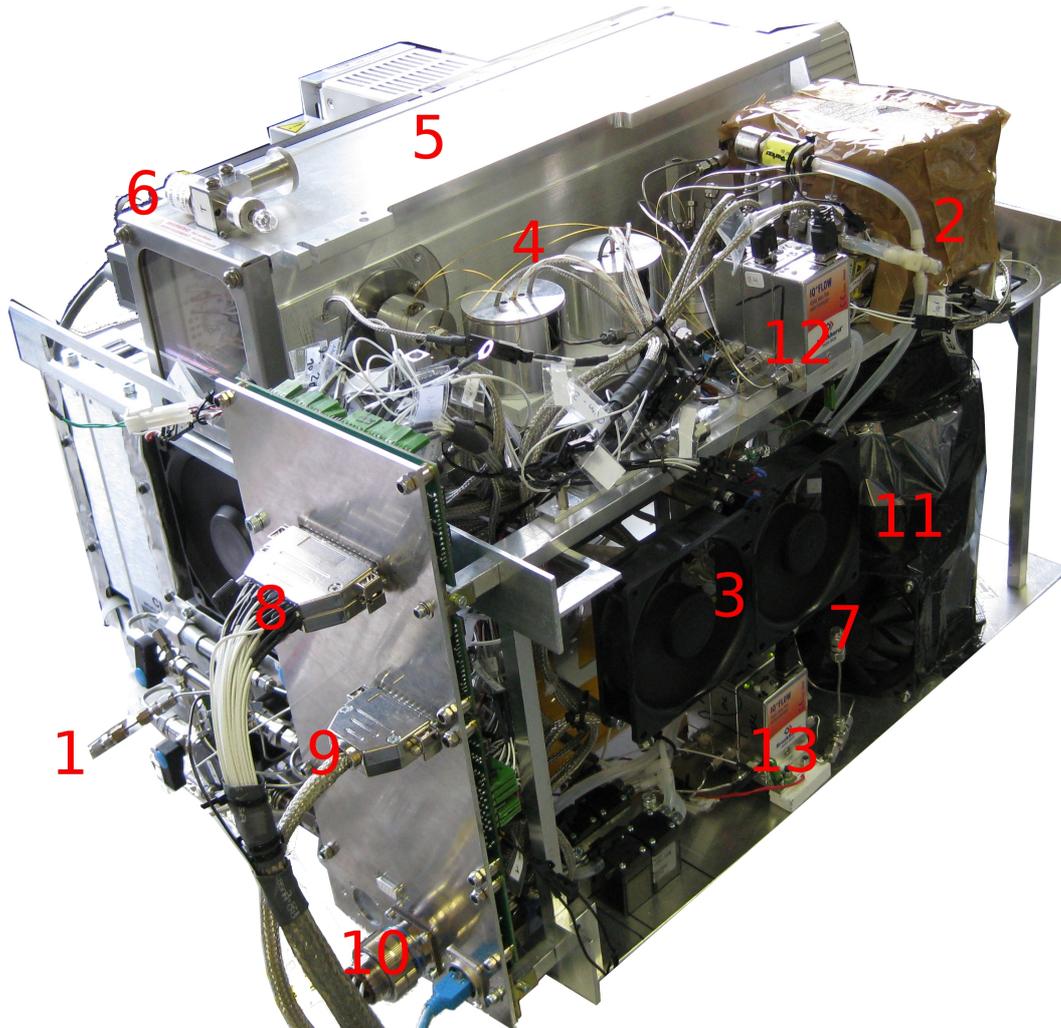


Abbildung 4.13: Foto des fertigen HAGAR-IV-GC/MS: Isolationsmaterialien wurden vor der Aufnahme entfernt.

Folgende Komponenten sind unter anderem auf dem Foto zu sehen:

1. Für die Gasversorgung des HAGAR-IV-GC/MS gibt es insgesamt sieben Gasanschlüsse. Drei Anschlüsse dienen der unmittelbaren Gasversorgung. Trägergas (Helium) und Reaktandgas (Methan) können sowohl von der internen HAGAR-IV-Gasversorgung als auch von einer externen Gasversorgung bezogen werden. Die internen Gase werden mit jeweils zwei Reinigungspatronen von Kontaminationen befreit. Die Sauerstoff- und Wasserreinigungen werden mit speziell angefertigten Reinigungspatronen vom Typ „ALPHAGAZ PURIFIER O₂-FREE “ durchgeführt. Die Adsorptionskapazität beträgt für Sauerstoff ca. 1,5 sml und für Wasser 3 ml. Eine weitere Reinigung wird mit einem Molsieb (13X) durchgeführt. HAGAR-IV externes Gas muss gegebenenfalls durch einer separate Reinigung von Kontaminationen befreit werden.

Zwei Gasanschlüsse sind für die Befüllung des Reaktandgases vorgesehen. Ein Anschluss befindet sich am Niederdruckausgang des Druckminderers und einer am Hochdruckeingang (direkte Verbindung zur Druckflasche). Mit dem Druckminderer wird der Druck des Reaktandgases reguliert. Ein weiterer Gasanschluss ist für den Probeneinlass bestimmt und einer ist für die Abluft des Moduls. Die Gasanschlüsse für das LI-COR sind separat. Anhang E zeigt das detaillierte Verrohrungsdiagramm der Gasanschlüsse des Moduls.

2. Die Fokussierfallen befinden sich in einem gekühlten Aluminiumblock (siehe Anhang C4). Durch eine Isolation wird die Wärmeaufnahme verringert. Zusätzlich verhindert die Isolation eine Kondensation von Wasserdampf. Eine Ansammlung von Eis hätte zur Folge, dass bei Erwärmung des Kühlkopfes Wasser in den Hohlraum des Kühlblocks läuft. Das Wasser gelangt somit in Kontakt mit den Fokussierfallen. Dieser Wasserkontakt muss vermieden werden, da die Fokussierfallen mit einem nicht wasserbeständigen Keramikkleber geklebt wurden.
3. Vorsäulenmodule (siehe Abschnitt 4.2.1)
4. Hauptsäulenofen (siehe Abschnitt 4.2.2)
5. Massenspektrometer (siehe Abschnitt 2.2.1)
6. Die Kalibriereinheit für den Modus der Elektronenionisation (EI) ist Bestandteil des Massenspektrometers. Ist das Massenspektrometer kalibriert, kann nach dem Belüften der Vakuumkammer die Kalibrationseinheit entfernt werden. Die Öffnung muss anschließend mit einer angefertigten Abdeckung verschlossen werden. Die Kalibration im EI-Modus ist nach Erneuerung des Filaments, Reinigung der Elektronenstoßkammer oder längerer Betriebspause zwingend erforderlich. Zusätzlich kann durch eine Kalibration der Status des Massenspektrometers überprüft werden.

Lecks des Messsystems können mit der Kalibrationsflüssigkeit als Referenz entdeckt werden. Als Referenzfragment dient $m/z = 69$ mit dem Referenzsignal von 100 % . Folgende Messwerte müssen erfüllt werden:

1. $m/z = 18$ (Wasser) < 20 %
 2. $m/z = 28$ (Stickstoff) < 10 %
 3. $m/z = 32$ (Sauerstoff) < 1 %
7. Diese Rohrleitung ist ein direkter Durchgang zur Vakuumkammer des Massenspektrometers. Muss das Massenspektrometer im Modus der chemischen Ionisation kalibriert werden, so ist eine externe Kalibrationseinheit erforderlich. Alle Ventile der Kalibrationseinheit werden nicht vom Massenspektrometer geschaltet. Diese müssen vor der Evakuierung der Vakuumkammer mit einer externen Spannungsversorgung geöffnet werden. Werden die Ventile erst bei einem evakuierten System geschaltet, können Schäden am System verursacht werden. Die Ursache für Schäden ist ein schneller Druckanstieg in der Vakuumkammer. Betroffen sind die Turbomolekularpumpe, der Drucksensor und die Oberflächen der Kammer, durch die Oxidation von Sauerstoff.
- Nach erfolgreicher Kalibration kann die Vakuumkammer belüftet, die Kalibrationseinheit entfernt und das Gerät regulär betrieben werden.
- Die Kalibration im CI-Modus ist nach Erneuerung des Filaments oder nach Reinigung der Elektronenstoßkammer erforderlich.
8. D-SUB-Buchse, High Density, 44-polig (analoge Signale)
 9. D-SUB-Buchse, High Density, 44-polig (digitale Signale)
 10. Spannungsversorgung (24 V DC, 28 V DC, 48 V DC)
 11. Stirling-Kühler (siehe Kapitel 4.1.1)
 12. 2 Säulenvordruckregler und der Massenflussregler für den Probenfluss
 13. 2 Säulenzwischendruckregler und der Massenflussregler für das Reaktandgas

Eine komplette Auflistung der einzelnen Komponenten des HAGAR-IV-GC/MS findet sich in Anhang B.

4.4 Die Datenaufnahme

Für die Datenspeicherung stehen vier Komponenten zur Verfügung. Es gibt einen Steuerrechner (CompactRio – siehe Anhang B), den internen Rechner des Massenspektrometers und zwei reguläre kompakte Rechner (Laptop, Netbook, Tablet PC etc). Alle können über ein Netzwerkprotokoll angesteuert werden. Da alle Ausführungsbefehle, Dateien und Daten zwischen den vier Komponenten verschickt werden müssen, besteht über einen FTP-Server (File Transfer Protocol) eine Kommunikationsplattform. Über diese sind alle Komponenten miteinander verbunden und kommunikationsfähig.

Der FTP-Server wird mit dem Programm „FileZilla“ erstellt. Das Massenspektrometer wird mit einem Netbook betrieben. Als Kommunikationsprogramm für das Massenspektrometer dient die MSD ChemStation von Agilent Technologies, dem Hersteller des Massenspektrometers. Die Verbindung zwischen Netbook und Massenspektrometer darf nicht getrennt werden, da eine Herstellung der Verbindung während des Betriebs nicht möglich ist. Mit dem Programm MSD ChemStation werden die Massenspektren auf dem Netbook gespeichert.

Der Steuerrechner, der von einem separaten Laptop angesteuert werden kann, kann mittels FTP-Protokoll auf das Netbook zugreifen. Das Massenspektrometer wird über eine digitale Kommunikation (Remoteanschluss) durch den CompactRio gestartet und gestoppt. Zu Beginn einer Messreihe wird das Massenspektrometer eingeschaltet und erst wieder abgeschaltet, wenn für längere Zeit keine Messung vorgesehen ist. Eine erneute Inbetriebnahme des Massenspektrometers dauert ungefähr 10–15 Sekunden, weshalb das Massenspektrometer zwischen den einzelnen Messungen nicht ausgeschaltet wird. Bei HAGAR-IV-GC/MS wird somit ein Endloschromatogramm gestartet, bei dem sich alle einzelnen Chromatogramme nahtlos aneinander reihen. Hierbei ergibt sich folgendes Problem: Das Programm Chemstation speichert Daten nur auf manuellen Befehl oder nach Beendigung der eingestellten Messdauer. Ist das Massenspektrometer aus einem bestimmten Grund nicht mehr kommunikationsfähig, zum Beispiel durch einen Stromausfall oder durch Verlust der Verbindung zwischen Massenspektrometer und Netbook, können nicht gespeicherte Daten verloren gehen. Zur Lösung des Problems dient ein zusätzlich entwickeltes Makro, das im Folgenden vorgestellt wird.

Das Makro (FlyMS.exe) muss vor dem Start der MSD Chemstation aufgerufen werden. Dieses Makro erlaubt die regelmäßige Speicherung von Messdaten ohne manuellen Befehl eines Betreibers. Vom CompactRio wird eine Befehlsdatei an das Netbook geschickt, welche durch das Makro eingelesen wird. Der Befehl wird mit der Chemstation ausgeführt. Dabei gibt es drei verschiedene Möglichkeiten: „cycle“, „time“ und „all“.

Bei der Auswahl von „cycle“ werden alle Messdaten vom letzten bis zum aktuellen Zy-

klus unter „cycle####.txt“ auf dem Netbook abgespeichert (#### ist die vorgegebene vierstellige Zyklusnummer). Die abgespeicherte Datei entspricht der Länge eines Chromatogramms und kann vom CompactRio eingelesen und verarbeitet werden. Bei dem verwendeten Zyklus muss es sich nicht zwingend um einen Messzyklus handeln; das Detektorsignal wird einfach vom letzten gespeicherten Zeitpunkt bis zum Erhalt der Befehlsdatei abgespeichert. Bei dem Befehl „time“ wird das vom CompactRio entsprechend vorgegebene Speicherintervall (Sekunden) der aktuellen Messung unter dem Namen „time####.txt“ abgespeichert. Diese Datei kann ebenfalls eingelesen und weiterverarbeitet werden. Bei „all“ werden alle bisher aufgezeichneten Messdaten unter „all.txt“ abgespeichert. Der Speicherpfad wird immer von der MSD ChemStation vorgegeben und lautet „C:\Chemstation\1\data\yyyymmddhhmmss.D“. Die letzte erstellte Datei von „cycle####.txt“ und „time####.txt“ erscheint zusätzlich im Home-Verzeichnis des FTP-Servers, aus dem der CompactRio die jeweiligen Dateien einlesen kann.

In jeder entstandenen Datendatei auf dem Netbook wird die Uhrzeit des CompactRio sowie die Systemzeit des Netbooks gespeichert. Aus diesen beiden Informationen kann eine genaue Zuordnung der Chromatogrammpeaks bezüglich eines Ereignisses des CompactRio stattfinden.

In der regulären Ausführung der MSD ChemStation wird nach Beendigung der Messung die Datendatei „Daten.MS“ erzeugt, die mit dem Programm DataAnalysis eingelesen und verarbeitet werden kann. Die manuelle Funktion eines „Snapshots“ kann über das Programm MSD DataAnalysis ebenfalls genutzt werden, um laufende Chromatogramme im Flug zu visualisieren. Dabei werden alle Messdaten unter der Datei „Snapshot.MS“ abgespeichert. Alle Dateien mit der Endung „.MS“ können nur von MSD DataAnalysis verarbeitet werden.

Ein weiteres Programm ist geplant, mit dem die abgespeicherten Dateien „cycle####.txt“ automatisch vom CompactRio eingelesen werden und die enthaltenen Chromatogramme automatisch auf dem Monitor des Steuerrechners angezeigt werden.

Ausführliche Beschreibungen zu allen Vorgängen sind in den Anhängen H1, H2 und H3 nachzulesen. Folgende Abbildung zeigt schematisch die verschiedenen Steuerebenen und deren Funktionen.

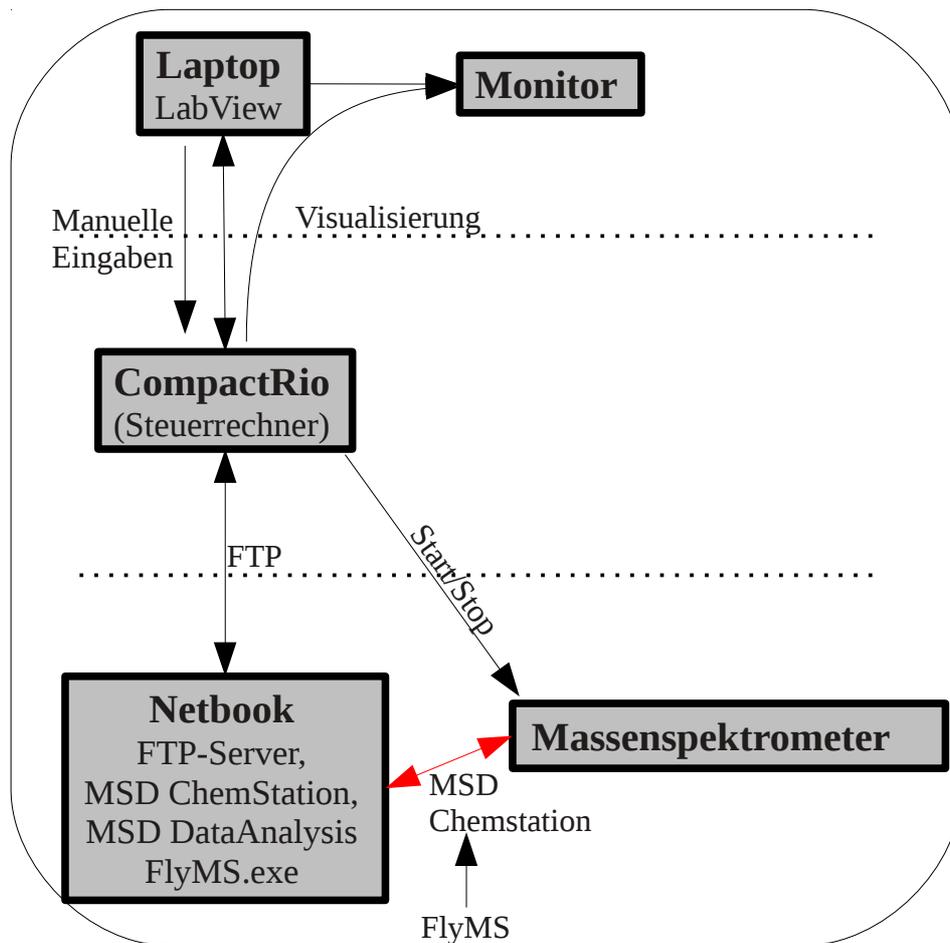


Abbildung 4.14: Schematische Übersicht zur Datenkommunikation. Die Datenkommunikation kann in drei Ebenen unterteilt werden. Die oberste Ebene dient zur Überwachung des Messsystems. Am Monitor können Temperaturen, Zykluszeiten, Schaltvorgänge etc. überwacht und verändert werden. Messungen können auch ohne diesen Laptop aufgezeichnet werden. Die mittlere Ebene stellt die zentrale Steuerung durch den CompactRio dar, inklusive Start-/Stopsignal für das Massenspektrometer. Das Steuerprogramm wird mit dem Laptop bei Bedarf verändert. Der Steuerrechner kann Dateien an das Netbook senden und Dateien vom FTP-Server auslesen. Auf unterster Ebene befinden sich das Massenspektrometer und ein separates Netbook zum Auslesen des Detektorsignals. Massenspektrometer und Netbook dürfen während einer Messung nicht getrennt werden, da der Kontakt nicht wiederhergestellt werden kann.

4.5 Fazit des Kapitels

Die Entwicklung des Modul 1 (GC/MS Modul) wurde erfolgreich abgeschlossen. Das Modul beinhaltet zwei Kanäle, wodurch eine schnelle Zeitauflösung möglich wird.

- Die entwickelten Fokussierfallen sind 10 cm lang, haben einen Innendurchmesser von 1,4 mm, und das jeweilige Fassungsvermögen beträgt etwa 50 mg (für Carboxen 569). Die maximale Heizleistung beträgt 330 Watt, wodurch Heizraten von 80 °C/s ermöglicht werden. Die Peaks werden innerhalb von 10 s mit einer Peakhalbwertsbreite von 2 s an die Säule übergeben. Aufgrund der hohen Heizleistung ist eine spezielle Elektronik erforderlich, mit der die Temperatur des Heizdrahtes ermittelt werden kann. Diese Temperatur dient als Zusatzregelung zur regulären Temperaturregelung, um ein Durchbrennen des Heizdrahts zu verhindern.
- Für die Vor- und Hauptsäulen wurden neue Öfen entwickelt. Mit den Vorsäulen sind Temperaturrampen möglich. Die Hauptsäulen werden isotherm betrieben.
- Das gesamte Modul wurde nach den Richtlinien der deutschen Flugsicherung entwickelt. Schraubenverbindungen, Gesamtgewicht und Schwerpunkt erfüllen die geforderten Normen.
- Das Modul wiegt (inkl. LI-COR) insgesamt unter 45 kg und die horizontale Abweichung des Schwerpunktes von der Mittelachse beträgt 17 mm.
- Für die Datenaufnahme wurde ein neues Softwarepaket entwickelt. Das Massenspektrometer wird mit der „MSD Chemstation“ von einem Laptop angesteuert. Alle weiteren Bauteile werden mit dem Steuerrechner und einem LabView-Programm angesteuert. Für eine Kommunikation zwischen Laptop, Massenspektrometer und Steuerrechner ist ein Makro erforderlich, welches entwickelt wurde. Die Chromatogramme können mit diesem Makro zyklisch ausgelesen werden.

Kapitel 5

Charakterisierung des HAGAR-IV GC/MS

Für erfolgreiche Messungen mit dem Messsystem ist eine ausführliche Charakterisierung erforderlich. In diesem Kapitel werden lediglich die wichtigsten Aspekte vorgestellt und diskutiert. Betriebsparameter werden häufig nicht erwähnt, da sich diese bei verschiedenen Anwendungen unterscheiden. Für jede Konfiguration und Messmethode müssen viele Betriebsparameter wie zum Beispiel PID-Parameter verändert werden.

Im ersten Teil des Kapitels werden die entwickelten Öfen bezüglich der Regelgenauigkeit und Temperaturstabilität charakterisiert. Im folgenden werden alle temperaturgeregelten Bauteile als Ofen bezeichnet. Hierzu zählen unter anderem die Fokussierfallen, die Vorsäulen und die Hauptsäulen.

Im zweiten und dritten Teil werden einzelne Analyten im Chromatogramm identifiziert. Durch diese Identifikation kann eine optimale Säulenlänge bestimmt werden.

Im vierten und fünften Abschnitt werden die Adsorptions- und Desorptionseigenschaften der Fokussierfalle charakterisiert. Das enthaltene Wasser der Luftproben muss vor der Anreicherung entfernt werden. Anschließend werden Adsorptions- und Desorptionsverhalten untersucht. Bei den Charakterisierungen der Adsorption steht das Durchbruchvolumen und bei der Desorption die Probenübergabetechniken im Vordergrund.

Im sechsten Teil wird die Reproduzierbarkeit der Messungen analysiert. Anschließend werden Tests zur Linearität des Massenspektrometers vorgestellt. Der Messbereich umfasst dabei einen Bereich von 10 ppq bis 6 ppb. Zuletzt werden die Bauteile diskutiert, die eine Limitierung in der Analysezeit verursachen.

5.1 Charakterisierung der Temperaturregelungen

5.1.1 Temperaturcharakterisierung der Fokussierfalle

Nach Aufheizen der Fokussierfalle und erfolgreicher Desorption muss sie vor einer erneuten Anreicherung schnellstmöglich abgekühlt werden. Das Aufheizen der Fokussierfalle wird in diesem Kapitel nicht weiter analysiert, da dies schon ausgiebig in Kapitel 4.1.2 diskutiert wurde. Die Untersuchungen zum Abkühlmechanismus sind hier beschrieben.

Um eine schnellstmögliche Abkühlung der aufgeheizten Fokussierfalle zu erreichen, standen drei verschiedene Varianten zur Auswahl:

1. Strahlungskühlung
2. Strahlungskühlung unterstützt durch aktive Konvektion von einem Minilüfter
3. Direkter Kontakt der Fokussierfalle mit dem Kühlkörper mittels Servomotor (technische Umsetzung ist im Anhang C4 beschrieben)

Abbildung 5.1 zeigt das Abkühlverhalten der drei Varianten. Bei allen Versuchen wurde bis ungefähr 270 °C geheizt und anschließend mit einer der entsprechenden Kühlmethode bis 0 °C gekühlt. Die Temperatur des Kühlkörpers betrug bei allen Versuchen -70 °C. Wie erwartet, wurde das langsamste Abkühlen durch reine Strahlungskühlung erzielt (blauer Graph). Für diesen Temperaturverlauf war die Fokussierfalle in einem rechteckigen Kühlblock und hatte keinen Wandkontakt. Die Abkühldauer von weit über einer Minute war viel zu lang. Die Abkühldauer wurde verkürzt, als die Fokussierfalle in einem zylindrischen Kühlkörper ohne Wandkontakt war, wobei mit einem Minilüfter eine Konvektion in dem Zwischenraum zwischen Fokussierfalle und Kühlkörper erzeugt wurde (grüner Graph). Beide Kühlmethoden können für das zeitlich hochauflösende Messsystem nicht verwendet werden, da 0 °C frühestens nach 70 s erreicht wurden. Daher wurde eine dritte mechanische Variante entwickelt. Die Fokussierfalle wurde von einem Servomotor während des Kühlvorgangs an einen kalten Alublock gepresst. Beim Heizvorgang wurde die Fokussierfalle vom Aluminium gelöst und hatte keinen Kontakt zu ihm. Diese Variante halbierte die Abkühldauer (die technische Umsetzung ist im Anhang C4 nachzulesen).

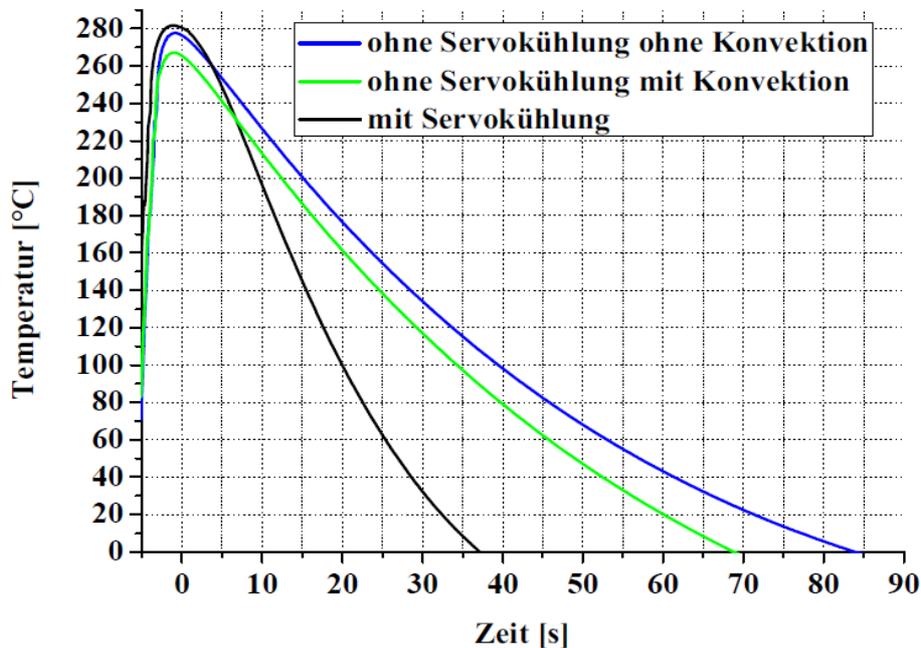


Abbildung 5.1: Vergleich des Temperaturverlaufs bei verschiedenen Kühlmethoden mit einer Umgebungstemperatur von -70 °C . Blau: Strahlungskühlung; Grün: Strahlungskühlung und Konvektion; Schwarz: direkter Kontakt mit -70 °C kaltem Aluminium.

Die Heizungen lieferten bei einem Heizvorgang pro Minute eine mittlere Heizleistung von ungefähr 25 Watt ($\Delta T = 300\text{ K}$). Die erforderlichen Servomotoren benötigten gemeinsam im Durchschnitt 5 Watt. Das Luftvolumen, das in der Fokussierfalle abgekühlt wird, benötigt in etwa 1 Watt und kann daher als Heizleistung vernachlässigt werden. Diese Heizleistung muss durch den Stirling-Kühler kompensiert werden. Bei einer guten Isolierung konnte somit eine minimale Kühlkörpertemperatur von ca. -70 °C erreicht werden (vgl. Abbildung 4.1).

Abbildung 5.2 zeigt den Temperaturverlauf einer Fokussierfalle mit den schnellst möglichen Messzyklen. Die Temperatur des Kühlkörpers war bei -70 °C . Bei -10 °C startete der Heizvorgang. Bei der Verwendung von zwei Fokussierfallen ist somit -10 °C die höchste Adsorptionstemperatur. Während der Adsorption kühlte die Fokussierfalle weiter ab. Die PID-Parameter waren so eingestellt, dass die rot gekennzeichnete Desorptionstemperatur für 8 s überschritten wurde. Bei genauerem Hinsehen ist eine Veränderung der Heizrate beim Heizvorgang zu erkennen, welche durch die zusätzliche Temperaturregelung des Heizdrahtes entstand (vgl. Abschnitt 4.1.2.4 und Anhang C3). Insgesamt

samt ergaben sich Analysezyklen von 50 s. Die Messzyklen waren von der Temperatur sowie zeitlich reproduzierbar.

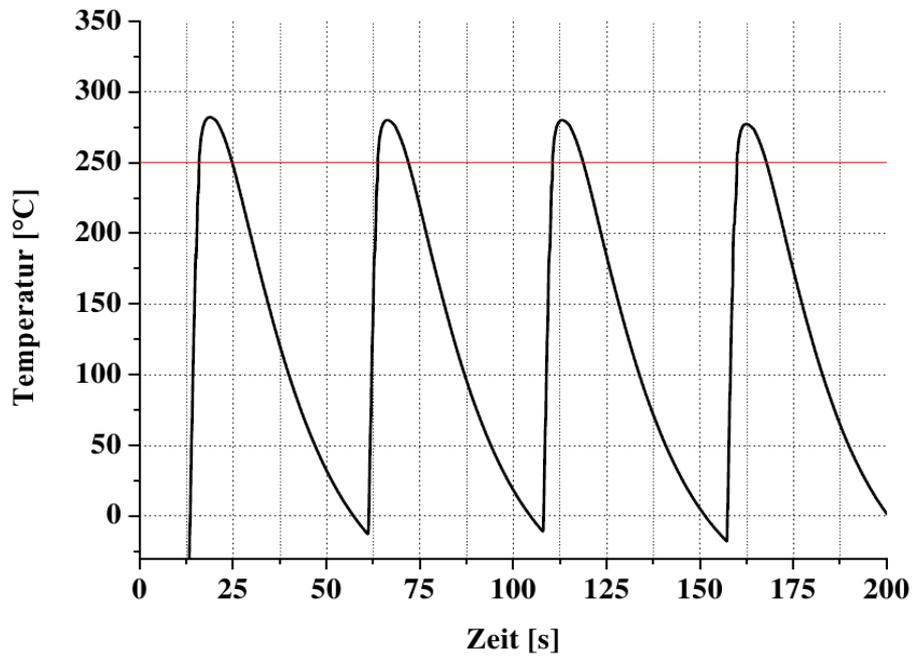


Abbildung 5.2: Darstellung der Temperatur von vier Messzyklen mit einer Kühlkörpertemperatur von -70 °C . Beginn des Heizvorgangs war bei -10 °C . Die Zieltemperatur von 250 °C (rote Linie) wurde mindestens 8 s überschritten. Die resultierende Zykluslänge betrug 50 s.

5.1.2 Temperaturcharakterisierung der Vorsäule

Durch eine Temperaturrampe können mehrere Analyten eine auflösungsoptimierte Temperatur erfahren und der Effekt der Refokussierung (vgl. Anhang A) kann ebenfalls genutzt werden. Der Aufbau der Vorsäule mit zugehöriger Mechanik wurde in Abschnitt 4.2.1 vorgestellt.

Agilent vertreibt eine Steuerungseinheit passend zum LTM-Modul. Die Säule wird dabei mit einer Versorgungsspannung von 48 V geheizt. Um keinen Leistungsverlust zu erleiden, werden bei HAGAR-IV V per Konverter erzeugt. Die Heizleistung wird über einen Pulsgenerator (100 Hz Pulsfrequenz) geregelt, bei dem die Pulsdauer zwischen 0 ms und 7,5 ms beträgt (weitere Details sind im Anhang D1 und Anhang D2 nachzulesen).

Der Temperaturfühler wurde mit einem Referenzofen kalibriert und eine quadratische Widerstands-Temperaturabhängigkeit angenommen (weitere Details befinden sich im Anhang D2).

Agilent Technologies GmbH verkauft diese Art der Säulen und garantiert eine maximale Temperaturrampe von 30 °C/s. Die hier verwendete LTM – Säule kann aufgrund der geringeren Masse und geringen Länge ebenfalls mit 30 °C/s geheizt werden. Dabei ist allerdings keine gute Regelung möglich. Geregelter Heizraten mit einer Ungenauigkeit von maximal einem Grad Celsius sind bis ca. 20 °C/s möglich. Wenn mittels Lüfter aktiv gekühlt wird, können maximal 12 °C/s erzielt werden.

In Abbildung 5.3 wird ein Beispielzyklus gezeigt. Mittels Lüfter konnte die Temperatur in ca. 15 Sekunden von 120 °C auf 80 °C gesenkt werden. Nach weiteren 10 Sekunden mit konstanten 80 °C wurde mit einer Rampe von 4 °C/s auf die Endtemperatur geheizt. Der untere Graph zeigt wie groß die Abweichung zum eingestellten Wert war. Bei den konstanten Temperaturabschnitten ist zu sehen, dass eine Genauigkeit besser als 0,1 °C sicher eingehalten werden konnte.

Zu Beginn der Temperaturrampe wurde immer eine zu tiefe Temperatur gemessen. Die Abweichungen vom Sollwert fielen größer aus als die Abweichungen bei konstanter Temperatur. Dennoch lag die Abweichung (mit Ausnahme des ersten Überschwingens) unter 0,4 °C. Nach der Temperaturrampe gab es erneut ein Überschwingen von etwa 0,7 °C. Das Schwingungsverhalten während der Temperaturrampe könnte bei besseren PID-Parametern weiter stärker unterdrückt werden. Das zeigte, dass die Regelung weitestgehend funktionierte, es aber an den un stetigen Stellen der Temperaturvorgabe Probleme gab.

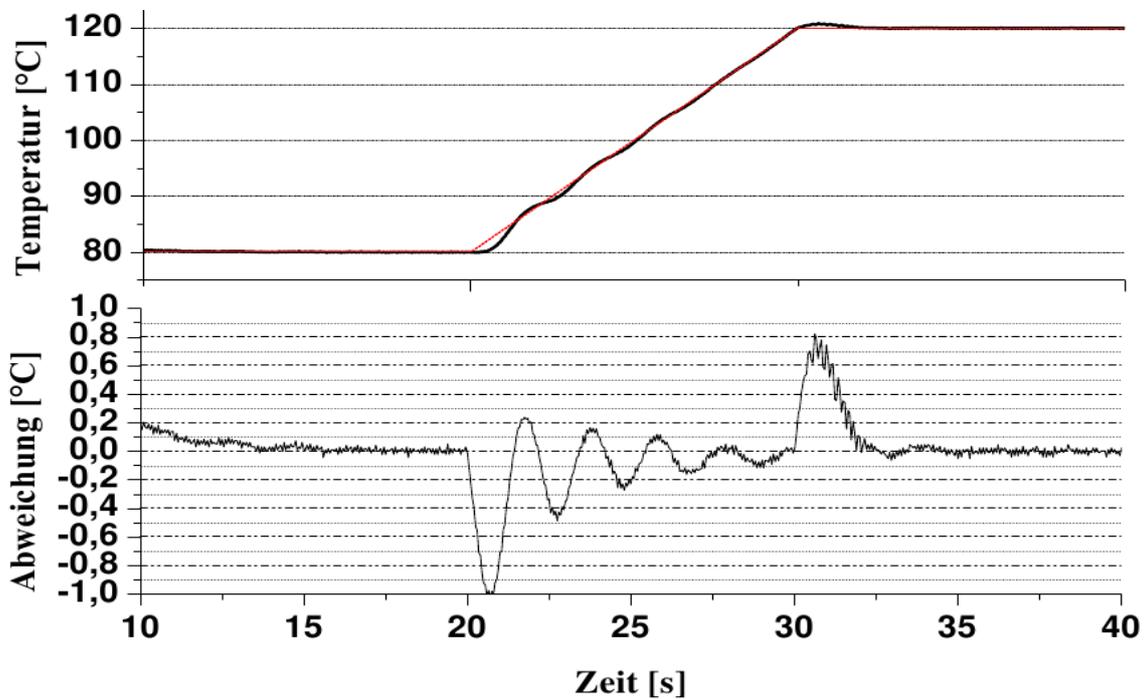


Abbildung 5.3: Oben: In rot ist die zu regelnde Temperatur und in schwarz die tatsächliche Temperatur in Abhängigkeit der Zeit angegeben. Unten: Temperaturdifferenz zwischen gewünschter Temperatur (rot) zu tatsächlicher Temperatur (schwarz) zum jeweiligen Zeitpunkt.

In Abbildung 5.4 wird ein Beispielzyklus gezeigt, in dem von 80 °C mit einer Temperaturrampe von 10 °C/s auf 130 °C geheizt wurde. Der untere Graph zeigt wieder wie groß die Abweichung zum eingestellten Wert war. Bei den konstanten Temperaturabschnitten ist wieder zu sehen, dass eine Genauigkeit besser als 0,1 °C sicher eingehalten werden konnte. Bei der Temperaturrampe musste, um ein zu großes Überschwingen zu verhindern, ein Trick angewendet werden. Das Profil bestand nicht aus drei Regelabschnitten (konstant – Rampe – konstant), sondern aus fünf. Die beiden zusätzlichen Abschnitte wurden in der Abbildung durch die blauen Linien gekennzeichnet. Durch das Hinzufügen zusätzlicher Regelabschnitte an den un stetigen Bereichen wurde eine deutlich bessere Regelung erzielt. Theoretisch konnten beliebig viele Regelbereiche mit jeweiligen PID-Parametern vorgegeben werden, aber eine Genauigkeit von ca. einem Grad Celsius sollte für eine Temperaturrampe von 10 °C ausreichend sein. Ohne das Hinzufügen von zusätzlichen Regelabschnitten konnte keine Genauigkeit von besser als 8 °C erreicht werden.

Das Ausschlaggebende für eine reproduzierbare Analytik stellte nicht die absolute Genauigkeit dar. Wichtiger war eine reproduzierbare Temperaturregelung. Die hinzugefügten Regelabschnitte waren dafür ebenfalls hilfreich. Bei abgeflachten Temperaturrampen war die Abweichung vom eigentlichen Sollwert (blaue Linie – ca. 4 °C) kleiner, als bei einer Regelung ohne zusätzliche Regelabschnitte (8 °C). Durch geringere Abweichungen von der zu regelnden Temperatur kann mittels PID-Regler durch kleine Regelkorrekturen der gewünschte Wert erreicht werden. Dadurch werden Regelschwingungen verhindert. Bei Schwingungen entstand eine nicht reproduzierbare Temperatur, da die Periodendauer nicht immer exakt gleich war. Die Folge war eine nicht immer gleich verteilte Temperatur um den Mittelwert und ein unterschiedlich starkes Überregeln zu Beginn des konstanten Abschnitts.

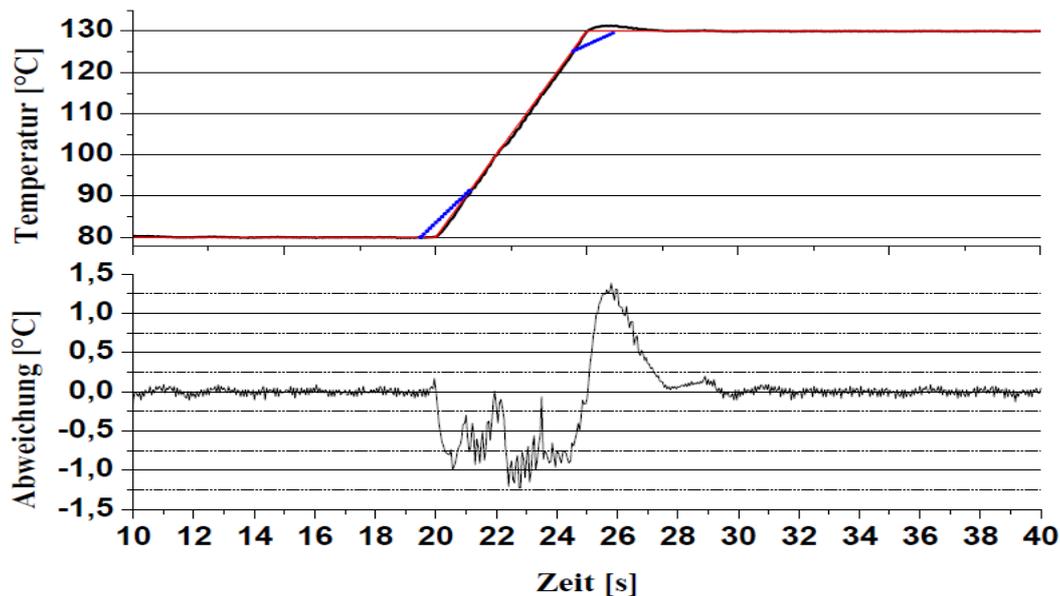


Abbildung 5.4: Oben: In rot ist die zu regelnde Temperatur, in blau zusätzliche Regelabschnitte für eine bessere Regelung und in schwarz die tatsächliche Temperatur in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Unten: Temperaturdifferenz zwischen gewünschter Temperatur (rot) zu tatsächlicher Temperatur (schwarz) zum jeweiligen Zeitpunkt.

In Abbildung 5.5 ist beispielhaft der zeitliche Temperaturverlauf von zwei aufeinander folgenden Messzyklen zu sehen. Der Heizvorgang der Fokussierfalle beginnt bei 45 s und 145 s. 15 s nach Heizbeginn der Fokussierfalle startet die kontrollierte Temperaturrampe der Vorsäule von 50 °C auf 250 °C. Die Heizrate der Vorsäule beträgt hier

18 °C/s. Der Abkühlvorgang der Vorsäule wird 45 s nach Heizbeginn eingeleitet. Weitere 40 s später beträgt die Temperatur der Vorsäule wieder 50 °C. Bei dieser Konfiguration ist für jeden Messkanal eine zeitliche Auflösung von 100 s möglich.

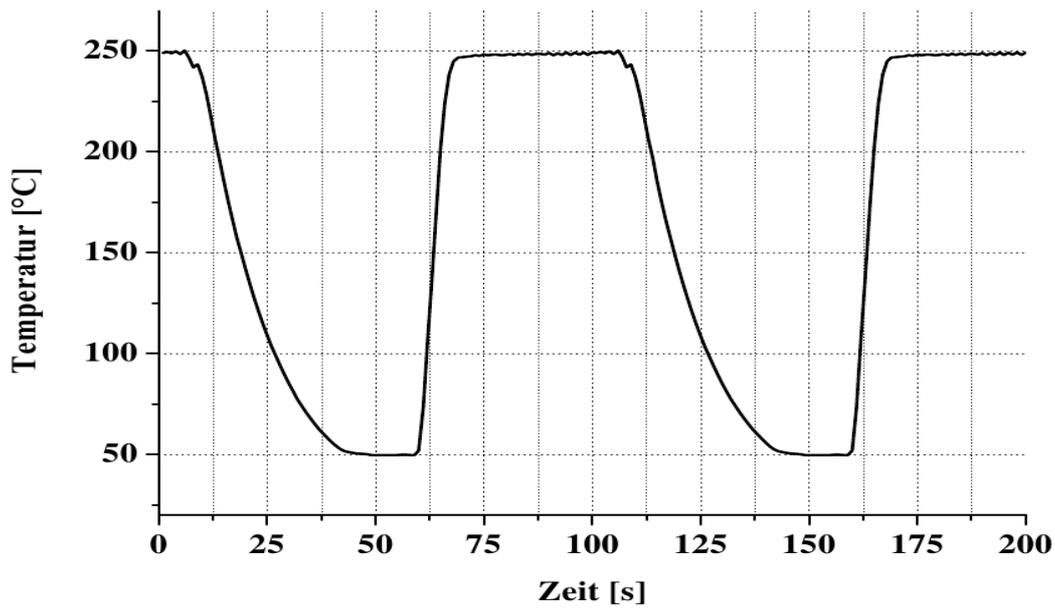


Abbildung 5.5: Zeitlicher Temperaturverlauf der Vorsäule bei zwei aufeinander folgenden Messzyklen.

5.1.3 Temperaturcharakterisierung der Hauptsäule

Der Ofen der Hauptsäule muss eine hohe Temperaturstabilität und Reproduzierbarkeit aufweisen, denn Temperaturänderungen bewirken eine Retentionszeitveränderung. Wie dem Anhang A zu entnehmen ist, verändert sich die Retentionszeit bei einer Temperaturänderung von 20 °C um einen Faktor zwei. Demnach verändert sich die Retentionszeit um ca. 4 % bei einer Temperaturänderung von einem Grad. Erst eine konstante Temperatur mit Abweichungen von unter 0,25 °C ergibt eine Reproduzierbarkeit in der Retentionszeit von besser als 1 %.

Das Ziel war, die Temperatur mit einer Genauigkeit von 0,1 °C zu regeln, damit Retentionszeitveränderungen durch Temperatureffekte ausgeschlossen werden können. Da in das HAGAR-IV-GC/MS sehr viele Öfen integriert sind (ca. 10), gibt es einen separaten

Versuchsaufbau mit dem alle Öfen getestet werden. Mit diesem können die PID-Parameter für alle Konfigurationen automatisch bestimmt werden.

Abbildung 5.6 zeigt einen Ausschnitt aus der verwendeten Temperaturoptimierung. In allen Öfen gibt es zwei Temperatursensoren. Einer dient der Temperaturregelung und der zweite dient der Überwachung, falls der Hauptsensor durch einen Defekt Fehler produziert. Die Temperatur sollte auf 150 °C eingestellt werden. Es ist zu sehen, dass die Temperaturauflösung des Versuchsaufbaus nicht optimal war. Dennoch gelang es der Software geeignete PID-Werte zu ermitteln, wodurch die Temperatur bis auf wenige Ausnahmen innerhalb der gewünschten 0,1 °C-Grenze blieb. Die Temperatursensorenfrequenz betrug bei diesen Versuchen 2 Hz. Bei HAGAR-IV wird die Temperatur mit einer wesentlich höheren Messfrequenz ermittelt (100 Hz). Die Regelfrequenz beträgt 10 Hz wodurch sich eine Glättung des Messsignals der Temperatur über 10 Messwerte ergibt. Dadurch wurde das Resultat noch besser und eine Genauigkeit von 0,1 °C konnte sicher eingehalten werden.

Alle weiteren Temperaturregelungen (wie zum Beispiel der Ofen für die Transferlinie, der Gesamtofen für das Modul und die Temperaturstabilisierung der Massenfluss bzw. Druckregler) erfüllen mit derselben Methode die gleichen Richtwerte.

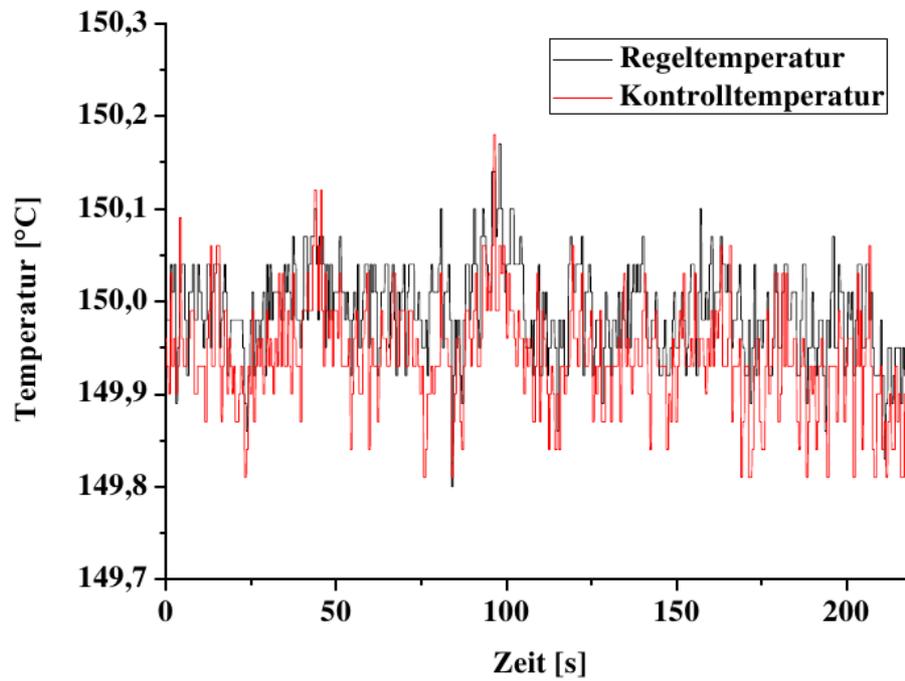


Abbildung 5.6: Temperatur des Säulenofens in Abhängigkeit der Zeit bei einer Temperaturvorgabe von 150 °C. Mit einem Temperatursensor wird die Temperatur geregelt und mit einem weiteren Temperatursensor wird die Regelung überwacht.

5.2 Identifikation von Analyten

Bevor zuverlässige Schlussfolgerungen aus den Messungen gezogen werden konnten, musste für die Analyten von Interesse im Chromatogramm die Retentionszeit ermittelt werden. Für diesen Arbeitsschritt standen mehrere Methoden zur Verfügung. Hauptsächlich wurde im EI Modus identifiziert, da die Zusatzinformation vom Massenspektrum teilweise genutzt werden konnte.

1. Injektion von reinen Analyten: Bei dieser Methode wurden zwei oder drei Analyten per Spritze in den Adsorptionsfluss injiziert. Da nur kleine Mengen erforderlich waren, wurde mit einer μl -Spritze Gas aus der Gasphase der Probenfläschchen verwendet. Je nach Dichtigkeit der Probenfläschchen und dem Sättigungsdampfdruck der verwendeten Analyten war die entnommene Menge variabel. Bei dieser Methode kam es oft zu Überladungseffekten der Säule oder sogar zur Kontamination des Gesamtsystems. Der Adsorptionsfluss war ein reines Laborgas (Helium, Stickstoff oder synthetische Luft). Durch einen Vergleich der gemessenen Massenspektren mit den Massenspektren der NIST-Bibliothek (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>) und der jeweiligen Retentionszeit konnte die relative Retentionszeit der Analyten bestimmt werden.
2. 60-Komponenten Standard: Bei der Identifikation der halogenierten Kohlenwasserstoffe kam unter anderem ein 60-Komponenten Standard zum Einsatz (Respek: Volatiles MegaMix[®] Standard With Gases Cat.#:30603 – siehe Anhang F). Für die perfluorierten Kohlenwasserstoffe wurde ein eigener Standard gefertigt, der die bekanntesten PFC beinhaltet (siehe Tabelle 1.1). Diese Methode hatte den Vorteil, dass alle Analyten in gleich großer Konzentration vorlagen. In Kombination mit der Direktinjektion konnten Peaks schneller zugeordnet werden. Allerdings war bei einigen Analyten aufgrund der Massenspektren keine eindeutige Identifikation möglich.
3. Injektion von Reinsubstanzen in Analytenmatrix: Wo keine eindeutige Zuordnung stattfinden konnte, wurde in eine bestehende Matrix (entweder Luft oder Standard) eine Injektion der zu identifizierenden Reinsubstanz vorgenommen. Durch eine deutliche Vergrößerung eines Peaks konnte dieser Analyt im Chromatogramm identifiziert werden.
4. Identifikation durch das Massenspektrum: Bei Analyten, die eine hohe Konzentration aufweisen, konnte teilweise durch das gemessene Massenspektrum ein Analyt identifiziert werden. Voraussetzung war, dass es keine Verwechslung mit Analyten gab, die ein ähnliches Massenspektrum aufweisen.

In der Regel ist eine einzelne Methode für eine erfolgreiche Identifikation nicht ausreichend. Daher wurden je nach Analyt mehrere Methoden kombiniert. Die in dieser Arbeit durchgeführten Identifikationen wurden über einen Zeitraum von ca. zwei Jahren durchgeführt. Für alle Identifikationen wurde eine Kapillarsäule des Types "CP-Al₂O₃/Na₂SO₄" verwendet.

5.2.1 Identifikation von perfluorierten Kohlenwasserstoffen

Bei der Identifikation von perfluorierten Kohlenwasserstoffen konnte fast ausschließlich die erste und dritte Methode angewendet werden. PFC unterschiedlicher Masse können durch chemische Ionisation voneinander unterschieden werden. Durch die verwendete chemische Ionisation werden energiearme Sekundärelektronen von den neutralen PFC-Molekülen eingefangen, wodurch die Moleküle einen einfachen Elektronenüberschuss aufweisen. Die bestehenden Strukturen des Moleküls bleiben erhalten und das Molekül zerfällt nicht in einzelne Fragmente (siehe Tabelle 1.1 & v. Scheidt, 2009). Moleküle gleicher Masse können weder durch den verwendeten Standard noch durch entstehende Massenspektren im Modus der Elektronenionisation identifiziert werden. PFC mit gleicher Masse haben ein nahezu identisches Massenspektrum, da sich oftmals nur zwei fluorierte Methylgruppen an unterschiedlichen Positionen des Moleküls befinden. In Abbildung 5.7 sind beispielhaft zwei Massenspektren von o-PDCH und p-PDCH aus der NIST-Bibliothek zu sehen. Beide Analyten sind zusätzlich in cis- und trans-Isomere unterteilt. Bei den gezeigten Massenspektren gibt es Unterschiede in den relativen Signalstärken. Bei Messungen sind Schwankungen so groß, dass diese Unterschiede nicht eindeutig sind und keine Identifikation erfolgen kann.

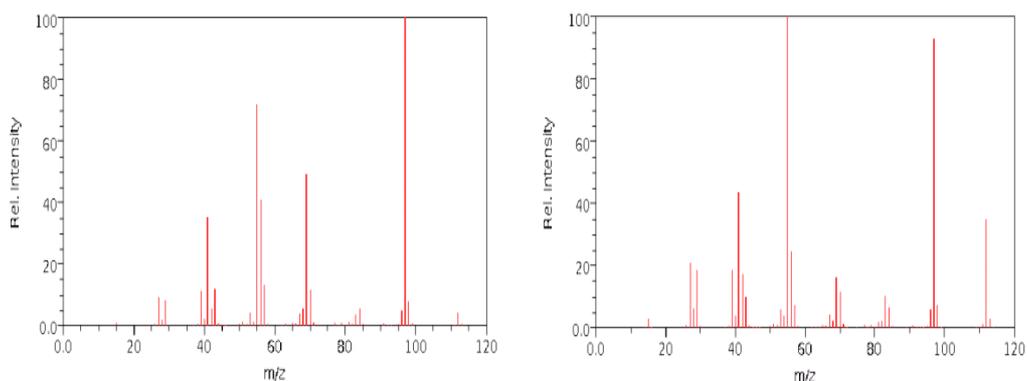


Abbildung 5.7: Links: Massenspektrum von o-PDCH; Rechts: Massenspektrum von p-PDCH

In Abbildung 5.8 ist ein Ausschnitt eines Chromatogramms zu sehen. Vermessen wurde Außenluft an der Bergischen Universität Wuppertal (BUW) (Kontaminationen des Gerätes konnten zu dem Zeitpunkt nicht ausgeschlossen werden). Es handelte sich um den CI-SIM Modus, weshalb nach einer Zeit von 7 min von $m/z = 300$ zu $m/z = 350$ gewechselt wurde. PMCP und PMCH wurden mittels Gasstandard identifiziert. Alle Analyten wurden mit der ersten bzw. zweiten vorgestellten Methode identifiziert. Auf eine weitere Identifizierung wurde verzichtet, da weitere 22 PFC mit $m/z = 350$ gemessen werden können. Wichtig ist, dass PMCP und PMCH die jeweils größten Peaks der jeweiligen Messgruppe sind.

Wenn Tracer-Experimente mit freigesetzten PFC gemacht werden, kann bei gewissen Zielsetzungen auf die Chromatographie verzichtet werden. Es kann ein beliebiger PFC der Gruppe $m/z = 300$ oder (bzw. und) $m/z = 350$ freigesetzt werden. Es können alle PFC einer Massengruppe gleichzeitig detektiert werden. Durch diese Vorgehensweise würde das Hintergrundmischungsverhältnis um einen Faktor von maximal 2-3 ansteigen. Man hätte somit zwei PFC-Gruppen und könnte zwei unabhängige Experimente durchführen, die sich nicht beeinflussen. Bei $m/z = 400$ wäre dieses Verfahren nicht mehr geeignet, da es zu viele PFC mit dieser Masse gibt. Die gesamte Hintergrundkonzentration wäre somit für einige wissenschaftliche Fragestellungen zu groß.

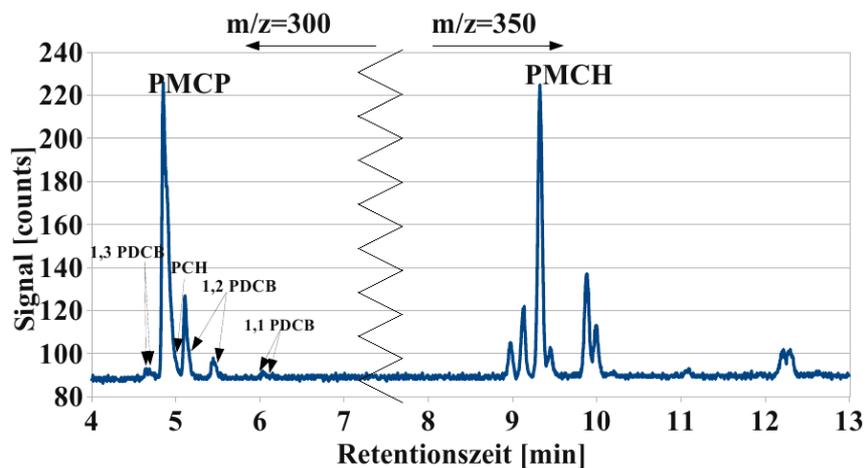


Abbildung 5.8: Chromatogramm von Luft mit den jeweiligen identifizierten Analyten. Bei Retentionszeiten kleiner als sieben Minuten wird mit $m/z = 300$ gemessen und anschließend auf $m/z = 350$ gewechselt. Die identifizierten Analyten ergeben die Reihenfolge: zweimal 1,3 PDCB, PMCP, PCH, zweimal 1,2 PDCB und zweimal 1,1 PDCB.

5.2.2 Identifikation von halogenierten Kohlenwasserstoffen

Bei der Identifikation von halogenierten Kohlenwasserstoffen wurden alle vier vorgestellten Methoden verwendet. Häufig wurde die vierte Methode mit einer der anderen gekoppelt. Durch die vierte Methode konnte bei Unsicherheiten häufig per Ausschlussverfahren auf bestimmte Analyten geschlossen werden. Um Überlagerungen und sonstige Störungen zu minimieren, wurden alle Messungen nicht nur im Scan-Modus durchgeführt, sondern anschließend mittels SIM-Modus verifiziert. Diese Vorgehensweise hatte den Vorteil, dass die Sensitivität für Analyten mit geringem Mischungsverhältnis verbessert wurde.

In Abbildung 5.9 wird ein Beispiel gezeigt, bei denen die Identifikation des Analyts CH_2Br_2 problemlos war. Es wurde eine Messung des 60-Komponenten-Standards im SIM-Modus durchgeführt. Ziel war es CH_2Br_2 zu identifizieren. Daher wurden nur die Hauptfragmente des Analyts sowie die Hauptfragmente bekannter Referenzpeaks detektiert. Als Referenzpeaks dienen in diesem Fall F11 und F12. Im verwendeten Standard hatte kein weiterer Analyt Hauptfragmente mit $m/z = 174$, welches das Hauptfragment von CH_2Br_2 ist. In der Abbildung sind die vier gezeigten Signale auf das größte Signal von $m/z = 174$ normiert. Dadurch ist ein direkter Vergleich mit dem NIST-Massenspektrum möglich.

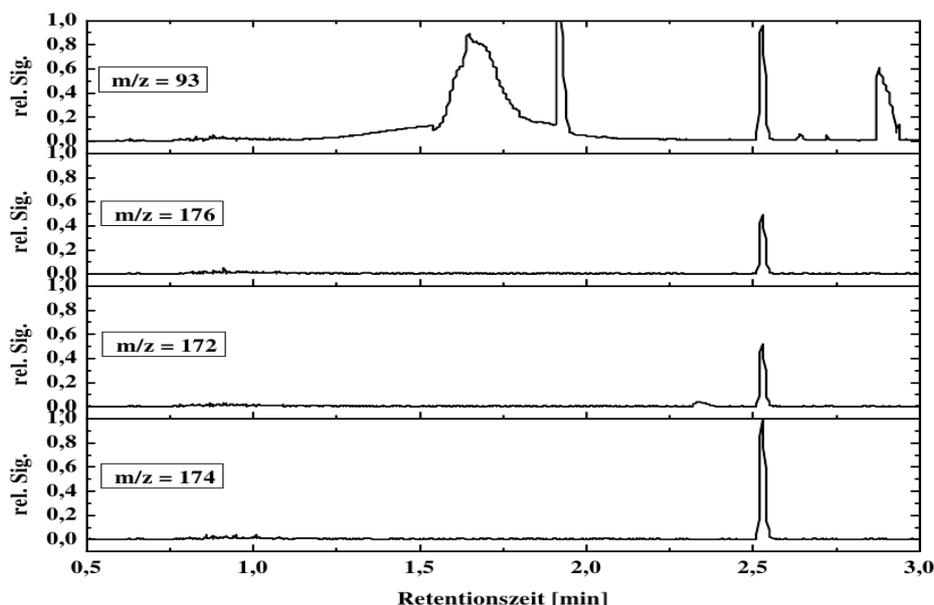


Abbildung 5.9: Identifikation von CH_2Br_2 im Gasstandard.

Die Identifikation von F11 oder F12 stellte sich als schwieriger heraus. In Abbildung 5.10 sind relevante Massenspuren von F11 und F12 zu sehen.

Die Massen $m/z = 101$, 103 und 105 sind bei beiden Analyten zu erwarten. Allerdings sind diese Massen nur bei F11 Hauptfragmente. Bei F12 sind diese Massen nur 10 % des Hauptfragments $m/z = 85$. Bei F11 ist $m/z = 85$ nicht zu erwarten.

In Zusammenschau des aufgeführten Sachverhaltes ergibt sich eine Zuordnung des Peaks an der ersten grünen Linie (von links) mit F12. Durch die Injektion der Reinsubstanz in die Analysematrix konnte der Peak an der dritten Linie dem Analyt F11 zugeordnet werden. Der Peak mit dem größten Signal bei $m/z = 50$ ist dem Analyt CH_3Cl zuzuordnen. Die Identifikation des letzten markierten Peaks ist erfolglos geblieben. Ein Chromatogramm mit weiteren identifizierten Peaks ist in Anhang I zu finden.

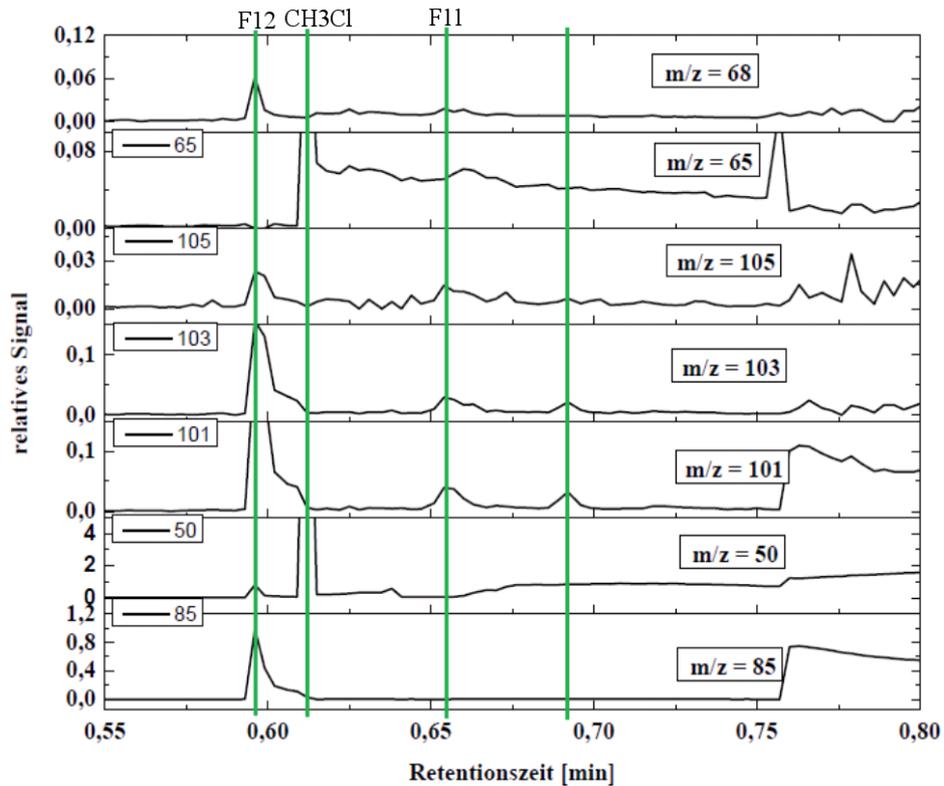


Abbildung 5.10: Identifikation der Analyten F11, F12 und bei CH_3Cl im Gasstandard anhand der Massenspektren.

5.2.3 Ermittlung der optimalen Säulenlänge

Zur Optimierung der Säulenlänge ist ein Referenzchromatogramm erforderlich. Die Säulenlänge ist dabei frei wählbar. In diesem Fall wurde eine AL_2O_3 Säule mit 10 m Länge verwendet. Zwischen Säule und Massenspektrometer war eine Restriktion, wodurch die Mobilzeit erhöht wurde. Diese betrug bei dem optimalen Säulenfluss (vgl. Tabelle 3.4 - 1,3 ml/min) 16,8 Sekunden. Die Temperatur des Säulenofens betrug bei Injektion 150 °C. Nach einer Minute isothermer Chromatographie wurde die Säule mit 2 °C/s bis 220 °C erwärmt. Eine durchgehend isotherme Auftrennung ist hier nicht sinnvoll, da nicht für alle Analyten eine optimale Temperatur gewählt werden kann. Die Retentionszeit von F12 lag bei 22 s, was einem Retentionsfaktor von 0,3 entspricht. Der Peak des Analyts CH_2Br_2 hatte einen Retentionsfaktor von 4,8 bei einer Retentionszeit von 97 s.

Abbildung 3.10 des Abschnitts 3.5 liefert einen optimalen Retentionsfaktor von 1,7. Somit zeigt sich, dass die Analyten mit einem kleineren Retentionsfaktor und damit einer kleineren Retentionszeit eine vergleichsweise schlechtere Auflösung haben.

Zur Verringerung des Retentionsfaktors muss die Säule erwärmt werden. Je kürzer die Retentionszeit bei einem optimalen Retentionsfaktor ist, desto kürzer muss die Säule sein, denn der Säulenfluss ist nicht variabel. Bedeutend für die optimale Säulenlänge ist der Retentionsfaktor des Peaks mit der längsten Retentionszeit.

Zur Ermittlung der optimalen Säulenlänge wurden die Analyten berücksichtigt, die eine kürzere Retentionszeit als CH_2Br_2 haben. Bromoform stellt eine Ausnahme dar, denn der Analyt hat einen Retentionsfaktor von 14,5. Die Retentionszeit von Bromoform muss der Dauer von zwei Messzyklen entsprechen. Dadurch kann der Peak von Bromoform zu Beginn des jeweiligen übernächsten Zyklus gemessen werden. Durch eine niedrigere Starttemperatur und eine schnellere Temperaturrampe kann der Retentionsfaktor von F12 vergrößert und der Retentionsfaktor von Bromoform verringert werden. Mit der Retentionszeit von 120 s ergibt sich eine Gesamtmobilzeit von 7,7 s (mit $k = 14,5$ und $t_r = 120s$ – siehe Gleichung 3.21). Das Chromatogramm der Vorsäule soll eine Retentionsdauer von 40 s nicht überschreiten, damit ausreichend Zeit für die Rückspülung vorhanden ist. Die Mobilzeit beträgt somit 2,75 s ($t_r = 40$ s für Bromoform). Mit dem Gesetz von Hagen-Poiseuille kann die optimale Säulenlänge bestimmt werden:

Gesamtsäulenlänge: 7,0 m

Vorsäulenlänge: 1,9 m

Aus technischen Gründen muss die Säulenlänge mindestens 2 m betragen (siehe Abschnitt 4.2.1). Zusätzlich gibt es ca. 1 m Transferkapillare zwischen Detektor und Hauptsäule, sowie zwischen Vor- und Hauptsäule. Demnach ist eine mindestens 5 m

lange Restriktion durch die Kapillaren vorgegeben. Nur die Hauptsäule kann in der Länge komplett flexibel gewählt werden.

Durch die Verwendung des 2-Positionsventils (2-Position Valve 1B vgl. Abbildung 2.1) darf die Retentionszeit des letzten Analyts länger als die Zykluszeit sein. Die einzige Voraussetzung ist, dass die Zeitdifferenz zwischen den Retentionszeiten des ersten und letzten Peaks nicht die Zyklusdauer überschreitet.

In der Abbildung 5.11 sind die Massenspuren $m/z = 85, 101, 117, 129$ und 174 eines Chromatogramms zu sehen. Es wurde eine $6,5$ m lange Hauptsäule verwendet. Auf eine Restriktionskapillare und eine Vorsäule wurde verzichtet. Die Temperatur betrug bei Injektion 105 °C und nach der Desorption wurde mit 2 °C/s bis 220 °C geheizt. Alle gezeigten Analyten werden voneinander getrennt. Der Retentionsfaktor des Analyten F12 wurde auf $1,7$ erhöht. Trotzdem kann eine Chromatogrammdauer von 45 Sekunden bis zur Analyse des Analytes CH_2Br_2 eingehalten werden. Bromoform konnte bei diesen Messungen nicht detektiert werden.

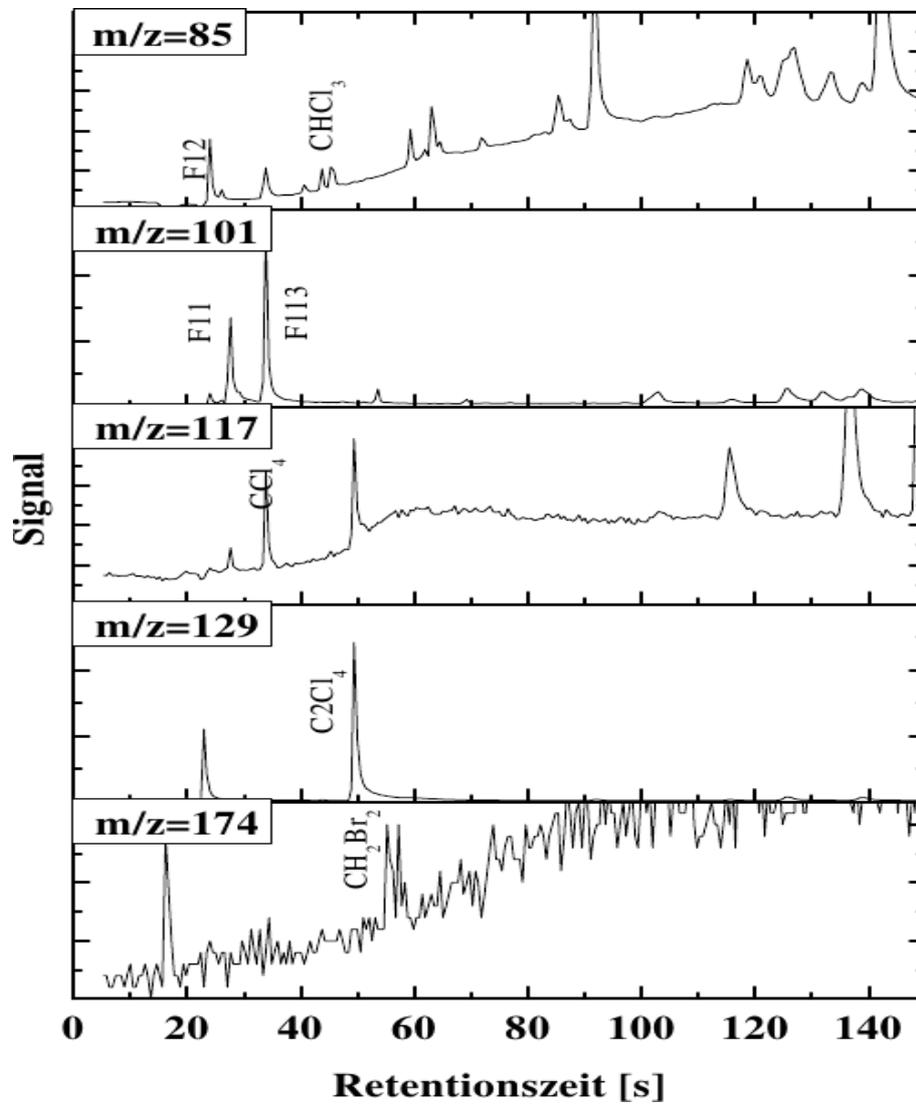


Abbildung 5.11: Chromatogramm mit der Säulenlänge von 6,5 m. Als Massenspu-
ren sind m/z = 85, 101, 117, 129 und 174 zu sehen. Die Messfrequenz beträgt 2 Hz.

5.3 Trocknung der Luftprobe

Durch Feuchtigkeit in der Luftprobe kann die Fokussierfalle zufrieren, sich die Retentionszeit der Analyten verändern und die Beschichtung der Kapillarsäule beschädigt werden. Aus diesen Gründen muss vor der Analyse die Luft getrocknet werden. Für die Trocknung wird eine Trocknungsfalle mit Magnesiumperchlorat ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) befüllt. Laut Datenblatt (Merck KGaA) ist für eine effiziente Trocknung eine Strömungsgeschwindigkeit zwischen 5 und 15 ml/min erforderlich. Um den benötigten Durchmesser der Trocknungsfalle gering zu halten, wird die Trocknung der Luftprobe nach der Komprimierung durchgeführt, denn dann ist die lineare Strömungsgeschwindigkeit für ein definiertes Luftvolumen geringer als bei einem kleineren Druck. Um die Kapazität der Trocknungsfalle zu erhöhen, wird nur die Luft getrocknet, die analysiert wird (siehe Abbildung 2.1). Bei einem gesamten Probenfluss von 2 l/min, einem absoluten Druck von 3 bar und einer linearen Strömungsgeschwindigkeit von 10 m/min ist ein Durchmesser von mindestens 0,9 cm erforderlich. Die Aufnahmekapazität wird durch die Länge der Trocknungsfalle bestimmt. Die potentielle Wasseraufnahme liegt bei ca. 40 % des Eigengewichts des Adsorbens. Bei warmer und gleichzeitig feuchter Luft (30 °C und 100 % Luftfeuchtigkeit) beträgt der Wassergehalt bis zu 30 g/m³. Demnach ist eine Füllmenge von 10 g (16 cm Fülllänge) für mindestens eine Betriebsstunde ausreichend. Bei Temperaturen unter 30 °C oder geringerer Luftfeuchtigkeit erhöht sich die Betriebsdauer, ohne dass die Fallenkapazität erreicht wird.

Tests haben bestätigt, dass das verwendete Magnesiumperchlorat die Analyse von PFC nicht beeinflusst. Die Menge des Magnesiumperchlorat und die Luftfeuchtigkeit vor der Trocknung haben keine Auswirkungen auf Peakflächen und Retentionszeiten.

Die Probenleitung und die Trocknungsfalle stellen ein Volumen dar, weshalb Luftproben von aufeinander folgenden Messzyklen vermischt werden. Beim Umschalten in den Kalibriermodus würde daher nicht nur das Gas des Kalibrierstandards angereichert, sondern auch die vorhandenen Reste in den Leitungen und der Trocknungsfalle. Um dieses Problem zu beheben, müssen die Probenleitung und die Trocknungsfalle mit der zu analysierenden Luft gespült werden. In Modul 1 befindet sich ein Ventil an der Probenleitung mit dem die Leitung gespült werden kann. Die Spüldauer muss in Abhängigkeit des Leitungsdrucks, des Volumens der Trocknungsfalle und dem Spülfluss für jede Konfiguration neu bestimmt werden. Für jede Konfiguration des Gerätes muss die Spüldauer in Abhängigkeit der Probenleitung und der Trocknungsfalle neu bestimmt werden.

5.4 Charakterisierung der Fokussierfalle

5.4.1 Durchbruchsvolumen der Fokussierfalle

Das Durchbruchsvolumen (abgekürzt BTV von engl. *Breakthrough Volume*) eines Adsorbentmaterials ist eine wichtige Größe. Es ist als das Gasvolumen definiert, welches erforderlich ist, um einen Analyten bei einer spezifischen Temperatur aus dem entsprechenden Adsorbensbett zu spülen. Die Ermittlung des Durchbruchsvolumens ist von besonderer Bedeutung, denn es muss bei der Anreicherung sicher gestellt werden, dass die Analyten während des Adsorptionsvorgangs nicht aus dem Adsorbensbett gespült werden [Riba et al., 1991]. Das Durchbruchsvolumen ist abhängig von Temperatur, Packungsmaterial, Geometrie der Adsorbensfalle und Probenfluss. Um ein möglichst großes Durchbruchsvolumen zu erhalten, muss die Adsorptionstemperatur gering gehalten werden.

In den meisten veröffentlichten Studien zu PFC-Messungen wird als Adsorber Carbotrap [Hassoun et al., 2000] oder Carboxen [Simmonds et al., 2002; Galdiga und Greibrokk, 2000; Kim et al., 2002] verwendet. Galdiga und Greibrokk sowie Simmonds et al., verwenden Carboxen 569 und zeigten, dass sich dieses Adsorbens besonders gut für PFC eignet. Eine Besonderheit von Carboxen 569 ist eine hydrophobe Oberfläche, wodurch eine Anreicherung ohne Wasseraufnahme möglich ist. Da bei HAGAR-IV die Luftproben vor der Analyse getrocknet werden, kann auf diese Eigenschaft verzichtet werden. Carboxen 1000 besitzt eine größere Oberfläche als Carboxen 569 (nach Sigma Aldrich: $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ anstatt $485 \text{ m}^2/\text{g}$), adsorbiert stärker und besitzt ein größeres Durchbruchsvolumen [O'Doherty et al., 1993]. Carboxen 569 wird häufig für die Adsorption von leichtflüchtigen organische Verbindungen (VOC) und Carboxen 1000 für die Adsorption von sehr leichtflüchtigen organischen Verbindungen verwendet [Ojala, 2008].

Um große Restriktionen während der Anreicherung zu vermeiden, darf die Korngröße des Adsorbens nicht zu klein sein. Für einen ausreichend großen Adsorbtionsfluss ist eine Korngröße von 0,85-0,3 mm (mesh size: 20-45) erforderlich. Carboxen 1000 ist nur in den Korngrößen 0,35–0,25 mm (mesh size: 40-60) oder kleiner erhältlich. Daher wird für HAGAR-IV-GC/MS Carboxen 572 verwendet. Carboxen 572 ist nur in der Korngröße 0,85-0,3 mm (mesh size: 20-45) erhältlich, von den Adsorptionseigenschaften mit Carboxen 1000 vergleichbar und besitzt eine Oberfläche von $1100 \text{ m}^2/\text{g}$. Studien zur Messung von PFC sind bisher nicht durchgeführt worden.

Für die im Folgenden beschriebene Versuchsreihe wurde das Adsorptionsrohr der Fo-

kussierfalle mit einer Kombination aus Carboxen 569 und Carboxen 572 gefüllt. Die Füllmenge betrug jeweils ca. 20 mg, was einer Füllstrecke von jeweils 3 cm entspricht. Durch die Kombination beider Adsorbentien ist eine größere Bandbreite der adsorbierten Analyten zu erwarten.

Angereichert wurde zwischen 0 °C und -15 °C mit einem Adsorptionsfluss von 450 ml/min. Die Adsorptionstemperatur konnte nicht exakt ermittelt werden, da die Fokussierfalle während der Adsorption weiter abkühlt. Die Anreicherung hat immer bei 0 °C begonnen und je nach Adsorptionsdauer wurden verschiedene Endtemperaturen erreicht. Abbildung 5.12 zeigt die resultierende Peakfläche bei Variation des Adsorptionsvolumens. Für jeden Datenpunkt wurden 4-7 Messungen gemacht. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Messungen wieder. Die eingezeichnete Gerade ist ein linearer Fit durch die Datenpunkte. Wie zu sehen ist, ist bis zu einem Adsorptionsvolumen von 1,3 Liter kein Durchbruch zu erkennen.

Simmonds et al. [2002] verwenden ausschließlich Carboxen 569 (10 mg) als Adsorbens. Sie reichern bis zu 3 l bei -50 °C an. Ein Temperaturunterschied von ca. 40 °C bedeutet, dass sich die Wanderungsgeschwindigkeiten der Analyten vervierfachen [Kolb, 2002]. Demnach ist bei ca. 20 mg Carboxen 569 und einer Adsorptionstemperatur von -10 °C kein Durchbruch bis 1,5 l zu erwarten. Bei HAGAR-IV wird zusätzlich 20 mg Carboxen 572 verwendet, weshalb das Durchbruchsvolumen bei mindestens 3 l liegen sollte, falls Carboxen 572 ähnlich adsorbiert wie Carboxen 569.

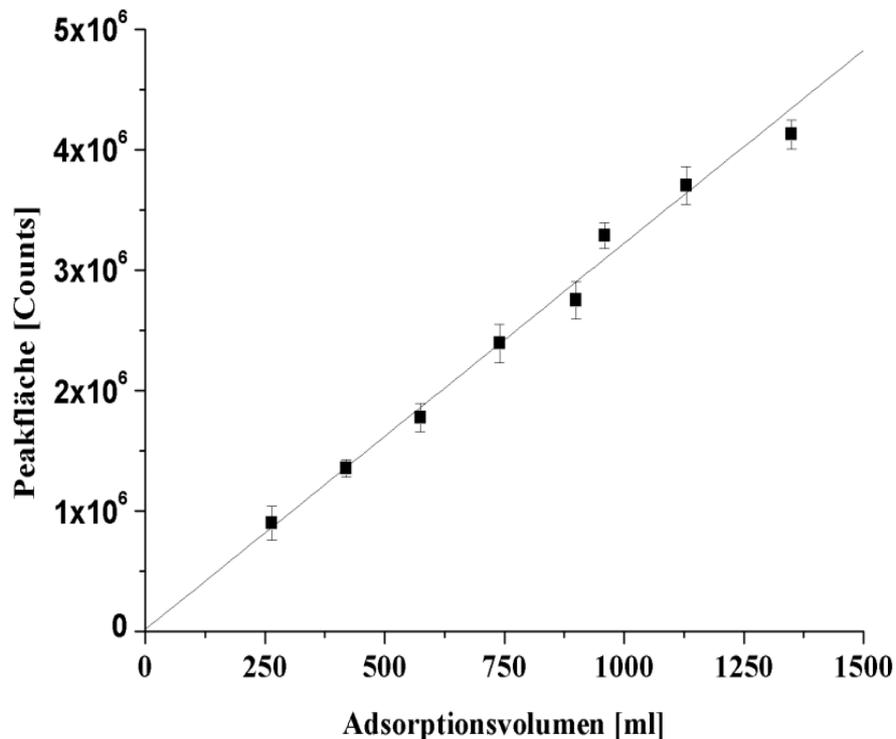


Abbildung 5.12: Peakfläche in Abhängigkeit des Adsorptionsvolumens bei 0 °C Adsorptionstemperatur. Die Gerade beschreibt einen linearen Fit der Daten. Es ist kein Durchbruch zu erkennen.

Für die Analyse von PFC ist eine Probenmenge von 0,5 l ausreichend. Da das Durchbruchsvolumen bei 0,5 l Adsorptionsvolumen nicht erreicht wird, kann bei einer höheren Temperatur angereichert werden. Um das Durchbruchverhalten bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen, wurden 0,44 l Standard in 55 s bei verschiedenen Temperaturen angereichert. Bei dieser Versuchsreihe kühlte die Fokussierfalle während der Adsorption ebenfalls weiter ab. Bei Beendigung der Adsorption herrschte die niedrigste Adsorptionstemperatur. Bei fortschreitender Adsorption verringerte sich die Temperaturdifferenz zwischen Fokussierfalle und Kühlkörper, weshalb die erreichte Endtemperatur als Adsorptionstemperatur bezeichnet wird. In Abbildung 5.13 ist die Peakfläche bei verschiedenen Adsorptionstemperaturen dargestellt. Jeder Datenpunkt zeigt den Mittelwert aus drei Messungen mit der jeweiligen Standardabweichung. Es ist zu sehen, dass die Peakfläche nicht konstant bleibt, dennoch bei hohen Adsorptionstemperaturen nicht kleiner wird. Das bedeutet, dass die Adsorption bei 80 °C ohne Signalverlust durchgeführt werden kann. Die Signalschwankungen sind durch langsame Schwankungen der Sensitivität des Detektors zu erklären (siehe Kapitel 5.5).

Auch wenn 80 °C für eine vollständige Adsorption ausreichen, ist es von chromatographischem Vorteil, bei einer kälteren Temperatur anzureichern. Die Analyten werden aufgrund besserer Adsorptionseigenschaften des Adsorbens in einem kleineren Adsorbensvolumen angereichert und werden dementsprechend in ein kleineres Trägergasvolumen desorbiert. Dadurch entsteht ein schmalerer Probenaufgabepeak.

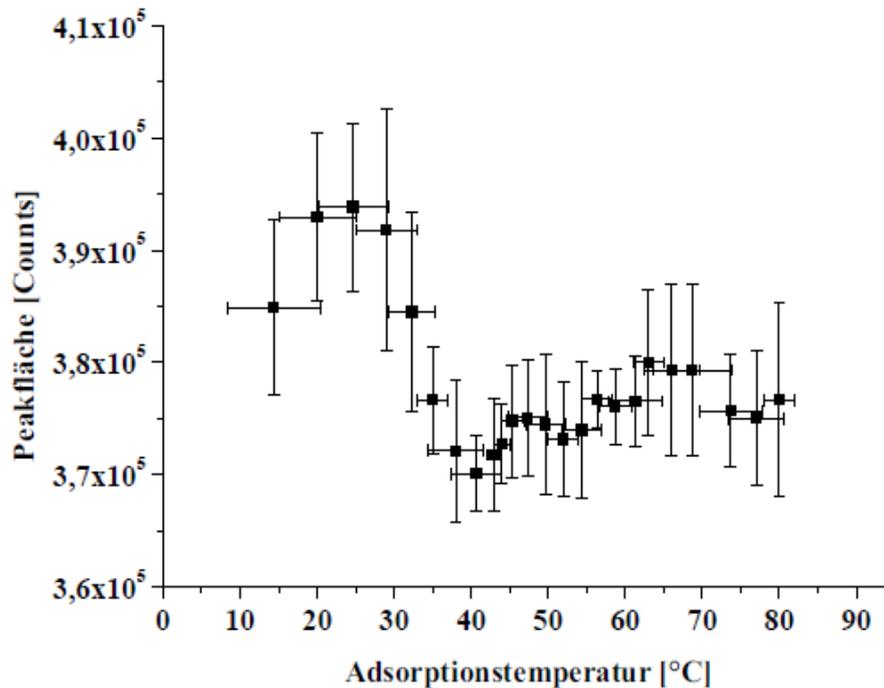


Abbildung 5.13: Peakfläche in Abhängigkeit der Adsorptionstemperatur. Das Adsorptionsvolumen ist 440 ml. Es ist kein Durchbruch zu erkennen.

5.4.2 Desorptionseigenschaften der Fokussierfalle

In diesem Teil der Charakterisierung wurde die Desorption der Fokussierfalle untersucht. Bei allen Versuchen wurde ein Adsorptionsdruck von 2,3 bar eingestellt, wodurch ein Adsorptionsfluss von ca. 400 ml/min entstand. Bei der Analyse der Peaks ergaben sich immer leicht unterschiedliche Peakflächen, da die Luftproben aus einer Druckluftflasche waren. Dieser Druckluftflasche wurden konzentrierte Analyten beigemischt. Der Heizvorgang der Fokussierfalle wurde immer eine Sekunde nach Ventilschaltung in den Desorptionsmodus begonnen. Die erreichte Desorptionstemperatur betrug ca. 250 °C. Der Säulenvordruck wurde immer auf 1,6 bar reguliert.

Für die Desorption standen vier verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung:

1. Reguläre Probenübergabe
2. Refokussierung auf der Vorsäule (siehe Anhang A)
3. Evakuierung der Fokussierfalle vor dem Desorptionsschritt
4. Kombination aus Punkt 2 und 3.

Die jeweiligen Säulentemperaturen wurden immer so angepasst, dass sich die Retentionszeiten der betrachteten Analyten möglichst wenig änderten. Somit waren unterschiedliche Peakbreiten aufgrund unterschiedlicher Retentionszeiten ausgeschlossen. Für die Hauptsäule wurden Temperaturen zwischen 170 und 190 °C gewählt.

Das Refokussieren der Analyten mittels Vorsäule erfolgte bei 80 °C. 10 Sekunden nach Ventilschaltung erfolgte eine kontrollierte Aufheizung auf 200 °C mit einer Heizrate von 10 °C/s.

Die Evakuierung der Fokussierfalle wurde über das eingebaute Backflushventil durchgeführt. Dafür wurde das Backflushventil bei dem Übergang in den Desorptionsmodus geöffnet. Auf der Rückseite des Backflushventils war eine Miniaturpumpe angebracht, womit das Volumen der Fokussierfalle innerhalb einer Sekunde vom Adsorptionsdruck (2,3 bar) auf 0,8 bar abgesenkt wurde. Die Verwendung eines Backflushventils in der Konfiguration „normally-open“ war erforderlich, da die Konfiguration „normally-closed“ nie vollständig dicht war.

In Tabelle 5.1 ist eine Auswertung der vier Messmodi zu sehen. Die Auswertung bezieht sich auf die Analyten F12, C₂Cl₄ und CH₂Br₂. Der angegebene Fehler ist die Standardabweichung aus jeweils 10 Messungen. Es wird deutlich, dass eine reguläre Probenübergabe die schlechtesten Resultate liefert. Eine Fokussierung auf der Vorsäule bringt eine kleine Verbesserung in der Peakhalbwertsbreite.

Die Methode der Druckminderung bringt im Vergleich zur regulären Probenübergabe ebenfalls einen deutlichen Fortschritt. Beide Resultate der verwendeten Fokussierungsmethoden stimmen im Rahmen des Fehlers überein. Wie erwartet, liefert die vierte Methode das beste Resultat. Die Peakbreiten der Analyten mit einer langen Retentionszeit stimmen im Rahmen des Fehlers überein. Es wird deutlich, dass die Analyten mit kurzer Retentionszeit von diesem Verfahren profitieren, da die Analyten mit einer kurzen Retentionszeit durch die angewendete Temperaturrampe nicht vollständig fokussiert werden. Die Verweildauer in der Vorsäule ist dafür nicht lang genug.

Tabelle 5.1: Peakhalbwertsbreite von F12, C₂Cl₄ und CH₂Br₂ in Abhängigkeit der Probenübergabetechnik:

	F12 FWHM [s]	C ₂ Cl ₄ FWHM [s]	CH ₂ Br ₂ FWHM [s]
Reguläre Probenübergabe	8,51 ± 1,19	16,8 ± 4,11	6,42 ± 1,19
Fokussierung auf der Vorsäule	4,19 ± 0,78	5,99 ± 2,94	5,09 ± 1,20
Fokussierung durch Druckverminderung	3,42 ± 0,71	6,33 ± 1,53	4,88 ± 0,65
Fokussierung auf der Vorsäule und durch Druckverminderung	2,40 ± 0,55	4,69 ± 1,59	3,65 ± 0,82

In Abbildung 5.14 sind Ausschnitte der verwendeten Chromatogramme zu sehen. Für den Ausschnitt auf der linken Seite wurde keine Fokussierung durchgeführt. Auf der rechten Seite ist für einen Vergleich ein Ausschnitt zu sehen, in dem beide Fokussierungsmethoden angewendet werden. Es ist ein deutlicher Unterschied hinsichtlich Peakbreiten und Trennung zu sehen.

Es gibt noch weitere Gründe, weshalb auf die Evakuierung der Fokussierfalle nicht verzichtet werden kann. Bei jeder Ventilschaltung in den Desorptionsmodus erfolgt durch den erhöhten Adsorptionsdruck einen ungehinderter Druckstoß. Der Adsorptionsdruck wird bei der Ventilschaltung zum Säulenvordruck. Dieser Druckstoß kann in allen Massenspuren des MSD beobachtet werden (Peak bei 200 s in Abbildung 5.14). Teilweise kann der Druckstoß den MSD so sehr stören, dass ein unkontrolliertes Rauschen entsteht, wodurch Messungen nicht mehr möglich sind.

Außerdem entsteht durch die Luft in der Fokussierfalle ein weiterer unerwünschter Effekt. Der einzige Weg aus dem Messsystem hinaus führt durch die Trennsäule und den MSD. Da der Säulenvordruck höher ist als der eingestellte Wert, dient die reguläre Luft als Trägergas. Es kommt zu den unten aufgeführten Folgeerscheinungen:

1. Der Druck in der Vakuumkammer steigt an, wodurch die Sensitivität des MSD sinkt. Das Pumpensystem muss das Vakuum wieder herstellen, bevor das Massenspektrometer messbereit ist. Dieser Vorgang kann bis zu 30 Sekunden dauern.
2. Mit der Luft gelangt Sauerstoff in die Messkammer. Sauerstoff verringert die Lebensdauer der Glühkathode (Filament) des MSD. Die Lebenserwartung eines Filaments liegt mit dieser Methode unter einem Monat. Außerdem oxidieren die heißen Oberflächen des MSD mit Sauerstoff. Das kann allerdings durch eine re-

gelmäßige und aufwendige Reinigung kompensiert werden.

3. Das gereinigte Trägergas wird mit Luft vermischt, wodurch Verschmutzungen und Unreinheiten die Analyse beeinflussen. Diese Verunreinigungen werden in der Ionisationskammer ionisiert und verschlechtern die Sensitivität des Messsystems.

Die Punkte 1 und 2 sind bei der Massenspur $m/z = 119$ besonders gut zu beobachten. Der dem CCl_4 zugeordnete Peak ist in der Konfiguration ohne Evakuierung der Fokussierfalle nicht zu sehen.

Als Fazit kann festgehalten werden, dass eine Druckminderung der Fokussierfalle unumgänglich ist. Dadurch wird der Probenübergabepicke schmal, das Messsignal wird erhöht, die Lebensdauer der Filamente steigt und Druckstöße werden vermieden. Als weiteres Resultat kann festgehalten werden, dass eine Refokussierung auf der Vorsäule ebenfalls bessere Peaks liefert. Dabei ist es besonders wichtig, die voneinander abhängigen Größen Starttemperatur, Zeitpunkt der Temperaturrampe und Werte der Temperaturrampe richtig zu wählen. Andernfalls werden manche Analyten nicht refokussiert, wodurch eine schlechte Trennung erfolgt. Alternativ muss die Dauer des Chromatogramms verlängert werden.

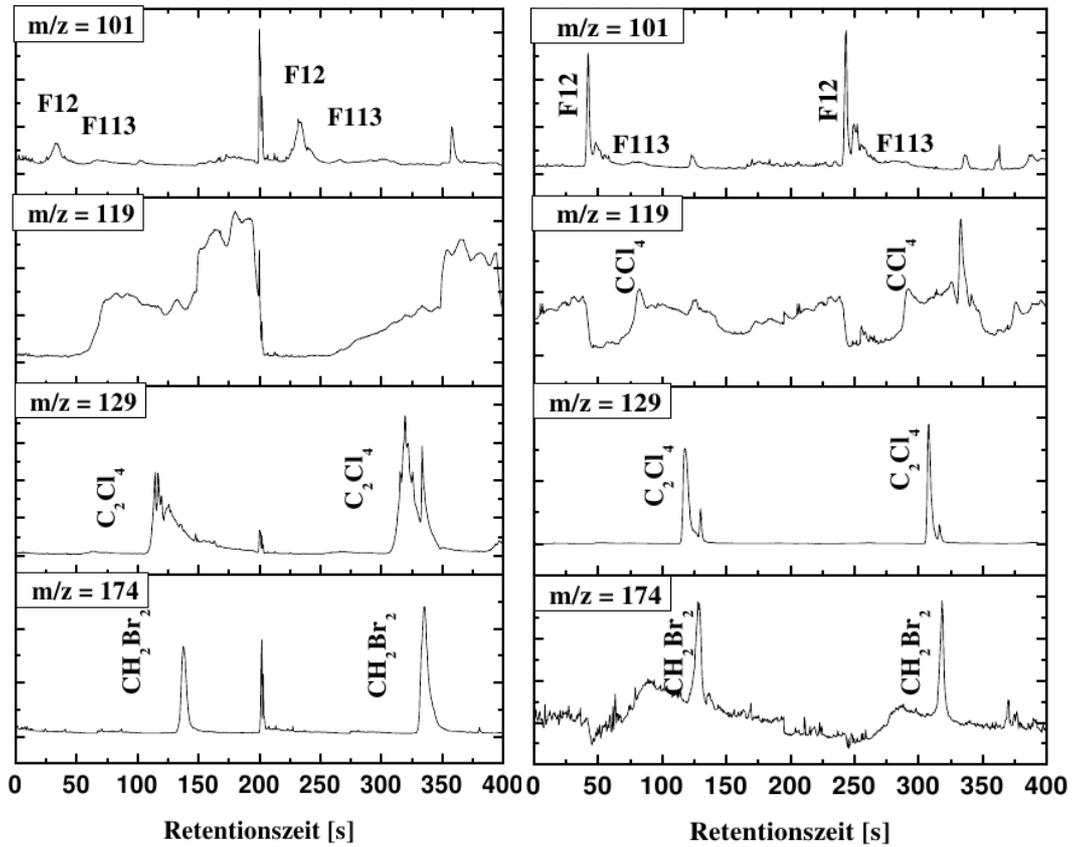


Abbildung 5.14: Chromatogramm mit und ohne Fokussierungstechnik. Links: Ohne Fokussierung; rechts: Evakuierung und Refokussierung.

5.5 Reproduzierbarkeit

Es ist wichtig, dass Messinstrumente reproduzierbare Messergebnisse liefern, da die Reproduzierbarkeit (oder Präzision) oft den größten Teil der Messungenauigkeit verantwortet. Dieses Kapitel dient der Beschreibung von Messreihen, mit denen die Reproduzierbarkeit analysiert wird. Abbildung 5.15 zeigt das Detektorsignal des Analyt PMCP (Mischungsverhältnis ca. 11 ppt) von 48 aufeinander folgenden Messungen. Jeder Messzyklus dauerte drei Minuten mit 55 Sekunden Anreicherung. Die Adsorptionsmenge betrug ca. 440 ml und wurde bei der jeweiligen Peakfläche durch Normierung berücksichtigt. Es ist zu sehen, dass das Detektorsignal nicht konstant ist. Zu Beginn der Messreihe schwankt das Detektorsignal stark. Diese Schwankungen treten immer auf, wenn das Massenspektrometer nach längerer Messpause (Stunden) in Betrieb genommen wird. Vermutlich entsteht dieses Verhalten durch Temperaturänderungen, die durch das glühende Filament entstehen. Bei dieser Versuchsreihe sind 7-8 aufeinander folgende Messwerte betroffen. Dies entspricht einer Zeit von 21-24 Minuten. Anschließend ist eine Drift des Signals zu sehen. Diese Drift kann durch entsprechende Kalibrationen berechnet und bei der Datenauswertung berücksichtigt werden.

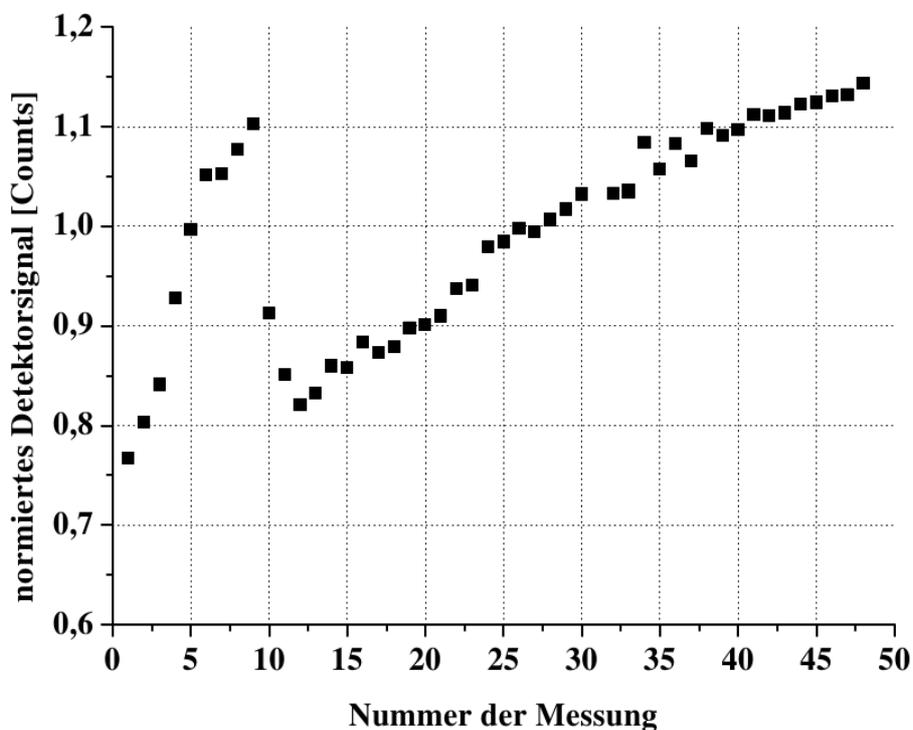


Abbildung 5.15: Normiertes Detektorsignal einer Langzeitmessung mit 48 Messungen über 2,4 Stunden.

In Abbildung 5.16 sind die normierten Detektorsignale der Messungen 9-37 in Schwarz dargestellt. Dienen die Messwerte der 12. und 40. Messung als Kalibrierpunkte, ergibt sich die schwarze Kalibriergerade. Werden alle Werte auf die Kalibrationsgerade normiert, entsteht das blau dargestellte korrigierte Detektorsignal. Um die Reproduzierbarkeit für diese Messreihe zu erhalten, wird die Standardabweichung der blauen Datenpunkte abzüglich der Kalibrierpunkte errechnet:

$$\sigma(X) = \sqrt{\frac{1}{n-3} \sum_{i=2}^{n-1} (X_i - \mu)^2} . \quad (5.1)$$

Bei dieser Gleichung ist n die Anzahl der Messungen inklusive der Kalibrierpunkte, X_i der Messwert der i -ten Messung und μ der Erwartungswert. Der Erwartungswert ist nach der Normierung der Messwerte: $\mu = 1$. Die Kalibrierpunkte werden für die Errechnung der Standardabweichung nicht berücksichtigt, da diese definitionsgemäß 1 sind. Die Standardabweichung der 28 Messungen beträgt 1,4 %.

Ist das Messsystem über einen längeren Zeitraum in Betrieb, verringern sich die Detektordrift und die Temperaturschwankungen im Messsystem. Dann wird eine bessere Reproduzierbarkeit erzielt. In Abbildung 5.17 sind die normierten Detektorsignale der 39. bis 48. Messung zu sehen. Beide Randpunkte dienen als Kalibrierpunkte. Durch Normierung mit der Kalibriergeraden entstehen die blauen Messwerte. Die 8 Mischungsverhältnisse liefern eine Standardabweichung nach Gleichung 5.1) von 0,5 %. Bei identischem Verfahren entsteht für PMCH eine Reproduzierbarkeit von 0,6 %.

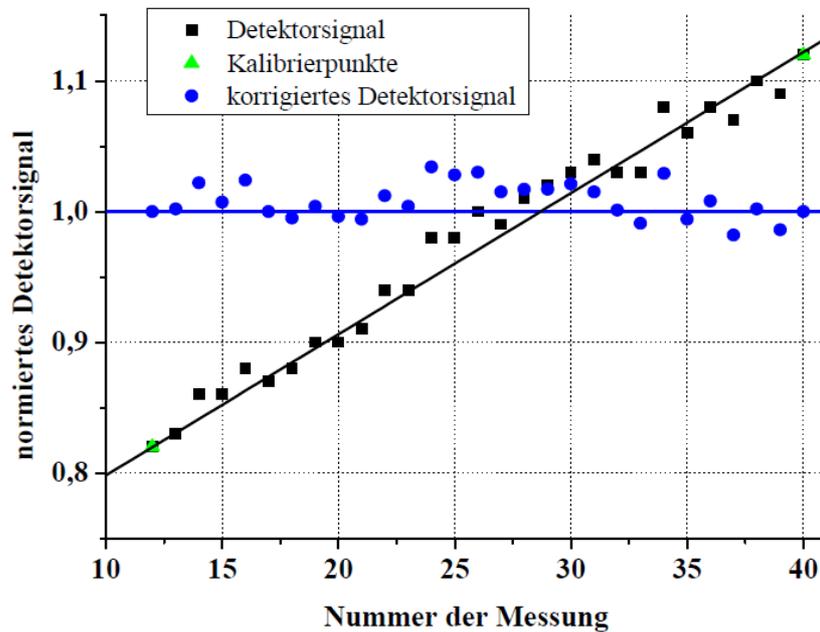


Abbildung 5.16: Normiertes Detektorsignal einer Langzeitmessung über 87 Minuten mit 29 Messungen. In Schwarz: Unkorrigiertes Detektorsignal mit einer Kalibriergeraden durch einen linearen Fit durch die grünen Kalibrierpunkte. In Blau: Korrigiertes Detektorsignal.

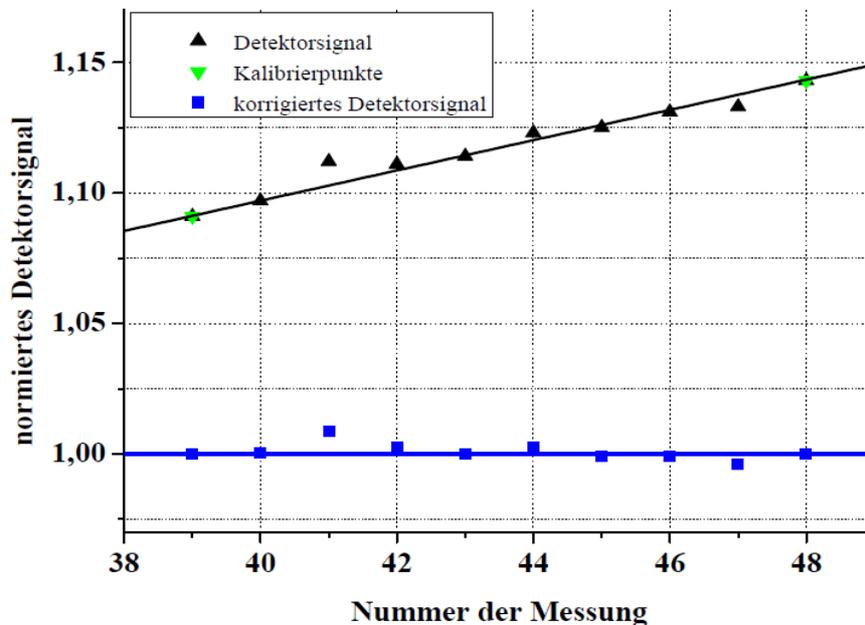


Abbildung 5.17: Normiertes Detektorsignal von 10 aufeinander folgenden Messungen (11 ppt). Schwarz: unkorrigiertes Detektorsignal; Grün: Kalibrierpunkte mit zugehöriger Kalibriergerade; Blau: Detektorsignal mit der schwarzen Kalibriergeraden korrigiert.

Bei kleineren Mischungsverhältnissen wird die Reproduzierbarkeit schlechter. In Abbildung 5.18 ist eine Messreihe von 10 aufeinander folgenden Messungen gezeigt. Außenluft wurde mittels Einlasssystem komprimiert und die Reproduzierbarkeit des gesamten Systems ermittelt. Für PMCP ergab sich eine Reproduzierbarkeit von 1,6 % und für PMCH 3,4 %. Die Reproduzierbarkeit der Messungen für PMCH ist schlechter als die für PMCP, da es Überlagerungen von anderen Peaks gibt, wodurch ein Fehler bei der Peakintegration entsteht. Außerdem ist das Signal-Rausch-Verhältnis (S/N aus dem englischen von *Signal to Noise*) für PMCH schlechter als für PMCP. Das erste zugehörige Chromatogramm ($m/z = 300$ für PMCP und $m/z = 350$ für PMCH) ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Das Rauschen wurde aus dem Chromatogramm an der Basislinie abgelesen und ist der Wert von Peakspitze zu Talspitze. Das Signal-Rausch-Verhältnis beträgt für PMCP ca. 60. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist für PMCH kleiner (ca. 15) und der Peak ist breiter. Für die Analyten ergeben sich Peakbreiten von ca. 7 s bzw. 10 s. Der Peak der dem Analyt PMCH zugeordnet wird, hat ein größeres Rauschen und ist nicht von nachfolgenden Peaks getrennt.

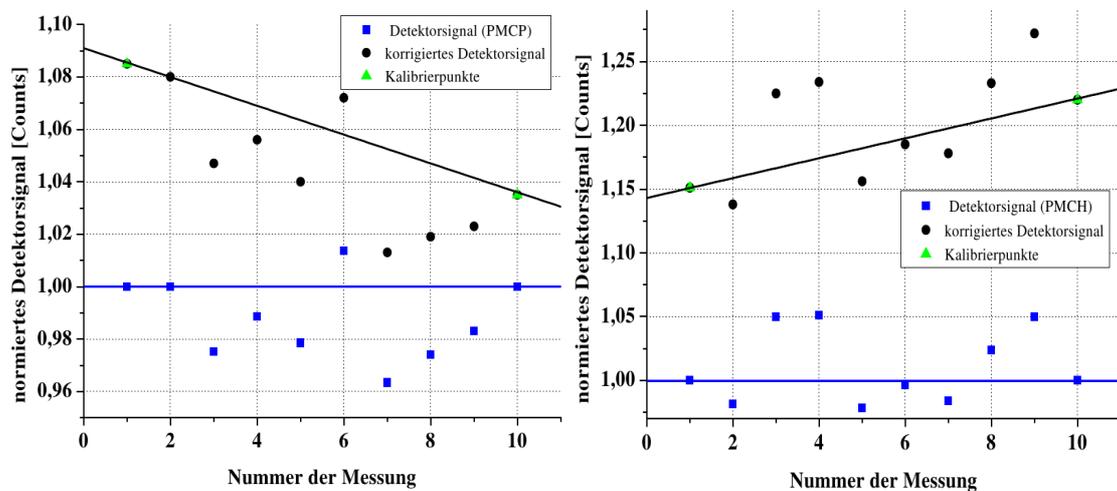


Abbildung 5.18: Normiertes Detektorsignal von 10 aufeinander folgenden Messungen (Außenluft). Links PMCP, rechts PMCH. Schwarz: Unkorrigiertes Detektorsignal; grün: Kalibrierpunkte mit zugehöriger Kalibriergerade; blau: Detektorsignal mit der schwarzen Kalibriergeraden korrigiert.

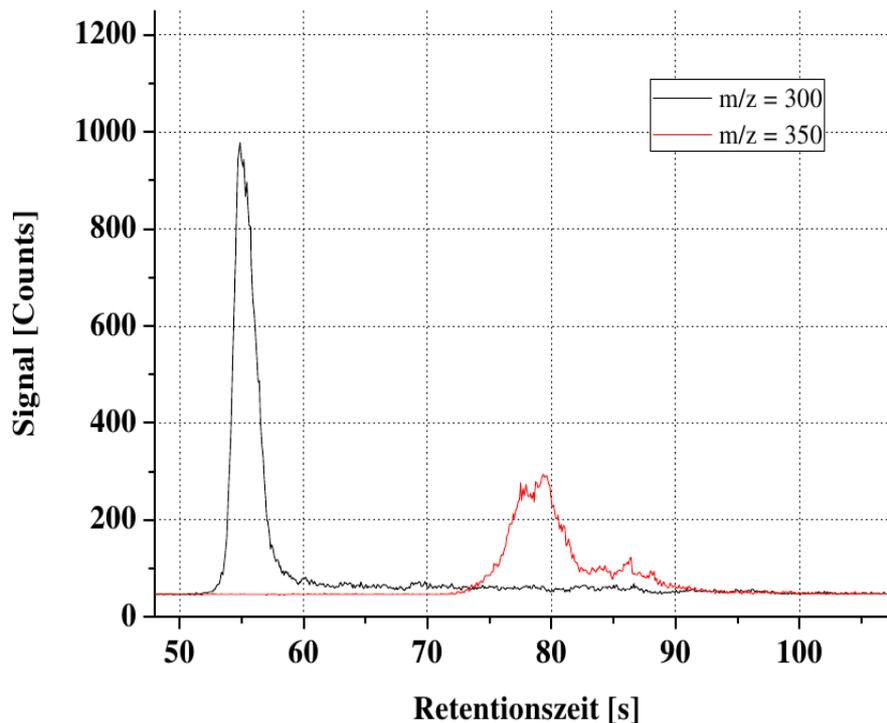


Abbildung 5.19: In Schwarz ist die Massenspur $m/z = 300$ mit dem PMCP-Peak dargestellt. Rot ist die Massenspur $m/z = 350$ dargestellt. Mit $m/z = 350$ wird der Analyt PMCH gemessen, der nicht vollständig von anderen Analyten getrennt wird.

Alle Tests zur Reproduzierbarkeit sind eine Momentaufnahme des Messsystems. Die Reproduzierbarkeit wird durch viele Faktoren beeinflusst. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist eine wichtige Größe, die eine Limitierung der Reproduzierbarkeit bedingt. Ist das Messsignal zu gering oder das elektronische Rauschen des Gerätes zu hoch, so ergibt sich eine schlechtere Reproduzierbarkeit. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist eine Messgröße für die Sensitivität des Messsystems. Folgende Faktoren beeinflussen die Sensitivität:

1. Oxidation: Bei jedem Messzyklus wird die Fokussierfalle nicht vollständig von Sauerstoff befreit. Der Sauerstoff gelangt durch die Kapillarsäulen in die Ionenkammer des Massenspektrometers. Dort oxidieren die heißen Oberflächen durch den Sauerstoff. Das Filament altert schneller und die Ionisationsausbeute sinkt. Außerdem wird die Sensitivität durch die oxidierten Oberflächen der Ionenquelle negativ beeinflusst. Dieser Sensitivitätsverlust kann durch eine Reinigung der Ionenquelle verkleinert werden.
2. Adsorptionsvolumen: Je größer das Adsorptionsvolumen ist, desto größer ist das

Signal. Durch die Adsorptionsdauer, die gegebene Restriktion der Fokussierfalle und das Durchbruchsvolumen kann das Adsorptionsvolumen jedoch nicht beliebig vergrößert werden.

3. Messfrequenz: Bei jedem Messpunkt wird der Mittelwert eines Zeitintervalls berechnet. Je größer die Messfrequenz ist, desto geringer ist das Zeitintervall. Das Rauschen nimmt zu. Wird die Messfrequenz zu groß gewählt, gibt es zu wenige Datenpunkte, um die Peaks darzustellen. Bei den vorgestellten Tests zur Reproduzierbarkeit wurden die Daten mit einer Frequenz von 8 Hz ausgelesen.

5.6 Linearitätstests

Das HAGAR-IV GC/MS wurde in erster Linie für Tracerexperimente mit PFC entwickelt. Die Mischungsverhältnisse können bei dieser Art von Experimenten große Variabilität aufweisen. Einerseits muss das atmosphärische Hintergrundmischungsverhältnis bestimmt werden und andererseits müssen künstlich erzeugte PFC-Mischungsverhältnisse mit erhöhtem Mischungsverhältnis vermessen werden. Das Mischungsverhältnis für den atmosphärischen Hintergrund liegt bei wenigen ppq. Das künstlich erhöhte Mischungsverhältnis kann bis in den ppb-Bereich reichen. Zwischen diesen beiden Extremfällen liegt ein Faktor von 1000000. Um dem jeweiligen Detektorsignal ein Mischungsverhältnis zuordnen zu können, ist es von Vorteil, wenn sich das Detektorsignal mit steigender Konzentration linear erhöht. Somit sind wenige Kalibrationspunkte für den gesamten Messbereich ausreichend.

Für Linearitätstests standen zwei Methoden zur Verfügung. In der ersten Methode wurde ein dynamisches Gasmischsystem zur Verdünnung eines Gasstandards verwendet [Hembeck, 2008]. Zur Verdünnung wurde synthetische Luft verwendet. In der zweiten Methode wurde die Adsorptionsmenge der Fokussierfalle variiert. Mit dem Detektor wird eine Konzentration nach der Desorption und erneuter Refokussierung gemessen. Ob die Konzentration des adsorbierten Gasstandards bei gleichbleibender Adsorptionsmenge oder die Adsorptionsmenge bei gleichbleibender Konzentration des Gasstandards variiert wird, macht keinen Unterschied. Die jeweilige Adsorptionsmenge kann demnach in eine entsprechende Konzentration bzw. in ein Mischungsverhältnis umgerechnet werden. Die zweite Methode darf angewendet werden, wenn das Durchbruchvolumen des Adsorbens nicht erreicht wird. Im Folgenden wird ein Beispiel zur Linearität im Bereich von 300 ppq bis 22 ppt unter Verwendung der zweiten Methode vorgestellt. Anschließend werden vier Messreihen gezeigt, in denen aus einer Kombination beider Methoden die Linearität des gesamten Messbereichs gezeigt wird.

In Abbildung 5.20 ist die resultierende Peakfläche von PMCP und PMCH unter Variation des Adsorptionsflusses zu sehen. Das Mischungsverhältnis betrug für beide Analyten 11 ppt. Durch eine beliebige Variation der Adsorptionsvolumina haben die Detektordrift und die Kontaminationen im Messsystem keinen systematischen Fehler verursacht. Allerdings entstand dadurch eine größere Streuung der Datenpunkte um den jeweiligen linearen Fit, welche für den Nachweis der Linearität ohne Bedeutung ist. Bei einem regulären Probenvolumen von 450 ml wurde mit diesem Verfahren der Nachweis für eine Linearität in einem Bereich von 300 ppq bis 22 ppt durchgeführt, also wurde ein Faktor von ca. 100 abgedeckt.

Bei Fits quadratischer Funktionen entstehen folgende Gleichungen:

$$D(A)_{PMCP} = (1,6 \pm 3,0) \cdot 10^{-5} \cdot A^2 + (0,37 \pm 0,02) \cdot A + 20,8 \pm 4,9 \quad (5.2)$$

$$D(A)_{PMCH} = (-4,7 \pm 5,0) \cdot 10^{-5} \cdot A^2 + (0,57 \pm 0,05) \cdot A + 40,2 \pm 8,2 \quad (5.3)$$

D ist das integrierte Detektorsignal und A das Adsorptionsvolumen. Bei beiden Gleichungen beträgt der quadratische Anteil im Rahmen des Fehlers null, wodurch eine Linearität gezeigt ist. Andernfalls würde kein linearer Zusammenhang bestehen, und es müsste eine quadratische Kalibrierkurve verwendet werden. Beide Gleichungen weisen einen positiven y-Achsenabschnitt auf. Dieser entsteht durch Kontaminationen des Messsystems mit den verwendeten Analyten. PMCH hat einen höheren Siedepunkt als PMCP und verursacht daher größere Kontaminationen.

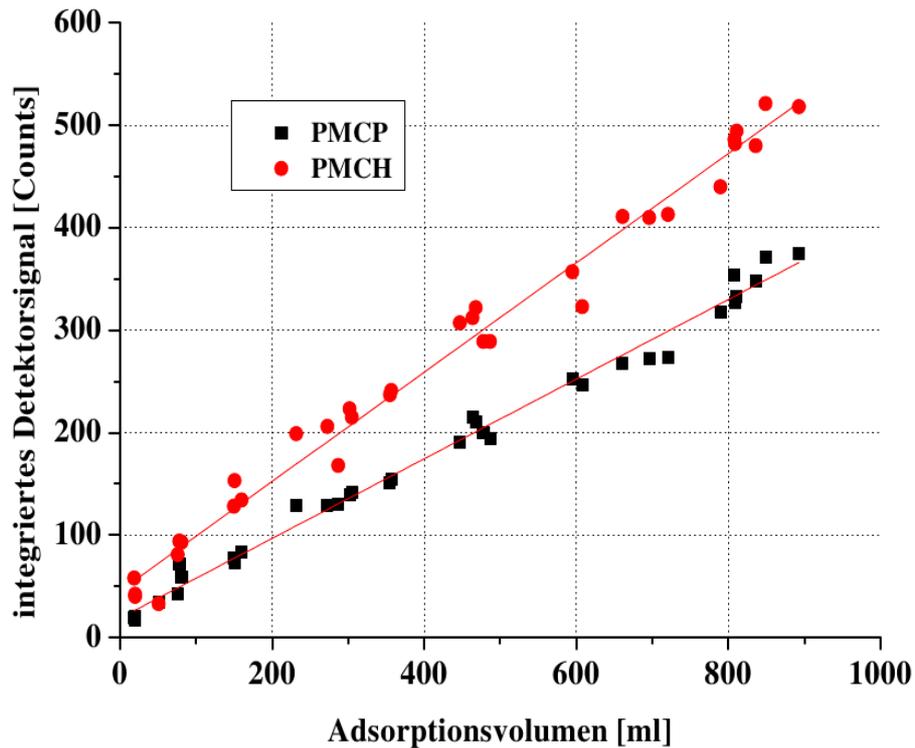


Abbildung 5.20: Das integrierte Detektorsignal ist in Abhängigkeit des Adsorptionsvolumen bei 60 °C Adsorptionstemperatur dargestellt. Die Geraden sind lineare Fits der Datenpunkte. Das Durchbruchsvolumen wird nicht erreicht.

Für den Nachweis der Linearität im gesamten Messbereich wurden vier Messreihen mit zwei verschiedenen Gasstandards durchgeführt. Ein Gasstandard weist Mischungsverhältnisse von jeweils 6,1 ppb auf. Die Genauigkeit des Mischungsverhältnisses ist nicht bekannt. Der zweite Standard wurde mit diesem als Referenz vermessen und Mischungsverhältnisse von $11,5 \pm 1,8$ ppt ermittelt. Alle folgenden Betrachtungen beziehen sich auf den Analyt PMCP. Für PMCH wurde die Linearität auf identische Weise gezeigt.

In der ersten Messreihe wurde der niedrig konzentrierte Gasstandard mittels eines dynamischen Gasmischsystems verdünnt. Der Verdünnungsfaktor lag zwischen ca. 10 und 1000. Für diese Messreihe wurden Mischungsverhältnisse zwischen 0 und 220 ppq erzeugt. In Abbildung 5.21 ist das relative Detektorsignal bezüglich der Mischungsverhältnisse dargestellt. Das jeweilige Mischungsverhältnis ist der Quotient aus dem Mischungsverhältnis des Standards und dem Verdünnungsfaktor. Das relative Detektorsignal ist auf den größten Wert aller vier Messreihen normiert (siehe Abbildung 5.24). Jeder Datenpunkt ist der Mittelwert aus drei bis vier Messungen. Der Fehler in x-Richtung setzt sich aus dem Fehler der Mischungsverhältnisse des verwendeten Gasstandards, dem Fehler des Gasmischsystems und der Ungenauigkeit in der Adsorptionsvolumina zusammen. Der Fehler des Gasmischsystems wurde durch den Fehler der verwendeten Massenflussregler abgeschätzt und liegt zwischen zwei und fünf Prozent. Die Adsorptionsvolumina weisen einen Fehler von weniger als einem Prozent auf. Dieser Fehler wurde durch den Fehler des Massenflussreglers verursacht.

Der Fehler in den Messsignalen ist die Standardabweichung der Messungen. Dieser Fehler ist durch den Fehler des dynamischen Gasmischsystems und des Memory-Effekts größer als die Ergebnisse der Reproduzierbarkeit (siehe Kapitel 5.5). Das dynamische Gasmischsystem liefert nach einem neu eingestellten Mischungsverhältnis nicht sofort den eingestellten Wert. Das liegt an der Spüldauer und dem Memory-Effekt des Systems. Um diesen Effekt zu verkleinern, wurde nach jeder Einstellung eine Spülzeit von drei Minuten eingehalten, bevor gemessen wurde. Dennoch konnten Ungenauigkeiten dem dynamischen Gasmischsystem zugeordnet werden. Die Kontaminationsproblematik des Messsystems wird in Kapitel 5.7 diskutiert. Der Memory-Effekt zwischen zwei Messungen betrug bei dieser Messreihe ca. 30 %, weshalb die Messungsgenauigkeit nach einem neu eingestellten Mischungsverhältnis wächst.

Gleichung (5.4) ist ein quadratischer Fit durch die gezeigten Datenpunkte. S ist dabei das relative Signal und χ das Mischungsverhältnis.

$$S(\chi) = (6,6 \pm 9,7) \cdot 10^{-11} \cdot \chi^2 + (1,43 \pm 0,16) \cdot 10^{-7} \cdot \chi + (1,41 \pm 0,25) \cdot 10^{-6} \quad (5.4)$$

Der quadratische Beitrag ist im Rahmen des Fehlers zu vernachlässigen. Für den Daten-

punkt bei 0 ppq wurde die synthetische Luft vermessen, mit der die Verdünnung im dynamischen Gasmischsystem durchgeführt wurde. Dieser Wert setzt sich aus der Verunreinigung der Gasflasche und des Gasmischsystems zusammen. Mit der Steigung der Geraden kann der Wert der Kontamination bestimmt werden. In dieser Messreihe entspricht die Verunreinigung einem Mischungsverhältnis von ca. 10 ppq. Da zwei Standards mit unterschiedlichen PFC-Konzentrationen gemischt werden, muss gezeigt werden, dass die hier gezeigte Linearität auch der Linearität des Massenspektrometers entspricht.

χ sei das Mischungsverhältnis, das sich aus den Mischungsverhältnissen der PFC der beiden Gasflaschen ergibt. Das Mischungsverhältnis von PFC im Gasstandard sei χ_2 und das Mischungsverhältnis der PFC in der synthetischen Luft χ_3 . Die Verunreinigung des Systems sei b . Das Detektorsignal soll anhand von χ dargestellt werden.

$$S(\chi) = a \cdot \chi + b \quad (5.5)$$

Das mittels dynamischem Gasmischsystem erzeugte Mischungsverhältnis lautet mit dem Verdünnungsfaktor F :

$$\chi = F \cdot \chi_2 + (1-F) \cdot \chi_3 = F \cdot (\chi_2 - \chi_3) + \chi_3 \quad (5.6)$$

Gleichung (5.6) in Gleichung (5.5) eingesetzt ergibt das Signal in Abhängigkeit des Verdünnungsfaktors.

$$S(F) = a \cdot (\chi_2 - \chi_3) \cdot F + a \cdot \chi_3 + b \quad (5.7)$$

Mit dieser Gleichung wird klar, dass die Steigung der Geraden kleiner und der y-Achsenabschnitt vergrößert wird. Dennoch bleibt eine Linearität zwischen dem Detektorsignal S und dem Verdünnungsfaktor F und diese Nachweismethode der Linearität darf verwendet werden.

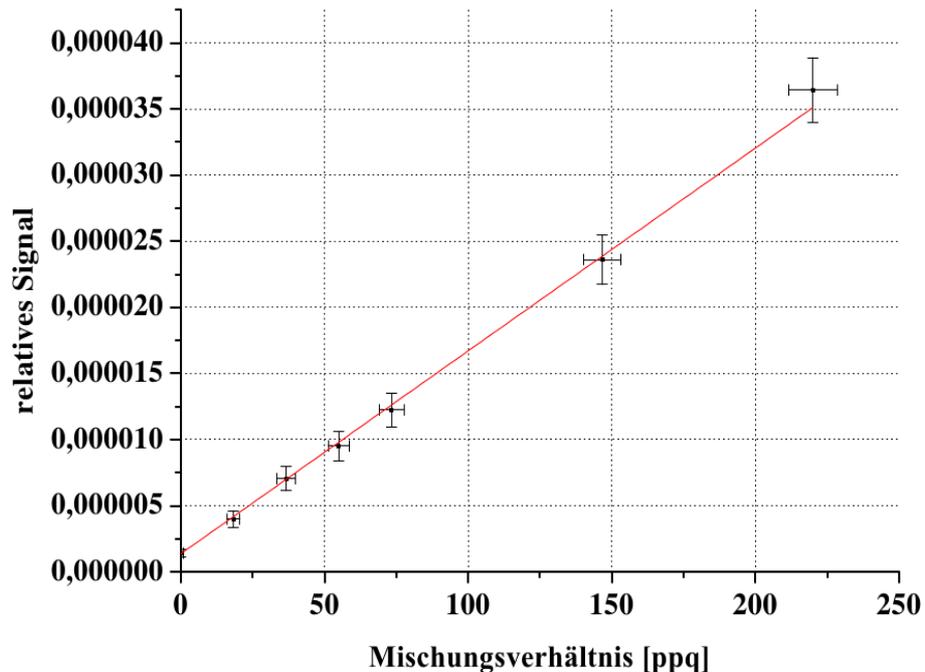


Abbildung 5.21: Die Linearität im Bereich von 0 bis 220 ppq durch Konzentrationsänderungen mittels dynamischem Gasmischsystem.

In der zweiten, dritten und vierten Messreihe wurde der Gasstandard mit den Mischungsverhältnissen von 6,1 ppb verwendet. In der zweiten und dritten Messreihe wurde der Gasstandard mit dem dynamischen Gasmischsystem verdünnt und zusätzlich die Adsorptionsmenge variiert. Mit Hilfe des dynamischen Gasmischsystems wurden Mischungsverhältnisse zwischen 1 und 100 ppt erzeugt. Zusätzliche Variationen in der Adsorptionsmenge gaben Mischungsverhältnisse zwischen 36 und 404 ppq. In der vierten Messreihe wurde die Linearität bei den größten Mischungsverhältnissen überprüft. Dafür wurde lediglich das Adsorptionsvolumen variiert und nicht mit dem dynamischen Gasmischsystem gearbeitet.

Wird das Verfahren der Variation des Adsorptionsflusses verwendet, wird der Fehler des Mischungsverhältnisses und des Detektorsignals größer. Die Adsorptionsmenge schwankt von Messung zu Messung. Demnach schwankt das Mischungsverhältnis ebenfalls und die Standardabweichung der Adsorptionsmenge ist Teil des Fehlers. Kleine Adsorptionsvolumina sind von diesem Fehler stärker betroffen als große, da eine prozentual größere Streuung entsteht. Der Fehler des Messsignals wird ebenfalls größer, da

sich die Standardabweichung des Messsignals für ein Mischungsverhältnis vergrößert.

In Abbildung 5.22 ist die erste und dritte Messreihe dargestellt. Bei der dritten Messreihe wurde das Mischungsverhältnis durch Variation des Adsorptionsflusses verändert. Der Verdünnungsfaktor des dynamischen Gasmischsystems war dabei konstant. In Abbildung 5.23 ist der Messbereich der zweiten Messreihe abgebildet. In Abbildung 5.24 ist das Resultat der vierten Messreihe dargestellt. Die zugehörigen quadratischen Fits liefern:

$$S_{2/3}(\chi) = (1,78 \pm 3,5) \cdot 10^{-14} \cdot \chi^2 + (1,56 \pm 0,02) \cdot 10^{-7} \cdot \chi + (1,87 \pm 0,15) \cdot 10^{-5} \quad (5.8)$$

$$S_4(\chi) = (1,23 \pm 1,25) \cdot 10^{-15} \cdot \chi^2 + (1,56 \pm 0,04) \cdot 10^{-7} \cdot \chi + (1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \quad (5.9)$$

Alle Fits [Gleichungen (5.4), (5.8) und (5.9)] haben im Rahmen der Genauigkeit keinen quadratischen Anteil. Außerdem sind alle linearen Anteile identisch. Nur die y-Achsenabschnitte unterscheiden sich. Nach Gleichung (5.7) handelt es sich hierbei um eine unterschiedliche Systemkontamination. Das Messsystem konnte bei jeder Messreihe nur mit der jeweiligen maximalen Konzentration kontaminiert werden, weshalb die y-Achsenabschnitte variieren.

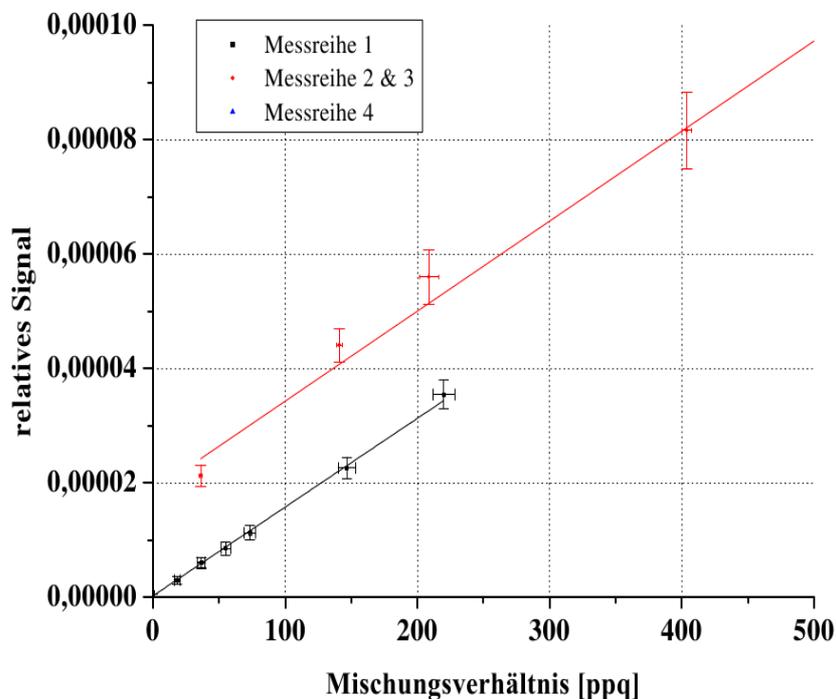


Abbildung 5.22: Linearität im Bereich von 20 bis 500 ppq durch Konzentrationsänderungen mittels dynamischem Gasmischsystem. Bei Messreihe 3 wurde zusätzlich die Adsorptionsmenge variiert.

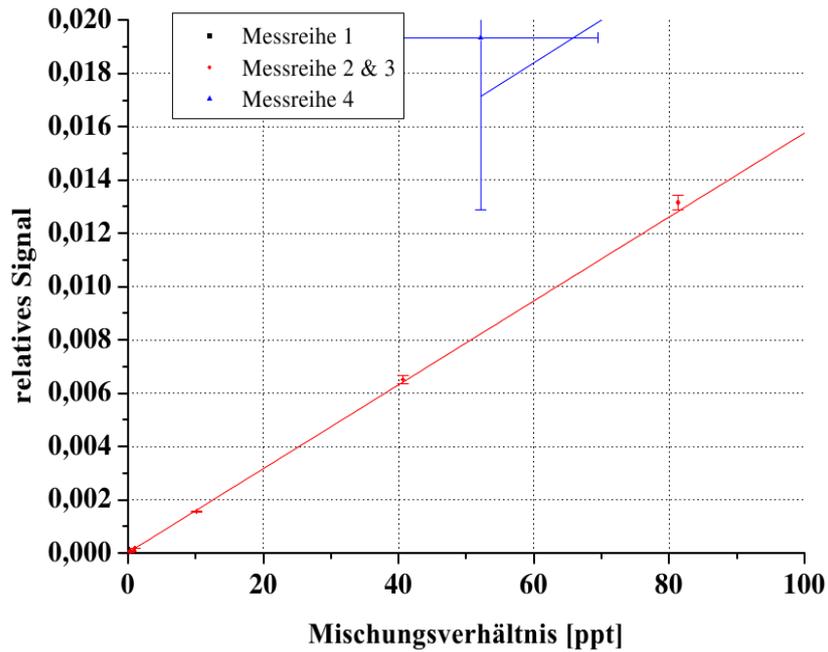


Abbildung 5.23: Linearität im Bereich von 0,1 bis 100 ppt durch Konzentrationsänderungen mittels dynamischem Gasmischsystem. Bei Messreihe 3 wurde zusätzlich die Adsorptionsmenge variiert. In Blau ist ein Datenpunkt der vierten Messreihe zu sehen.

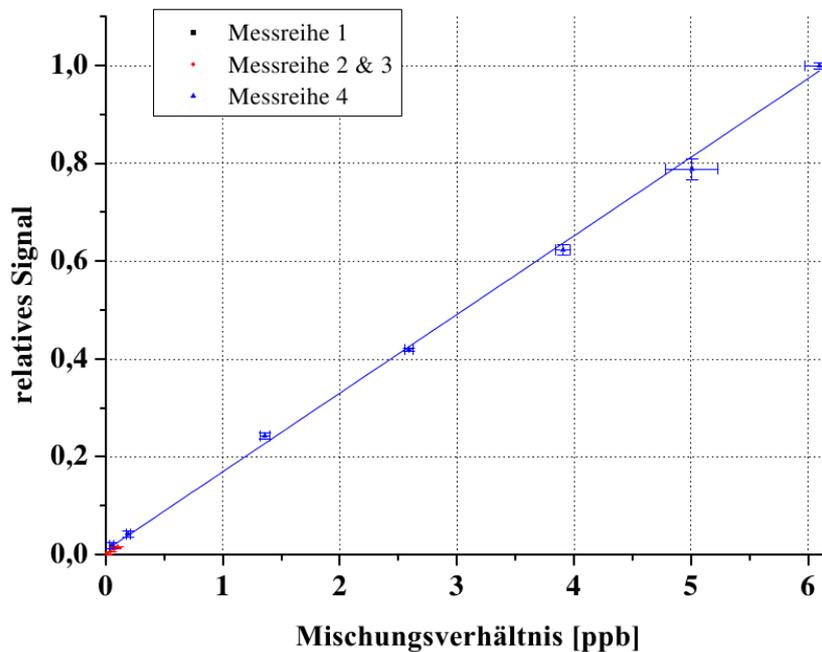


Abbildung 5.24: Das relative integrierte Detektorsignal in Abhängigkeit des Mischungsverhältnis durch Variation des Adsorptionsvolumen bei 60 °C Adsorptionstemperatur. Die Mischungsverhältnisse liegen zwischen 52 ppt und 6,1 ppb.

5.7 Kontaminationsproblematik

Soll der atmosphärische Hintergrund der PFC (ca. 10 ppq) vermessen werden, so ist mit einer hohen Reinheit zu arbeiten. Kontaminationen, die das Messsignal im Messsystem erhöhen, reduzieren die Aussagekraft der Messungen. In diesem Kapitel werden Auswirkungen der Kontamination des gesamten Messsystems charakterisiert und Lösungsvorschläge diskutiert.

PFC-Wolken, die erhöhte Mischungsverhältnisse aufweisen, verunreinigen das Messsystem mit erhöhten Mischungsverhältnissen. Verlässt das Flugzeug diese PFC-Wolke, kann das Mischungsverhältnis bei zwei aufeinander folgenden Messungen um einen Faktor 1000 oder mehr reduziert sein. Um diese Kontaminationen zu simulieren, wurden mit dem Messsystem Luftproben mit hoher PFC-Mischungsverhältnissen vermessen. Dafür wurde dem Adsorptionsfluss das Gas eines Gasstandards mit bekannten Mischungsverhältnissen beigemischt. Anschließend wurde zur Reinigung des Messsystems Außenluft angereichert und das Messsignal der Folgemessungen analysiert. Durch diese Vorgehensweise kann geprüft werden, wie lange es nach der Detektion einer PFC-Wolke dauert, bis die atmosphärische Hintergrundkonzentration wieder gemessen werden kann. Alle Messungen wurden nur mit Kanal A des Moduls durchgeführt. Die aufgeführten Betrachtungen und Bezeichnungen gelten für den Kanal B analog.

In Abbildung 5.25 ist ein Beispiel einer Messreihe dargestellt. In der linken Abbildung ist das normierte Messsignal mit der zugehörigen Messnummer dargestellt. Ein erhöhtes Mischungsverhältnis wurde bei der nullten Messung beigemischt. Alle Messwerte sind auf diesen Messwert normiert dargestellt. In dem Beispiel der Abbildung 5.25 waren die Mischungsverhältnisse der nullten Messung jeweils 200 ppt. Es ist zu sehen, dass das Messsignal bei der ersten Folgemessung nach der entstehenden Kontamination deutlich abnimmt. Allerdings wird deutlich, dass der Wert der Außenluft von wenigen ppq im dargestellten Zeitraum nicht erreicht wird. PMCH hat einen höheren Siedepunkt als PMCP und wird von der entstehenden Kontamination stärker beeinflusst. Auf der rechten Seite der Abbildung 5.25 ist für dieselbe Messreihe die jeweils normierte Kontamination angegeben. Die normierte Kontamination wurde wie folgt berechnet:

$$\text{normierte Kontamination} = \frac{A_i - A_{\text{clean}}}{A_0 - A_{\text{clean}}} \quad (5.10)$$

Hierbei ist A_{clean} die Peakfläche bei Vermessung des atmosphärischen Mischungsverhältnisses, A_i die Peakfläche der Messung mit der Nummer i und A_0 die Peakfläche der Messung mit erhöhtem Mischungsverhältnis.

Durch diese Vorgehensweise wird verhindert, dass das Messsignal der Außenluft als

Kontamination interpretiert wird. Die y-Achse ist logarithmisch dargestellt, da somit eine detaillierte Aufschlüsselung der kleineren Werte der Kontaminationen möglich ist. Außerdem ist zu sehen, dass der Abbau der Kontamination keiner exponentiellen Gesetzmäßigkeit folgt. Wird ein Abbau der Kontamination um beispielsweise einen Faktor von 1000 gewünscht, kann die entsprechende Anzahl an Messungen an der Graphik abgelesen werden. In diesem Fall sind für PMCP sieben Messungen erforderlich. Für PMCH wird dieser Wert im dargestellten Bereich nicht erreicht. Ein Faktor von 1000 entspricht in diesem Beispiel einem Mischungsverhältnis von 200 ppq, da die initialisierte Kontamination 200 ppt betrug. Das entspricht dem zwanzigfachen des atmosphärischen Mischungsverhältnisses. Allerdings wurde mit Versuchsreihen gezeigt, dass die normierte Kontamination nicht von den verwendeten Mischungsverhältnissen beeinflusst wird und damit universell im gesamten Messbereich gilt. Daher kann mit dem gezeigten Beispiel eine Luftprobe mit Mischungsverhältnissen von 1 ppt analysiert werden. Nach sieben Messungen beträgt der durch Kontaminationen entstandene Fehler für PMCP 1 ppq. Das entspricht ca. 10 % des Absolutwertes.

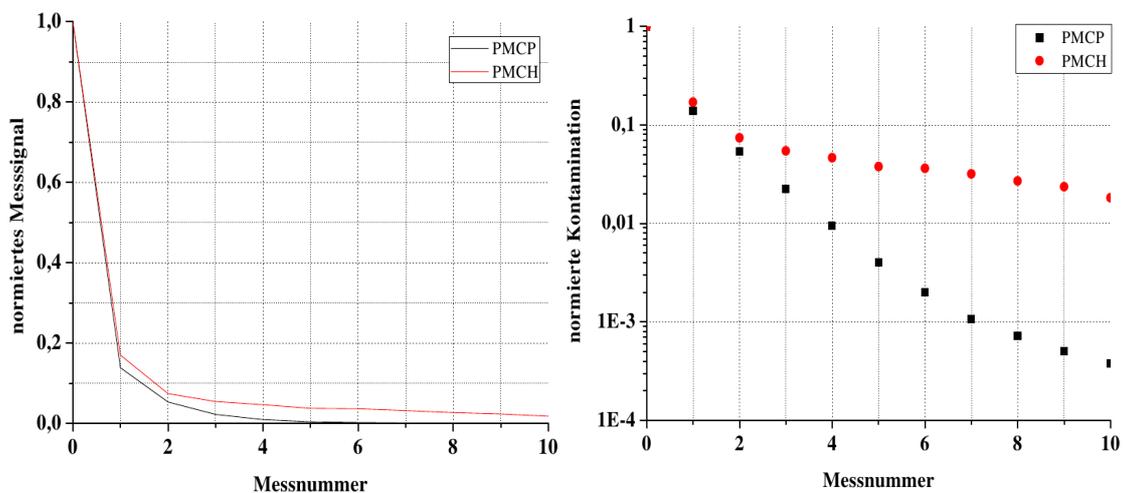


Abbildung 5.25: Links: Das normierte Messsignal und der Einfluss der Kontaminationen nehmen mit jeder Messung ab. Für PMCP (schwarz) werden geringere Werte der Kontamination erreicht als für PMCH (rot). Rechts: Die normierten Kontaminationen nehmen mit jeder Messung ab. Beide Datenreihen zeigen keinen exponentiellen Verlauf.

Das vorgestellte Beispiel ist für die Vermessung von PFC-Wolken nicht geeignet. Einerseits könnten die Konzentrationsunterschiede mehr als einen Faktor 1000 betragen, andererseits dauern sieben Messzyklen mindestens 10 Minuten. Damit kann eine räumliche Auflösung von unter 100 km nicht erreicht werden.

Im Folgenden werden Methoden vorgestellt und untersucht, mit denen die Kontaminationen im Messsystem lokalisiert und verringert werden können. Dazu zählen:

1. Variation der Temperatur des 2-Positionsventils
2. Analyse des Pumpensystems auf Kontaminationen
3. Variation der Adsorptionsvolumina
4. Durchspülung der Probenleitung, des 2-Positionsventils und der Fokussierfalle.

5.7.1 Temperatureinflüsse der 2-Positionsventile

Im Bereich der Analytik werden die Ventile eines Messsystems zur Reduktion der Kontaminationen geheizt. Im Modul 1 befindet sich ein Ofen mit dem beide 2-Positionsventile passiv geheizt werden. Um die Temperaturen der Ventile zu ermitteln, wurden Temperatursensoren an den Ventilen angebracht. Abbildung 5.26 zeigt den Abbau der Kontaminationen im Verlauf der Zeit bei verschiedenen Ventilttemperaturen. Das Adsorptionsvolumen betrug bei allen Messungen 350 ml. Bei jeder Temperaturerhöhung zeigt sich eine Reduktion der Kontamination. Die Dekontamination des Messsystems ist für PMCP (links) einfacher durchführbar als für PMCH (rechts). Die Abnahme um einen Faktor 1000 erfolgt bei einer Ventilttemperatur von 140 °C bereits nach vier Messungen. Bei PMCH beansprucht die gleiche Abnahme sechs Messungen. Mit dieser Versuchsreihe wird deutlich, dass es vorteilhafter ist, das Ventil bei möglichst hoher Temperatur zu betreiben. Durch die gegebene passive Heizmethode ist 140 °C die maximal mögliche Temperatur. Die verwendeten Ventile dürfen bis zu einer Temperatur von 200 °C betrieben werden. Um diese maximale Temperatur zu erreichen, ist ein Umbau des Gerätes erforderlich.

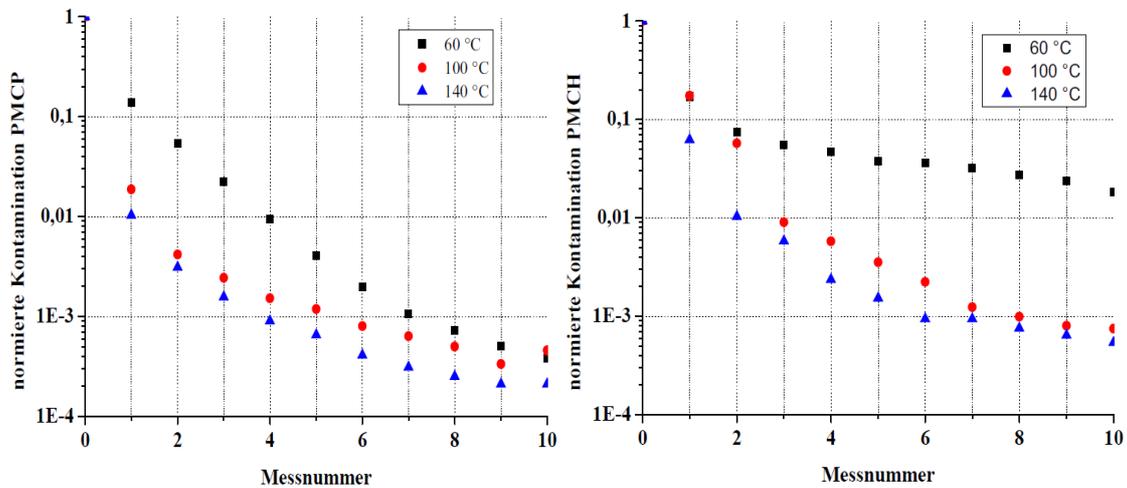


Abbildung 5.26: Die Abnahme der Kontamination ist im Verlauf der Messungen für die Temperaturen 60 °C (schwarz), 100 °C (rot) und 140 °C (blau) unterschiedlich. Links ist das Resultat für PMCP und rechts für PMCH dargestellt.

Zur Abschätzung des Fehlers und damit der Signifikanz der Messreihen wurden fünf Messreihen bei 140 °C und einem Adsorptionsvolumen von 350 ml durchgeführt. Zusätzlich wurde bei dieser Messreihe die Ansaugleitung für fünf Sekunden vor jeder Adsorption durch das Ventil S1D gespült (vgl. Abbildung 2.1). Der Mittelwert jeder normierten Kontamination bezüglich einer Messnummer und die zugehörigen Standardabweichungen sind der Abbildung 5.27 zu entnehmen. Die Streuung der Messwerte wird mit zunehmender Messnummer größer.

Im Rahmen des Fehlers stimmen für PMCP die Messwerte aus Abbildung 5.26 für die ersten Messpunkte nicht überein. Demnach ergibt sich mit steigender Ventilttemperatur bis 140 °C eine schnellere Reinigung des Messsystems. Bei PMCH kann diese Aussage nicht getroffen werden, da die Messungenauigkeit größer ist und die Messkurven geringe Unterschiede zeigen. Allerdings ist zwischen 100 °C und 140 °C eine deutliche Verbesserung zu sehen.

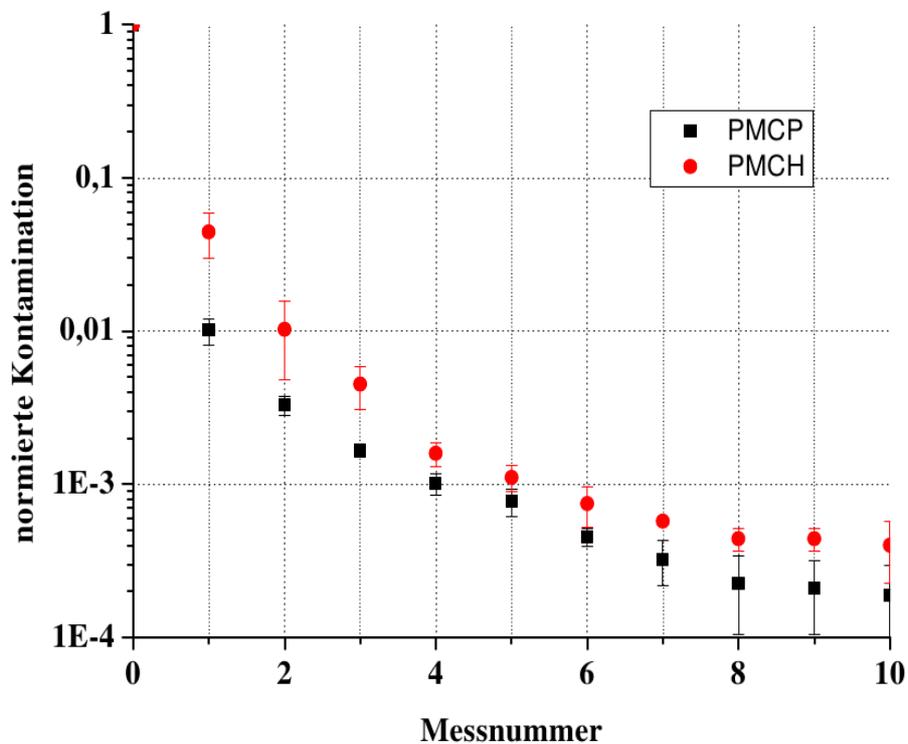


Abbildung 5.27: Normierte Kontamination aus fünf Messreihen. Der Datenpunkt ist Mittelwert aus den fünf Messreihen und der Fehler ergibt sich aus der jeweiligen Standardabweichung. Schwarz: PMCP; rot: PMCH.

Die Unterschiede zwischen den Messwerten der Datenreihen aus Abbildung 5.26 und Abbildung 5.27 lassen sich durch das Spülen der Probenleitung erklären. Detaillierte Ausführungen zu diesem Thema findet man in Abschnitt 5.7.3.

5.7.2 Kontaminationen in den Pumpen und der Trocknungsfalle

In diesem Kapitel werden Untersuchungen beschrieben, mit denen das Einlasssystem bezüglich der Kontaminationen charakterisiert werden kann. Da das innere Pumpenvolumen, die Trocknungspatrone und die Zuleitungen zum Modul Probenreste der vorherigen Messung beinhalten, werden vor jeder Adsorption die Pumpen, die Trocknungsfalle und die Probenleitung mit der Luftprobe durchspült. Dafür wird das Magnetventil S1D (vgl. Abbildung 2.1) geöffnet, bevor das 2-Positionsventil in die Adsorptionsstellung

geschaltet wird. Gleichzeitig muss der Massenflussregler geschlossen werden. Am Ausgang des Magnetventils wird mit einer Pumpe die überschüssige Luft aus dem Messsystem befördert. Nach fünf Sekunden wird das Magnetventil geschlossen und dem Massenflussregler werden die Regelparameter übergeben.

In Abbildung 5.28 sind vier Messreihen dargestellt. Bei allen Messreihen betrug die Ventiltemperatur 110 °C. Bei den Messreihen, die schwarz und blau dargestellt sind, wurde die zu analysierende Luft mit den Ansaugpumpen komprimiert. Bei der schwarz dargestellten Messreihe wurde die Luft getrocknet und bei der blau dargestellten auf die Trocknungsfalle verzichtet. Da beide Messreihen identische Messergebnisse liefern, wird deutlich, dass die Trocknungsfalle keinen Einfluss auf die Kontaminationen hat und fünf Sekunden Spülzeit ausreichend sind. In der rot dargestellten Messreihe wurde anstelle des Einlasssystems ein Gasstandard mit Druckminderer verwendet. Der Adsorptionsdruck wurde mit einem Druckminderer auf denselben Druck eingestellt, den die Pumpen mit den Überdruckventilen erzeugen. Daher sind die Adsorptionsvolumina identisch mit denen der zuvor erwähnten Messreihen (350 ml). Das Resultat der Messreihe zeigt, dass die Pumpen bei voller Pumpleistung auf die Kontaminationen keinen Einfluss haben.

Wird bei Flugzeugexperimenten der Eingangsdruck der Pumpen geringer, so verändert sich das Fördervolumen. Die Pumpen werden langsamer durchspült, da der erzeugte Druck nicht ausreicht, um die Überdruckventile zu öffnen. Um zu untersuchen, ob die Pumpen aufgrund des schlechteren Spülvolumens von den Kontaminationen betroffen werden, wurde der geringere Eingangsdruck durch eine Restriktion am Pumpeneingang simuliert. Die Adsorptionsvolumina betragen hierbei 200 ml, da die Pumpenleistung sich bei hohen Volumina erschöpfte. An den Ausgängen der Überdruckventile konnte kein Massenfluss gemessen werden. Bei dieser Messreihe ist eine verlangsamte Reinigung des Systems zu sehen. Allerdings ist diese langsamere Reinigung auch zu sehen, wenn auf die Pumpen verzichtet wird und an deren Stelle Gasstandards mit Druckminderer verwendet werden. Das zeigt, dass die größten Verunreinigungen nicht im Einlasssystem verursacht werden. Die Kontaminationseffekte bei verschiedenen Adsorptionsvolumina werden in Kapitel 5.7.3 vorgestellt. Durch die verschiedenen Adsorptionsvolumina ist der Unterschied in der Verunreinigung zu erklären.

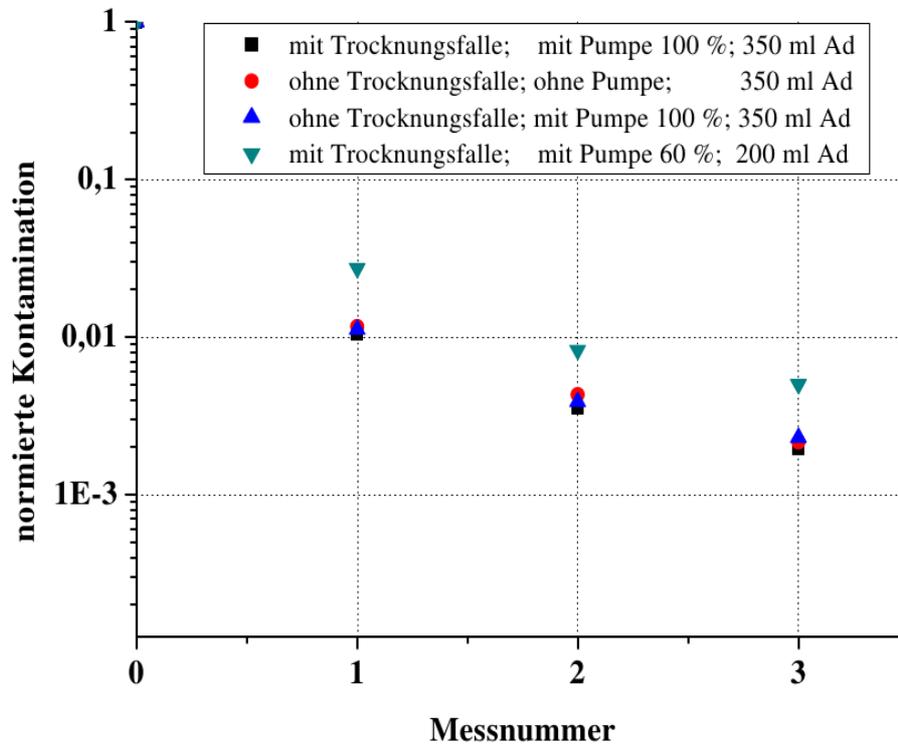


Abbildung 5.28: Die Abnahme der normierten Kontamination ist im Verlauf der Messnummern dargestellt. Die schwarz dargestellte Messreihe entsteht mit dem gesamten Einlasssystem bei Atmosphärendruck. Die rot dargestellte Messreihe entsteht ohne Einlasssystem. Die adsorbierte Luft stammt aus Gasstandards mit Druckminderern. Die blau dargestellte Messreihe entsteht ohne Trocknungsfalle mit den Pumpen des Einlasssystems. Bei diesen drei Messreihen ist das Adsorptionsvolumen bei 350 ml. Die türkis dargestellte Messreihe entsteht mit Einlasssystem und einer Restriktion vor dem Einlasssystem, wodurch der Eingangsdruck abnimmt. Das Adsorptionsvolumen beträgt durch die Restriktion 200 ml. Die entstehenden Kontaminationseffekte durch die Pumpe und die Trocknungsfalle sind zu vernachlässigen.

Da im weiteren Verlauf nur die Kontaminationen des Modul 1 von Interesse sind, wurde bei allen weiteren Versuchsreihen auf die Trocknungsfalle verzichtet. Außerdem wurde die Zuleitung zum Modul 1 durch Port 1 und 10 während der gesamten Desorptionsphase gespült, wodurch Totvolumina der Zuleitungen die Messungen nicht beeinflussen konnten.

5.7.3 Kontaminationen bei der Adsorption

Bei verschiedenen Tests wurde festgestellt, dass die Kontaminationen bei unterschiedlichen Adsorptionsvolumina unterschiedlich großen Einfluss hatten. In Abbildung 5.29 sind vier Versuchsreihen dargestellt, in denen die Adsorptionsvolumina bei jeweils zwei Messreihen 150 bzw. 300 ml betragen. Die Adsorptionsmenge wurde durch Veränderung des Adsorptionsdrucks eingestellt. Bei allen Messreihen betrug die Ventiltemperatur 110 °C. Das Spülventil SID wurde bei allen Messungen für fünf Sekunden vor der Adsorption geöffnet. Der Unterschied zwischen der blau und der rot dargestellten Messreihe ist die Adsorptionstemperatur. Durch Verringerung der Adsorptionstemperatur von 60 °C auf 30 °C entsteht keine Verringerung in den Kontaminationen. Der Unterschied zwischen den blau und türkis dargestellten Messreihen ist die Dauer der durchgeführten Rückspülung in der Vorsäule. Beide Messreihen liefern im Rahmen des Fehlers identische Messwerte. An diesen drei Vergleichen ist zu sehen, dass eine deutliche Verbesserung durch Erhöhung des Adsorptionsflusses erzielt wird. Für PMCH gilt dieselbe Aussage.

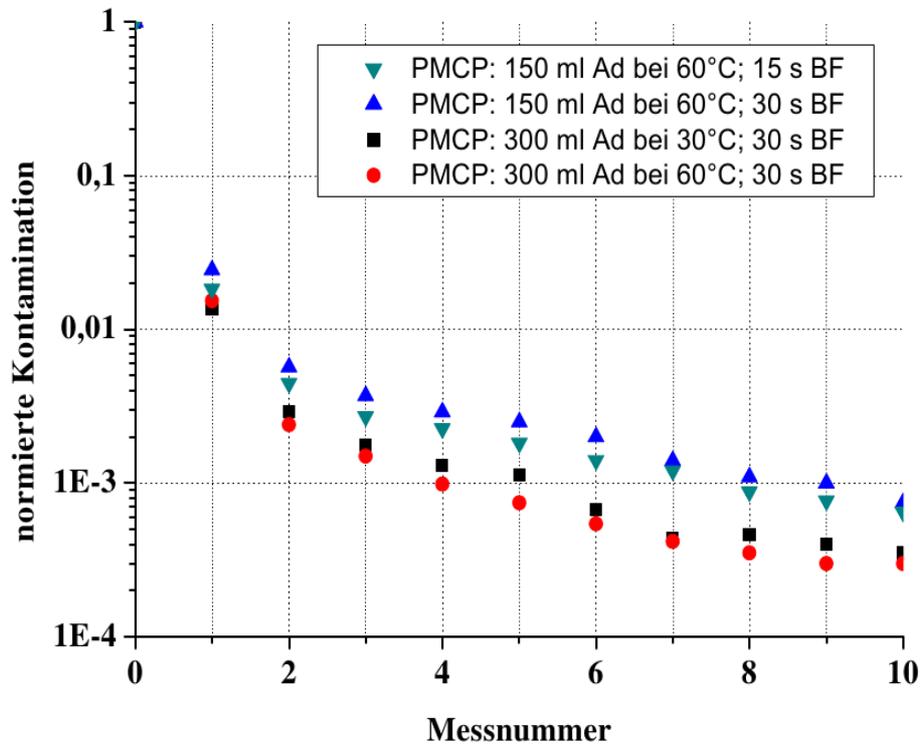


Abbildung 5.29: Abnahme der Kontamination im Verlauf der Messnummern. Es sind vier Messreihen mit unterschiedlichen Adsorptionsvolumina (Ad) bei unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen und verschiedenen Längen des Rückspülens (BF) dargestellt. Türkis: Das Adsorptionsvolumen beträgt 150 ml, die Adsorptionstemperatur 60 °C und die Rückspüldauer 15 s. Blau: Das Adsorptionsvolumen beträgt 150 ml, die Adsorptionstemperatur 60 °C und die Rückspüldauer 30 s. Schwarz: Das Adsorptionsvolumen beträgt 300 ml, die Adsorptionstemperatur 30°C und die Rückspüldauer 30 s. Rot: Das Adsorptionsvolumen beträgt 300 ml, die Adsorptionstemperatur 60 °C und die Rückspüldauer 30 s.

Da bei einem größeren Adsorptionsvolumen eine schnellere Abnahme der Kontamination erzielt wird, wird das System durch die Zunahme des Analyts nicht vermehrt kontaminiert. Durch das größere Adsorptionsvolumen entsteht im Ventil ein größerer Spülfluss vor und während der Adsorption. Dieser Spülfluss hat einen Einfluss auf die Kontaminationen. Um diesen Effekt deutlich zu machen, wurde für die in Abbildung 5.30 gezeigten Messreihen die Spüldauer vor der Adsorption variiert. Bei allen Messreihen betragen die Ventilttemperaturen 110 °C, die Adsorptionsdauern 15 s und die Adsorptionsvolumina 100 ml. Die initialisierte Kontamination betrug ca. 100 ppt. Die linke Abbildung zeigt das Verhalten für PMCP und die rechte Abbildung für PMCH. Die Spüldauer ist die Zeit, die das Ventil S1D vor der Adsorption geöffnet ist. Durch diesen

Spülvorgang wird der Port 1, Port 2 und das Transferstück zwischen diesen beiden Ports schneller von Kontaminationen befreit. Der Spülfluss betrug ca. 1 l/min.

Für beide Analyten ist zu sehen, dass die Kontaminationen mit Erhöhung der Spüldauer abnehmen. Mit einer Spüldauer von 45 s wird nach sechs bis sieben Messungen ein Verbesserungsfaktor von 10000 erreicht. Allerdings ist zwischen 25 s und 45 s nur eine geringe oder keine Verbesserung zu beobachten. Da der Messfehler mit zunehmender Messnummer zunimmt und der Unterschied zum atmosphärischen Mischungsverhältnis abnimmt, ist der prozentuale Messfehler bei dieser Messreihe größer als es der Abbildung 5.27 zu entnehmen ist.

Die Kontaminationen werden durch einen größeren Spülfluss verringert. Dieser Spülfluss beeinflusst nur einen Teil des 2-Positionsventils und es wird keine beliebige Verbesserung in der Dekontamination durch Erhöhung des Spülflusses erzielt. Demnach müssen weitere Kontaminationen nach der Desorption mit dem hochkonzentriertem Analyten entstehen.

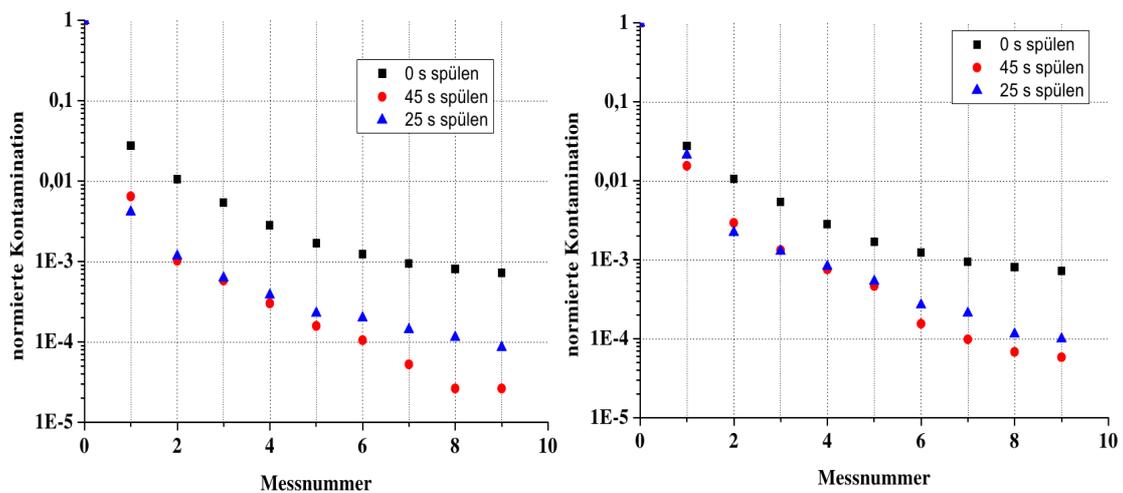


Abbildung 5.30: Abnahme der Kontamination im Verlauf der Messnummern. Der Variationsparameter ist die Öffnungszeit des Ventils S1D vor der Adsorption. Das 2-Positionsventil befindet sich währenddessen in Adsorptionsstellung. Links sind Resultate für PMCP und rechts für PMCH abgebildet. In der schwarz dargestellten Messreihe beträgt die Spüldauer 0 s, in der blau dargestellten Messreihe 45 s und in der rot dargestellten Messreihe 45 s.

5.7.4 Kontaminationen nach der Desorption

Durch den Vorgang der Adsorption und anschließender Desorption werden die Konzentrationen der Analyten innerhalb der Analyse volumens erhöht. Diese hochkonzentrierten Analyten gelangen nach der Desorption durch die Anschlüsse zwei und drei des 2-Positionsventils in die Säule. Wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben, wird das Ventil von den Analyten kontaminiert und kann durch Erhöhung der Temperatur schneller dekontaminiert werden. Außerdem wird das Ventil durch einen Spülfluss dekontaminiert. Durch einen Rückspülfluss durch die Säule können die betroffenen Anschlüsse mit Trägergas gespült werden. In Abbildung 5.31 sind zwei Messreihen dargestellt. In der rot dargestellten Messreihe wurde für 240 s das 2-Positionsventil mit der Rückspülfunktion gereinigt. Der errechnete Rückspülfluss betrug 6 ml/min. Während des Rückspülens durch das Ventil S1D wurde zusätzlich die Fokussierfalle in Desorptionsrichtung durchspült. Dieser Fluss betrug 50 ml/min. Als Vergleichsmessung wurde bei der schwarz dargestellten Messreihe nicht gespült. Bei beiden Messreihen wurde vor der Adsorption das Ventil S1D nicht geöffnet. Bei dem Vergleich beider Messreihen wird deutlich, dass ein Spülvorgang mittels Rückspülfunktion die Dekontamination beschleunigt.

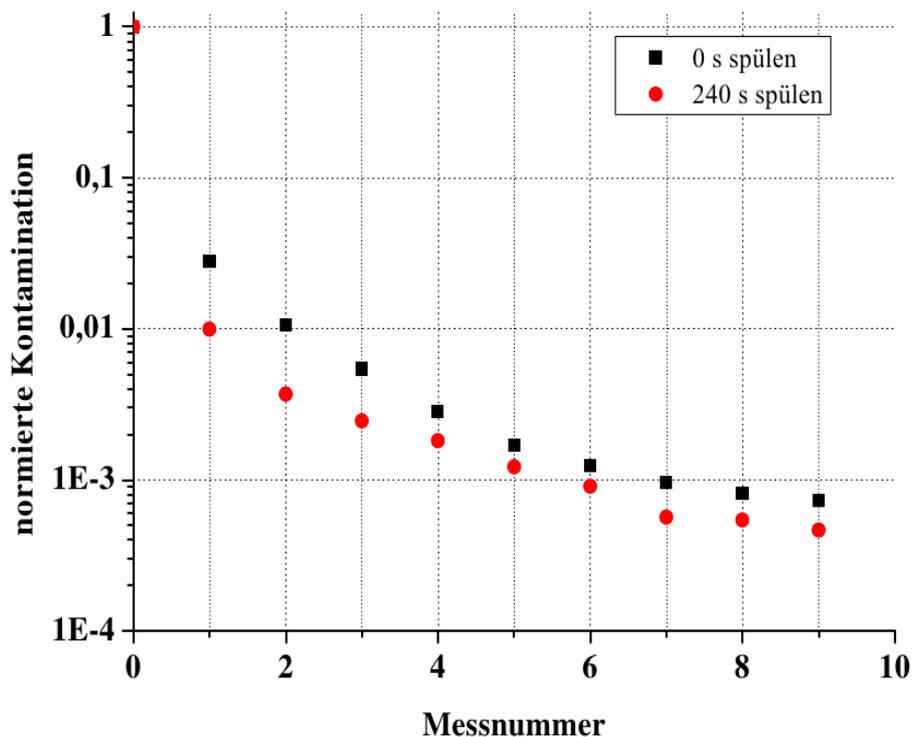


Abbildung 5.31: Abnahme der Kontamination im Verlauf der Messnummern. Der Variationsparameter ist die Dauer der Rückspülfunktion. Bei der rot dargestellten Messreihe wird das Ventil 240 s mit 6 ml/min durchspült. Die Messreihe bezieht sich auf den Analyten PMCP.

5.7.5 Kontaminationen: Zusammenfassung und Verbesserungen des Systems

Kontaminationen stellen ein Problem dar, vor allem wenn das entstehende Detektorsignal der Kontaminationen größer ist als das der Luftproben. Durch die Messung von Luftproben mit großen Mischungsverhältnissen entstehen Kontaminationen im Messsystem, wodurch anschließende Messungen mit geringen Mischungsverhältnissen unbrauchbar werden. Schwerflüchtige Analyten verursachen größere Kontaminationen als leichtflüchtige Analyten. Je leichtflüchtiger Analyten sind, desto schneller kann das Messsystem von diesen dekontaminiert werden. Zur Dekontamination tragen hauptsächlich drei Faktoren bei.

1. Die Temperatur der 2-Positionsventile beeinflusst die Größe der Kontaminationen. Je höher die Temperatur ist, desto schneller wird das Messsystem dekontaminiert.
2. Durch einen Spülvorgang der Probenleitung und des 2-Positionsventils vor der Adsorption der Luftprobe wird das System schneller dekontaminiert.
3. Die größte Kontamination entsteht nach der Desorption durch die hochkonzentrierten Analyten. Die Fokussierfalle kann in Desorptionsrichtung mit einem Fluss von ca. 50 ml/min gespült werden. Dadurch werden Kontaminationen und Rückstände in der Fokussierfalle verringert. Das 2-Positionsventil kann mit der Rückspülfunktion gereinigt werden. Dieser Spülfluss beträgt 6 ml/min.

Die bislang schnellste Dekontamination erfolgte innerhalb von sechs Messungen mit einem Faktor von 10000. Die Ansaugpumpen und die Trocknungsfalle sind von Kontaminationen nicht betroffen. Das Totvolumen dieser Komponenten wird vor jedem Anreicherungs-schritt durchgespült. Das Messsystem kann weiter verbessert werden, wofür Umbauarbeiten erforderlich sind, welche nicht Teil dieser Arbeit sind. Folgende Umbauarbeiten können durchgeführt werden:

1. Die 2-Positionsventile benötigen eine eigene Temperaturregelung, wodurch die Ventilttemperaturen um weitere 60 °C erhöht werden können. Die Temperatur ist dann durch die maximal zulässige Betriebstemperatur der Ventile mit 200 °C beschränkt.
2. Es muss zwischen dem 2-Positionsventil 1A und der Vorsäule ein weiteres Magnetventil integriert werden. Dieses Ventil kann als Splitausgang des Systems genutzt werden. Der geringe Fluss der Rückspülfunktion kann somit durch einen erhöhten Spülfluss ersetzt werden.
3. Die Druckregler lassen nur einen kleinen Durchfluss zu. Um das Spülvolumen zu erhöhen, können Beipässe zu den Drucksensoren 1A und 1B installiert werden, die durch Magnetventile zugeschaltet werden können. Dadurch wären Spülflüsse von 1 l/min möglich, die durch die Restriktion der Fokussierfallen anstelle der Restriktionen der Druckregler limitiert sind. Dieser Spülfluss verlässt das Messsystem an dem zusätzlich installierten Magnetventil zwischen 2-Positionsventil und Vorsäule.

5.8 Limitierende Faktoren in der Analysezeit

Die räumliche und zeitliche Auflösung von Spurengasmessungen muss ausreichend hoch sein, um dynamische Prozesse identifizieren zu können. Da bei Spurengasmessungen vom Flugzeug die räumliche Auflösung durch die Messfrequenz der Instrumente bestimmt wird, ist es entscheidend, die bestmögliche zeitliche Auflösung zu erzielen. Bei dem HAGAR-IV-GC/MS gibt es bezüglich der zeitlichen Auflösung limitierende Komponenten, die im Folgenden diskutiert werden. Die Betrachtungen beziehen sich auf zwei Messkanäle.

5.8.1 Adsorptionsvolumen

Das Adsorptionsvolumen muss ausreichend groß für das Signal-Rausch-Verhältnis sein. Bei der Analyse von PFC ist ein Probenvolumen von 440 ml für ein Signal-Rausch-Verhältnis von 15 ausreichend. Bei der verwendeten Fokussierfalle mit einer Adsorbensstrecke von 6 cm werden für die Adsorption 55 s benötigt. Weitere 5 s sind für die Evakuierung der Fokussierfalle vor der Desorption vorgesehen. Um diese 60 s zu reduzieren kann entweder auf Probenvolumen verzichtet, oder die Adsorbensmenge verringert werden. Durch die Reduzierung der Menge des Adsorbens wird die Restriktion verkleinert und die lineare Adsorptionsgeschwindigkeit wird erhöht. Dabei ist darauf zu achten, dass das Durchbruchsvolumen nicht erreicht wird.

Simmonds et al. [2002] verwendeten 10 mg Carboxen 569 als Adsorbens und erreichte ein Probenvolumen von 3 l bei -50 °C (vgl. Kapitel 5.4.1). Da bei den HAGAR-IV-GC/MS Tests 40 mg Adsorbens verwendet wurde, können umgerechnet ca. 400 ml Luftproben bei 50 °C ohne Erreichen des Durchbruchsvolumen angereichert werden. Mit den Tests zum Durchbruchsvolumen wurde gezeigt, dass Probenvolumina von 0,44 l bei 80 °C angereichert werden können (vgl. Abbildung 5.1). Bei 20-25 °C geringerer Adsorptionstemperatur kann die Menge des Adsorbens halbiert werden, ohne dass das Durchbruchsvolumen erreicht wird [vgl. Kolb 2002]. Allerdings wird die Peakform durch höhere Anreicherungstemperaturen verschlechtert, so dass dieses Verfahren nur angewendet werden kann, wenn auf die chromatographische Trennung der Analyten verzichtet werden kann. Das ist zum Beispiel der Fall, wenn nur ein Analyt gemessen wird und keine störenden Analyten im Chromatogramm zu sehen sind. Für die Vermessung von beispielsweise halogenierten Kohlenwasserstoffen ist diese Vorgehensweise nicht geeignet, da die Peaktrennung für eine ausreichende Reproduzierbarkeit erforderlich ist.

Für die Analyse von PFC ist das Adsorptionsvolumen nicht der zeitlimitierende Faktor,

da die Fokussierfalle für große Probenvolumina bzw. hohe Adsorptionstemperaturen dimensioniert ist.

5.8.2 Fokussierfalle

Die Fokussierfalle wird zyklisch aufgeheizt und abgekühlt. Der Heizvorgang und die Probenübergabe dauern nur wenige Sekunden. Bei voller Heizleistung beträgt die Probenübergabedauer 8 s (siehe Abbildung 4.6). Um ein Durchbrennen des Heizdrahtes zu verhindern, wird im regulären Betrieb eine Heizleistung von 70-80 % der maximalen Heizleistung verwendet. Daher benötigt die Probenübergabe 10-15 s.

Anschließend beginnt der Abkühlvorgang. Die Dauer des Abkühlvorgangs kann mittels Abbildung 5.1 abgeschätzt werden. Ist eine Anreicherung bei 0 °C erforderlich, dauert der Abkühlvorgang ca. 37 s. Unter der Annahme, dass PFC analysiert werden und das Probenvolumen bei ca. 0,5 l liegt, kann das Adsorbensbett nicht die maximal mögliche Länge von 6 cm ausfüllen. Andernfalls wäre die Adsorptionsdauer länger als die Zykluszeit der Fokussierfalle. Für ein verkürztes Adsorbensbett mit der halben Länge ist eine Adsorptionstemperatur von 60 °C erforderlich. Dann werden ca. 25 s benötigt, um die Fokussierfalle auf diese Adsorptionstemperatur abzukühlen.

Der gesamte Zyklus ist durch die Zeit des Heizvorgangs und des Abkühlvorgangs auf 35-40 s limitiert. Für eine höhere Analysefrequenz muss entweder die Heizleistung erhöht oder die Masse der Fokussierfalle verringert werden. Mit einer höheren Heizleistung wird die Dauer der Probenübergabe reduziert und mit einer geringen Masse die Dauer des Abkühlvorgangs.

5.8.3 Vorsäule mit Rückspülfunktion

Die Vorsäule wird für eine Refokussierung der Peaks verwendet. Die Probenübergabe findet bei geringen Temperaturen statt. Anschließend wird die Vorsäule mit einem kontrollierten Temperaturprofil aufgeheizt. Nachdem alle Analyten an die Hauptsäule übergeben sind, können störende Analyten per Rückspülung aus dem System gespült werden. Wird die Temperatur dabei nicht erhöht, benötigen die Analyten die gleiche Zeit in beide Richtungen. Der Abkühlvorgang kann parallel eingeleitet werden.

In Abbildung 5.5 ist der zyklische Temperaturverlauf dargestellt. Bei 50 °C werden die Analyten an die Vorsäule übergeben und dann der Heizvorgang mit 18 °C/s eingeleitet. Für die Temperaturdifferenz von 200 °C werden 11 s benötigt. Der Abkühlvorgang dauert 40 s. Ist die zeitliche Auflösung auf 70 s pro Kanal durch die Fokussierfalle be-

grenzt, stehen 19 s bei maximaler Säulentemperatur zur chromatographischen Wanderung zur Verfügung.

Bei der Analyse von PFC kann je nach wissenschaftlicher Fragestellung auf die Verwendung einer Säule verzichtet werden, indem nur die analytspezifischen Massen gemessen werden (siehe Kapitel 5.2.1). Dafür werden anstelle der Säulen Transferkapillaren installiert. In diesem Fall sind die Vorgänge der Vorsäule und die Rückspülung der Analyten nicht limitierend in der zeitlichen Auflösung.

Werden eine Vielzahl von Analyten gemessen, in denen die Vorsäule nicht nur eine refokussierende, sondern auch eine trennende Funktion hat, so muss die Temperaturrampe langsamer sein. Bei einer Temperaturrampe von 6 °C/s benötigt der Zyklus eines Kanals mindestens 73 s. Dann stellt die Geschwindigkeit der Vorsäule die Begrenzung der zeitlichen Auflösung dar. Ist in diesem Beispiel eine Rückspülung von Analyten gewünscht, kann diese ebenfalls die zeitliche Limitierung darstellen. Ist der Heizvorgang von so langer Dauer wie der Abkühlvorgang, so ist die durchschnittliche Temperatur während des Abkühlvorgangs niedriger. Dann werden die unerwünschten Analyten bedingt durch die zu niedrige Temperatur nicht schnell genug zurückgespült. Das Messsystem ist mit der kurzen Vorsäule so ausgelegt, dass die Trägergasgeschwindigkeit in Rückwärtsrichtung höher ist als in Vorwärtsrichtung. Wird eine längere Vorsäule installiert, muss dieser Effekt berücksichtigt werden.

5.8.4 Chromatogrammdauer

Wie bereits erläutert, kann bei der Analyse von PFC je nach wissenschaftlicher Fragestellung auf die chromatographische Trennung der Analyten verzichtet werden. Ist sie erforderlich, darf die Dauer eines Chromatogramms länger sein als die zeitliche Auflösung. Es muss allerdings gewährleistet sein, dass die Zeitdifferenz zwischen der Retentionszeit des letzten und ersten Peaks nicht größer ist als die zeitliche Auflösung.

Werden komplexe Analyseproben gemessen, in denen viele Analyten analysiert werden, so ist es nicht möglich, alle Analyten in kurzer Zeit chromatographisch zu trennen. Mittels Massenspektrometer kann eine weitere Trennung stattfinden (vgl. Anhang I). Dennoch ist die zeitliche Auflösung von der Dauer des Chromatogramms abhängig. Die Retentionszeiten der Analyten werden durch die Trennung der einzelnen Peaks beeinflusst. Je schmaler die Peaks sind, desto kürzer können die Retentionszeiten sein. Um die Dauer der Probenübergabe und damit auch die Peakbreite zu verringern, kann die Heizleistung der Fokussierfalle erhöht werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, die Fokussierfalle vor der Probenübergabe mittels Pumpe 3 (siehe Abbildung 2.1) zu evakuieren. Wird der Säulenvordruck nach dem Heizvorgang der Fokussierfalle zugeschaltet, so

entsteht ebenfalls ein schmaler Probenübergabepeak. Je geringer der Druck in der Fokussierfalle während des Heizvorgangs ist, desto schmaler wird der Probenübergabepeak. Diese Technik muss vor der Anwendung bezüglich der Reproduzierbarkeit und des eventuell auftretenden Probenverlustes charakterisiert werden.

Die Rückspülung von Analyten kann chromatographisch ein zeitlimitierender Faktor sein. Werden Analyten mit hohem Siedepunkt analysiert, ist die lineare Geschwindigkeit in der Säule nur bei hohen Temperaturen groß genug, um die Analyten aus der Säule zu spülen. Wird die höchste Temperatur durch die maximal zulässige Säulentemperatur begrenzt, so muss während der Rückspülung diese maximale Temperatur erhalten bleiben, bevor die Säule abgekühlt werden kann. Dann wird der Zeitpunkt, an dem die Säule abkühlen kann, durch die Chromatographie bzw. die Rückspülung festgelegt und wird damit zum zeitlimitierenden Faktor.

5.9 Fazit des Kapitels

Das Modul 1 wurde als Gesamtes so weit wie möglich charakterisiert.

- Die Fokussierfallen können mit einer maximalen Heizrate von bis zu 80 °C/s aufgeheizt werden. Der Kühlvorgang nimmt für eine Temperaturdifferenz von 280 °C insgesamt 30 s in Anspruch.
- Die Vorsäule kann je nach Anforderung mit 20 °C/s geheizt werden. Die Temperaturabweichung vom zu regelnden Wert beträgt maximal 1,5 °C. Bei kleineren Temperaturrampen wird die Abweichung ebenfalls kleiner. Kleine eingefügte Temperaturrampen, die die un stetigen Stellen der Regelung an Bedeutung verlieren lassen, verbessern die Genauigkeit der Regelung. Die Abweichungen bei einer isothermen Regelung sind kleiner als 0,1 °C.
- Alle isothermen Öfen im Messsystem werden mit einer Genauigkeit von 0,1 °C geregelt.
- Es wurden Tests zur Zuordnung der Peaks zu den dementsprechenden Analyten durchgeführt. Dafür wurden vier Methoden zur Identifikation der Analyten vorgestellt. Es gibt unzählige halogenierte Kohlenwasserstoffe, von denen ca. 25 identifiziert wurden. Die relevanten perfluorierten Kohlenwasserstoffe wurden ebenfalls identifiziert.
- Die optimale Säulenlänge ist für die Trennung halogener Kohlenwasserstoffe 7 m. Bei der Vermessung von perfluorierten Kohlenwasserstoffen kann auf die Säulen verzichtet werden.
- Die Fokussierfallen werden mit je 20 mg Carboxen 569 und Carboxen 527 gefüllt. Das Durchbruchvolumen wird bei der Adsorptionstemperatur von 80 °C und einem Probenvolumen von 440 ml nicht erreicht.
- Es werden verschiedene Methoden zur Probenübergabe von der Fokussierfalle vorgestellt. Für ein schmales Probenübergabeprofil muss der Desorptionsdruck möglichst gering sein. Eine anschließende Refokussierung der Analyten liefert noch schmalere Peaks. Mit allen Refokussierungstechniken werden Peakbreiten von 2,4 s erzielt.
- Für die Messung der Mischungsverhältnisse ist eine Reproduzierbarkeit von 0,5 % (PMCP) bzw. 0,6 % (PMCH) gegeben. Für eine optimale Reproduzierbarkeit werden die Peakflächen ausgewertet. Die Peakhöhen stellten sich für eine Quantifizierung der Mischungsverhältnisse als ungeeignet heraus. Bei Mischungsverhältnissen von 10 ppq wird die Reproduzierbarkeit durch das Detekti-

onslimit verschlechtert. Die zugehörigen Reproduzierbarkeiten sind 1,6 % (PMCP) und 3,4 % (PMCH). Das Detektionslimit liegt bei ca. 1 ppq.

- Es wurde gezeigt, dass das Messsystem im Bereich von 10 ppq bis 6 ppb linear ist.
- Kontaminationen stellen ein großes Problem dar, wenn zwei aufeinander folgende Messungen unterschiedliche Mischungsverhältnisse aufweisen. Die Menge der vorhandenen Restsubstanz (Memory-Effekt) kann um einen Faktor 10000 innerhalb von sechs Messzyklen reduziert werden. Um diese Menge an Restsubstanz weiter zu verringern, sind weitere Arbeiten erforderlich.
- Bei der Analyse von PFC wird eine zeitliche Auflösung von 40 s erreicht. Werden halogenierte Kohlenwasserstoffe analysiert, dauert ein Messzyklus länger. Je nachdem wie viele Analyten analysiert werden, ergibt sich eine zeitliche Auflösung von 1-1,5 min.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines vollautomatischen GC/MS-Systems zur in-situ Messung von perfluorierten Kohlenwasserstoffen. Perfluorierte Kohlenwasserstoffe (PFC) eignen sich als künstliche Markierungen in der Atmosphäre um Lagrange-Experimente durchzuführen [Dietz, 1986; Nodop et al., 1998; Cook et al., 2000; Galdiga und Greibrokk, 2000]. Das atmosphärische Hintergrundmischungsverhältnis der verwendeten Spezies liegt bei wenigen ppq, weshalb künstliche Markierungen bei Freisetzung moderater Mengen für mehrere Tage verfolgt werden können. Diese Arbeit befasst sich mit der Entwicklung und Charakterisierung des Detektionssystems „High Altitude Gas AnalyzeR IV – GasChromatograph/MassSpectrometer“ (HAGAR-IV-GC/MS), mit dem die verwendeten PFC-Spezies mittels Forschungsflugzeug bis zu ihrem Hintergrundmischungsverhältnis detektiert werden können. Das Gesamtgerät HAGAR-IV enthält neben dem in der Arbeit vorgestellten GC/MS-Modul (Modul 1) noch weitere Module, die nicht Teil dieser Arbeit sind: ein Gasflaschenmodul, ein Versorgungsmodul mit zwei Ansaugpumpen, einem Steuerrechner und der Stromversorgung, sowie ein weiteres Messmodul, mit dem langlebige mittels GC/ECD vermessen werden.

Für eine optimale chromatographische Auflösung bei möglichst kurzer Analysezeit sind Trägergasgeschwindigkeit, Säulenlänge und Säulentemperatur entscheidend. Im ersten Teil der Arbeit wird ausgehend von der Blumberg-Gleichung für Säulen mit hohem Druckabfall [Blumberg, 1997a] eine (temperaturabhängige) Trägergasgeschwindigkeit hergeleitet, mit der die optimale Auflösung bei einer fest vorgegebenen Retentionszeit erreicht wird. Diese Trägergasgeschwindigkeit ist für dünn beschichtete Säulen um den Faktor $\sqrt[4]{2}$ größer als die effizienzoptimierte Trägergasgeschwindigkeit und wird retentionszeitoptimierte Trägergasgeschwindigkeit (u_{SOT}) genannt. Sie liefert die beste Auflösung bei einer zeitsparenden Chromatographie. Außerdem wird ein Verfahren zur Bestimmung der optimalen Temperatur vorgestellt. Die optimale Temperatur kann in den optimalen Retentionsfaktor umgerechnet werden, der im Falle einer dünn beschichteten Säule bei 1,76 liegt. Mit der optimalen Temperatur wird dann die optimale Trägergasgeschwindigkeit bestimmt und schließlich mit diesen beiden Größen die erforderliche optimale Säulenlänge berechnet..

HAGAR-IV-GC/MS ist ein zeitlich hochauflösendes Messinstrument mit dem nicht nur perfluorierte, sondern auch andere Kohlenwasserstoffe gemessen werden können. Insbesondere kurzlebige und langlebige halogenierte Spezies eignen sich für die Untersuchung atmosphärischer Transportprozesse. Durch einen großen Bereich verschiedener

Lebensdauern können Transport- und Mischprozesse besser quantifiziert werden [Volk et al., 1996; Plumb und Ko, 1992]. Für die Messung halogener Kohlenwasserstoffe wurde die benötigte Analytik entwickelt, aufgebaut, getestet und Analyten identifiziert. Die Identifikation der Analyten und die Optimierung der Chromatographie ist allerdings noch nicht abgeschlossen.

In dieser Arbeit werden die Entwicklungsschritte des Zweikanal-GC/MS-Moduls im Detail dokumentiert. Eine Besonderheit bei der Entwicklung stellte die Miniaturisierung der Bauteile unter Berücksichtigung der Normen für den Flugzeugbetrieb dar. Um alle Bauteile unter Berücksichtigung der Zulassungskriterien in einem kompakten Modul zu verbauen, wurde ein erheblicher Aufwand betrieben. Alle Bauteile sind klein und leicht dimensioniert. Bei dem verwendeten Massenspektrometer handelt es sich um ein Komplettsystem der Firma Agilent Technologies. Große Komponenten dieses kommerziellen Systems, wie z.B. Turbomolekularpumpe und Vorpumpe, wurden durch kleinere und leichtere ersetzt, die Elektronik des Massenspektrometers teilweise ersetzt bzw. entfernt und die Einheit zur Kalibrierung des Massenspektrometers entfernt. Die Elemente zur Kalibrierung müssen bei Bedarf an die dafür vorgesehenen Schnittstellen angeschlossen werden. Perfluorierte Kohlenwasserstoffe werden aufgrund der geringen atmosphärischen Mischungsverhältnisse ausschließlich im Modus der chemischen Ionisation gemessen. Als Reaktandgas wird Methan verwendet. Halogenierte Kohlenwasserstoffe können im EI-Modus identifiziert und quantifiziert werden, sofern die Mischungsverhältnisse ausreichend sind. Bei der Entwicklung aller Komponenten wurden die Richtlinien der Zulassungsbehörde bezüglich der Stabilität, des Schwerpunktes und der Schraubenverbindungen eingehalten. Das Gesamtgewicht des Moduls beträgt 42,5 kg (inklusive eines Detektors vom Typ LI-COR-7000 zur Messung von CO₂) und die Höhe misst 38 cm.

Für das Messinstrument wurden Fokussierfallen zur Anreicherung der Analyten entwickelt. Die Adsorbensröhrchen befinden sich in jeweils einer Heizhülse und besitzen ein Fassungsvermögen von maximal 90 µl. Die Heizhülsen werden mit einer Spannung von 48 V betrieben und leisten maximal 330 Watt. Diese Heizleistung ist für eine maximale Temperaturrampe von 80 °C/s ausreichend. Da die Energiedichte entlang der Heizdrähte bei langen Heizvorgängen zu hoch ist, wurde für die Fokussierfallen ein Elektronik- und Softwarepaket entwickelt, um die Temperaturen der Heizdrähte während der Heizvorgänge zu bestimmen. Die Temperaturregelungen der Fokussierfallen erfolgen mittels PT100-Sensoren und die Temperatur der Heizdrähte dient der Überwachung und wird zusätzlich als Zweipunktregler verwendet. Durch die kleinen Adsorbensvolumina und die hohen Heizraten werden Peakhalbwertsbreiten von weniger als drei Sekunden erzielt. Die Fokussierfallen können je nach Anwendung vor der Desorption evakuiert werden, wodurch sich eine bessere Probenübergabe ergibt. Der Zeitpunkt, zu dem die Fo-

kussierfalle mit Trägergas bedruckt wird, beeinflusst die Peakbreite. Je geringer der Druck während des Heizvorgangs ist, desto schmaler ist der Probenübergabepic. Diese Art der Fokussierung muss bezüglich der Peakbreite, des Probenverlustes und der Reproduzierbarkeit weiter charakterisiert werden. Das Ende der jeweiligen Desorption wird nach acht Sekunden erreicht. Nach der Desorption werden die Fokussierfallen durch Servomotoren mechanisch an einen gekühlten Aluminiumblock gekoppelt und kühlen binnen 25 s auf Adsorptionstemperatur ab. Die Adsorptionstemperatur liegt für PFC bei maximal 80 °C. Halogenierte Kohlenwasserstoffe müssen bei einer niedrigeren Temperatur angereichert werden, weshalb die Abkühldauer länger ist (0 °C nach 35 s). Die Durchbruchvolumina waren für PFC bei 80 °C (0° C) Adsorptionstemperatur größer als 440 ml (1,3 l).

Als Vorsäulentyp werden sogenannte LTM Säulenmodule der Firma Agilent Technologies verwendet. Aus Gewichts- und Platzgründen wurde eine neue Mechanik und Steuerelektronik entwickelt sowie eine Steuersoftware geschrieben. Damit können geregelte Temperaturrampen mit bis zu 20 °C/s programmiert werden, bei denen die Temperatur einen maximalen Fehler von 1 °C aufweist. Je geringer die Änderungsrate der zu regelnden Temperatur ist, desto kleiner ist der Fehler. Bei isothermen Regelabschnitten liegt der Fehler unter 0,05 °C. Die Vorsäulen werden nach einer Temperaturrampe von jeweils einem Lüfter zur Injektionstemperatur abgekühlt. Die Dauer des Abkühlvorgangs (250 °C bis 50 °C) beträgt weniger als 40 s. Beide Lüfter werden separat angesteuert, so dass bei großen Temperaturrampen die Kühlung abgeschaltet werden kann.

Die Hauptsäulen werden isotherm mit einer Genauigkeit von 0,1 °C geregelt. Sie werden mit einem Durchmesser von 5,5 cm aufgewickelt und jeweils mit den Säulenverbindern und dem Backflushverbinder in einem Ofen positioniert.

Das Messsystem wurde für zwei ausgewählte PFC (PMCP und PMCH) charakterisiert. Es wurde unter anderem gezeigt, dass das Messsystem im Bereich von ca. 1 ppq bis 10 ppb (bei einem Adsorptionsvolumen von 440 ml) ein lineares Signal bezüglich des Mischungsverhältnisses liefert. Dieses Verhalten wurde durch Variation des Probenvolumens und Variation der Mischungsverhältnisse der Proben gezeigt. Bei atmosphärischen Mischungsverhältnissen (ca. 10 ppq) beträgt das Signal-Rausch-Verhältnis für PMCP ca. 60. Die Reproduzierbarkeit ist dabei durch die Integrationsmethode auf 1,6 % begrenzt. Mit PMCH wird ein Signal-Rausch-Verhältnis von 15 erzielt und eine Reproduzierbarkeit von 3,4 %. Bei einem größeren Mischungsverhältnis wird eine bessere Reproduzierbarkeit erreicht, da nicht vollständig abgetrennte Peaks einen kleineren Einfluss bei der Integration haben. Bei einem Mischungsverhältnis von 11 ppt betragen die Reproduzierbarkeiten 0,5 % (PMCP) und 0,6 % (PMCH).

Es wird mit zwei Kanälen zeitlich versetzt gemessen. Während sich ein Kanal im Adsorptionsmodus befindet, ist der andere im Desorptionsmodus. Durch abwechselnde Ad-

sorption ist eine kontinuierliche Probensammlung möglich. Die zeitliche Auflösung ist damit so lang wie die halbe Zykluszeit eines Kanals. PFC werden mit einer zeitlichen Auflösung von 35 s gemessen. Die minimale Zykluszeit eines Kanals ist durch die Dauer der Adsorption, der Probenübergabe und des Abkühlvorgangs auf 70 s begrenzt. Die Peaks von Analyten mit gleicher Masse können dabei nicht vollständig getrennt werden. Bei Spurengasexperimenten, bei denen nur ein Analyt einer Masse freigesetzt wird und nur die Erhöhung des Mischungsverhältnisses über den atmosphärischen Hintergrund von Bedeutung ist, kann auf die chromatographische Trennung ganz verzichtet werden.

Werden Proben mit großen PFC-Mischungsverhältnissen gemessen, entsteht im Messsystem ein Memory-Effekt, der auf nachfolgende Messungen mit geringeren Mischungsverhältnissen negative Auswirkungen hat. Es wurde gezeigt, dass der Memory-Effekt nach sechs Messungen noch mit einem Faktor von 10^{-4} sichtbar ist.

Halogenierte Kohlenwasserstoffe werden mit einer geringeren zeitlichen Auflösung gemessen. Die zeitliche Auflösung ist aufgrund der großen Anzahl von Zielspezies, die getrennt werden müssen, durch die Dauer des Chromatogramms limitiert. Es wurde gezeigt, dass etwa 25 Substanzen von F11 bis CH_2Br_2 in einem Zeitintervall von weniger als 50 s aufgelöst werden können. Diese Analysedauer bezieht sich auf den EI-Modus. Das Detektionslimit liegt für diesen Modus im unteren ppt bzw. oberen ppq Bereich [Laube, 2008]. In weiteren Arbeitsschritten muss gezeigt werden, dass die Sensitivität für gut reproduzierbare Messungen ausreichend ist. Ist dies nicht der Fall, müssten die Analysen im CI-Modus durchgeführt werden. Dadurch ginge der Vorteil der Massenselektion verloren und die Chromatogramme würden länger werden.

Das entwickelte Messsystem kann an manchen Stellen verbessert werden, um eine bessere Leistung zu erzielen. Die verwendeten Fokussierfallen sind mechanisch nicht widerstandsfähig. Daher sind neue Fokussierfallen in Planung, die eine längere Lebensdauer gewährleisten.

Um die beobachtete Memory-Effekte zu reduzieren sind Umbauarbeiten am Messsystem durchzuführen, damit die 2-Positionsventile geheizt werden können. Außerdem müssen weitere Magnetventile in der Probenleitung vor dem 2-Positionsventil installiert werden, um eine zusätzliche und schnelle Spülung des Systems zu erzielen.

7 Anhang

7.1 Anhang A: Refokussierung der Analyten auf der Säule

Eine Refokussierung der Analyten am Säulenanfang ist notwendig, wenn die Analyten nicht in einem ausreichend schmalen Konzentrationsprofil an die Säule übergeben werden. Die Säule wird bei dieser Arbeit bei 150 °C isotherm betrieben. Zur Refokussierung reicht aus, die Trennsäule mit 100°C Starttemperatur zu betreiben. Der durch Gleichung (3.2) eingeführte Retentionsfaktor ist nach Teutenberg [2004] temperaturabhängig (vgl. Gl. (3.67)). Diese Temperaturabhängigkeit kann zur erneuten Refokussierung genutzt werden. Dies lässt sich anhand der linearen Substanzgeschwindigkeit einfach erklären.

Folgender Abschnitt ist der Diplomarbeit entnommen [vom Scheidt, 2009]: Als Faustregel gilt, dass sich bei einer Säulentemperaturerhöhung von 20 – 25 °C die Retentionszeit halbiert [Kolb, 2002]. Wenn sich die Retentionszeit halbiert, verdoppelt sich die lineare Geschwindigkeit der Substanzen in der Säule. Der Aufgabe-Peak erstreckt sich zwar bei einer tieferen Temperatur über dasselbe Zeitintervall, aber über einen kürzeren Längenabschnitt der Säule. Je kälter die Säule, desto kürzer ist das Säulenstück, in dem sich die Substanz befindet. Der Längenabschnitt bleibt bei der Erhitzung der Säule erhalten. Das bedeutet, dass der Peak schmaler wird, im Gegensatz zu einer zeitlich konstanten Säulentemperatur. Bei einer um 25 K kälteren Anfangstemperatur besitzt der Peak am Detektor nur noch etwa die halbe Ausgangsbreite und bei 50 K kälterer Starttemperatur nur noch etwa ein Viertel der Ausgangsbreite. Die nachfolgende Abbildung visualisiert das Prinzip der Refokussierung. Eine Refokussierung bedeutet einen geringeren zeitlichen Zusatzaufwand, da nicht mit der optimalen Temperatur gearbeitet wird. Allerdings wird der Zeitaufwand durch schmalere Peaks und daher kürzere Analysezeit mehr als kompensiert. Daher werden durch Refokussierungen insgesamt kürzere Analysezeiten möglich.

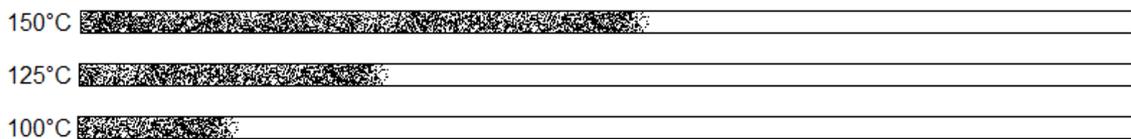


Abbildung 7.1: Visualisierung des Aufgabeprofils bei verschiedenen Starttemperaturen der Säule

7.2 Anhang B: Verwendete Komponenten mit Hersteller und Spezifikation

Tabelle 7.1: Verwendete Kaufteile in Modul 0:

Element / Herstellernummer	Hersteller	Spezifikation
Pumpe N814KTDC	KNF	Versorgungsspannung: 24 V DC Max. Betriebsüberdruck: 2 bar Förderleistung bei Maximaldruck: 3,2 l/min Sonderanfertigung mit Alu-Kopfteilen
Pumpe N813.5 ANDCB	KNF	Versorgungsspannung: 24 V DC Max. Betriebsüberdruck: 1 bar Förderleistung bei 100 mbara: 1 l/min Förderleistung bei 1000 mbara: 19 l/min Sonderanfertigung PTFE beschichtete Membrane und Kalrenz-Ventilen
Multipositionsventil 6 Position EMT2SF6MWE	VICI	Versorgungsspannung: 24 V DC Gasanschluss: 1/8“ Bohrung: 1 mm Mit mikroelektrischem Motor
Massenflusssensor D6F-20A6	Omron Electronic Components	Versorgungsspannung: 11,8 – 26,4 V DC Ausgabespannung: 0 – 5 V DC Flussbereich: 0 – 20 l/min Genauigkeit: $\pm 3 \%$ Reproduzierbarkeit: $\pm 0,3 \%$
CompactRIO	National Instruments	NI cRIO-9022 Prozessor: 533 Mhz Arbeitsspeicher: 256 MB DRAM Speicher: 2GB Temperaturbereich: -20C bis 55 °C Module: Analog Input (NI 9205) Kanäle: 32 Signalbereich: ± 10 V Analog Output (NI 9263) Kanäle: 4 Signalbereich: ± 10 V Serielle RS485 Schnittstelle (NI 9871) Schnittstellen: 4

- Anhang B -

		Digitaler Input/Output (NI 9403) Kanäle: 32 Signalbereich: 5 V
Lüfter 614F	ebmPapst	Axiallüfter Versorgungsspannung: 24V Größe: 60 mm x 60 mm x 15 mm, Luftdurchsatz: 0,48 m ³ /min Leistungsaufnahme: 1,1 W

Tabelle 7.2: Verwendete Kaufteile im Gasversorgungsmodul

Element / Bestellnummer	Hersteller	Spezifikation
Druckluftflasche ALT 781C-7386	Structural Composites Industries	Volumen: 2 l Max. Druck: 450 bar Flaschenanschluss: M18 Innengewinde
Druckluftflasche AE-0005	Luxfer	Volumen: 0,5 l Max. Druck: 200 bar Flaschenanschluss: M18 Innengewinde

- Anhang B -

Tabelle 7.3: Verwendete Kaufteile im Modul 1A:

Element / Bestellnummer	Hersteller	Spezifikation
Backflush	Gerstel	
Diaphragma Ventil 2 Positionsventil DV22-3110	VICI	10 port Gasanschluss: 1/16" Bohrung: 0,75 mm Maximaltemperatur: 175 °C
Diaphragma Ventil 2 Positionsventil DV22-3116	VICI	6 port Gasanschluss: 1/16" Bohrung: 0,75 mm Maximaltemperatur: 175 °C
Fokussierfalle	Gerstel	Sonderanfertigung in Kooperation mit Gerstel Länge: 8 cm Beheizte Länge: 6 cm Durchmesser: 0,3 cm Innendurchmesser: 1,6 mm Widerstand: 7 Ω Heizspannung: 48 V Heizleistung: 330 W Heizrate: 75 °C/s
Kapillarsäule	Varian	Stationäre Phase: Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄ Länge: 4 m Innendurchmesser: 0,25 mm Außendurchmesser: 0,42 mm Beschichtungsdicke: 4 µm Maximale Säulentemperatur: 200 °C
Machmodul CP7586	Agilent	Stationäre Phase: CP-Al ₂ O ₃ PLOT/Na ₂ SO ₄ Länge: 2 m + beidseitig 1 m Transferkapillare Innendurchmesser: 0,25 mm Außendurchmesser: 0,35 mm Beschichtungsdicke: 4 µm Maximale Säulentemperatur: 200 °C
Magnetventil für 2 Positionsventil 25103NV24L56	Parker Sensor Technics	Maximaldruck: 100 psi Schaltung: 3-Way normally closed or distributor Material: Nickel Versorgungsspannung: 24 V DC Anschluss: 1/16"

- Anhang B -

Massenspektrometer 5975C inert XL EI/CI MSD	Agilent	Versorgungsspannung: 230 V AC Ionisation: Elektronenstoß (EI) Negative chemische Ionisation (NCI) Positive chemische Ionisation (PCI) Full-Scan: 10 - 1050 u Dauer Full-Scan: 0,017 s SIM-Verweilzeit: 1 ms – 100 ms Maximale Quadrupoltemperatur: 200 °C Maximale Quelltemperatur: 350 °C
Miniaturopumpe 5D6070-101-1076	GAST	Versorgungsspannung: 6 V DC Gasanschluss: 0,12“ Schlauchwiderhaken Förderleistung: 2,6 l/min Enddruck ohne Gasballast: 268 mbar
Servo Motor S 9202 Heli		Nennspannung: 4,8 – 6 V Stellkraft: 40 - 50 Ncm Geschwindigkeit: 0,21 – 0,17 Sek/45°
Stirling Kühler SC-UD08 80W FPSC Module	Twinbird	Versorgungsspannung: 24 V DC Leistungsaufnahme: 144 W Max. Betriebstemperatur: 35 °C Temperatur am Kühlfinger: -100 bis -20 °C
Turbomolekularpumpe TV 301 Navigator	Varian	Versorgungsspannung: 24 V DC Gasanschluss: ISO 100 Förderleistung: 220 l/s Max. Pumpenvordruck: 16 mbar
Ventilator für Turbopumpe 4715KL-05W-B39	NMB Technologies	Axiallüfter Versorgungsspannung: 24 V Größe: 119 mm x 119 mm x 38.4 mm, Luftdurchsatz: 3,05 m ³ /min Leistungsaufnahme: 7,4 W
Vorvakuumpumpe MVP 006-4	Pfeiffer	Versorgungsspannung: 24 V DC Gasanschluss: 1/8“ NPT Förderleistung: 4,8 l/min Enddruck ohne Gasballast: < 2 mbar
Ventilator für Stirling und Machmodul 3414 NG	ebmPapst	Axiallüfter Versorgungsspannung: 24V Größe: 92 mm x 92 mm x 25 mm Luftdurchsatz: 1,4 m ³ /min Leistungsaufnahme: 2,3 W
Druckregler IQP-600C-10KA-AAD- 99-V IQP-600C-10K0A-	Bronkhorst	Säulenvordruck: 5 ml/min He Eingangsdruck: 5-7 bar Ausgangsdruck: 0,15-3 bar Blackflush:

- Anhang B -

AAD-99-V		3 ml/min He Eingangsdruck: 5-7 bar Ausgangsdruck: 0,15-3 bar
Flussregler IQF-200C-AAD-99-V-A	Bronkhorst	Probenfluss: 1500 ml/min Air Eingangsdruck: 3 bar Ausgangsdruck: 1 bar Reaktandgas: 10 ml/min N2 Eingangsdruck: 2 bar Ausgangsdruck: 0,15-1,2 bar
Vakuumschlauch 3110816	labmarket	Material: Silikon Innendurchmesser: 8 mm Außendurchmesser: 4 mm
Silikonschlauch	Esska.de	Innendurchmesser: 3 mm Temperaturbeständigkeit: 180 °C

Tabelle 7.4: Verwendete Kaufteile in Modul 1B:

Element / Bestellnummer	Hersteller	Spezifikation
LI-7000 Advantages	LI-COR	CO ₂ /H ₂ O Gasanalysator
DC-Axiallüfter 412F	PAPST	Versorgungsspannung: 12 V DC Volumenstrom: 8 m ³ /h
Heizfolie HK5368R9.8L12B	Minco	Abmessung: 31 mm X 56,9 mm Widerstand: 9,8 Ω Befestigung: Klebefilm

- Anhang B -

Tabelle 7.5: Verwendete Kaufteile, die in mehr als einem Modul verwendet werden:

Element / Bestellnummer	Hersteller	Spezifikation
Isolierplatte DOTHERM 1100	DOTHERM	Anwendungstemperatur: 1100 °C Wärmeleitfähigkeit: 0,1 W/mK Dichte: 0,8 g/cm ³
Isoliermatte Schuba®BFM 130-13	Schuba- schop.com	Anwendungstemperatur: 1300 °C Wärmeleitfähigkeit: 0,05 – 0,09 W/mK Dichte: 0,13 g/cm ³
Stopfwole Schuba®ISW MIN75	Schuba- schop.com	Anwendungstemperatur: 750 °C
Druckminderer 04-1C3AGNNZ	Tescom	Gehäuse: Aluminium Max. Eingangsdruck: 240 bar Regelbereich: 0 – 7 bar Anschluss: 1/4“ NPT
Absperrventil SS-2JB	Swagelok	1/8“ Swagelok-Fitting
Drucksensor PA-21Y	Keller	1/8“ NPT Außengewinde Messbereich: 0-200 bar Versorgungsspannung: 13 – 32 V DC Signalbereich: 0-10 V
Drucksensor PA-21Y	Keller	1/8“ NPT Außengewinde Messbereich: 0-10 bar Versorgungsspannung: 13 – 32 V DC Signalbereich: 0-10 V

7.3 Anhang C: Zusatzinformationen zur Thermoadsorption & Thermodesorption

Anhang C1: Vergleichsergebnisse des KAS 4

Für die Charakterisierung des GERSTEL-Kaltaufgabesystems wurde zwischen Kaltaufgabesystem (KAS 4) und Detektor (Massenspektrometer) eine Restriktionskapillare eingebaut, wodurch desorbierte Analyten ohne eine Peakverbreiterung in der Säule vermessen wurden. Der Desorptionsdruck lag bei allen Tests bei 1,7 bar. Der errechnete Fluss durch die Restriktionskapillare betrug 1,4 ml/min.

Als Analyten dienten perfluorierte Kohlenwasserstoffe. Vorherige Tests zeigten, dass sich Carboxen 569 als Adsorbens besonders gut eignet. Es wurden 35 mg Carboxen 569 verwendet. Dies entspricht der maximalen Kapazität des KAS 4. Es wurde bei 0 °C adsorbiert, mit 12 °C/s aufgeheizt und bei 450 °C desorbiert.

Abbildung 7.2 zeigt exemplarisch den Desorptionspeak im Splitmodus 100:1. Die x-Achse zeigt die verstrichene Zeit nach Desorptionsbeginn und die y-Achse das Detektorsignal, welches auf den jeweiligen Maximalwert normiert ist. Die drei ausgewerteten Analyten (PMCP, PMCH, PDCH), desorbieren zu unterschiedlichen Zeiten. Gründe hierfür sind unter anderem verschiedene Siedepunkte bzw. unterschiedliche Adsorptionseigenschaften der Analyten mit dem Adsorbens. Die Peakformen sind für alle Analyten gleich, weshalb die Auswertung auf einen Analyten beschränkt werden kann. Alle folgenden Ergebnisse beziehen sich auf die Auswertung des Analyts PMCH (Perfluoro-Methyl-Cyclo-Hexan).

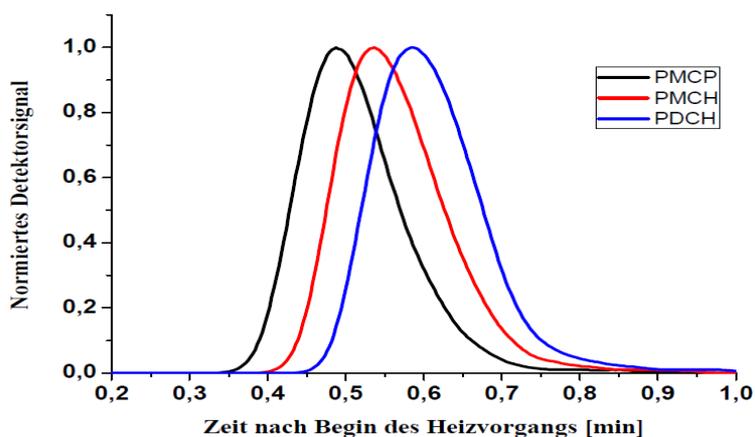


Abbildung 7.2: Massenspektrometersignal mit $m/z = 300$ (PMCP), $m/z = 350$ (PMCH) und $m/z = 400$ (PDCH) zur Untersuchung der Desorptionseigenschaften des KAS 4 bei einer Splitaufgabe (100:1) und einer Heizrate von 8 °C/s

In Tabelle 7.6 sind die Messergebnisse für verschiedene Desorptionsmodi aufgelistet. Die Desorptionsmodi sind erstens splitlos, zweitens mit einem Splitverhältnis von 10:1 und drittens mit einem Splitverhältnis von 100:1. Bei allen Desorptionsmoden wird zwischen den Heizraten von 4 °C/s , 8 °C/s und 12 °C/s unterschieden. Der Desorptionszeitpunkt ist die verstrichene Zeit von Beginn des Heizvorgangs bis zum Erreichen des Peakmaximums. Die Bestimmung der Halbwertsbreite des Desorptionspeaks wurde mit einer Analysesoftware durchgeführt (Enhanced Data Analysis – Agilent). Die Basisbreite des Desorptionspeaks wurde auf 3,5 % der maximalen Peakhöhe per Lineal ermittelt. Der Wert von 3,5 % hat sich aus Gründen der Skalierung ergeben und war besonders einfach zu ermitteln.

Tabelle 7.6: KAS 4 Desorptionszeitpunkte, Halbwertsbreiten und Peakbreiten bei verschiedenen Desorptionsarten und Heizraten:

Desorptionsmodus	Heizrate [°C/min]	Desorptionszeitpunkt [min]	Halbwertsbreite [min]	Peakbreite – Basis [min]
Splitlos	4	1,95 ± 0,02	0,36 ± 0,04	1,60 ± 0,40
Splitlos	8	1,06 ± 0,06	0,30 ± 0,02	1,20 ± 0,30
Splitlos	12	0,80 ± 0,03	0,28 ± 0,04	1,05 ± 0,20
Split 10:1	4	1,36 ± 0,02	0,37 ± 0,02	0,90 ± 0,02
Split 10:1	8	0,75 ± 0,01	0,21 ± 0,02	0,48 ± 0,07
Split 10:1	12	0,53 ± 0,01	0,13 ± 0,02	0,36 ± 0,05
Split 100:1	4	0,90 ± 0,05	0,33 ± 0,08	1,00 ± 0,15
Split 100:1	8	0,49 ± 0,03	0,18 ± 0,03	0,55 ± 0,06
Split 100:1	12	0,36 ± 0,01	0,11 ± 0,02	0,36 ± 0,04

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, verbessert sich die Desorption bei einer steigenden Heizrate. Der Desorptionszeitpunkt wird mit einer steigenden Heizrate kürzer, was durch ein schnelleres Erreichen der Maximaltemperatur zu erklären ist. Im splitlosen Betrieb ist die Verbesserung durch eine höhere Heizrate am geringsten. Die Halbwertsbreite der Desorptionsprofile verbessert sich insbesondere bei den Splitübergaben. Die Peakbreiten verhalten sich äquivalent. In beiden Splitmodi war bei 12 °C/s kein Unterschied zwischen den Halbwertsbreiten und Peakbreiten zu erkennen.

Durch diese Erkenntnis kann geschlossen werden, dass das Volumen des KAS 4 zu groß ist, um schnell durchspült zu werden (Vergleich Split mit Splitlos) und die Heizrate zu klein ist, um eine schnelle Desorption zu gewährleisten (Vergleich 4 °C/s, 8 °C/s und 12 °C/s).

Anhang C2: Thermische Trägheit zwischen Heizdraht und PT100 der Fokussierfalle

Als Netzgerät diente zunächst eine Spannungsversorgung mit 44 V AC 50 Hz (Controller der Firma Gerstel GmbH & Co. KG). Der PT100 wurde mit dem verwendeten Controller ausgelesen. Der Controller ist ein Zweipunktregler, durch den die eingestellte Endtemperatur mit maximaler Heizrate erreicht wird. Die erreichte Maximaltemperatur ist bei dieser Methode deutlich höher als die gewünschte Temperatur (ca. 30 °C – 40 °C). Die Abweichung variiert mit der gewählten Endtemperatur, da der elektrische Widerstand des Heizelements bei höheren Temperaturen wächst. Je höher der elektrische Widerstand ist, desto kleiner ist die aufgenommene Heizleistung bzw. die Heizrate. Mit der gemessenen Heizdauer und der erreichten Endtemperatur kann eine mittlere Heizrate ermittelt werden.

Es besteht eine thermische Trägheit zwischen dem Heizelement und dem Temperatursensor. Mit der jeweiligen Heizrate kann die Zeitdifferenz zwischen eingestellter Temperatur und der erreichten Maximaltemperatur berechnet werden. Diese Zeit stellt die thermische Verzögerungszeit dar, da die Heizleistung beim Erreichen der eingestellten Temperatur Null ist. Durch eine Mittelwertbildung aller Messungen ergibt sich eine Verzögerungszeit von ca. 0,8-1,2 s. Unter Berücksichtigung der abgeschätzten Verzögerungszeit muss die Heizrate erneut berechnet werden. Die Auswertung der Messreihe ist in Abbildung 7.3 zu sehen. Der Fehlerbalken gibt den Fehler der Zeitmessung an. Diese Verzögerungszeit ist eine wichtige Größe, da die Temperatur mit einem PID-Regler (*engl.: proportional–integral–derivative controller*) geregelt wird.

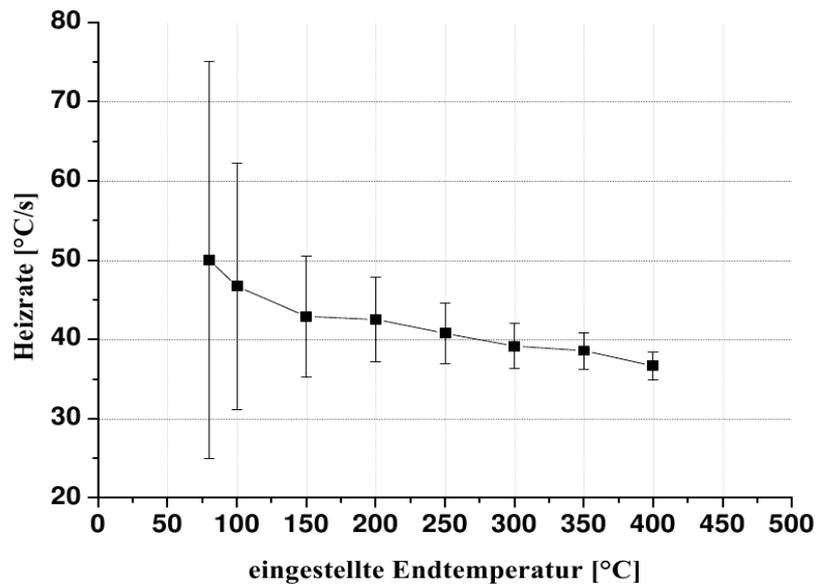


Abbildung 7.3: Errechnete Heizraten für verschiedene Endtemperaturen unter Berücksichtigung der thermischen Verzögerungszeit.

Im Folgenden werden Tests zur Untersuchung der Desorption bzw. zur Ermittlung der Desorptionstemperatur beschrieben. Als Kriterium gilt, dass die Analyten (PMCP & PMCH) während der Heizzeit desorbieren. In Abbildung 7.4 sind die entstandenen Peakhalbwidths gegen die eingestellte Temperatur aufgetragen. Oberhalb von 200 °C gibt es keine eindeutige Änderung bezüglich Peakbreite oder Peakform. Das zeigt, dass die Analyten während der Heizphase vollständig desorbieren. Bei 200 °C betrug die erreichte Maximaltemperatur ca. 240 °C (siehe Abbildung 7.4). Es werden 240 °C nach etwa 6 s erreicht. Das entspricht auch der Desorptionszeit. Die angestrebte Desorptionstemperatur liegt für folgende Versuchsreihen bei 240 °C, da so die Heizrate isoliert untersucht werden kann.

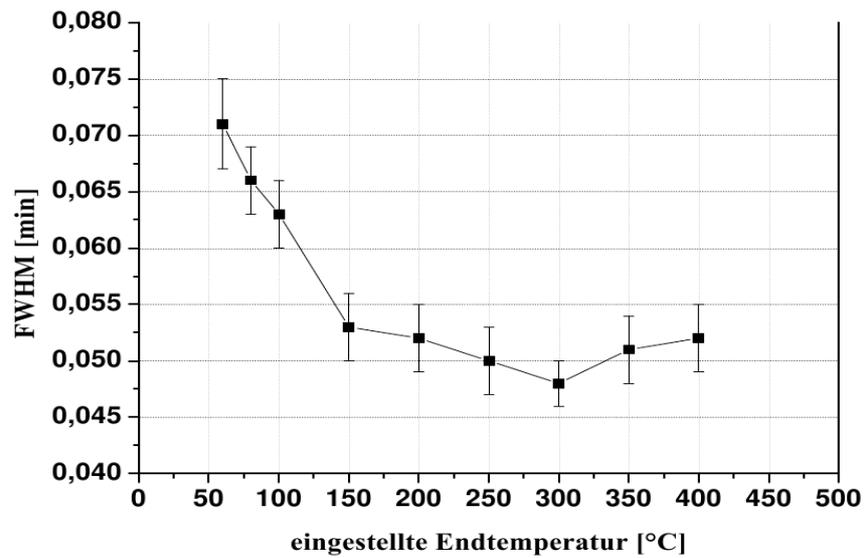


Abbildung 7.4: Ermittelte Peakhalbwertsbreiten vom PMCH bei den verschiedenen gewünschten Desorptionstemperaturen.

Im direkten Vergleich des KAS 4 mit der Fokussierfalle ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Mit dem verwendeten Prototyp sind mit einer Heizrate von ca. 30 °C/s Peakhalbwertsbreiten von $0,053 \pm 0,003$ min möglich. Mit dem KAS 4 werden im Splitlosmodus bei 12 °C/s Halbwertsbreiten von $0,28 \pm 0,04$ min erreicht. Das ergibt einen Verbesserungsfaktor von $5,2 \pm 0,75$.

Die in Abschnitt 4.1.2.2 vorgestellten Tests (Erhitzung mit 30 V DC) lieferten äquivalente Peakbreiten, da es sich um eine identische Heizleistung handelte.

Anhang C3: Schaltung und Regelung der Fokussierfalle

Der vereinfachte Schaltplan für die Regelung der Fokussierfalle ist in Abbildung 7.5 zu sehen. Als Regelemente dienen Feldeffekttransistoren, die vom Computer mit Regelstrom versorgt werden. Die gemittelte Heizleistung (48 V) wird mit einem Pulsgenerator (100 Hz) geregelt.

In der Abkühlphase werden beide Transistoren gesperrt, so dass die Fokussierfalle keine elektrische Leistung aufnimmt. Während des Heizvorgangs werden die 3,6 V des Konverters durchgehend geschaltet. Die 48 V werden mittels Pulsbreitenmodulation hinzugeschaltet. Der Heizpuls hat eine maximale Pulsbreite von 9,5 ms (95 % des 10 ms Peaks). Ein in Reihe geschalteter Nebenschlusswiderstand R_s (Präzisionswiderstand $0,470 \Omega$, Toleranz $\pm 1 \%$) erlaubt eine Messung des fließenden Stroms, indem die entstehende Spannungsdifferenz an dem Nebenschlusswiderstand während der restlichen 0,5 ms gemessen wird. Die Spannungsdifferenz ist antiproportional zur Temperatur des Heizdrahtes. Die Heizspannung (48 V) wird nur zugeschaltet, wenn die Temperatur des Heizdrahtes unter $400 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt. Es werden $400 \text{ }^\circ\text{C}$ gewählt, da dadurch die Haltbarkeit des Heizdrahtes deutlich verlängert werden kann.

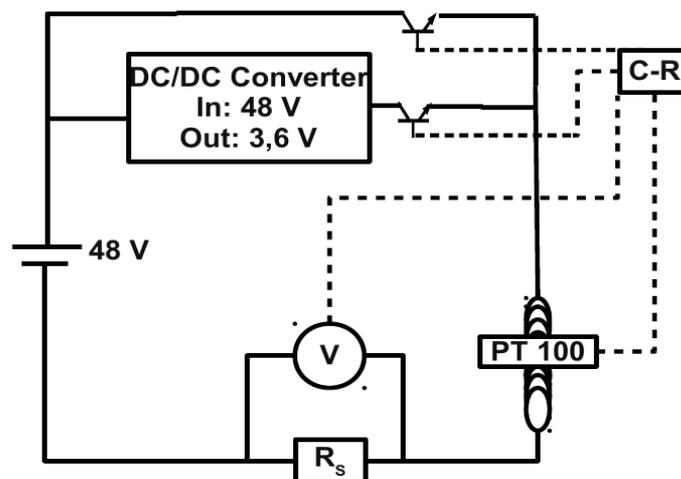


Abbildung 7.5: Vereinfachter Schaltplan für die Steuerung der Fokussierfalle

Die Temperatur des Heizdrahtes kann nicht mit der 48 V Hauptversorgungsspannung bestimmt werden, da die Heizleistung sonst mindestens 10 % der Ausgangsleistung beitragen hätte (40 W). Das ergibt sich daraus, dass sich die Ausbildung eines Heizpulses

aufgrund induktiver Effekte über den Zeitraum einer Millisekunde erstreckt. Das gleiche Problem ergibt sich bei der Temperaturmessung mit 3,6 V. Allerdings ist der induktive Effekt geringer, da die Spannung niedriger ist. Trotzdem sind bei voller Heizleistung nur 0,5 ms zur Temperaturmessung vorgesehen. Diese kurze Zeit ist nicht immer für eine genaue Temperaturbestimmung ausreichend. Das Problem wurde durch die Software gelöst.

Der Transistor, der die 48 V liefert, wird für die Temperaturmessung des Heizdrahtes geschlossen. Gleichzeitig werden die 3,6 V Versorgungsspannung geöffnet. Der Spannungsabfall am Widerstand R_S nimmt zwischen zwei direkt aufeinander folgenden Messungen aufgrund des Spannungsabfalls der Heizspannung ab. Es wird immer der aktuelle Messwert mit den vorherigen Messungen verglichen. Dieser Vorgang wird so oft durchgeführt bis die Differenzen gering genug sind, um den Messwert als realistisch zu interpretieren. Entspricht der Messwert einer Temperatur unter 400 °C, wird der Heizvorgang fortgesetzt. Andernfalls wird so lange gewartet, bis die Temperatur unter 400 °C gesunken ist. Da die Temperaturmessung des Heizdrahtes Zeit in Anspruch nimmt und somit die Heizleistung drosselt, wird anhand des Abstands zur 400 °C Grenze entschieden, wie oft die Temperaturmessung durchgeführt werden muss. Als Voreinstellungen wird alle 400 ms die Temperatur des Heizdrahtes gemessen. Je wärmer der Heizdraht wird, desto häufiger wird die Temperatur gemessen. Bei 400 °C wird alle 50 ms gemessen. Zusätzlich ist in die Software ein variabler Spikefilter integriert, da durch den komplexen Aufbau des Gesamtsystems Störsignale entstehen können, die somit ignoriert werden.

In Abbildung 7.6 ist das Temperaturprofil eines Heizvorgangs zu sehen. Als Zieltemperatur wurde 250 °C gewählt (vgl. Abschnitt 4.1.2.3). Die Zieltemperatur wird aufgrund der gewählten PID-Parameter um ungefähr 40 °C überschritten. In der unteren Graphik ist die Spannungsdifferenz des Widerstandes R_S zum jeweiligen Zeitpunkt aufgetragen. Die Spannungsdifferenz wird mit einem elektronischen Verstärkungsfaktor von 10 ausgelesen. Zum Zeitpunkt $t = 1,5$ s beginnt der Heizvorgang. Bei ca. 3 s kann man Unregelmäßigkeiten in der Temperatur erkennen. Diese entstehen, wenn der Spannungsabfall am Widerstand die markierte 2 V Grenze unterschreitet. 2 V entspricht 400 °C des Heizdrahtes. Im unteren Teil der Temperaturrampe wird eine Heizrate von mehr als 100 °C/s erzielt. Dagegen ist die Temperaturrampe im oberen Bereich aufgrund der zu hohen Heizdrahttemperatur (und des erhöhten Widerstandes) bei 60 °C/s. Im Durchschnitt liegt die Dauer für den gesamten Heizvorgang (0-260 °C) bei 3 s.

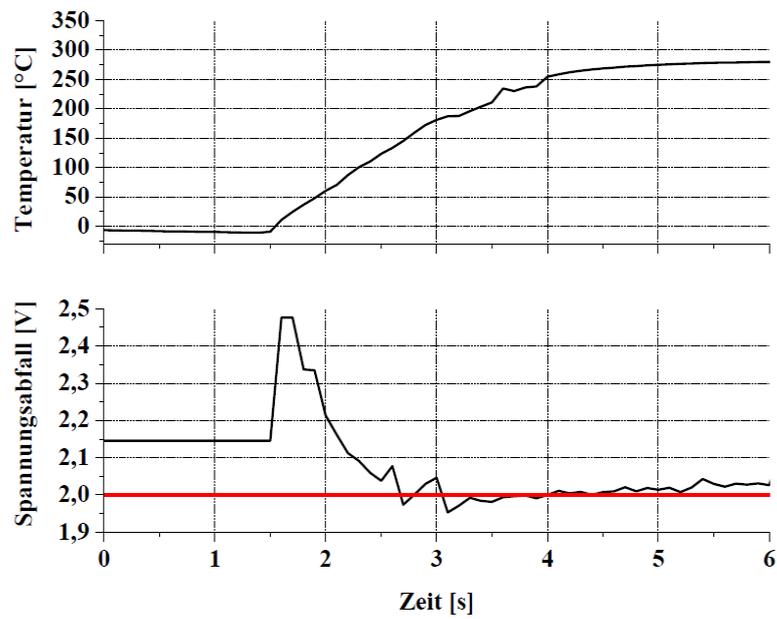


Abbildung 7.6: Oben: Temperaturrampe von -10 °C auf ca. 300 °C; Unten: Verstärkter Spannungsabfall über den Widerstand R_s

Anhang C4: Technische Umsetzung zum Aufbau der Fokussierfalle mit Kühlkörper

Da die Fokussierfalle innerhalb einer Minute aufheizen und abkühlen muss, kann die Kühlung nur über einen direkten thermischen Kontakt erfolgen. Um die thermische Masse gering zu halten, muss der Kühlkörper dynamisch an- bzw. abgekoppelt werden. Die Kopplung erfolgt mit zwei Servomotoren. Abbildung 7.7 zeigt links eine Zeichnung der zwei Fokussierfallen und den zugehörigen Kühlkörper. In der mittleren Abbildung ist eine Schnittansicht zu sehen und rechts eine Komplettansicht. Der Kühlkörper ist mit zwei Schrauben am Stirling-Kühlkopf montiert. Beide Servos werden zusammen mit dem Kühlkörper auf -70 °C gekühlt, wodurch die Funktionsweise der Servomotoren nicht beeinträchtigt wird. Allerdings hat jeder Servomotor eine Leistung von 2,5 Watt, die der Stirlingkühler zusätzlich abkühlen muss. Die Servos sind so angebracht, dass die Servoarme mittig über den Fokussierfallen platziert sind. Die Servoarme sind mit jeweils einer Verbindungsstange an die jeweilige Fokussierfalle gekoppelt. Der ganze Aufbau wird mit verschiedenen Isoliermaterialien vor Wärme und Feuchtigkeitstausch isoliert.

In der linken Abbildung hat die linke Fokussierfalle im dargestellten Zustand nur einen kleinen Wandkontakt (siehe roter Kreis). In diesem Zustand entsteht durch Wärmeübertragung wenig Energieverlust. Am Deckel des Kühlkörpers sind zusätzlich Stopper angebracht, die verhindern, dass die Fokussierfalle mit dem Deckel in Berührung kommt (siehe mittlere Abbildung; roter Kreis). Zum Abkühlen werden die Fokussierfallen in eine Rinne am Boden des Kühlkörpers durch die Servomotoren gedrückt. So entsteht maximal möglicher Kontakt zwischen Fokussierfalle und kaltem Aluminium. In der Mitte der Fokussierfalle ist eine Befestigung für den PT100, weshalb dort kein Kontakt entsteht.

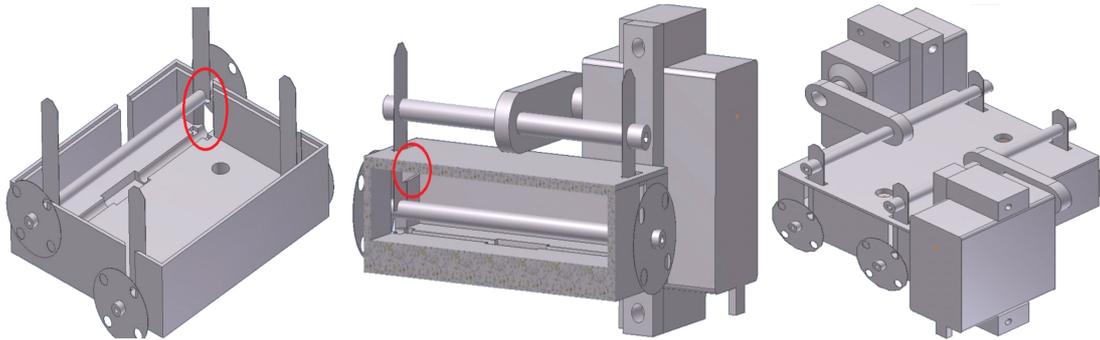


Abbildung 7.7: Links: Innenansicht des Kühlkörpers mit einer sichtbaren Fokussierfalle. Mechanischer Kontakt zwischen Fokussierfalle und Kühlkörper während der Heizphase möglich (roter Kreis); Mitte: Schnittansicht des Kühlkörpers mit der dargestellten Fokussierfalle im Desorptionszustand. Ein dreieckiger Stopper verhindert den mechanischen Kontakt zwischen Fokussierfalle und Deckel des Kühlkörpers (roter Kreis); Rechts: Komplettansicht auf den Kühlkörper mit zwei Fokussierfallen und zwei Servomotoren.

Die Servomotoren müssen nach jeder Veränderung am Aufbau neu justiert werden, damit die Fokussierfallen die richtigen Positionen einnehmen. Mit dem Programm Servo.vi können die Werte für die entsprechenden Servopositionen ermittelt werden. Dieses Programm muss nicht im FPGA-Modus gestartet werden. Die Werte der Servopositionen müssen in den SubVI's servo_oben.vi und servo_unten.vi eingefügt werden. Diese SubVI's müssen kompiliert werden, da sie Unterprogramme des Gesamtprogramms Trap.vi sind. Mit dem Hauptprogramm Trap.vi wird die Temperatur der Fokussierfallen geregelt. Die Regelung wird mit einer Taktung von 40 kHz durchgeführt und muss deshalb im FPGA-Modus ausgeführt werden. Durch die Kompilierung der SubVI's kann eine Kompilierung des Hauptprogramms umgangen werden, die sehr zeitaufwendig ist.

7.4 Anhang D: Zusatzinformationen zum LTM – Modul

Anhang D1: Wahl der Generatorfrequenz

Für den rekonfigurierbaren FPGA-Controller stellt LabVIEW vorprogrammierte PID-Regler und vordefinierte Frequenzgeneratoren zur Verfügung. Allerdings benötigen komplette Regelprogramme mit Fehlererkennung zu viele FPGA-Ressourcen. Ein Teil des Steuerprogramms muss demnach in den Real-Time-Kernel ausgelagert werden. Je größer die Regelfrequenz ist, desto genauer ist der Regelkreis. Die Regelfrequenz wird durch die Taktgeschwindigkeit des Realtimeprogramms limitiert. Da der Strom durch den Heizdraht keine idealen ansteigenden bzw. absteigenden Flanken besitzt, existiert ein oberes Maximum der Taktfrequenz. Idealerweise soll das Zeitintervall der Pulse so lange andauern, dass die Pulsform zu vernachlässigen ist. Abbildung 7.8 zeigt den Stromfluss durch den Heizdraht. Der Graph zeigt den Spannungsabfall über einen Nebenschlusswiderstand, der in einer Reihenschaltung mit dem Heizdraht steht. Deshalb ist dieser Spannungsabfall proportional zum Stromfluss durch den Heizdraht. Die Abbildung zeigt, dass eine Flanke des Strompulses ca. 50 μs in Anspruch nimmt. Für die Abbildung 7.8 wurde eine Heizspannung von 28 V verwendet. Bei 48 V werden die Flanken des Strompulses noch größer. Bei einer Regelfrequenz von 100 Hz entsprechen beide Flanken etwa 1 % des Maximalpeaks. Bei höheren Frequenzen nimmt der Fehler prozentual weiter zu. Daher ist es nicht möglich, eine gute Regelung mit höheren Frequenzen zu erreichen. Weitere Aspekte der Pulsbreitenmodulation sind im folgenden Abschnitt geschildert.

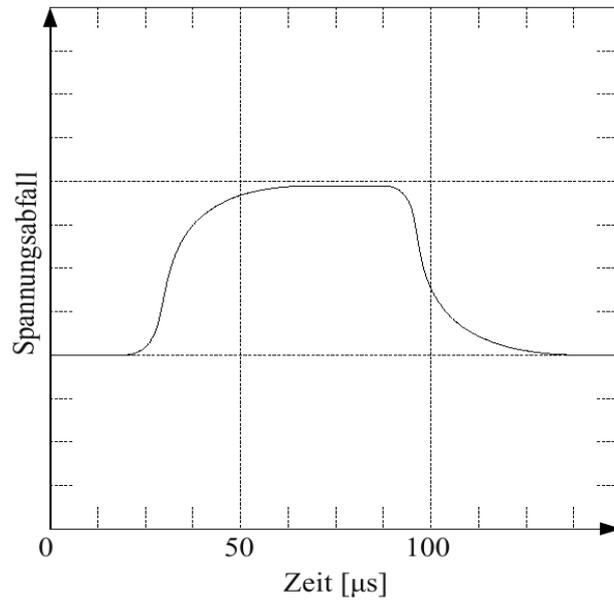


Abbildung 7.8: Skizze des Spannungsabfalls eines Nebenschlusswiderstandes der in Reihe mit dem Heizdraht des LTM geschaltet ist. Der Spannungsabfall ist proportional zu dem fließenden Strom (gemessen per Oszilloskop, skizziert per Hand).

Anhang D2: Der Temperaturfühler

Für die Temperaturmessung am LTM-Modul wird kein herkömmlicher PT verwendet. Da es zum Temperatur- und zugehörigen Widerstandsverhalten keine Daten gibt (Ausnahme 78 Ω bei Raumtemperatur), muss der Temperatursensor kalibriert werden. Es kann jeder Temperatur ein Widerstand zugeordnet werden. Alternativ kann direkt der Spannungsabfall durch den Temperaturfühler bei einem konstanten Strom einer Temperatur zugeordnet werden. Aufgrund der Tatsache, dass der Steuerrechner im FPGA Modus nur begrenzt Rechenoperationen durchführen kann, wird direkt jedem Spannungsabfall eine Temperatur zugeordnet. Als Referenztemperatur kann ein beliebiger Ofen verwendet werden (hier: Agilent 7890A GC). Als Kennlinie dient im Programm ein quadratischer Fit: $T(U)=A \cdot U^2+B \cdot U+C$. Die Parameter wurden zu folgenden Werten bestimmt: $A = 6,0782$; $B = 153,1621$; $C = -237,2852$.

Als Temperatur wird der Mittelwert von 15 aufeinander folgenden Messungen ausgegeben. Dadurch wird die Störgröße des elektronischen Signals im System verringert und liegt bei ca. 30 mK.

Ein weiteres Problem der exakten Temperaturermittlung ergibt sich aus der Anordnung des Heizdrahtes und des Temperaturfühlers. Sowohl Heizdraht als auch Temperaturfühler sind ineinander gelegte Spulen. Deshalb existieren Induktionseffekte, die als Störsignal in der Temperatur sichtbar sind. Nach einer absteigenden Heizflanke muss mindestens 200 μs bis zur Temperaturmessung pausiert werden, um während der Temperaturmessung Induktionseffekte zu vermeiden. Eine ausreichende Wartezeit ist 600 μs , in der nicht gemessen wird. Eine Temperaturmessung dauert 150 μs . Für den Mittelwert aus 15 Messungen sind demnach 2,25 ms erforderlich. Mit der Wartezeit vor der ersten Temperaturmessung ergeben sich 2,85 ms. Demnach muss bei einer Regelfrequenz von 100 Hz die maximale Heizleistung um 25 % reduziert werden.

Für eine größere Heizleistung muss die Regelfrequenz verringert werden. Allerdings wird bei einer kleineren Regelfrequenz die Regelung ungenau, weshalb auf die größere Heizleistung verzichtet wird.

7.5 Anhang E: Verrohrung der Gasversorgung

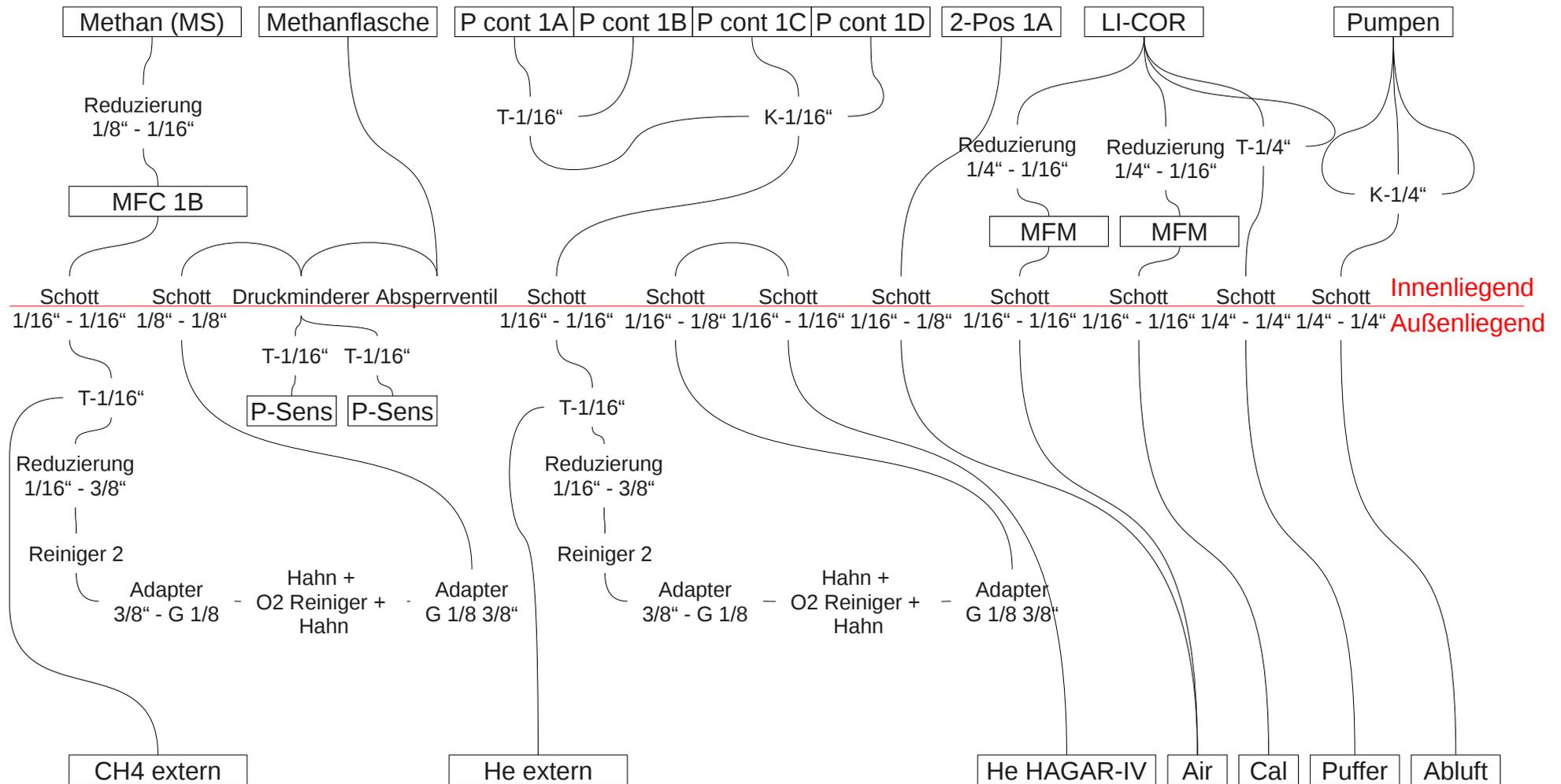


Abbildung 7.9: Detailliertes Verrohrungsdiagramm der Gasanschlüsse am HAGAR-IV-GC/MS Modul.

7.6 Anhang F: Volatiles MegaMix[®] Standard With Gases

Folgende Analyten waren mit 200 µg/mL im Probenstandard gelöst:

Benzene		(71-43-2)
Bromobenzene		(108-86-1)
Bromochloromethane		(74-97-5)
Bromodichloromethane		(75-27-4)
Bromoform		(75-25-2)
Bromomethane	(methylbromide)	(74-83-9)
<i>n</i> -Butylbenzene		(104-51-8)
<i>sec</i> -Butylbenzene		(135-98-8)
<i>tert</i> -Butylbenzene		(98-06-6)
Carbon tetrachloride		(56-23-5)
Chlorobenzene		(108-90-7)
Chloroethane	(ethyl chloride)	(75-00-3)
Chloroform		(67-66-3)
Chloromethane	(methyl chloride)	(74-87-3)
2-Chlorotoluene		(95-49-8)
4-Chlorotoluene		(106-43-4)
Dibromochloromethane		(124-48-1)
1,2-Dibromo-3-chloropropane	(DBCP)	(96-12-8)
1,2-Dibromoethane	(EDB)	(106-93-4)
Dibromomethane		(74-95-3)
1,2-Dichlorobenzene		(95-50-1)
1,3-Dichlorobenzene		(541-73-1)
1,4-Dichlorobenzene		(106-46-7)
Dichlorodifluoromethane	(CFC-12)	(75-71-8)
1,1-Dichloroethane		(75-34-3)
1,2-Dichloroethane		(107-06-2)
1,1-Dichloroethene		(75-35-4)

- Anhang F -

<i>cis</i> -1,2-Dichloroethene		(156-59-2)
<i>trans</i> -1,2-Dichloroethene		(156-60-5)
1,2-Dichloropropane		(78-87-5)
1,3-Dichloropropane		(142-28-9)
2,2-Dichloropropane		(594-20-7)
1,1-Dichloropropene		(563-58-6)
<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene		(10061-01-5)
<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene		(10061-02-6)
Ethylbenzene		(100-41-4)
Hexachloro-1,3-butadiene	(hexachlorobutadiene)	(87-68-3)
Isopropylbenzene	(cumene)	(98-82-8)
4-Isopropyltoluene	(<i>p</i> -Cymene)	(99-87-6)
Methylene-chloride	(dichloromethane)	(75-09-2)
Naphthalene		(91-20-3)
<i>n</i> -Propylbenzene		(103-65-1)
Styrene		(100-42-5)
1,1,1,2-Tetrachloroethane		(630-20-6)
1,1,2,2-Tetrachloroethane		(79-34-5)
Tetrachloroethene		(127-18-4)
Toluene		(108-88-3)
1,2,3-Trichlorobenzene		(87-61-6)
1,2,4-Trichlorobenzene		(120-82-1)
1,1,1-Trichloroethane		(71-55-6)
1,1,2-Trichloroethane		(79-00-5)
Trichloroethene		(79-01-6)
Trichlorofluoromethane	(CFC-11)	(75-69-4)
1,2,3-Trichloropropane		(96-18-4)
1,2,4-Trimethylbenzene		(95-63-6)
1,3,5-Trimethylbenzene		(108-67-8)
Vinyl chloride		(75-01-4)
<i>m</i> -Xylene		(108-38-3)

- Anhang F -

o-Xylene

(95-47-6)

p-Xylene

(106-42-3)

7.7 Anhang G: Exemplarischer Festigkeitsnachweis

An den Stellen, an denen ein Zugversuch umgangen werden soll, muss eine entsprechende Rechnung vorliegen. Als Beispiel wird hier die Rechnung von einem U-Profil vorgelegt, auf dem die Hauptsäulen und Ventile montiert werden. Die Abmessungen sind der Skizze und der technischen Zeichnung zu entnehmen.



Abbildung 7.10: Skizze des berechneten U-Profils

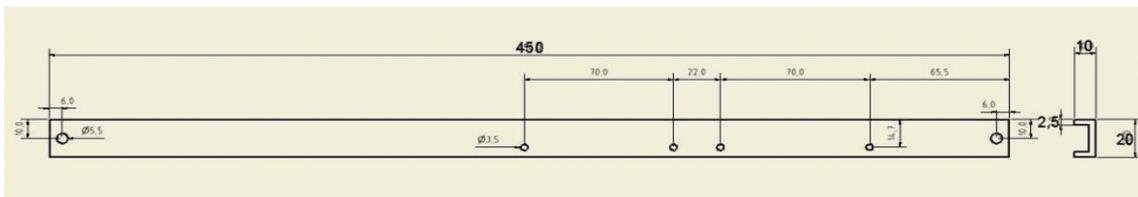


Abbildung 7.11: Technische Zeichnung des U-Profils

- Anhang G -

Für die Berechnung der Durchbiegung und der Biegespannung werden folgende Annahmen gemacht:

1. In z-Richtung tragen nur die Seiten des Profils die Last.
2. In y-Richtung tragen die Seiten des Profils und der bohrungsfreie Randbereich die Last.
3. Die zu tragende Masse wird mit 1 kg deutlich nach oben abgeschätzt.

Die Belastungskräfte in z-Richtung sowie in y-Richtung ergeben:

$$F_z = m \cdot g \cdot n_z = 1 \text{ kg} \cdot 9,81 \cdot \text{m/s}^2 \cdot 9 = 88,3 \text{ N} . \quad (7.1)$$

Es werden beide Seiten nach der Balkentheorie als zweiseitig eingespannter Balken mit Streckenlast betrachtet. Das Flächenträgheitsmoment ergibt sich aus der Summe zweier axialer Flächenträgheitsmomente eines Stabes:

$$I_z = \frac{2 \cdot b \cdot h^3}{12} = \frac{2 \cdot 2,5 \text{ mm} \cdot (10 \text{ mm})^3}{12} = 417 \text{ mm}^4 . \quad (7.2)$$

Die Trägheitskraft soll in z- und y-Richtung mit einer Beschleunigung von 9 g angenommen werden

$$(F_z = F_y = m \cdot g \cdot n_z = 1 \text{ kg} \cdot 9,81 \cdot \text{m/s}^2 \cdot 9 = 88,3 \text{ N}), \quad (7.3)$$

womit sich die maximale Durchbiegung wie folgt errechnet:

$$f_z = \frac{F_z \cdot l^3}{384 \cdot E \cdot I_z} = \frac{88,3 \text{ N} \cdot (450 \text{ mm})^3}{384 \cdot 70000 \text{ N/mm}^2 \cdot 417 \text{ mm}^4} = 0,72 \text{ mm} . \quad (7.4)$$

Das Elastizitätsmodul E ist der Tabelle 4.2 zu entnehmen. Die maximale Biegespannung beträgt damit

$$\sigma_{\max} = \frac{F_z \cdot l \cdot h/2}{12 \cdot I_z} = \frac{88,3 \text{ N} \cdot 450 \text{ mm} \cdot 10/2}{12 \cdot 417 \text{ mm}^2} = 39,7 \text{ N/mm}^2 . \quad (7.5)$$

Mit dieser Biegespannung und einem Abminderungsfaktor von 0,7 ergibt sich ein Reservefaktor von

$$\text{RF} = \frac{0,7 \cdot R_m}{\sigma_{\max}} = \frac{0,7 \cdot 215 \text{ N/mm}^2}{37,9 \text{ N/mm}^2} = 4 . \quad (7.6)$$

- Anhang G -

Die maximale Zugfestigkeit R_m ist ebenfalls der Tabelle 4.2 zu entnehmen. Die analoge Rechnung in y-Richtung ergibt:

$$I_y = \frac{2 \cdot b \cdot h^3}{12} = \frac{2 \cdot 10 \text{ mm} \cdot (2,5 \text{ mm})^3}{12} + \frac{2,5 \text{ mm} \cdot (12 \text{ mm})^3}{12} = 26 \text{ mm}^4 + 360 \text{ mm}^4 = 386 \text{ mm}^4 \quad (7.7)$$

$$f_y = \frac{F_y \cdot l^3}{384 \cdot E \cdot I_z} = \frac{88,3 \text{ N} \cdot (450 \text{ mm})^3}{384 \cdot 70000 \text{ N/mm}^2 \cdot 386 \text{ mm}^4} = 0,76 \text{ mm} \quad (7.8)$$

$$\sigma_{\max} = \frac{F_y \cdot l \cdot h/2}{12 \cdot I_y} = \frac{88,3 \text{ N} \cdot 450 \text{ mm} \cdot 10/2}{12 \cdot 386 \text{ mm}^2} = 42,9 \text{ N/mm}^2 \quad (7.9)$$

Hier ist für einen nach oben abgeschätzten Wert, die Maximalhöhe von 10 mm eingesetzt.

$$\text{RF} = \frac{0,7 \cdot R_m}{\sigma_{\max}} = \frac{0,7 \cdot 215 \text{ N/mm}^2}{42,9 \text{ N/mm}^2} = 3,5 \quad (7.10)$$

Somit ergibt sich in z-Richtung ein Reservefaktor von 4 und in y-Richtung ein Reservefaktor von 3,5. Beide Fälle haben bei konservativer Abschätzung einen genügend großen Reservefaktor.

7.8 Anhang H: Die Datenaufnahme

In diesem Teil der Arbeit wird ausführlich beschrieben, wie die Kommunikation und Datenaufnahme vollzogen werden. Die Kommunikation zwischen CompactRio und Massenspektrometer beschränkt sich auf ein analoges Signal, womit die Leistung der verwendeten Turbomolekularpumpe ausgelesen werden kann. Mit den digitalen Ausgängen des CompactRio kann die Stromversorgung für den empfindlichen Drucksensor der Vakuumkammer geschaltet und der Befehl für Messbeginn bzw. Messende zum Remote-Anschluss des Massenspektrometers versendet werden.

Die Software zur Bedienung des Massenspektrometers heisst ChemStation. Das Programm ist von Agilent Technologies und gehört zur Basisausstattung des Massenspektrometers. Der Laptop verfügt über eine Zusatzsoftware (FlyMS), die als Makro der Chemstation dient. Das Makro erlaubt eine Speicherung der Chromatogramme zu jedem beliebigen Zeitpunkt, der durch den CompactRio vorgegeben wird. Die erforderliche Kommunikation zwischen CompactRio und Laptop, wird über einen FTP-Server (File Transfer Protocol) durchgeführt.

Anhang H1: FTP Server mit FileZilla

FileZilla ist ein frei erhältliches FTP-Programm. Die Einstellungen im Programm sind so gewählt, dass unter der Adresse 127.0.0.1 mit dem Port 14147 automatisch ein Server bei Systemstart entsteht. Es sind zwei Benutzer zugelassen (User: 1, Password: 1; User: 2, Password: 2). Für beide ist das Verzeichnis C:\Chemstation\1\cRio als Home-Verzeichnis festgelegt. Der Benutzername 1 ist für den CompactRio reserviert und zwingend erforderlich. Der Benutzername 2 kann beliebig verwendet und das Home-Verzeichnis angepasst werden.

Mit LabVIEW wird der CompactRio auf dem vorhandenen FTP-Server angemeldet und Dateien können transferiert werden. Wenn der Befehl zur Anlage oder Auslesung einer Datei auf dem FTP-Server vorhanden ist, wird automatisch auf das Home-Verzeichnis zugegriffen. Einzige Voraussetzung dafür ist, dass die IP-Adresse des Notebooks 10.1.1.101 lautet. Die Subnetzmaske ist 255.255.0.0.

Anhang H2: ChemStation

Die Software MSD ChemStation [Agilent Technologies, 2007] wird für die Kommunikation mit dem Massenspektrometer [Agilent Technologies, 2010] benötigt. Bei Programmstart wird zunächst die IP-Adresse des Massenspektrometers überprüft (10.1.1.102). Ohne bestehende Netzwerkverbindung zum Massenspektrometer kann die Chemstation nicht gestartet werden.

Mit diesem Programm können alle Einstellungen des Massenspektrometers geändert sowie Eigenschaften des Massenspektrometers überprüft werden. Die wichtigsten Einstellungen werden im Folgenden aufgeführt:

1. Elektronenstoßionisation (EI) oder chemische Ionisation (CI)
2. Selected Ion Monitoring (SIM) oder Full SCAN
3. Messfrequenz
4. Temperaturen der verschiedenen Segmente
5. Kalibration des Quadrupol-Massenspektrometers (Tuning).

Alle Einstellungen werden unter der vorhandenen Methode gespeichert und bei einer Messung automatisch ausgeführt. Nach einer Messung werden alle Chromatogrammdaten in ein entsprechendes Zielverzeichnis mit dem Namen DATA.MS abgespeichert. Mit dem Tool MSD DataAnalysis können die Messdaten geladen und analysiert werden. Zusätzlich kann ein Chromatogramm vor Beendigung mit der Funktion „Snapshot“ eingelesen werden.

Als Zusatzsoftware wurde ein Programm entwickelt, das nach jedem Durchlauf einer Methode die Datei DATA.MS in eine Textdatei data.txt umwandelt. Die konvertierte Datendatei hat folgendes Format:

```
Header mit Zeitpunkt zu dem die Datei angelegt wird
Time1= Zeitpunkt in Millisekunden
m/z1=Signal1(Time1)
m/z2=Signal2(Time1)
-----
m/zx=Signalx(Time1)
Time2= Zeitpunkt in Millisekunden
m/z1=Signal1(Time2)
m/z2=Signal2(Time2)
-----
m/zx=Signalx(Timez)
```

- Anhang H -

Das Programm muss sich im Verzeichnis C:\Chemstation\msexp\exportmx.exe befinden und startet automatisch beim Start der MSD ChemStation. Das Programm wurde bei Niels Waleson erworben (www.waleson.eu).

Anhang H3: FlyMS

Das Programm FlyMS.exe wurde von Niels Waleson für HAGAR-IV-GC/MS entwickelt. Mit diesem ChemStation-Makro ist eine Kommunikation zwischen CompactRio, ChemStation und Massenspektrometer möglich. Durch diese Kommunikation können Chromatogramme während des Fluges abgespeichert und ausgewertet werden.

Das Programm muss sich im Home-Verzeichnis des FTP-Servers befinden und von dort gestartet werden (C:\Chemstation\1\cRio). Per Klick auf „Prepare Run“ übernimmt das Makro die Kontrolle über die ChemStation und eine Messung mit der jeweils geladenen Methode wird initialisiert. Die Messdauer ist im Makro auf 1000 Minuten festgelegt. Da kein Speicherpfad manuell eingegeben werden kann, wird ein Ordner mit der jeweiligen Systemzeit erstellt (C:\Chemstation\1\data\yyyymmddhhmmss.D), in dem alle Messdaten abgespeichert werden. Mittels Remote kann das Massenspektrometer vom CompactRio eingeschaltet werden.

Mit dem neuen Makro besteht die Option, während einer Messung Messdaten anzufordern. Dafür muss in das Home-Verzeichnis des FTP-Servers eine Textdatei (FromCrioCmd.txt) geschrieben werden, die eine Anweisung zur Speicherung der Messdaten enthält. Das Makro durchsucht das Verzeichnis in einem frei wählbaren Intervall (cRio poll interval [ms]) nach Befehlsdateien.

Da das Makro während der Einlesung einer unvollständige Kommandodatei abstürzen würde, wird nach Erstellung der Kommandodatei eine Datei mit dem Namen „FromCrioRdy.txt“ geschrieben. Erst wenn diese erscheint, wird die Kommandodatei eingelesen. Danach wird eine Backupdatei mit dem Namen „FromCrioBak.txt“ erstellt und beide Dateien (FromCrioCmd.txt und FromCrioRdy.txt) werden im Anschluss gelöscht.

Es gibt drei Speicherbefehle, die im Folgenden dargestellt sind:

Time=20120717171625 cycle=163 info= max. 100 Zeichen length=100 cmd=cycle	Time=20120717171725 cycle=164 info= max. 100 Zeichen length=101 cmd=time	Time=20120717171825 cycle=165 info= max. 100 Zeichen length=102 cmd=all
---	--	---

1. Zeile: Systemzeit im Format „yyyymmddhhmmss“
2. Zeile: Zyklusnummer des Modul 1
3. Zeile: Informationszeile, die vom Bediener eingegeben werden kann (max. 100 Zeichen)
4. Zeile: Das angegebene Zeitintervall wird in der Einheit Sekunden gespeichert
5. Zeile: Auszuführender Befehl

In der ersten Zeile der Kommandodatei kann die Systemzeit vom CompactRio abgelesen werden. In der zweiten Zeile befindet sich der Zyklus, in dem sich Modul 1 bei Erstellung der Kommandodatei befindet. Diese Information ist für die Speichervorgänge mit dem Kommando „cmd=cycle“ von Bedeutung, denn die entstehende Datendatei würde im dargestellten Fall den Namen „cycle0163.txt“ tragen. In der Datei sind alle Daten enthalten, die zwischen zwei Kommandobefehlen „cycle“ entstehen. So kann sichergestellt werden, dass keine Datenlücken existieren, auch wenn nicht jeder Zyklus abgespeichert wird. Die Datendatei wird unter dem Zielpfad und zusätzlich im Home-Verzeichnis gespeichert. Bei Bedarf kann die Datendatei von dort mit dem CompactRio ausgelesen werden. Die Datei im Home-Verzeichnis wird nach jedem Zyklus automatisch gelöscht, da ein großes Dateivolumen die Speicherzeit erhöht.

Eine andere Möglichkeit Daten zu speichern, existiert in der festgelegten Vorgabe der Zeit (cmd=time). Für diesen Befehl wird „length“ ausgelesen und abgespeichert. Im obigen Beispiel würden die letzten 101 Sekunden bei Zyklus 164 abgespeichert werden. Die Datendatei erscheint unter dem Namen „time0164.txt“. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass der Dateiname mit der Zyklusnummer verknüpft ist. Das kann ein Überschreiben vorhandener Dateien zur Folge haben.

Die dritte Möglichkeit wird durch die Kommandozeile „cmd=all“ ausgeführt. Mit diesem Kommando werden in der Datei „all.txt“ alle Messdaten der aktuellen Messung in einer Datei abgespeichert. Bei erneutem Ausführen wird die bestehende Datei überschrieben. Die Datendatei „data.txt“ wird nach Beendigung der Messung nicht mehr automatisch erzeugt, sondern muss explizit über den Befehl „cmd=all“ angefordert werden.

In allen Datendateien wird die gesamte Kommandodatei im Header übernommen. Als Zusatzinformation wird der Druck der Vakuumkammer zum Zeitpunkt des eingelesenen Befehls angegeben. Die restliche Datenformatierung ist analog zur Datenformatierung in 2. Nach der Messung entsteht weiterhin die Gesamtdatei DATEN.MS, die mit MSD DataAnalysis eingelesen und ausgewertet werden kann. Sie wird im Ordner C:\Chemstation\1\data\yyyymmddhhmmss.D abgespeichert.

Alle Makros wurden mit Delphi geschrieben und können bei Bedarf weiter modifiziert werden.

Anhang I: Chromatogramm mit Massenselektion

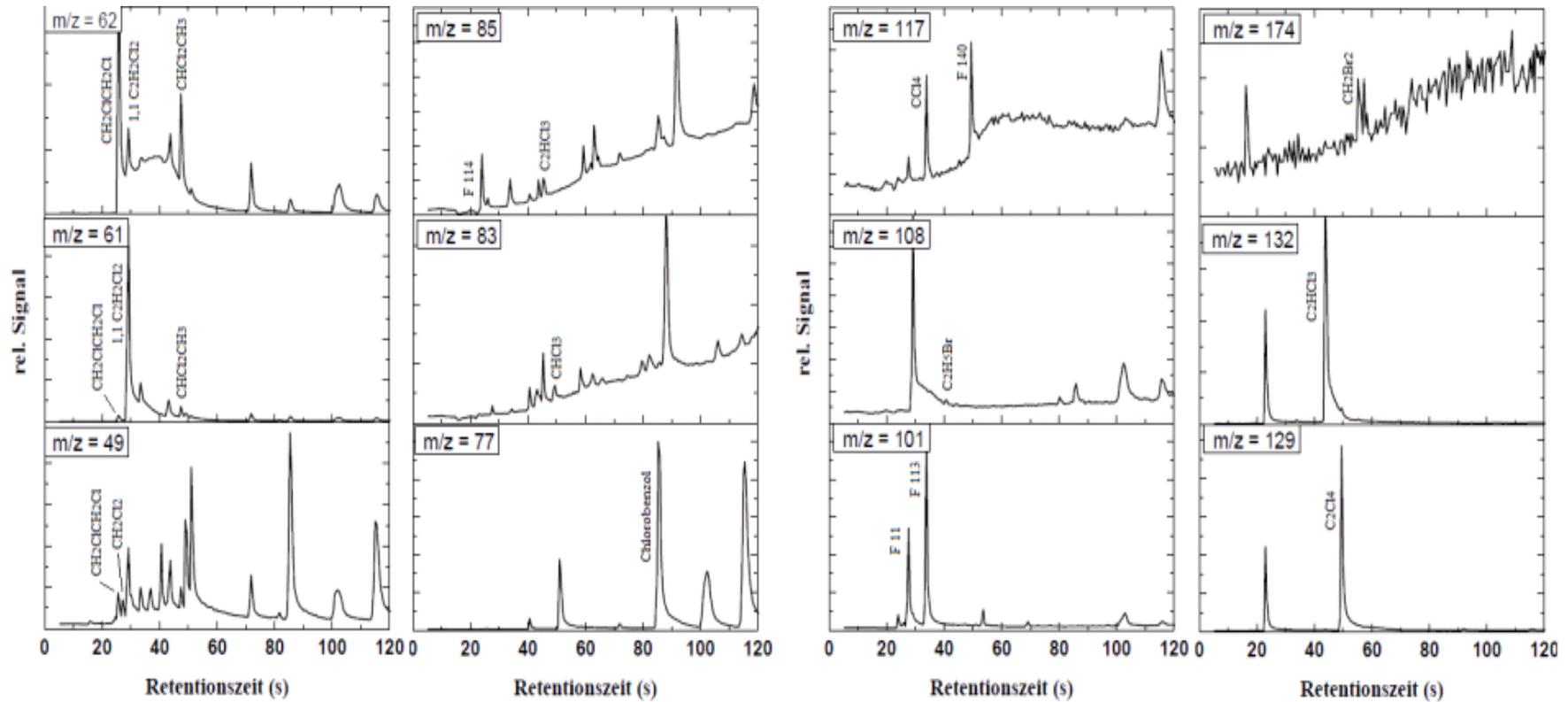


Abbildung 7.12: Chromatogramm unterteilt in einzelne m/z Verhältnisse. Beispiele von identifizierten Halogenkohlenwasserstoffen: CH₂ClCH₂Cl; 1,1 C₂H₂Cl₂; CHCl₂CH₃; CH₂Cl₂; F114; CHCl₃; Chlorobenzol; CCl₄; F140; C₂H₅Br; F11;F113; CH₂Br₂; C₂HCl₃; C₂Cl₄

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Austrittsdüse zur Freisetzung von PFC (H. Schlager).....	4
Abbildung 1.2: Verrohrungsdiagramm von ACATS IV [Romashkin et al., 2001].....	9
Abbildung 1.3: Verrohrungsdiagramm von „the dual-trap analyzer“ [D'Ottavio et al., 1986] mit: a) Spülmodus b) reguläre Probenanalyse c) Rückspülfunktion. 12	
Abbildung 1.4: Teil des Verrohrungsdiagramm von PANTHER [Elkins und Moore, 2002].....	14
Abbildung 2.1: Verrohrungsdiagramm des gesamten Gerätes HAGAR-IVS mit Unterteilung nach Modulen.....	21
Abbildung 2.2: Schematischer zeitlicher Ablauf der wichtigsten Komponenten: Die gestrichelte Linie symbolisiert das Schalten des 2-Positionsventils 1A. Die Fokussierfallen befinden sich abwechselnd im Adsorptions- und Desorptionsmodus. Nach der Desorption können Analyten mittels Temperaturrampe der Vorsäule fokussiert und teilweise aufgetrennt werden. Der Zeitpunkt des Backflushs kann beliebig gewählt werden und wird von der Hardware nicht limitiert. Das 2-Positionsventil 1B gibt vor, welcher Kanal detektiert wird. Totzeiten bzw. Mobilzeiten, während derer keine Peaks eluieren, können auf diese Weise ausgeblendet werden. So werden durchgehend Peaks von einem der beiden Kanäle detektiert.....	25
Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des chromatographischen Prinzips: Unterschiedlich starke Wechselwirkungen verschiedener Analyten mit der Säulenbeschichtung resultieren in verschiedenen Retentionszeiten.....	31
Abbildung 3.2: Gaussglocke als idealer Peak der Chromatographie mit der Gesamtretentionszeit t_R , Peakbreite B und der Halbwertsbreite $FWHM$	33
Abbildung 3.3: Variation von u_{EO} um den Faktor x ; y-Achse: Resultierende faktorielle Veränderung der Größen: Trägergasgeschwindigkeit (rot), Bodenhöhe (blau), Trennleistung pro Zeit (N/t_M) (grün), Aufenthaltsdauer pro Bodenhöhe (grün gestrichelt), Retentionszeit (schwarz) und Auflösung (rosa).	48
Abbildung 3.4: In schwarz: beispielhafter Konturplot von $Q = H/\bar{u}$ in Abhängigkeit von der Säulenlänge L und Trägergasgeschwindigkeit \bar{u} ; blau: Werte mit jeweils konstanter Retentionszeit (drei Beispiele); pink: alle Orte der Minima von H/\bar{u} entlang der blauen Pfade (\bar{u}_{SOT}); grün: Werte mit jeweils konstanter Säulenlänge (drei Beispiele); dunkelrot: alle Orte der Minima von H/\bar{u} entlang der grünen Pfade (\bar{u}_{SOL}). Für diesen Plot wurden beispielhaft für B und C Werte von $B = 10000$ bzw. $C = 1/10000$ verwendet.....	59
Abbildung 3.5: In schwarz: beispielhafter Konturplot von $H/L = N^{-1}$ in Abhängigkeit von der Säulenlänge L und Trägergasgeschwindigkeit \bar{u} ; blau: Werte mit jeweils konstanter Retentionszeit (drei Beispiele); pink: alle Minima von $H/L = N^{-1}$ entlang der blauen Pfade (\bar{u}_{SOT}); grün: Werte mit jeweils kon-	

stanter Säulenlänge (drei Beispiele); gelb: alle Orte der Minima von H/\bar{u} entlang der grünen Pfade \bar{u}_{EO} ; in dunkelrot: \bar{u}_{SOL} aus Abbildung 3.4 übernommen. Die Werte aller Parameter sind die selben wie in Abbildung 3.4. 60

Abbildung 3.6: Vergrößerung eines Ausschnittes der Abbildung 3.5. Zusätzlich sind zwei Geraden für eine (längere) konstante Retentionszeit eingetragen, die eine konstante Bodenzahl (Kontur 2) bei u_{SOL} (dunkelrot) und u_{EO} (gelb) schneiden.....61

Abbildung 3.7: Konturplot der optimalen Trägergasgeschwindigkeit (\bar{u}_{SOT}) in Abhängigkeit von der Temperatur und der Retentionszeit. Folgende Parameter wurden verwendet (273 K): $d = 0,25$ mm; $d_f = 4$ μ m; $D_{MP_o}/\eta = 18$ m²s⁻²; $D_s = 1,9 \cdot 10^{-8}$ m²s⁻¹; $k = 3810/T-9,82$67

Abbildung 3.8: Verlauf der optimalen Trägergasgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur. Die gewählte Retentionszeit beträgt 200 s. Werte siehe Abbildung 3.7.....68

Abbildung 3.9: Auflösung in relativen Einheiten in Abhängigkeit von der Temperatur und der Retentionszeit. Die eingezeichnete Gerade ergibt sich aus den Minima der Auflösung bei einer konstanten Retentionszeit. Werte siehe Abbildung 3.7.....70

Abbildung 3.10: Ermittelte normierte Auflösung in Abhängigkeit vom Retentionsfaktor (aus Abbildung 3.9 bei einer festen Retentionszeit). Türkis: Keine Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten sowie der Viskosität. Schwarz: Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeiten und einer Beschichtungsdicke von 4 μ m. Werte siehe Abbildung 3.7.72

Abbildung 3.11: Die optimale Trägergasgeschwindigkeit (\bar{u}_{SOT}) ist in Abhängigkeit von der Temperatur und der Retentionszeit dargestellt. Die optimale Temperatur ist in schwarz abgebildet. Werte siehe Abbildung 3.7.....73

Abbildung 3.12: Auflösung in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. vom Retentionsfaktor und der Filmdicke bei einer festgelegten Retentionszeit von 120 s. Werte siehe Abbildung 3.7.....76

Abbildung 3.13: Schematische Zusammenhänge der Optimierungsschritte. Es sind zwei Messreihen für eine vollständige Optimierung bezüglich der Trägergasgeschwindigkeit und Temperatur erforderlich. Ziel ist die optimale Temperatur und die optimale temperaturabhängige Trägergasgeschwindigkeit zu erhalten.....81

Abbildung 4.1: Kühlleistung des Stirling-Kühlers in Abhängigkeit von der Kühltemperatur [Twinbird, 2008].....85

Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau der Fokussierfalle. Der Heizdraht ist um die Heizhülse gewickelt. Das Adsorbensrohr wird in die Fokussierfalle eingeschoben. Zur Temperaturmessung ist ein PT100 Widerstandssensor aufgeklebt.86

Abbildung 4.3: Die errechnete Heizrate als Funktion der Versorgungsspannung. Der

- Abbildungsverzeichnis -

Fehler ergibt sich aus der Ungenauigkeit der Spannungsversorgung und dem Fehler der Zeitmessung.....	88
Abbildung 4.4: Peakbreite (FWHM) und Basisbreite sind in Abhängigkeit der Heizrate dargestellt. Die Desorptionstemperatur (erreichte Endtemperatur der Fokussierfalle) beträgt 300 °C. Die Basisbreite entspricht 3,5 % des Peakmaximums. Der Fehler ist eine Ableseungenauigkeit im Chromatogramm.....	89
Abbildung 4.5: Darstellung der Peakbreite in Abhängigkeit vom Desorptionsfluss, unter Verwendung von 24 V, 40V und 60 V als Heizspannung. Die entsprechenden Heizraten betragen 20 °C/s, 45 °C/s und 80 °C/s. Die Fehler stellen Ableseungenauigkeiten im Chromatogramm dar.....	91
Abbildung 4.6: Darstellung von Desorptionszeitpunkt und Desorptionseende in Abhängigkeit vom Desorptionsfluss, unter Verwendung von 24 V, 40V und 60 V als Heizspannung. Die entsprechenden Heizraten betragen 20 °C/s, 45 °C/s und 80 °C/s. Die Fehler stellen Ableseungenauigkeiten im Chromatogramm dar.....	93
Abbildung 4.7: Schematischer Aufbau der LTM-Säule [Agilent Technologies, 2009].	97
Abbildung 4.8: Aufbau von zwei Vorsäulenmodulen: Jedes Modul enthält jeweils eine LTM-Säule, einen Lüfter und das zugehörige Gerüst. Zwischen beiden Modulen befindet sich eine Trennwand.....	98
Abbildung 4.9: Aufbau eines Hauptsäulenofens.....	99
Abbildung 4.10: Verwendetes Rack-Gestell: Falcon Rack R-F20 [DLR, 2005].....	100
Abbildung 4.11: Gesamtgewicht der maximalen Zuladung in Abhängigkeit der Schwerpunkthöhe.....	103
Abbildung 4.12: Modul 1 mit Dummy-Bauteilen. Rot: Methan-Druckflasche; lila: Stirling-Kühler mit Fokussierfallen; grün: Turbomolekularpumpe; schwarz: Vorsäulen; türkis: Hauptsäulen und 2-Positionsventile; blau: Massenspektrometer; gelb: Elektronikbox.	107
Abbildung 4.13: Foto des fertigen HAGAR-IV-GC/MS: Isolationsmaterialien wurden vor der Aufnahme entfernt.....	110
Abbildung 4.14: Schematische Übersicht zur Datenkommunikation. Die Datenkommunikation kann in drei Ebenen unterteilt werden. Die oberste Ebene dient zur Überwachung des Messsystems. Am Monitor können Temperaturen, Zykluszeiten, Schaltvorgänge etc. überwacht und verändert werden. Messungen können auch ohne diesen Laptop aufgezeichnet werden. Die mittlere Ebene stellt die zentrale Steuerung durch den CompactRio dar, inklusive Start-/Stopsignal für das Massenspektrometer. Das Steuerprogramm wird mit dem Laptop bei Bedarf verändert. Der Steuerrechner kann Dateien an das Netbook senden und Dateien vom FTP-Server auslesen. Auf unterster Ebene befinden sich das Massenspektrometer und ein separates Netbook zum Auslesen des Detektorsignals. Massenspektrometer und Netbook dürfen während einer Messung nicht getrennt werden, da der Kontakt nicht wiederhergestellt werden kann.....	115

- Abbildungsverzeichnis -

- Abbildung 5.1: Vergleich des Temperaturverlaufs bei verschiedenen Kühlmethoden mit einer Umgebungstemperatur von $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Blau: Strahlungskühlung; Grün: Strahlungskühlung und Konvektion; Schwarz: direkter Kontakt mit $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ kaltem Aluminium.....119
- Abbildung 5.2: Darstellung der Temperatur von vier Messzyklen mit einer Kühlkörpertemperatur von $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Beginn des Heizvorgangs war bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Zieltemperatur von $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (rote Linie) wurde mindestens 8 s überschritten. Die resultierende Zykluslänge betrug 50 s.....120
- Abbildung 5.3: Oben: In rot ist die zu regelnde Temperatur und in schwarz die tatsächliche Temperatur in Abhängigkeit der Zeit angegeben. Unten: Temperaturdifferenz zwischen gewünschter Temperatur (rot) zu tatsächlicher Temperatur (schwarz) zum jeweiligen Zeitpunkt.....122
- Abbildung 5.4: Oben: In rot ist die zu regelnde Temperatur, in blau zusätzliche Regelabschnitte für eine bessere Regelung und in schwarz die tatsächliche Temperatur in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Unten: Temperaturdifferenz zwischen gewünschter Temperatur (rot) zu tatsächlicher Temperatur (schwarz) zum jeweiligen Zeitpunkt.....123
- Abbildung 5.5: Zeitlicher Temperaturverlauf der Vorsäule bei zwei aufeinander folgenden Messzyklen.....124
- Abbildung 5.6: Temperatur des Säulenofens in Abhängigkeit der Zeit bei einer Temperaturvorgabe von $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mit einem Temperatursensor wird die Temperatur geregelt und mit einem weiteren Temperatursensor wird die Regelung überwacht.....126
- Abbildung 5.7: Links: Massenspektrum von o-PDCH; Rechts: Massenspektrum von p-PDCH128
- Abbildung 5.8: Chromatogramm von Luft mit den jeweiligen identifizierten Analyten. Bei Retentionszeiten kleiner als sieben Minuten wird mit $m/z = 300$ gemessen und anschließend auf $m/z = 350$ gewechselt. Die identifizierten Analyten ergeben die Reihenfolge: zweimal 1,3 PDCB, PMCP, PCH, zweimal 1,2 PDCB und zweimal 1,1 PDCB.....129
- Abbildung 5.9: Identifikation von CH_2Br_2 im Gasstandard.130
- Abbildung 5.10: Identifikation der Analyten F11, F12 und bei CH_3Cl im Gasstandard anhand der Massenspektren.131
- Abbildung 5.11: Chromatogramm mit der Säulenlänge von 6,5 m. Als Massenspuren sind $m/z = 85, 101, 117, 129$ und 174 zu sehen. Die Messfrequenz beträgt 2 Hz.....134
- Abbildung 5.12: Peakfläche in Abhängigkeit des Adsorptionsvolumens bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ Adsorptionstemperatur. Die Gerade beschreibt einen linearen Fit der Daten. Es ist kein Durchbruch zu erkennen.....138
- Abbildung 5.13: Peakfläche in Abhängigkeit der Adsorptionstemperatur. Das Adsorptionsvolumen ist 440 ml. Es ist kein Durchbruch zu erkennen.....139
- Abbildung 5.14: Chromatogramm mit und ohne Fokussierungstechnik. Links: Ohne Fo-

- Abbildungsverzeichnis -

kussierung; rechts: Evakuierung und Refokussierung.....	143
Abbildung 5.15: Normiertes Detektorsignal einer Langzeitmessung mit 48 Messungen über 2,4 Stunden.....	144
Abbildung 5.16: Normiertes Detektorsignal einer Langzeitmessung über 87 Minuten mit 29 Messungen. In Schwarz: Unkorrigiertes Detektorsignal mit einer Kalibriergeraden durch einen linearen Fit durch die grünen Kalibrierpunkte. In Blau: Korrigiertes Detektorsignal.....	146
Abbildung 5.17: Normiertes Detektorsignal von 10 aufeinander folgenden Messungen (11 ppt). Schwarz: unkorrigiertes Detektorsignal; Grün: Kalibrierpunkte mit zugehöriger Kalibriergerade; Blau: Detektorsignal mit der schwarzen Kalibriergeraden korrigiert.....	146
Abbildung 5.18: Normiertes Detektorsignal von 10 aufeinander folgenden Messungen (Außenluft). Links PMCP, rechts PMCH. Schwarz: Unkorrigiertes Detektorsignal; grün: Kalibrierpunkte mit zugehöriger Kalibriergerade; blau: Detektorsignal mit der schwarzen Kalibriergeraden korrigiert.....	147
Abbildung 5.19: In Schwarz ist die Massenspur $m/z = 300$ mit dem PMCP-Peak dargestellt. Rot ist die Massenspur $m/z = 350$ dargestellt. Mit $m/z = 350$ wird der Analyt PMCH gemessen, der nicht vollständig von anderen Analyten getrennt wird.....	148
Abbildung 5.20: Das integrierte Detektorsignal ist in Abhängigkeit des Adsorptionsvolumen bei 60 °C Adsorptionstemperatur dargestellt. Die Geraden sind lineare Fits der Datenpunkte. Das Durchbruchvolumen wird nicht erreicht.....	151
Abbildung 5.21: Die Linearität im Bereich von 0 bis 220 ppq durch Konzentrationsänderungen mittels dynamischem Gasmischsystem.....	154
Abbildung 5.22: Linearität im Bereich von 20 bis 500 ppq durch Konzentrationsänderungen mittels dynamischem Gasmischsystem. Bei Messreihe 3 wurde zusätzlich die Adsorptionsmenge variiert.....	155
Abbildung 5.23: Linearität im Bereich von 0,1 bis 100 ppt durch Konzentrationsänderungen mittels dynamischem Gasmischsystem. Bei Messreihe 3 wurde zusätzlich die Adsorptionsmenge variiert. In Blau ist ein Datenpunkt der vierten Messreihe zu sehen.....	156
Abbildung 5.24: Das relative integrierte Detektorsignal in Abhängigkeit des Mischungsverhältnis durch Variation des Adsorptionsvolumen bei 60 °C Adsorptionstemperatur. Die Mischungsverhältnisse liegen zwischen 52 ppt und 6,1 ppb.....	156
Abbildung 5.25: Links: Das normierte Messsignal und der Einfluss der Kontaminationen nehmen mit jeder Messung ab. Für PMCP (schwarz) werden geringere Werte der Kontamination erreicht als für PMCH (rot). Rechts: Die normierten Kontaminationen nehmen mit jeder Messung ab. Beide Datenreihen zeigen keinen exponentiellen Verlauf.....	158
Abbildung 5.26: Die Abnahme der Kontamination ist im Verlauf der Messungen für die Temperaturen 60 °C (schwarz), 100 °C (rot) und 140 °C (blau) unterschied-	

- lich. Links ist das Resultat für PMCP und rechts für PMCH dargestellt....160
- Abbildung 5.27: Normierte Kontamination aus fünf Messreihen. Der Datenpunkt ist Mittelwert aus den fünf Messreihen und der Fehler ergibt sich aus der jeweiligen Standardabweichung. Schwarz: PMCP; rot: PMCH.161
- Abbildung 5.28: Die Abnahme der normierten Kontamination ist im Verlauf der Messnummern dargestellt. Die schwarz dargestellte Messreihe entsteht mit dem gesamten Einlasssystem bei Atmosphärendruck. Die rot dargestellte Messreihe entsteht ohne Einlasssystem. Die adsorbierte Luft stammt aus Gasstandards mit Druckminderern. Die blau dargestellte Messreihe entsteht ohne Trocknungsfalle mit den Pumpen des Einlasssystems. Bei diesen drei Messreihen ist das Adsorptionsvolumen bei 350 ml. Die türkis dargestellte Messreihe entsteht mit Einlasssystem und einer Restriktion vor dem Einlasssystem, wodurch der Eingangsdruck abnimmt. Das Adsorptionsvolumen beträgt durch die Restriktion 200 ml. Die entstehenden Kontaminationseffekte durch die Pumpe und die Trocknungsfalle sind zu vernachlässigen.....163
- Abbildung 5.29: Abnahme der Kontamination im Verlauf der Messnummern. Es sind vier Messreihen mit unterschiedlichen Adsorptionsvolumina (A_d) bei unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen und verschiedenen Längen des Rückspülens (B_F) dargestellt. Türkis: Das Adsorptionsvolumen beträgt 150 ml, die Adsorptionstemperatur 60 °C und die Rückspüldauer 15 s. Blau: Das Adsorptionsvolumen beträgt 150 ml, die Adsorptionstemperatur 60 °C und die Rückspüldauer 30 s. Schwarz: Das Adsorptionsvolumen beträgt 300 ml, die Adsorptionstemperatur 30°C und die Rückspüldauer 30 s. Rot: Das Adsorptionsvolumen beträgt 300 ml, die Adsorptionstemperatur 60 °C und die Rückspüldauer 30 s.165
- Abbildung 5.30: Abnahme der Kontamination im Verlauf der Messnummern. Der Variationsparameter ist die Öffnungszeit des Ventils S1D vor der Adsorption. Das 2-Positionsventil befindet sich währenddessen in Adsorptionsstellung. Links sind Resultate für PMCP und rechts für PMCH abgebildet. In der schwarz dargestellten Messreihe beträgt die Spüldauer 0 s, in der blau dargestellten Messreihe 45 s und in der rot dargestellten Messreihe 45 s.166
- Abbildung 5.31: Abnahme der Kontamination im Verlauf der Messnummern. Der Variationsparameter ist die Dauer der Rückspülfunktion. Bei der rot dargestellten Messreihe wird das Ventil 240 s mit 6 ml/min durchspült. Die Messreihe bezieht sich auf den Analyten PMCP.....168
- Abbildung 7.1: Visualisierung des Aufgabeprofils bei verschiedenen Starttemperaturen der Säule.....181
- Abbildung 7.2: Massenspektrometersignal mit $m/z = 300$ (PMCP), $m/z = 350$ (PMCH) und $m/z = 400$ (PDCH) zur Untersuchung der Desorptionseigenschaften des KAS 4 bei einer Splitaufgabe (100:1) und einer Heizrate von 8 °C/s.....189
- Abbildung 7.3: Errechnete Heizraten für verschiedene Endtemperaturen unter Berücksichtigung der thermischen Verzögerungszeit.....192
- Abbildung 7.4: Ermittelte Peakhalbwertsbreiten vom PMCH bei den verschiedenen ge-

- Abbildungsverzeichnis -

wünschten Desorptionstemperaturen.....	193
Abbildung 7.5: Vereinfachter Schaltplan für die Steuerung der Fokussierfalle.....	194
Abbildung 7.6: Oben: Temperaturrampe von -10 °C auf ca. 300 °C; Unten: Verstärkter Spannungsabfall über den Widerstand RS.....	196
Abbildung 7.7: Links: Innenansicht des Kühlkörpers mit einer sichtbaren Fokussierfalle. Mechanischer Kontakt zwischen Fokussierfalle und Kühlkörper während der Heizphase möglich (roter Kreis); Mitte: Schnittansicht des Kühlkörpers mit der dargestellten Fokussierfalle im Desorptionszustand. Ein dreieckiger Stopper verhindert den mechanischen Kontakt zwischen Fokussierfalle und Deckel des Kühlkörpers (roter Kreis); Rechts: Komplettansicht auf den Kühlkörper mit zwei Fokussierfallen und zwei Servomotoren.....	198
Abbildung 7.8: Skizze des Spannungsabfalls eines Nebenschlusswiderstandes der in Reihe mit dem Heizdraht des LTM geschaltet ist. Der Spannungsabfall ist proportional zu dem fließenden Strom (gemessen per Oszilloskop, skizziert per Hand).....	200
Abbildung 7.9: Detailliertes Verrohrungsdiagramm der Gasanschlüsse am HAGAR-IV-GC/MS Modul.....	202
Abbildung 7.10: Skizze des berechneten U-Profiles.....	206
Abbildung 7.11: Technische Zeichnung des U-Profiles.....	206
Abbildung 7.12: Chromatogramm unterteilt in einzelne m/z Verhältnisse. Beispiele von identifizierten Halogenkohlenwasserstoffen: CH ₂ ClCH ₂ Cl; 1,1 C ₂ H ₂ Cl ₂ ; CHCl ₂ CH ₃ ; CH ₂ Cl ₂ ; F114; CHCl ₃ ; Chlorobenzol; CCl ₄ ; F140; C ₂ H ₅ Br; F11;F113; CH ₂ Br ₂ ; C ₂ HCl ₃ ; C ₂ Cl ₄	214
Abbildung 13.1: Verrohrungsdiagramm des gesamten Gerätes HAGAR-IVS mit Unterteilung nach Modulen.....	238

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Summenformel, Molekülgewicht, Siedepunkt und Dichte von verwendeten PFC [Simmonds et al., 2002].....	5
Tabelle 1.2: Zusammenfassung der besonderen Eigenschaften bzw. Alleinstellungsmerkmale der bedeutendsten in situ Messinstrumente:.....	16
Tabelle 3.1: Relationen der SOL-Parameter bei konstanter Säulenlänge: Trägergasgeschwindigkeit, Säulenlänge, Bodenzahl, Auflösung, Bodenhöhe und Retentionszeit in Bezug auf die entsprechenden effizienzoptimierten EO-Parameter in der Dünnfilmnäherung ($C_2 = 0$).....	49
Tabelle 3.2: Relationen der SON-Parameter bei konstanter Bodenzahl: Trägergasgeschwindigkeit, Säulenlänge, Bodenzahl, Auflösung, Bodenhöhe und Retentionszeit in Bezug auf die entsprechenden effizienzoptimierten EO-Parameter in der Dünnfilmnäherung ($C_2 = 0$):.....	51
Tabelle 3.3: Relationen der SOT-Parameter bei konstanter Retentionszeit: Trägergasgeschwindigkeit, Säulenlänge, Bodenzahl, Auflösung, Bodenhöhe und Retentionszeit in Bezug auf die entsprechenden effizienzoptimierten EO-Parameter in der Dünnfilmnäherung ($C_2 = 0$):.....	54
Tabelle 3.4: Überblick über SOT und SON ausgehend von EO (d.h. einer Säule der Länge L_{EO} und $\bar{u} = \bar{u}_{EO}(L_{EO})$). Dargestellt sind jeweils die festgehaltene Randbedingung, der Optimierungsparameter und der Gewinnparameter:.....	56
Tabelle 3.5: Übersicht der Trägergasgeschwindigkeiten und deren resultierende Parameter bei der jeweils entstehenden optimierten Säulenlänge L :.....	63
Tabelle 3.6: Übersicht der Trägergasgeschwindigkeiten und deren resultierende Parameter bei jeweils gleicher Säulenlänge L_{EO} :.....	63
Tabelle 3.7: Übersicht der Trägergasgeschwindigkeiten und deren resultierende Parameter bei jeweils gleicher resultierender Bodenzahl N_{EO} bzw. Auflösung R_{EO} :.....	64
Tabelle 3.8: Übersicht der Trägergasgeschwindigkeiten und deren resultierende Parameter bei jeweils gleicher resultierender Retentionszeit $t_{R,EO}$:.....	64
Tabelle 3.9: Änderungen der optimalen Trägergasgeschwindigkeiten und Auflösungen für verschiedene Trägergase durch gasspezifische Eigenschaften (Diffusionskoeffizient und Viskosität):.....	77
Tabelle 4.1: Dimensionierung der Schraubenverbindung anhand der zu befestigenden Masse:.....	103
Tabelle 4.2: Bruchlastvielfaches in jeder Belastungsrichtung:.....	103
Tabelle 4.3: Materialkennwerte von Aluminium nach DIN 3.3206:.....	105
Tabelle 4.4: Errechnetes Gesamtgewicht und Schwerpunkt von Modul 1. Die horizontalen Koordinaten des Schwerpunkts sind relativ zur vertikalen Mittelachse:	

- Tabellenverzeichnis -

se des Racks angegeben und die vertikale Koordinate relativ zum Boden des Racks.....	108
Tabelle 5.1: Peakhalbwertsbreite von F12, C2Cl4 und CH2Br2 in Abhängigkeit der Probenübergabetechnik:.....	140
Tabelle 7.1: Verwendete Kaufteile in Modul 0:.....	181
Tabelle 7.2: Verwendete Kaufteile im Gasversorgungsmodul.....	182
Tabelle 7.3: Verwendete Kaufteile im Modul 1A:.....	183
Tabelle 7.4: Verwendete Kaufteile in Modul 1B:.....	185
Tabelle 7.5: Verwendete Kaufteile, die in mehr als einem Modul verwendet werden:	186
Tabelle 7.6: KAS 4 Desorptionszeitpunkte, Halbwertsbreiten und Peakbreiten bei verschiedenen Desorptionsarten und Heizraten:.....	189

10 Abkürzungsverzeichnis

ACATS	Airborne Gas Chromatograph for Atmospheric Trace Species
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
BTV	Durchbruchsvolumen (engl.: Breakthrough Volume)
BUW	Bergische Universität Wuppertal
C _K	Massentransferkoeffizient
C ₂ Cl ₄	Tetrachloroethylene
CBrClF ₂	Bromochlorodifluoromethane (H1211)
CCl ₂ F ₂	Dichlorodifluoromethane (FCKW 12)
Ccl ₂ FCclF ₂	Ethane, 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoro (FCKW 113)
CCl ₃ F	Trichloromonofluoromethane (FCKW 11)
CCl ₄	Carbon Tetrachloride
Ch ₂ Br ₂	Dibrommethan (Methane, dibromo)
CHBr ₂ Cl	Dibromchlormethan
Ch ₂ Cl ₂	Dichlormethan (Methane, dichloro oder Methylenchloride)
CH ₃ CCl ₃	Ethane, 1,1,1-trichloro
CH ₄	Methan
CHBr ₃	Tribromomethan oder Bromoform
CHCl ₃	Trichloromethan oder Chloroform
CI	Chemische Ionisation
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
d	Säulendurchmesser
d _f	Beschichtungsdicke der Säule
D _M	Diffusionskoeffizient in der mobilen Phase
D _{M,o}	Diffusionskoeffizient in der mobilen Phase am Säulenausgang
D _S	Diffusionskoeffizient in der stationären Phase
DIRAC	Determination In-situ by Rapid Analytical Chromatography
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.

- Abkürzungsverzeichnis -

ECD	Elektroneneinfangdetektor (engl.: Electron Capture Detector)
EI	Elektronenstoß-Ionisation
EO	Optimierung für maximale Effizienz
EOT	Effizienzoptimierte Trägergasgeschwindigkeit
eV	Elektronenvolt
f_1	Druckkorrektur 1
f_2	Druckkorrektur 2
F11	siehe: CCl ₃ F
F12	siehe: CCl ₂ F ₂
F113	siehe: CCl ₂ FCClF ₂
FCKW	Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe
FTP-SERVER	File Transfer Protocol Server
FWHM	Halbwertsbreite eines Peaks (engl.: Full Width at Half Maximum)
GC	Gaschromatograph
GhOST	Gas Chromatograph for the Observation of Stratospheric Tracers
H	Bodenhöhe
H_{eff}	Effektive Bodenhöhe
H_{min}	Minimale Bodenhöhe
H_{EO}	Bodenhöhe mit EO-Optimierung
H_{SOL}	Bodenhöhe mit SOL-Optimierung
H_{SON}	Bodenhöhe mit SON-Optimierung
H_{SOT}	Bodenhöhe mit SOT-Optimierung
H ₂	molekularer Sauerstoff
H1211	siehe: CBrClF ₂
HAGAR	High Altitude Gas Analyzer
HCFC-141b	1,1-Dichloro-1-fluoroethane
HCFC-142b	1-Chlor-1,1-difluorethan
HCFC-134a	1,1,1,2-Tetrafluoroethane
HEPT	Bodenhöhe H (engl.: heigth equivalent to one theoretical plate)

- Abkürzungsverzeichnis -

hPa	Hektopascal
i-PPCH	Perfluoroisopropylcyclohexane
K	Einheit der Temperatur (Kelvin)
k	Retentionsfaktor
k_0	Retentionsfaktor bei 0 bar
KAS	Kaltaufgabesystem
L	Säulenlänge
l	Liter
LACE	Lightweight Airborne Chromatograph Experiment
LTM	Low Thermal mass System
M	Molare Masse
MF	Massenfluss
MF_{SOL}	Massenfluss mit SOL-Optimierung
MF_{SON}	Massenfluss mit SON-Optimierung
MF_{SOT}	Massenfluss mit SOT-Optimierung
MFC	Massenflussregler (engl.: Mass Flow Controller)
MFM	Massenflussmesser (engl.: Mass Flow Meter)
mg	Milligramm
ml/min	Milliliter pro Minute
mm	Millimeter
m-PDCH	Perfluoro-meta-dimethylcyclohexane
MS	Massenspektrometer
MSD	Massenspektrometer (engl.: Mass Selective Detector)
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
N	Bodenzahl
N_{EO}	Bodenzahl mit EO-Optimierung
N_{SOL}	Bodenzahl mit SOL-Optimierung
N_{SON}	Bodenzahl mit SON-Optimierung
N_{SOT}	Bodenzahl mit SOT-Optimierung

- Abkürzungsverzeichnis -

N_{eff}	Effektive Bodenzahl
NCI	Negative Chemische Ionisation
N_2O	Distickstoffoxid oder Lachgas
NICI	Siehe NCI
NIST	National Institute of Standards and Technology
o-PDCH	Perfluoro-ortho-dimethylcyclohexan
p	Druck
P	p_i/p_o
\bar{p}	Durchschnittsdruck in der Säule
p_i	Druck am Säuleneingang
p_o	Druck am Säulenausgang
PANTHER	PAN (peroxyacetyl nitrate) and other Trace Hydrohalocarbons ExpeRiment
PCI	Positive Chemische Ionisation
PD	Aufenthaltsdauer des Trägergases in einer Bodenhöhe (engl.: Plate Duration)
PECH	Perfluoroethylcyclohexane
PERTRAS	Perfluorocarbon Tracer System
PERTRAS-MS	Perfluorocarbon Tracer System – Mass Spectrometer
PFC	Perfluorierter Kohlenwasserstoff (engl.: perfluorocarbon)
PID controller	Proportional-integral-derivative controller
PMCH	Perfluoromethylcyclohexane
PMCP	Perfluoromethylcyclopentane
p-PDCH	Perfluoro-para-dimethylcyclohexane
ppb	Einheit des Mischungsverhältnisses, 1 ppm entspricht 1 Teilchen pro 10^9 Lüftmoleküle (engl.: parts per billion, SI: $\mu\text{mol/mol}$)
ppm	Einheit des Mischungsverhältnisses, 1 ppm entspricht 1 Teilchen pro 10^6 Lüftmoleküle (engl.: parts per million, SI: nmol/mol)
ppq	Einheit des Mischungsverhältnisses, 1 ppt entspricht 1 Teilchen pro 10^{15} Lüftmoleküle (engl.: parts per quadrillion, SI: fmol/mol)

- Abkürzungsverzeichnis -

ppt	Einheit des Mischungsverhältnisses, 1 ppt entspricht 1 Teilchen pro 10^{12} Luftmoleküle (engl.: parts per trillion, SI: pmol/mol)
PTCH	Perfluorotrimethylcyclohexane
Q	Purnell-Kriterium (= H/u)
Q_{EO}	Purnell-Kriterium (= H_{EO}/u_{EO})
R	Auflösung
R_{EO}	Auflösung mit EO-Optimierung
R_S	spezielle Gaskonstante
R_{SOL}	Auflösung mit SOL-Optimierung
R_{SON}	Auflösung mit SON-Optimierung
R_{SOT}	Auflösung mit SOT-Optimierung
RF	Reservefaktor
s	Sekunde/Sekunden
SF_6	Schwefelhexafluorid
SL	Standardliter (bei $p = 1$ bar)
SOL	Optimierung mit konstanter Säulenlänge
SON	Optimierung mit konstanter Bodenzahl
SOT	Optimierung mit konstanter Retentionszeit
SSV	Multipositionsventil im Gaschromatographen (engl.: Stream Selection Valve)
T	Temperatur
t_R	Retentionszeit
t_R'	Reduzierte Retentionszeit
t_M	Mobilzeit
u	Trägergasgeschwindigkeit
\bar{u}	Durchschnittliche Trägergasgeschwindigkeit
\bar{u}_{EO}	Optimale Trägergasgeschwindigkeit mit EO-Optimierung
\bar{u}_{opt}	Optimale durchschnittliche Trägergasgeschwindigkeit
u_o	Trägergasgeschwindigkeit am Säulenausgang

- Abkürzungsverzeichnis -

$\bar{u}_{o,opt}$	Optimale Trägergasgeschwindigkeit am Säulenausgang
\bar{u}_{SOL}	Optimale Trägergasgeschwindigkeit mit SOL-Optimierung
\bar{u}_{SON}	Optimale Trägergasgeschwindigkeit mit SON-Optimierung
\bar{u}_{SOT}	Optimale Trägergasgeschwindigkeit mit SOT-Optimierung
V	Volt
VOC	Flüchtige organische Verbindungen (engl.: Volatile Organic Compounds)
VVOC	Leichtflüchtige organische Verbindungen (engl.: Very Volatile Organic Compound)
W	Wanderungsgeschwindigkeit des Peaks bezüglich des Trägergases
α	Trennbarkeit zweier Peaks
η	Viskosität des Trägergases
Ω	Kollisionsintegral
σ_{12}	Mittlere Stoßquerschnitt
μl	Mikroliter
μm	Mikrometer

11 Literaturverzeichnis

Agilent Technologies, Agilent 7890A Gaschromatograph – GC/MSD ChemStation Getting Started, USA, 2007.

Agilent Technologies, Agilent 7890A Gaschromatograph - Perfekte Systeme für perfekte Analytik, USA, 2009.

Agilent Technologies, Agilent 5975 MSD Serie - Benutzerhandbuch, USA, 2010.

Ambrosetti P. et al., Mesoscale transport of atmospheric trace constituents across the central Alps: Transalp tracer experiment, *Atmos. Environ.*, 32, 1257-1272, 1998.

Bamber, D.J. et al., Air sampling flights round the British Isles at low altitudes: SO₂ oxidation and removal rates. *Atmos. Environ.*, 18, 1777-1790, 1984.

Berezkin V.G., I.V. Malyukova, Linear dependence of retention factor of compounds chromatographed on average column pressure in capillary gas-solid chromatography, *J. Microcolumn Separation*, 11, 125-129, 1998.

Blumberg L.M., T.A. Berger, Molecular Basis of Peak Width in Capillary Gas Chromatography under High Column Pressure Drop, *Anal Chem*, 65, 2686-2689, 1993.

Blumberg L.M., Theory of Fast Capillary Gas Chromatography Part1: Column Efficiency, *J. High Resol. Chromatogr*, 20, 597-604, 1997a.

Blumberg L.M., Theory of Fast Capillary Gas Chromatography Part2: Speed of Analysis, *J. High Resol. Chromatogr*, 20, 679-687, 1997b.

Blumberg L.M., Theory of Fast Capillary Gas Chromatography – Part 3: Column Performance vs. Gas Flow Rate, *J. High Resol. Chromatogr*, 22, 403-413, 1999a.

Blumberg L.M., Theory of Fast Capillary Gas Chromatography Part 4: Column Performance vs. Liquid Film Thickness, *J. High Resol. Chromatogr*, 22, 501-508, 1999b.

Blumberg L.M., Flow Rate and Velocity of Ideal Gas in a Capillary Column with Uniform Permeability, *J. High Resol. Chromatogr.*, 22, 213-216, 1999c.

Bujok O., In-situ-Messung langlebiger Spurengase in der unteren Stratosphäre: Entwicklung und Anwendung einer flugzeuggestützten gaschromatographischen Nachweismethode, Bonn, Univ., Diss., 1998.

Bujok O. et al., GHOST - A novel airborne gas chromatograph for in situ measurements of long-lived tracers in the lower stratosphere: method and applications, *J Atmos Ch*, 39, 37-64, 2001

Cooke, K.M., S. Di Sabatino, R.E. Britter, F. Caton, P.G. Simmonds, G. Nickless, Tracers and dispersion of gaseous pollutants in urban areas. Technical Report. University of Cambridge, Department of Engineering, Cambridge, UK. 2001.

Cramers C.A., G.J. Scherpenzeel, P.A. Leclercq, Increase Speed of Analysis in Directly Coupled Gas Chromatography Mass-Spectrometer Systems, Capillary Columns at Sub-Atmospheric Outlet Pressures, *J. Chromatography.*, 203, 207-216, 1981.

Cramers C.A., P.A. Leclercq, Considerations on Speed of Separation, Detection, and Identifications Limits in Capillary GC and GC/MS, *Critical Review in Analytical Chemistry*, 20, 117-147, 1988.

Cramers, C.A. & P.A. Leclercq, Strategies for speed optimisation in gas chromatography: an overview, *J. Chromatography A*, 842 3-13, 1999.

Cussler E.L., *Diffusion - Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press, Cambridge, New York, 1997.

Davankov V.A., L.A. Onuchak, S.Y. Kydryashov, Y.I. Arutyunov, Averaging the Pressure and Flow Rate of the Carrier Gas in a Gas Chromatographic Column, *Chromatographia*, 49, 449-453, 1999.

Davies W.D., K.R. Duster, Gas Exchange during Perfluorocarbon Liquid Immersion, Esquinas: Applied Technologies in Pulmonary Medicine, *Karger*, 15-18, 2011

Dietz R.N., Perfluorocarbon tracer technology. In: Sandroni, Editor, Regional and Long-Range Transport of Air Pollution, *Elsevier Science Publishers*, Amsterdam, 215-247, 1986.

DLR, Erstellung eines Festigkeitsnachweises für Racks rum Einsatz in der Falcon F20, Dok.-Nr. 228-10107-05-02, 2005.

DLR, Leitfaden für Nutzer und Entwicklungsingenieure zur Vorbereitung von Zulassungen im DLR Entwicklungsbetrieb, Dok.-Nr. 56313-02-091, 2008.

D`Ottavio T.W., R.W. Goodrich, R.N. Dietz, Perfluorocarbon Measurement Using an Automated Dual-Trap Analyzer, *Environ. Sci. Technol.* 20, 100-104, 1986.

Draxler R.R., J.L. Heffter, Across North America Tracer Experiment (ANATEX), NOAA Tech Memo, ERL, ARL-167, 1998.

Elkins J.W. et al., Airborne gas chromatograph for in situ measurements of long-lived species in the upper troposphere and lower stratosphere, *Geophys. Res. Lett*, 23, 347-350, 1996.

Elkins J.W., F.L. Moore, E.S. Kline, Update: New Airborne Gas Chromatograph for NASA airborne platforms, Earth Science Technology Conference, 2002.

Elkins, J.W., F.L. Moore, E.S. Kline, Next generation airborne gas chromatograph for NASA airborne platforms. CD ROM NP-2001-8-338-GSFC, 356-363. 2001.

Fuller, E.N., P.D. Schettler, J.C. Giddings, New Method for Prediction of Binary Gas-Phase Diffusion Coefficients, *Ind. Eng. Chem.*, 58, 18-27, 1966.

Galdiga C.U., T. Greibrokk, Ultra trace detection of perfluorocarbon tracers in reservoir gases by adsorption/thermal desorption in combination with NICI-GC/MS, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 367, 43-50, 2000.

[GERSTEL (1)] GERSTEL GmbH & Co. KG: Betriebsanweisung KaltAufgabeSystem KAS 4 mit Controller C506. Mühlheim a. d. Ruhr, 2008.

[GERSTEL (2)] GERSTEL GmbH & Co. KG: Probenaufgabe mit dem GERSTEL KAS - ein Leitfaden. Mühlheim a. d. Ruhr

Giddings, J. C., S.L Seager, L.R. Stucki, G. Stewart, H. Plate height in gas chromatography, *Anal. Chem.*, 32, 867-870, 1960.

Giddings, J. C., Role of Column Pressure Drop in Gas Chromatographic Resolution, *Anal. Chem.*, 36, 741-744, 1964.

Giddings, J. C., Theory of Gas-Solid Chromatography – Potential for Analytical Use and the Study of Surface Kinetics, *Anal. Chem.*, 36, 1170-1174, 1964.

Golay M.J.E., in „Gas Chromatography 1958“, D.H. Desty, ed., Academic Press, New York, 1958.

Gostlow B., et al., μ Dirac: an autonomous instrument for halocarbon measurements, *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, 2, 2123-2159, 2010.

Gotmar G., T. Fornstedt, G. Guiochon, Peak tailing and mass transfer kinetics in linear chromatography: Dependence on the column length and the linear velocity of the mobile phase, *J. Chromatogr. A.*, 831, 17-35, 1999.

Green, M.C., The project MOHAVE tracer study: study design, data quality, and overview of results, *Atmos. Environ.*, 33, 1955-1968, 1999.

Green, M.C. et al., Application of the tracer-aerosol gradient interpretive technique (TAGIT) to sulphur attribution for the Big Bend Regional Aerosol and Visibility Observational (BRAVO) study, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 53, 586-595, 2003.

Gross J.H., Mass Spectrometry: A Textbook, ISBN: 3540407391 Springer; Auflage:

2004.

Guiochon G., Speed of Analysis in Open Tubular Columns Gas Chromatography, *Anal. Chem*, Vol 50, 1978.

Guiochon G., C.L. Guillemin, quantitative gas chromatography – for laboratory analyses and on-line process control, *Journal of chromatography library*, Vol 42, 1988.

Halasz I., G. Schreyer, Trennleistung und Bodenzahlen bei gaschromatographischen Analysen mit Capillarkolonnen, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 181, 362 – 382, 1961.

Hassoun S., T. McBride, D.A. Russel, Development of perfluorocarbon tracer technology for underground leak location, *J. Environ. Monit.*, 2, 432-435, 2000.

Hembeck L., Aufbau und Charakterisierung eines dynamischen Gasmischsystems zur Kalibrierung eines Gaschromatograph-Isotopenverhältnis-Massenspektrometers (GC-IRMS). Bachelor-Thesis, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, 2008.

Herman R.L. et al., Tropical entrainment time scales inferred from stratospheric N₂O and CH₄ observations, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 15, 2781-2784, 1998.

Hinshaw J. V., Pinning Down Tailing Peaks, *LCGC North America*, 27, 3, 232-245, 2009

Hösen E., Untersuchung von Transport, Mischung und Ozonverlust in der arktischen Polarregion im Winter 2009/2010 basierend auf flugzeuggestützten in-situ Messungen. Diss., Univ. Wuppertal, 2013.

IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007 (AR4)

James A. T., A. J. Martin: Gas-liquid partition chromatography: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid., *Biochem. J.* 50, 679–690, 1952.

Jost, H. J. Et al., Mixing events revealed by anomalous tracer relationships in the Arctic vortex during winter 1999/2000, *J. Geophys. Res.* 107, D24, ACL 22-1–22-9, 2002.

Kim H. K. et al., Determination of Atmospheric Perfluorocarbon Background Concentrations of fL/L Range at the Western Area of Korea, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 23, 301-308, 2002.

Kolb B., Gaschromatographie in Bildern. 2. Auflage, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2002.

Lagomarsino R.L., An improved gaschromatographic method for the determination of perfluorocarbon tracers in the atmosphere., *J. Atmos. Sci.*, 43, 405-4012, 1996.

- Laube J., Determination of the distribution of halocarbons in the tropical upper troposphere and stratosphere, Diss., Univ. Frankfurt, 2008.
- Leclercq P.A., G.J. Scherpenzeel, E.A. Vermeer, C.A. Cramers, Increase Speed of Analysis in Directly Coupled Gas Chromatography Mass-Spectrometer Systems, II Advantages of Vacuum Outlet Operating of Thick-Film Capillary Columns, *J. Chromatogr.*, 241, 61-71, 1982.
- Leclercq P.A., C.A. Cramers, Optimum Performance of Capillary GC Columns as a Function of Tube Diameter and Film Thickness under Various Operating Conditions, *J. High Resol. Chromatogr.* 8, 764-768, 1985.
- LI-COR, Inc., CO₂/H₂O Analyzer - Instruction Manual – LI-7000, Document #53-06656A, 2000.
- Martin A. J. P., R. L. M. Synge, A new form of chromatogram employing two liquid phases, *Biochem. J.*, 35, 1358–0, 1941.
- Monshizadeh R., R. Haimovici, Advances in vitreoretinal surgery: macular hole repair and perfluorocarbon liquids. *J Ophthalmic Nurs Technol.*, 14, 220-223, 1995.
- Moore F. L. et. al., Balloonborne in situ gas chromatograph for measurements in the troposphere and stratosphere, *Geophys. Res. Lett*, 108, 8330-8350, 2003.
- Munson M.S.B., F.H. Field, Chemical Ionization Mass Spectrometry. I. General Introduction, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2621, 1966.
- Myers M.N., J.C. Giddings, High Column Efficiency in Gas Liquid Chromatography at Inlet Pressures to 2500 p.s.i. *Anal. Chem.*, 37, 1453-1457, 1965.
- Nodop K., R. Connolly, F. Girardi, The field campaigns of the European Tracer Experiment (ETEX): overview and results, *Atmos. Environ.*, 32, 4095-4108, 1998.
- Ojala S., U. Lassi, H. Miettunen and R. L. Keiski, Sampling and analysis of sulphur containing volatileorganic compounds at low concentrations, *aidic-webpapers*, 2008.
- Peter A., G. Török, D.W. Armstrong, G. Toth, D. Tourwe, Effect of temperature on retention of enantiomers of b-methyl amino acids on a teicoplanin chiral stationary phase, *J. Chromatography A*, 828, 177-190, 1998.
- Peterkops, R., Theory of ionization of atoms by electron impact. Colorado Associated University Press. Boulder, Co, USA. ISBN: 0-87081-105-3, 1977.
- Plumb, R. A., M. K . W. Ko, Interrelationships between mixing ratios of long-lived stratospheric constituents, *J. Geophys. Res.*, 97, 10145-10156, 1992.

- Plumb, R. A., D. W. Waugh, M. P. Chipperfield, The effect of mixing and tracer relationships in the polar vortices, *J. Geophys. Res.*, 105, 10047-10062, 2000.
- Purnell, J.H., M. S. Spencer, Use of Solubilizing Agents in Gas-Phase Partition Chromatography, *Nature*, 175, 988-989, 1955.
- Ravishankara A. R., S. Solomon, A. A. Turnipseed, R. F. Warren, Atmospheric Lifetimes of Long-Lived Halogenated Species, *Science*, 259, 194-198, 1993.
- Riba M. L., B. Clement, M. Hazzia, L. Torres, Trace analysis. Determination of the "Breakthrough volume" (B.T.V.) of Atmospheric Isoprene, *Toxicological and Environmental Chemistry*, Vols. 31-32, pp. 235-240, 1991.
- Rhoderick G. et al., Development of perfluorocarbon (PFC) primary standards for monitoring of emissions from aluminum production., *J. Anal. Chem.*, 370, 828-833, 2001.
- Riediger O., Entwicklung und Einsatz eines flugzeuggetragenen Instrumentes zur in-situ-Messung langlebiger Spurengase in der Stratosphäre, Diss., Univ. Frankfurt, 2000.
- Robinson, A.D. et al., Ozone loss derived from balloon-borne tracer measurements in the 1999/2000 Arctic winter, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1423-1436, 2005.
- Roloff & Matek, Maschinenelemente: Normung, Berechnung, Gestaltung – Lehrbuch und Tabellenbuch. 19. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2009.
- Romashkin P.A. et al., In Situ Measurements of Long-Lived Trace Gases in the Lower Stratosphere by Gas Chromatography, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 18, 1195-1204, 2001.
- Scott P.W., J.A. Perry, Introduction to analytical gas chromatography (Chromatographic Science Series vol. 76). 2. Auflage, CRC Press, 1981.
- Simmonds P.G., B.R. Grealia, S. Oliviera, G. Nicklessa, K.M. Cooke, R.N. Dietz, The background atmospheric concentrations of cyclic perfluorocarbon tracers determined by negative ion-chemical ionization mass spectrometry, *Atmos. Environ.*, 36, 2147-2156, 2001.
- Taylor, O.C. Importance of peroxyacetyl nitrate (PAN) as a phytotoxic air pollutant, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 19:5, 347-351, 1969.
- Teutenberg T., Neue Methodenentwicklung in der Flüssigchromatografie durch Anwendung der Hochtemperaturtechnik mit subkritischen wässrigen mobilen Phasen - Konstruktive Aspekte eines speziellen Heizsystems. Bonn, Univ., Diss., 2004.
- Twinbird Corporation: Operation Manual – Model: SC-UD08 Name: 80W FPSC Modu-

le. Tsubame-Shi. Japan, 2008.

Tyson, B.J., J.C. Arvesen, D.O'Hare, Interhemispheric gradients of CF_2Cl , CFCl_3 , CCl_4 and N_2O , *Geophys. Res. Lett.*, 5, 535-538, 1978.

Vedder, J.F. et al., trace gas measurement during the NASA water-vapor exchange experiment in the 1980 Stratospheric-Tropospheric Exchange Experiment, edited by A.P. Margozi, NASA Technical Memorandum 84297, June 1983.

Volk, C .M. et al., Quantifying transport between the tropical and mid-latitude lower stratosphere, *Science*, 272, 1763-1768, 1996.

Volk, C.M. et al., Evaluation of source gas lifetimes from stratospheric observations, *J. Geophys. Res.*, 102, 25543-25564, 1997.

vom Scheidt, Marcel, Charakterisierung und Einsatz eines Flugzeuggetragenen Messinstruments zur Messung von CO_2 , Diplomarbeit – Bergische Universität Wuppertal, 2010.

vom Scheidt, Markus, Entwicklung einer Messmethode zur Detektion von perfluorierten Kohlenwasserstoffen mittels GC-MS, Diplomarbeit – Bergische Universität Wuppertal, 2009.

Watson T.B., R. Wilke, R.N. Dietz, J. Heiser, P. Kalb, The Atmospheric Background of Perfluorocarbon Compounds Used as Tracers, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 6909-6913, 2007.

Werner A., Quantifying Transport Into the Lowermost Stratosphere, Frankfurt, Univ., Diss., 2007.

Werner A., Volk, C.M. Ivanova, E.V., Wetter, T., Schiller, C., Schlager, H., Konopka, P., Quantifying transport into the Arctic lowermost stratosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 11623-11639, 2010.

Woodbridge E. L. et al., Estimates of total organic and inorganic chlorine in the lower stratosphere from in situ and flask measurements. *J. Geophys. Res.*, 100, (D2),. 3057–3064, 1995.

Danksagung

Mein Besonderer Dank gilt Herrn Prof. C. M. Volk für die Betreuung dieser Arbeit und wertvolle Anregungen sowie für die Möglichkeit zur Mitarbeit an diesem Projekt.

Ferner möchte ich Herrn Prof. R. Koppmann für die Zweitbegutachtung dieser Arbeit danken.

Die Belastungsanalysen der Konstruktion wurden zum großen Teil von Max Gatzke im Rahmen seiner Studienarbeit mittels Inventor erledigt, wofür ich mich bedanken möchte.

Außerdem möchte ich mich bei meiner Frau Katharina bedanken, da sie stets mit Verbesserungsvorschlägen und Formulierungshilfen zur Stelle war.

Des Weiteren möchte ich meinen Eltern und Großeltern für die Unterstützung in jeder Lebenslage danken.

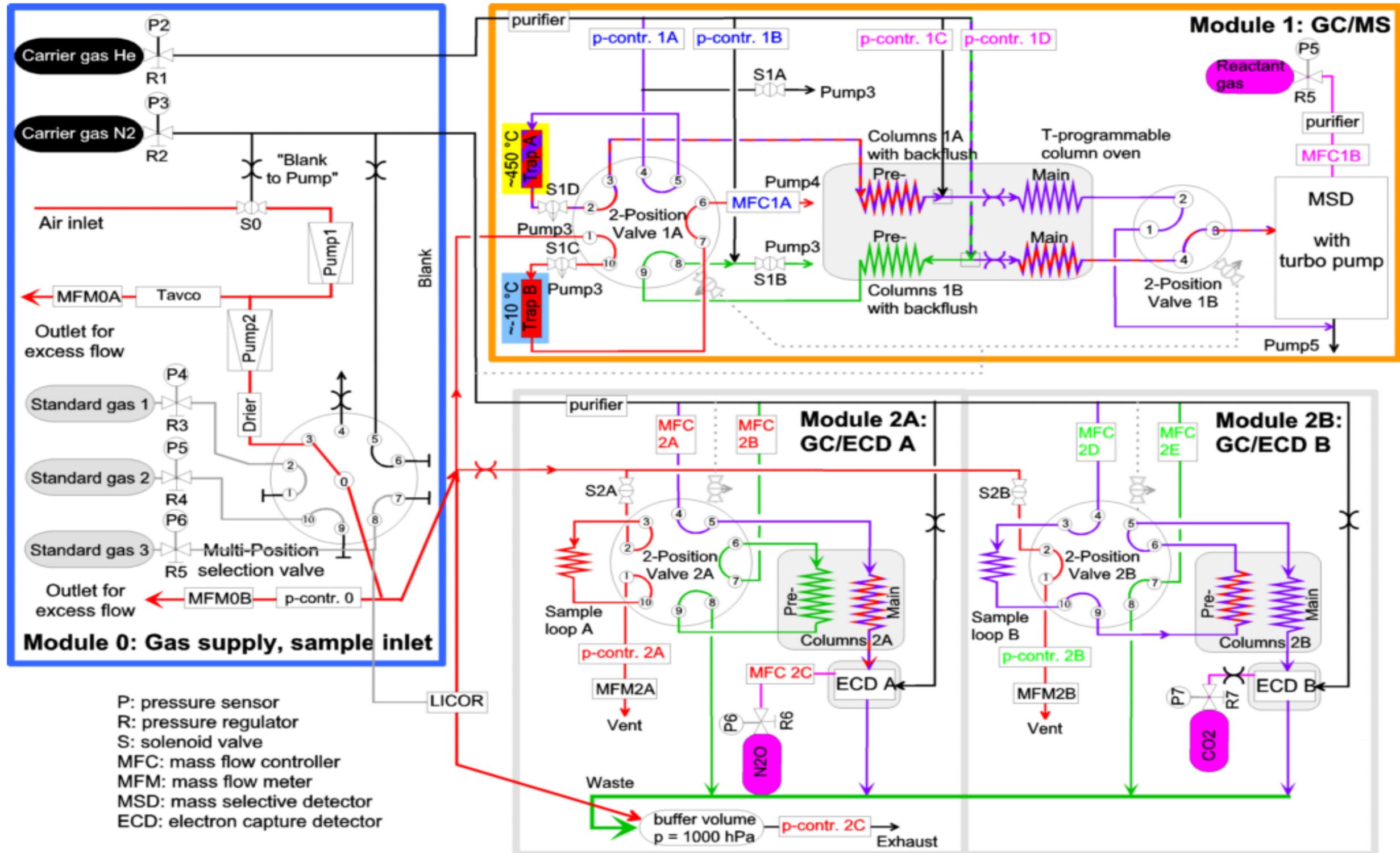


Abbildung 13.1: Verrohrungsdiagramm des gesamten Gerätes HAGAR-IV mit Unterteilung nach Modulen.