

Analytische Chemie

Entwicklung eines Messverfahrens auf  
Thermodesorptionsbasis zur Detektion schwerflüchtiger  
Kohlenwasserstoffe in Spurenkonzentrationen mit  
Gassensoren

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie und Pharmazie  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von  
Stefan Degen  
aus Melle

Münster 2001

---

Dekan:	Prof. Dr. W. Lange
Erster Gutachter:	Prof. Dr. K. Cammann
Zweiter Gutachter:	Priv.-Doz. Dr. U. Karst
Tag der mündlichen Prüfungen	24.07. / 03.08. / 09.08.2001
Tag der Promotion:	09.08.2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 1998 bis April 2001 am Anorganisch Chemischen Institut (Lehrstuhl für Analytische Chemie) der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Karl Cammann angefertigt.



Meiner Mutter,

in Erinnerung an meinen Vater



DORT, WO DIE GRENZEN ENDEN,  
DIE WEGE SICH VERWISCHEN.  
WO DAS SCHWEIGEN ANFÄNGT.  
DORT DRINGE ICH LANGSAM VOR,  
UND BEVÖLKERE DIE NACHT  
MIT STERNEN, MIT WORTEN,  
MIT DEM ATEM EINES FERNEN WASSERS,  
DAS MICH ERWARTET,  
WO DIE FRÜHE BEGINNT.

*OCTAVIO PAZ*





---

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>ZIEL DER ARBEIT.....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>THEORETISCHER TEIL.....</b>	<b>5</b>
3.1	VERFAHREN ZUR LUFTPROBENAHPME.....	5
3.2	PROBENANREICHERUNG IM ADSORPTIONSVERFAHREN .....	7
	3.2.1 <i>Klassifizierung von Adsorbentien für die Probenanreicherung .....</i>	7
3.3	MODELLE ZUR BESCHREIBUNG DES ADSORPTIONSPROZESSES .....	11
	3.3.1 <i>Konzentrationsabhängigkeit des Sorptionsmechanismuses.....</i>	11
	3.3.2 <i>Langmuir-Isothermen zur Beschreibung der Adsorption und Desorption .....</i>	13
3.4	KAPAZITÄTSGRENZEN DES ANREICHERUNGSPROZESSES: DEFINITION UND ERMITTLUNG DER DURCHBRUCHS- UND RETENTIONSOLUMINA .....	16
	3.4.1 <i>Bestimmung des Durchbruchsvolumens durch das Wheeler-Modell.....</i>	16
	3.4.2 <i>Bestimmung des Durchbruchsvolumens durch Elutionschromatographie .....</i>	18
	3.4.3 <i>Bestimmung des Durchbruchsvolumens durch Frontalchromatographie.....</i>	20
3.5	KONZENTRATIONSGLEICHGEWICHTE IM THERMODESORPTIONSPROZESS .....	22
	3.5.1 <i>Temperatur und Adsorbensmenge .....</i>	22
	3.5.2 <i>Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase .....</i>	24
3.6	FUNKTIONSPRINZIP VON SENSOREN MIT POLYMERREZEPTORSCHICHTEN .....	27
	3.6.1 <i>Absorptionsgleichgewicht zwischen Rezeptorschicht und Gasphase.....</i>	27
	3.6.2 <i>Siedepunkt-Modell.....</i>	28
	3.6.3 <i>Löslichkeitsparameter-Modell .....</i>	29
	3.6.4 <i>Linear-Solvation-Energy-Relationship-Modell (LSER-Modell) .....</i>	30

<b>4</b>	<b>APPARATIVER TEIL .....</b>	<b>33</b>
4.1	DAS AIR CHECK MESSSYSTEM .....	33
4.2	MODUL ZUR PROBENAHE UND -DESORPTION .....	35
4.2.1	<i>Probenahmerohr und Konditionierung des Adsorbens .....</i>	<i>36</i>
4.2.2	<i>Aufbau des Thermodesorbers.....</i>	<i>38</i>
4.2.3	<i>Leistungsregelung der Thermodesorberheizung.....</i>	<i>40</i>
4.3	FLUIDIK FÜR PROBENAHE UND PROBENDESORPTION .....	43
4.3.1	<i>Strömungsgeschwindigkeit der Probenahme.....</i>	<i>45</i>
4.3.2	<i>Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases.....</i>	<i>46</i>
4.3.3	<i>Trägergasaufbereitung aus Außenluft.....</i>	<i>47</i>
4.3.4	<i>Thermodesorberbetrieb mit einem Flammenionisationsdetektor.....</i>	<i>49</i>
4.4	SENSORKARTE UND SENSORMODUL ZUR MESSWERTAUFNAHE.....	50
4.4.1	<i>Transducer.....</i>	<i>51</i>
4.4.2	<i>Herstellung von Gassensoren mit modifizierten Polymermembranen .....</i>	<i>52</i>
4.4.3	<i>Die austauschbare Sensorkarte.....</i>	<i>55</i>
4.4.4	<i>Temperierung und Kontaktierung der Sensorkarte .....</i>	<i>57</i>
4.4.5	<i>Schaltung zur Messwertaufnahme .....</i>	<i>58</i>
4.5	ABLAUF DES MESSVERFAHRENS.....	62
4.5.1	<i>Probenahmezyklus.....</i>	<i>65</i>
4.5.2	<i>Konditionierungszyklus mit Drifttest.....</i>	<i>65</i>
4.5.3	<i>Desorptionszyklus .....</i>	<i>68</i>
4.5.4	<i>Abkühlzyklus .....</i>	<i>70</i>
4.6	MESSABLAUFSTEUERUNG .....	70
4.7	GENERIERUNG VON MODELLPROBEN.....	72
4.7.1	<i>Funktion und Aufbau der Gasmischanlage .....</i>	<i>73</i>
4.7.2	<i>Generierung von Gasproben durch Sättigung .....</i>	<i>75</i>
4.7.3	<i>Einstellung der Konzentration von Modellproben durch Verdünnung .....</i>	<i>77</i>
4.7.4	<i>Herstellung und Aufgabe von Flüssigstandards auf Probenahmerohre .....</i>	<i>79</i>

---

<b>5</b>	<b>GRUNDLAGEN DER SIGNALAUSWERTUNG IM THERMODESORPTIONSVERFAHREN.....</b>	<b>83</b>
5.1	MODELLE ZUR DARSTELLUNG VON MESSSIGNALEN.....	83
5.2	KENNGRÖßEN FÜR DIE ANALYSE INSTATIONÄRER MESSSIGNALE .....	85
5.2.1	<i>Signalhöhe des Maximums.....</i>	<i>86</i>
5.2.2	<i>Signalbreite .....</i>	<i>86</i>
5.2.3	<i>Signalfläche.....</i>	<i>88</i>
5.2.4	<i>Lage des Signalmaximums.....</i>	<i>89</i>
5.2.5	<i>Effektive Desorptionstemperatur .....</i>	<i>89</i>
5.3	KENNGRÖßEN FÜR DIE CHARAKTERISIERUNG DES MESSSYSTEMS .....	91
5.3.1	<i>Selektivität von Gassensoren .....</i>	<i>91</i>
5.3.2	<i>Untere Nachweisgrenze der Gassensoren.....</i>	<i>92</i>
5.3.3	<i>Anreicherungsgrad und Systemnachweisgrenze.....</i>	<i>92</i>
5.3.4	<i>Trennleistung.....</i>	<i>94</i>
<b>6</b>	<b>UNTERSUCHUNGEN ZUR EMPFINDLICHKEIT DES AIR CHECK MESSSYSTEMS .....</b>	<b>97</b>
6.1	CHARAKTERISIERUNG DER NACHWEISGRENZE DES AIR CHECK MESSSYSTEMS.....	98
6.1.1	<i>Empfindlichkeit und untere Nachweisgrenze der Gassensoren.....</i>	<i>98</i>
6.1.2	<i>Probenahmekapazität des Adsorbermaterials.....</i>	<i>103</i>
6.1.3	<i>Einfluss der Probenmenge auf das Desorptionsvolumen .....</i>	<i>105</i>
6.1.4	<i>Auswahl des Probenvolumens in Abhängigkeit vom Messbereich.....</i>	<i>107</i>
6.1.5	<i>Experimentelle Überprüfung der Nachweisgrenze.....</i>	<i>109</i>
6.2	STANDARDISIERUNG DES FEUCHTIGKEITSEINFLUSSES DURCH ABREICHERUNG .....	113
6.2.1	<i>Einfluss von Luftfeuchtigkeit auf das Sensorsignal.....</i>	<i>113</i>
6.2.2	<i>Einfluss von Luftfeuchtigkeit im Thermodesorptionsverfahren.....</i>	<i>116</i>

<b>7</b>	<b>CHARAKTERISTIKA DER MESSUNG IM THERMODESORPTIONSVERFAHREN.....</b>	<b>120</b>
7.1	EINFLUSS DES ANALYTSIEDEPUNKTES AUF DEN DESORPTIONSZEITPUNKT .....	120
7.2	EINFLUSS DES SÄTTIGUNGSDAMPFDRECKS AUF DIE EMPFINDLICHKEIT.....	123
7.3	VERGLEICH DES KONZENTRATIONS- UND DES SIGNALVERLAUFS BEI DER DESORPTION..	125
7.4	SÄTTIGUNGSEFFEKTE BEI DER MESSUNG SCHWERFLÜCHTIGER SUBSTANZEN .....	129
<b>8</b>	<b>EINFLUSS VON VERFAHRENSPARAMETERN DES DESORPTIONSPROZESS AUF DIE EMPFINDLICHKEIT .....</b>	<b>136</b>
8.1	EINFLUSS DER TEMPERATURKENNLINIE DES THERMODESORBERS.....	136
8.2	EINFLUSS DER ADSORBENSMENGE.....	147
8.3	EINFLUSS DER STRÖMUNGSGESCHWINDIGKEIT DES TRÄGERGASES.....	155
8.4	ZUSAMMENFASSUNG DER EINFLÜSSE VON VERFAHRENSPARAMETERN AUF DIE EMPFINDLICHKEIT.....	163
<b>9</b>	<b>TRENNVERMÖGEN DES DESORPTIONSVERFAHRENS FÜR GEMISCHE ....</b>	<b>166</b>
9.1	AUFSPALTUNG DER GEMISCHKOMPONENTEN IM THERMODESORPTIONSVERFAHREN .....	166
9.2	AUFHEIZGESCHWINDIGKEIT UND SIGNALAUFLÖSUNG .....	168
9.3	ADSORBENSMENGE UND SIGNALAUFLÖSUNG .....	171
9.4	STRÖMUNGSGESCHWINDIGKEIT DES TRÄGERGASES UND SIGNALAUFLÖSUNG .....	174
9.5	ZUSAMMENFASSUNG ZUR BEEINFLUSSUNG DER AUFLÖSUNG DURCH DIE VERFAHRENSPARAMETER DER THERMODESORPTION .....	177
<b>10</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>179</b>
<b>11</b>	<b>AUSBLICK.....</b>	<b>182</b>

---

<b>12 LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>184</b>
<b>13 ANHANG.....</b>	<b>195</b>
13.1 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	195
13.2 GÜLTIGKEITSBEREICHE UND KONSTANTEN DER DAMPFD RUCKGLEICHUNGEN .....	201
13.3 GERÄTE .....	202
13.4 CHEMIKALIEN.....	205
13.5 SOFTWARE.....	206



## 1 Einleitung

Der Bedarf an Sensoren zur Überwachung von luftgetragenen Schadstoffen in der Umwelt, aber auch in Produktionsprozessen, ist in den letzten Jahren kontinuierlich gewachsen [1]. Insbesondere die Bestimmung organischer Komponenten stellt in diesem Bereich immer neue Anforderungen an die Empfindlichkeit und Selektivität von Messgeräten auf sensorischer Basis.

Der Kontrolle der Umgebungsluft in Produktionsanlagen kommt dabei neben der klassischen Emissions- und Immissionsüberwachung eine wachsende Bedeutung zu. Mit der Implementierung neuer Technologien spielt dieser Bereich in Bezug auf die Sicherstellung einer hohen Fertigungsqualität eine zunehmend wichtige Rolle. So ist z.B. in der Halbleiterindustrie bereits jetzt eine unbelastete Umgebungsluft Voraussetzung für eine effiziente und störungsfreie Produktion [2]. Von besonderem Interesse ist zunächst die Qualität der gefilterten Zuluft. Im Hinblick auf die prozessbedingte Kontamination der Produktionsumgebung durch die so genannten AMC (Airborne Molecular Contaminants) spielt des Weiteren die Überwachung der bereits gereinigten Raumluft in den Produktionsanlagen eine zunehmend wichtige Rolle [3,4].

Die Gruppe der schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffe gilt hier als Klasse von erheblichem Überwachungsinteresse, da diese aufgrund ihres hohen Kondensationspotenzials leicht z.B. an den Siliziumoberflächen in der Halbleiterfertigung adsorbieren [5]. Sie wirken sich bereits in geringsten Konzentrationen produktionsgefährdend aus und sollten nach Möglichkeit online überwacht werden können [6]. Als Grenzwert sind dabei Konzentrationen von wenigen ppb einzuhalten, so dass für ein neues Messverfahren eine Nachweisgrenze im unteren ppb-Bereich zu realisieren ist [7].

Ihren Ausdruck finden die intensiven Aktivitäten auf diesem Gebiet unter anderem darin, dass momentan acht Arbeitsgruppen innerhalb der ISO (International Organization for Standardization) an der Standardisierung der Reinraumtechnologie arbeiten. Eine dieser Gruppen beschäftigt sich explizit mit der Entwicklung eigener Normen für die Überwachung der molekularen Kontamination von Reinräumen [8].

Zurzeit werden für Aufgaben der Emissionsüberwachung in Fabrikanlagen in der Regel Flammenionisationsdetektoren (FID) als Online-Messgeräte eingesetzt [9,10]. Einige prinzipbedingte Nachteile verringern jedoch das Einsatzpotenzial dieser Systeme für den Einsatz in der Reinraumumgebung. Zunächst besitzen FID aufgrund ihres Messprinzips keine besondere Selektivität. Sie erfassen lediglich den Gesamtkohlenwasserstoffgehalt der zu untersuchenden Atmosphäre als Summenparameter. Eine Einstufung der gemessenen Kohlenwasserstoffgehalte, z.B. anhand des Kondensationspotenzials der Substanzen, ist demzufolge nicht möglich. Dies führt dazu, dass schwerflüchtige Komponenten in Luftproben nicht bestimmt werden können, wenn diese weitere nicht überwachungsrelevante Kohlenwasserstoffe

enthalten. Diese Störung kann z.B. durch leichtflüchtige Lösungsmitteldämpfe mit unbedeutendem Kondensationspotenzial aus Produktionsprozessen hervorgerufen werden. Des Weiteren erfordert der Betrieb dieser Detektoren neben der elektrischen Versorgung ein zusätzliches Brenngas ( $H_2$ ), das deren Betrieb als Online-Messgeräte kostenintensiv gestaltet.

Einen insbesondere für das Selektivitätsproblem möglichen Lösungsansatz bei der Überwachung schwerflüchtiger Kohlenwasserstoffe können Messgeräte bieten, deren Sensoren auf Basis eines Sorptionsprozesses arbeiten. Derartige Sensoren können z.B. Quarzmikrowaagen (QMB) [11,12] oder Surface-Acoustic-Wave-Sensoren (SAW) [13–15] sein. Sie zeichnen sich durch eine hohe Sensitivität für schwerflüchtige Zielkomponenten aus, da der Absorptionsmechanismus der Sensormembran für Substanzen mit niedrigem Dampfdruck ein hohes Anreicherungs-potenzial besitzt [16]. Als sensitive Phase finden bei derartigen Messsystemen häufig modifizierte Polymermembranen oder GC-Phasen Verwendung [17–19].

Die nach dem Sorptionsprinzip arbeitenden Sensoren weisen allerdings prinzipbedingt eine erhebliche Querempfindlichkeit auf. Diese Eigenart hat seit den 80er Jahren zur Entwicklung der so genannten Sensorarrays geführt. Hier werden mehrere querempfindliche Sensoren unterschiedlicher Selektivität kombiniert. Ziel ist es, durch den Einsatz von Algorithmen zur Mustererkennung aus deren Messsignalen ein Messergebnis zu ermitteln [20–24]. Derartige Sensorarrays können für die Identifikation bestimmter Substanzen und Gerüche trainiert werden. Sie bieten somit ein Potenzial, das z.B. der Identifikation von Störquellen bei Überwachungsaufgaben dienen kann. Für die Problematik der Überwachung von schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen in ppb-Konzentrationen besitzen diese Sensorsysteme jedoch eine erheblich zu hohe Nachweisgrenze. Sie liegt bei den in kommerziell erhältlichen Arrays eingesetzten Gassensoren in der Regel bei Konzentrationen von einigen ppm. Eine Verringerung der unteren Nachweisgrenzen durch geeignete Methoden wie z.B. eine Anreicherung der überwachungsrelevanten Probenbestandteile ist deshalb notwendig.

Für diese Aufgabe ist das Verfahren der adsorptiven Probenanreicherung gut geeignet. Es ist einfach automatisierbar, besitzt durch die Wahlmöglichkeiten beim Adsorbens bereits ein Selektivitätspotenzial für die Anreicherung und kann in einfacher Weise online betrieben werden. Daher wurden bereits einige Messsysteme entwickelt, die dieses Verfahren in Verbindung mit einer sensorischen Anwendung nutzen [25–28].

Die bis dato existierenden Messsysteme setzen die vorgeschaltete adsorptive Probenanreicherung jedoch ausschließlich zu Anreicherungs-zwecken ein. Zusätzliche Möglichkeiten zur Verbesserung der Selektivität des Gesamtsystems ergeben sich daraus, dass die als Anreicherungsmedium eingesetzten Adsorbentien eine Erhöhung der Selektivität durch die zeitaufgelöste Desorption angereicherter Substanzen ermöglichen. Diese zeitaufgelöste Desorption erfolgt in guter Näherung in der Reihenfolge der Flüchtigkeit der Substanzen und ermöglicht damit einen weiteren vorselektierenden Zugang zur Online-Überwachung der Klasse der schwerflüchtigen Substanzen in einem sensorischen Messsystem. An diesem Punkt setzt die vorliegende Arbeit an.



## 2 Ziel der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit soll ein neuartiges Messverfahren für die Überwachung gasgetragener schwerflüchtiger Kohlenwasserstoffe in Konzentrationen von wenigen ppb entwickelt und charakterisiert werden.

Die derzeit auf dem Markt befindlichen Messgeräte erfüllen die Anforderungen an ein Online-Messsystem für diesen Konzentrationsbereich nur unzureichend. Von Nachteil ist hier zum einen die geringe Sensitivität der meisten Gassensoren: Messungen in niedrigen ppb-Konzentrationen werden dadurch verhindert. Zum anderen erschwert die starke Querempfindlichkeit der meisten Gassensoren gegenüber Luftfeuchtigkeit deren Einsatz zur Überwachung von Kohlenwasserstoffen.

Vor diesem Hintergrund soll ein Messsystem für schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe in Spurenkonzentrationen entwickelt werden. Die Nachweisgrenze der einzusetzenden Gassensoren liegt im tiefen ppm-Bereich. Es ist daher eine effiziente Probenvoranreicherung in das zu entwickelnde Messsystem zu integrieren. Die Messung der Kohlenwasserstoffkonzentrationen soll deshalb im Thermodesorptionsverfahren erfolgen. Das Messsystem mit separaten Einheiten für den Thermodesorber und das Array von Gassensoren ist dabei so zu konzipieren, dass ein quasi kontinuierlich arbeitendes autonomes Gerät entsteht.

Zur Charakterisierung des Messsystems für die Detektion von Spurenkonzentrationen schwerflüchtiger Substanzen sind die Nachweisgrenze der Gassensoren und der Anreicherungsgrad des Thermodesorptionsverfahrens zu bestimmen. Dies soll die Abschätzung von Probenvolumina zur Erzielung der erforderlichen Nachweisgrenze im Thermodesorptionsverfahren ermöglichen. Aus dieser Abschätzung ergibt sich, wie das anzureichernde Probenvolumen für mögliche Überwachungsaufgaben zu wählen ist. Dies wird an einer Modellprobe überprüft werden.

Messungen von organischen Schadstoffen in Luftproben werden in der Regel durch die starke Querempfindlichkeit der Gassensoren gegenüber Luftfeuchtigkeit beeinträchtigt. Es soll untersucht werden, ob bei unterschiedlichem Luftfeuchtigkeitsgehalt die Diskriminierungsfähigkeit des Thermodesorptionsverfahrens ausreicht, um die störungsfreie Bestimmung einer schwerflüchtigen Modellsubstanz in Konzentrationen von einigen ppb zu gewährleisten.

Das Thermodesorptionsverfahren generiert drastische Konzentrationsänderungen innerhalb weniger Sekunden. Um die sich schnell ändernden Konzentrationsverläufe erfassen zu können, ist es erforderlich, dass die Sensoren ein hinreichend schnelles und reversibles Ansprechverhalten zeigen. Durch Vergleich mit dem Ansprechverhalten eines

Flammenionisationsdetektors wird untersucht werden, ob die eingesetzten Gassensoren mit modifizierten Polymermembranen diese Anforderung erfüllen können.

Das Messverfahren ist konzipiert, um vorzugsweise schwerflüchtige Substanzen zu bestimmen. Aus diesem Grunde besteht bei der Desorption von aufkonzentrierten schwerflüchtigen Substanzen das Problem der Überladung durch Kondensationsprozesse. Deshalb soll die Reaktion des Messsystems auf eine Übersättigung zur Einschätzung der daraus resultierenden Effekte untersucht werden.

Um die Empfindlichkeit des Messverfahrens zu erhöhen, kann der Desorptionsprozess durch drei variable Verfahrensparameter beeinflusst werden. Die Rolle

- a) der Aufheizgeschwindigkeit des Thermodesorbers,
- b) der Menge des Adsorbens,
- c) der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases

im Desorptionsprozess ist diesbezüglich mittels geeigneter Kenngrößen zu charakterisieren. Es soll weiterhin untersucht werden, ob für den Einsatz des Thermodesorptionsverfahrens mit Sensoren optimierte Betriebsbedingungen geschaffen werden können und ob diese Bedingungen mit dem realisierten Messgerät erreichbar sind.

Das Thermodesorptionsverfahren ermöglicht die Desorption der Probenbestandteile in der zeitlichen Abfolge ihrer Flüchtigkeit. Aus diesem Verhalten resultiert eine zeitliche Selektivität des Thermodesorptionsverfahrens. Abschließend wird ermittelt werden, ob mit Hilfe der drei variablen Verfahrensparameter Einfluss auf die zeitliche Auflösung der Desorption von Mischungen schwerflüchtiger Modellanalyten genommen werden kann.

### 3 Theoretischer Teil

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen des Prinzips der Probenanreicherung auf Adsorptionsbasis vorgestellt. Diese Methode ermöglicht einen reproduzierbaren Probeneintrag in ein Messgerät und ist – abhängig vom Sammelvolumen – geeignet, die Nachweisgrenze eines Messsystems weit in den Spurenbereich hinein zu senken. Es sollen deshalb die Grundlagen des Adsorptionsprozesses für die Anreicherung auf typischen Adsorbentien sowie die Verfahren zur Bestimmung der Sammelkapazität von Adsorbentien vorgestellt werden.

Der Probeneintrag in das Messsystem erfolgt durch das so genannte Thermodesorptionsverfahren. Die Adsorbenspackung verhält sich während des Desorptionsschritts als stark vereinfachte chromatographische Säule mit fester Phase. Dazu sollen die Grundlagen des Einflusses der Adsorbensmenge, der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases auf das Adsorptionsgleichgewicht vorgestellt werden.

An die Vorstellung des Desorptionsprozesses schließt sich abschließend die Darstellung des Funktionsprinzips der eingesetzten Gassensoren mit modifizierten Polymermembranen an.

#### 3.1 Verfahren zur Luftprobenahme

Grundlage des in dieser Arbeit vorgestellten Messverfahrens für schwerflüchtige Substanzen in Konzentrationen von wenigen ppb ist die schnelle Anreicherung der Probenbestandteile vor deren sensorischer Bestimmung. Diese Vorgehensweise ist erforderlich, da die Nachweisgrenze von Gassensoren nicht ausreicht, um die angestrebte Messung von schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen in ppb-Konzentrationen zu ermöglichen.

Die in der Umweltanalytik bekannten Verfahren der Anreicherung von Luftprobenbestandteilen zur Analyse lassen sich nach Novak in drei Gruppen einteilen [29]:

- I. Kondensationsverfahren
- II. Physikalisch-chemische Absorption in Flüssigkeiten
- III. Adsorption an Oberflächen von Trägermaterialien

Den Methoden gemeinsam ist, dass die zu bestimmenden Komponenten jeweils aus einem definierten Volumen einer Luftprobe angereichert und in einem mehrere Dekaden kleineren Volumen mit entsprechend höherer Konzentration der Messung zugänglich gemacht werden.

Die vom Anreicherungs Gesichtspunkt effizienteste, aber apparativ aufwendigste Methode besteht im Ausfrieren der zu untersuchenden Bestandteile mit Hilfe eines Kältebades [30]. Zwar besitzt dieses Verfahren einen hohen Wirkungsgrad, zwei gravierende Nachteile lassen es jedoch für ein autonomes sensorisches Messverfahren ungeeignet erscheinen. Zum einen ist mit der Methode des Ausfrierens ein apparativ aufwendiges Arbeiten mit Kältebädern (z. B. Aceton/Trockeneis: 196 K; fl. Stickstoff: 77 K) notwendig, das einer Überwachung durch qualifiziertes Personal bedarf. Zum anderen wird mit diesem Verfahren die Hauptstörkomponente für die sensorische Bestimmung von Kohlenwasserstoffen, die Luftfeuchtigkeit, ebenfalls vollständig angereichert. Deren Interferenz macht eine sensorische Messung von Kohlenwasserstoffen nach dem Ausfrieren schwierig.

In der klassischen Luftanalytik wird häufig die Extraktion der Probenbestandteile in einem Lösungsmittel durchgeführt. Dazu wird ein Volumenanteil der Luftprobe mit Hilfe einer Probenahmepumpe durch Impinger angesaugt, die mit den entsprechend geeigneten – zumeist organischen – Lösungsmitteln gefüllt sind [31]. Anschließend erfolgt die Verdampfung der Lösungsmittel und es wird eine in der Regel chromatographische Bestimmung der Probenbestandteile durchgeführt. Das Verfahren der Flüssigextraktion ist jedoch prinzipiell nicht für ein autonomes Messsystem geeignet. Es bietet zwar die Möglichkeit zur selektiven Anreicherung bestimmter Probenbestandteile durch die Auswahl des geeigneten Lösungsmittels. Jedoch ist der Schritt der Probenüberführung in das Messsystem durch den Prozess der Einengung bzw. die für die sensorische Messung erforderliche vollständige Verdampfung des Lösungsmittels faktisch nicht oder nur mit erheblichem Zeitaufwand automatisierbar.

Die dritte Methode der Anreicherung von Probenbestandteilen aus Luftproben beruht auf der Adsorption an der Oberfläche von Festkörpern. So werden bereits seit langem z.B. die in der Abluftreinigung eingesetzten Aktivkohlen auch in der Analytik genutzt, um luftgetragene organische Schadstoffe adsorptiv anzureichern und sie der – in der Regel chromatographischen – Analyse in ausreichend hoher Konzentration zugänglich zu machen.

Schlüsselschritt für die Automatisierung von Probenahmeverfahren auf Adsorptionsbasis ist die Wiederfreisetzung der angereicherten Probenbestandteile. Für die Aktivkohlen bedarf es dazu aufgrund der relativ festen Bindungen an das Adsorbens für organische Komponenten in der Regel aufwendiger Extraktionsverfahren wie z.B. der Flüssigextraktion. Zahlreiche andere Materialien besitzen jedoch den Vorteil, dass die adsorbierten Substanzen thermisch freigesetzt werden können. Diese sind deshalb prinzipiell für ein autonomes Messverfahren einsetzbar und sollen im Folgenden vorgestellt werden.

## 3.2 Probenanreicherung im Adsorptionsverfahren

Als geeignetes Verfahren zur Probenahme hat sich die Anreicherung der Probenbestandteile auf festen Adsorbentien und deren thermische Desorption nach dem Anreicherungsschritt etabliert. Vorteil dieser Methode ist zunächst, dass Probenahme und Anreicherung in einem Schritt erfolgen können. Wichtiger jedoch ist, dass für eine Reihe von Adsorbensmaterialien der Prozess einer vollständigen Wiederfreisetzung angereicherter Bestandteile auf dem Weg der thermischen Desorption erfolgen kann. Diese Möglichkeit ist abhängig von den spezifischen Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Analyt und begrenzt deshalb das Spektrum der einsetzbaren Adsorbentien auf Materialien, die eine nicht allzu starke Wechselwirkung mit den zu bestimmenden Analyten ausbilden.

Es werden deshalb zahlreiche Adsorbentien, die auf einer Polymerbasis beruhen, namentlich das vielseitige Tenax<sup>®</sup> [32], für diese Form der Probenanreicherung eingesetzt. Das Adsorptionsvermögen derartiger Adsorbentien ist zwar geringer als das der Aktivkohlen. Sie zeichnen sich jedoch durch die vorteilhafte Eigenschaft aus, dass zumeist bei moderaten Temperaturen zwischen ca. 150 °C und 400 °C (vgl. Tab. 3-1) die angereicherten Substanzen thermisch desorbiert werden können, ohne dass eine Zersetzung des Trägermaterials stattfindet. Durch den Desorptionsschritt werden die angereicherten Komponenten dabei vollständig entfernt. Der Einsatz von Materialien auf Polymerbasis ermöglicht einen Zugang zum Einsatz von Probenanreicherungstechniken in unüberwachten Messverfahren, da die Adsorbentien nach der thermischen Desorption in der Regel wiederverwendet, d.h. direkt für die Messung weiterer Proben eingesetzt werden können.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass eine große Zahl dieser Adsorbentien mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften bekannt ist. Dadurch besteht bereits bei der Auswahl des Adsorbens für eine bestimmte Problemstellung die Möglichkeit, eine begrenzte Selektivität im Anreicherungsprozess zu erreichen.

### 3.2.1 Klassifizierung von Adsorbentien für die Probenanreicherung

Für die Methode der adsorptiven Probenanreicherung sind, wie im vorhergehenden Kapitel vorgestellt worden ist, insbesondere Trägermaterialien geeignet, die eine Wiederfreisetzung der Probenbestandteile unter moderaten thermischen Bedingungen ermöglichen. Vorbedingung ist, dass der Desorptionsprozess unter diesen Temperaturbedingungen vollständig verläuft. Es steht dazu eine Vielfalt von kommerziell erhältlichen Materialien zur Verfügung, die diese Anforderungen erfüllen.

Die Adsorbentmaterialien lassen sich in drei wichtige Typklassen einteilen, die für bestimmte Aufgaben besonders geeignet sind [33,34]:

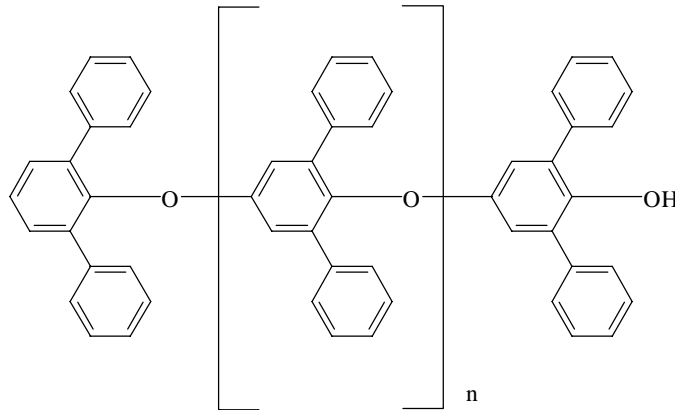
- Adsorbentien auf Kohlenstoffbasis           ⇒ Typ I
- anorganische Adsorbentien                 ⇒ Typ II
- Adsorbentien auf Polymerbasis           ⇒ Typ III

Die Klassifizierung beinhaltet die chemische Zuordnung der Substanzen. Wichtig für diese Zuordnung ist die Oberflächenbeschaffenheit in den verschiedenen Typklassen, aus der die spezifischen Wechselwirkungen und damit der Mechanismus des Adsorptionsprozesses resultieren.

Die Adsorbentien vom Typ I, zu denen vor allem die graphitisierten Kohlenstoffe wie z.B. Carbpac<sup>®</sup> und Carbosieve<sup>®</sup> zählen, besitzen im Allgemeinen recht unspezifische Oberflächen ohne ionische oder sonstige aktive Zentren. Im Vordergrund des Adsorptionsprozesses stehen van-der-Waals-Kräfte und London-Kräfte. Die Adsorptionskapazität wird über eine große spezifische Oberfläche (z.B. Carbosieve<sup>®</sup> 1000 m<sup>2</sup>/g) sichergestellt, die diese Substanzen besonders als Adsorptionsmittel zur Anreicherung leichtflüchtiger organischer Verbindungen geeignet macht [35,36]. Nachteil dieser Adsorptionsmittel ist allerdings, dass sie aufgrund der katalytischen Eigenschaften ihrer Oberfläche bei thermischen Desorptionsverfahren zur Artefaktbildung durch chemische Reaktion oder katalytische Zersetzung neigen [37].

Zu den Adsorbentien des Typs II gehören die meisten anorganischen Materialien wie z.B. Silicagel oder Aluminiumoxid. Diese Materialien besitzen an ihrer Oberfläche stark polare Eigenschaften wie beispielsweise die freien Silanolgruppen des Silicagels. Dies hat zur Folge, dass die Adsorptionskapazität dieser Materialien für Kohlenwasserstoffe – und damit ihre Bedeutung in der Luftanalytik – eher gering ist. Ihr Einsatzbereich ist im Wesentlichen auf den Bereich polarer Substanzen wie z.B. die Anreicherung von Nitroverbindungen und Carbon-säuren begrenzt [38].

Die dritte Gruppe der Adsorbentmaterialien vom Typ III bilden die Polymere und Polymer-schäume [39,40]. Zu dieser Gruppe gehört als deren häufigst genutzter und vielseitigster Vertreter das Poly-p-2,6-Diphenylphenylenoxid mit der Handelsbezeichnung Tenax<sup>®</sup>. Die Struktur dieses Polymers ist in Abbildung 3-1 dargestellt.



**Abb. 3-1:** Strukturformel des Polymers Poly-p-2,6-Diphenylphenylenoxid das unter der Handelsbezeichnung Tenax<sup>®</sup> vertrieben wird [41]. Das Polymer gehört zur Gruppe der Adsorbentien vom Typ III, die neben den unspezifischen auch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit den anzureichernden Substanzen ausbilden können.

Diese Gruppe von Adsorbentien nutzt für die Adsorption neben den unspezifischen London- und van-der-Waals-Wechselwirkungen die Ausbildung von zusätzlichen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zur Adsorption. Diese Fähigkeit kann je nach Aufbau des Polymergerüsts unterschiedlich ausgeprägt sein. Poröse Polymere zeigen demzufolge ein bevorzugtes Adsorptionsverhalten für bestimmte Gruppen von Analyten. Durch gezielte Auswahl des Adsorbentmaterials kann so eine Anreicherung bestimmter Störkomponenten vermieden werden.

Tenax<sup>®</sup> als eines der gebräuchlichsten Adsorbentien in der Luftanalytik besitzt beispielsweise eine hohe Sammelkapazität für höhersiedende, unpolare organische Analyten von mittlerem bis hohem Molekulargewicht. Dieses Adsorbentmaterial ist weiterhin besonders für die Anreicherung von Proben aus Matrices mit hoher Luftfeuchtigkeit geeignet, da aufgrund seiner ausgeprägten Lipophilie [42] nur sehr wenig Feuchtigkeit angereichert wird [43,44]. Auch durch variierende Luftfeuchte bei der Probenanreicherung treten keine signifikanten Veränderungen der Adsorptionseigenschaften auf [45]. Dies bezieht sich im Wesentlichen auf das maximale Probenvolumen, das für einen zu bestimmenden Analyten zur Anreicherung gebracht werden kann, das so genannte Durchbruchvolumen  $V_D$  (vgl. Kapitel 3.4). Tenax<sup>®</sup> wird deshalb häufig für die Probenanreicherung zur Analyse von organischen Bestandteilen in Luftproben genutzt [46–53].

Eine Zusammenstellung über die Größe von Oberflächen und das dem Polymergerüst zugrunde liegende Monomer des Tenax<sup>®</sup> sowie einiger anderer gebräuchlicher Adsorbentien vom Typ III ist in Tabelle 3-1 aufgeführt.

**Tab. 3-1:** Übersicht über die Größen der Oberfläche, die maximale Betriebstemperatur und den chemischen Aufbau ausgewählter Materialien aus der Gruppe der Polymeradsorber des Typ III [54–57].

Handelsname	Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Dichte [mg/cm <sup>3</sup> ]	T <sub>Max</sub> [°C]	chem. Grundbaustein (Monomer)
Tenax <sup>®</sup> TA	30	250	400	2,6-Diphenyl-p-phenylenoxid
Tenax <sup>®</sup> GR	25	550	400	2,6-Diphenyl-p-phenylenoxid
Dow XUS493	1100	340	250	Styrol-Divinylbenzol
Dow XUS565	1000	530	250	Styrol-Divinylbenzol
Chromosorb <sup>®</sup> 101	50	300	275–300	Styrol-Divinylbenzol
Chromosorb <sup>®</sup> 102	300–400	300	250	Styrol-Divinylbenzol
Chromosorb <sup>®</sup> 106	700–800	330	250	Vernetztes Polystyrol
Porapak <sup>®</sup> P	100–200	270	250	Styrol-Divinylbenzol
Porapak <sup>®</sup> Q	630–840	345	250	Divinylbenzol-Ethylvinylbenzol
Porapak <sup>®</sup> R	450–600	300	250	Vinylpyrrolidon
Porapak <sup>®</sup> S	300–450	345	250–300	Vinylpyridin
Amberlite <sup>®</sup> XAD-4	750	680	200	Styrol-Divinylbenzol
Amberlite <sup>®</sup> XAD-7	450	640	150	Styrol-Divinylbenzol
Amberlite <sup>®</sup> XAD-8	140	620	150	Methacrylester

Adsorbermaterialien auf Polymerbasis besitzen aufgrund ihrer in der Regel kleineren Oberfläche und geringeren Oberflächenaktivität gegenüber den Typ I Adsorbentien auf Kohlenstoffbasis ein deutlich kleineres Adsorptionsvolumen [55]. Von Vorteil ist jedoch, dass die quantitative Desorption der angereicherten Analyten in Temperaturbereichen zwischen 150 °C und 400 °C erreicht wird. Hier ist die Gefahr der Artefaktbildung durch chemische Zersetzung gering. Sie wird zusätzlich durch die geringe Oberflächenaktivität der Polymere gemindert. Für die Adsorbentien auf Polymerbasis ist allerdings eine strikte Temperaturkontrolle während der Desorption unumgänglich, da sie ansonsten selbst zu Zersetzungserscheinungen neigen können.



### 3.3 Modelle zur Beschreibung des Adsorptionsprozesses

Die Adsorptions- und Desorptionsprozesse im Probenanreicherungsverfahren auf festen Adsorbentien beruhen auf temperaturabhängigen Gleichgewichten. Die Adsorbentmaterialien können dabei die anzureichernden Analyten abhängig von der frei werdenden Adsorptionsenergie und der Arbeitstemperatur unterschiedlich stark binden [58]. Während der Probenahme werden dem Gasstrom die Analyten entzogen, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat.

Im Folgenden sollen in Bezug auf den Ablauf der Ad- und Desorptionsprozesse einige grundlegende Betrachtungen vorgestellt werden.

#### 3.3.1 Konzentrationsabhängigkeit des Sorptionsmechanismus

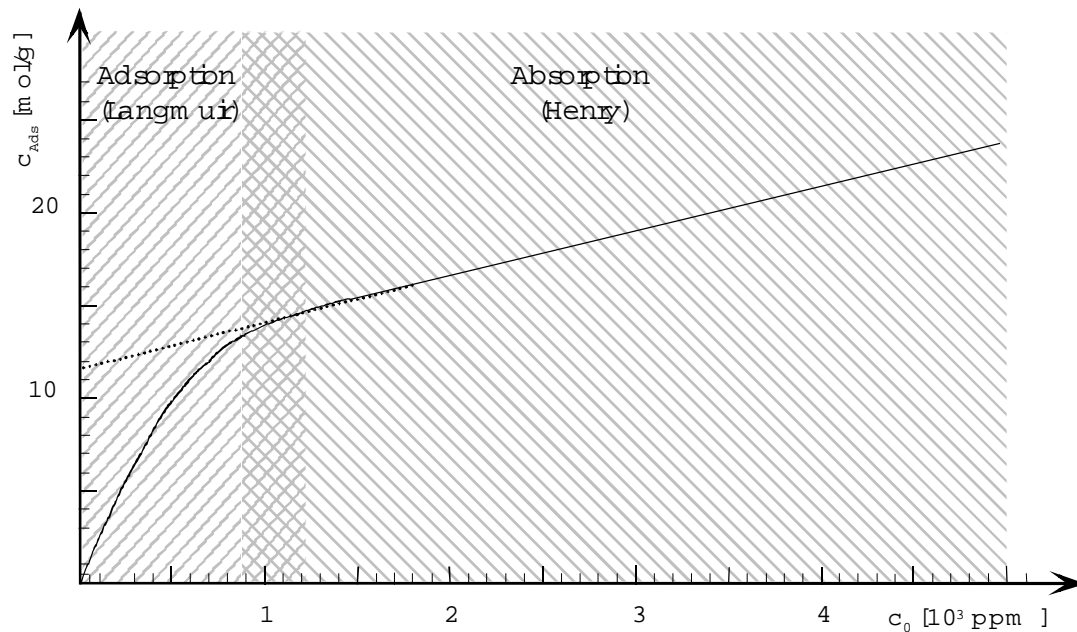
Nach Schoene et al. [59-61] lässt sich der Prozess der Probenanreicherung auf Tenax<sup>®</sup> je nach vorliegender Konzentration im Testgas durch zwei unterschiedliche Prozesse beschreiben. Bei kleinen Konzentrationen erfolgt die Adsorption an der Oberfläche des Adsorbens, bei großen Konzentrationen hingegen tritt eine Absorption in das Polymer auf. Aus diesem Grunde kann der Ablauf der Probenanreicherung in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration durch eine Adsorptionsisotherme mit zweiphasigem Verlauf wiedergegeben werden.

Diese Isotherme lässt sich in ihrem linearen Bereich mit Hilfe von Gleichung 3.1 für die angereicherte Analytkonzentration  $c_{\text{Ads}}$  [mol/g] in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration  $c_0$  [ppm] beschreiben.

$$c_{\text{Ads}} = S_{\text{H}} \cdot c_0 + \alpha \quad (\text{Gl. 3.1})$$

In dieser Gleichung gibt  $S_{\text{H}}$  [mol/g] den Löslichkeitsparameter des Henryschen Gesetzes für den Absorptionsprozess wieder. Dieser Prozess der Lösung im Polymer anstelle der Adsorption tritt bei großen Analytkonzentrationen in der Gasphase ein. Der Zusatzparameter  $\alpha$  [mol/g] beschreibt den an der Oberfläche adsorbierten Anteil der Konzentration.

Den prinzipiellen Verlauf der Isotherme [61] nach Gleichung 3.1, der anhand von verschiedenen Analyten experimentell bestimmt worden ist, verdeutlicht Abbildung 3-2.



**Abb. 3-2:** Die zweiphasige Isotherme für die Anreicherung von Tetrachlorethen auf Tenax<sup>®</sup> verdeutlicht den Übergang von der Oberflächenadsorption (Langmuir-Verhalten) zur Absorption, d.h. zur Lösung im Polymer (Henry-Verhalten), der bei hohen Eingangskonzentrationen der Gasphase auftritt.

Die zweiphasige Isotherme zeigt für niedrige Konzentrationen bis zu einigen hundert ppm den typischen Verlauf einer Langmuir-Isothermen. Die anzureichernden Moleküle adsorbieren unabhängig voneinander in Form einer Monoschicht auf der Oberfläche des Adsorbens. Ab einer Konzentration von etwa 1000 ppm beginnt das Gebiet der Absorption, in dem die Probe sich bei der Anreicherung analog dem Henryschen Gesetz verhält.

Da für den Einsatz des Tenax<sup>®</sup> im Probenanreicherungsverfahren in der Regel geringe Eingangskonzentrationen von Interesse sind, soll im Folgenden auf die Langmuir-Isotherme und deren Verhalten im Adsorptions- und Desorptionsprozess näher eingegangen werden, während das Henry-Verhalten für die Anreicherung in guter Näherung vernachlässigt werden kann.

### 3.3.2 Langmuir-Isothermen zur Beschreibung der Adsorption und Desorption

Die Adsorptions- und Desorptionsvorgänge bei der Probenanreicherung können mit Hilfe von Adsorptionsisothermen beschrieben werden. Im Falle der Physisorption, die bei der Probenanreicherung auf organischen Materialien wie Tenax® in der Regel gegeben ist, lassen sich die Ad- und Desorptionsprozesse mit Hilfe der Isothermen von Langmuir beschreiben [62].

Die Gültigkeit dieser Gleichung beruht auf verschiedenen Annahmen bezüglich des Desorptionsprozesses:

- Elektroneutralität der beteiligten Analyten
- monomolekulare Bedeckung der Oberfläche
- energetische Gleichwertigkeit aller Adsorptionsplätze
- Ad- und Desorption unabhängig von der Besetzung der Nachbarplätze

Diese Annahmen können für die Anreicherung und Desorption von kleinen Konzentrationen in der Regel als gegeben betrachtet werden. Das Adsorptions- und das Desorptionsgleichgewicht zwischen den unbelegten Oberflächenplätzen N und den freien Molekülen  $M_{(g)}$  der Gasphase sowie den adsorbierten Molekülen  $M_{(N)}$  wird dabei nach Gleichung 3.2 a und Gleichung 3.2 b



mit Hilfe der beiden Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  für den Adsorptions- und den Desorptionsprozess beschrieben.

In diesem Gleichgewicht besitzt die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption  $k_1$  eine Proportionalität zur Eingangskonzentration des Analyten  $c_0$  [mg/mL], der Anzahl der freien Adsorptionsplätze N sowie zur Aufenthaltsdauer über einem freien Oberflächensegment, die die Wechselwirkung und damit eine Adsorption ermöglicht. Diese Aufenthaltsdauer ist dem Kehrwert der Quadratwurzel der Temperatur T [K] proportional [58].

Zusammengefasst können diese Proportionalitäten für die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  [ $s^{-1}$ ] der Adsorption nach Gleichung 3.3

$$k_1 = k' (1 - \Theta) \cdot c_0 \cdot \frac{1}{\sqrt{T}} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

mit Hilfe einer Proportionalitätskonstanten  $k'$  [ $\text{K}^{0,5} \text{ mL mg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ] ausgedrückt werden. Anstelle der Zahl der freien Adsorptionsplätze  $N$  wird dabei der Bedeckungsgrad der Oberfläche  $\Theta$  nach Gleichung 3.4 genutzt.

$$\Theta = 1 - N \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Die Geschwindigkeitskonstante der Desorption ist dem Bedeckungsgrad direkt proportional. Des Weiteren ist die Desorption um so wahrscheinlicher, je höher die Temperatur und je geringer die bei der Adsorption freiwerdende Adsorptionsenergie ist. Die Adsorptionsenthalpie  $E_{\text{Ads}}$  ist dabei im Wesentlichen bestimmt durch den Siedepunkt, die Polarisierbarkeit und die funktionellen Gruppen eines Gases [62].

Mit dem Bedeckungsgrad  $\Theta$ , der Temperatur  $T$  [K] der allgemeinen Gaskonstanten  $R$  [ $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ] und der Adsorptionsenthalpie  $E_{\text{Ads}}$  [J/mol], und der Konstante  $k''$  [ $\text{s}^{-1}$ ] gilt für die Geschwindigkeitskonstante der Desorption  $k_2$  [ $\text{s}^{-1}$ ] folgende Beziehung (Gl. 3.5):

$$k_2 = k'' \cdot \Theta \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{Ads}}}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Die für die Desorption erforderliche Adsorptionsenthalpie ist selten bekannt. In der Regel kann sie jedoch als der Verdampfungsenthalpie energetisch gleichwertig betrachtet werden. Die Verdampfungsenthalpie organischer Substanzen kann Tabellenwerken [63] entnommen und in guter Näherung anstelle der Adsorptionsenthalpie in Gleichung 3.5 eingesetzt werden [58].

Im Gleichgewichtszustand sind Geschwindigkeiten der Adsorption und der Desorption identisch, sodass Gleichung 3.4 und 3.5 zu Gleichung 3.6 zusammengefasst werden können:

$$k_1 = k_2 \quad \Rightarrow \quad k' (1 - \Theta) \cdot c_0 \cdot \frac{1}{\sqrt{T}} = k'' \cdot \Theta \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{Ads}}}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Gl. 3.6})$$

Es ergibt sich mit Hilfe des gespeicherten Analytmenge  $m_A$  [mg] und der maximal anreicherbaren Analytmenge  $m_{\text{Max}}$  [mg] (Gl. 3.7)

$$\Theta = \frac{m_A}{m_{\text{Max}}} \quad (\text{Gl. 3.7})$$

sowie der Langmuir-Konstanten  $b$  [mL/mg] (Gl. 3.8)

$$b = \frac{k'}{k''} \cdot \frac{1}{\sqrt{T}} \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{Ads}}}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Gl. 3.8})$$

die allgemeine Gleichung 3.9 für die Langmuir-Isotherme.

$$m_A = m_{\text{Max}} \cdot \frac{b \cdot c_0}{1 + b \cdot c_0} \quad (\text{Gl. 3.9})$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann der Adsorptionsvorgang von kleinen Konzentrationen der organischen Analyten auf Tenax<sup>®</sup> im thermischen Gleichgewicht in guter Näherung beschrieben werden.

Wird anstelle der adsorbierten Analytmenge  $m_A$  [mg] das Durchbruchvolumen  $V_D$  [mL] als Verhältnis der adsorbierten Menge  $m_A$  [mg] zur Konzentration in der Gasphase  $c_0$  [mg/mL] (Gl. 3.10) eingesetzt,

$$V_D = \frac{m_A}{c_0} \quad (\text{Gl. 3.10})$$

so wird Gleichung 3.11 erhalten.

$$\frac{1}{V_D} = \frac{1}{b \cdot m_{\text{Max}}} + \frac{c_0}{m_{\text{max}}} \quad (\text{Gl. 3.11})$$

Diese Gleichung verdeutlicht die weitgehende Unabhängigkeit des Durchbruchvolumens für den Fall kleiner Analytkonzentrationen in der Probe. Ist die Konzentration  $c_0$  in der Gasphase klein, so strebt der zweite Summand in Gleichung 3.11 gegen null. Das Durchbruchvolumen ist in diesem Fall ausschließlich durch die Langmuir-Konstante  $b$  bestimmt, die für die Anreicherung zahlreicher Substanzen auf Tenax<sup>®</sup> der Literatur entnommen werden kann [64–67].

### 3.4 Kapazitätsgrenzen des Anreicherungsprozesses: Definition und Ermittlung der Durchbruchs- und Retentionsvolumina

Die Anreicherung einer Substanz unter den durch die Adsorptionsisothermen beschriebenen Gleichgewichtsbedingungen bedeutet, dass eine permanente Gleichgewichtseinstellung zwischen Adsorbens und Gasphase auftritt. Dies führt dazu, dass die Konzentration des Analyten nach Transfer eines ausreichenden Trägergasvolumens durch die Adsorbenspackung an deren Ausgang zu steigen beginnt. Von diesem Zeitpunkt an tritt ein Durchbruch der Substanz ein, sodass die angereicherte Analytmenge nicht mehr proportional dem Produkt aus Probenvolumen und Ausgangskonzentration ist. Das Trägergasvolumen, das bis zum Beginn des Analytdurchbruchs erforderlich ist, wird als Durchbruchsvolumen  $V_D$  bezeichnet.

Da die Gleichgewichtskonstante der Desorption  $k_2$  nach Gleichung 3.5 abhängig von der Adsorptionsenthalpie  $E_{ads}$  der anzureichernden Komponenten auf dem Tenax<sup>®</sup> ist, gilt für unterschiedliche Substanzen, dass der Durchbruch nach unterschiedlichen Zeitspannen erfolgt. Der Analytdurchbruch für diejenige Substanz mit der schwächsten Wechselwirkung limitiert so das maximal anreicherbare Probenvolumen. Die experimentelle Bestimmung dieses Volumens oder vorzugsweise dessen Vorhersage aus den Verfahrensparametern ist deshalb wünschenswert. Ein Ansatz zur Vorhersage soll dazu im Folgenden vorgestellt werden. Des Weiteren werden die experimentellen Methoden zur Bestimmung von Durchbruchzeiten und Durchbruchsvolumina dargestellt.

#### 3.4.1 Bestimmung des Durchbruchsvolumens durch das Wheeler-Modell

Zahlreiche Modelle sind zur Abschätzung von Durchbruchsvolumina auf Adsorbentmaterialien unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen entwickelt worden. Eines der einfachsten und am häufigsten benutzten Modelle beschreibt die Wheeler-Gleichung. Diese wird genutzt, um zum Beispiel den Durchbruch organischer Substanzen durch einen Aktivkohlefilter zu beschreiben [68,69].

Die modifizierte Form der Wheeler-Gleichung beschreibt dabei die Zeit bis zum Durchbruch  $t_D$  [min] eines Analyten durch ein Adsorbensbett nach Gleichung 3.12.

$$t_D = \frac{m_{max}}{c_0 \cdot v_T} \cdot m_{Ads} - \left( \frac{m_{max} \cdot \delta_{Ads}}{k_V \cdot c_0} \right) \cdot \ln \left( \frac{c_0 - c}{c} \right) \quad (\text{Gl. 3.12})$$

mit Hilfe von sieben Variablen [56]:

$m_{\text{Ads}}$	:	Adsorbensmenge	[ g ]
$\delta_{\text{Ads}}$	:	Dichte des Adsorbensbettes	[ g/mL ]
$v_{\text{T}}$	:	Trägergasgeschwindigkeit	[ mL/min ]
$c_0$	:	Eingangskonzentration am Adsorbensbett	[ mg/mL ]
$c$	:	Ausgangskonzentration am Adsorbensbett	[ mg/mL ]
$m_{\text{max}}$	:	Adsorptionskapazität des Trägermaterials	[ mg/g ]
$k_{\text{V}}$	:	Geschwindigkeitskonstante	[ min <sup>-1</sup> ]

Während die Adsorbensmenge  $m_{\text{Ads}}$ , die Dichte des Adsorbensbettes  $\delta_{\text{Ads}}$  sowie die Verfahrensparameter Trägergasgeschwindigkeit  $v_{\text{T}}$ , Eingangskonzentration  $c_0$  und Ausgangskonzentration  $c$  für ein gegebenes Adsorptionssystem direkt zu messen oder bekannt sind, müssen die analytspezifische Adsorptionskapazität  $m_{\text{max}}$  des Adsorbensbettes und die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{V}}$  für eine derartige Abschätzung ermittelt werden.

Die Bestimmung kann experimentell aus Reihen von Durchbruchmessungen einer Probe für unterschiedliche Adsorbensmengen erfolgen. Die Auftragung der Durchbruchzeit  $t_{\text{D}}$  gegen die Adsorbensmenge  $m_{\text{Ads}}$  ermöglicht dann die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{V}}$  aus dem Achsenabschnitt sowie die Ermittlung der Adsorptionskapazität  $m_{\text{max}}$  aus der Steigung der Geraden.

Die Adsorptionskapazität  $m_{\text{max}}$  kann jedoch ebenso einfach mit Hilfe von Parametern aus der Langmuir-Gleichung (Gl. 3.9) ermittelt werden. Diese ist gültig, solange die Adsorption auf die Monoschicht begrenzt bleibt. Die Untersuchungen von Schoene et al. haben dazu festgestellt, dass dies für die Adsorption auf Tenax<sup>®</sup> bei kleinen Konzentrationen eine zulässige Annahme darstellt (vgl. Kapitel 3.3.2).

Dies vereinfacht die Bestimmung des Durchbruchsverhaltens bei der Probenahme auf Tenax<sup>®</sup>, da die Langmuir-Parameter für die Adsorption zahlreicher Analyten auf diesem Adsorbens literaturbeschrieben sind [64–67]. Bedauerlicherweise hat sich jedoch gezeigt, dass die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{V}}$  eine starke Abhängigkeit von der Oberflächengeschwindigkeit, der Partikelgröße und -form sowie der Geometrie der geometrischen Anordnung des Adsorbensbettes besitzt [69–71]. Die Anwendbarkeit der literaturbeschriebenen Daten ist daher hinsichtlich der Verfahrensbedingungen nur für ähnlich konfigurierte Systeme gegeben. In der Regel erfordert dies eine experimentelle Bestimmung von Durchbruchdaten nach einer der im folgenden Kapitel vorgestellten Methoden.

### 3.4.2 Bestimmung des Durchbruchvolumens durch Elutionschromatographie

Die experimentelle Bestimmung des Analytdurchbruchs auf einem Adsorbiermaterial kann im einfachsten Falle mit Hilfe von Daten aus der Gaschromatographie erfolgen. Diese Näherung ist möglich, da die Konzentration der anzureichernden Analyten im Normalfall gering ausfällt. Die Probenahme kann deshalb in Äquivalenz zum Ablauf des chromatographischen Prozesses auf einer Säule behandelt werden kann, auf der das Adsorbens als stationäre Phase fungiert [72–75]. Für zahlreiche Kombinationen aus Säulenmaterial und Analyt ist in chromatographischen Anwendungen das spezifische Retentionsvolumen  $V_{SR}$  organischer Substanzen ermittelt worden. Mit Hilfe dieses Volumens können Rückschlüsse auf das Durchbruchverhalten eines Analyten unter entsprechenden Bedingungen getroffen werden [76].

Um das spezifische Retentionsvolumen  $V_{SR}$  einer Substanz auf einem Adsorbens zu bestimmen, ermittelt man experimentell die Retentionszeit  $t_{Ret}$  für den betreffenden Analyten auf einer gepackten chromatographischen Säule. Das für die Probeanreicherung vorgesehene Adsorbens wird dabei als Füllung in der Säule eingesetzt. Der zu untersuchende Analyt wird am Eingang der Säule aufgegeben und das Chromatogramm unter isothermen Bedingungen entwickelt. Der Konzentrationsverlauf am Säulenausgang wird dabei kontinuierlich aufgezeichnet.

Die Retentionszeit  $t_{Ret}$  [min] der Substanz ergibt sich nach Gleichung 3.13 aus der Differenz zwischen der Bruttoretentionszeit  $t_{R,brutto}$  [min], die der Analyt zum Durchlaufen der gepackten Säule nach der Aufgabe benötigt, und einer Totzeit  $t_0$  [min].

$$t_{Ret} = t_{R,brutto} - t_0 \quad (\text{Gl. 3.13})$$

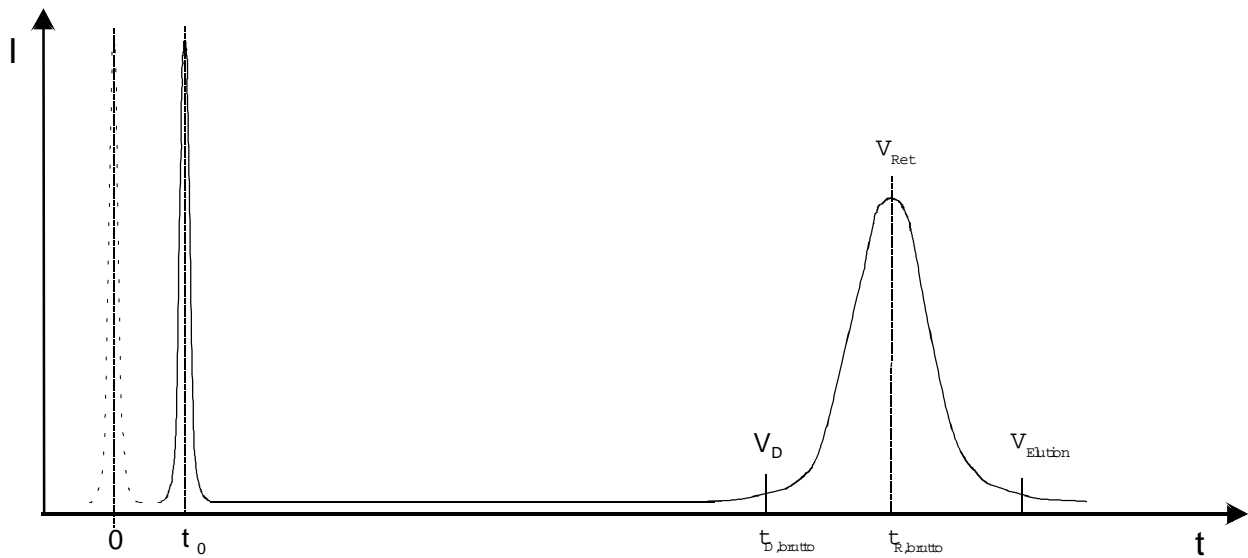
Diese Totzeit  $t_0$  beschreibt die mit einem Inertgas bestimmbare Aufenthaltszeit des Analyten in der mobilen Phase, während die Retentionszeit  $t_{Ret}$  als Aufenthaltsdauer des Analyten auf der stationären Phase, d.h. auf dem Adsorbens, definiert ist.

Entsprechendes gilt für die Durchbruchzeit  $t_D$  [min], die die Zeit bis zum Beginn des Konzentrationsanstiegs am Ausgang der Säule wiedergibt.

$$t_D = t_{D,brutto} - t_0 \quad (\text{Gl. 3.14})$$

In Abbildung 3-3 ist der zeitliche Verlauf des Konzentrationsprofils zur Verdeutlichung der Zusammenhänge zwischen Retentionszeit  $t_{Ret}$ , Totzeit  $t_0$ , Bruttoretentionszeit  $t_{R,Brutto}$ , Bruttodurchbruchzeit  $t_{D,brutto}$  und der daraus resultierenden Durchbruchzeit  $t_D$  dargestellt:





**Abb. 3-3:** Die Bestimmung der Retentionszeit  $t_{Ret}$  und des Retentionsvolumens  $V_{Ret}$  kann anhand eines Elutionschromatogramms der Chromatographie erfolgen [76]. Aus dem Chromatogramm ist auch die Bruttodurchbruchzeit  $t_D$  zu entnehmen. Diese ermöglicht mit Hilfe der Strömungsgeschwindigkeit  $v_T$  des Trägergases die Berechnung des Durchbruchvolumens  $V_D$  aus den chromatographischen Daten.

In der Regel wird in chromatographischen Anwendungen lediglich die Retentionszeit ermittelt, da sich diese einfach und sicher bestimmen lässt. Aus der Retentionszeit  $t_{Ret}$  [min] kann mit Hilfe der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergasstromes  $v_T$  [mL/min] und der Masse des Adsorbens  $m_{Ads}$  [mg] das von der Adsorbensmenge unabhängige spezifische Retentionsvolumen  $V_{SR}$  [mL/mg] für den betreffenden Analyten nach Gleichung 3.15 berechnet werden [55,76].

$$V_{SR} = \frac{t_{Ret} \cdot v_T}{m_{Ads}} \quad (\text{Gl. 3.15})$$

Die Durchbruchzeit  $t_D$  hingegen, aus der sich in der dem Retentionsvolumen entsprechenden Weise der Zeitpunkt des Analytdurchbruchs ergibt, ist schwieriger zu ermitteln. Einige Autoren definieren die Zeit des Beginns eines Analytdurchbruchs bei einer Peakhöhe zwischen 1,5 % [77], 5 % [52] und 10% [78] der Gesamthöhe des Analytsignals.

Die chromatographische Bestimmung durch eine einmalige Aufgabe auf die gepackte Säule lässt jedoch die Konkurrenz der unterschiedlichen Probenbestandteile um die freien Plätze an der Oberfläche des Adsorbens vollständig außer Acht. Diesen ist bei der anreichernden Probenahme einiges Gewicht beizumessen, da die Aufgabe der Probe auf das Adsorbens nicht wie in der oben beschriebenen indirekten Elutionsanalyse der Chromatographie diskontinuierlich, sondern während der gesamten Sammelphase kontinuierlich verläuft. Aus diesem Grunde kommt es insbesondere am Eingang einer Adsorbenspackung zu erheblichen Konkurrenzeffekten und einer damit verbundenen Verbereiterung des Konzentrationsprofils.

Um Analytdurchbrüche aufgrund der Unterschätzung derartiger Effekte sowie die damit verbundenen Minderbefunde zu vermeiden, schlagen Brown und Purnell anstelle des für praktische Anwendungen schwer bestimmbareren Durchbruchsvolumens  $V_D$  die Verwendung des sicheren Probenahmenvolumens  $V_{SS}$  vor [79]. Das sichere Probenahmenvolumen  $V_{SS}$  [L] ist als Funktion der im Elutionsverfahren gewonnenen spezifischen Retentionsvolumina  $V_{SR}$  [L] nach Gleichung 3.16

$$V_{SS} = 0,5 \cdot V_{SR} \quad (\text{Gl. 3.16})$$

zu bestimmen und ermöglicht es, spezifische Retentionsvolumina für die Abschätzung des Durchbruchverhaltens auch bei höheren Konzentrationen und Mischungen verwenden zu können. Da die Größe der Abweichungen des praktisch auftretenden Durchbruchsvolumens vom Retentionsvolumen nach vergleichenden Untersuchungen selten größer als 10% ist, kann diese Annahme eines sicheren Probenahmenvolumens als hinreichend gute Näherung anstelle der Durchbruchsvolumina  $V_D$  für die quantitative Probenanreicherung genutzt werden [64,71].

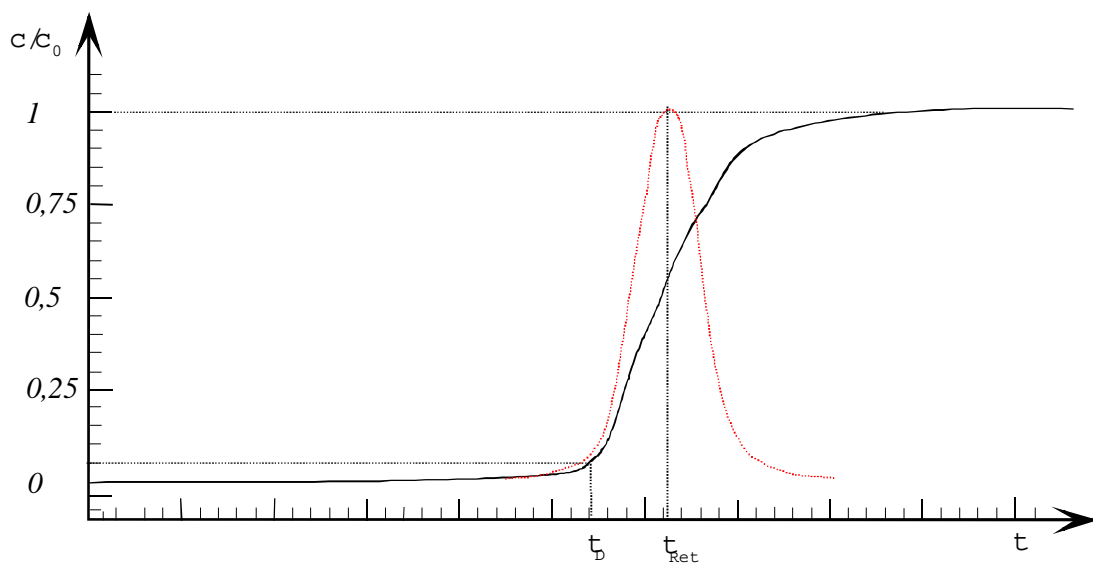
### **3.4.3 Bestimmung des Durchbruchsvolumens durch Frontalchromatographie**

Um Fehler bei der Bestimmung des Durchbruchsvolumens  $V_D$  zu vermeiden, die durch die Konkurrenz der Analyten um freie Adsorptionsplätze insbesondere für die Anreicherung von Gemischen entstehen, kann die Bestimmung des Durchbruchsvolumens alternativ nach der Methode der Frontalchromatographie erfolgen.

Bei dieser Methode wird die Modellprobe, bestehend aus Einzelkomponenten oder Komponentengemischen bestimmter Konzentration, kontinuierlich am Eingang der Säule aufgegeben. Die Konzentration der betreffenden Analyten am Säulenausgang wird als

Funktion der Probenaufgabezeit detektiert. Ist die Analytkonzentration am Säulenausgang gleich der Konzentration am Säuleneingang, so ist die Sättigung des Adsorbens mit Analyt erreicht.

Die typische Form der so erhaltenen Durchbruchskurve verdeutlicht die Auftragung des Quotienten aus Eingangskonzentration  $c_0$  und Ausgangskonzentration  $c$  gegen die Zeit in Abbildung 3-4. Zum Vergleich ist in der Auftragung auch der entsprechende Konzentrationsverlauf für die Elutionschromatographie dargestellt.



**Abb. 3-4:** Konzentrationsverlauf als Quotient aus Eingangskonzentration  $c_0$  und Ausgangskonzentration  $c$  am Ausgang einer Adsorbenspackung bei kontinuierlicher Aufgabe einer Probe (schwarz). Im Vergleich dazu ist der Konzentrationsverlauf für die im vorhergehenden Kapitel beschriebene Elutionschromatographie mit diskontinuierlicher Probenaufgabe dargestellt (rot) [60].

Der Zeitpunkt, an dem der Koeffizient aus Säulenausgangs- und Säuleneingangskonzentration einen Wert von 0,05 erreicht, ist nach dieser Methode als Durchbruchzeit  $t_D$  [min] definiert [60,71,80]. Bei einem Wert von 0,5 ist die Retentionszeit  $t_R$  erreicht. Mit Hilfe der Strömungsgeschwindigkeit  $v_T$  [mL/min] des Trägergases kann aus der Durchbruchzeit  $t_D$  das Durchbruchvolumen  $V_D$  [mL] nach Gleichung 3.17

$$V_D = v_T \cdot t_D \quad (\text{Gl. 3.17})$$

berechnet werden.

Die Methode der Aufnahme einer Durchbruchskurve durch Frontalchromatographie ermöglicht neben der exakteren Bestimmung von Durchbruchvolumina für die Probenahme zusätzlich die Aufdeckung möglicher Verdrängungsreaktionen bei der Anreicherung von Gemischen. Dies ist daran zu erkennen, dass während des Verlaufs der Aufnahme der Durchbruchskurve für einen Analyten dessen Konzentrationsquotient vorübergehend den Wert von 1 übersteigt. In diesem Falle sind nach Sättigung des Adsorbens zusätzliche Moleküle durch einen anderen Analyten von der Oberfläche verdrängt worden.

### **3.5 Konzentrationsgleichgewichte im Thermodesorptionsprozess**

Die Retentionseigenschaften von Trägermaterialien wie z.B. Tenax<sup>®</sup>, die mit einem Gasstrom als mobiler Phase durchströmt werden, beruhen, wie in Kapitel 3.3 dargestellt worden ist, auf Gleichgewichten von Physisorptionsprozessen. Durch die Temperaturerhöhung beim Aufheizen des Thermodesorbers wird dieses Gleichgewicht gestört. Es verschiebt sich in Richtung auf den Desorptionsprozess. Diese Eigenschaft ist Grundlage des Thermodesorptionsverfahrens. Es kommt zur Freisetzung des Analyten, wobei der Konzentrationsverlauf während der Desorption abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases und der Adsorbensmenge ist.

#### **3.5.1 Temperatur und Adsorbensmenge**

Das Konzentrationsverhältnis der Komponenten zwischen der adsorbierten Schicht auf einem Trägermaterial  $c_{\text{Ads}}$  [mol/g] und der vorbeiströmenden Gasphase  $c_0$  [mol/L] lässt sich mit Hilfe der Henry-Konstante der Adsorption  $K_H$  [L/g] beschreiben. Dies ist für kleine Konzentrationen möglich, da keine Wechselwirkung zwischen den adsorbierenden Molekülen auftritt und der untere lineare Bereich der Langmuir-Gleichung zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der „adsorbierten Konzentration“ und der Gasphasenkonzentration herangezogen werden kann [81,82].

$$K_H = \frac{c_{\text{Ads}}}{c_0} \quad (\text{Gl. 3.18})$$

Für das Retentionsvolumen  $V_R$  [L] ist unter diesen Bedingungen eine direkte Proportionalität zur Henry-Konstante  $K_H$  der Adsorption und der Adsorbensmenge  $m_{\text{Ads}}$  [g] nach Gleichung 3.19

$$V_{\text{Ret}}(T) = m_{\text{Ads}} \cdot K_H(T) \quad (\text{Gl. 3.19})$$

gegeben [81]. Retentionsvolumen  $V_{\text{Ret}}$  sowie Retentionszeit  $t_{\text{Ret}}$  sind demnach bei isothermen Bedingungen und konstanter Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase direkt zur Adsorbensmenge proportional.

Die Henry-Konstante der Adsorption charakterisiert in dieser Gleichung die temperaturabhängige Lage des Konzentrationsgleichgewichts zwischen Adsorbens und Gasphase. Dieses Gleichgewicht lässt sich, wie in Kapitel 3.3 dargestellt worden ist, mit Hilfe von Adsorptionisothermen berechnen. Für Tenax<sup>®</sup> als Adsorbens ist dazu festgestellt worden, dass die Langmuir-Isotherme den Adsorptionsprozess in der Regel ausreichend beschreibt, da für Anreicherungsprozesse bei kleinen Konzentrationen die Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle untereinander vernachlässigt werden kann [58,64].

In zahlreichen Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit von spezifischen Retentions- und Durchbruchvolumina verschiedener Analyten auf Tenax<sup>®</sup> ist ermittelt worden, dass zwischen dem Logarithmus des spezifischen Retentionsvolumens  $V_{\text{SR}}$  und der reziproken Adsorbens-temperatur  $T$  ein linearer Zusammenhang nach Gleichung 3.20 besteht [79,83–85].

$$\log V_{\text{SR}} \propto \log K_H \propto \frac{1}{T} \quad (\text{Gl. 3.20})$$

Mit steigender Temperatur des Adsorbens ist folglich eine drastische Verringerung des Retentionsvolumens zu beobachten. Diese Verringerung ist gleichbedeutend mit einer Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichts in Richtung auf die Gasphase: mit steigender Temperatur findet demnach Desorption statt.

Der lineare Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Retentionsvolumens und der reziproken Temperatur ist auf die exponentielle Abhängigkeit der Henry-Konstante von der Temperatur nach Gleichung 3.21 zurückzuführen [86].

$$\log K_H \approx \left( \frac{\Delta S_{\text{Ads}}}{R} + 1 \right) + \left( \frac{-\Delta U_{\text{Ads}}}{RT} \right) \quad (\text{Gl. 3.21})$$

Da sich die Analyten in geringen Konzentrationen näherungsweise als ideales Gas beschreiben lassen, kann in Gleichung 3.21 die Adsorptionsenthalpie (Gl. 3.22)

$$\Delta H_{\text{Ads}} = \Delta U_{\text{Ads}} + RT \quad (\text{Gl. 3.22})$$

eingeführt werden. Durch Einsetzen von Gleichung 3.21 und Gleichung 3.22 in Gleichung 3.20 erhält man:

$$\log V_{\text{SR}} \propto -\frac{\Delta H_{\text{Ads}}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Gl. 3.23})$$

Eine Auftragung des Logarithmus des spezifischen Retentionsolumens gegen die reziproke Temperatur liefert also eine Gerade mit der Steigung  $-\Delta H_{\text{Ads}}/R$ . Die Größe  $\Delta H_{\text{Ads}}$  ist charakteristisch für die jeweilige Kombination von Analyt und Adsorbens [86]. Daraus ergibt sich, dass der Unterschied in der Adsorptionsenthalpie verantwortlich für den Unterschied in den Retentionsvolumina der Analyten ist.

Dies lässt sich im Weiteren zurückführen auf die bereits in Kapitel 3.3.2 (Gl. 3.5) eingeführte näherungsweise Äquivalenz der Adsorptionsenthalpie mit der Verdampfungsenthalpie eines Analyten. Die Desorption von Substanzen erfolgt damit näherungsweise in der Reihenfolge der Verdampfungsenthalpien und damit der Flüchtigkeit der adsorbierten Substanzen.

### **3.5.2 Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase**

Der Vorgang der Desorption vom Tenax<sup>®</sup> kann näherungsweise als chromatographischer Prozess auf einer sehr kurzen Trennstrecke betrachtet werden [72-75]. Der Einfluss der Trägergasgeschwindigkeit auf den Desorptionsprozess soll deshalb mit Hilfe von Nichtgleichgewichts- und Diffusionseffekten aus der dynamischen Theorie der Chromatographie betrachtet werden. Diese werden durch die so genannte van-Deemter-Gleichung beschrieben, deren Hintergrund an dieser Stelle vorgestellt werden soll.

In der Chromatographie kann die Effizienz einer Säule mit Hilfe des Modells der theoretischen Böden beschrieben werden. Die Höhe eines solchen theoretischen Bodens beschreibt die Strecke, die erforderlich ist, um theoretisch eine vollständige Gleichgewichtseinstellung zwischen stationärer und mobiler Phase innerhalb einer Säule zu ermöglichen.

Die Höhe  $H$  [mm] eines theoretischen Bodens ergibt sich aus der Varianz eines gaußförmigen Signals und kann nach Gleichung 3.24

$$H = \frac{L \cdot \sigma^2}{t_R^2} = \frac{L \cdot \omega_0^2}{16 t_R^2} \quad (\text{Gl. 3.24})$$

mit der Signalbreite  $\omega_0$  [s], der Länge der Adsorbenspackung  $L$  [mm] und der Retentionszeit der betrachteten Substanz  $t_R$  [s] verknüpft werden [87].

Die dynamische Theorie nutzt die van-Deemter-Gleichung, um den Einfluss der Lineargeschwindigkeit  $v_x$  [mm/min] der mobilen Phase auf die Höhe eines theoretischen Bodens  $H$  einer chromatographischen Säule nach Gleichung 3.25

$$H = A + \frac{B}{v_x} + C \cdot v_x \quad (\text{Gl. 3.25})$$

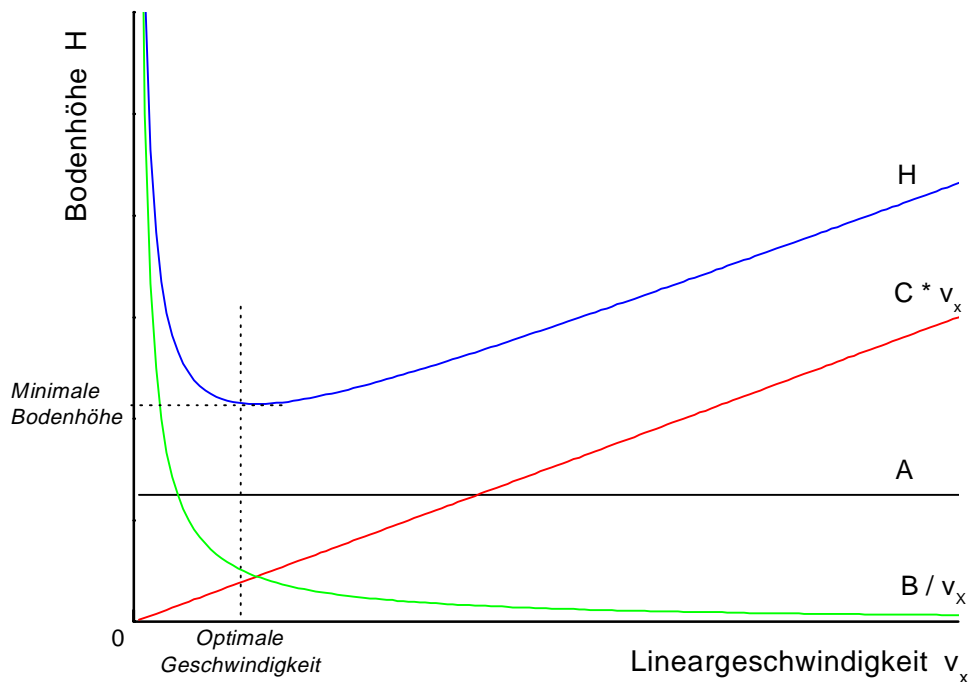
mit Hilfe von drei Termen zu umschreiben. Diese Terme berücksichtigen die drei verschiedenen dynamischen Prozesse beim Transfer des Analyten über das Adsorbens.

Der Term mit der Konstanten  $A$  [mm] beschreibt die so genannte Eddy-Diffusion innerhalb der chromatographischen Säule. Diese Diffusion ist bestimmt durch die „Form“ des Adsorbentmaterials und die Geometrie der Adsorbenspackung. Sie beruht auf der Verbreiterung des Signals durch die unterschiedlichen Wege, welche die einzelnen Moleküle in der Packung nehmen müssen, um die Partikel eines Adsorbens zu passieren. Der Term der Eddy-Diffusion wird deshalb auch „Labyrinth-Faktor“ genannt und stellt eine für die Adsorbenspackung spezifische konstante Größe dar.

Der zweite Term mit der Konstanten  $B$  [cm<sup>2</sup>/min] berücksichtigt den Beitrag der Vor- und Rückdiffusion der Moleküle in Strömungsrichtung während des Transports in der mobilen Phase. Der Beitrag dieses Terms zur Bodenhöhe und damit zur Signalbreite verhält sich umgekehrt proportional zur Lineargeschwindigkeit. Er verliert mit wachsender Trägergasgeschwindigkeit schnell an Gewicht: Bei hohen Geschwindigkeiten wird er unbedeutend, da die Aufenthaltszeit der Moleküle in der mobilen Phase zu gering ist.

Für den Einfluss der Geschwindigkeit des Trägergases auf den Massenübergang zwischen stationärer und mobiler Phase ist eine direkte Proportionalität gegeben. Diese wird durch den dritten Term der van-Deemter-Gleichung mit der Konstanten  $C$  [ $\text{min}^{-1}$ ] beschrieben. Dieser Term sagt aus, dass die Signalbreite mit wachsender Trägergasgeschwindigkeit proportional ansteigt, da die Geschwindigkeitskonstante für den Massenübergang von der stationären in die mobile Phase und zurück unverändert ist.

Abb. 3-5 verdeutlicht die Beiträge der drei Prozesse zum Verlauf der Kurve, die die Abhängigkeit der Bodenhöhe  $H$  von der Lineargeschwindigkeit  $v_x$  der mobilen Phase beschreibt.



**Abb. 3-5:** Die in der van-Deemter-Gleichung (Gl. 3.25) beschriebenen Verläufe der Beiträge des Terms für die Eddy-Diffusion  $A$ , des Terms der Longitudinaldiffusion  $B/v_x$  und des Terms für den Massenübergang  $C \cdot v_x$  von der mobilen in die stationäre Phase und zurück summieren sich zur Kurve für die Bodenhöhe  $H$ . Diese zeigt ein Minimum für eine optimale Lineargeschwindigkeit.

Die Abbildung zeigt, dass für die Lineargeschwindigkeit der mobilen Phase in einer Säule ein optimaler Wert mit minimaler Bodenhöhe gefunden werden kann. Für diese Geschwindigkeit nimmt auch die Signalbreite aufgrund des Zusammenhanges mit der Bodenhöhe (Gl. 3.24) einen optimalen kleinen Wert hinsichtlich der Trennleistung der Säule an.



### 3.6 Funktionsprinzip von Sensoren mit Polymerrezeptorschichten

Sensoren mit Polymerrezeptorschichten werden in zahlreichen Arbeiten für die Messung von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase eingesetzt [88–93]. Die Polymerrezeptorschichten zeigen für diese Klasse von Verbindungen gute Sensitivitätseigenschaften sowie im Vergleich zu den häufig eingesetzten Rezeptorschichten aus Halbleitermaterialien ( $\text{SnO}_2$ ) ein sehr schnelles und reversibles Ansprechverhalten [94]. Die große Sensitivität sowie vor allem das schnelle und reversible Ansprechverhalten macht diese Klasse von Sensoren als Messfühler besonders geeignet für das in dieser Arbeit vorgestellte neue Verfahren für die Messung schwerflüchtiger Kohlenwasserstoffe.

Aus diesem Grund soll im Folgenden auf den Mechanismus eingegangen werden, der dem sensitiven Effekt dieser Rezeptorschichten zugrunde liegt. Es werden weiterhin die drei wichtigsten Modelle vorgestellt werden, welche die Wechselwirkungen zwischen Rezeptorschicht und Analyt beschreiben und eine orientierende Vorhersage für das Ansprechverhalten bieten können.

#### 3.6.1 Absorptionsgleichgewicht zwischen Rezeptorschicht und Gasphase

Grundlage des Detektionsmechanismus für die in dieser Arbeit eingesetzten Sensoren ist die Absorption der im Gasstrom enthaltenen organischen Moleküle in modifizierte Polymerrezeptorschichten [95]. Die Polymermembran besteht dabei zu unterschiedlichen Anteilen aus je einem Polymer, einem organischen Leitsalz und einem Weichmacher [96]. Aufgrund der reversiblen Absorption von Analyten in die Rezeptorschicht kommt es zu einer Änderung der Membraneigenschaften. Diese Änderung kann mit verschiedenen Methoden gemessen werden.

Neben der Massenänderung durch die Analytaufnahme, die mit Hilfe einer Quarzmikrowaage als Transducer bestimmt werden kann [97], ändert sich auch die Elastizität des Polymergerüsts der Membran durch die Absorption von Analyten. Dies hat zur Folge, dass die Ionenbeweglichkeit des organischen Leitsalzes in der Membran zunimmt [95]. Damit verbunden ist eine Änderung der Membranleitfähigkeit. Dies wird bei den eingesetzten Rezeptorschichten mit Hilfe von Interdigitalelektroden als Transducer gemessen (vgl. Kapitel 4.4.1).

Die Einstellung eines Absorptionsgleichgewichts zwischen Analyt und Rezeptorschicht ist Voraussetzung, um diese Änderung von Membraneigenschaften zur Detektion gasförmiger Analyten nutzen zu können. Die Absorption eines Analyten in die Polymermembranen lässt sich dabei mit Hilfe des Gleichgewichts zwischen mobiler und stationärer Phase der Gas-Flüssigchromatographie (GLC) beschreiben. Die Sensormembran verhält sich in diesem Zusammenhang ähnlich der stationären Phase in einer chromatographischen Säule. Die über die Sensormembran hinweg fließende analythaltige Gasphase kann hingegen als die mobile Phase betrachtet werden.

Das Gleichgewicht der Analytkonzentration zwischen Polymerschicht  $c_{\text{Polymer}}$  und der darüber befindlichen Gasphase  $c_{\text{Gas}}$  wird nach Gleichung 3.26 durch die Gleichgewichtskonstante  $K_p$

$$K_p = \frac{c_{\text{Polymer}}}{c_{\text{Gas}}} \quad (\text{Gl. 3.26})$$

beschrieben [98–100]. Diese temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante kann mit Hilfe einiger theoretischer Modelle abgeschätzt werden. Unter bestimmten Annahmen erlauben diese Modelle mit Hilfe literaturbeschriebener Daten die Vorhersage von experimentellen Gleichgewichtskonstanten [101].

Die drei wichtigsten Modelle zur annähernden Abschätzung dieser Gleichgewichtskonstanten sollen im folgenden kurz vorgestellt werden. Mit Hilfe dieser Modelle lassen sich annähernde Vorhersagen über die Selektivitäten reiner Polymerrezeptorschichten und über die zu erwartende Sensitivität der hier genutzten Rezeptorschichten von Gassensoren machen.

### **3.6.2 Siedepunkt-Modell**

Das Siedepunkt-Modell, nutzt als einfachen Ansatz zur Beschreibung des Gleichgewichts zwischen Analyt und Polymer die Annahme, dass die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  durch die Troutonsche Konstante  $t$  und die Siedetemperatur  $T_B$  eines Analyten beschrieben werden kann. Diese Annahme wird getroffen auf Basis der Betrachtung, dass das Lösen eines Analyten im Polymer thermodynamisch näherungsweise dessen Kondensation äquivalent ist. Dies ist dann zulässig, wenn für unendliche Verdünnung ideales Henry-Verhalten angenommen werden kann.

Der Sättigungsdampfdruck des Analyten kann in diesem Falle durch die integrierte Form der Gleichung von Clausius-Clapeyron (Gl. 3.27)

$$\ln p_2^0 = -\frac{\Delta H_V}{RT} + A = -\frac{t \cdot T_B}{RT} + A \quad (\text{Gl. 3.27})$$

und die Troutonsche Konstante  $t$  ( $t \approx 88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) ausgedrückt werden.  $\Delta H_V$  [ $\text{J mol}^{-1}$ ] beschreibt dabei die Verdampfungsenthalpie des Analyten,  $A$  eine Integrationskonstante und  $T_B$  [K] den Analytsiedepunkt.

Die Gleichgewichtskonstante des Absorptionsgleichgewichts  $K_P$  für das Siedepunktmodell lässt sich mit dieser Annahme durch den Siedepunkt des Analyten  $T_B$  [K], die Temperatur während der Messung  $T$  [K], die Troutonsche Konstante  $t$  [ $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ] und eine Konstante  $C$  wie folgt darstellen (Gl. 3.28) [102]:

$$\log K_P = C + \frac{T_B \cdot t}{2,303 R \cdot T} \quad (\text{Gl. 3.28})$$

Dieses Modell für das Verteilungsgleichgewicht zeigt anschaulich, dass mit steigender Siedetemperatur die Analyten vorzugsweise in der Polymerphase vorliegen werden. Dies ist in zahlreichen Untersuchungen gezeigt worden und gilt für die Betrachtung homologer Reihen als zuverlässige Näherung zum Vergleich des Ansprechverhaltens von Polymermembranen auf Lösemitteldämpfe [102,103].

### 3.6.3 Löslichkeitsparameter-Modell

Während das Siedepunkt-Modell von der Annahme eines idealen Henry-Verhaltens des Analyten in der "Polymer-Lösung" ausgeht, erweitert das Löslichkeitsparameter-Modell diese Annahme um den Ansatz unterschiedlicher Aktivitätskoeffizienten für die zu lösenden Analyten.

Die Aktivitätskoeffizienten beschreiben die Änderung der Mischungsenthalpie beim Lösen der Gase und können durch die Löslichkeitsparameter  $\delta_1$  und  $\delta_2$  [ $\text{MPa}^{1/2}$ ] von Polymer und zu

lösendem Gas ausgedrückt werden. Diese Parameter werden über eine Messung der Bindungsenergien bestimmt [104,105].

Mit der Aufnahme der Aktivitätskoeffizienten erweitert sich der Ausdruck für das Verteilungsgleichgewicht zu Gleichung 3.29.

$$\log K_p = C + \frac{T_B \cdot t - (V_2(\delta_1 - \delta_2)^2)}{2,303 R \cdot T} \quad (\text{Gl. 3.29})$$

Durch den Parameter  $V_2$  [ mL/mol ] wird dabei das molare Gasvolumen beschrieben.

Der Vorteil dieses Modells besteht darin, dass zusätzlich zu den Analyteigenschaften die Wechselwirkungen mit dem Polymer in die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden.

### **3.6.4 Linear-Solvation-Energy-Relationship-Modell (LSER-Modell)**

Eine erheblich weiter gehende Beschreibung des Verteilungsgleichgewichts wird durch das Konzept des LSER-Modells von Abraham und Grate gegeben [106–109]. Dieses Modell ist angelehnt an die Charakterisierung der Retentionseigenschaften stationärer Phasen in der Gas-Flüssigchromatographie mit Hilfe von Rohrschneider- und Kovat's-Indizes. Differenzen im Retentionsverhalten lassen sich dort mit Hilfe von fünf Wechselwirkungsparametern erläutern. Diese Parameter umschreiben die Polarität von stationärer Phase und Analyt [110].

Das LSER-Modell unternimmt in Anlehnung an das Modell der Retentionsindices den Versuch, die Wechselwirkungen zwischen Analyt und Polymer als Summe von jeweils fünf Eigenschaften von Analyt und Polymer anhand von Gleichung 3.30

$$\log K_p = C_0 + r \cdot R_2 + s \cdot \pi_2^H + a \cdot \alpha_2^H + b \cdot \beta_2^H + l \cdot \log L^{16} \quad (\text{Gl. 3.30})$$

zu beschreiben.

Die Parameter dieser Gleichung, der Polarisierbarkeitsterm ( $r$ ;  $R_2$ ), der Dipolaritätsterm ( $s$ ;  $\pi_2^H$ ), der Wasserstoff-Brückenbindungs-Donorterm ( $a$ ;  $\alpha_2^H$ ), der Wasserstoff-Brückenbindungs-Akzeptorterm ( $b$ ;  $\beta_2^H$ ) sowie der Dispersionswechselwirkungsterm ( $l$ ;  $\log L^{16}$ ) beschreiben dabei die unterschiedlichen möglichen Wechselwirkungsarten. Der jeweils erste Faktor eines Produkts beschreibt die betreffende Eigenschaft der Rezeptorschicht und der zweite die Eigenschaft des wechselwirkenden Analyten.

Für die Analyten in der Gasphase können deren LSER-Parameter durch unterschiedliche Messverfahren bestimmt werden.

Die Polarisierbarkeit beschreibt die Fähigkeit von Molekülen ohne permanentes Dipolmoment, in elektrischen Feldern einen induzierten Dipol auszubilden. Sie wird durch den ersten LSER-Parameter wiedergegeben und ist mit Hilfe der Bestimmung des Brechungsindex des betreffenden Lösungsmittels einer Messung zugänglich [67,111,112].

Vergleichende UV-VIS-Messungen mit neun farbigen aprotischen Indikatoren ermöglichen die Bestimmung des zweiten LSER-Parameters, der Dipolarität [106]. Mit steigender Dipolarität der Lösungsmittel kommt es dabei zu einer Verschiebung der Absorptionsmaxima zu kleineren Wellenzahlen (d.h. höheren Frequenzen) [113–114].

Wasserstoffbrücken-Bindungs-Azidität und –Basizität werden durch den dritten und vierten LSER-Parameter beschrieben. Sie können durch IR-spektroskopische Untersuchungen an Säure-Base-Gleichgewichten ermittelt werden [115-117].

Der fünfte LSER-Parameter, die Dispersionswechselwirkung, kann durch Vergleich des Retentionsvolumens eines Analyten  $V_N$  mit dem Volumen der stationären Phase  $V_L$  durch Gas-Flüssig-Chromatographie bestimmt werden [118]. Er beschreibt induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die so genannten London-Kräfte.

In Tabelle 3-2 sind die fünf Parameter noch einmal zusammenfassend dargestellt. Zusätzlich ist die Methode zur Bestimmung für den Analyten angegeben.

**Tab. 3-2:** Zusammenfassung der LSER-Parameter zur Beschreibung der Eigenschaften organischer Lösungsmittel, die die Gleichgewichtskonstante der Wechselwirkung mit dem Membranpolymer von Sensoren beeinflussen. Für jeden Parameter ist die Bestimmungsmethode angegeben.

Parameter	Analyteigenschaft	Bestimmungsmethode
$R_2$	Polarisierbarkeit	Brechungsindex $n_D^{20}$
$\pi_2^H$	Dipolarität	UV-Spektroskopie
$\beta_2^H$	Wasserstoffbrücken-Bindungs-Basizität	Basenstärke $\log K_B^H$
$\alpha_2^H$	Wasserstoffbrücken-BindungsAzidität	Säurestärke $\log K_A^H$
$\log L^{16}$	Dispersionswechselwirkung	GLC-Elution auf Hexadekansäule

Aus den fünf LSER-Parametern eines Analyten, die nach den hier erläuterten Methoden bestimmbar sind, lassen sich durch Vergleich mit experimentell bestimmten  $\log K_P$ -Werten auf dem Wege der linearen Regression auch die korrespondierenden fünf Parameter der Rezeptorschichten ermitteln [108]. Dafür werden 30 Lösungsmittel als Testsubstanzen vorgeschlagen, um Streuungen zu verringern [109]. Durch die Vielzahl der im LSER-Parameter-Modell beschriebenen Wechselwirkungen soll so eine Vorhersage der Absorptionsgleichgewichte und damit auch von Selektivitäten für bestimmte Kombinationen von stationärer Phase und Analyt analog der GLC ermöglicht werden.

## 4 Apparativer Teil

Im folgenden Kapitel soll das neuartige Messsystem Air Check vorgestellt werden. Es besteht aus einer Thermodesorptionseinheit zur Anreicherung und Desorption der organischen Bestandteile von Gasproben, einem in das Messsystem integrierten Fluidiksystem zur aktiven Probenahme und zur Desorption der Probe in einen kontinuierlichen Trägergasstrom sowie einem Sensormodul. Die Detektion während der Desorption der angereicherten Probenbestandteile erfolgt im Sensormodul mit einem austauschbaren Array polymerbeschichteter Gassensoren. Das Messprinzip basiert auf der Bestimmung der Leitfähigkeit dieser Sensoren.

Nach der Beschreibung der einzelnen Funktionselemente des Messsystems wird der typische Ablauf eines Messzyklus dargestellt werden. Abschließend wird ein Überblick über die eingesetzten Methoden zur Generierung von Modellproben gegeben werden.

### 4.1 Das Air Check Messsystem

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist das Messsystem Air Check zur Detektion schwerflüchtiger Kohlenwasserstoffe in Spurenkonzentrationen entwickelt worden. Es besteht aus dem Thermodesorptionsmodul, dem Sensormodul und der austauschbaren Sensorkarte.

Das System setzt für die Messung das Verfahren der Thermodesorption von zuvor auf dem Adsorbens Tenax<sup>®</sup> angereicherten Probenbestandteilen ein. Zentrales Bauteil des Systems ist das Thermodesorptionsmodul mit der zugehörigen Trägergas- und Probenahmefluidik. Dieses Modul führt in seiner Thermodesorptionseinheit die Anreicherung organischer Probenbestandteile während der aktiven Probenahme und daran anschließend deren Thermodesorption durch. Das Probenahmeverfahren ist mit dieser Methode in das Messsystem integriert. Während der Messung werden die angereicherten Komponenten durch Aufheizen des Adsorbens in einen Trägergasstrom freigesetzt und mit einem Array von acht impedimetrischen Gassensoren auf Polymerbasis detektiert. Das Sensorarray ist in eine austauschbare Sensorkarte integriert. Abbildung 4-1 zeigt das Modul für die Probenanreicherung und -desorption sowie das Modul für die sensorische Messung. Vor den Geräten liegen einige der austauschbaren Sensorkarten.



**Abb. 4-1:** Das Air Check Messsystem zur Detektion von Spuren schwerflüchtiger Kohlenwasserstoffe in Luft besteht aus zwei Modulen. Im Sensormodul (kleines Gehäuse, oben) befindet sich die Sensorbetriebseinheit mit der austauschbaren Sensorkarte. Im Thermodesorptionsmodul (großes Gehäuse, unten) sind die Thermodesorptionseinheit, die Fluidikkomponenten zur Probenahme und -desorption sowie die Stromversorgung untergebracht. Mehrere austauschbare Sensorkarten mit dem Sensorarray liegen vor den Geräten.

Das Messgerät ist aus mehreren Baugruppen aufgebaut. Die Hauptkomponenten sind:

- die Thermodesorptionseinheit zur adsorptiven Anreicherung und thermischen Desorption der zu messenden Komponenten
- die Träger- und Probengasfluidik mit einer Pumpe für die Probenahme, Aktivkohle- und Silicagelfilterkartuschen zur Reinigung des Trägergases sowie einem 6-Port-Probenaufgabeventil für Steuerungsaufgaben
- die Sensorbetriebseinheit zur Temperierung sowie zur elektronischen und fluidischen Kontaktierung der austauschbaren Sensorkarten

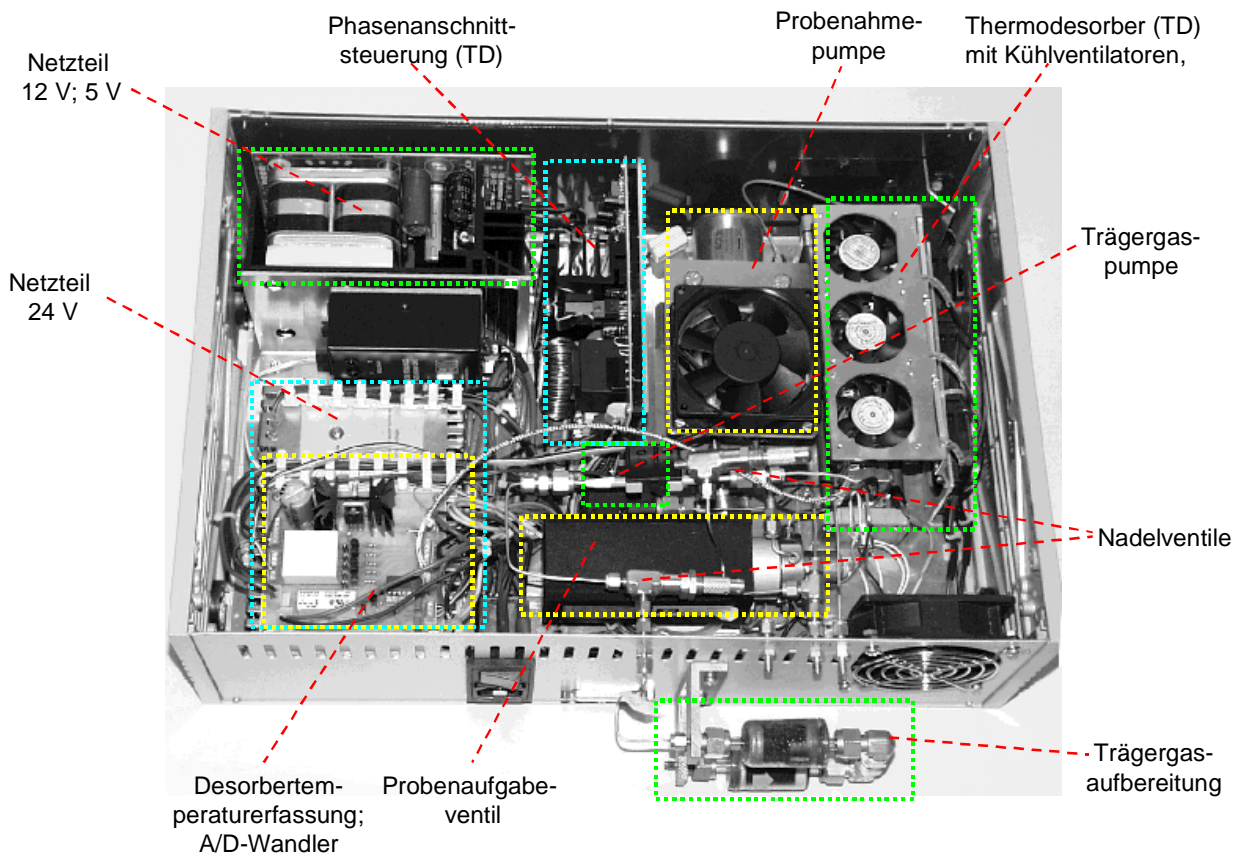


- 
- die austauschbare Air Check Sensorkarte mit einem Array von acht Polymergassensoren als Detektionseinheit
  - der Mikrokontroller zur Datenerfassung und Steuerung des Messablaufes

Die Komponenten sind im Messsystem in zwei Gehäusen, dem Thermodesorptionsmodul sowie dem Air Check Sensormodul, angeordnet. Sie sollen in den folgenden Kapiteln im Einzelnen vorgestellt werden.

## **4.2 Modul zur Probenahme und -desorption**

Herzstück des Air Check Messsystems ist das neu entwickelte Thermodesorptionsmodul, das Air Check Enrichment Modul. Es führt die Anreicherung und Desorption von organischen Komponenten aus Luftproben durch. Mit Hilfe der adsorptiven Anreicherung der zu bestimmenden Komponenten aus großen Probenvolumina und deren thermischer Wiederfreisetzung in ein kleines Volumen eines Trägergases ermöglicht dieses Anreicherungsverfahren die Detektion von Kohlenwasserstoffen in Konzentrationen, die je nach erreichtem Anreicherungsgrad (vgl. Kapitel 5.3.3) um vier bis fünf Dekaden unterhalb des Detektionslimits der eingesetzten Gassensoren liegen können. Abbildung 4-2 zeigt einen Einblick in dieses Modul mit dessen Hauptkomponenten.

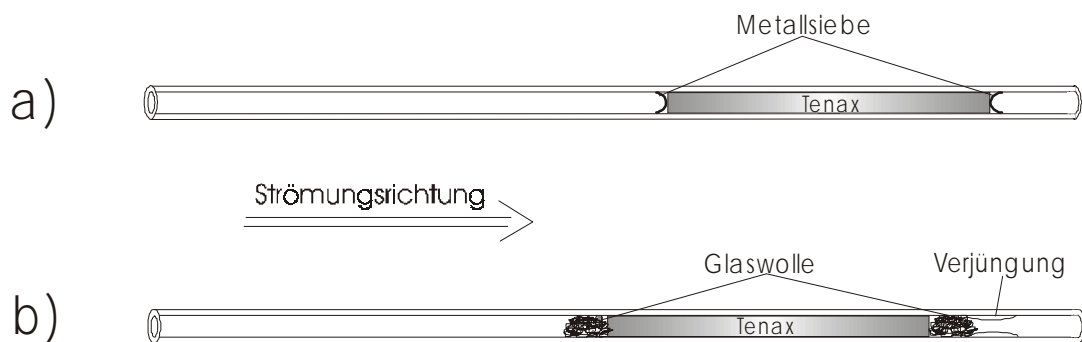


**Abb. 4-2:** Das Air Check Enrichment Modul enthält den Thermodesorber, die Nadelventile zur Regelung der Trägergasgeschwindigkeit, ein Probenaufgabventil zur Steuerung der Gasströmungsrichtung, die Probenahme- und die Trägergaspumpe. Des Weiteren sind in diesem Modul zwei Netzteile zur Bereitstellung der Versorgungsspannungen von 5 V, 12 V und 24 V sowie eine Phasenanschnittsteuerung zur Regelung der Heizleistung des Thermodesorbers untergebracht.

#### 4.2.1 Probenahmerohr und Konditionierung des Adsorbens

Die wichtigste Baugruppe des Air Check Enrichment Moduls ist der Thermodesorber mit dem Probenahmerohr. Das Rohr ist mit einem Adsorbens zur Anreicherung der organischen Komponenten aus den Luftproben gefüllt. Im Air Check Messsystem findet in der Regel das in vielen routineanalytischen Anwendungen erprobte Polymer Tenax® Verwendung. Es sind aber auch andere Adsorbentmaterialien einsetzbar, die aufgrund unterschiedlicher Adsorptionseigenschaften für die verschiedensten Anwendungen vorteilhaft eingesetzt werden können (vgl. Kapitel 3.2.1).

Das Probenahmerohr besteht aus einem Glasrohr ( $L = 170 \text{ mm}$ ) mit einem Außendurchmesser von  $6 \text{ mm}$ . Kommerziell erhältliche und bereits mit Tenax<sup>®</sup> TA gefüllte Probenahmerohre weisen einen Innendurchmesser von  $4 \text{ mm}$  auf. Diese Standardprobenahmerohre sind mit einer Adsorbenspackung von ca.  $220 \text{ mg}$  Tenax<sup>®</sup> TA gefüllt und werden für die meisten der folgenden Untersuchungen eingesetzt. Das Adsorbens wird mit Hilfe von korbartig aufgespreizten Drahtnetzen im Rohr fixiert. Die Länge der Packung im Standardprobenahmerohr beträgt etwa  $60 \pm 2 \text{ mm}$ . Die Schnittzeichnung in Abbildung 4-3 zeigt schematisch diese Anordnung.



**Abb. 4-3:** Schnittzeichnungen durch ein kommerziell erhältliches Standardprobenahmerohr a) und ein selbst gefertigtes Probenahmerohr b). Bei den selbst gefertigten Rohren wird das Tenax<sup>®</sup> durch Glaswollstopfen und eine Verjüngung des Glasrohrs in Strömungsrichtung hinter dem Adsorbens in Position gehalten. Diese Aufgabe erfüllen bei den Standardprobenahmerohren die Metallsiebe.

Für die Untersuchungen zum Einfluss der Geometrie des Adsorbens werden zusätzliche eigens gefertigte Probenahmerohre eingesetzt. Diese in Abbildung 4-3 b) als Schnittskizze dargestellten Rohre besitzen die gleichen äußeren Dimensionierungen wie Standardprobenahmerohre. Der Innendurchmesser ist jedoch variabel und beträgt  $2 \text{ mm}$ ,  $3 \text{ mm}$  oder  $4 \text{ mm}$ . Die eingefüllten Adsorbenspackungen mit unterschiedlichen Tenaxmengen belegen eine Länge der Rohre von jeweils  $10 \text{ mm}$ ,  $20 \text{ mm}$ ,  $50 \text{ mm}$ ,  $70 \text{ mm}$  und  $100 \text{ mm}$ . Die Varianz in der Packungslänge beträgt dabei jeweils  $\pm 1 \text{ mm}$ . In den selbstgefertigten Probenahmerohren wird die Adsorbenspackung durch Stopfen aus Glaswolle und zusätzlich durch eine Verjüngung in Strömungsrichtung hinter dem Adsorbens fixiert.

Vor Beginn von Messungen mit neu beschafften oder selbst angefertigten Probenahmerohren mit Tenax<sup>®</sup> ist die Durchführung eines Konditionierungsschrittes für das Adsorbentmaterial

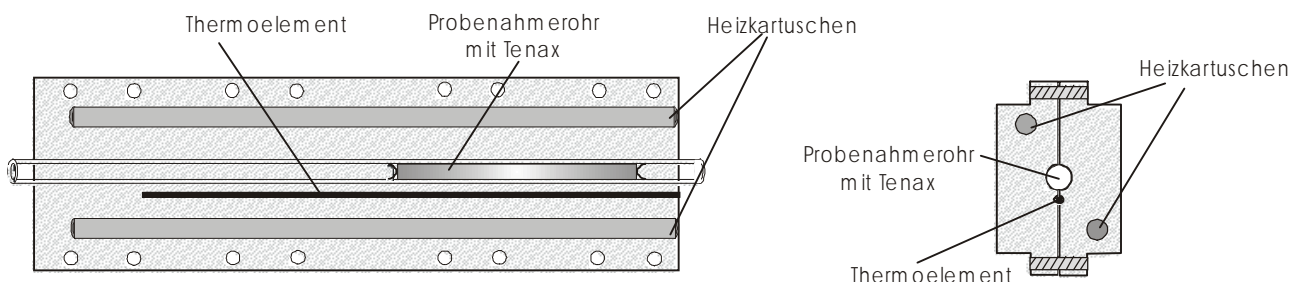
erforderlich. Der Konditionierungsschritt besteht aus der Durchführung von zwei auf eine Dauer des Desorptionsschritts von 30 Minuten verlängerten Messzyklen. Die Endtemperatur des Thermodesorbers beträgt dabei 523 K.

Der Konditionierungsschritt ist erforderlich, da es sich gezeigt hat, dass kommerziell erhältliche Probenahmerohre einen produktions- und/oder lagerungsbedingten erheblichen Blindwert aufweisen. Gleiches gilt für die von Hand mit Tenax<sup>®</sup> gefüllten Probenahmerohre. Dieser Blindwert wird durch die Konditionierung beseitigt. Parallel zur Konditionierung erfolgt die Zertifizierung der Probenahmerohre für ihre individuelle Probenahmegeschwindigkeit im Air Check (vgl. Kapitel 4.3.1).

#### 4.2.2 Aufbau des Thermodesorbers

Im Air Check Enrichment Modul ist ein schneller Thermodesorber für die Desorption der Proben vom Adsorbens implementiert. Dieser Thermodesorber ist aufgebaut aus der Desorptionsheizung und aus einem selbstabdichtenden Zuggatter zum schnellen werkzeuglosen Wechsel der Probenahmerohre.

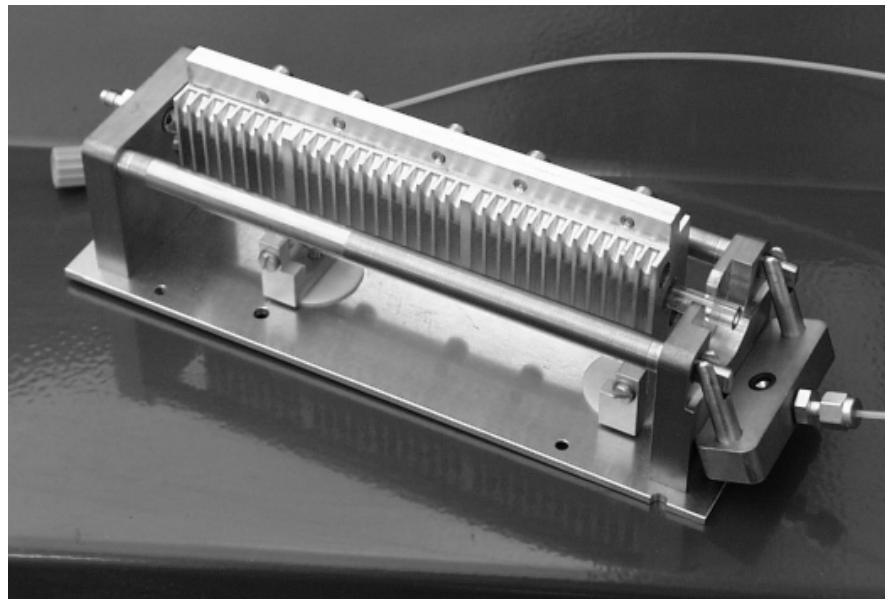
Die Desorptionsheizung ist zur schnellen und gleichmäßigen Verteilung der Desorptionswärme aus zwei Aluminiumhalbschalen gefertigt. Einen schematischen Quer- und einen Längsschnitt zeigt Abbildung 4-4.



**Abb. 4-4:** Quer- und Längsschnitt durch die Desorptionsheizung des Thermodesorbers im Air Check Enrichment Modul. Im Mittelpunkt des Aluminiumblocks der Heizung wird in eine Bohrung das Probenahmerohr eingelegt. Ein Thermoelement kontrolliert die Temperatur des Desorbers, der mittels der Heizkartuschen aufgeheizt wird.

In ihrer Mitte sind in einer Bohrung ( $d = 6,2 \text{ mm}$ ) das Probenahmerohr und in einer weiteren Bohrung das Thermoelement zur Heizungssteuerung eingepasst. Eine Heizkartusche (220 V, 700 W) ist in jede Halbschale mit Wärmeleitpaste eingeklebt. Die Endtemperatur und die Aufheizgeschwindigkeit der Desorptionsheizung werden über die Leistung der Heizkartuschen eingestellt. Die Regelung der Leistung erfolgt mittels einer vom Mikrokontroller kontrollierten Phasenanschnittsteuerung.

Den gesamten Thermodesorber mit dem geöffneten Zuggatter zur Abdichtung des Probenahmerohrs zeigt Abbildung 4-5. In die Desorptionsheizung ist ein Probenahmerohr eingelegt.



**Abb. 4-5:** Der schnelle Thermodesorber des Air Check Enrichment Moduls ermöglicht eine Aufheizung des Probenahmerohrs innerhalb von etwa 100 s von Raumtemperatur auf die übliche Desorptionstemperatur von 523 K. Durch den selbst verriegelnden Schnappmechanismus ist ein einfacher Wechsel der Probenahmerohre möglich. Dies ermöglicht auch die Untersuchung offline gesammelter Proben mit dem Air Check.

Das Zuggatter ist mit temperaturstabilen O-Ring-Dichtungen zur Abdichtung der Probenahmerohre versehen. Der werkzeugfreie Austausch der Probenahmerohre ist so problemlos möglich. Dies vereinfacht auch die Untersuchung offline gesammelter Proben.

Die Desorptionsheizung hat eine Masse von 300 g. Die integrierten Heizpatronen mit einer Leistung von je 700 W ermöglichen eine Aufheizgeschwindigkeit von bis zu 2,24 K/s und damit das Erreichen der maximalen Desorbtemperatur (523 K) nach 100 s.

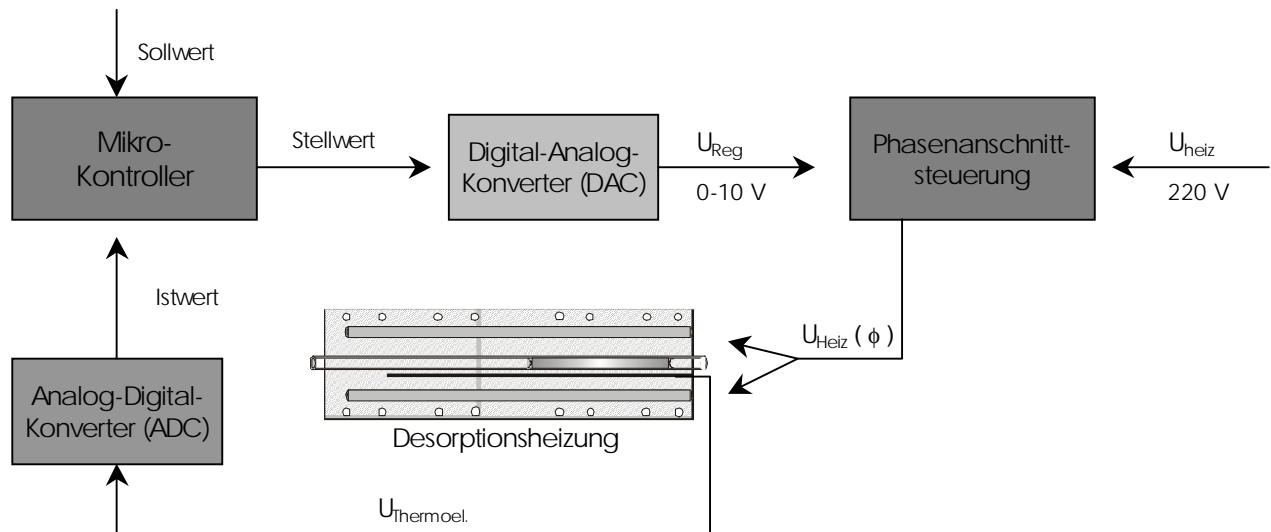
Der Aluminiumkörper der Heizung besitzt Kühlrippen für eine große Austauschoberfläche. Dadurch wird ein beschleunigter Wärmeabtransport während der Abkühlphase der Heizung erreicht. Im Enrichment Modul sind zusätzlich um den Thermodesorber herum sechs Ventilatoren zum konvektiven Wärmeabtransport montiert. Diese aktive Kühlung der Oberfläche des Desorbers ermöglicht eine hohe Abkühlgeschwindigkeit von durchschnittlich  $0,8 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  nach Abschaltung der Desorptionsheizung. Dadurch wird ein zügiger Beginn des Anreicherungsschritts der darauf folgenden Messung ermöglicht.

### **4.2.3 Leistungsregelung der Thermodesorberheizung**

Der Temperaturanstieg bei der Aufheizung des Thermodesorbers verläuft während der Desorptionsphase weitgehend linear. Die Aufheizgeschwindigkeit kann durch eine Regelung der Heizleistung mit der Phasenanschnittsteuerung eingestellt werden. Nach Erreichen der Desorberendtemperatur wird die Heizleistung mit deren Hilfe so weit heruntergeregelt, dass die Temperatur des Thermodesorbers bis zum Ende des Desorptionsschritts einen konstanten Maximalwert (523 K) behält.

Das Funktionsprinzip der Phasenanschnittsteuerung beruht auf der phasenselektiven Schaltung des Heizstroms der Wechselspannung. Sie verändert die Leistungsaufnahme der Heizung, indem die Heizung durch eine entsprechende Ansteuerung bei jeder Phase verzögert eingeschaltet wird. Die Phasenanschnittsteuerung arbeitet also wie ein gesteuerter Schalter, der unter einem bestimmten Phasenwinkel  $\phi$  der Wechselspannung ein- und beim nächsten Nulldurchgang wieder ausgeschaltet wird. Der Phasenwinkel  $\phi$  zum Einschalten der Heizung ist softwareseitig einstellbar.

Ein schematische Darstellung der Elemente zur Regelung der Heizleistung des Thermodesorbers zeigt dazu die Abbildung 4-6.



**Abb. 4-6:** Das Blockschaltbild der Elemente für die Leistungsregelung des Desorbers verdeutlicht den Ablauf des Vorgangs der Leistungsregelung. Der Mikrokontroller gibt der Phasenanschnittsteuerung mittels eines Digital-Analog-Konverters (DAC, 0–10 V) eine Regelspannung  $U_{Reg}$  vor. Entsprechend der Regelspannung wird der Strom zur Beheizung des Desorbers  $U_{Heiz}$  (220 V) abhängig vom eingestellten Phasenwinkel ( $\phi$ ) in einen Anteil für den Thermodesorber und einen als Wärme abzuführenden Anteil aufgeteilt.

Der Mikrokontroller des Air Check gibt der Phasenanschnittsteuerung zum eingestellten Zeitpunkt im Messablauf eine Regelspannung vor. Dazu wird ein Digital-Analog-Konverter (DAC, 0–10 V) eingesetzt. Die Regelspannung während der Aufheizphase ist im Untermenü der Eingabemaske des Steuerprogramms Air Check 1.5 einstellbar. Die an der Phasenanschnittsteuerung anliegende Netzspannung für die Heizkartuschen des Desorbers wird entsprechend der vorgegebenen Regelspannung mit dem entsprechenden Phasenwinkel zur Desorptionsheizung hin eingeschaltet.

Im Normalfall wird der Thermodesorber während des Desorptionsschritts zunächst mit der maximalen Regelspannung  $U_{Reg}$  angesteuert und somit mit maximaler Heizleistung aufgeheizt. Das Thermoelement im Desorber erfasst dabei dessen Temperatur. Nach Erreichen der von der Software vorgegebenen Maximaltemperatur wird die Heizleistung durch die Phasenanschnittsteuerung so heruntergeregelt, dass die Temperatur des Thermodesorbers einen konstanten Wert behält.

#### *Bestimmung der mittleren Aufheizgeschwindigkeit*

Um die Aufheizgeschwindigkeit des Desorbers an der Phasenanschnittsteuerung gezielt einstellen zu können, wurde in einer Versuchsreihe die mittlere Aufheizgeschwindigkeit des Desorbers für einige Regelspannungen bestimmt.

Dazu wurden für jede Einstellung drei Desorptionsschritte nacheinander durchgeführt. Die mittlere Aufheizgeschwindigkeit  $Q_D$  ergibt sich nach Gleichung 4.1

$$Q_D = \frac{\Delta T}{\Delta t_{473}} = \frac{473 \text{ K} - 298 \text{ K}}{t_{473} - t_{\text{Start}}} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

als Quotient der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  [K] und der Zeitdauer  $\Delta t_{473}$  [s] vom Einschalten der Desorptionsheizung bis zum Erreichen einer Desorbtemperatur von 473 K. Der Zeitpunkt zum Einschalten des Desorbers liegt im Standardmessverfahren (vgl. Kap. 4.5) bei 60 s. Aus der maximalen Abweichung vom Mittelwert ergibt sich für jede Regelspannung die Ungenauigkeit der Aufheizgeschwindigkeit  $\Delta Q_D$  [K·s<sup>-1</sup>].

Tabelle 4-1 fasst die ermittelten Aufheizgeschwindigkeiten für die untersuchten Regelspannungen zusammen.

**Tab. 4-1:** Zusammenstellung ausgewählter maximaler Regelspannungen  $U_{\text{Reg,Max}}$  für die Phasenanschnittsteuerung während der Desorbenaufheizphase sowie der nach Gleichung 4.1 resultierenden Aufheizgeschwindigkeit des Desorbers  $Q_D$ . Die Unsicherheit der Aufheizgeschwindigkeit  $\Delta Q_D$  ergibt sich aus der maximalen Abweichung vom Mittelwert einer Dreifachbestimmung.  $\Delta t_{473}$  gibt die Zeitspanne vom Einschalten des Desorbers bis zum Erreichen einer Temperatur von 473 K an.

$U_{\text{Reg,Max}}$	$\Delta t_{473}$	$Q_D$	$\Delta Q_D$
[ mV ]	[ s ]	[ K · s <sup>-1</sup> ]	[ K · s <sup>-1</sup> ]
9999	78	2,24	±0,02
8500	97,1	1,80	±0,02
7500	125,7	1,39	±0,02
6900	15,6	1,13	±0,02
6600	174,4	1,00	±0,02
6300	211,3	0,83	±0,02
6000	312,6	0,69	±0,02



### 4.3 Fluidik für Probenahme und Probendesorption

Das Fluidiksystem für Probenahme und Probendesorption des Air Check ist konzipiert unterschiedliche Anforderungen erfüllen zu können. Einerseits soll es eine schnelle Probenahme mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten im Probenahmerohr ermöglichen. Andererseits ist für die Messung der angereicherten Probenbestandteile die Bereitstellung eines langsamen aber stabilen Trägergasstroms zwischen dem Probenahmerohr und der Messzelle in der Sensor-karte erforderlich.

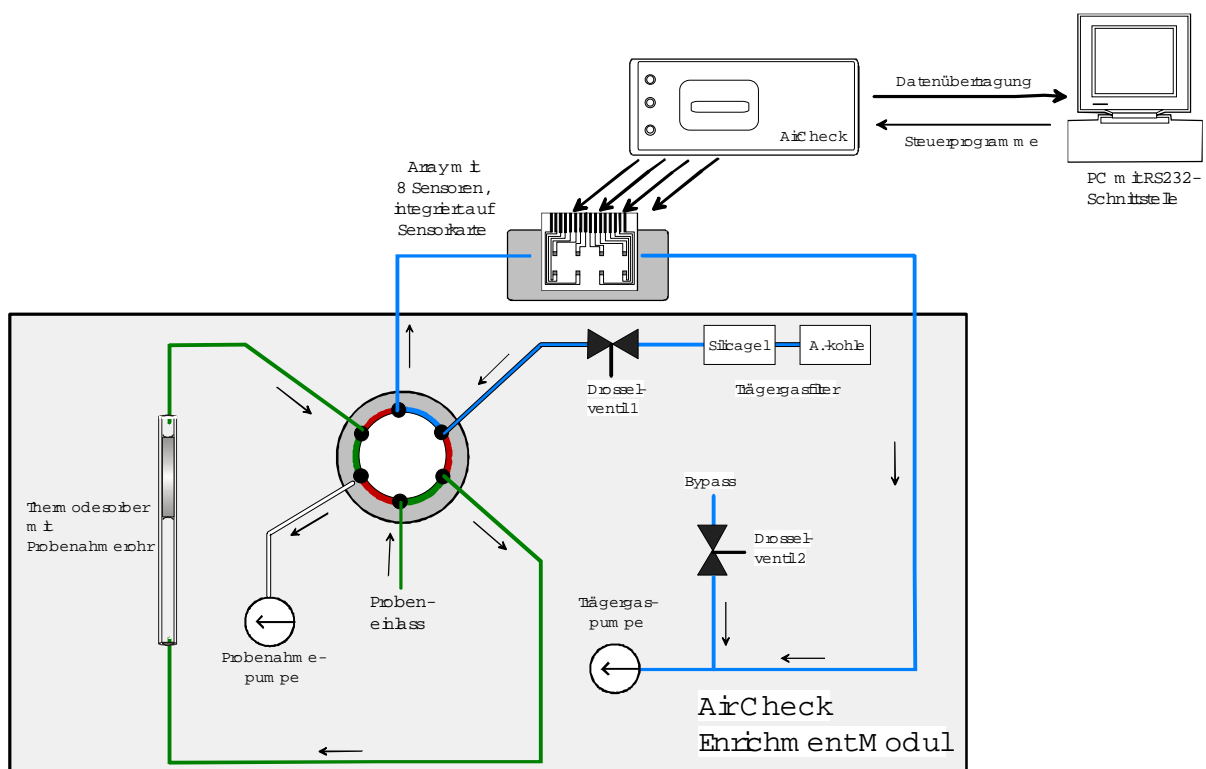
Die zeitnahe „Quasi-online“-Messung von auf dem Adsorbens angereicherten Probenkomponenten erfordert eine schnelle Probenahme innerhalb weniger Minuten. Für die Probenahme wird demzufolge eine hohe Strömungsgeschwindigkeit, die im Wesentlichen durch den Druckabfall am Adsorbentmaterial limitiert ist, benötigt. Der Einsatz einer Vakuumpumpe, die eine Förderleistung von bis zu 7 L/min besitzt und einen maximalen Differenzdruck von 78 kPa erzeugt, realisiert im Air Check eine Strömungsgeschwindigkeit von bis zu 500 mL/min. Diese Strömungsgeschwindigkeit ist zur Probenahme ausreichend, da eine weitere Beschleunigung nach Untersuchungen von Pellizari [75] zur unvollständigen Adsorption aufgrund der zu geringen Kontaktzeit der Probenkomponenten mit dem Adsorbens führt.

Für die Erzielung einer niedrigen Nachweisgrenze sowie für die Erzeugung schmalbandiger und reproduzierbarer Signalverläufe ist für die Probendesorption eine niedrige Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases über dem Adsorbens von 7,5 mL/min einzustellen (vgl. Kapitel 9.4). Um die Eigenschaften des Adsorbentmaterials zur zeitaufgelösten Desorption effektiv nutzen zu können, wird der Trägergasstrom dabei in derselben Strömungsrichtung wie bei der Probenahme über das Probenahmerohr zum Array geleitet. Um dieses zu ermöglichen, erzeugt eine in Flussrichtung hinter dem Sensorarray positionierte Minimembranpumpe einen Unterdruck. Diese als Trägergaspumpe fungierende Membranpumpe kann Strömungsgeschwindigkeiten bis zu 800 mL/min und Druckdifferenzen bis zu 40 kPa bereitstellen. Ein Vorteil der Verwendung dieser zweiten Pumpe besteht in der Möglichkeit zur permanenten Spülung der Sensoren mit Trägergas auch während der Probenahme. Dies vermeidet die Kontamination des Messsystems durch eindiffundierende Luftfeuchte, da das System sich im Unterdruck selbständig abdichtet.

Edelstahlkapillaren mit einem niedrigen Innendurchmesser (0,8 mm) ermöglichen den Transfer der desorbierenden Probenbestandteile zwischen Adsorbens und Messzelle in einem niedrigen Totvolumen von insgesamt 700  $\mu$ l. Das Totvolumen setzt sich zusammen aus dem Kapillarvolumen von etwa 500  $\mu$ l und dem Leervolumen des Probenahmerohrs hinter der Adsorbentpackung von etwa 200  $\mu$ l. Zwischen dem Auftreten der desorbierenden Probenbestandteile am Ausgang der Adsorbentpackung und der Detektion am ersten Sensor des Arrays kann die Verzögerung unter Standardbedingungen somit aufgrund des Totvolumens auf etwa 6 s abgeschätzt werden. Bei einem Volumenstrom des Trägergases von 7,5 mL/min wird in den Kapillaren eine lineare Strömungsgeschwindigkeit von etwa 25 cm/s und im Array von etwa 6 cm/s erreicht.

Die Auswahl der Anbindung von Probenahmepumpe und Probeneinlass einerseits sowie Trägergaspumpe und Sensorarray andererseits an das im Thermodesorber befindliche Probennehmerohr wird mit Hilfe eines 6-Port-Probenaufgabeventils durchgeführt. Dieses Ventil vermeidet die aufwendige Synchronisierung bei der Steuerung mehrerer Einzelventile und ermöglicht ein verzögerungs- und weitgehend totvolumenfreies Umschalten zwischen den gewählten Anschlüssen.

Eine schematische Darstellung der Anordnung der Komponenten der Fluidik des Air Check Messsystems zeigt die Abbildung 4-7.



**Abb. 4-7:** Schematische Darstellung des Aufbaus der Fluidik im Air Check Messsystem. Grün eingezeichnet ist der Fluidikweg für die Probenahme. Während dieses Vorgangs wird das Array auf dem blau bezeichneten Weg mit Trägergas gespült. Die Richtung der Gasströme wird über ein Probenaufgabeventil mit sechs Anschlüssen gesteuert. Durch Umschalten des Probenaufgabeventils werden die Anschlüsse für den Probendesorptionszyklus entgegen dem Uhrzeigersinn gewechselt. Von der Trägergaspumpe wird dann das Trägergas über das Probennehmerohr im Thermodesorber und das Sensorarray gesaugt. Als Probenahmepumpe findet eine leistungsstarke Vakuumpumpe, als Trägergaspumpe eine Membranpumpe Verwendung.

### 4.3.1 Strömungsgeschwindigkeit der Probenahme

Die aktive Probenahme im Enrichment Modul des Air Check erfolgt mit Hilfe einer unregulierten Vakuumpumpe. Diese Pumpe saugt im Probenahmezyklus die zu untersuchenden Gase über das Adsorbensbett im Probenahmerohr hinweg an. Diese Methode impliziert, dass die Strömungsgeschwindigkeit bei konstanter Pumpenleistung durch den Druckabfall an der Adsorbenspackung limitiert ist. Das Probenvolumen ist somit über die Probenahmedauer und die Varianzen in der Packungsdichte für verschiedene Probenahmerohre bestimmt.

Für zwölf kommerziell erhältliche Probenahmerohre wurde die Strömungsgeschwindigkeit bei der Probenahme mit Hilfe eines extern am Probenahmeingang des Air Check angebrachten Massenflussmessers ermittelt. Die für diese Röhrchen individuell realisierten Strömungsgeschwindigkeiten bewegten sich zwischen 370 und 465 mL/min. Der Mittelwert beträgt 412,5 mL/min. Die Streuung in der Strömungsgeschwindigkeit von  $\pm 10\%$  bei der Verwendung unterschiedlicher Probenahmerohre ist für eine exakte Bestimmung von Konzentrationen zu hoch. Die mehrmalige Wiederholung der Messreihe hat gezeigt, dass die Varianzen in der Strömungsgeschwindigkeit für das einzelne Probenahmerohr bei mehrmaliger Benutzung jedoch vernachlässigbar, das heißt, kleiner als  $\pm 3\%$  bleiben. Deshalb ist es möglich jedem Rohr eine individuelle Strömungsgeschwindigkeit der Probenahme für den Einsatz im Air Check Messsystem zuzuweisen.

#### *Zertifizierung für die Probenahme mit dem Fluss-Faktor*

Für neu beschaffte oder hergestellte Probenahmerohre wird die Strömungsgeschwindigkeit bei der Probenahme mit dem Air Check durch einen extern angeschlossenen digitalen Massenflussmesser bestimmt. Die aus unterschiedlichen Packungsdichten resultierende Varianz der Strömungsgeschwindigkeit und damit des Probenvolumens kann nun durch einen Normierungsschritt eliminiert werden.

Dem untersuchten Probenahmerohr wird dazu ein Fluss-Faktor zugewiesen. Das Rohr wird mit diesem Fluss-Faktor  $f_f$  zertifiziert. Zur Bestimmung des Fluss-Faktors  $f_f$  wird der Massenflussmesser am Probeneinlass des Air Check montiert, die Probenahmepumpe eingeschaltet und die Strömungsgeschwindigkeit nach 60 Sekunden gemessen.

Die ermittelte Strömungsgeschwindigkeit  $\dot{V}_{\text{ist}}$  wird nach Gleichung 4.2

$$f_f = \frac{\dot{V}_{\text{ist}}}{500 \text{ mL min}^{-1}} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

in den Fluss-Faktor  $f_f$  umgerechnet. Mit diesem Faktor, der nach Einlegen eines neuen Probenahmerohrs in das Enrichment Modul in der Eingabemaske des Steuerprogramms einzugeben

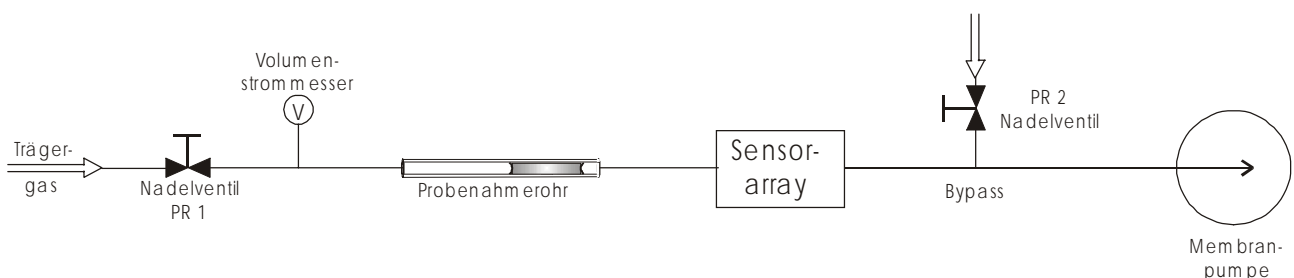
ist, wird die Probenahmedauer auf die Dauer bei einer fiktiven Strömungsgeschwindigkeit von 500 mL/min normiert. Diese Geschwindigkeit entspricht der vom Air Check Messsystem für mit Tenax<sup>®</sup> gefüllte Standardprobenahmerohre maximal realisierbaren Strömungsgeschwindigkeit.

Überprüfungen des Fluss-Faktors innerhalb von Messreihen haben gezeigt, dass die verbleibende Streuung der Strömungsgeschwindigkeit aufgrund der Beanspruchung durch das Aufheizen und Abkühlen im Desorptionsschritt kleiner als  $\pm 3\%$  und somit näherungsweise zu vernachlässigen ist.

### 4.3.2 Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases

Der packungsdichten- und packungsmengenabhängige Druckabfall am Tenax<sup>®</sup>, der zu den Varianzen in der Strömungsgeschwindigkeit bei der Probenahme führt, ist bei der Einstellung einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases für die Desorption ebenfalls zu beachten. Eine Regelung des Trägergasvolumenstroms ist deshalb erforderlich. Dazu ist eine passive Regelung entwickelt worden.

Das Trägergas wird dabei durch das Anlegen eines Unterdrucks mit Hilfe einer Membranpumpe durch das Messsystem transportiert. Die schematische Darstellung dieser Anordnung zeigt Abbildung 4-8.



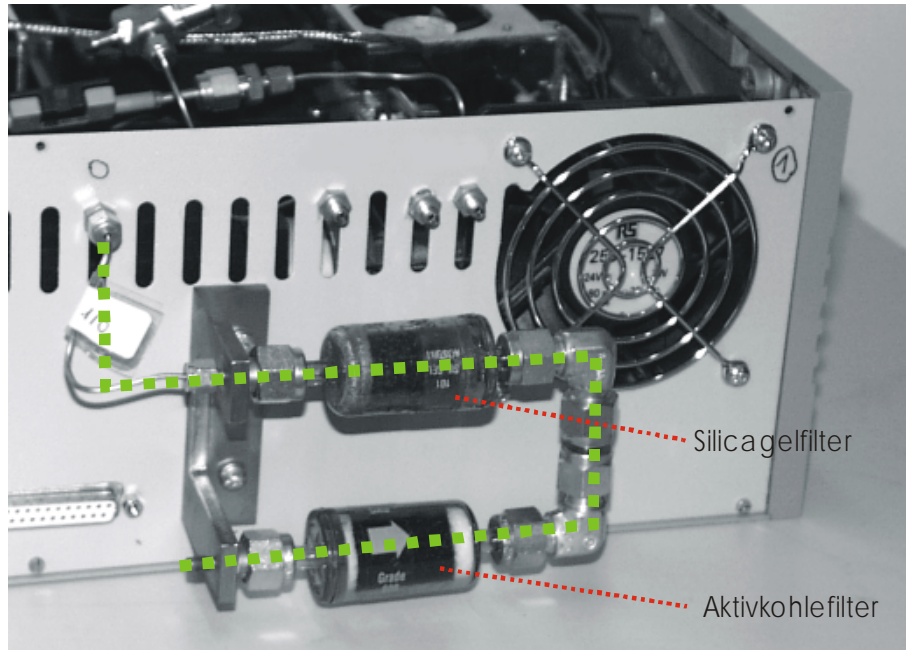
**Abb. 4-8:** Schematische Darstellung der Elemente zur Einstellung und Messung einer konstanten Trägergasgeschwindigkeit im Air Check Messsystem. Die Elemente sind so angeordnet, dass durch das Nadelventil PR1 ein Innendruck zwischen Desorber und Array von 75 kPa und durch das im Bypass befindliche Nadelventil PR2 die Trägergasgeschwindigkeit von 7,5 mL/min eingestellt wird. Die Messung des Trägergasvolumenstroms erfolgt mit dem vor dem Probenahmerohr befindlichen Volumenstrommesser.

Der Volumenstrom wird von einem Volumenstrommesser zwischen einem Nadelventil PR 1 und dem Eingang des Probenahmerohrs gemessen und vom Mikrokontroller aufgezeichnet. Das Nadelventil PR 1 dient als Drossel zwischen den Filtern zur Gasaufbereitung und dem Probenahmerohr. Mit Hilfe dieses Ventils wird der Innendruck in den Kapillaren auf 75 kPa eingestellt. Das Ventil PR 1 besitzt damit den höchsten Druckabfall in der Anordnung und ist somit das strömungsgeschwindigkeitsbestimmende Element.

Um die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases ohne aktive Regelung der Pumpenleistung festzulegen, wird die Einstellung des Volumenstroms mittels eines Bypass und eines Drosselventils (PR2) am Eingang zur Pumpe durchgeführt. Mit Hilfe dieser Methode wird der Trägergasstrom unabhängig vom Druckabfall der Adsorbenspackung im Probenahmerohr. Durch die Einstellung der Nadelventile erfolgt bei voller Leistung der Membranpumpe die Festlegung der Trägergasgeschwindigkeit im System zwischen Thermodesorber und Sensorarray. Sie beträgt standardmäßig 7,5 mL/min.

### ***4.3.3 Trägergasaufbereitung aus Außenluft***

Die Überführung der Probe vom Adsorbens in die Messzelle im Zuge des Desorptionsvorgangs erfordert die Generierung oder Bereitstellung eines kontaminationsfreien Trägergases. Für ein autonom arbeitendes Messsystem ist dabei der Generierung eines Trägergases vor einer Bereitstellung aus Druckflaschen der Vorzug zu geben. An der Rückseite des Air Check Enrichment Moduls ist deshalb die in Abbildung 4-9 dargestellte Kombination von einem Aktivkohlefilter und einem Silicagelfilter zur Reinigung und Trocknung der Umgebungsluft montiert. Sie dient der Trägergasaufbereitung im Durchfluss.



**Abb. 4-9:** An der Rückseite des Enrichment Moduls sind ein wechselbares Aktivkohlefilterelement (unten) und ein wechselbares Silicagelfilterelement (oben) zur Aufreinigung der Umgebungsluft angebracht. Sie wird von der im Modul befindlichen Membranpumpe angesaugt und als Trägergas eingesetzt. Die Luft durchläuft zunächst das Aktivkohle- und dann das Silicagelfilterelement.

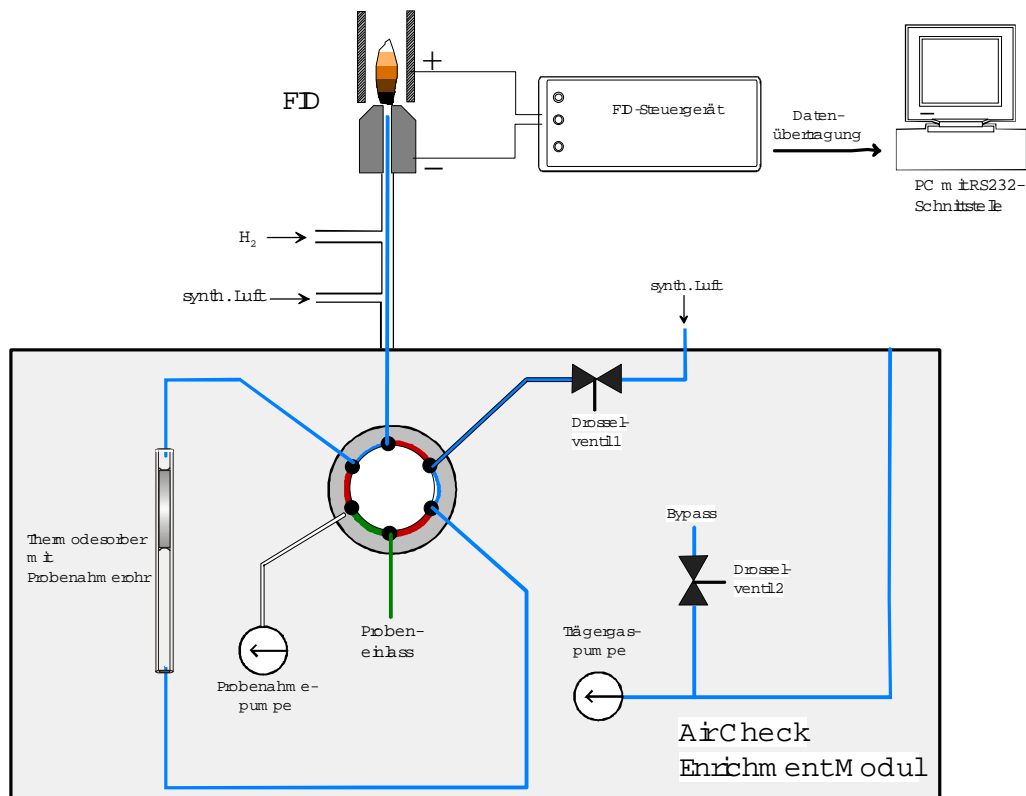
Die Außenluft wird von der Membranpumpe im Enrichment Modul während des Betriebs des Air Check kontinuierlich mit einem Volumenstrom von 7–8 mL/min zunächst durch den Aktivkohlefilter und dann den Silicagelfilter gesaugt. Während eventuell in der Umgebungsluft vorhandene organische Komponenten auf dem Aktivkohlefilter irreversibel gebunden werden, dient das Silicagelfilter dem Entzug der Luftfeuchtigkeit aus der Probe.

Die Kapazität des Silicagelfilters beträgt unter Normalbedingungen (298K; 50% r.F.) etwa 1–2 g Wasser. Ein Austausch wird nach einem Betriebsvolumen von etwa 70 Litern Luft, d.h. nach ca. einer Woche Dauerbetrieb, unter Bedingungen von dauerhaft nicht mehr als 50 % Luftfeuchtigkeit fällig. Für den Aktivkohlefilter sind die Wechselintervalle schwer vorauszusagen. Aufgrund der für die organischen Komponenten hohen Kapazität der Kohle erscheint ein monatliches Wechselintervall ausreichend sicher.

#### 4.3.4 Thermodesorberbetrieb mit einem Flammenionisationsdetektor

Der Konzentrationsverlauf am Eingang zum Sensorarray während der Desorption soll online mit einem verzögerungsfreien Detektor untersucht werden. Für diese Aufgabe ist insbesondere ein Flammenionisationsdetektor (FID) gut geeignet, da dessen Ansprechgeschwindigkeit im Bereich weniger Millisekunden liegt. Es ist deshalb ein Stand-Alone-FID mit einer eigenen Auswertelektronik zur Messung des Ionisationsstroms entwickelt worden.

Am Fluidiksystem des Enrichment Moduls sind einige Modifikationen vorzunehmen, um mit diesem FID Messungen am Air Check Desorber durchführen zu können. Die Modifikationen sind in der schematischen Darstellung in Abbildung 4-10 dargestellt:



**Abb. 4-10:** Schematische Darstellung der Modifikationen an der Fluidik des Air Check Messsystems. Die Modifikationen dienen der Durchführung von Untersuchungen mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) anstelle des Sensorarrays. Dazu wird die Pumpe zum Ansaugen des Trägergases deaktiviert und eine Druckflasche mit synthetischer Luft anstelle der Trägergasfilter an das Gerät angeschlossen. Die Messung mit dem FID erfolgt am Ausgang der Probenzuleitungskapillare zum Sensormodul.

Der FID kann prinzipbedingt nicht im Unterdruck durch Saugen mit der Trägergaspumpe betrieben werden. Deshalb werden die Filterkartuschen zur Reinigung der Außenluft von der

Geräterückwand entfernt. Trägergaspumpe und Bypass werden ebenfalls deaktiviert, indem die Kapillare zur Probengasableitung an der Rückwand des Sensormoduls unterbrochen wird.

Die Einspeisung des Trägergases erfolgt anstelle des aktiven Pumpens durch den Anschluss einer Druckflasche mit synthetischer Luft am Trägergaseingang. Der Volumenstrom des Trägergases aus der Druckflasche wird über das Nadelventil in der Trägergaszuleitung auf die im Standardmessverfahren übliche Trägergasgeschwindigkeit von 7,5 mL/min eingestellt. Durch diese Vorgehensweise wird sichergestellt, dass alle Verfahrensparameter mit Ausnahme des Binnendrucks dem Standardmessverfahren mit dem Sensorarray entsprechen.

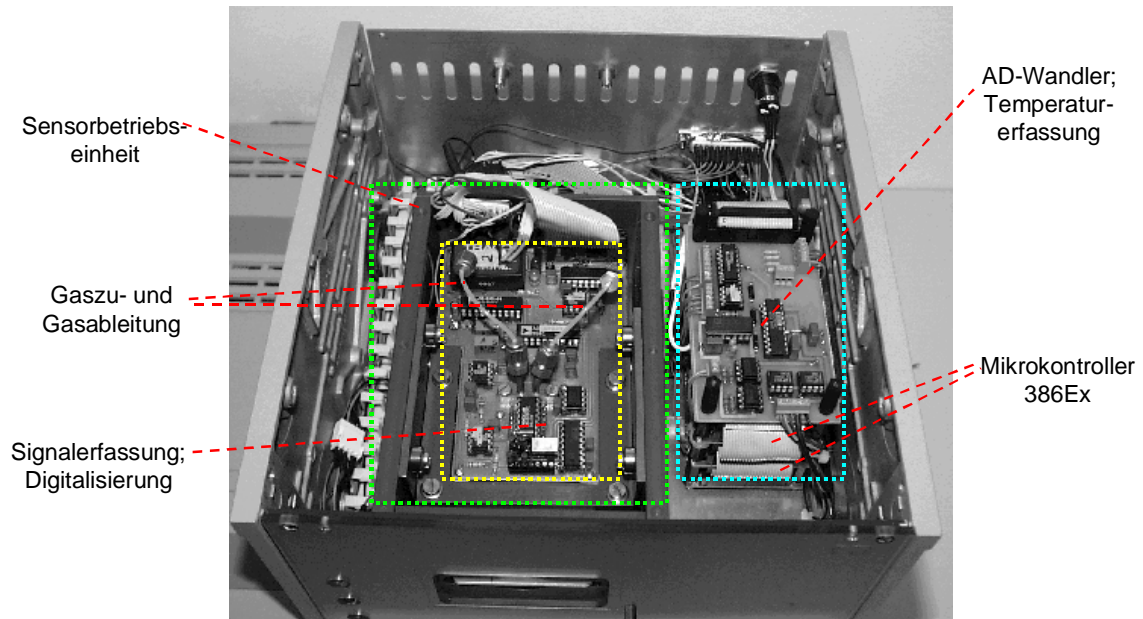
Die Aufnahme der im FID-Steuergerät aus dem Ionisationsstrom erzeugten Signalspannung erfolgt mit Hilfe eines eigenen Messprogramms auf einem PC. Die Steuerung des Desorbers verläuft mit dem Steuerprogramm des Air Check. Es ist deshalb zu beachten, dass eine Synchronisation des Startpunkts von Messung und Steuerung durch zeitgleiches Starten des FID-Messprogramms und des Air Check Steuerprogramms erforderlich ist.

#### **4.4 Sensorkarte und Sensormodul zur Messwertaufnahme**

Das Messsystem Air Check ist als kalibrationsfreies Messsystem auf der Basis von Gassensorarrays konzipiert. Dafür ist die einfache Austauschbarkeit der Gassensorarrays eine wichtige Voraussetzung. Die Arrays werden dazu in Sensorkarten integriert, die das Format einer Scheckkarte besitzen. Diese Karten werden in eine integrierte Temperierungs- und Kontaktierungseinheit, die Sensorbetriebseinheit, eingelegt. Die Sensorbetriebseinheit mit der Signalwandlungselektronik sowie einem PID-Regler für die Temperierung des Arrays befindet sich im Air Check Sensormodul. Des Weiteren sind in diesem Modul der Mikrokontroller, die Schaltung zur Digitalisierung der Signale eines Temperatursensors in der Sensorbetriebseinheit sowie eine Schaltung zur Erfassung und Digitalisierung von acht Analogsignalen angeordnet.

Abbildung 4-11 zeigt die Innenansicht dieses Moduls mit dessen Hauptkomponenten.





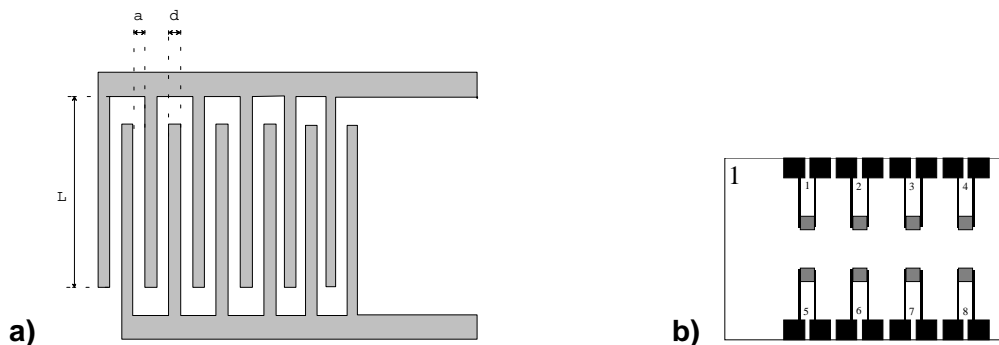
**Abb. 4-11:** Innenansicht des Air Check Sensormoduls. Im Sensormodul befindet sich die geöffnete Sensorbetriebseinheit (grün) zur Temperierung und Kontaktierung der Sensorkarten. Eine Platine mit den Schaltungen (Kapitel 4.2.5.) zur Wandlung und Digitalisierung der Sensorsignale (gelb) ist in die Betriebseinheit integriert. Der Gasstrom wird durch Edelstahlkapillaren vom Enrichment Modul zur Sensorkarte und zurück geleitet. Der Mikrokontroller (blau) mit der oben liegenden Platine für einen achtkanaligen A/D-Wandler und der Schaltung zur Erfassung der Messzellentemperatur ist neben der Sensorbetriebseinheit angeordnet.

Der Probengasstrom vom Thermodesorber wird in Stahlkapillaren (Innendurchmesser 0,8 mm) vom Enrichment Modul an die Rückseite des Sensormoduls herangeführt. Er ist mit Gasanschlüssen oberhalb der Platine zur Signalerfassung mit dem Sensorarray verbunden. Die Probe wird so durch das Array in der Sensorkarte gepumpt. Die Karte befindet sich in der Sensorbetriebseinheit verdeckt unterhalb der Signalwandlungsplatine.

#### 4.4.1 Transducer

Das Detektionsprinzip der im Air Check eingesetzten Polymergassensoren beruht auf einer Messung von Veränderungen der Leitfähigkeit einer gassensitiven Polymermembran [95]. Für die Messung der elektrischen Eigenschaften dünner Membranen haben sich Interdigitalelektroden (IDE) als Transducer bewährt. IDE werden in verschiedenen Bereichen wie z.B. der konduktometrischen Bestimmung der Aktivität von Ionen in Lösung [119–120] oder für den Einsatz in konduktometrischen Enzym- [121] und Immunsensoren [122] zur Messung der dielektrischen Eigenschaften von Rezeptorschichten eingesetzt. Sie eignen sich gut zur Messung der elektrischen Eigenschaften dünner Bulkmembranen.

Durch Aufsputtern von Leiterbahnen aus Platin werden acht Interdigitalelektroden auf einem einzelnen Glassubstrat als Transducer gefertigt. Jeder der acht IDE für die einzelnen Sensoren besitzt, wie Abbildung 4-12 a) zeigt, eine Elektrode mit 50 kammartig ineinander geschobenen Elektrodenfingern. Die Elektrodenfinger besitzen eine Breite  $d$  von  $10\ \mu\text{m}$ , der Abstand  $a$  der Finger beträgt ebenfalls  $10\ \mu\text{m}$ . Sie sind  $0,9\ \text{mm}$  lang.



**Abb. 4-12:** Schematische Darstellung einer Interdigitalelektrode (a). Die einzelnen Interdigitalelektroden besitzen 50 ineinander verschobene Finger mit einer Elektrodenbreite  $a$  von  $10\ \mu\text{m}$  und einer Länge  $L$  der Elektrodenfinger von  $0,9\ \text{mm}$ . Der Abstand der Elektrodenfinger untereinander beträgt ebenfalls  $10\ \mu\text{m}$ . Die Abbildung rechts zeigt das Design des Transducers für ein Array mit 8 Interdigitalelektroden (b).

Das Array von acht Interdigitalelektroden befindet sich auf einem Glassubstrat der Größe  $22,1\ \text{mm} \times 20\ \text{mm} \times 0,55\ \text{mm}$  (Abb. 4-12 b). Auf diese IDE müssen im Folgenden die gassensitiven Membranen aufgebracht werden.

#### 4.4.2 Herstellung von Gassensoren mit modifizierten Polymermembranen

Die reproduzierbare Auftragung der Membranen auf die Interdigitalelektroden eines Sensorarrays ist Voraussetzung für die Vergleichbarkeit von Messergebnissen mit verschiedenen Arrays derselben Membranzusammensetzung. Aus dieser Vergleichbarkeit resultiert die Datenbankfähigkeit des Air Check Messsystems, da nach Ersatz eines Sensorarrays die mit vorherigen Sensorarrays gewonnen Messwerte ohne Rekalibration weiter genutzt werden können.

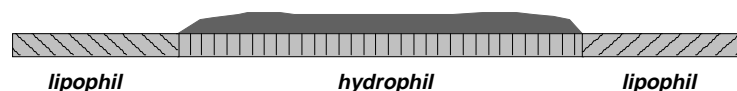
Um dieses Ziel zu erreichen, müssen die unterschiedlichen Sensormembranen gleichförmig auf den Transducer aufgebracht werden. Die Membranenkomponenten werden in einem Gemisch von Tetrahydrofuran und Cyclohexanon gelöst. Der Gehalt der Lösung an Membranbestandteilen beträgt 10–35 mg/mL. Die Membranen selbst bestehen aus dreikomponentigen Gemischen von verschiedenen Polymeren, Weichmachern und organischen Leitsalzen unterschiedlicher Zusammensetzung.

Die geeignetste Methode für die Belegung der nahe beieinanderliegenden Interdigitalelektroden mit unterschiedlichen Membranen ist das Drop-Coating-Verfahren. Die Membran wird dabei in einem definierten Volumen als Lösung auf die gewünschte Interdigitalelektrode aufgegeben. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bleibt die Membran als homogene Schicht über den Elektroden zurück.

#### *Beschichtungsmethode*

Zur Erzielung reproduzierbarer Messergebnisse mit unterschiedlichen Arrays derselben Membranzusammensetzung ist eine gleichförmige Beschichtung der IDE mit identischen Sensormembranen auf unterschiedlichen Transducern notwendig. Das erfordert die Aufbringung eines exakten Volumens der Lösung mit den Membrankomponenten auf eine definierte Fläche, d.h die Begrenzung der zu beschichtenden Fläche.

Die "höhenlose" Begrenzung wird durch eine Modifikation der Oberfläche des Transducers realisiert. Die Modifikation bewirkt, dass der aufgetropfte Membrancocktail nicht unkontrolliert über die Begrenzung hinaus verlaufen kann. Es wird dazu eine lipophile Teilbeschichtung der Oberfläche des Glassubstrats in den Bereichen erzeugt, in denen keine Membran aufgebracht werden soll. Die zu beschichtenden Flächen über den Interdigitalelektroden werden dagegen mit einer hydrophilen Beschichtung versehen. Der Unterschied in der Polarität zwischen den Oberflächen reicht aus, um ein Verlaufen des Cocktails über den hydrophilen Bereich hinaus zu verhindern. Die Membran legt sich, wie die Querschnittsskizze in Abbildung 4-13 verdeutlicht, nach dem Verdampfen des Lösungsmittels weitgehend homogen über die Interdigitalelektroden.



**Abb. 4-13:** Querschnittsskizze durch einen beschichteten Sensor zur Verdeutlichung der Membranabscheidung im Drop-Coating-Verfahren. Aufgrund der Polaritätsunterschiede zwischen den hydrophil und lipophil funktionalisierten Oberflächenbereichen wird ein Verlaufen des Membrancocktails über die Polaritätsgrenze hinaus verhindert.

### *Beurteilung der Reproduzierbarkeit der Auftragungsmethode*

Durch das Auftragungsverfahren werden die Unterschiede in der Membrandicke begrenzt. Sie lassen sich jedoch nicht völlig ausschließen. Das absolute Messsignal bei der Bestimmung der Membranleitfähigkeit variiert durch diesen Effekt weiterhin. Aus diesem Grunde erfolgt für die Beurteilung der Reproduzierbarkeit der Messsignale neu beschichteter Arrays ebenso wie für die spätere Auswertung von Messungen im Air Check Messverfahren eine Normierung des absoluten Messsignals.

Dazu wird das relative Sensorsignal  $U_R$  als Quotient aus dem Absolutsignal  $U$  und dem als Grundsignal bezeichneten Absolutsignal  $U_0$  des Sensors an analytfreier, trockener Luft gebildet. Das Absolutsignal  $U$  wird in Abhängigkeit von einer vorgegebenen konstanten Testgaskonzentration  $c$  von 1000 ppm für 2-Pentanon bestimmt. Als Maß für die Reproduzierbarkeit des Signals der acht Sensoren des Arrays wird die relative Standardabweichung mit Berücksichtigung des Student-t-Faktors nach Gleichung 4.3 herangezogen [123].

$$\Delta x_{\text{proz.}} = \frac{t \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}}}{x} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Für den Student-t-Faktor werden die Werte des 95 %-Vertrauensintervalls verwendet. Die Gleichung drückt aus, wie weit die Messwerte aus dem 95%-Vertrauensintervall um den Mittelwert streuen. 2 % Streuung bedeutet demnach, dass 95% aller Messwerte mit einer relativen Standardabweichung von  $\pm 2\%$  um den Mittelwert streuen.

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit des Messergebnisses für die nach dieser Auftragungsmethode hergestellten Sensoren werden 15 Arrays mit acht ausgesuchten Sensormembranen identisch beschichtet [124]. Für die identischen Arrays mit jeweils acht unterschiedlichen Sensormembranen wird das Grundsignal  $U_0$  an synthetischer Luft und das Messsignal  $U$  in Luft mit einem Gehalt von 1000 ppm 2-Pentanon bestimmt. Vom Messsignal  $U$  wird durch Quotientenbildung auf das Grundsignal  $U_0$  zum relativen Sensorsignal  $U_R$  normiert.

Die Berechnung der relativen Standardabweichung mit Student-t-Faktor-Berücksichtigung (95%-Vertrauensintervall) nach Gleichung 4.3 zeigt, dass eine maximale Streuung des relativen Sensorsignals von weniger als 5 % für jeden der acht Sensoren des Arrays erreicht wird. Die untersuchten acht Membranen werden deshalb nach diesem Verfahren aufgetragen und in allen folgenden Messreihen eingesetzt. Das Array mit diesen Membranen wird als Air Check Standardarray bezeichnet.

Eine Zusammenstellung der Zusammensetzung der acht Membranen, mit denen das Air Check Standardarray beschichtet ist, zeigt Tabelle 4-2. In der Tabelle ist zusätzlich angegeben, welche relative Standardabweichung für das relative Messsignal auf 1000 ppm 2-

Pentanon im oben beschriebenen Test für das Beschichtungsverfahren erreicht werden konnte.

**Tab. 4-2:** Zusammensetzung und Masse  $m_{\text{Membran}}$  der gassensitiven Polymermembranen sowie deren Position in Flussrichtung des Trägergases im Air Check Standardarray. In einem Versuch zur Bewertung der Reproduzierbarkeit des Beschichtungsverfahrens wurde die relative Standardabweichung mit Student-t-Faktor-Berücksichtigung (95 %-Vertrauensintervall) des relativen Messsignals der acht Sensoren auf 15 identischen Arrays untersucht. Als Prüfgas zur Ermittlung des Messsignals diente synthetische Luft mit einer Beimengung von 1000 ppm 2-Pentanon.

Position	Membran Nr	$m_{\text{Membran}}$	Polymer	Gew.-anteil	Weichmacher	Gew.-anteil	Leitsalz	Gew.-anteil	$\Delta x_{\text{proz.}}$
		[ $\mu\text{g}$ ]		[ % ]		[ % ]		[ % ]	[ % ]
1	E3	53	PVC	35	TPP	55	Tddac	10	2,2
2	C5	23	POX	35	TPP	55	KBR <sub>4</sub>	10	2,8
3	A6	15	PECH	35	TPP	55	Thab	10	1,2
4	D22	30	PUR	35	ToPo	55	TddaBR <sub>4</sub>	10	1,0
5	A1	15	PECH	35	TPP	55	TddaNO <sub>3</sub>	10	1,8
6	A7	15	PECH	35	TPP	55	TOAB	10	1,3
7	A13	53	PECH	50	o-NPOE	35	Tddac	15	2,3
8	E1	53	PVC	35	TPP	55	TddaNO <sub>3</sub>	10	0,8

#### 4.4.3 Die austauschbare Sensorkarte

Das Air Check Messsystem nutzt für Messungen das austauschbare und reproduzierbar hergestellte Array mit acht gassensitiven Polymermembranen. Die acht modifizierten Polymermembranen bedecken nach Beendigung des Beschichtungsprozesses ungeschützt die IDE auf der Oberfläche des dünnen Glassubstrats. Um das beschichtete Array lagern zu können, eine beschädigungsfreie Kontaktierung von Messgasen und Messelektronik im Sensormodul zu ermöglichen sowie den Austausch praktikabel zu machen, ist eine neuartige Verpackungsmethode realisiert worden [124].

Den Aufbau der neu entwickelten Air Check Sensorkarte mit den für ihre Herstellung benötigten Komponenten zeigt Abbildung 4-14:



**Abb. 4-14:** Aufbau der austauschbaren Air Check Sensorkarte. Die Verpackung des Sensorarrays besteht aus vier Schichten gefräster Scheckkarten (links). In diese Karten wird das beschichtete Sensorarray (Mitte rechts) mit einem integrierten Flusskanal eingeklebt. Der aus einem PVC-Werkstück gefräste Flusskanal wird mit einer doppelseitigen Klebefolie auf dem Glassubstrat aufgebracht.

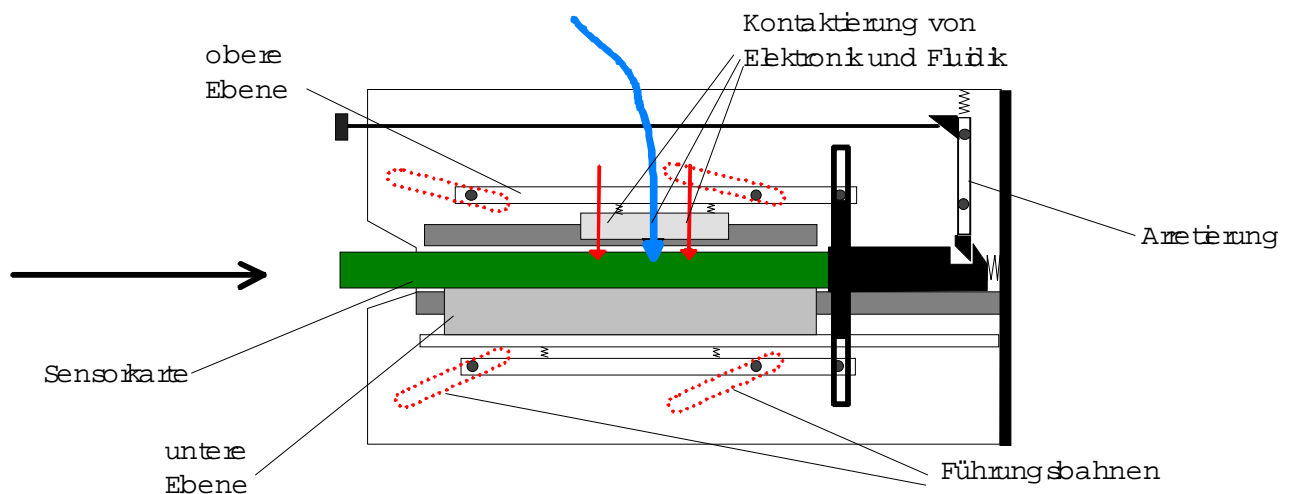
Mit einem aus PVC gefrästen Werkstück wird eine Verkapselung des Arrays mit integriertem Durchflusskanal hergestellt, die eine Gaszu- und eine Gasabführung sowie Öffnungen für die elektrische Kontaktierung der IDE enthält. Nach dem Beschichten der IDE wird die Verkapselung gasdicht auf dem Glassubstrat aufgebracht. Dazu wird als Verbindungswerkstück eine ausgestanzte doppelseitige Klebefolie verwendet.

Um die Führung und mechanische Stabilität des verkapselten Arrays mit Flusskanal beim Einlegen und das elektrische Kontaktieren in der Sensorbetriebseinheit des Air Check Sensormoduls zu erleichtern, wird es in vier ausgefräste Scheckkartenrohlinge eingeklebt. Es entsteht die einfach zu handhabende und die Mikrostruktur des Arrays schützende Air Check Sensorkarte.

Die Air Check Sensorkarte besitzt die Eigenschaften, die für ein austauschbares Array erforderlich sind. Die empfindlichen Sensormembranen sind im Durchflusskanal geschützt. Die Stabilisierung der Struktur durch die Verklebung in den Scheckkarten gewährleistet eine gute Handhabbarkeit und eine hohe Bruchsicherheit. Eine einfache und reproduzierbare Kontaktierung der Auswertungsschaltung sowie der Gaszu- und -abführung ist von außen möglich.

#### 4.4.4 Temperierung und Kontaktierung der Sensorkarte

Im Air Check Sensormodul befindet sich eine Sensorbetriebseinheit für die austauschbare Sensorkarte. In dieser Sensorbetriebseinheit wird die Sensorkarte beim Einlegen ohne Scherungskräfte eingefasst. Federnd gelagerte Anschlüsse gewährleisten eine sichere Kontaktierung der elektronischen Signalübertragung sowie der Gaszu- und -abführung. Eine schematische Skizze des Funktionsprinzips dieser Sensorbetriebseinheit zeigt Abbildung 4-15.



**Abb. 4-15:** Schematische Skizze eines Schnitts durch die Sensorbetriebseinheit im Air Check Sensormodul. Federnd gelagerte Stifte (rot) stellen den Kontakt zwischen dem Array und der auf der oberen Ebene befestigten Schaltung zur Signalerfassung her. Die Kapillaren zur Gasdurchleitung (blau) werden in ähnlicher Weise federnd gelagert auf die Dichtungen des Flusskanals der Sensorkarte aufgedrückt. Beim Einschieben der Sensorkarte bewegen sich obere und untere Ebene der Sensorbetriebseinheit in ihren Führungsbahnen parallel auf die Karte zu und gewährleisten so einen verwindungsfreien Anpressdruck. In die untere Ebene integriert sind eine Heizmatte zur Temperierung des Arrays und ein Thermoelement.

Die Sensorbetriebseinheit besteht aus zwei parallelen Ebenen, zwischen denen die Sensorkarte eingeführt wird. Die Ebenen werden mit Wälzlagern auf einer leicht angeschrägten Bahn in der Wandung der Betriebseinheit geführt und bewegen sich bei Schub in horizontaler Richtung vertikal aufeinander zu.

In die auf der oberen Ebene der Sensorbetriebseinheit befestigte Platine mit den Schaltungen zur Signalerfassung sind 16 Federstifte zur elektronischen Kontaktierung des Sensorarrays eingelassen. Des Weiteren sind zwei federnd gelagerte Konusse eingelassen, die mit den Kapillaren zur Gaszu- und Gasableitung verbunden sind. Diese Konusse und die Federstifte werden beim Einschieben der Karte in die dafür vorgesehenen Öffnungen der Sensorkarte gepresst.

Von der unteren Ebene der Sensorbetriebseinheit aus wird mit einer flexiblen Matte ein Gegendruck auf das Glassubstrat mit dem Array in der Sensorkarte erzeugt. Die flexible Matte besteht aus einem gut wärmeleitenden Material. Unterhalb dieses flexiblen Druckpuffers befindet sich eine Heizmatte, an der zusätzlich ein Thermoelement Typ J befestigt ist. Mit dieser Heizmatte (12 V, 7,5 W) wird das Sensorarray auf eine Temperatur von  $309,4 \pm 0,1$  K temperiert. Die Regelung der Leistung an der Heizmatte übernimmt dabei ein PID-Regler im Sensormodul.

#### **4.4.5 Schaltung zur Messwertaufnahme**

Messungen von Änderungen der elektrischen Eigenschaften dünner Membranen auf Interdigitalelektroden werden zumeist mit Wechselstromtechniken durchgeführt [96,119]. Dazu müssen die Sensoren in einer Schaltung mit einer Wechselspannung angeregt werden. Der resultierende Spannungsabfall über dem Sensor kann dann als gleichgerichtete Spannung oder aber phasenselektiv mit Hilfe von LockIn-Verstärkern detektiert werden.

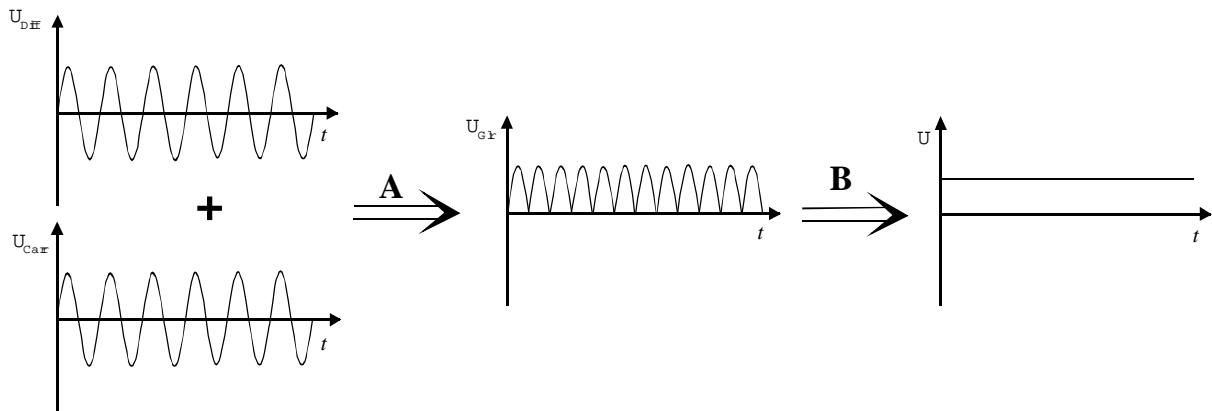
##### **4.4.5.1 Spannungsgleichrichtung durch Synchronphasendemodulation**

Die Untersuchungen von Buhlmann [96] haben gezeigt, dass die Änderung des Sensorsignals durch Wechselwirkung mit einem Analyten nahezu ausschließlich auf die Änderung der Leitfähigkeit der Sensormembran zurückzuführen ist. Zu diesem Zweck wird die an den Sensoren des Air Check Messsystems abfallende Spannung gleichgerichtet.

Durch einen Multiplexer werden die acht Sensoren des Arrays der Reihe nach parallel in einen Zweig einer abgeglichenen Wheatstone-Brücke geschaltet (Kap. 4.4.5.2). Der Spannungsabfall über der Brücke wird abgegriffen, verstärkt und gleichgerichtet. Die in kurzen Zeiträumen verlaufenden großen Konzentrationsänderungen bei der thermischen Desorption erfordern eine Abtastrate von mindestens einem Hertz an jedem Sensor des Arrays, um die schnellen Änderungen der Membraneigenschaften erfassen zu können. Da alle acht Sensoren über den Multiplexer innerhalb einer Sekunde abgefragt werden, ist ein Verfahren erforderlich, dass in der Lage ist, Umschaltprozesse von Spannungen innerhalb einer Zeitdauer von 125 ms rauscharm gleichzurichten.

Bereits in einer früheren Arbeit [26] wurde für diese Aufgabe die Synchronphasendemodulation als effektive Methode zur Wandlung des Wechselspannungssignals vorgestellt. Die Synchronphasendemodulation invertiert durch Phasenvergleich mit einer Carrierspannung  $U_{\text{Carr}}$  gleicher Frequenz und Phase die negative Halbwelle der zu messenden Spannung  $U_{\text{Diff}}$ . Das Prinzip dieses Verfahrens zur Gleichrichtung ist in Abbildung 4-16 schematisch dargestellt.





**Abb. 4-16:** Das Prinzip der Synchronphasendemodulation nutzt die Modulation mit einer Carrier-Spannung  $U_{Carr}$  um die negative Halbwelle der um den Faktor  $k$  verstärkten Wechselspannung  $U_{Diff}$  zu invertieren (A). Es resultiert die Gleichrichterspannung  $U_{Glr}$  mit der doppelten Frequenz der Signalspannung  $U_{Diff}$ . Eine Mittelung durch einen Tiefpassfilter führt zum Gleichspannungssignal  $U$  (B).

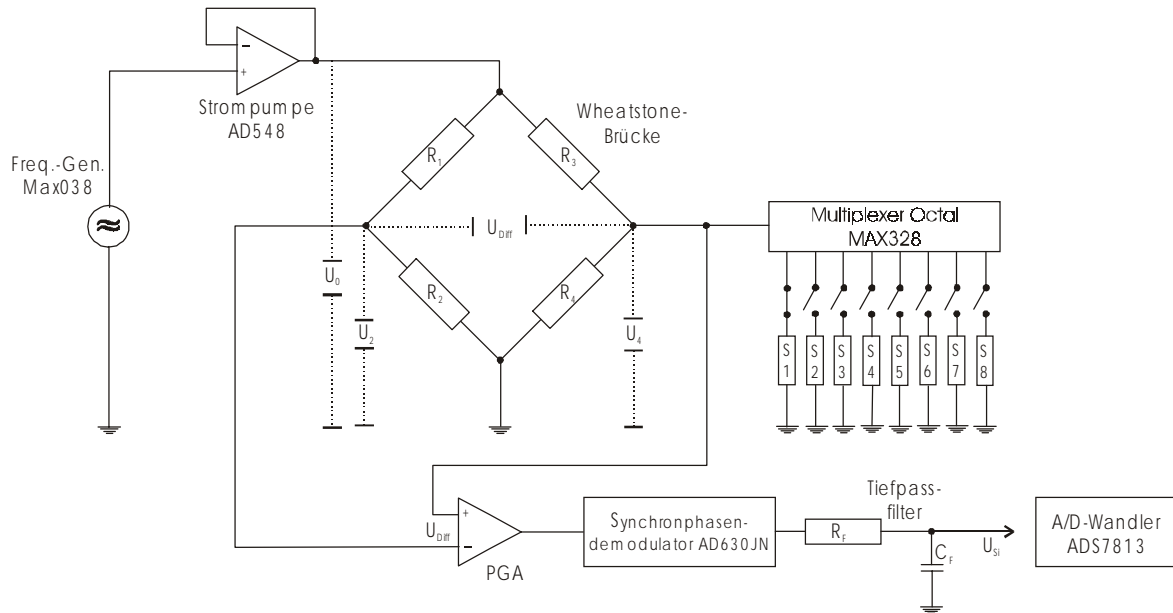
Als Carrierspannung wird die von einem Frequenzgenerator erzeugte Anregungsspannung für die Sensoren verwendet. Sie besitzt eine Frequenz von 10 kHz. Der bei der Modulation auftretende Fehler durch die Verschiebung der Phase zwischen Signal- und Carrierspannung ist gering und für kleine Leitfähigkeitsänderungen konstant. Er darf in erster Näherung vernachlässigt werden.

Ein Tiefpassfilter glättet die gleichgerichtete Signalspannung  $U_{Glr}$ , die als Signalspannung  $U$  einem A/D-Wandler zur Verfügung steht.

#### 4.4.5.2 Messung der Sensorleitfähigkeit in einer Brückenschaltung

Die durch das Thermodesorptionsverfahren erzeugten kurzzeitigen Änderungen der zu detektierenden Konzentrationen erfordern die schnelle Messung des Spannungsabfalls an den einzelnen Sensoren. Dazu wurde eine Schaltung entwickelt, die auf der Wheatstoneschen Brückenschaltung basiert. Die Brückenschaltung ist besonders gut geeignet, geringe Änderungen der Membranleitfähigkeit zu bestimmen. Die Sensoren werden dazu mit Hilfe eines Multiplexers parallel in einen Zweig der abgeglichenen Brücke geschaltet. Der Multiplexer zeichnet sich durch geringste Leckströme aus. Er erhält sein Steuersignal über eine I/O-Schaltung vom Mikrokontroller im Sensormodul.

Den schematischen Aufbau der Schaltung mit dem Frequenzgenerator zur Anregung der Sensoren, der Signalverstärkung und der Synchronphasendemodulation zeigt Abbildung 4-17:



**Abb. 4-17:** Schema der Schaltung zur Wandlung, Verstärkung, Gleichrichtung und Digitalisierung der Sensorsignale. Die Sensoren werden mittels eines Multiplexers in eine Wheatstonesche Brückenschaltung eingekoppelt. Die über der Brücke abfallende Spannung wird durch den PGA um einen Faktor  $k$  verstärkt, vom Synchronphasendemodulator gleichgerichtet und am A/D-Wandler digitalisiert.

Wird vom Multiplexer ein Sensor in die abgeglichene Brücke geschaltet, so liegt an den parallelen Brückenzweigen eine Spannungsdifferenz  $U_{\text{Diff}}$  an. Diese wird mit einem programmierbaren Differenzverstärker PGA abgegriffen und um den Faktor  $k$  verstärkt.

Um die Dynamik des A/D-Wandlers in der Schaltung breit ausschöpfen zu können, besteht die Verstärkerschaltung aus zwei einzelnen PGA. Dies bietet die Möglichkeit einer erweiterten Dynamik, da das Signal nach dem Verstärkungsschritt am ersten  $\text{PGA}_1$  mit einem zweiten Verstärker  $\text{PGA}_2$  ein weiteres Mal verstärkt werden kann. Die an beiden PGA eingestellten Verstärkungsfaktoren  $k_1$  und  $k_2$  multiplizieren sich zum Gesamtverstärkungsfaktor  $k$  nach Gleichung 4.4.

$$k = k_1 \cdot k_2 \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Die Verstärkungsfaktoren  $k_i$  werden durch ein digitales Steuersignal über eine I/O-Schaltung vom Mikrokontroller eingestellt. Mögliche Werte für den Verstärkungsfaktor  $k$  sind 1, 2, 4 und 8, sowie das Zehn- und Hundertfache davon.

Nach der Verstärkung wird das Signal, wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, mit dem Synchronphasendemodulator phasensynchron gleichgerichtet und durch einen Tiefpassfilter geglättet.

Das geglättete Spannungssignal wird anschließend vom A/D-Wandler (0–4 Volt, 16 bit) digitalisiert. Der Mikrokontroller, der auch den Multiplexer steuert, weist die Messwerte des A/D-Wandlers den jeweiligen Sensoren zu und überträgt sie auf einen externen PC.

Die in der Schaltung eingesetzte Wheatstone-Brücke ist mit Brückenwiderständen von 330 kOhm beschaltet und so eingestellt, dass bei Anlegen der Anregungsspannung ohne Einkopplung eines Sensors keine Spannung  $U_{\text{Diff}}$  zwischen den beiden parallelen Brücken-zweigen anliegt. In die Brücke wird mit einer Strompumpe die vom Frequenzgenerator erzeugte Anregungsspannung  $U_{\text{in}}$  eingekoppelt. Frequenz und Amplitude der Anregungsspannung für die Sensoren sind durch Trimpotentiometer am Frequenzgenerator MAX038 auf der Signalverarbeitungsplatine auf eine feste Anregungsfrequenz  $f_0$  von 10 kHz bei einem Effektivwert der Spannung  $U_{\text{in}}$  von 176 mV eingestellt.

Um eine von dem eingestellten Verstärkungsfaktor  $k$  und der Anregungsspannung  $U_0$  unabhängige Größe für die Eigenschaften der Sensormembran zu erhalten, kann die Signalspannung  $U$  für den jeweiligen Sensor in dessen Leitwert  $G$  umgerechnet werden,

Die an der Wheatstonebrücke gemessene Spannung  $U_{\text{Diff}}$  ist nach Gleichung 4.5 die Differenz der Teilspannungen  $U_2$  und  $U_4$ .

$$U_{\text{Diff}} = U_4 - U_2 \quad (\text{Gl. 4.5})$$

Sie ergeben sich aus den Quotienten der an den Brückenwiderständen  $R_i$  und dem Widerstand der Sensormembran  $R_s$  abfallenden Teilspannungen im zugehörigen Brücken-zweig nach Gleichung 4.6 und 4.7.

$$U_2 = U_{\text{in}} \cdot \frac{R_2}{R_1 + R_2} = \frac{U_{\text{in}}}{2} \quad (\text{Gl. 4.6})$$

$$U_4 = U_{in} \cdot \frac{\frac{R_4 \cdot R_S}{R_4 + R_S}}{R_3 + \frac{R_4 \cdot R_S}{R_4 + R_S}} \quad (\text{Gl. 4.7})$$

Mit der Brückenbedingung  $R_1=R_2=R_3=R_4=R_B$  und der Einbeziehung des Verstärkungsfaktors  $k$  nach Gleichung 4.8

$$U = kU_{\text{Diff}} \quad (\text{Gl. 4.8})$$

ergibt sich nach einigen Umformungen der Zusammenhang für die am A/D-Wandler anliegende Signalspannung  $U$  mit den Leitwert  $G$  des Sensors nach Gleichung 4.9:

$$G = \frac{1}{R_S} = \frac{2U / k \cdot U_{in}}{R_B \cdot \left( \frac{U}{k \cdot U_{in}} + \frac{1}{2} \right)} \quad (\text{Gl. 4.9})$$

Bei der Anwendung dieser Gleichung ist zu beachten, dass für die Ermittlung des korrekten Sensorleitwerts nach dieser Gleichung die Eingangs- und die Ausgangsspannung  $U$  beide mit dem Synchrongleichrichter oder z.B. als Effektivwert gemessen werden müssen.

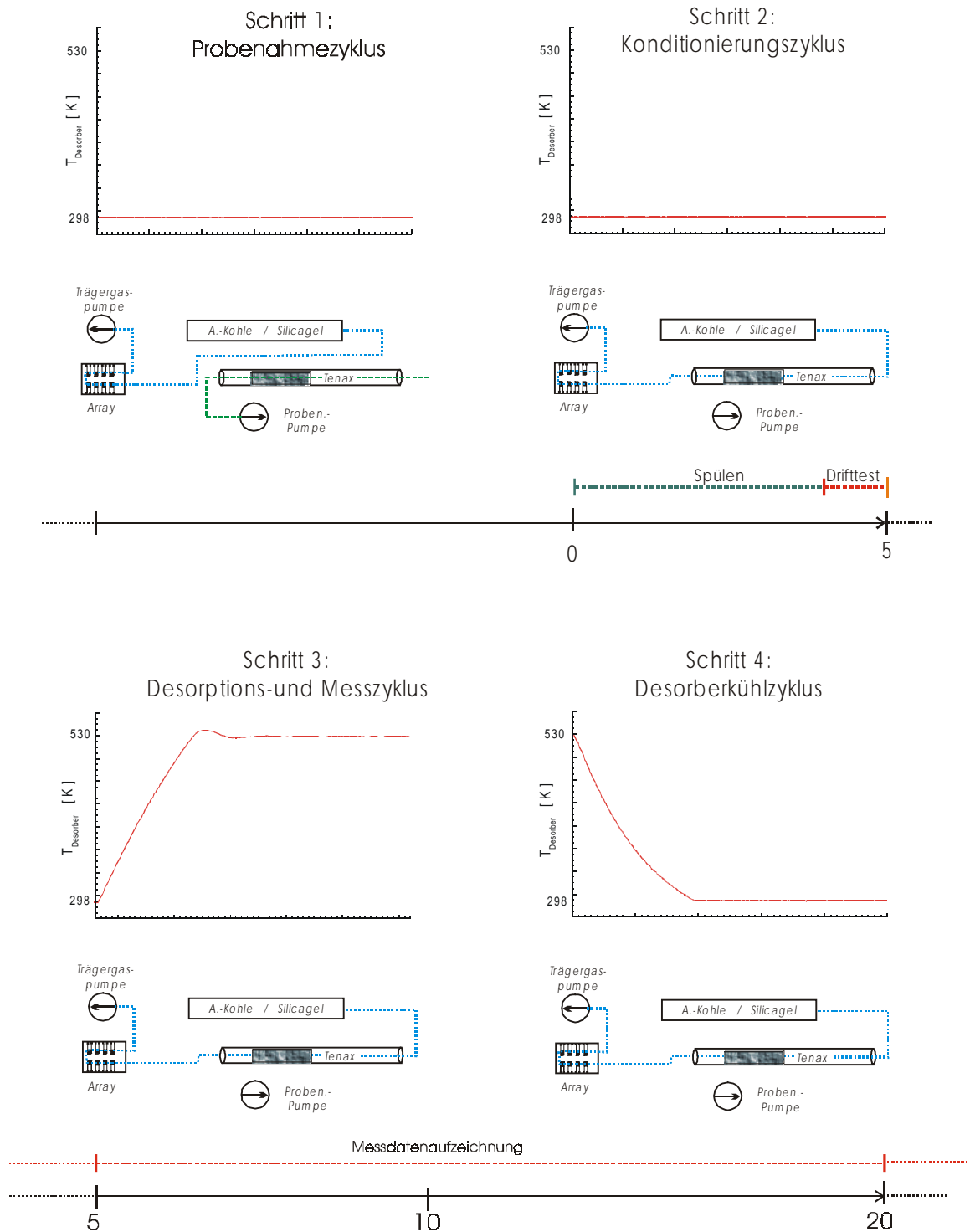
#### 4.5 Ablauf des Messverfahrens

Die Anreicherung und Messung der organischen Komponente einer Probe mit dem Air Check Messsystem erfolgt in einer Abfolge mehrerer Arbeitsschritte. Dieser als Standardmessverfahren bezeichnete Ablauf soll im Folgenden vorgestellt und erläutert werden. Er gliedert sich in vier aufeinander folgende Verfahrensschritte (Zyklen). In chronologischer Reihenfolge sind dies:

- Probenahmezyklus
- Konditionierungszyklus mit Drifttest
- Desorptions- und Messzyklus
- Desorberkühlzyklus

Die Analyse einer Luftprobe (Zyklus 2–4) mit dem Air Check erfordert ohne den Probenahmeschritt typischerweise etwa zwanzig Minuten. Die Dauer des vorhergehenden Probenahmeschritts (Zyklus 1) ist abhängig vom zu sammelnden Probenvolumen. Für diesen Schritt sind zusätzlich ca. 3 Minuten (1 Liter Probe) bis 60 Minuten (20 Liter Probe) erforderlich. Anstelle einer Probenahme mit der internen Probenahmepumpe können auch extern auf Standardprobenahmerohren gesammelte Proben mit dem Air Check Messsystem analysiert werden.

Eine Übersicht über den Verfahrensablauf, der im Folgenden detailliert erläutert wird, zeigt Abbildung 4-18.



**Abb. 4-18:** Das Air Check Messverfahren gliedert sich in vier aufeinander folgende Einzelschritte: den Probenahmezyklus, den Konditionierungszyklus, den Desorptions- und Messzyklus sowie den Abkühlzyklus. Die eigentliche Messphase mit den Schritten 2–4 beansprucht eine Zeitdauer von 20 min. Während des Probenahmezyklus (Schritt 1) und des Konditionierungszyklus (Schritt 2) entspricht die Desorbtemperatur der Raumtemperatur. Im Messzyklus (Schritt 3) erfolgt die Desorption der angereicherten Komponente und im Kühlzyklus (Schritt 4) wird der Desorber wieder abgekühlt. Das Trägergas wird während der Probenahme kontinuierlich durch das Array gepumpt. Ab dem Beginn des Konditionierungszyklus durchströmt es auch das Probenahmerohr im Thermodesorber.

### **4.5.1 Probenahmezyklus**

Die Probenahme findet im ersten Schritt des Messverfahrens statt. Die Dauer des Probenahmezyklus ist abhängig vom gewünschten Probenvolumen. Während der Probenahme findet keine Messwertaufnahme statt.

In Kapitel 6.1.3 wird gezeigt, dass das Air Check Messsystem eine Anreicherung der Probe um einen Faktor von etwa 300–500 für eine Probe von einem Liter Volumen erreicht. Realistische Probenvolumina betragen folglich, abhängig von der Konzentration  $c_i$  der zu detektierenden Komponenten, zwischen 0,2–0,3 Liter ( $c_i$ : 100–1000 ppb) und 20–30 Liter ( $c_i$ : 1–10 ppb). Das gewünschte Probenvolumen wird in der Eingabemaske des Steuerprogramms auf dem PC eingegeben. Abschätzungen zur Auswahl sinnvoller Probenvolumina werden in Kapitel 6.1.4 vorgestellt werden.

#### *Stömungsgeschwindigkeit bei der Probenahme*

Die kommerziell erhältlichen Probenahmerohre mit Tenax-Füllung unterliegen einer etwa  $\pm 10\%$ igen Streuung in Packungsdichte und -menge. Diese Varianz gilt auch für den Druckabfall. Demzufolge variiert bei fester Pumpleistung die Strömungsgeschwindigkeit während der Probenahme. Die Probenahmedauer ist für ein gegebenes Probenvolumen abhängig von der Packungsdichte im jeweiligen Probenahmerohr.

Diese Abhängigkeit wird für neu einzusetzende Probenahmerohre während der Konditionierung durch die Bestimmung des in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Fluss-Faktors ermittelt. Der Fluss-Faktor wird vor Beginn einer Messung mit dem Probenahmerohr in der Eingabemaske des Steuerprogramms auf dem PC eingegeben. Unter Berücksichtigung dieses Faktors errechnet das Messprogramm die für ein gegebenes Probenvolumen erforderliche exakte Probenahmedauer.

Die Strömungsgeschwindigkeit bei der Probenahme auf Standardprobenahmerohren beträgt im Mittel etwa 400 mL/min bei einer Varianz von ca.  $\pm 10\%$  für verschiedene Rohre. Für Probenvolumina von 10 Litern ist so eine Probenahmedauer zwischen 23 und 28 Minuten zu erwarten.

### **4.5.2 Konditionierungszyklus mit Drifttest**

Nach Beendigung der Probenahme oder nach dem Einlegen eines bereits beladenen Probenahmerohrs wechselt das Steuerprogramm des Air Check Messsystems durch das Umschalten des Probenaufgabeeventils die Anschlüsse am Thermodesorber. Anstelle des

Probengases fließt Trägergas in derselben Strömungsrichtung durch das Probenahmerohr. Gleichzeitig wird die Probenahmepumpe abgeschaltet. Die Strömungsgeschwindigkeit im Probenahmerohr sinkt auf etwa 7,5 mL/min.

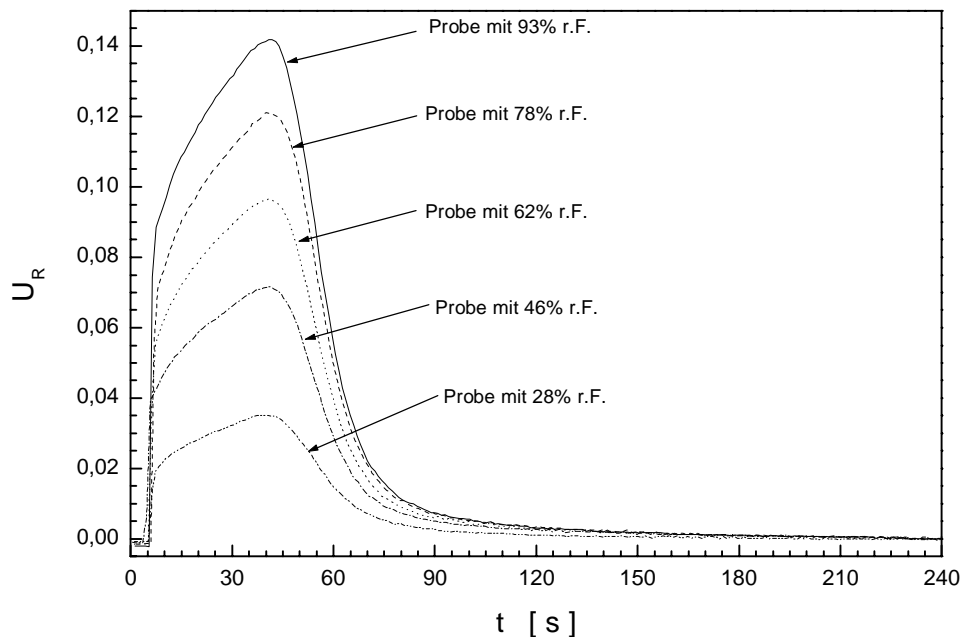
Zur Vertreibung der während der Probenahme in die Rohrleitungen und das Tenax-Bett gelangten überschüssigen Luftfeuchtigkeit erfolgt zunächst ein vierminütiger Konditionierungsschritt. Dabei werden die Leitungen, das Sensorarray und das Probenahmerohr mit einem Trägergasvolumen von ca. 30 mL gespült. Das Durchbruchvolumen der Luftfeuchtigkeit durch ein Bett von 220 mg Tenax<sup>®</sup> TA im Standardprobenahmerohr beträgt etwa 12,5 mL [76]. Das zu spülende Volumen des Leitungssystems vom Probenaufgabeventil bis zum Probenahmerohr (0,5 mL), vom Probenahmerohr zum Sensorarray (0,5 mL) sowie der Leerbereiche des Probenahmerohrs vor und hinter der Adsorbenspackung (1,5 mL) beträgt zusätzliche 2,5 mL. Der Konditionierungsschritt ist demnach mit etwa dem Doppelten des für die Feuchtigkeit notwendigen Verdrängungsvolumens ausgelegt.

#### *Dauer und Effektivität des Konditionierungsschritts*

In einer Messreihe soll ermittelt werden, ob die Sensoren des Air Check Standardarrays sich nach der vorgeschlagenen Dauer des Konditionierungsschritts tatsächlich bei einem konstanten Grundsignal befinden. Dazu werden nacheinander mehrere Proben von jeweils einem Liter synthetischer Luft mit Gehalten von 28 %, 46 %, 62 %, 77 %, und 93 % relativer Luftfeuchtigkeit bezogen auf eine Raumtemperatur von 298 K gesammelt. Die Luftfeuchtigkeit wird nach der in Kapitel 4.7.2 beschriebenen Sättigungsmethode in der Gasmischanlage eingestellt und auf die gewünschte Konzentration verdünnt. Um auch hohe Luftfeuchtigkeiten erzeugen zu können, wird das mit Wasserdampf gesättigte Luftgemisch nicht gekühlt, sondern die Sättigung bei einer Temperatur von 298 K durchgeführt.

Während des Konditionierungszyklus nach dem Anreichern der jeweiligen Einzelprobe wird der Signalverlauf der Sensoren am PC aufgezeichnet. Die Signalverläufe, die das Ansprechen auf Luftfeuchtigkeit des Sensors 1 im Array während der Konditionierungsschritte für die Einzelproben zeigen, sind in Abbildung 4-19 einander gegenübergestellt.





**Abb. 4-19:** Gegenüberstellung der Ansprechkurven des Sensors 1 (Membran E3) im Array auf Luftfeuchtigkeit während des vierminütigen Konditionierungszyklus. Die Ansprechkurven beziehen sich auf Messungen nach der Anreicherung von Proben (Probenvolumen 1 L) synthetischer Luft mit einem Feuchtegehalt von 28%, 46%, 62%, 77%, und 93% relativer Luftfeuchtigkeit. Die Messungen erfolgten nacheinander in der Reihenfolge absteigender Luftfeuchtigkeit.

Den Ansprechkurven in Abbildung 4-19 ist zu entnehmen, dass nach Umschalten des Ventils zu Beginn des Konditionierungszyklus ein starker Signalanstieg aufgrund der im System verbliebenen Luftfeuchtigkeit zu verzeichnen ist. Diese Restfeuchtigkeit wird binnen 3,5 Minuten so weit vertrieben, dass das Messsignal des betrachteten Sensors – wie auch das der nicht dargestellten anderen sieben Sensoren im Array – unabhängig vom Feuchtegehalt der Probe dem Grundsignal entspricht. Die vierminütige Dauer des Konditionierungsschrittes ist also für Proben mit normalen bis hohen Luftfeuchtigkeitsgehalten ausreichend.

#### *Driftüberprüfung und Ermittlung des Grundsignals*

Der an den Konditionierungszyklus anschließende Desorptions- und Messzyklus erfordert während seines Ablaufes ein stabiles Grundsignal, um störungsfrei Messwerte liefern zu können. Damit sichergestellt ist, dass sich das Messsystem vor Beginn der Desorption in einem driftfreien Zustand befindet, wird vom Steuerprogramm nach Ende des vierminütigen Spülschritts über 60 Sekunden die Steigung der Signalverläufe aller Sensoren ermittelt. Ist die Abweichung vom Signal zu Beginn des Drifttests größer als 0,1 %, so wird der Spülschritt wiederholt, da möglicherweise z.B. Feuchtigkeit im Leitungssystem oder auf dem Tenax® auskondensiert ist. Anschließend wird ein erneuter Drifttest durchgeführt. Dieser Ablauf wird bis zu drei Mal wiederholt. Die Ergebnisse der einzelnen Drifttests werden in einer zu jeder

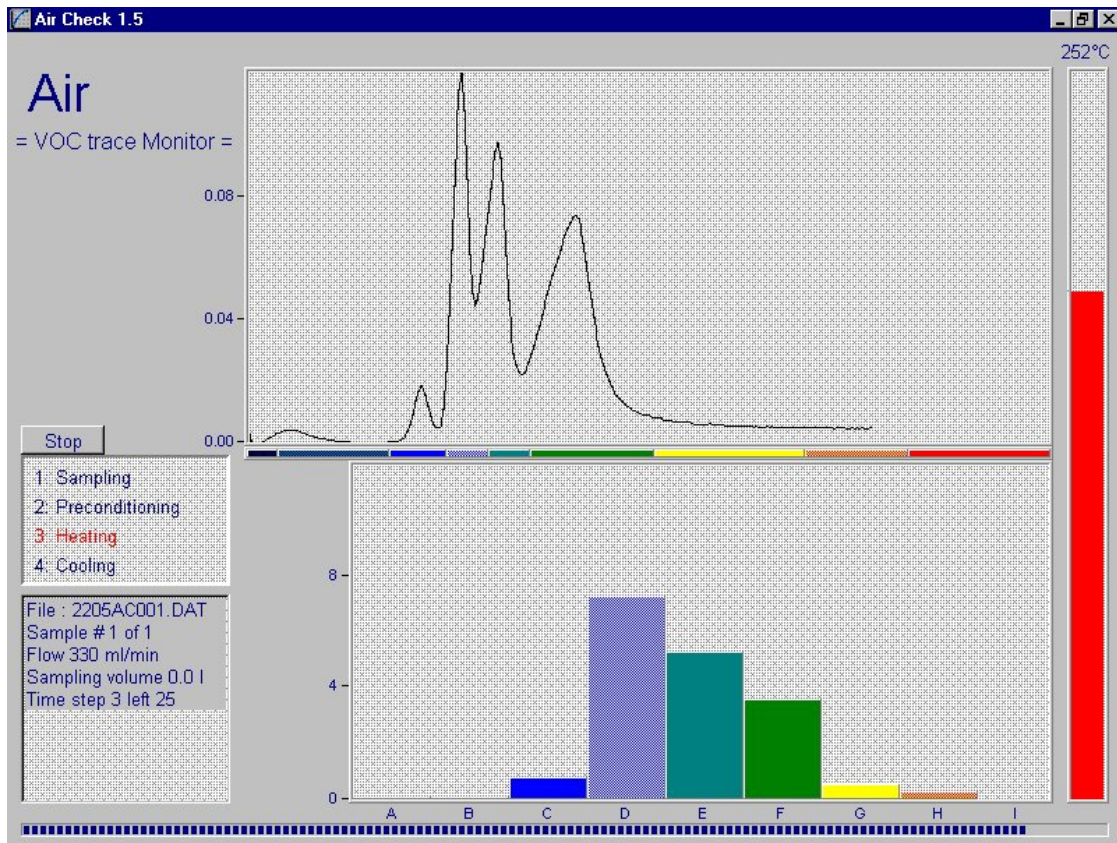
Messreihe vom Steuerprogramm generierten Protokolldatei vermerkt. Eine Analyse von aufgetretenen Problemen ist auf diesem Wege in der Regel möglich.

### **4.5.3 Desorptionszyklus**

Nach erfolgreichem Drifttest wird der dritte Verfahrensschritt, der eigentliche Messzyklus, ausgelöst. Zu Beginn des Zyklus wird die Desorberheizung eingeschaltet und erwärmt den Thermodesorber auf die vorgegebene Desorberendtemperatur vom im Regelfall 523 K. Die maximale Aufheizgeschwindigkeit  $Q_d$  des Desorbers beträgt dabei  $2,24 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ . Die Desorberheizung wird nach 5 Minuten wieder abgeschaltet und der Desorptionszyklus damit beendet. Aufheizgeschwindigkeit und Desorberendtemperatur können im Steuerprogramm auf dem PC verändert werden.

#### *Online-Messdatendarstellung während der Desorption*

Während des Desorptionszyklus werden die Signale der acht Sensoren des Arrays vom Programm "Air Check Vers. 1.5" auf einem PC gespeichert. Der Relativwert des Sensorsignals  $U_R$  eines im Untermenü der Eingabemaske auszuwählenden Messkanals wird dabei online auf dem Bildschirm des PC angezeigt. Vom Messprogramm werden weiterhin die relativen Signaländerungen gegenüber dem Grundsignal vor Desorptionsbeginn über bis zu neun voreingestellte Zeitabstände online integriert. Ein Beispiel der Bildschirmdarstellung während der Messung einer Gemischprobe aus Octan, Decan, Undecan und Dodecan zeigt die Bildschirmkopie in Abbildung 4-20:



**Abb. 4-20 :** Die Bildschirmdarstellung des Air Check Steuerprogramms nach der Desorption einer Gemischprobe zeigt die Datendarstellung während des Messzyklus. Im oberen Bereich des Bildschirms ist die relative Signaländerung des in diesem Falle ausgewählten Sensors 4 für die Desorption der Kalibrationsprobe mit den Alkan-Komponenten Octan, Decan, Undecan und Dodecan dargestellt. Im unteren Bildschirmabschnitt sind die Integrale in zeitlicher Abfolge als Balkengrafik aufgeführt, während links der Gerätestatus, die verbleibende Messdauer für diese Probe sowie die Anzahl der auf die dargestellte Einzelmessung folgenden Proben einer Messreihe angezeigt werden.

Das Integrationsmenü im Air Check Messsystem ist im Regelfall auf die Signallagen für die homologe Reihe der mittel- bis schwerflüchtigen n-Alkane von Octan (C) bis Dodecan (F) kalibriert. Da für hochsiedende Substanzen wie z.B. Weichmacher häufig nur ein sehr langsamer Transfer zum Array auftritt, erstrecken sich Integration und Anzeige über die fünfminütige Desorptionsperiode hinaus bis in den auf die Desorption folgenden Abkühlzyklus.

#### **4.5.4 Abkühlzyklus**

Nach Beendigung der Desorptionsphase wird die Desorptionsheizung aus- und die Ofenlüftung eingeschaltet. Innerhalb von ca. 5–8 Minuten erreicht der Desorber wieder Raumtemperatur. Um sicherzustellen, dass auch schwerflüchtige desorbierte Komponenten aus den Kapillaren im System entfernt werden, wird im Abkühlzyklus für die gesamte Dauer von 10 Minuten weiter mit Trägergas über Desorber, Transferkapillare und Array gespült. Dies entspricht einem Spülschritt mit einem Volumen von ca. 75 mL. Währenddessen werden kontinuierlich die Messsignale des Arrays weiter aufgezeichnet.

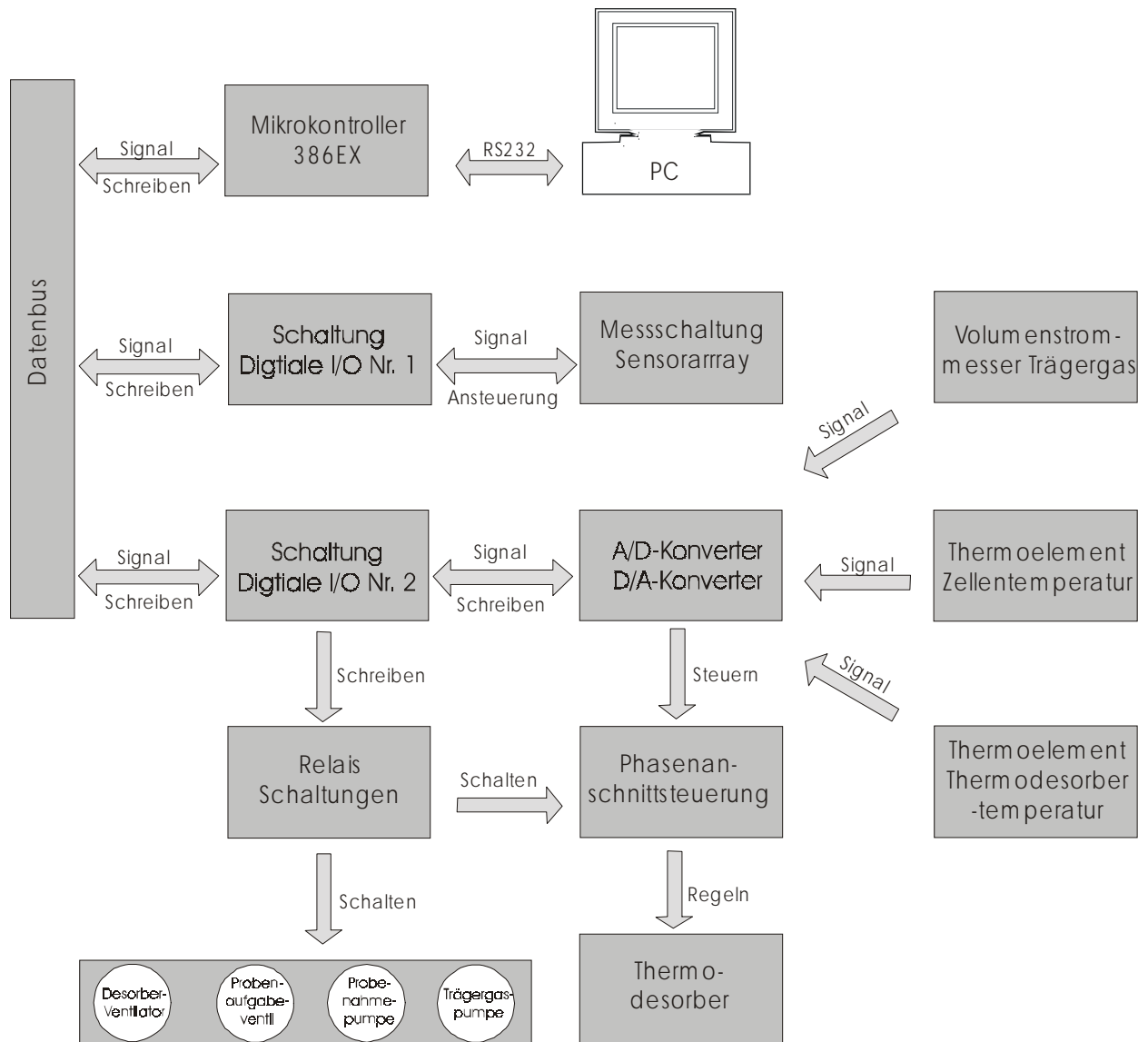
Am Ende des Zyklus ist das Air Check Messsystem zur erneuten Probenahme bereit.

#### **4.6 Messablaufsteuerung**

Die Messablaufsteuerung des Air Check erfolgt mit Hilfe von zwei getrennten Programmen. Die Programme besitzen unterschiedliche Aufgaben.

Auf einem externen an den Air Check angeschlossenen PC findet sich das Messprogramm mit einer Eingabe- und Visualisierungsoberfläche. Es ermöglicht die Eingabe der für den Messablauf erforderlichen Steuerparameter sowie einiger Informationen über die Messreihe. Die Steuerparameter sind im Wesentlichen die Anzahl der zu messenden Proben und das zu sammelnde Probenvolumen. Als Informationsparameter ist die Eingabe von Kenndaten des eingesetzten Sensors, des aktuell genutzten Probenahmerohrs (Fluss-Faktor) sowie einiger Kommentare zur durchzuführenden Messreihe möglich. Weiterhin ermöglicht das Messprogramm den Zugriff auf die Einstellungen zur Heizleistung und Maximaltemperatur des Desorbers, auf die Reihenfolge der Schaltvorgänge von Pumpen, Ventil und Thermodesorber sowie auf die Dauer des Desorptions- und des Abkühlzyklus. Während einer laufenden Messung dient das Messprogramm zur Darstellung und Speicherung der Messdaten.

Auf dem geräteinternen Mikrokontroller befindet sich das eigentliche Steuerprogramm des Air Check. Es erfasst permanent die im System ermittelten Daten und führt die vom Messprogramm eintreffenden Steuerbefehle aus. Nach dem Start einer Messung auf dem PC erhält das Steuerprogramm die Einstellungsparameter zum Messablauf über eine RS232-Schnittstelle vom Messprogramm und führt den damit vorgegebenen Messablauf durch. Die Steuerbefehle werden vom Datenbus zu den I/O-Schaltungen weitergeleitet, die diese dann den entsprechenden Schaltungen zuweisen. Den prinzipiellen Aufbau der an den Datenbus angebundenen Architektur verdeutlicht das Blockschema in Abbildung 4-21.



**Abb. 4-21:** Blockschema der Messablaufsteuerung des Air Check. Die Messdaten des Geräts werden permanent von einem Steuerprogramm auf dem Mikrokontroller 386EX überwacht. Die Verfahrensparameter für die Durchführung einer Messreihe können in der Benutzeroberfläche des PC eingegeben werden und werden dem Steuerprogramm über die RS232-Schnittstelle übermittelt. Anhand der vorgegebenen Verfahrensparameter führt das Programm die notwendigen Ablaufschritte durch und übermittelt die Messdaten zurück an den PC.

Von der I/O-Schaltung Nr. 1 wird der Schaltung zur Signalwandlung der Faktor zur Verstärkung des Sensorsignals vorgegeben. Die Schaltung zur Signalwandlung liest die digitalisierten Messwerte der Sensoren sequentiell aus und übermittelt diese Daten an das Steuerprogramm. Von hier werden die Messdaten während des Desorptions- und des

Abkühlzyklus an das Messprogramm auf dem PC übergeben, das zur Speicherung der Messwerte eine tabellarische ASCII-Datei für jede Einzelprobe anlegt. Ein ausgewählter Messkanal wird zusätzlich auf dem Bildschirm des externen PC online dargestellt.

Die I/O-Schaltung Nr. 2 gibt die Befehle zur Schaltung der Leistungselektronik mit Hilfe der Relaisplatine weiter. Mit einer Spannung von 5 V werden die Relais von Lüftern, Pumpen und Probenaufgabeventil sowie der Heizung des Thermodesorbers nach den Vorgaben des Messprogramms ein- und ausgeschaltet. Ein D/A-Konverter gibt die Regelspannung an der Phasenanschnittsteuerung zur Einstellung der Heizleistung des Thermodesorbers vor.

Die Messwerte für Messzellentemperatur, Trägergasgeschwindigkeit und Thermodesorbertemperatur werden von A/D-Konvertern digitalisiert und ebenso wie die Messdaten der Sensoren an das Steuerprogramm übergeben. Diese Messwerte werden zusätzlich zu den Sensorsignalen vom Messprogramm in der ASCII-Tabelle der jeweiligen Probe gespeichert.

#### **4.7 Generierung von Modellproben**

Die Charakterisierung von Gassensoren und Messgeräten erfordert die dynamische Generierung von Gasproben definierter Konzentration. Für diese Aufgabe wurde im Rahmen der Untersuchungen eine computergesteuerte Gasmischanlage eingesetzt. Mit Hilfe dieser Anlage können unterschiedliche Lösungsmitteldämpfe nach der Sättigungsmethode [125] generiert und auf die gewünschte Konzentration eingestellt werden. Im Weiteren wird sie zur Einstellung von Gasen definierter Konzentration durch Verdünnung zertifizierter Prüfgase aus Druckflaschen genutzt.

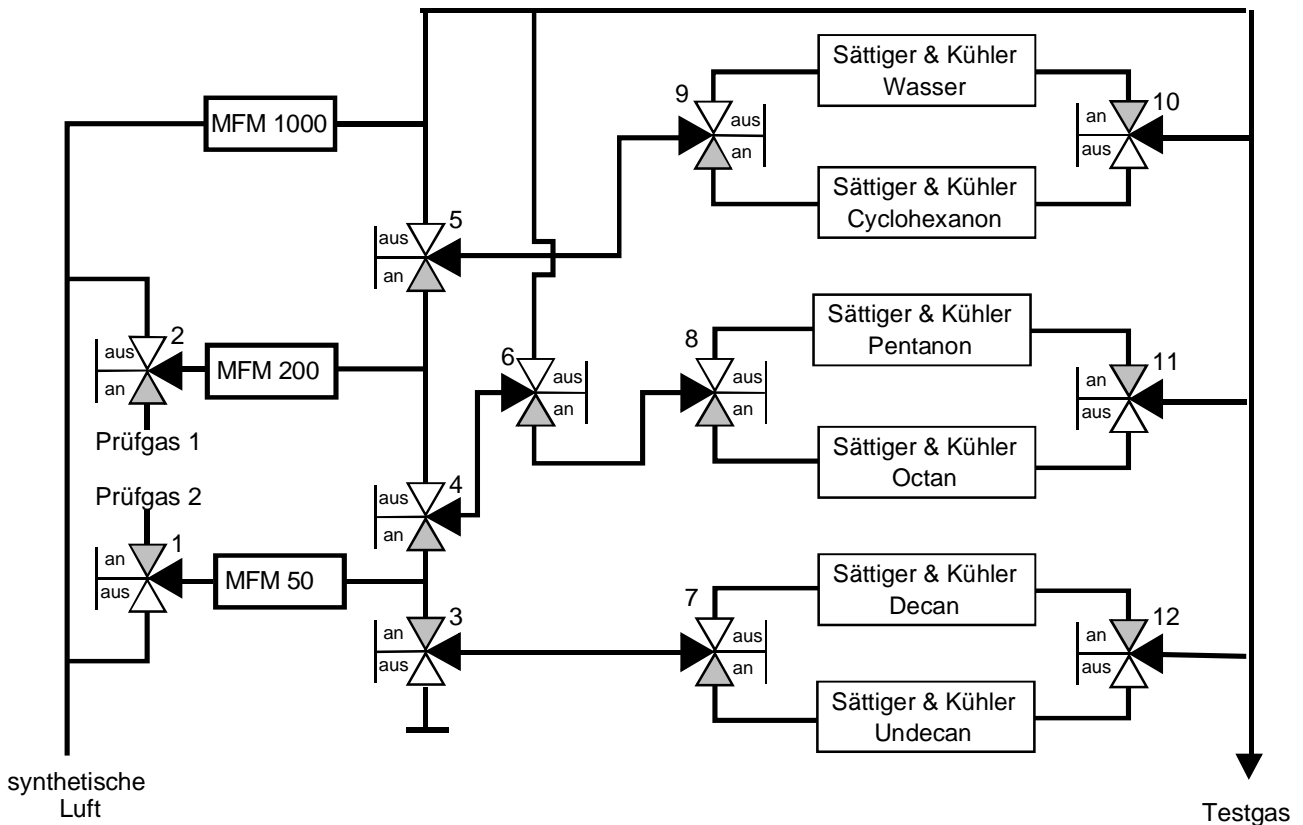
Als zweites Verfahren zur Bereitstellung von Modellproben wird ein Flüssigaufgabeverfahren eingesetzt. Dieses Verfahren macht sich das geringe Durchbruchsvolumen von Methanol auf dem Adsorbens Tenax<sup>®</sup> zunutze [126]. Die zu untersuchenden Komponenten können deshalb in methanolischer Lösung genau eingewogen werden und als Lösung mit Mikroliterspritzen direkt auf das Tenax<sup>®</sup> im Probenahmerohr aufgegeben werden. Das Methanol wird durch Spülen mit synthetischer Luft vertrieben. Die zu messenden Komponenten verbleiben in der gewünschten Konzentration auf dem Adsorbentmaterial.

#### **4.7.1 Funktion und Aufbau der Gasmischanlage**

Das Prinzip der Erzeugung von Testgasen definierter Konzentration aus Flüssigkeiten mit der Gasmischanlage beruht auf der Sättigungsmethode zur Erzeugung von Prüfgasen nach der VDI-Richtlinie 3490 [125]. Bei Raumtemperatur wird dazu ein von einem Massenflussregler eingestellter definierter Volumenstrom synthetischer Luft durch einen mit dem Lösungsmittel gefüllten Sättiger geleitet. Eine Fritte erzeugt Luftbläschen, die sich beim Durchgang durch die Lösung weitgehend mit Lösungsmitteldampf sättigen. Der Dampfdruck des Lösungsmittels, und damit dessen Konzentration in der Gasphase, sind von der Temperatur abhängig.

Um von Schwankungen der Raumtemperatur, Untersättigungen aufgrund der kurzen Verweilzeit der Bläschen in der Lösung sowie der Bildung von Aerosolen unabhängig zu sein, wird der gesättigte Gasstrom durch thermostatisierte Messgaskühler geführt. Überschüssiges Lösungsmittel kondensiert aus und man erhält einen Analytstrom mit dem durch den Dampfdruck des Lösungsmittels bei der Kühlertemperatur definierten Volumenanteil. Das generierte Gasgemisch definierter Konzentration kann durch Beimengung von synthetischer Luft in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen auf kleinere Konzentrationen eingestellt werden.

Um einen großen Konzentrationsbereich von lösungsmittelhaltigen Gasproben bereitstellen zu können, werden zur Generierung der Gasgemische zwei Massenflussregler eingesetzt. Sie regeln einen Volumenstrom synthetischer Luft von bis zu 50 bzw. 200 mL/min und sind über Drei-Wege-Ventile mit den entsprechenden Sättigern und Messgaskühlern verbunden. Ein dritter Massenflussregler mit einem maximalen Volumenstrom von 1000 mL/min dient der Beimischung von synthetischer Luft zur Verdünnung der erzeugten Gasgemische oder der eingespeisten zertifizierten Prüfgase. Den Aufbau dieser Gasmischanlage zeigt die Abbildung 4-22:



**Abb. 4-22:** Schematische Darstellung des Aufbaus der Gasmischanlage zur Generierung von Gasproben definierter Konzentration nach der Sättigungsmethode oder aus Prüfgasen. Mittels der Ventile 3–12 kann die jeweils gewünschte Substanz zur Generierung einer Konzentration durch Sättigung vom Steuerprogramm auf einem PC ausgewählt werden. Die Ventile 1 und 2 dienen der Verdünnung zertifizierter Prüfgase mit synthetischer Luft. Alle Ventile sind in der schwarz gekennzeichneten Richtung permanent offen geschaltet. Der Aufbau mit drei Massenflussmessern erlaubt die Generierung von zwei Konzentrationen, d.h. eines binären Gemischs zur selben Zeit.

Die Ventile werden analog mit Hilfe von Relais in einem Steuergerät geschaltet. Die den einzelnen Ventilen zugeordneten Relais werden über eine digital I/O-Karte in einem PC angesteuert. Die Schaltsequenzen überwacht ein Steuerprogramm auf dem PC. Dieses Programm steuert auch die drei Massenflussregler digital über eine RS485-Schnittstelle.



### 4.7.2 Generierung von Gasproben durch Sättigung

Die Konzentration der in der Gasmischanlage durch Sättigung synthetischer Luft erzeugten Gasgemische kann mit Hilfe von Dampfdruckgleichungen berechnet werden. Es stehen verschiedene literaturbeschriebene Gleichungen zur Verfügung, die über empirische Konstanten die Bestimmung der temperaturabhängigen Dampfdrücke von Analyten ermöglichen [125–127]. Die Gleichungen besitzen Gültigkeit für den jeweiligen Analyten in unterschiedlichen Temperaturbereichen.

Die als Antoine-Gleichung bekannte Gleichung 4.10

$$p_0 = 10^{\left(A + \frac{B}{C+T}\right)} \quad (\text{Gl. 4.10})$$

bestimmt mit Hilfe der drei Variablen A, B und C [K<sup>-1</sup>] den Dampfdruck  $p_0$  [kPa] des jeweiligen Lösungsmittels bei der Messgaskühlertemperatur T [K].

Eine zweite Gleichung 4.11

$$p_0 = e^{\frac{(Ax+Bx^{1,5}+Cx^3+Dx^6)}{(1-x)}} \cdot p_{\text{krit}} \quad (\text{Gl. 4.11})$$

beschreibt mit  $x = 1 - T/T_{\text{krit}}$  über vier dimensionslose Variablen A, B, C und D sowie den kritischen Druck  $p_{\text{krit}}$  [Pa] und die kritische Temperatur  $T_{\text{krit}}$  [K] einiger Lösungsmittel deren Dampfdruck  $p_0$  [Pa] bei der eingestellten Messgaskühlertemperatur T [K].

Eine dritte Gleichung (Gl. 4.12) wird für die Ermittlung des Dampfdrucks  $p_0$  [Pa] von Lösungsmitteln wie z.B. 2-Pentanon herangezogen, bei denen die Antoine-Gleichung für die Dampfdruckberechnung im Arbeitstemperaturbereich der Gasmischanlage nicht gültig ist [127]:

$$p_0 = 133,3224 \cdot 10^{\left(-\frac{A}{T} + B + C \cdot \log(T)\right)} \quad (\text{Gl. 4.12})$$

Die Gleichung verwendet die empirischen Konstanten A [K], B [Torr] und die dimensionslose Konstante C bei der eingestellten Messgaskühlertemperatur T [K].

Eine Auswahl der Konstanten und Geltungsbereiche der drei Dampfdruckgleichungen zeigt Tabelle 4-3. Sie enthält weiterhin die mit dieser Gleichung bestimmbareren Dampfdrücke einiger Analyten bei einer definierten Messgaskühlertemperatur von 278,15 K sowie die dabei aus der jeweiligen Dampfdruckgleichung resultierende Gaskonzentration.

**Tab. 4-3:** Gültigkeitsbereiche der Dampfdruckgleichungen (Gl. 4.10, 4.11, 4.12) für ausgewählte Analyten, berechnete Dampfdrücke und -konzentrationen.

Substanz	Gl.	Gültigkeitsbereich	Dampfdruck $p_0$	Konzentration $c$
		[K]	[Pa]	[ppm]
Octan	4.10	216 – 278	523	517
Decan	4.10	252 – 383	37,7	37,3
Undecan	4.10	278 – 470	9	8,9
2-Pentanon	4.12	263 – 298	520	513
Cyclohexanon	4.10	274 – 312	171	169
Tetrachlorethen	4.11	252 – 617	757	7475
Wasser	4.11	275 – 647	873	8620

### Fehlerbetrachtung

Die berechneten Konzentrationen der durch Sättigung erzeugten Gasgemische sind nicht exakt. Vielmehr treten drei Fehlerquellen auf, die bei der Auswertung der durch die erzeugten Gasgemische hervorgerufenen Sensorsignale in Betracht zu ziehen sind. Die Fehler werden durch Gleichung 4.13

$$\left| \frac{\Delta c_x}{c_x} \right| \leq \left| \left( \frac{\Delta p_x}{p_x} \right)_{T_2} \right| + \left| \frac{\Delta p}{p} \right| + \left| \left[ \frac{T_2}{p_x} \cdot \left( \frac{dp_x}{dT} \right)_{T_2} - 1 \right] \cdot \left( \frac{\Delta T}{T} \right)_{T_2} \right| \quad (\text{Gl. 4.13})$$

zusammengefasst.

Der relative Fehler  $\Delta c_x/c_x$  der generierten Konzentration  $c$  setzt sich im Einzelnen wie folgt zusammen:

- Der relative Fehlerbereich der Dampfdruckgleichungen ist durch den relativen Fehler  $\Delta p/p_x$  der Dampfdruckkurve am Arbeitspunkt  $T_2$  bestimmt.
- Der Temperaturfehler wird durch den Temperaturfaktor  $\Delta T/T$  berücksichtigt. Er beruht auf Schwankungen der Regelgenauigkeit des Kryostaten von  $\pm 0,1$  K für die Kühlflüssigkeit im Messgaskühler.
- Außendruckschwankungen führen zu einem zusätzlichen Druckfehler, da sich die Dampfdruckgleichungen auf Normaldruck beziehen. Diese Schwankungen werden zu  $\pm 2$  kPa gegenüber dem Normaldruck abgeschätzt und vom Faktor  $\Delta p/p$  beschrieben. Er beträgt damit etwa  $\pm 2\%$ .

Der Einsatzbereich der Gasmischanlage ist durch die Größe des bei der Gasmischung auftretenden Fehlers und seiner Tolerierbarkeit für die durchzuführende Messung begrenzt. Einen weiteren Begrenzungsfaktor bilden die Gültigkeitsbereiche der Dampfdruckgleichungen.

#### **4.7.3 Einstellung der Konzentration von Modellproben durch Verdünnung**

Gasproben definierter Konzentration zertifizierter Prüfgase, aber auch die nach der Sättigungsmethode hergestellten Prüfgase können durch Verdünnung mit trockener synthetischer Luft (20% O<sub>2</sub>; 80% N<sub>2</sub>) auf eine geringere Konzentration eingestellt werden.

Die verdünnte Gaskonzentration  $c$  [ppm] der nach dieser Methode hergestellten Testgase berechnet sich nach Gleichung 4.14

$$c = \frac{v_G}{(v_G + v_{sL})} \cdot c_G = \frac{v_G}{v_{Ges}} \cdot c_G \quad (\text{Gl. 4.14})$$

aus der Konzentration  $c_G$  [ppm] des Prüfgases und dem Volumenstrom des durch Sättigung hergestellten oder als Prüfgas vorgelegten Gases  $v_G$  [mL/min] sowie dem resultierenden Gesamtvolumenstrom  $v_{Ges}$  [mL/min]. Dieser ergibt sich aus der Summe des Volumenstroms an synthetischer Luft  $v_{sL}$  [mL/min] und des Volumenstroms des vorgelegten Gases  $v_G$  [mL/min].

### Fehlerbetrachtung

Bei der Verdünnung von Gasen tritt eine Ungenauigkeit auf. Diese wird durch die Regelgenauigkeit der Massenflussregler und die Genauigkeit der Konzentration des Testgases hervorgerufen. Die Toleranz der Konzentration des Testgases  $\Delta c$  beträgt für die zertifizierten Prüfgase  $\pm 2\%$ . Für Prüfgase, die nach der Sättigungsmethode hergestellt werden, kann der Fehler bei der Konzentrationseinstellung nach Gleichung 4.13 abgeschätzt werden. Die Regelgenauigkeit der Massenflussregler liegt bei  $\pm 1\%$  vom Endwert.

Die Toleranz der Konzentration der durch den Verdünnungsvorgang erzeugten Testgaskonzentrationen kann nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrats (Gl. 4.15) bestimmt werden [129].

$$\Delta c = \sqrt{\left(\frac{c_G}{v_{Ges}} \cdot \Delta v_G\right)^2 + \left(\frac{v_G}{v_{Ges}} \cdot \Delta c_G\right)^2 + \left(\frac{v_G}{(v_{Ges})^2} \cdot \Delta v_{Ges}\right)^2} \quad (\text{Gl. 4.15})$$

Dabei ergibt sich der Fehler für den Volumenstrom des Testgases  $\Delta v_G$  aus der Regelgenauigkeit des dafür eingesetzten Massenflussreglers. Der Fehler des Gesamtvolumenstroms  $\Delta v_{Ges}$  folgt aus der Summe der Regelgenauigkeiten aller beteiligten Regler.

Für die Verdünnung eines zertifizierten Prüfgases mit einer Ausgangskonzentration von 10 ppm und einer Ungenauigkeit von  $\pm 2\%$  ergeben sich dadurch beispielsweise die in Tabelle 4-4 zusammengestellten Fehler.

**Tab. 4-4:** Zusammenstellung der Konzentrationsfehler bei der Generierung von Testgaskonzentrationen in verschiedenen Verdünnungsverhältnissen aus einem Prüfgas mit einer Konzentration von 10 ppm.

<b>c</b>	<b>Verdünnung</b>	$\Delta c_G$	$\Delta v_G$	$\Delta v_{Ges}$	$v_G$	$v_{Ges}$	$\Delta c$	$\Delta c_{rel}$
[ppb]		[ppb]	[mL/min]	[mL/min]	[mL/min]	[mL/min]	[ppb]	[%]
1000	1 : 10	200	0,5	10,5	50	450	±22,4	±2,24
100	1 : 100	200	0,5	10,5	10	990	±5,4	±5,4
75	1 : 133	200	0,5	10,5	7,5	992,5	±5,2	±7,0
50	1 : 200	200	0,5	10,5	5	995	±5,1	±0,2
25	1 : 400	200	0,5	10,5	2,5	997,5	±5,0	±20,1
10	1 : 1000	200	0,5	10,5	1	999	±5,0	±50

Dem ermittelten Fehler für die Generierung von Gaskonzentrationen durch Verdünnung in Tabelle 4-4 kann entnommen werden, dass insbesondere für Verdünnungsverhältnisse von mehr als 1 : 100 ein großer Fehler zu beobachten ist, der in der Regelgenauigkeit der Massenflussregler bei sehr kleinen Strömungsgeschwindigkeiten begründet ist.

#### **4.7.4 Herstellung und Aufgabe von Flüssigstandards auf Probenahmerohre**

Für Kalibrationsaufgaben des Air Check Messsystems und Untersuchungen zum Verhalten von schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen in ppb-Konzentrationen ist die Generierung der Testgase mit der Gasmischanlage sehr aufwendig und unflexibel. Sie benötigt kostenintensive zertifizierte Prüfgase und ist für die Generierung sehr niedriger Konzentrationen mit einer relativ großen Ungenauigkeit behaftet. Diese hohe Ungenauigkeit tritt auf, da der dann erforderliche Betrieb der Massenflussregler bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten mit einem überproportional großen systematischen Fehler behaftet ist.

Für mittel- und schwerflüchtige Substanzen mit Durchbruchvolumina von mindestens einigen Litern auf dem Tenax® kann die Probe in einem alternativen Verfahren direkt auf das Adsorbiermaterial aufgebracht werden. Die Probe wird dazu als Verdünnung des Analyten in methanolischer Lösung flüssig in das Probenahmerohr gegeben.

Das so genannte Flüssigaufgabeverfahren macht sich das bei Raumtemperatur (293 K) nur 73 mL [126] betragende Durchbruchvolumen des Methanols auf Tenax® zunutze. Es ermöglicht die Vertreibung des Lösungsmittels, indem 1,2 L an synthetischer Luft, also ein Mehrfaches des Durchbruchvolumens von Methanol, während der Probenaufgabe über das Tenax® gesogen wird. Die Analyten liegen mit großen Durchbruchvolumina vor und verbleiben nach dem Vertreiben des Methanols mit der synthetischen Luft auf dem Tenax®.

Nach Gleichung 4.16 ergibt sich die Konzentration eines Analyten in einer gasförmigen Probe  $c_{(g)}$  [ppm] aus dem absoluten Volumen des Analyten  $V_A$  [L] im Probenvolumen  $V_S$  [L].

$$c_{(g)} = \frac{V_{A(g)}}{V_S} = \frac{V_{Lsg} \cdot c_{A,Lsg} \cdot V_M}{M_A \cdot V_S} \quad (\text{Gl. 4.16})$$

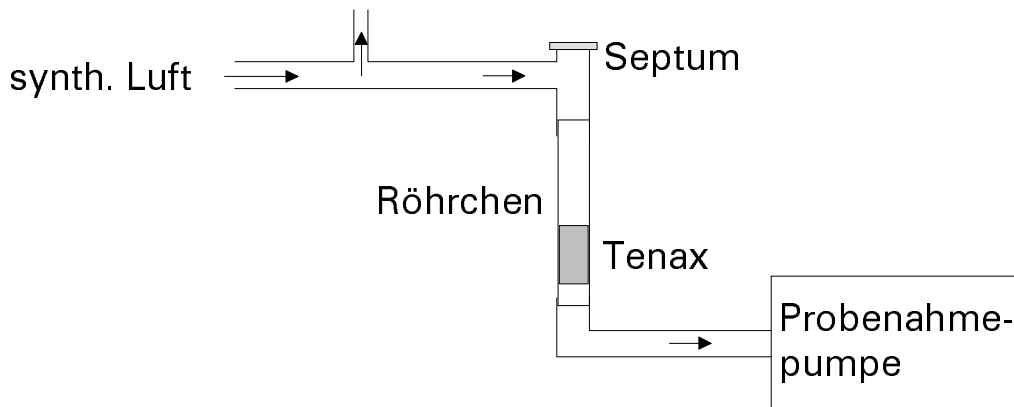
Das absolute Volumen des Analyten kann mit dessen molarer Masse  $M_A$  [g/mol], der Konzentration der methanolischen Lösung  $c_{A,Lsg}$  [g/L], dem molaren Gasvolumen  $V_M$  (24,465 L/mol) und dem aufgegebenen Volumen der methanolischen Lösung  $V_{Lsg}$  [L] ausgedrückt werden.

Die gewünschte "Gaskonzentration" ist also in einfacher Weise durch die Einspritzung eines definierten Volumens der methanolischen Lösung aufzubringen. Die Konzentration  $c_{A,Lsg}$  des Analyten in Lösung wird dazu durch Wägung bei deren Herstellung ermittelt. In Tabelle 4-5 sind einige Lösungskonzentrationen für die untersuchten schwerflüchtigen Alkane aufgeführt. Zusätzlich gibt die Tabelle die Konzentration in einer Gasprobe an, die für die Anreicherung von einem Liter Probenvolumen durch die Adsorption von 3 µl der Lösung simuliert wird.

**Tab. 4-5:** Nach Gleichung 4.16 berechnete Konzentration methanolischer Lösungen einiger mit dem Air Check untersuchter mittel- und schwerflüchtiger Alkane. Die Lösungen werden hergestellt, um im Flüssigaufgabeverfahren die Anreicherung von Gasproben mit der Gaskonzentration  $c_{(G)}$  zu simulieren. Die Simulation bezieht sich auf ein anzureicherndes Probenvolumen  $V_S$  für eine Gasprobe von einem Liter.

Analyt	$M_A$	$C_{A,LSg}$	$V_{LSg}$	$c_{(g)}$
	[ g/mol ]	[ g/L ]	[ $\mu$ L ]	[ ppb ]
Octan	114,23	$233,5 \cdot 10^{-3}$	3	150
Nonan	128,26	$262,1 \cdot 10^{-3}$	3	150
Decan	142,29	$290,8 \cdot 10^{-3}$	3	150
Undecan	156,31	$319,5 \cdot 10^{-3}$	3	150
Dodecan	170,34	$348,1 \cdot 10^{-3}$	3	150

Die Flüssigaufgabe wird in einer Flüssigaufgabeapparatur durchgeführt. Dazu wird ein konditioniertes Probenahmerrohr in Strömungsrichtung des Trägergases nach unten in ein Stativ eingespannt. Am unteren Ende des Rohrs wird mit Hilfe einer teflondichteten Swagelok-Verschraubung eine volumenprogrammierbare Probenahmepumpe angeschlossen. Eine ebensolche T-Verschraubung mit einem Septum und einem Anschluss zu einem Bypasssystem einer Druckflasche mit synthetischer Luft wird mit dem oberen Rohrende verbunden. Den Aufbau der Flüssigaufgabeapparatur verdeutlicht die Abbildung 4-23.



**Abb. 4-23:** Schematische Darstellung der Apparatur zur Flüssigaufgabe von Analyten auf das Adsorbentmaterial Tenax® in Probenahmerohren. An das in Strömungsrichtung senkrecht nach unten eingespannte Probenahmerohr ist unten eine Probenahmepumpe angeschlossen. Am Eingang befindet sich ein T-Stück mit einem Septum und einem Anschluss zu einem Bypasssystem für synthetische Luft. Die methanolische Lösung der Probe wird mit einer Mikroliterspritze (10 µl) aufgenommen, das Septum durchstoßen und die Probe aufgegeben.

Das Bypasssystem wird durch Öffnen der Flasche mit synthetischer Luft in einem Volumenstrom von mindestens 300 mL/min angespült. Nach dem Einschalten der Probenahmepumpe, die auf einen Volumenstrom von 150–250 mL/min eingestellt ist, wird das gewünschte Volumen der Lösung mit einer Hamilton-Mikroliterspritze (10 µl) durch das oben liegende Septum flüssig in das Probenahmerohr eingespritzt. Die Probenahmepumpe saugt zur Vertreibung des Methanols bis zum Erreichen eines Gesamtvolumens von 1,2 L weiter synthetisch Luft durch das Probenahmerohr.

Nach Abschluss dieses Vorgangs ist das Adsorbens im Probenahmerohr mit der definierten Menge an Probe beladen. Es wird in Strömungsrichtung in den Thermodesorber des Air Check Enrichment Moduls eingesetzt. Die Probe kann wie gewünscht gemessen werden.

Für dieses Verfahren ist die Wiederholgenauigkeit der aufgegebenen Menge durch einige Mehrfachbestimmungen zu  $\pm 2\%$  bestimmt worden.



## 5 Grundlagen der Signalauswertung im Thermodesorptionsverfahren

Im folgenden Kapitel sollen einige grundlegende Kenngrößen für die Auswertung von Messsignalen und die Beschreibung der Systemeigenschaften des Air Check Messsystems vorgestellt werden. Zunächst wird ein Modell zur Darstellung des gemessenen Signals eingeführt, das in einem Normierungsschritt verschiedene von der Probe unabhängige Störgrößen eliminiert. Sodann wird ein Überblick über die Parameter zur Beschreibung der im Verlauf des Desorptionsvorganges erzeugten instationären Signalverläufe gegeben. Schließlich erfolgt die Darstellung wichtiger Kenngrößen für die Beschreibung des Messsystems. Dies sind im Wesentlichen der durch das Thermodesorptionsverfahren erzielbare Anreicherungsgrad und dessen Auswirkung auf die untere Nachweisgrenze des Messverfahrens sowie die Selektivität und Sensitivität der Sensoren.

### 5.1 Modelle zur Darstellung von Messsignalen

Die Schaltung zur Messwerterfassung im Air Check Messsystem ermittelt für jeden der acht Sensoren des Arrays eine spezifische Spannung  $U$ , die im Folgenden als Messsignal bezeichnet wird. Zwischen dem Messsignal  $U$  und der Leitfähigkeit  $G$  der entsprechenden Sensormembran besteht eine Proportionalität nach Gleichung 4.9 (vgl. Kapitel 4.4.5.2).

Unterschiedliche Grundsignale  $U_0$  der acht Sensoren des Arrays auf einer Air Check Sensorkarte ergeben sich aus den differierenden Grundleitfähigkeiten der Membranen. Sie werden hervorgerufen durch die variierenden Bestandteile und die Zusammensetzung der einzelnen Membranen [95]. Das Grundsignal  $U_0$  wird unter Standardbedingungen bestimmt. Als Standardbedingungen für Messungen sind im Air Check eine Temperatur von 309,4 K und eine Atmosphäre trockener synthetischer Luft apparativ festgelegt. Zusätzliche Varianzen im Grundsignal für Sensoren mit derselben Membranzusammensetzung entstehen aus Schwankungen in der Dicke der Sensormembranen [130]. Die Schwankungen werden durch den Herstellungsprozess der Sensoren hervorgerufen (vgl. Kapitel 4.4.2).

Das Messsignal  $U$  eines Sensors während des Messverlaufs setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Es besteht aus einem Grundsignal  $U_0$ , das in trockener synthetischer Luft gemessen wird, und einem zusätzlichen, von der Konzentration  $c$  der zu messenden Kompo-

nente(n) abhängigen Signalanteil. Das Differenzsignal  $\Delta U$  beschreibt diesen Sachverhalt nach Gleichung 5.1.

$$\Delta U (c) = U (c) - U_0 \quad (\text{Gl. 5.1})$$

Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Beziehung ist, dass die Temperatur während der Messung konstant gehalten wird, da sowohl das Grundsignal als auch der konzentrationsabhängige Signalanteil des Messsignals eine Abhängigkeit von der Temperatur besitzen.

Das Messsignal  $U$  lässt sich in unterschiedlicher Form als Funktion von Analytkonzentrationen darstellen. Drei wichtige Modelle zur Auftragung des Signals gegen die Analytkonzentration zeigt Tabelle 5-1.

**Tab. 5-1:** Zusammenstellung der wichtigsten Modelle zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit von Messsignalen der Gassensoren mit leitfähigen Polymermembranen.

Modell	Mathem. Zusammenhang
Messsignal	$U (c)$
Differenzsignal	$\Delta U (c) = U (c) - U_0$
Relativsignal	$U_R (c) = (U (c) - U_0) / U_0$

Von grundsätzlicher Bedeutung ist zunächst das Messsignal  $U(c)$ , das vom Messgerät aufgezeichnet wird. Es ist abhängig von der Analytkonzentration, aber auch der Dicke der Polymermembran und deren Zusammensetzung. Dasselbe gilt für das Differenzsignal. Für diese Signalmodelle ist eine Auftragung gegen Analytkonzentrationen also abhängig von herstellungsbedingten Varianzen. Die Vergleichbarkeit von Messergebnissen mit verschiedenen Sensoren derselben Membranzusammensetzung ist aufgrund dieser Varianzen ohne Rekalibration nur mit sehr großen Toleranzen gegeben (vgl. Kapitel 4.4.2) [124].

Aus diesem Grunde ist das geeignetste Signalmodell zur Beschreibung von konzentrationsabhängigen Signalverläufen das der relativen Signaländerung. Durch den Normierungsschritt einer Division durch das Grundsignal wird dabei der negative Einfluss der Varianzen im Herstellungsprozess weitestgehend reduziert. Das resultierende Relativsignal ist damit eine

nahezu ausschließlich von der Konzentration und der Selektivität des Sensors abhängige Größe. Die Verwendung des Relativsignals ermöglicht so die Vergleichbarkeit der Signalverläufe von Sensoren derselben Membranzusammensetzung in unterschiedlichen Sensorarrays. Die Darstellungsform sichert ebenso die Vergleichbarkeit von Messungen mit mehreren Sensorkarten untereinander.

## 5.2 Kenngrößen für die Analyse instationärer Messsignale

Der zeitliche Verlauf der Desorption von angereicherten Proben im Air Check Messsystem erzeugt eine Folge sich kontinuierlich ändernder Konzentrationsverläufe für die Probenbestandteile. An den Sensoren im Array induzieren die sich kontinuierlich ändernden Konzentrationsverläufe einen entsprechenden instationären Signalverlauf. Der sich kontinuierlich verändernde Signalverlauf für das Thermodesorptionsverfahren wird im Folgenden als transienter Signalverlauf bezeichnet.

Für jeden einzelnen Analyten ergibt der im Desorptionsvorgang erzeugte Konzentrationsverlauf im Idealfall die Signalform eines Gaußpeaks. Diese Signalform ist auch bei der Detektion von Analyten in der Chromatographie mit unselektiven Detektoren, z.B. dem FID, zu finden. Das auf einem Array von Gassensoren basierende Messsystem Air Check liefert darüber hinaus zusätzliche Informationen durch die Selektivität der einzelnen Sensoren.

Zur Beurteilung und Auswertung transientser Signalverläufe können verschiedenste signalbeschreibende Parameter herangezogen werden. Einige einfach zu bestimmende Parameter zur Auswertung dieser transienten Signale sind:

- die Signalthöhe im Maximum
- die Signalfläche
- die Signalhalbwertsbreite und die Signalbasisbreite
- der Zeitpunkt des Erreichens eines Signalmaximums

Im Folgenden werden einige dieser Parameter zur qualifizierenden und quantifizierenden Beschreibung angereicherter Gasproben beschrieben.

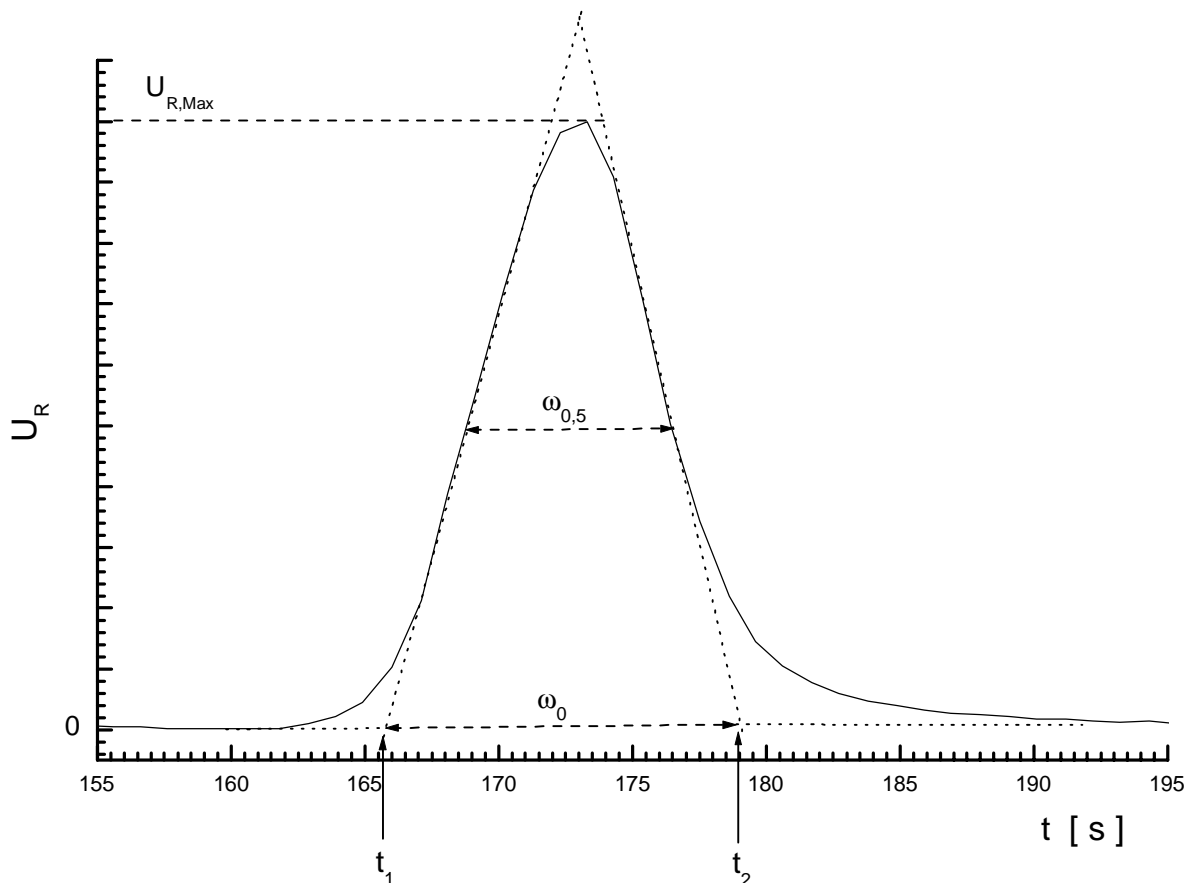
### **5.2.1 Signalthöhe des Maximums**

Der einfachste Ansatz zur Beschreibung eines Signals mit transientem Verlauf besteht in der Ermittlung der Höhe des Signals im Maximum (Abb. 5-1). Wie in Kapitel 7.1.5 gezeigt werden wird, ist die Signalthöhe im Maximum  $U_{R,Max}$  unter vergleichbaren Desorptionsbedingungen direkt proportional zur Konzentration. Die Proportionalität gilt, solange das Signal die symmetrische Form eines Gaußpeaks besitzt. Ändert sich die Signalform allerdings hin zu asymmetrischen Signalformen, ist ein linearer Zusammenhang nicht mehr gegeben. Dies kann aufgrund von Sättigungseffekten wie z.B. bei der Messung größerer Mengen von schwerflüchtigen Substanzen der Fall sein (vgl. Kapitel 7.4).

### **5.2.2 Signalbreite**

Neben der Höhe des Signalmaximums spielen verschiedene Signalbreitenparameter eine wichtige Rolle bei der Beurteilung transientser Signale.

Wichtige Breitenparameter zur Beschreibung der Signalform und Bestimmung von Signalflächen sind die Basisbreite  $\omega_0$  und die Halbwertsbreite  $\omega_{0,5}$ . Die Basisbreite wird durch Anlegen der Wendetangenten an den Signalverlauf ermittelt. Ihre Größe ist durch die Differenz der Schnittpunkte beider Tangenten mit der Grundlinie bestimmt. Dieses Verfahren zur Bestimmung der Signalbasisbreite wird als Triangulationsverfahren bezeichnet.



**Abb. 5-1:** Typische Ansprechkurve für die Desorption eines angereicherten Analyten mit dem Air Check. Die Ermittlung der Signalbreitenparameter aus dem instationären Signalverlauf einer Ansprechkurve erfolgt nach unterschiedlichen Methoden. Die Signalhalbwertsbreite  $\omega_{0,5}$  und die Breite in 0,15 % und 0,85 % der Signalthöhe können direkt aus den Ansprechkurven in der entsprechenden Höhe bestimmt werden. Die Signalbasisbreite  $\omega_0$  hingegen erfordert die Bestimmung der Wendetangenten des Signals. Die Differenz  $t_1 - t_2$  der Schnittpunkte der Wendetangenten mit dem Grundsignal ist als Signalbasisbreite  $\omega_0$  definiert. Die Signalthöhe im Maximum  $U_{R,Max}$  kann dem Maximalwert der Ansprechkurve direkt entnommen werden (vgl. Kapitel 5.2.1).

Die Signalbreite kann für unterschiedliche Signalthöhen aus der Differenz der Schnittpunkte von grundlinienparallelen Linien mit den beiden Signalfanken eines Desorptionssignals ermittelt werden. Von besonderer Bedeutung sind die Signalbreite an der Basis  $\omega_0$  und die Signalbreite in halber Höhe  $\omega_{0,5}$ , die so genannte Signalhalbwertsbreite.

Die Basisbreite  $\omega_0$  wird im Allgemeinen als Parameter für die Bestimmung der Auflösung chromatographischer Trennsysteme eingesetzt. In dieser Arbeit wird sie für den Vergleich des Ansprechverhaltens der Sensoren des Air Check Messsystems mit einem FID und zur Bestimmung des Desorptionsvolumens Verwendung finden. Die Signalhalbwertsbreite  $\omega_{0,5}$  wird bestimmt als Breite des Signals in halber Höhe und kann als Parameter für einen einfachen Integrationsalgorithmus verwandt werden [131].

### 5.2.3 Signalfläche

Kleine Änderungen von Verfahrensparametern können einen erheblichen Einfluss auf die Höhe des Relativsignals im Maximum besitzen. Aus diesem Grund ist die quantitative Auswertung von transienten Messsignalen über die Signalhöhe im Maximum mit einem aus der Unsicherheit der Verfahrensbedingungen resultierenden Fehler verbunden. Bei einem Abweichen der Signalsymmetrie vom Gaußverlauf ist des Weiteren die in Kapitel 5.2.1 beschriebene Proportionalität zwischen Signalhöhe und Analytkonzentration nicht mehr gegeben. Für die Signalfläche des gesamten Signals gilt jedoch auch bei Peakasymmetrie weiterhin die Proportionalität zur Konzentration (vgl. Kapitel 7.4).

Für transiente Signalverläufe wird deshalb zur quantitativen Auswertung der Konzentrationsabhängigkeit häufig die Signalfläche  $A_{\text{Sig}}$  anstelle der Höhe des Signalmaximums  $U_{\text{R,Max}}$  herangezogen. Die Bestimmung der Signalfläche macht die Festlegung von Integrationsgrenzen erforderlich. Dazu wird eine grundlinienparallele Basislinie an das zu integrierende Signal angelegt.

Während der Desorptionsphase kann es zu kleineren Schwankungen des Grundsignals aufgrund von Temperaturänderungen im Messraum der Air Check Sensorkarte kommen. Weiterhin verursachen geringfügige Veränderungen der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases aufgrund unterschiedlicher Dichten der Adsorbenspackung ebenfalls Grundsignalschwankungen. Diese Schwankungen können im Verlauf der Desorption in Summe zu einer Drift des Relativsignals auf einen Messwert von bis zu  $1,5 \cdot 10^{-3}$  führen. Für die Festlegung einer Basislinie wird daher die Grundsignalparallele in einer Höhe des Relativsignal von  $1,5 \cdot 10^{-3}$  gewählt.

Als Peak wird jede Folge von Messwerten gewertet, die ein Maximum bei einem Messwert von mehr als  $1,5 \cdot 10^{-3}$  aufweist. So kann sichergestellt werden, dass die Integrale ausschließlich durch den Analyten bestimmt werden. Integrationen von Peaks werden nach Gleichung 5.2 zwischen den Schnittpunkten der Grundlinienparallele mit der steigenden Signalflanke  $t_{A1}$  und der fallenden Signalflanke  $t_{A2}$  durchgeführt.

$$A_{\text{Sig}} = \int_{t_{A1}}^{t_{A2}} U_{\text{R}}(t) dt \quad (\text{Gl. 5.2})$$

Die Integration von Einzelsignalen nach diesem Verfahren stellt kein Problem dar.

Treten mehrere aufeinander folgende Signale auf, ohne dass dazwischen die Basislinie erreicht wird, so wird die Festlegung der Integrationsgrenzen problematisch. In diesem Fall ist der Einsatz von Algorithmen zur Korrektur der Signalüberschneidung erforderlich [131].

### **5.2.4 Lage des Signalmaximums**

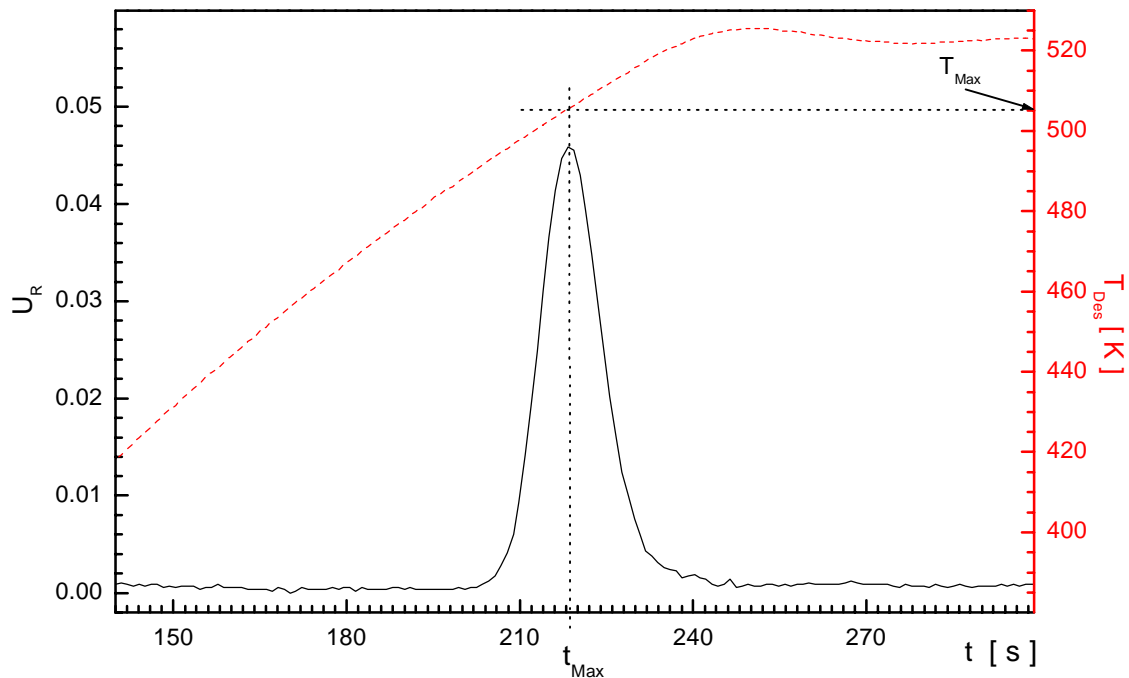
Im Air Check Messsystem erfolgt aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem Adsorbens und den angereicherten Substanzen eine zeitaufgelöste Desorption der Probenkomponenten im Verlaufe der Aufheizung. Daraus folgt, dass auch eine zeitaufgelöste Detektion zu beobachten ist.

In der Chromatographie ist die zeitliche Lage eines Signalmaximums im Verlauf einer Messung unter bestimmten Standardverfahrensbedingungen mit dem Begriff Retentionszeit verknüpft. Die so genannte Nettoretentionszeit wird dabei als Differenz zwischen dem Zeitpunkt des Auftretens eines Signalmaximums für eine Referenzsubstanz, die ein chromatographisches System in Totzeit passiert, und dem Zeitpunkt des Auftretens eines Signals für einen Analyten bestimmt [55,132]. Dieses Verfahren kann auf das Air Check Messsystem nicht übertragen werden, da keine Möglichkeit zur Messung der Totzeit und zur direkten Aufnahme einer Probe in das Probennehmerrohr gegeben ist. Aus diesem Grund wird die zeitliche Lage eines Signalmaximums mit dem Zeitpunkt  $t_{\text{Max}}$  seit Beginn einer Messung beschrieben.

Die Analyten einer Probe treten bei der Desorption im Air Check Messsystem aufgrund der stark eingeschränkten Trennfähigkeit der Adsorbensphase selten grundliniengetrennt auf. Es kommt bei Messungen an Proben mit mehreren Komponenten vielmehr häufig zu Signalüberlagerungen. Des Weiteren können bei der Messung unter bestimmten Umständen Verschiebungen in der Lage von Maxima auftreten. Dies ist insbesondere bei der Untersuchung größerer angereicherter Mengen von Substanzen mit niedrigem Sättigungsdampfdruck der Fall (vgl. Kapitel 7.4). Aus diesem Grunde können neben Maxima, die dem Desorptionszeitpunkt eines Analyten entsprechen, auch Überlagerungs- und Sättigungsmaxima auftreten. Das relativ starre Konzept der Retentionszeit aus der Chromatographie sollte deshalb nicht angewandt werden. Dennoch beinhaltet die Lage von Signalmaxima  $t_{\text{Max}}$  wesentliche Informationen über die Probe, insbesondere die Flüchtigkeit der beteiligten Substanzen, wie in Kapitel 7.1 gezeigt werden wird.

### **5.2.5 Effektive Desorptionstemperatur**

Die Lage von Signalmaxima ist abhängig vom Verlauf der Temperaturkennlinie des Thermo-desorbers. Um eine Zuordnung der Signallage zur aktuellen Thermo-desorbentemperatur treffen zu können, wird das Konzept der effektiven Desorptionstemperatur  $T_{\text{Eff}}$  eingeführt. Es nutzt die Temperatur des Desorbers  $T_{\text{Max}}$  zum Zeitpunkt des Auftretens eines Signalmaximums  $t_{\text{Max}}$  der Ansprechkurve als Bezugsgröße für die Ermittlung einer Signallage im Desorptionsverlauf (Abb. 5-2).



**Abb. 5-2:** Typischer Signalverlauf für die Desorption eines angereicherten Analyten bei gleichzeitiger Angabe der Temperatur des Thermodesorbers (rot). Die Analyten einer Probe werden im Verlauf des Desorptionsvorgangs abhängig von ihrer Affinität zum Adsorbens zu verschiedenen Zeitpunkten freigesetzt und erzeugen zu entsprechend unterschiedlichen Zeitpunkten  $t_{\text{Max}}$  der Messung ein im Idealfall gaußförmiges Signal. Diesem für eine Substanz bei gegebenen Verfahrensbedingungen charakteristischen Zeitpunkt wird die Temperatur des Desorbers als so genannte Desorptionstemperatur  $T_{\text{Max}}$  zugeordnet.

Während einer Messung tritt zwischen Desorption und Detektion einer Probenkomponente eine Verzögerung auf. Dieser Effekt ergibt sich daraus, dass die Probe durch das Leervolumen des Messsystems (ca. 700  $\mu\text{l}$ ) vom Adsorbens zum Sensor transportiert werden muss. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases von 7,5 mL/min kann die Verzögerung  $t_{\text{tot}}$  für die Passage des Systemleervolumens zu etwa 6 s berechnet werden.

Deshalb wird anstelle der gemessenen Desorptionstemperatur für das Signalmaximum  $T_{\text{Max}}$  [K] nach Gleichung 5.3 die um die Zeitdauer  $t_{\text{tot}}$  [s] für den Transport der Probe zum Sensor korrigierte effektive Desorptionstemperatur  $T_{\text{Eff}}$  [K] bestimmt.

$$T_{\text{Eff}} = T(t_{\text{Max}} - \Delta t_{\text{tot}}) \quad (\text{Gl. 5.3})$$



Sie kann während des näherungsweise linearen Verlaufs der Temperaturkennlinie in der Aufheizphase des Thermodesorbers bis etwa 515 K nach Gleichung 5.4

$$T_{\text{Eff}} = T_{\text{Max}} - V_{\text{tot}} \cdot v_T \cdot Q_D \quad (\text{Gl. 5.4})$$

mit Hilfe des Leervolumens  $V_{\text{tot}}$  (700  $\mu\text{l}$ ), der Strömungsgeschwindigkeit  $v_T$  [mL/min] des Trägergases und der Aufheizgeschwindigkeit  $Q_D$  [K/s] des Thermodesorbers berechnet werden.

Da die Temperaturkennlinie oberhalb von 515 K abknickt und mit sich verringernder Steigung gegen die Endtemperatur des Desorbers von 523 K verläuft, ist für Maxima bei Temperaturen von mehr als 515 K die graphische Ermittlung der effektiven Desorptionstemperatur erforderlich.

### 5.3 Kenngrößen für die Charakterisierung des Messsystems

Das Air Check Messsystem vereinigt die Anwendung von Sensoren mit einem Messverfahren, das durch eine dynamische Generierung von Konzentrationsprofilen im Verlauf der Desorption angereicherter Proben gekennzeichnet ist. Im folgenden Kapitel sollen einige grundlegende Parameter vorgestellt werden, die die Charakterisierung der Sensoren im Air Check erlauben und zusätzlich die Erweiterung des Messbereichs durch das Desorptionsverfahren beschreiben.

#### 5.3.1 Selektivität von Gassensoren

Das Air Check Messsystem detektiert gasförmige Kohlenwasserstoffe mit einem Array aus acht Polymergassensoren. Jeder dieser Sensoren besitzt eine individuelle Selektivität bezogen auf den einzelnen Analyten. Der Koeffizient der Sensorselektivität  $K_S$  ist nach Gleichung 5.5

$$K_S = \frac{c_M}{c_S} \quad (\text{Gl. 5.5})$$

definiert als Quotient der Konzentration einer zu messenden Komponente  $c_M$  [ppm] gegenüber der Konzentration einer Störkomponente  $c_S$  [ppm], die am Sensor ein gleich großes Signal auslöst [101,133].

Für die im Array eingesetzten gassensitiven Polymersensoren sind gemäß deren Funktionsprinzip, das auf Verteilungsgleichgewichten basiert [102], nur begrenzte Selektivitätsunterschiede zu erwarten.

### **5.3.2 Untere Nachweisgrenze der Gassensoren**

Die untere Nachweisgrenze eines Messverfahrens mit diskreten Messwerten ist gegeben durch die kleinste Gaskonzentration, die vom Messsystem mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% von einem Zustand Null unterschieden werden kann. Sie ist beim Dreifachen des Signalrauschen definiert, das aus der Standardabweichung des Blindwertes zu ermittelt ist. [134,135]. Die kleinste nachweisbare Konzentration (Nachweisgrenze, NWG) für einen Analyten wird in der Praxis graphisch aus der Kalibrierfunktion beim Messwert des Dreifachen Peak-zu-Peak -Rauschen ermittelt [136].

Das Peak-zu-Peak-Rauschen kann beim Standardmessverfahren des Air Check (vgl. Kapitel 4.5) im analytfreien Trägergasstrom vor Einschalten der Desorberheizung ermittelt werden. Für die Bestimmung der Kalibrierfunktionen der Sensoren wird das Sensorsignal im Gleichgewicht für vier unterschiedliche Konzentrationen der zu messenden Analyten ermittelt.

### **5.3.3 Anreicherungsgrad und Systemnachweisgrenze**

Das Thermodesorptionsverfahren nimmt eine Anreicherung der organischen Probenbestandteile gegenüber der Ausgangskonzentration in der Probe vor. Durch diese Anreicherung wird eine Verringerung der unteren Nachweisgrenze des Messverfahrens gegenüber der sensorischen Nachweisgrenze erzielt. Der Grad der Verringerung der unteren Nachweisgrenze kann durch den Anreicherungsgrad  $\alpha$  quantifiziert werden.

Der Anreicherungsgrad  $\alpha$  beschreibt den Quotienten aus dem Desorptionsvolumen  $V_{Des}$  und dem gesammelten Probenvolumen  $V_S$ . Als Desorptionsvolumen  $V_{Des}$  wird dabei das Volumen bezeichnet, in das die angereicherten Probenbestandteile thermisch freigesetzt werden.

Der Anreicherungsgrad  $\alpha$  errechnet sich nach Gleichung 5.6

$$\alpha = \frac{V_{\text{Des}}}{V_{\text{S}}} \quad (\text{Gl. 5.6})$$

als Quotient von Desorptionsvolumen  $V_{\text{Des}}$  und Probenvolumen  $V_{\text{S}}$ .

Das Desorptionsvolumen  $V_{\text{Des}}$  kann durch die festzulegenden Desorptionsbedingungen (Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases, Aufheizrate) beeinflusst werden (vgl. Kapitel 8) und fällt in der Regel um mehrere Dekaden geringer aus als das Probenvolumen  $V_{\text{S}}$ . Da das Desorptionsvolumen im Air Check durch die eingestellten konstanten Desorptionsbedingungen festgelegt ist, sind Veränderungen in der Größe des Anreicherungsfaktors nahezu ausschließlich von Veränderungen im Probenvolumen abhängig.

Aus dieser Gewichtung folgt, dass der maximal erreichbare Anreicherungsgrad  $\alpha_{\text{max}}$  für einen Analyten nach Gleichung 5.7 durch das maximal mögliche Probenvolumen bestimmt wird.

$$\alpha_{\text{max}} = \frac{V_{\text{Des}}}{V_{\text{D}}} \quad (\text{Gl. 5.7})$$

Das Probenvolumen ist begrenzt durch das Durchbruchvolumen  $V_{\text{D}}$  (vgl. Kapitel 3.4) der zu untersuchenden Komponenten. Nach Überschreiten dieses Volumens ist das Desorbiermaterial mit dem Analyten gesättigt. Es findet keine weitergehende Anreicherung statt.

Durchbruchsvolumina für gasförmige Proben mit Analytkonzentrationen bis zu 200 ppm werden normalerweise durch Elutionschromatographie ermittelt (vgl. Kapitel 3.4.1). Sie sind für viele Substanzen experimentell bestimmt worden. Sie bewegen sich zwischen wenigen ml für leichtflüchtige polare Substanzen wie z.B. Methanol und einigen hundert Litern für schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe. Für zahlreiche Kombinationen von Substanzen mit Adsorbentien zur Probenanreicherung können die experimentell ermittelten Werte der Literatur entnommen werden [55,76–79,137].

Die Größe des maximalen Anreicherungsgrades  $\alpha_{\text{max}}$  als Quotient von Durchbruchvolumen und Desorptionsvolumen nach Gleichung 5.7 gibt für einen konkreten Analyten Auskunft darüber, in welchem Umfang dessen Sensornachweisgrenze  $c_{\text{NG},n}$  mit Hilfe der Probenanreicherung im Air Check Messverfahren verbessert werden kann. Nach Gleichung 5.8 gilt für die theoretisch erreichbare Systemnachweisgrenze  $c_{\text{SNG},n}$  unter Verwendung des Probenanreicherungsverfahrens für einen Sensor im Air Check:

$$c_{\text{SNG},n} = c_{\text{NG},n} \cdot \alpha_{\text{max}} = \frac{c_{\text{NG},n} \cdot V_{\text{Des}}}{V_{\text{D}}} \quad (\text{Gl. 5.8})$$

Voraussetzung für die Vergleichbarkeit der Systemnachweisgrenzen ist, dass Desorberdimensionierung und Verfahrensbedingungen konstant gehalten werden.

### 5.3.4 Trennleistung

Für die Ermittlung geeigneter Verfahrensbedingungen bei der Desorption von Proben, die mehrere Analyten enthalten, ist es erforderlich, ein Maß für die Trennleistung des Air Check Messsystems zu bestimmen.

Als Maßangabe zum Vergleich der Trennleistung in chromatographischen Anwendungen wird neben der Trennstufenzahl  $n_{\text{eff}}$  [132] in der Regel die Trennzahl TZ verwandt. Diese Zahl macht eine Aussage darüber, wie viele weitere Peaks zwischen zwei benachbarten Signalen einer homologen Reihe Platz finden [138].

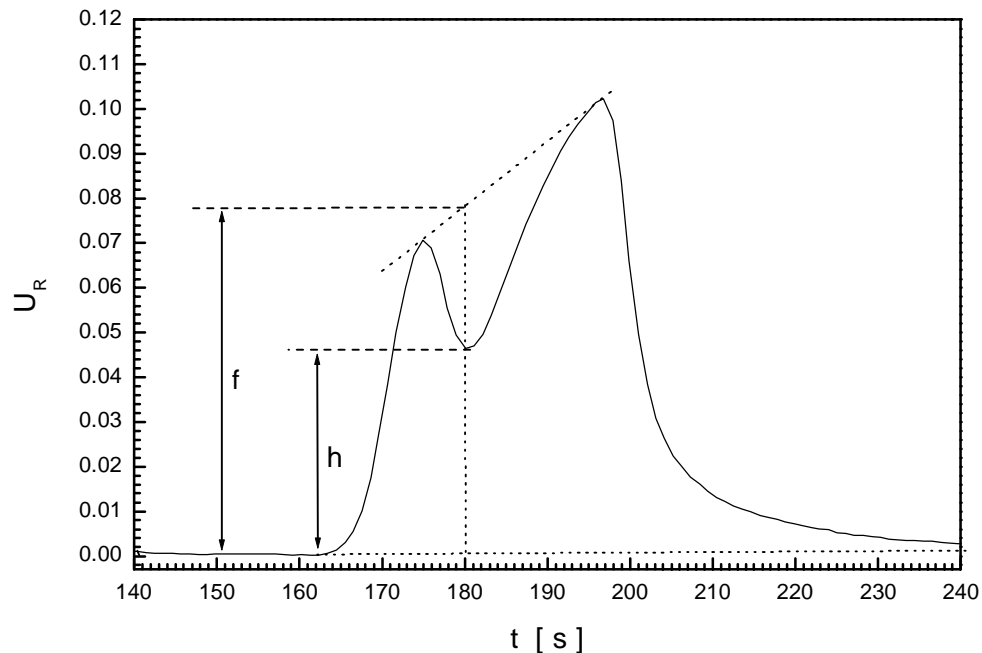
Für die Ermittlung der Trennzahl ist allgemein das Verfahren nach Gleichung 5.9

$$\text{TZ} = \frac{t_{\text{Ret},2} - t_{\text{Ret},1}}{(\omega_{0,2} - \omega_{0,1})/2} - 1 \quad (\text{Gl. 5.9})$$

mit der Bestimmung der Differenz der Retentionszeiten der Einzelsignale  $t_{\text{Ret},i}$  und der Signalbasisbreiten  $\omega_{0,i}$  gültig [131]. Die Signalbreite wird dabei durch das in Kapitel 5.2.2 (Abb. 5-1) beschriebene Triangulationsverfahren gewonnen. Das Verfahren ist allerdings nur bei symmetrischen Signalen und weitgehender Grundlinientrennung der Signale sinnvoll einsetzbar.

Für die Desorption der organischen Analyten vom Adsorbermaterial Tenax<sup>®</sup> im Air Check Messverfahren gilt, dass bei Siedepunktsdifferenzen der Analyten von wenigen Grad in der Regel keine Grundlinientrennung zu beobachten ist. Aus diesem Grund wird für die Beurteilung der Trennleistung des Air Check Messsystems eine Methode eingeführt, die nach Pauschmann genutzt werden kann, um bei nicht getrennten Signalen über die Signalhöhe des Minimums relativ zu den benachbarten Maxima den erreichten Trennungsgrad zu beurteilen [139].

Das Vorgehen zur Ermittlung des nach dieser Methode zu bestimmenden Auflösungskoeffizienten wird anhand einer Beispielansprechkurve für die Desorption eines Gemisches von Decan und Undecan in Abbildung 5-3 aufgezeigt:



**Abb. 5-3 :** Darstellung des Verfahrens zur Ermittlung der Trennleistung anhand des typischen Signalverlaufs für die Desorption eines binären Gemischs zweier Analyten mit dem Air Check. Das Verfahren zur Ermittlung des Auflösungskoeffizienten  $\vartheta$  verwendet die Höhe des Relativsignals im Minimum  $h$  im Vergleich zum mittleren Relativsignal der benachbarten Maxima  $f$  nach Gleichung 5.10. Dargestellt ist eine Beispielsprechkurve des Sensors 1 für eine Gemischprobe der Analyten Decan (Maximum 1) und Undecan (Maximum 2).

Für nicht getrennte Signale ist der Auflösungskoeffizient  $\vartheta$  über die mittlere Höhe des Relativsignals  $f$  zwischen den benachbarten Maxima und die Höhe des Relativsignals  $h$  im Minimum definiert. Zur Bestimmung des Koeffizienten wird eine Verbindungslinie zwischen den Maxima gezogen und zum Zeitpunkt des Erreichens des Minimums das Lot gefällt.

Nach Gleichung 5.10

$$\vartheta = \frac{(f - h)}{f} \quad (\text{Gl. 5.10})$$

kann zu diesem Zeitpunkt aus dem Verhältnis des mittleren Relativsignals der Maxima  $f$  und des Relativsignals im Minimum  $h$  der Auflösungskoeffizient  $\vartheta$  bestimmt werden.

Konvergiert der Auflösungskoeffizient gegen einen Wert von 0, so ist kein Minimum zwischen benachbarten Signalen zu beobachten. Für einen Auflösungskoeffizienten, der gegen einen Wert von 1 konvergiert, gilt hingegen, dass eine vollständige Trennung benachbarter Signale

bis zur Grundlinie erreicht worden ist. Die Messung von Substanzgemischen mit Komponenten ähnlicher Flüchtigkeit und Ausgangskonzentration mit dem Air Check Messsystem zeigt typischerweise Werte des Auflösungskoeffizienten in Größenordnungen zwischen 0,3 und 0,8. Demzufolge ist die Signalhöhe des Minimums für diesen Fall in näherungsweise der halben Höhe zwischen den Maxima zu finden.

## 6 Untersuchungen zur Empfindlichkeit des Air Check Messsystems

Die untere Nachweisgrenze der Sensoren im Air Check Messsystem ist definitionsgemäß durch das Dreifache des Signalrauschens des Messsystems bestimmt [134,135]. Für die im Gerät eingesetzten Polymergassensoren ist bei einer Stabilität der Temperierung des Arrays von  $\pm 0,1$  K eine Sensornachweisgrenze in tiefen ppm-Konzentrationen zu erwarten [26,95]. Eine unzureichende Nachweisgrenze von Messgeräten mit Polymergassensoren ist neben Stabilitätsproblemen einer der Hauptgründe für deren bis dato geringe Verbreitung in der praktischen Anwendung.

Die vorliegende Arbeit setzt an dieser Stelle mit der Integration des Probenanreicherungsverfahrens in das Air Check Messsystem an. Das Verfahren nutzt die Anreicherung der zu messenden Komponenten aus großen Probenvolumina und deren Wiederfreisetzung und Messung in einem um einige Dekaden kleineren Volumen. Dadurch wird die Messung von Substanzen mit dem Sensorarray auch in Ausgangskonzentrationen weit unterhalb der Sensornachweisgrenze möglich gemacht.

Zur Charakterisierung der sich aus dem Anreicherungsverfahren ergebenden Systemnachweisgrenze wird ein Verfahren zu deren Abschätzung entwickelt. Dazu wird aus der Kalibrierfunktion der Sensoren die Sensornachweisgrenze bestimmt und über literaturbeschriebene Anreichervolumina das maximal anzureichernde Probenvolumen ermittelt. Dieses Verfahren ermöglicht auch die Abschätzung problemangepasster Probenvolumina. Es soll am Beispiel eines schwerflüchtigen Analyten für Proben mit niedrigen Konzentrationen im tiefen ppb-Bereich getestet werden.

Ein weiteres Problem für den praktischen Einsatz von Polymersensoren stellt deren erhebliche Querempfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeit dar [140,141]. Dieses Problem führte bereits dazu, dass Messgeräte mit einem Array von Sorptionssensoren als teure Feuchtigkeitssensoren diskreditiert wurden. Für die Lösung dieses Problems soll ein Lösungsansatz durch das Probenanreicherungsverfahren erläutert werden. Aufgrund der Eigenschaften des eingesetzten Adsorbens wird es möglich, eine Abreicherung der Feuchtigkeit gegenüber den zu messenden mittel- und schwerflüchtigen Substanzen in der Probenmatrix zu erzielen. Gleichzeitig findet die Detektion der zu messenden Substanzen zeitlich verschoben gegenüber der Detektion der Probenfeuchtigkeit statt.

## 6.1 Charakterisierung der Nachweisgrenze des Air Check Messsystems

Im Air Check Messsystem ist ein Modul zur Probenanreicherung implementiert. Ziel ist es, durch die Nutzung des Anreicherungsverfahrens in diesem Modul die Systemnachweisgrenze gegenüber der Sensornachweisgrenze um einige Dekaden zu verbessern. Im Messsystem wird ein Array von acht Sensoren eingesetzt. Die Systemnachweisgrenze beschreibt dabei ein Signal, bei dem von einer sicheren Detektion einer Substanz ausgegangen werden kann. Für das Array bezieht sich die Bestimmung der Systemnachweisgrenzen deshalb auf den empfindlichsten Sensor.

Den Umfang der Verbesserung der Nachweisgrenzen gegenüber der rein sensorischen Messung für ein Probenvolumen  $V_S$  beschreibt der in Kapitel 5.3.3 definierte Anreicherungsfaktor  $\alpha$ . Der maximal erreichbare Anreicherungsfaktor  $\alpha_{\max}$  verknüpft nach Gleichung 5.8 die Systemnachweisgrenze  $c_{\text{SNG},n}$  und die Sensornachweisgrenze  $c_{\text{NG},n}$  eines Analyten  $n$  für dessen maximales Probenvolumen  $V_D$ .

Für die Abschätzung von Systemnachweisgrenzen ist neben dem aus dem Desorptionsvolumen  $V_{\text{Des}}$  und dem Durchbruchvolumen  $V_D$  berechenbaren maximal erzielbaren Anreicherungsfaktor  $\alpha_{\max}$  die Kenntnis der Sensornachweisgrenze  $c_{\text{NG},n}$  erforderlich. Für einige Modellanalyten wird daher im folgenden Kapitel eine Charakterisierung der Einzelsensoren im Array hinsichtlich der Sensornachweisgrenze und der Empfindlichkeit durchgeführt.

Mit diesen Daten kann unter Nutzung literaturbeschriebener Durchbruchsvolumina die theoretisch erreichbare Systemnachweisgrenze bestimmt werden. Des Weiteren ermöglicht eine einfache Auftragung von Probenvolumina gegen die sich verringernde Systemnachweisgrenze die Abschätzung sinnvoller Probenvolumina für Messaufgaben in bestimmten Konzentrationsbereichen.

Im Rahmen einer Messreihe wird abschließend die praktische Relevanz der theoretisch berechneten Nachweisgrenze an einem Beispielanalyten überprüft.

### 6.1.1 Empfindlichkeit und untere Nachweisgrenze der Gassensoren

Die Sensornachweisgrenze der acht Polymergassensoren eines Sensorarrays ist aus dem dreifachen Signalrauschen zu ermitteln. Das Signalrauschen wird im Wesentlichen bestimmt durch das Rauschen der Auswerteelektronik und die Genauigkeit der Sensortemperierung.

In einer früheren Arbeit ist gezeigt worden, dass sowohl die Grundleitfähigkeit eines Sensors als auch die Konzentration der Analyten in der gassensitiven Membran, die zur Änderung



dieser Leitfähigkeit führen, eine Abhängigkeit von der Temperatur besitzen [26]. Da die Konzentration der zu messenden unbekannt Komponenten von deren Dampfdruck abhängig ist, ist eine Temperierung des Sensors erforderlich. Die Sensortemperierung des Air Check gewährleistet eine Konstanz der Messtemperatur von  $\pm 0,1$  K.

Das Rauschverhalten der Auswertelektronik erreicht für das Grundsignal eine Größe von  $\pm 0,1$  mV. Bei einem Messbereichsendwert von 2 V entspricht diese einem relativen Signalrauschen von  $\pm 0,005$  % des Messbereichsendwerts. Die untere Nachweisgrenze liegt bei diesen Rahmenbedingungen für die eingesetzten Membranen für mittel- und schwerflüchtige organische Analyten im tiefen ppm-Bereich.

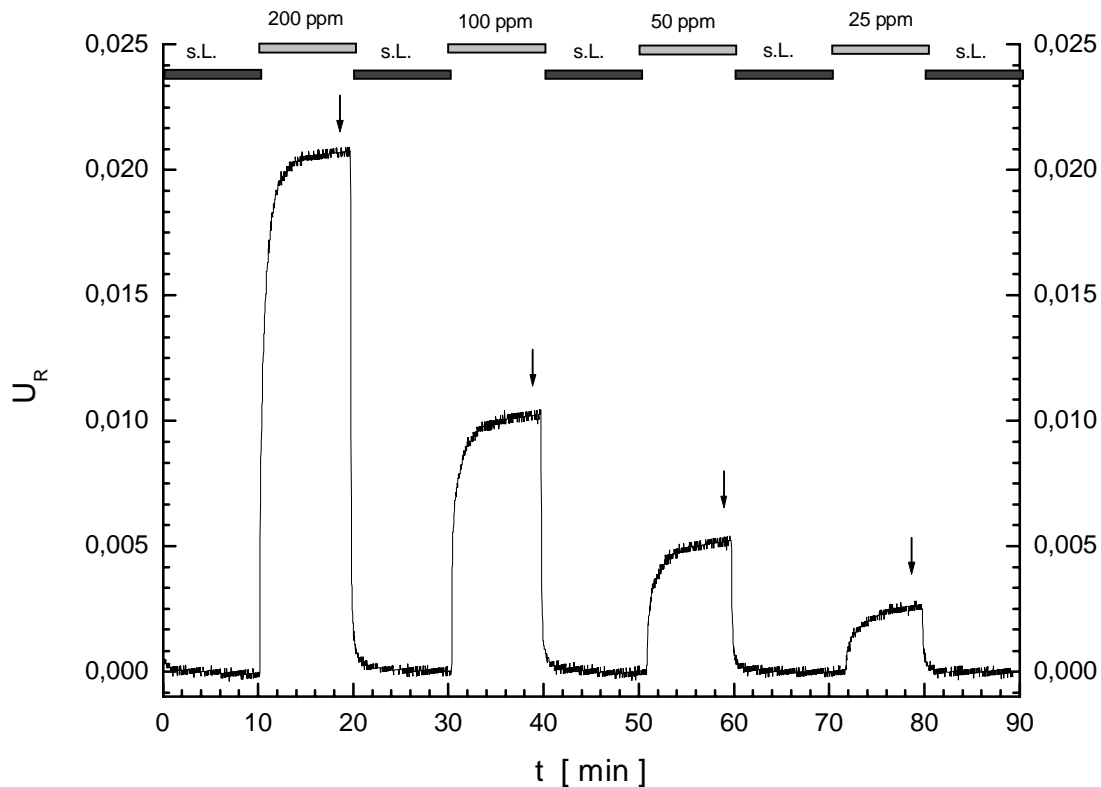
Um die Berechnung von Systemnachweisgrenzen für einen Analyten nach Gleichung 5.2.3 zu ermöglichen, ist die Kenntnis der Sensornachweisgrenze für die einzelnen Sensoren bzw. Polymermembranen erforderlich. Diese wird deshalb für das Standardarray des Air Check bestimmt.

Dazu werden Messungen mit Konzentrationsreihen ausgewählter Analyten aus der Gruppe der n-Alkane und der Ketone im Wechsel mit synthetischer Luft vorgenommen. Die Gaskonzentrationen werden von der im Kapitel 4.7.1 beschriebenen Gasmischanlage generiert. Aus der Toleranz der Gasmischanlage ergibt sich der in den Kalibrierfunktionen aufgezeigte Fehler der generierten Konzentration.

Das Array wird vor Beginn der jeweiligen Messreihe mit einem Analyten 10 Minuten mit synthetischer Luft gespült. Dies gewährleistet ein stabiles Grundsignal aller Sensoren. Anschließend wird der Analyt in den zu messenden Konzentrationen für jeweils 10 Minuten im Wechsel mit synthetischer Luft über das Array geleitet.

Das Messsignal wird, wie in der Ansprechkurve in Abbildung 6-1 durch den Pfeil veranschaulicht, im Gleichgewichtszustand des Sensors ermittelt. Anschließend wird mit synthetischer Luft gespült. Grundsignal und Signalrauschen werden vor Beginn der Messreihe für den Einzelanalyten in trockener synthetischer Luft durch Mittelung über 60 diskrete Werte in einem Zeitraum von einer Minute bestimmt.

Die Ansprechkurve des Sensors 1 (Membran E3) im Standardarray für eine Konzentrationsreihe des Analyten 2-Pentanon zeigt Abbildung 6-1.



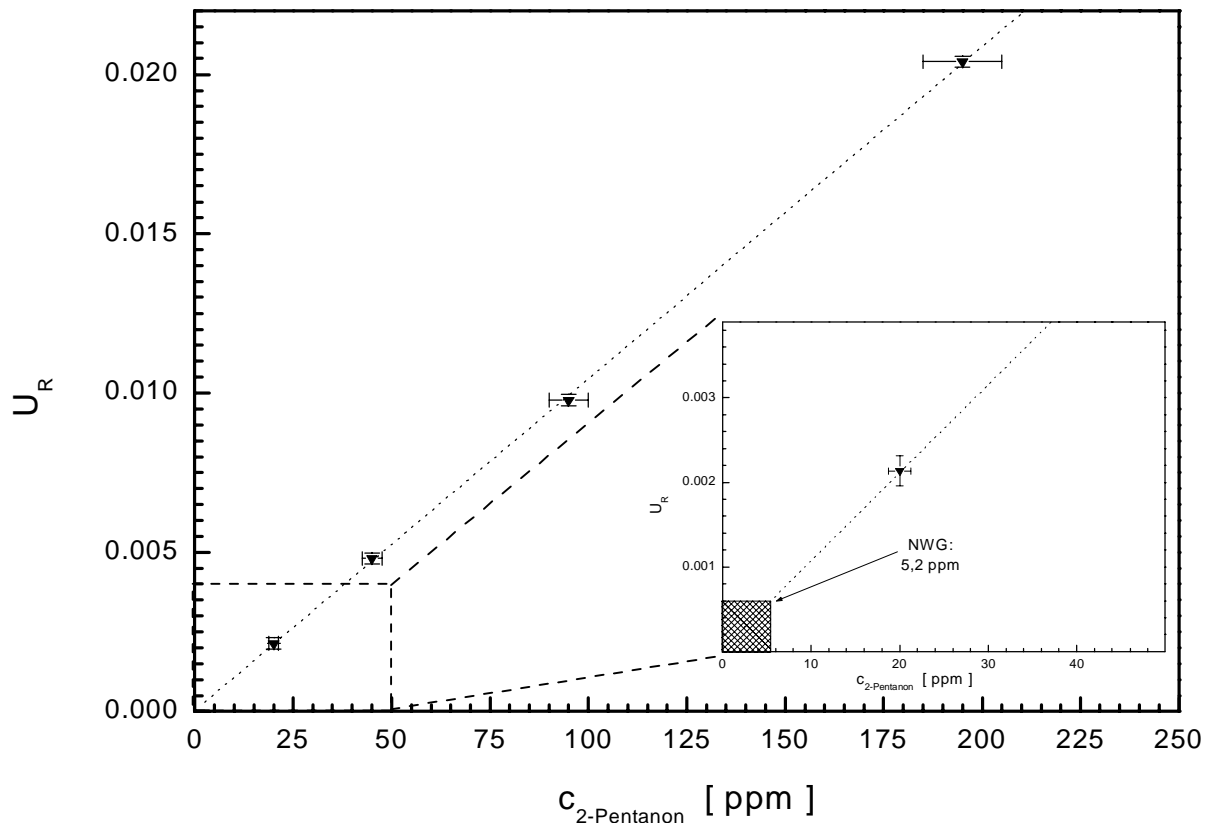
**Abb. 6-1:** Ansprechkurve des Sensors 1 (Membran E3) im Standardarray auf Luft mit 2-Pentanon in Konzentrationen von 200, 100, 50 und 25 ppm im Wechsel mit synthetischer Luft (s.L.). Der Messwert für die eingestellte Gaskonzentration wird nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes des Sensorsignals (Pfeil) aufgenommen. Danach wird erneut mit synthetischer Luft gemessen. Das Grundsignal wird durch Mittelung über 60 diskrete Werte innerhalb der letzten Minute vor Zuschalten des Probengases bestimmt.

Die von der Gasmischanlage generierten Testgaskonzentrationen werden jeweils gegen das aus der Ansprechkurve ermittelte Relativsignal  $U_R$  aufgetragen. Für jeden der acht Sensoren im Array wird zusätzlich nach Gleichung 6.1 das relative Signalrauschen  $U_{RSD}$

$$U_{RSD} = \frac{U_{PP}}{U_0} \quad (\text{Gl. 6.1})$$

aus dem Peak-zu-Peak-Rauschen  $U_{PP}$  des Grundsignals  $U_0$  in synthetischer Luft während eines Zeitraums von 60 s vor Beaufschlagung mit dem Analyten ermittelt. Das Peak-zu-Peak-Rauschen wird dabei graphisch aus der Ansprechkurve bestimmt.

Die Auftragung der aus der Ansprechkurve in Abbildung 6-1 ermittelten Relativsignale gegen die Konzentration zeigt Abbildung 6-2. Durch lineare Regression wird aus dieser Auftragung die Kalibrierfunktion des Sensors für den entsprechenden Analyten ermittelt.



**Abb. 6-2:** Kalibrierfunktion des Sensors 1 (Membran E3) im Standardarray für den Analyten 2-Pentanon zur Ermittlung von Sensorempfindlichkeit und –nachweisgrenze. Die Größe des aufgetragenen Konzentrationsfehlers resultiert aus der Genauigkeit der Testgasgenerierung durch die Gasmischanlage (vgl. Kap. 4.7). Der Fehler in der Ablesung des Relativsignals ist aus dem Rauschen der Messelektronik von  $\pm 0,1 \text{ mV}$  berechnet. Aus der Kalibrierfunktion kann mit dem Dreifachen des relativen Signalrauschens ( $U_{RSD} = \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$ ) die Nachweisgrenze graphisch zu 5,2 ppm bestimmt werden.

Die Steigung der Kalibrierfunktion ist der Empfindlichkeit  $S$  des Sensors für den untersuchten Analyten proportional. Die Nachweisgrenze kann graphisch mit dem Dreifachen des relativen Signalrauschens  $U_{RSD}$  ermittelt werden.

In Abbildung 6-2 ist die Sensornachweisgrenze eingezeichnet. Sie beträgt für den Sensor mit der Membran E3 5,2 ppm 2-Pentanon.

Die Tabellen 6-1 und 6-2 zeigen eine Übersicht der nach dieser Methode ermittelten Sensornachweisgrenzen  $c_{NG,n}$  für die acht im Standardarray des Air Check Messsystems eingesetzten Sensoren. Tabelle 6-1 stellt dazu die Messergebnisse für die drei mittel- und schwerflüchtigen n-Alkane Octan, Decan und Undecan zusammen. Tabelle 6-2 zeigt die Nachweisgrenzen für die Ketone Aceton, 2-Pentanon und Cyclohexanon. Neben der Nachweisgrenze ist auch die Empfindlichkeit der Sensoren für die verschiedenen Analyten angegeben. Die Empfindlichkeit ergibt sich aus der Steigung der jeweiligen Kalibrierfunktion.

**Tab. 6-1:** Übersicht über die ermittelte Sensorempfindlichkeit  $S$  und Sensornachweisgrenze  $C_{NG,n}$  der im Standardarray eingesetzten acht Gassensoren mit unterschiedlichen sensitiven Polymermembranen für einige mittel- und schwerflüchtige n-Alkane.

MEMBRAN NR.	$U_0$	$S_{OCTAN}$	$C_{NG,OCTAN}$	$S_{DECAN}$	$C_{NG,DECAN}$	$S_{UNDECAN}$	$C_{NG,UNDECAN}$
	[mV]	[ $\mu V \text{ ppm}^{-1}$ ]	[ppm]	[ $\mu V \text{ ppm}^{-1}$ ]	[ppm]	[ $\mu V \text{ ppm}^{-1}$ ]	[ppm]
E3	721,6	8,2	37	98	3,1	205	1,8
C5	877,3	5,0	60	40	7,5	104	2,9
A6	418,6	4,6	65	56	5,3	116	2,6
D22	1175,2	5,6	53	44	6,8	128	2,3
A1	412,8	7,3	41	74	4	171	1,8
A7	371,6	4,9	61	66	4,5	143	2,1
A43	318,7	4,1	73	34	9	97	3,1
E1	648,2	6,4	47	79	3,8	151	2,0

**Tab. 6-2:** Übersicht über die ermittelte Sensorempfindlichkeit  $S$  und Sensornachweisgrenze  $C_{NG,n}$  der im Standardarray eingesetzten acht Gassensoren mit unterschiedlichen sensitiven Polymermembranen für ein leicht-, ein mittel- und ein schwerflüchtiges Keton.

MEMBRAN NR.	$U_0$	$S_{ACETON}$	$C_{NG,ACETON}$	$S_{2-PENTANON}$	$C_{NG,2-PENTANON}$	$S_{CYCLOHEXANON}$	$C_{NG,CYCLOHEX.}$
	[mV]	[ $\mu V \text{ ppm}^{-1}$ ]	[ppm]	[ $\mu V \text{ ppm}^{-1}$ ]	[ppm]	[ $\mu V \text{ ppm}^{-1}$ ]	[ppm]
E3	721,6	2,7	110	75	5,2	117	2,6
C5	877,3	1,9	160	41	7,3	79	3,8
A6	418,6	2,1	145	45	6,7	101	3
D22	1175,2	1,1	280	17	18	29	10
A1	412,8	2,4	127	52	5,8	109	2,7
A7	371,6	0,9	330	55	5,5	33	9,1
A43	318,7	1,4	210	36	8,3	80	3,7
E1	648,2	1,6	190	53	5,6	96	3,1

Die Messergebnisse für Empfindlichkeit und Nachweisgrenze der Sensoren im Array in Tabelle 6-1 und 6-2 verdeutlichen, dass die weiter oben dargestellte Annahme von Sensornachweisgrenzen in tiefen ppm-Konzentrationen für mittel- und schwerflüchtige Substanzen gerechtfertigt ist und zur Abschätzung realisierbarer Systemnachweisgrenzen genutzt werden darf.

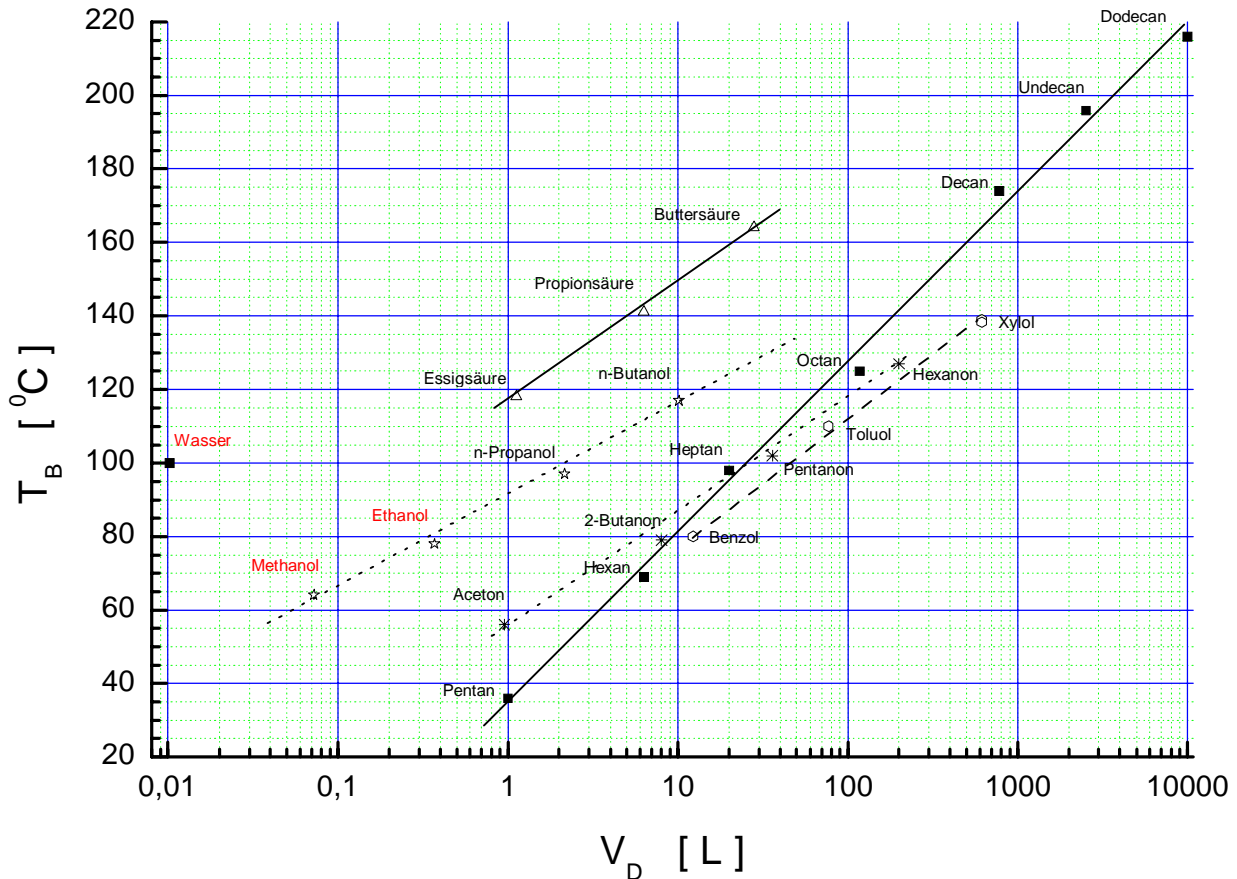
### **6.1.2 Probenahmekapazität des Adsorbermaterials**

Im Air Check Messsystem wird bevorzugt das Adsorbermaterial Tenax<sup>®</sup> TA zur Probenanreicherung eingesetzt. Handelsüblich dimensionierte Probenahmerohre besitzen einen Durchmesser von 4 mm und enthalten etwa 220 mg Tenax<sup>®</sup>. Die Probenkapazität dieser Probenahmerohre für den jeweiligen Analyten ist durch dessen physikalische Eigenschaften bestimmt. Sie wird quantifiziert durch das Durchbruchvolumen  $V_D$ , das dem maximal anreicherbaren Probenvolumen entspricht. Für Tenax<sup>®</sup> ist es für zahlreiche organische Substanzen bereits experimentell bestimmt worden und lässt sich im Regelfall aus der Literatur ermitteln [54,76-79].

Der Anreicherungsfaktor  $\alpha$  bei der Durchführung von Messungen mit dem Probenanreicherungsverfahren ist abhängig vom Verhältnis zweier Volumina zueinander, dem des Probenvolumens  $V_S$  und dem des Desorptionsvolumens  $V_{Des}$ . Die Größe des Probenvolumens kann maximal dem Durchbruchvolumen  $V_D$  entsprechen.

Das Durchbruchvolumen  $V_D$  ist bestimmt durch die physikalischen Eigenschaften des Analyten, insbesondere durch dessen Siedepunkt und Polarität [42,79,84,85,142]. Es kann durch die Variation der Adsorbensmenge sowie der Temperatur während des Anreicherungs Vorganges beeinflusst werden. Die beiden wichtigsten Verfahren zur Bestimmung des Durchbruchvolumens sind literaturbeschrieben (vgl. Kapitel 3.4.2 und 3.4.3).

Abbildung 6-3 zeigt eine Gegenüberstellung aus der Literatur zusammengetragener Durchbruchvolumina für einige im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Analyten. Der Siedepunkt  $T_B$  ist dazu für jede Substanz gegen deren Durchbruchvolumen  $V_D$  aufgetragen. Zusätzlich sind die Daten für weitere Substanzen aus homologen Reihen in die Zusammenstellung aufgenommen, um zu verdeutlichen, dass es innerhalb von Substanzgruppen einen Zusammenhang zwischen Siedepunkt  $T_B$  und Durchbruchvolumen  $V_D$  gibt.



**Abb. 6-3:** Auftragung der Durchbruchsvolumina  $V_D$  für einige Gruppen von organischen Analyten gegen deren Siedepunkt. Das angegebene Durchbruchsvolumen bezieht sich auf eine Adsorbenspackung von 200 mg Tenax<sup>®</sup> TA und eine Temperatur von 293 K während der Probenahme.

Die logarithmische Auftragung des Durchbruchsvolumens gegen den Siedepunkt der Substanzen zeigt, dass innerhalb von homologen Reihen ein näherungsweise linearer Zusammenhang zwischen dem Siedepunkt einer Substanz und dem Logarithmus von deren Durchbruchsvolumen besteht. Dieser Zusammenhang besteht aufgrund der Ähnlichkeit der polaren Eigenschaften der Substanzen innerhalb von homologen Reihen.

Der Auftragung kann weiter entnommen werden, dass es einen Trend zu großen Durchbruchsvolumina im Bereich von einigen hundert bis tausend Litern insbesondere für Substanzen mit hohen Siedepunkten und geringer Polarität gibt. Dies bedeutet, dass für die Probenahme derartiger Komponenten eine exakte Kenntnis der Durchbruchsvolumina und damit deren Bestimmung in der Regel nicht mehr erforderlich ist.

Für den Analyten Cyclohexanon sind beispielsweise keine literaturbeschriebenen Daten für das Durchbruchsvolumen bekannt. Dieser Analyt wird jedoch aufgrund seiner Schwerflüchtigkeit in einigen Beispielmessungen eingesetzt. Eine Analogiebetrachtung zu den Auftragungen in Abbildung 6-3. erlaubt für diesen Analyten den Schluss, dass sein Durchbruchsvolumen aufgrund seiner Zugehörigkeit zur homologen Reihe der Ketone und

seines hohen Siedepunkts von 152 °C auf jeden Fall bei Durchbruchsvolumina von mehr als 100 L zu finden ist.

Diese Abschätzung steht im Einklang mit der Tatsache, dass Probenvolumina oberhalb 100 L aus Gründen der zu langen Probenahmedauer (mindestens 3 h) keine praktische Relevanz finden. Somit kann für diesen und ähnliche schwerflüchtige Analyten auf die Bestimmung des Durchbruchsvolumens verzichtet werden.

### **6.1.3 Einfluss der Probenmenge auf das Desorptionsvolumen**

Wesentlichen Einfluss auf die Systemnachweisgrenze des Air Check und den Grad der Anreicherung im Messsystem hat das Trägergasvolumen, in das die Analyten einer Probe während der thermischen Desorption freigesetzt werden. Der einzelne Analyt desorbiert in der Regel mit transientem gaußförmigen Konzentrationsverlauf. Demzufolge sind die Grenzen des Desorptionszeitraumes nicht einfach zu bestimmen. Hilfsweise wird deshalb – wie in Abbildung 5-1 dargestellt worden ist – der Zeitraum zwischen den Schnittpunkten der Wendetangenten mit der Grundlinie, die Signalbasisbreite, zur Bestimmung des Desorptionsvolumens herangezogen.

Aus der Signalbasisbreite  $\omega_0$  lässt sich nach Gleichung 6.2 mit der im Gerät gemessenen Strömungsgeschwindigkeit  $v_T$  des Trägergases

$$V_{\text{Des}} = v_T \cdot \omega_0 \quad (\text{Gl. 6.2})$$

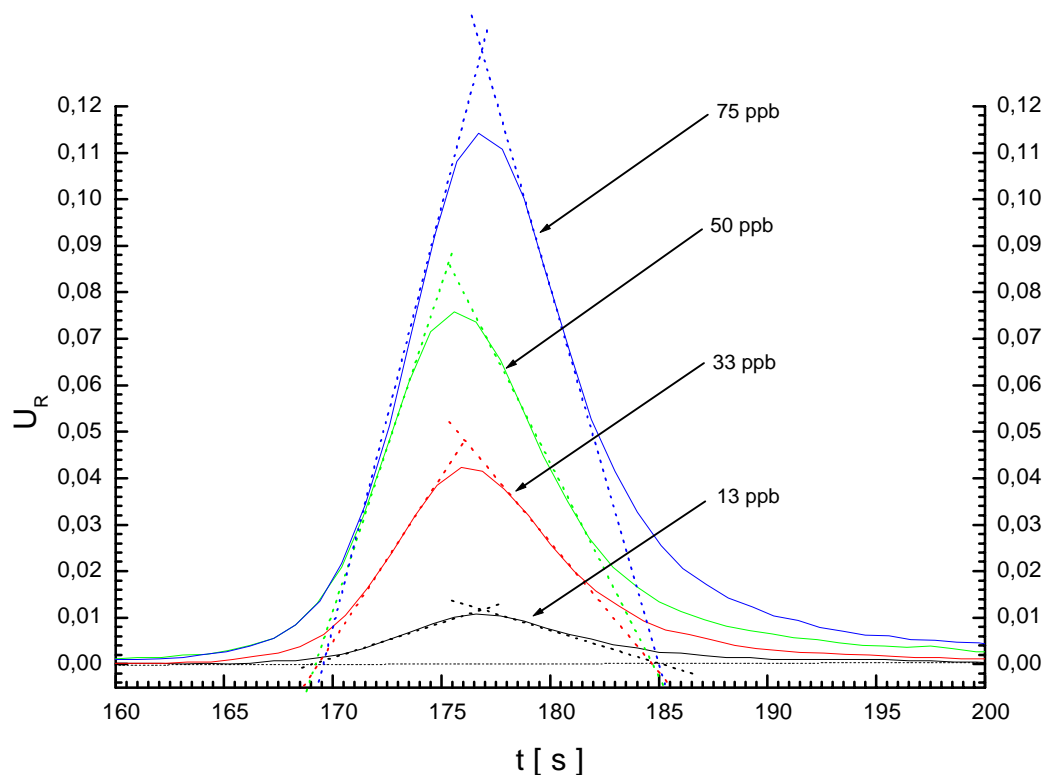
das Desorptionsvolumen  $V_{\text{Des}}$  berechnen.

Analyten werden in der Praxis mit stark unterschiedlichen Massenbeladungen – abhängig vom Probenvolumen und ihrer individuellen Konzentration in einer Probe – auf dem Adsorbens angereichert. Für die Extrapolation der Systemnachweisgrenzen ist es daher erforderlich, festzustellen, wie das Desorptionsvolumen  $V_{\text{Des}}$  vom Beladungsgrad abhängt. Ist es vom Beladungsgrad unabhängig, so sollte das Desorptionsvolumen  $V_{\text{Des}}$  eines Analyten für eine konstante Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases und eine feste Aufheizgeschwindigkeit als konstante Größe bestimmbar sein.

In einer Messreihe werden zur Untersuchung dieser Fragestellung nacheinander Proben des schwerflüchtigen Modellanalyten Cyclohexanon in Konzentrationen von 13, 33, 50 und 75 ppb angereichert. Die Testgasproben werden kontinuierlich mit Hilfe der Gasmischanlage aus einem zertifizierten Prüfgas mit einer Konzentration von 10 ppm generiert. Die Anreicherung

erfolgt aus einem Bypass-System am Testgasausgang der Gasmischanlage (vgl. Kapitel 4.7.1) mit der internen Probenahmepumpe des Air Check. Das Probenvolumen  $V_s$  beträgt für die gesamte Messreihe jeweils 10 L.

Die Ansprechkurven des Sensors 1 für die Desorption der einzelnen Cyclohexanon-Proben sind in Abbildung 6-4 zusammengefasst. Die Desorption wird unter Standardbedingungen, d.h. bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases von 7,5 mL/min und einer Aufheizrate von 2,24 K/s durchgeführt. Zur Ermittlung der Signalbasisbreite sind für jede Probe die graphisch ermittelten Wendetangenten an den Signalverlauf angelegt.



**Abb. 6-4 :** Ermittlung der Signalbasisbreite für die Ansprechkurven des Sensors 1 bei der Desorption unterschiedlich stark beladener Cyclohexanon-Proben. Die Proben mit Gehalten von 13 ppb, 33 ppb, 50 ppb und 75 ppb Cyclohexanon wurden mit einem Probenvolumen von 10 L aus dem Bypass-System der Gasmischanlage angereichert. Zur Berechnung des Desorptionsvolumens nach Gleichung 6.2 wird die Peakbreite durch das Anlegen von Wendetangenten an die Peakflanken und die Bestimmung von deren Schnittpunkten mit dem Grundsignal bestimmt.

Aus der Überlappung der Schnittpunkte der Wendetangenten mit dem Grundsignal kann gefolgert werden, dass die Signalbasisbreite bei festgelegten Verfahrensbedingungen unabhängig von der Beladung des Systems eine konstante Größe darstellt. Es darf gefolgert werden, dass auch das Desorptionsvolumen bei gaußförmigem Signalverlauf als konstante



Größe betrachtet werden kann. Dies gilt, wie in späteren Kapiteln gezeigt werden wird, solange die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases und die Desorberaufheizrate konstant gehalten werden. Voraussetzung ist allerdings, dass keine Überladung des Systems durch eine Übersättigung des Trägergases auftritt, die zu Abweichungen vom gaußförmigen Signalverlauf führt (vgl. Kapitel 7.4).

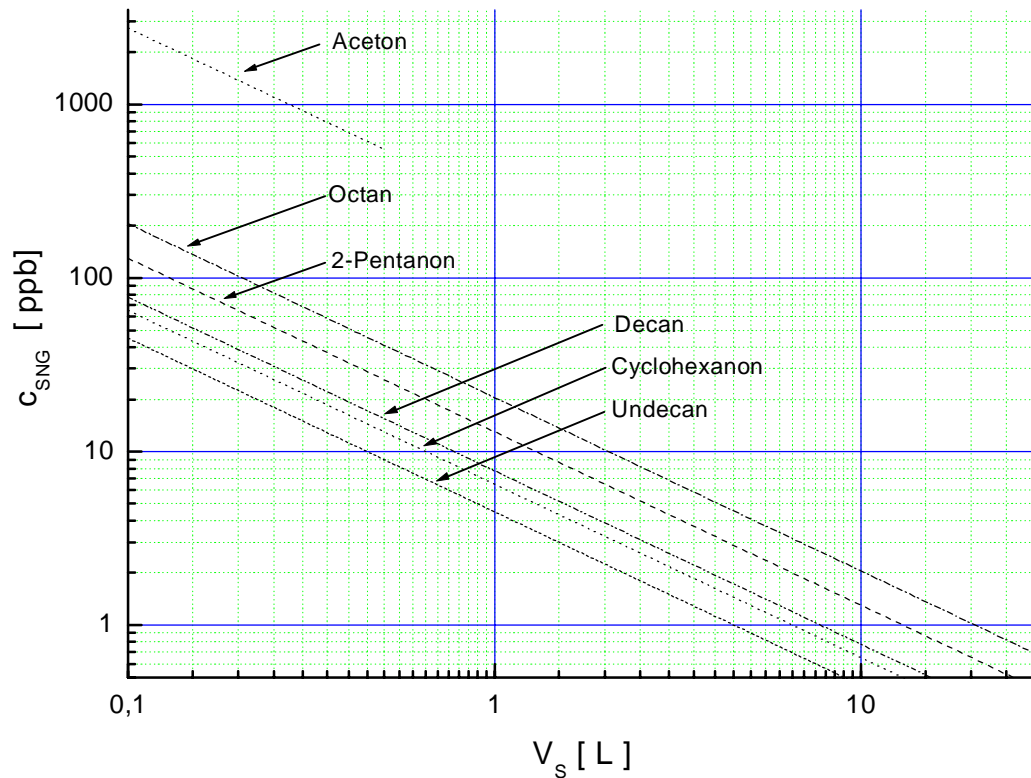
Für den Modellanalyten Cyclohexanon ergibt sich für die Standardverfahrensbedingungen eine Signalbasisbreite von  $16,5 \pm 1$  s und einer Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases von 7,5 mL/min nach Gleichung 6.2 ein Desorptionsvolumen von  $2,1 \pm 0,1$  mL. Unter Standard-desorptionsbedingungen kann demzufolge mit einem Anreicherungsgrad von etwa 1 : 500 pro Liter Probe gerechnet werden.

#### **6.1.4 Auswahl des Probenvolumens in Abhängigkeit vom Messbereich**

In zahlreichen Arbeiten sind experimentell die Daten der Durchbruchsvolumina für gebräuchliche organische Substanzen ermittelt worden [55,76–79,137]. Diese Daten besitzen Gültigkeit für Standardprobenahmebedingungen, d.h. für Analytkonzentrationen kleiner als  $20 \text{ mg/m}^3$  bei einer Temperatur von bis zu 293 K während der Probenahme. Aus diesen literaturbeschriebenen Durchbruchsvolumina lassen sich nach Gleichung 5.3.4 mit dem Desorptionsvolumen und der individuellen Nachweisgrenze der Sensoren die Nachweisgrenzen des Gesamtsystems für einen Analyten bei Anreicherung einer Probe mit dessen maximalem Probenvolumen  $V_D$  berechnen.

Wird nicht das gesamte Durchbruchsvolumen zur Anreicherung gewählt, so ergeben sich abhängig vom Probenvolumen  $V_S$  je nach Anreicherungsgrad  $\alpha$  unterschiedliche Systemnachweisgrenzen. Für Messaufgaben in bestimmten Konzentrationsbereichen können so gezielt geeignete Probenvolumina und damit Analysenzeiten für das Air Check Messsystem vorgeschlagen werden.

Von der Annahme ausgehend, dass für die mittel- und schwerflüchtigen Analyten das Desorptionsvolumen nicht größer als 2,5 ml wird, ist für einige Analyten in Abbildung 6-5 die nach Gleichung 5.8. berechnete Systemnachweisgrenze in Abhängigkeit vom angereicherten Probenvolumen  $V_S$  dargestellt. Für die Berechnung der Systemnachweisgrenze wird dabei die in Kapitel 6.1.1 ermittelte Sensornachweisgrenze  $c_{NG}$  zugrunde gelegt.



**Abb. 6-5 :** Die Korrelation von Probenvolumen und berechneter Systemnachweisgrenze ermöglicht die gezielte Vorabestellung angepasster Probenvolumina im Air Check Messsystem. Grundlage der dargestellten Korrelation ist die Annahme, dass das Desorptionsvolumen nicht größer als 2,5 mL wird. Diese Annahme ist für die dargestellten mittel- und schwerflüchtigen Analyten aus ihren Ansprechkurven als zutreffend ermittelt worden. Die Systemnachweisgrenze bezieht sich auf die in Kapitel 7.1.1 ermittelte Sensornachweisgrenze des Sensors mit der Membran E3.

Der Abbildung kann entnommen werden, dass für Messaufgaben mit schwerflüchtigen Analyten in Konzentrationen von mehr als 10 ppb die Probenahme von einem Liter zur Überschreitung der Systemnachweisgrenze ausreichen sollte. Zum Erfassen von Konzentrationen unter 10 ppb sind hingegen Volumina von 10 L zur Anreicherung vorzusehen.

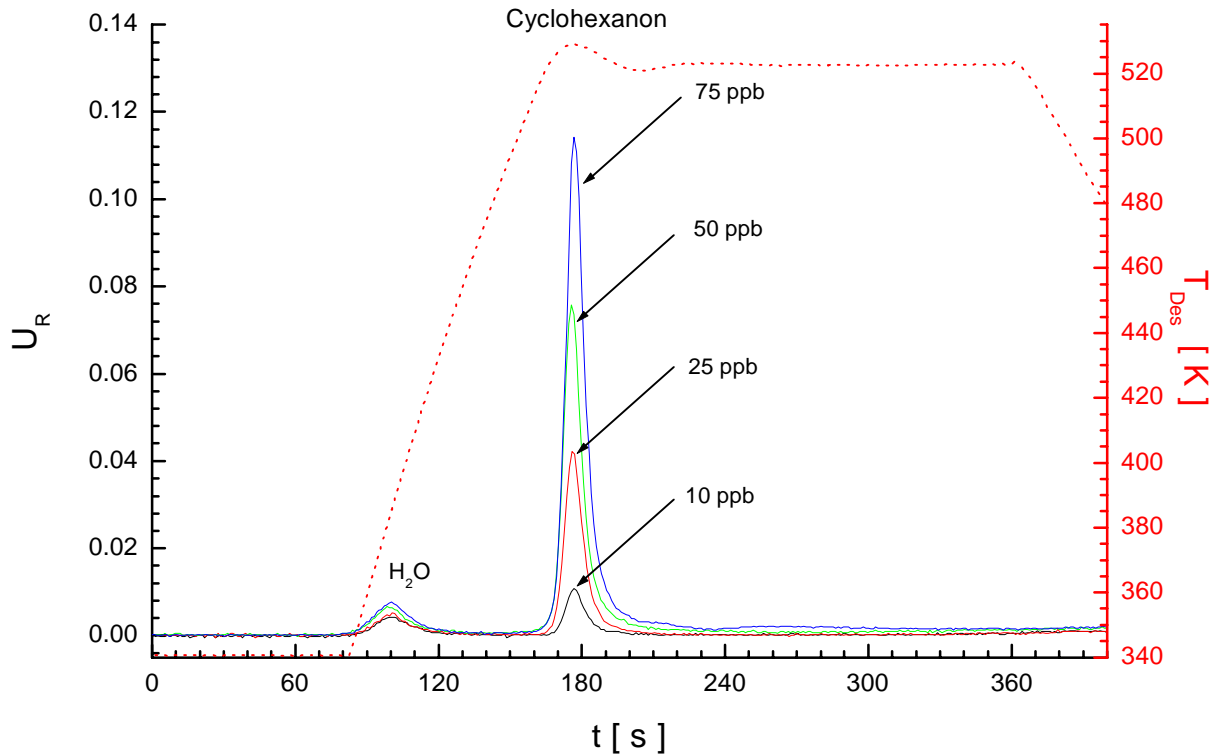
Um eine sichere Klassifizierung und Quantifizierung von Probenbestandteilen zu ermöglichen, ist es empfehlenswert, sich bei der Auswahl des Probenvolumens nicht ausschließlich an der Systemnachweisgrenze zu orientieren, da so z.B. die weniger sensitiven Einzelsensoren keinen verwertbaren Messwert erreichen. Auch ist die quantitative Auswertung von Signalen im Bereich der Systemnachweisgrenze nicht möglich. Für konkrete Messaufgaben sollte daher ein Probenvolumen vorgesehen werden, das für die zu bestimmenden Substanzen ein mindestens um etwa den Faktor 10 oberhalb der Systemnachweisgrenze liegendes Signal liefert.

### **6.1.5 Experimentelle Überprüfung der Nachweisgrenze**

Im vorhergehenden Kapitel ist eine Möglichkeit zur Abschätzung der Systemnachweisgrenze des Air Check Messsystems hinsichtlich vorgegebener Probenvolumina dargestellt worden. Die vorgeschlagene Vorgehensweise der Orientierung von Probenvolumina am zu bestimmenden Konzentrationsbereich soll im Folgenden auf ihre praktische Relevanz hin überprüft werden. Als Modellanalyt wird Cyclohexanon eingesetzt. Die Messungen werden im Konzentrationsbereich zwischen 10 und 75 ppb durchgeführt.

Das Cyclohexanon-Testgas für die Messreihe wird mit Hilfe der Gasmischanlage in Konzentrationen von 75 ppb bis 10 ppb kontinuierlich erzeugt. Für die Beimengung von Cyclohexanon findet ein Prüfgas der Konzentration 10 ppm Verwendung. Nach der Korrelation mit den Nachweisgrenzen der Sensoren sollte für die niedrigste Konzentration im Messbereich ein Probenvolumen von 0,5 L zum Erreichen der Systemnachweisgrenze ausreichend sein. Dementsprechend sollten mindestens 5 L Probenvolumen zur Anreicherung gebracht werden.

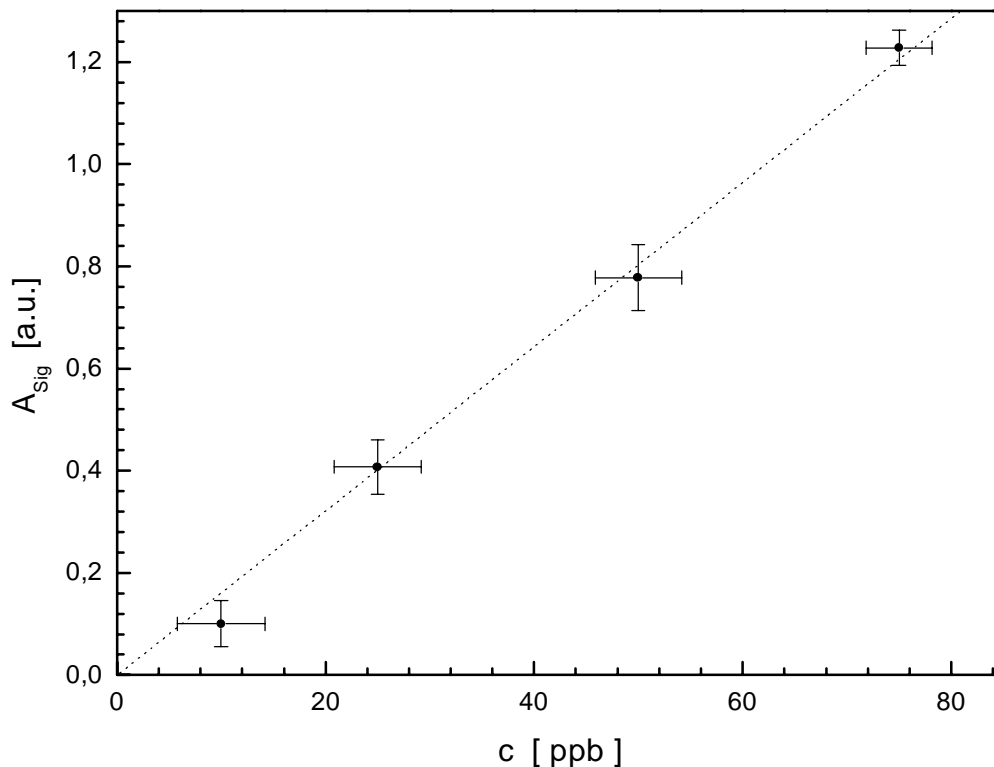
In Abbildung 6-6 sind die Ansprechkurven des Sensors 1 für ausgewählte Einzelproben mit Konzentrationen von 10 ppb, 25 ppb, 50 ppb und 75 ppb einander gegenüber gestellt. Um ein gut quantifizierbares Signal zu erhalten, sind die Proben mit einem Volumen von 10 L zur Anreicherung gebracht worden. Die Probenahme für diese Messreihe erfolgt mit der internen Probenahmepumpe des Air Check am Bypass-System des Testgasausgangs der Gasmischanlage.



**Abb. 6-6:** Gegenüberstellung der Ansprechkurven des Sensors 1 im Array des Air Check Messsystems für die Desorption von Cyclohexanon-Proben in Konzentrationen zwischen 10 ppb und 75 ppb. Im Verlauf des Desorptionszyklus ist der Peak der Restfeuchtigkeit mit seinem Maximum bei 100 s zu finden. Die für die Einzelproben unterschiedlich hohen Desorptionssignale des Cyclohexanons treten mit ihrem Maximum bei 176 s auf. Parallel zum Signalverlauf ist auch der Verlauf der Desorbtemperatur (gestrichelt) gegen die Zeit aufgetragen.

Der Gegenüberstellung kann entnommen werden, dass mit dem vorgeschlagenen Probenvolumen für den Messbereich Signale weit oberhalb der Systemnachweisgrenze gefunden werden. Selbst für die kleinste Konzentration von 10 ppb liegt das Messergebnis für das angereicherte Probenvolumen von 10 L mehr als eine Dekade oberhalb der Systemnachweisgrenze, die für diesen Sensor bei einem Relativsignal  $U_R$  von  $5 \cdot 10^{-4}$  zu finden ist. Mit dem Air Check Messsystem können demzufolge problemlos Messungen bis in den tiefen ppb-Bereich hinein vorgenommen werden.

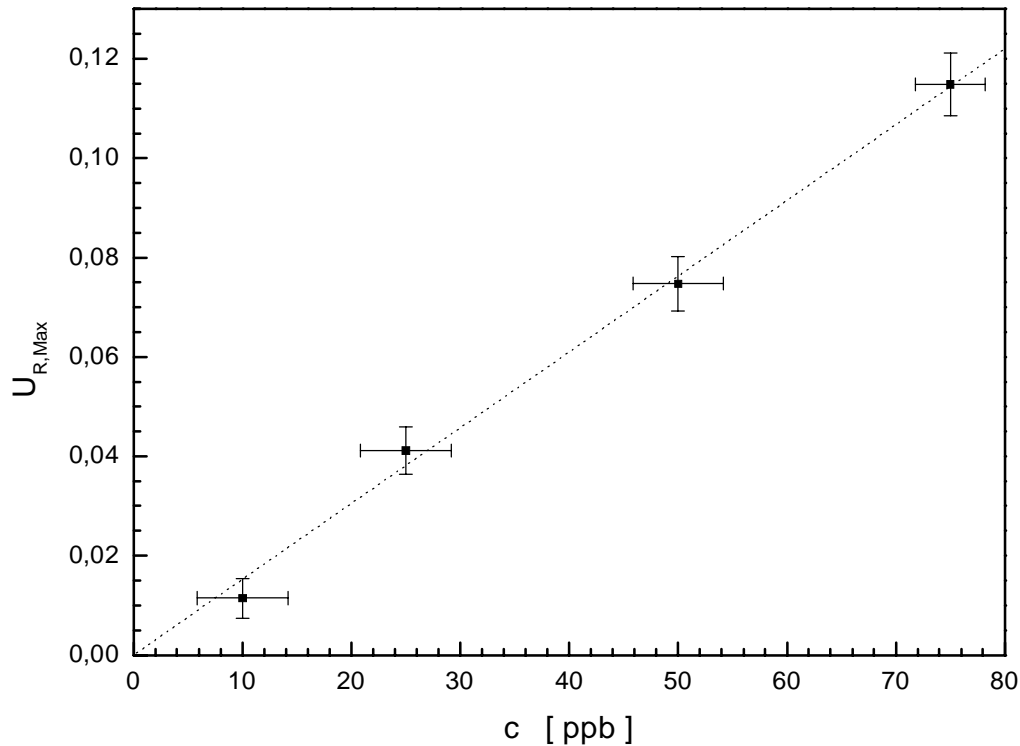
Um zu untersuchen, ob in der durchgeführten Messreihe eine lineare Abhängigkeit der Signalfäche von der Analytkonzentration gefunden werden kann, wird die Signalfäche gegen die Konzentration der jeweils angereicherten Cyclohexanon-Probe aufgetragen. Die Auftragung zeigt Abbildung 6-7. Der Fehler bei der Bestimmung der Signalfächen ergibt sich aus der Abweichung vom Mittelwert für drei Bestimmungen bei jeweils derselben Konzentration. Der Fehler der Testgaskonzentration ergibt sich aus der Ungenauigkeit der Massenflussregler in der Gasmischanlage beim Mischen des Prüfgases mit synthetischer Luft, aus der Ungenauigkeit des Probenvolumens sowie der Ungenauigkeit des Analysenzertifikats des Prüfgases.



**Abb. 6-7:** Auftragung der Signalfläche gegen die Konzentration für die Messreihe von Cyclohexanon-Proben in Konzentrationen zwischen 10 ppb und 75 ppb. Die Proben werden als gasförmige Proben mit einem Volumen von 10 L auf Standardprobenahmerohren im Air Check angereichert und im Standardmessverfahren untersucht. Die Generierung der Testgaskonzentrationen erfolgt mit Hilfe der Gasmischanlage aus einem zertifizierten Prüfgas.

Bereits beim Vergleich der Ansprechkurven in Abbildung 6-6 fällt auf, dass im untersuchten Konzentrationsbereich Desorptionssignalverläufe mit einem Verlauf ähnlich einer Gaußkurve gefunden werden. Dies lässt nach den in Kapitel 5.2.1 getroffenen Aussagen auf die direkte Korrelierbarkeit der Signalthöhe im Maximum mit der Konzentration schließen. Werden unterschiedlichen Probenvolumina angereichert, so ist die Korrelation der Signalthöhe mit der angereicherten Menge des Analyten gegeben.

Um die Korrelation zu überprüfen, wird in Abbildung 6-8 die Signalthöhe im Maximum gegen die Testgaskonzentration aufgetragen. Der Fehler für die ermittelte Signalthöhe ergibt sich aus der Abweichung vom Mittelwert für drei Einzelbestimmungen. Der Fehler der Testgaskonzentration ergibt sich aus der Ungenauigkeit der Testgasgenerierung und des Probenvolumens.



**Abb. 6-8:** Auftragung des Relativsignals im Maximum  $U_{R,Max}$  gegen die Konzentration für die Messung von Cyclohexanon-Proben im Konzentrationsbereich von 10 ppb bis 75 ppb. Es zeigt sich, dass im betrachteten Konzentrationsintervall für konstante Probenvolumina die Konzentration durch einen annähernd linearen Zusammenhang mit der Signalhöhe beschrieben werden kann.

Die Auftragung zeigt, dass im untersuchten Konzentrationsbereich ein nahezu linearer Zusammenhang auch zwischen Konzentration und Signalhöhe im Maximum gefunden werden kann. Für Substanzen, deren Sensorsignale einen Verlauf ähnlich einer Gaußkurve aufweisen, ist demzufolge eine Quantifizierung der Probe auch über die Signalhöhe im Maximum problemlos möglich.

Es kann anhand der Messreihe festgestellt werden, dass die bei der Berechnung über den erzielbaren Anreicherungsgrad vorausgesagte Nachweisgrenze sicher erreicht wird. Mit Probenvolumina  $V_S$  von 10 L sind demzufolge für den Analyten Cyclohexanon Konzentrationen von weit weniger als 10 ppb nachweisbar, so dass die besondere Eignung dieses Messsystems für schwerflüchtige Substanzen in Spurenkonzentrationen unterstrichen wird.

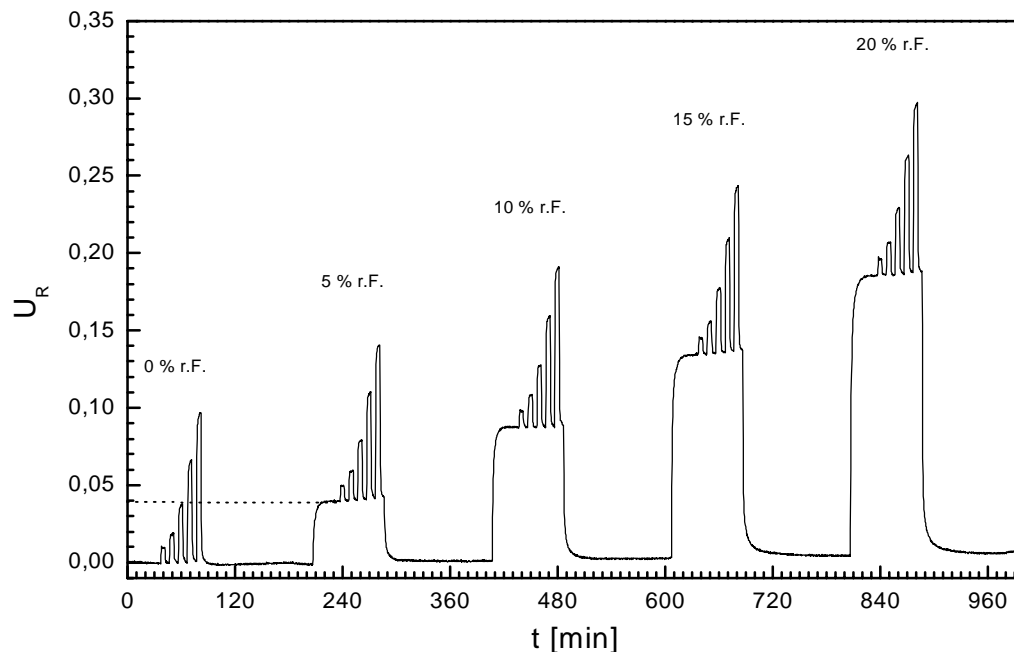
## 6.2 Standardisierung des Feuchtigkeitseinflusses durch Abreicherung

### 6.2.1 Einfluss von Luftfeuchtigkeit auf das Sensorsignal

Die im Array des Air Check Messsystems eingesetzten Polymergassensoren besitzen – wie viele der auf Sorptionsmechanismen basierenden Gassensoren – eine starke Querempfindlichkeit gegen Luftfeuchte. In Realproben tritt Luftfeuchtigkeit in der Regel in einem erheblichen Überschuss von mehreren Konzentrationsdekaden gegenüber den zu messenden Zielkomponenten auf. Es ist deshalb wichtig, den Einfluss der Feuchtigkeit auf das Messsignal der Gassensoren im Array zu kennen.

Zur Untersuchung des Ansprechverhaltens der Gassensoren auf Luftfeuchtigkeit werden Testmessungen mit binären Mischungen von Feuchtigkeit und dem Analyten Tetrachlorethen durchgeführt. Die Testgasgemische unterschiedlicher Feuchte- und Analytkonzentration werden dazu im Sättigungsverfahren mit der in Kapitel 4.7.1 beschriebenen Gasmischanlage generiert.

Für die Messreihe wird die Luftfeuchtigkeit in 5 %-Schritten von 0 % bis 20 % rel. Luftfeuchtigkeit aufgestockt. Zwischen den einzelnen Feuchtigkeitsstufen wird das Array für jeweils 120 min mit synthetischer Luft gespült. Während jeder Feuchtigkeitsstufe wird 30 min nach Beginn der Generierung einer befeuchteten Probe die Zudosierung der zweiten Komponente Tetrachlorethen für jeweils 6 Minuten durchgeführt. Die Zudosierung erfolgt nacheinander in Konzentrationen von 50, 100, 200, 350 und 500 ppm. Zwischen den einzelnen Tetrachlorethen-Konzentrationen werden Gasmischanlage und Messsystem für 6 Minuten mit Luft des entsprechenden Feuchtigkeitsgehaltes gespült, um die Reversibilität des Sensorsignals zu kontrollieren. Einen Ausschnitt aus der Ansprechkurve des Sensors 1 für diese Messreihe zeigt Abbildung 6-9.



**Abb. 6-9 :** Ansprechkurve des Sensors 1 auf binäre Gemische variabler Konzentrationen von Tetrachlorethen (50, 100, 200, 350, 500 ppm) mit Luftfeuchtigkeitsgehalten von 0 %, 5 %, 10 %, 15 % und 20 %. 30 min nach Einstellung einer Luftfeuchtigkeitsstufe wird der Analyt in seinen Einzelkonzentrationen für jeweils 6 min zudosiert. Nach der Zudosierung einer Einzelkonzentration folgt ein sechsminütiger Spülschritt mit befeuchteter Luft, um die Reversibilität des Signals zu kontrollieren. Am Ende jeder Feuchtigkeitsstufe wird das System für 120 min mit trockener synthetischer Luft gespült. Die gestrichelte Linie zeigt, dass synthetische Luft mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 5 % eine Änderung des Relativsignal ergibt, die der Signaländerung für eine Konzentration von 200 ppm Tetrachlorethen in trockener Luft entspricht.

Aus der Ansprechkurve lässt sich ersehen, dass sich die Signaländerungen für die Feuchtigkeit und für den Analyten bei den gegebenen Konzentrationen näherungsweise zum Gesamtsignal addieren. Ein additives Verhalten des Sensorsignals ist jedoch häufig nicht gegeben. Dies gilt insbesondere, wenn die zu bestimmenden Analyten mit der Feuchtigkeit ähnlichen Polaritätseigenschaften aufweisen. Von einem additiven Einfluss durch den Feuchtigkeitshintergrund des Signalverlaufs darf deshalb nicht grundsätzlich ausgegangen werden.

Der Ansprechkurve in Abbildung 6-9 kann weiter entnommen werden, dass das Messergebnis des Beispielsensors durch den Luftfeuchtigkeitshintergrund einer erheblichen Querempfindlichkeit unterworfen ist. Dies soll mit einer Abschätzung des Selektivitätskoeffizienten für die in der Ansprechkurve in Abbildung 6-9 vorgestellte Messreihe verdeutlicht werden.

Aus der Ansprechkurve des Sensors 1 kann entnommen werden, dass die Signaländerung für synthetische Luft mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 5 % der Signaländerung für eine Konzentration von 200 ppm Tetrachlorethen in trockener Luft entspricht. Durch Einsetzen der entsprechenden Konzentrationen in Gleichung 5.5 (vgl. Kapitel 5.3.1)



$$K_S = \frac{c_{\text{CCl}_4}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{200 \text{ ppm}}{1150 \text{ ppm}} = 0,18 \quad (\text{Gl. 5.5})$$

ergibt sich für den Analyten ein Selektivitätskoeffizient  $K_S$  von 0,18 für die Bestimmung von Tetrachlorethen gegenüber der Störkomponente Luftfeuchtigkeit. Dies bedeutet, dass der Sensitivitätsunterschied des Sensors zwischen Analyt und Feuchtigkeitshintergrund kleiner als eine Dekade ausfällt. Betrachtet man weiter, dass jede Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit um 1 % bereits eine Konzentrationsänderung für die Feuchtigkeit von 230 ppm bedeutet, so wird deutlich, dass in realen Anwendungen der Konzentrationsunterschied zwischen Analyt und Feuchtigkeitshintergrund mehrere Dekaden umfassen wird. Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % und einer Temperatur von 293 K entspricht dies z.B. einer Absolutkonzentration der Störkomponente von 11500 ppm. Dies macht es nahezu unmöglich, den organischen Analyten in Spurenkonzentrationen in einer Matrix mit hohen und stark wechselnden Feuchtigkeitsgehalten mit Gassensoren zu messen, die auch auf Feuchtigkeit ansprechen.

Das näherungsweise additive Ansprechverhalten der Sensoren auf organische Analyten vor einem Feuchtigkeitshintergrund mit sehr niedriger, aber konstanter Konzentration lässt sich im Weiteren vorteilhaft für die Generierung des Trägergases im Air Check Messsystem nutzen.

Wie in Kapitel 4.3.3 beschrieben worden ist, wird das Trägergas mit Hilfe eines Silicagelfilters und eines Aktivkohlefilters aus der Außenluft gewonnen. Der Silicagelfilter besitzt einen sich mit dem Grad der Feuchtigkeitsbeladung langsam verringernenden Wirkungsgrad. Dies führt dazu, dass das mit Hilfe dieser Kartusche getrocknete Trägergas einer langsamen Steigerung im Feuchtigkeitsgehalt auf wenige Prozent im Verlauf einiger Tage unterliegt. Demzufolge sind im Normalfall häufige Kartuschenwechsel oder die Verwendung sehr großer Filterkartuschen erforderlich.

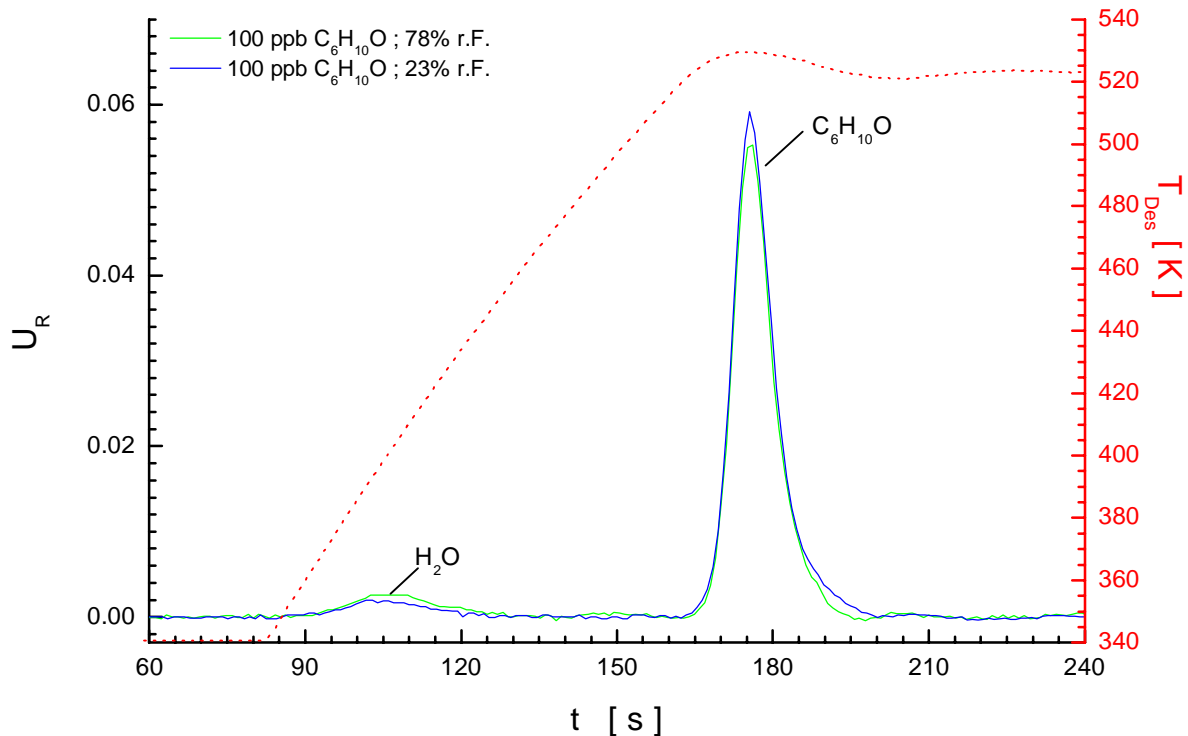
Der Selektivitätskoeffizient der Sensoren für organische Analyten reicht jedoch bei niedrigen Hintergründen an Restfeuchtigkeit aus, um die Störung des Messsignals im Rahmen der Messgenauigkeit klein zu halten. Die langsame Erhöhung des Feuchtigkeitsgehalts im Trägergas bis zu Größenordnungen von wenigen Prozent darf deshalb näherungsweise vernachlässigt werden. Des Weiteren kann der Feuchtigkeitsgehalt im Trägergas während eines Desorptionszyklus als konstant angenommen werden, da sich der Wirkungsgrad des Silicagelfilters nur sehr langsam ändert. Durch die Bildung des Relativsignals wird es deshalb möglich, den Anteil der Feuchtigkeit am Signal weitgehend zu eliminieren.

### **6.2.2 Einfluss von Luftfeuchtigkeit im Thermodesorptionsverfahren**

Im Gegensatz zu den Messungen im vorhergehenden Kapitel trennt das Messverfahren des Air Check die Messung der Luftfeuchtigkeit zeitlich von der Messung der zu untersuchenden mittel- und schwerflüchtigen Analyten ab. Lediglich geringe Anteile der Feuchtigkeit werden – in Abhängigkeit vom Wirkungsgrad des Silicagelfilters – auf dem Trägermaterial angereichert.

Es soll im Folgenden untersucht werden, ob ein weitergehender Einfluss auf das Signal des Modellanalyten Cyclohexanon auftritt. Dazu wird eine Messreihe mit Proben niedriger Konzentration dieses Analyten durchgeführt. Von der Gasmischanlage werden im Sättigungsverfahren Luftströme mit Feuchtigkeitsgehalten von 93 %, 78 %, 62 %, 46 % und 23 % relativer Luftfeuchtigkeit generiert. In diese Luftströme wird Cyclohexanon-Prüfgas in unterschiedlichen Volumina eindosiert. Auf diese Weise können für jeden Feuchtigkeitsgehalt Testgase mit Cyclohexanon-Konzentrationen von 100 ppb, 300 ppb, 600 ppb, und 1000 ppb bereitgestellt werden. Aus diesen Proben werden im Bypass-System der Gasmischanlage mit der internen Probenahmepumpe des Air Check Proben eines Volumens von 3 L für jede Kombination aus Feuchtigkeitsgehalt und Cyclohexanon-Konzentration angereichert. Alle Einzelproben werden nacheinander gemessen.

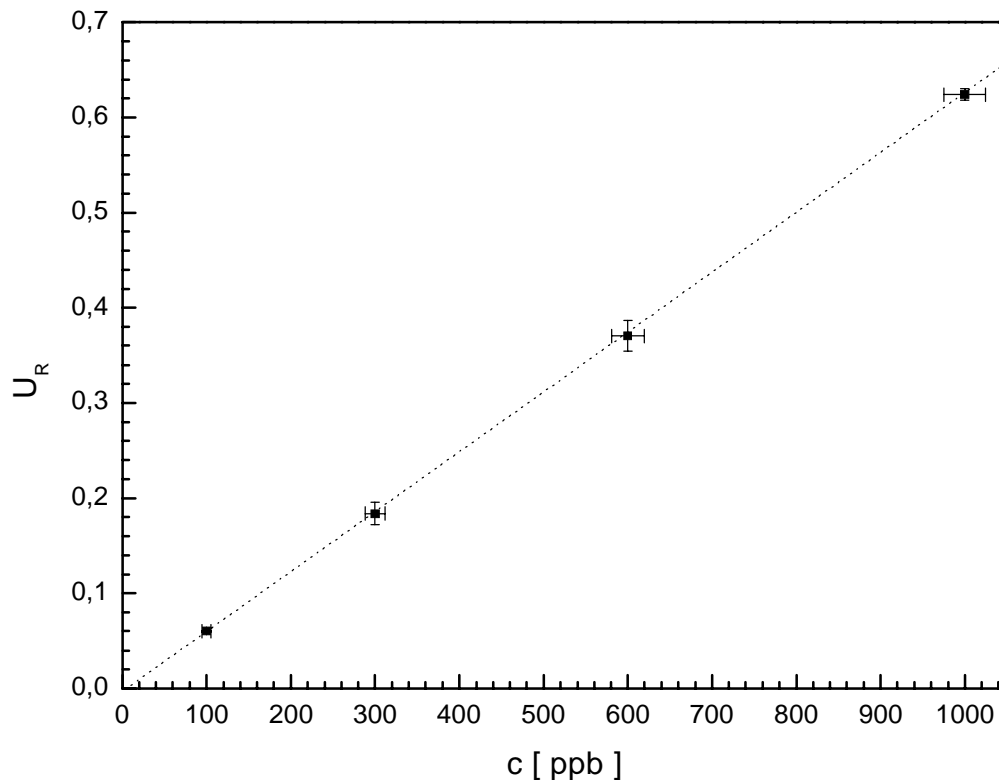
Einen Vergleich von zwei typischen Ansprechkurven des Sensors 1 für die Desorption derartiger Proben zeigt Abbildung 6-10. Die Proben besitzen dieselbe Cyclohexanon-Konzentration (100 ppb) mit einem stark unterschiedlichen Feuchtigkeitsgehalt von 23% r.F. bzw. 78% r.F.



**Abb. 6-10:** Ansprechkurven des Sensors 1 für die Desorption von zwei Proben ( $V_S = 3$  L) mit einem Gehalt von 100 ppb Cyclohexanon. Eine Probe enthält einen Feuchtigkeitsanteil von 23% r. F., der Feuchtigkeitsanteil der zweiten Probe beträgt 78% r.F. Die Ansprechkurven zeigen das Maximum der desorbierenden Restfeuchtigkeit bei 100 s sowie das Desorptionssignal des Cyclohexanons mit seinem Maximum bei 180 s.

Den Ansprechkurven kann entnommen werden, dass die Freisetzung von angereicherten geringfügigen Feuchtigkeitsanteilen bei den Standardverfahrensbedingungen etwa 35 s nach Einschalten des Desorbers und damit weit vor Beginn der Desorption der organischen Analyten beginnt. Sie führt zum typischen Feuchtigkeitssignal im Desorptionszyklus mit einem Maximum bei 100 s, dessen Höhe vom Wirkungsgrad des Silicagelfilters für das Trägergas abhängt (vgl. Kapitel 6.2.1). Das Messsignal des Cyclohexanons mit seinem Maximum bei 180 s wird durch die unterschiedlichen Gehalte an Probenfeuchtigkeit nicht beeinflusst, es kann im Rahmen der Messgenauigkeit als konstant betrachtet werden.

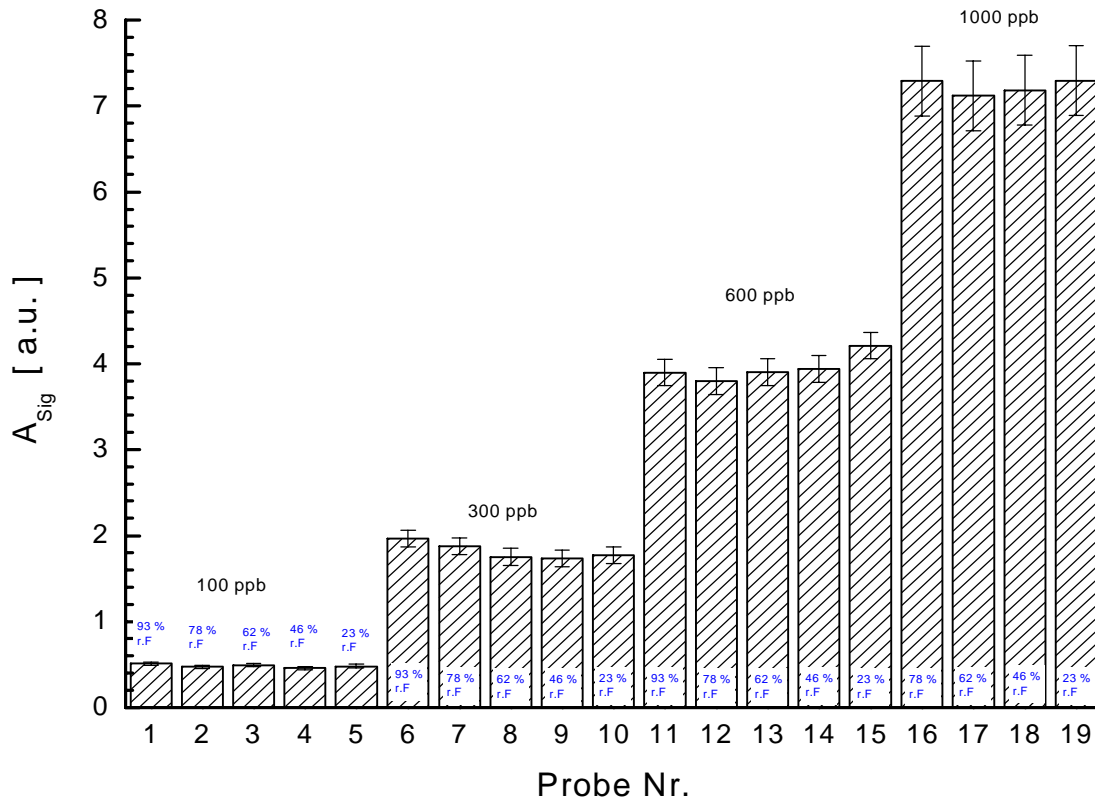
Für jede der gemessenen Einzelproben wird die relative Signalhöhe des Cyclohexanon-Peaks in seinem Maximum ermittelt. Aus den Messergebnissen für die Proben bei derselben Cyclohexanon-Konzentration wird ein Mittelwert gebildet. In Abbildung 6-11 sind die Mittelwerte der Signalhöhen im Maximum dieser Messreihe gegen die vorgelegte Cyclohexanon-Konzentration aufgetragen. Der Fehler des Messsignals wurde aus der Streuung der Messsignale der Einzelproben bei den verschiedenen Feuchtigkeitsstufen bestimmt. Der Konzentrationsfehler ergibt sich aus dem Fehler der Gasmischanlage bei der Testgasgenerierung.



**Abb. 6-11:** Auftragung des Mittelwerts für das Maximum des Relativsignals gegen die Cyclohexanon-Konzentration. Der Mittelwert wurde aus den Messergebnissen für jeweils fünf Proben gleicher Konzentration mit unterschiedlichem Feuchtigkeitsgehalt gebildet. Angereichert wurden Proben mit unterschiedlichen Cyclohexanon- und Feuchtigkeitsgehalten. Für jede Cyclohexanon-Konzentration (100 ppb, 300 ppb, 600 ppb, 1000 ppb) wurden Proben mit einem Gehalt von 93%, 78%, 62%, 46% und 23% relativer Luftfeuchtigkeit angereichert. Das Probenvolumen betrug konstant drei Liter.

Der geringen Streuung der Höhe des Relativsignals im Maximum, aus welcher der Fehler des Signals ermittelt wurde, und die lineare Regressionsgerade in Abbildung 6-11 lassen den Schluss zu, dass Messungen mit dem Air Check auch bei den geringen zu bestimmenden Analytgehalten unabhängig vom Feuchtegehalt der Probe verlaufen. Durch die Abtrennung der Feuchtigkeit bei der Ad- und Desorption der organischen Komponente gilt dies auch für große Unterschiede im Feuchtigkeitsgehalt der Proben und bei der Messung von Analytkonzentrationen, die gegenüber dem Feuchtegehalt mehr als 5 Dekaden kleiner sind.

Um die Unabhängigkeit des Messsignals vom Feuchtigkeitsgehalt der Probe auch in Bezug auf die Signalform sicherzustellen, wird abschließend eine Integration der Cyclohexanon-Peaks für jede Einzelprobe durchgeführt. Eine Gegenüberstellung der ermittelten Flächen zeigt das Säulendiagramm in Abbildung 6-12. Der Fehler des Integrationsverfahrens wurde mit 5% abgeschätzt.



**Abb. 6-12:** Gegenüberstellung der Signalfächen des Cyclohexanon-Peaks für die Desorption von Proben mit unterschiedlichen Feuchtigkeits- und Cyclohexanongehalten. Für jede Cyclohexanon-Konzentration (100 ppb, 300 ppb, 600 ppb und 1000 ppb) wurde eine Probe mit einem Anteil von 93%, 78%, 62%, 46% und 23 % relativer Luftfeuchtigkeit angereichert. Das Probenvolumen betrug jeweils 3 L.

Auch dieser Gegenüberstellung kann entnommen werden, dass der Feuchtigkeitsgehalt der Proben keinen signifikanten Einfluss auf die Größe des Sensorsignals besitzt. Dies ergibt sich aufgrund der vollständigen Abtrennung der Feuchtigkeit vom eigentlichen Signalverlauf, die trotz der starken Variation und des Überschusses des Feuchtigkeitsgehalts in einer Größenordnung von 4–5 Dekaden erfolgt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das im Air Check Messsystem eingesetzte Thermodesorptionsverfahren eine feuchtigkeitsunabhängige Bestimmung von mittel- und schwerflüchtigen Substanzen in geringen Konzentrationen gewährleistet. Trotz der Verwendung eines Arrays von Gassensoren mit einer hohen Querempfindlichkeit für Feuchtigkeit ist die feuchtigkeitsunabhängige Messung möglich, da die Probenfeuchtigkeit auf dem Adsorbiermaterial Tenax<sup>®</sup> kaum angereichert wird. Sie wird im Spülzyklus des Messverfahrens dadurch standardisiert, dass der Hauptteil aufgrund des geringen Durchbruchsvolumen von Feuchtigkeit mit Hilfe des Trägergas vertrieben wird. Ein Restfeuchtigkeitssignal tritt bereits bei niedrigen Temperaturen des Thermodesorbers auf. Es beeinflusst aber nicht die wesentlich späteren auftretenden feuchteunabhängigen Messsignale für mittel- und schwerflüchtige Substanzen.

## 7 Charakteristika der Messung im Thermodesorptionsverfahren

Das Desorptionsverfahren zur Freisetzung angereicherter Substanzen erzeugt, wie im vorhergehenden Kapitel vorgestellt worden ist, transiente Konzentrations- und Signalverläufe. Es sollen nun grundlegende Betrachtungen hinsichtlich des Zeitpunkts der Desorption und der Größe des Signals bei der Detektion mit Polymergassensoren am Beispiel einer Messreihe mit Proben homologer Alkane unterschiedlicher Flüchtigkeit vorgestellt werden.

Um festzustellen, inwieweit die Signalform für Messungen mit dem Gassensorarray im Thermodesorptionsverfahren von der Ansprechgeschwindigkeit der Sensoren abhängt, werden Vergleichsmessungen mit einem FID als Detektor durchgeführt.

Im Weiteren wird am Beispiel des Analyten Undecan eine Untersuchung zu den Ursachen für eine Anomalie im Signalverlauf bei der Messung großer Mengen schwerflüchtiger Substanzen durchgeführt. Diese Anomalie kann aufgrund von Sättigungseffekten zu einem asymmetrischen Signalverlauf führen.

### 7.1 Einfluss des Analytsiedepunktes auf den Desorptionszeitpunkt

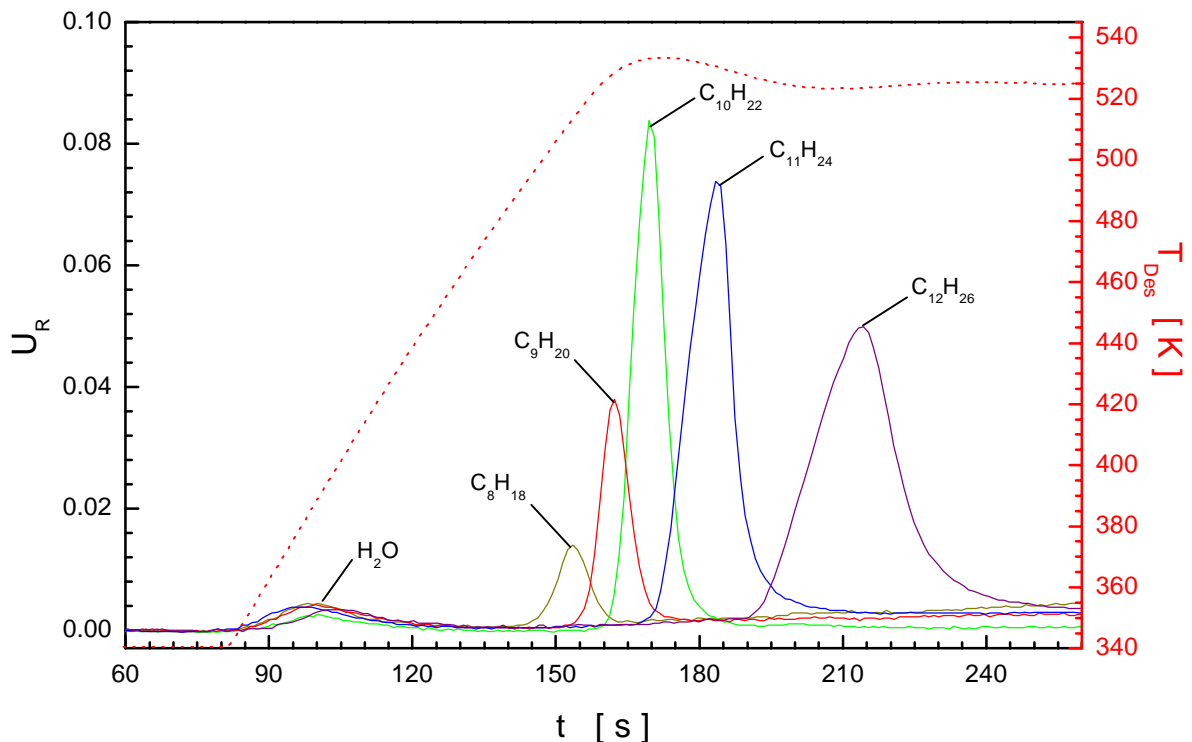
In der Messreihe zur Bestimmung von Nachweisgrenzen des Systems (Kapitel 6.1.5) ließ sich beobachten, dass der dort untersuchte Modellanalyt Cyclohexanon und die Restfeuchtigkeit zu unterschiedlichen Zeitpunkten desorbieren. Die Signalmaxima waren in einem zeitlichen Abstand von 70 s zu finden. Diese Fähigkeit des Messsystems zur zeitaufgelösten Desorption von Komponenten soll im Folgenden Gegenstand einiger grundsätzlicher Betrachtungen sein.

Der Desorptionsschritt im Air Check Messverfahren verläuft in einem Temperaturintervall zwischen 298 K und 523 K unter einem Temperaturgradienten von 2,24 K/s. Am Ende der Aufheizphase wird die Desorbtemperatur für einige Minuten konstant bei 523 K gehalten. Es ist zu erwarten, dass dem Siedepunkt der einzelnen Komponenten eine wichtige Rolle bei der Festlegung des Desorptionszeitpunktes im Verlauf des Aufheizprozesses des Thermodesorbers zukommt.

Um diesen Sachverhalt zu untersuchen, werden Proben der Analyten Octan ( $7,0 \pm 0,2 \mu\text{g}$ ), Nonan ( $7,9 \pm 0,2 \mu\text{g}$ ), Decan ( $8,7 \pm 0,2 \mu\text{g}$ ), Undecan ( $4,8 \pm 0,1 \mu\text{g}$ ) und Dodecan ( $2,6 \pm 0,05 \mu\text{g}$ ) im Flüssigaufgabeverfahren (vgl. Kap. 4.7.4) auf Standardprobenahmerohren adsorbiert. Die vorgelegte Menge des jeweiligen Analyten in der methanolischen Lösung für die Flüssigaufgabe ist so gewählt, dass sie für Octan, Nonan und Decan einer Gaskonzentration von 150 ppb, für Undecan einer Gaskonzentration von 75 ppb und für Dodecan einer Gaskonzentration

von 37,5 ppb in einem Gasvolumen von zehn Litern entspricht. Die Proben der einzelnen Analyten werden im Standardmessverfahren vermessen.

In Abbildung 7-1 sind die Ansprechkurven des ersten Sensors im Array (Membran E3) für den Verlauf der nacheinander durchgeführten Messungen auf einer gemeinsamen Zeitbasis dargestellt. Der Verlauf der Desorbtemperatur während der Desorptionsphase wird, wie auch die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases, für alle Einzelmessungen identisch gehalten.



**Abb. 7-1:** Ansprechkurven des Sensors 1 für die Desorption von Proben der n-Alkane Octan ( $7,0 \pm 0,2 \mu\text{g}$ ), Nonan ( $7,9 \pm 0,2 \mu\text{g}$ ), Decan ( $8,7 \pm 0,2 \mu\text{g}$ ), Undecan ( $4,8 \pm 0,1 \mu\text{g}$ ) und Dodecan ( $2,6 \pm 0,05 \mu\text{g}$ ). Die Beladung mit Octan, Nonan und Decan entspricht einer Analytkonzentration von 150 ppb, die Beladung mit Undecan einer Konzentration von 75 ppb und die Beladung mit Dodecan einer Konzentration von 37,5 ppb einer Gasprobe bei einem Probenvolumen von 10 L. Die Proben werden im Flüssigaufgabeverfahren auf dem Adsorbens angereichert. Die Desorptionsbedingungen sind für die Desorption der einzelnen Proben äquivalent.

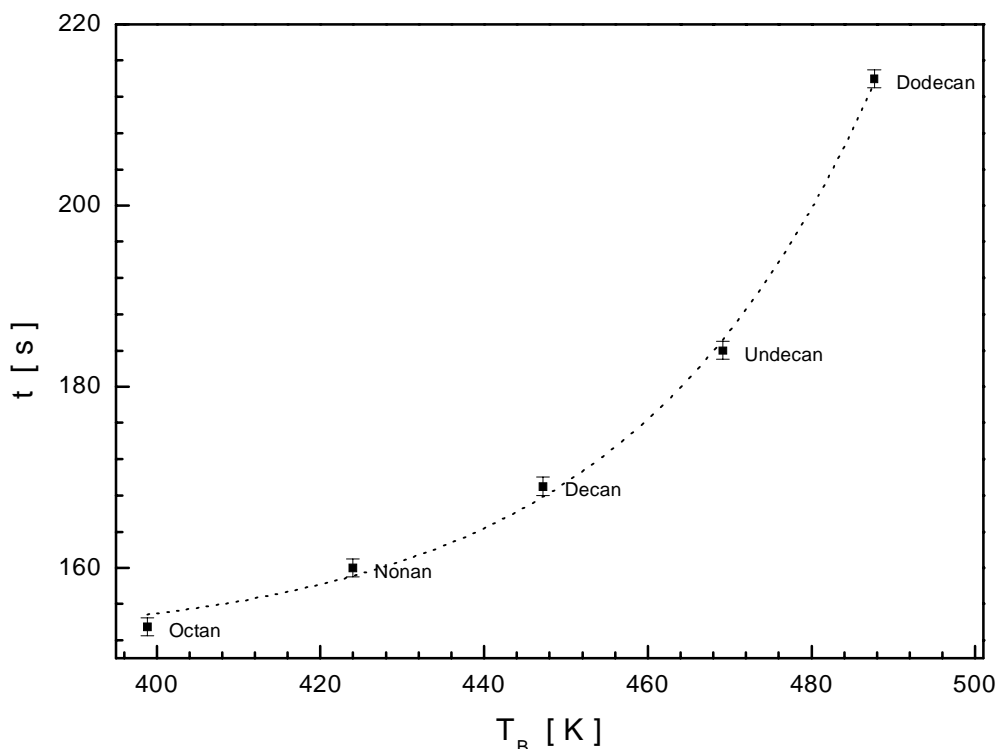
Der Gegenüberstellung der Ansprechkurven kann entnommen werden, dass die Desorption der einzelnen Analyten zu unterschiedlichen Zeitpunkten stattfindet. Der Desorptionszeitpunkt besitzt eine Korrelation mit dem Siedepunkt des Analyten. Dieses Verhalten offenbart die stark vereinfachte „Trennfähigkeit“ des Desorptionsverfahrens.

Während des Verlaufs der Messungen desorbieren die einzelnen Analyten in einer zeitlichen Abfolge, die der Reihenfolge ihrer Siedepunkte und Dampfdrücke entspricht. Für die schwerer flüchtigen Alkane werden dabei größere Relativsignale bezogen auf eine gemeinsame

konstante Gasphasenkonzentration ermittelt. Undecan und Dodecan wurden für die Messreihe aufgrund ihres bei der Desorption großer Mengen asymmetrischen Signalverlaufs (vgl. Kapitel 7.4) gegenüber den drei anderen Analyten in reduzierten Konzentrationen (Undecan 50%, Dodecan 25%) angereichert.

Für alle Analyten weist der Verlauf der Ansprechkurve eine nahezu symmetrische Signalform auf, die näherungsweise derjenigen einer Gaußkurve entspricht. Weit vor den Signalen für die organischen Analyten ist für jede Einzelmessung bei etwa 100 Sekunden das Signal der Restfeuchtigkeit zu finden. Dessen Höhe ist durch ein Adsorptionsgleichgewicht des Tenax<sup>®</sup> mit dem Restfeuchtigkeitsgehalt des Trägergases bestimmt.

Anhand des Zeitpunkts des Auftretens des Signalmaximums kann gezeigt werden, dass sich ein Zusammenhang zwischen dem Desorptionsverlauf und dem Siedepunkt der Analyten ergibt. Als Vergleichsparameter wird dazu der Zeitpunkt des Auftretens des Peakmaximums gewählt. Die aus den Ansprechkurven ermittelten Zeitpunkte sind in Abbildung 7-2 gegen den Siedepunkt der gemessene Alkane aufgetragen. Der Fehler bei der Bestimmung der Lage des Signalmaximums ergibt sich aus der Abtastrate der Messelektronik.



**Abb. 7-2:** Auftragung der Zeitpunkte für das Erreichen eines Signalmaximums in Abhängigkeit vom Siedepunkt  $T_B$  der entsprechenden Substanz bei der Desorption von Alkan-Proben. Die Messungen wird unter identischen Bedingungen des Desorptionsverfahrens durchgeführt. Die Probenmenge wird für die Analyten Octan, Nonan und Decan so gewählt, das sie der Anreicherung einer Gasprobe von zehn Liter Volumen mit einem Gehalt von 150 ppb entspricht. Für die Probe des Undecan ist der Gehalt auf 50 ppb, für die Probe des Dodecan auf 37,5 ppb abgesenkt.



Der Auftragung kann entnommen werden, dass sich die Desorptionszeitpunkte für die untersuchten Alkane mit deren steigendem Siedepunkt im Desorptionsverlauf immer drastischer nach hinten verschieben. Der Verlauf der eingepassten Kurve entwickelt sich dabei näherungsweise in Richtung auf eine maximale Siedetemperatur. Ein naheliegender Erklärungsansatz für dieses Verhalten ist, dass diese Annäherung durch die Begrenzung der maximalen Betriebstemperatur des Thermodesorbers auf 523 K bestimmt wird. Analyten mit einem Siedepunkt wesentlich oberhalb dieser Temperatur wären somit unter den gewählten Verfahrensbedingungen nicht mehr vom Tenax<sup>®</sup> freizusetzen.

Der in Abbildung 7-2 dargestellte Verlauf des Zusammenhangs von Siedepunkt und Signallage kann allerdings nur für Analyten derselben homologen Reihe Gültigkeit besitzen. Homologe Reihen von Analyten anderer Funktionalität besitzen andere Polaritätseigenschaften. Dies bedeutet, dass sie eine andere Adsorptionsenergie auf dem Tenax<sup>®</sup> besitzen. Demzufolge sind zusätzliche systematische Verschiebungen der Signallage bei gleichen Verfahrensbedingungen zu erwarten.

## 7.2 Einfluss des Sättigungsdampfdrucks auf die Empfindlichkeit

In den im vorhergehenden Kapitel vorgestellten Ansprechkurven (Abb. 7-1) für die Messreihe zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Desorptionszeitpunkt und Siedepunkt von homologen Alkanen lässt sich ein weiterer Zusammenhang beobachten. Dieser äußert sich für die drei niedriger siedenden Analyten von Octan bis Decan in einer schrittweisen Erhöhung des Signals im Maximum bei konstanter vorgegebener Konzentration. Außerdem tritt bei Substanzen mit geringerem Dampfdruck und höherem Siedepunkt eine Verbreiterung des Desorptionssignals ein. Analyten mit niedrigerem Dampfdruck und höherem Siedepunkt erzeugen demnach am Sensor für vergleichbare Konzentrationen größere Signale.

Das Detektionsprinzip der eingesetzten Gassensoren kann geeignet sein, um diesen Effekt zu erklären. Das Prinzip beruht auf einem Absorptionsgleichgewicht zwischen der Konzentration des Analyten in der gassensitiven Polymermembran und der Konzentration in der Gasphase [95,102]. Die Größe der Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  des Verteilungsgleichgewichts ist für Membranen konstanter Selektivität proportional zum Sensorsignal. Sie kann nach verschiedenen Modellen mit den Gleichgewichten zwischen stationärer und mobiler Phase in der Gas-Flüssigchromatographie beschrieben werden [98,100] und wird durch Gleichung 7.1 dargestellt [143]:

$$K_P = \frac{c_{\text{Polymer}}}{c_{\text{Gas}}} = \frac{\delta_P}{M_P} \cdot \frac{RT}{\gamma_i \cdot p_{0,i}} \quad (\text{Gl. 7.1})$$

Darin beschreiben  $\delta_P$  die Dichte und  $M_P$  die Molmasse des Membranpolymers sowie  $\gamma_i$  einen Aktivitätskoeffizienten und  $p_{0,i}$  und den Sättigungsdampfdruck des Analyten.

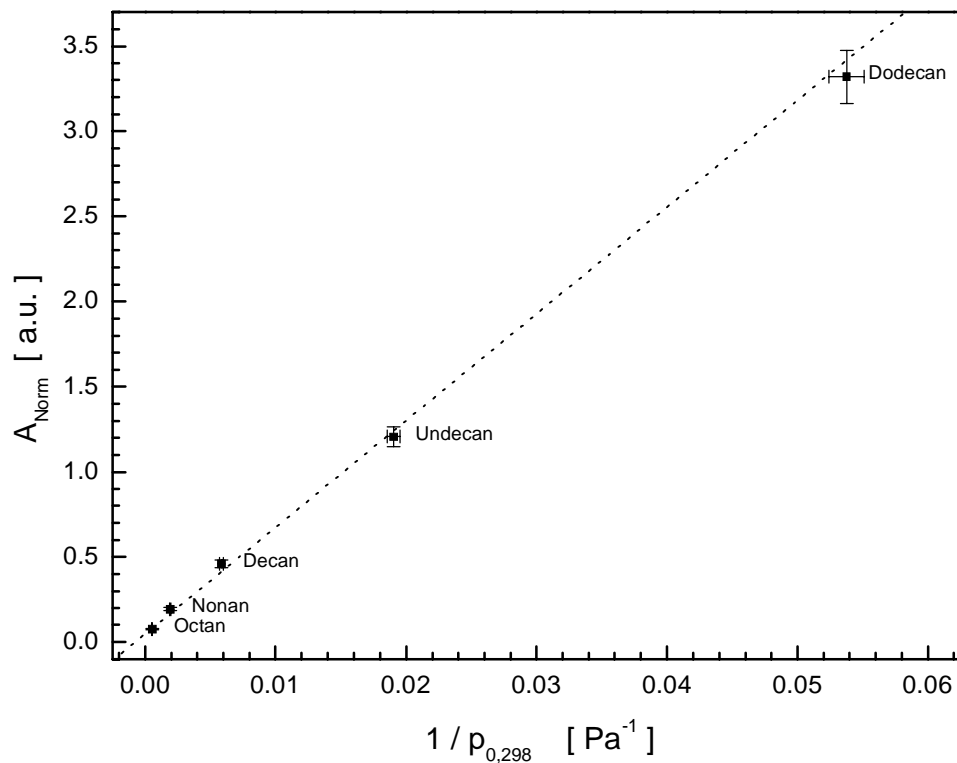
Nach Gleichung 7.1 ist die Größe der Gleichgewichtskonstanten der Konzentration in der Gasphase  $c_{\text{Gas}}$  und damit dem Sättigungsdampfdruck  $p_0$  der zu detektierenden Komponente umgekehrt proportional. Da das Signal der Sensoren für Gasphasenkonzentrationen deutlich unterhalb des Sättigungsdampfdrucks eine Funktion in linearer Abhängigkeit von der Analytkonzentration im Polymer ist, hat dieser Sachverhalt zur Folge, dass die Gasphasenkonzentration eines Analyten mit niedrigerem Dampfdruck an einem Sensor ein größeres Signal ergibt als dieselbe Konzentration eines anderen Analyten mit höherem Dampfdruck.

Dies soll anhand einer Auftragung der ermittelten Signalfäche für die Messung der fünf Alkane gegen den Kehrwert von deren Sättigungsdampfdruck überprüft werden. Der Sättigungsdampfdruck der Analyten kann für diesen Vergleich mit Hilfe experimentell bestimmter Konstanten der Antoine-Gleichung (Gl. 4-10; vgl. Kapitel 4.7.2) [127] berechnet werden.

Für die Versuchsreihe fanden Proben mit unterschiedlichen Konzentrationen der Analyten Verwendung. Eine direkte Auftragung der ermittelten Signalfächen gegen den reziproken Sättigungsdampfdruck ist daher nicht sinnvoll. Wie in den Kapiteln 6.1.5 und 6.2 bereits gezeigt werden konnte, existiert allerdings ein linearer Zusammenhang der Signalfäche gegenüber der Konzentration. Es ist deshalb zulässig, die für verschiedene Testgaskonzentrationen  $c$  gemessenen Signalfächen  $A_{\text{Sig}}$  nach Gleichung 7.2 auf eine konstante Konzentration  $c_{\text{Norm}}$  zu normieren.

$$A_{\text{Norm}} = A_{\text{Sig}} \cdot \frac{c_{\text{Norm}}}{c} \quad (\text{Gl. 7.2})$$

Diese Normierungskonzentration  $c_{\text{Norm}}$  beträgt im hier gezeigten Fall 100 ppb. Die Auftragung der konzentrationsnormierten Signalfächen  $A_{\text{Norm}}$  gegen den mit Hilfe der Antoine-Gleichung errechneten Kehrwert des Sättigungsdampfdrucks  $p_{0,298}$  der fünf untersuchten Alkane zeigt Abbildung 7-3.



**Abb. 7-3 :** Auftragung der konzentrationsnormierten Signalfäche für die Messung der fünf Alkane von Octan bis Dodecan gegen deren mit Hilfe der Antoine-Gleichung für Standardbedingungen (298 K; 1013 hPa) berechneten Sättigungsdampfdruck. Die Größe des Fehlers ergibt sich aus der Varianz des Probenaufgabeverfahrens und der abgeschätzten Ungenauigkeit des Integrationsverfahrens.

Die Auftragung bestätigt, dass aufgrund des Detektionsmechanismus der polymerbeschichteten Gassensoren ein linearer Zusammenhang zwischen dem Kehrwert des Dampfdrucks und dem Sensorsignal in guter Näherung gegeben ist. Dies verdeutlicht, dass die Polymergas-sensoren eine hohe Empfindlichkeit für schwerflüchtige Analyten besitzen. Sie sind demzufolge für die Messung schwerflüchtiger Substanzen in Spurenkonzentrationen gut geeignet.

### 7.3 Vergleich des Konzentrations- und des Signalverlaufs bei der Desorption

Die in Kapitel 7.1 ermittelten Signalverläufe zeigen für die Desorption von verschiedenen Alkan-Proben, dass unter Standardbedingungen die Signalbreite für die desorbierenden Substanzen jeweils in Zeitfenstern von etwa 15 s bis 30 s Dauer gefunden wird. Es ist deshalb

zu erwarten, dass es bei der Messung von Gemischen dieser Substanzen im Thermodesorptionsverfahren zu Überlagerungen der Signale kommt.

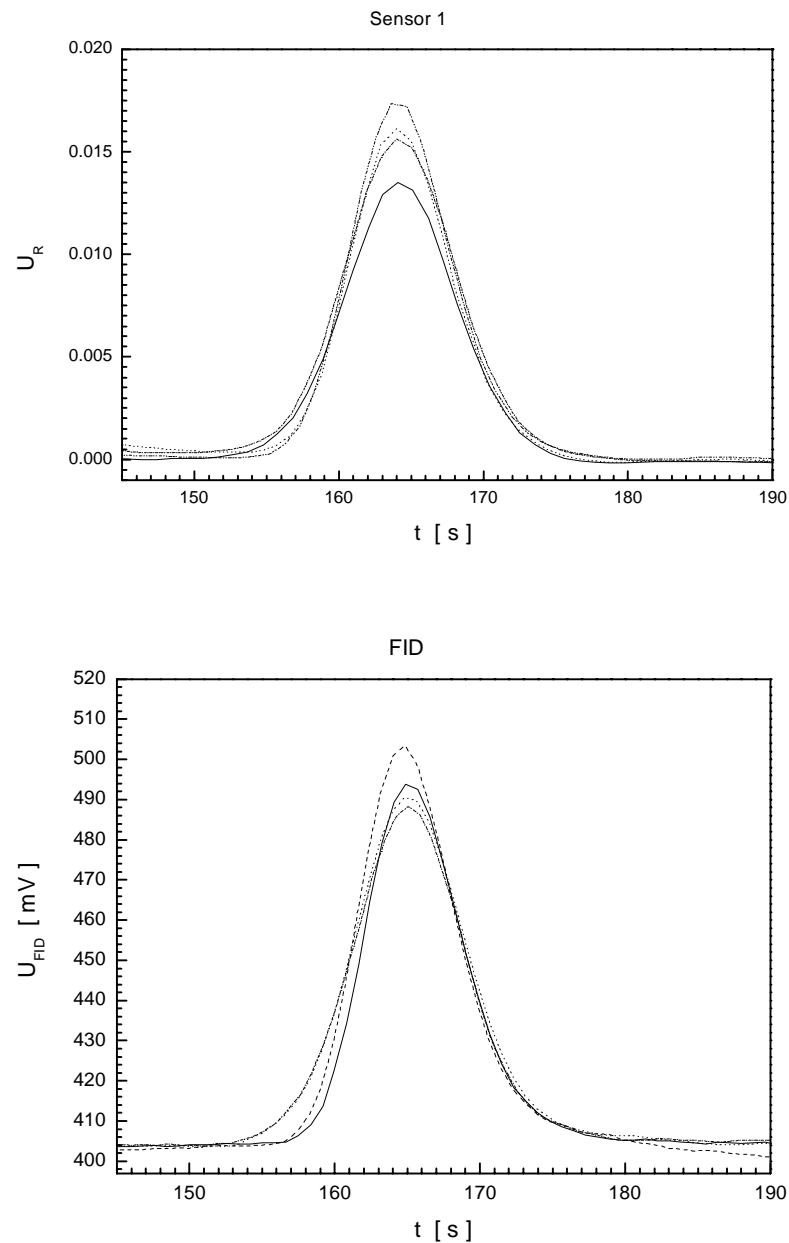
Um den Verfahrensablauf im Hinblick auf eine verbesserte Auflösung der Signale optimieren zu können ist es deshalb erforderlich, zu ermitteln, ob der von einem Sensor gemessene Signalverlauf dem im Desorptionsprozess erzeugten Konzentrationsverlauf entspricht. Daraus würde resultieren, dass die Parameter des Thermodesorptionsverfahrens den Signalverlauf beeinflussen. Eine Verfahrensoptimierung im Hinblick auf die Signalauflösung müsste dann am Thermodesorber ansetzen. Ist der Signalverlauf jedoch gegenüber dem Konzentrationsverlauf deutlich verbreitert, so ist anzunehmen, dass durch die Geschwindigkeitskonstante der Absorption der Analyten in die Sensormembran eine signifikante zeitliche Verzögerung gegenüber dem vom Trägergas transportierten Konzentrationsprofil auftritt. In diesem Falle wäre zur Verbesserung der Signalauflösung eine Optimierung der Sensormembranen erforderlich.

Es soll deshalb untersucht werden, ob der Signalverlauf des ersten Sensors im Array dem Konzentrationsverlauf des Desorptionsprozesses entspricht. Dazu wird ein Flammenionisationsdetektor (vgl. Kapitel 4.3.4) – im Folgenden FID genannt – als Detektor anstelle des Sensormoduls mit dem Gassensorarray an den Air Check Thermodesorber angeschlossen. Der FID zeichnet sich durch ein schnelles Ansprechverhalten in Größenordnungen von einigen Millisekunden aus [132]. Für Messungen mit dem FID kann somit nahezu ausgeschlossen werden, dass es zu einer zeitlichen Verzögerung der Detektion des vom Desorber generierten Konzentrationsverlaufs kommt. Der Signalverlauf gibt somit verzögerungsfrei den zeitlichen Verlauf der Konzentration am Desorberausgang wieder.

Das Ansprechverhalten des ersten Sensors im Array soll im Vergleich zu diesem FID überprüft werden. Als Testsubstanz wird dazu aus der Reihe der n-Alkane der Analyt Octan ausgewählt. Je vier Proben dieses Analyten werden im Flüssigaufgabeverfahren auf dem Tenax<sup>®</sup> in Standardprobenahmerohren angereichert und mit dem FID bzw. dem Array als Detektor im Standardverfahren vermessen. Die adsorbierte Menge des Octan beträgt dabei  $7,0 \pm 0,2 \mu\text{g}$ . Dies entspricht einer gasförmigen Probe ( $V_s = 10 \text{ L}$ ) mit einem Gehalt von 150 ppb.

Für die Durchführung der Messungen ist gegenüber dem Standardverfahren eine Modifikation erforderlich. Da der FID nicht im Unterdruck betrieben werden kann, erfolgt die Einspeisung des Trägergases über eine Druckflasche mit synthetischer Luft am Trägergaseingang. Der Volumenstrom wird über das Nadelventil in der Trägergaszuleitung auf 7,5 mL/min eingestellt. Trägergaspumpe und Bypass werden durch die Entfernung der Edelstahlkapillare zur Gasabführung am Sensormodul deaktiviert. Alle Verfahrensparameter mit Ausnahme des Innendrucks sind also sowohl für die Messung mit dem Sensorarray als auch für die Messung mit dem FID dem Standardmessverfahren analog.

Den Ausschnitt aus den Ansprechkurven der Vergleichsmessungen für die Desorption der je vier Octan-Proben zeigt Abbildung 7-4. Oben sind die Ansprechkurven des Sensors im Array dargestellt, unten die Ansprechkurven des FID.



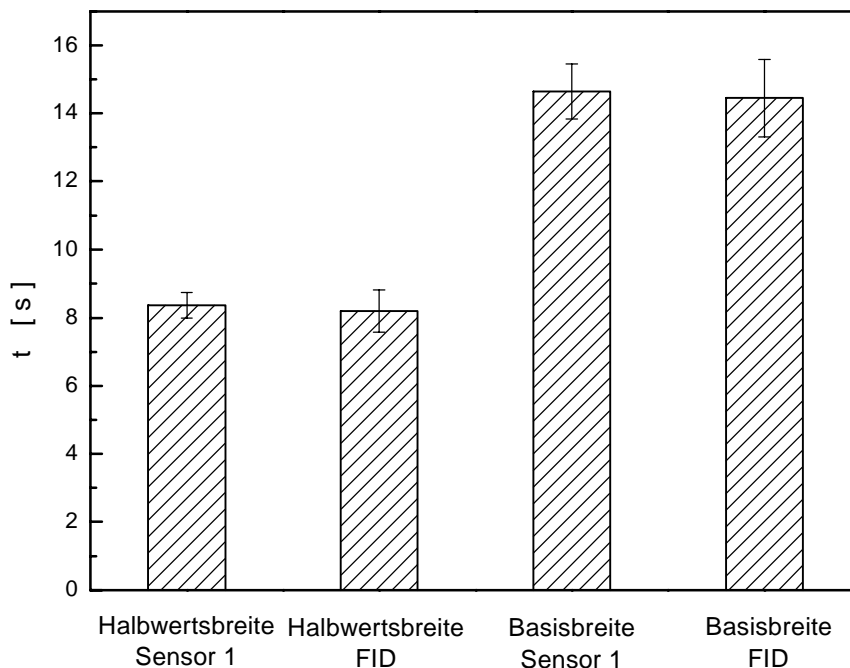
**Abb. 7-4:** Ausschnitte der Ansprechkurven des Sensors 1 im Standardarray (oben) und eines an dessen Stelle montierten Flammenionisationsdetektors (unten). Die Ausschnitte zeigen den Signalverlauf während der Desorption von je vier Octan-Proben ( $7,0 \pm 0,2 \mu\text{g}$ ). Die Proben wurden im Flüssigaufgabeverfahren auf das Tenax<sup>®</sup> im Standardprobenahmerohr adsorbiert.

Die Vergleichbarkeit des Ansprechverhaltens des FID mit dem des ersten Sensors im Array kann den Signalverläufen in Abbildung 7-4 bereits näherungsweise entnommen werden. Der Signalverlauf am ersten Sensor entspricht demzufolge im Rahmen der Messgenauigkeit dem mit dem FID ermittelten Konzentrationsverlauf während der Desorption.

Für einen expliziten Vergleich der Signalverläufe eignet sich die Signalhöhe aufgrund der unterschiedlichen Detektionsmechanismen von Sensor und FID nicht. Deshalb wird der

zeitliche Verlauf der Sensorsignale als Vergleichsgröße gewählt. Unter Annahme der verzögerungslosen Detektion zeichnet der FID dabei den vom Desorptionsverfahren verursachten Konzentrationsverlauf direkt auf. Der Verlauf der Signaländerung am FID sollte demzufolge dem Verlauf der Konzentrationsänderung am Eingang zum Sensorarray entsprechen.

Als Parameter zum Vergleich der Zeitbasis der Signale lassen sich die Signalbasisbreite und die Signalhalbwidthsbreite einfach bestimmen. Die Signalbasisbreite wird mit Hilfe der Schnittpunkte der Wendetangenten mit dem Grundsignal ermittelt. Von hier an ist scheinbar nur eine moderate Verbesserung durch die Erhöhung der Adsorbensmenge zu erreichen. Die Mittelwerte dieser charakteristischen Größen sind für die Messung der jeweils vier Octan-Proben ( $7,0 \pm 0,2 \mu\text{g}$ ) mit dem FID und dem ersten Sensor im Array unter identischen Verfahrensbedingungen ermittelt worden. Sie sind in Abbildung 7-5 einander vergleichend gegenübergestellt. Der Fehler ergibt sich aus der maximalen Streuung der Messwerte für die vier Bestimmungen.



**Abb. 7-5:** Vergleich der Mittelwerte von Signalbasisbreite und Signalhalbwidthsbreite des Sensors 1 im Array und des FID. Die Signalparameter wurden für die Desorption von jeweils vier Octan-Proben ( $7 \pm 0,2 \mu\text{g}$ ) bestimmt. Die Signalbasisbreite wurde dabei durch die Bestimmung des Schnittpunkts der Wendetangenten mit dem Grundsignal ermittelt. Der Fehler ergibt sich aus der maximalen Streuung der Messwerte um den Mittelwert der jeweils vier Messungen.

Der Abbildung ist zu entnehmen, dass innerhalb der Streuung der Messwerte eine Übereinstimmung zwischen der Zeitbasis der Signalverläufe am FID und am ersten Sensor besteht. Der Konzentrationsverlauf am Desorberausgang wird von diesem Sensor für den untersuchten Analyten also nahezu verzögerungslos wiedergegeben.

Am ersten Sensor des Arrays wird die Signalform somit nicht von der Ansprechgeschwindigkeit des Sensors, sondern vom zeitlichen Verlauf der Konzentration aufgrund des Desorptionsprozesses bestimmt. Änderungen der transienten Signalverläufe während einer Messung dürfen demzufolge in guter Näherung direkt auf Änderungen im Konzentrationsverlauf und damit auf den Einfluss der gewählten Verfahrensparameter der Thermodesorption zurückgeführt werden.

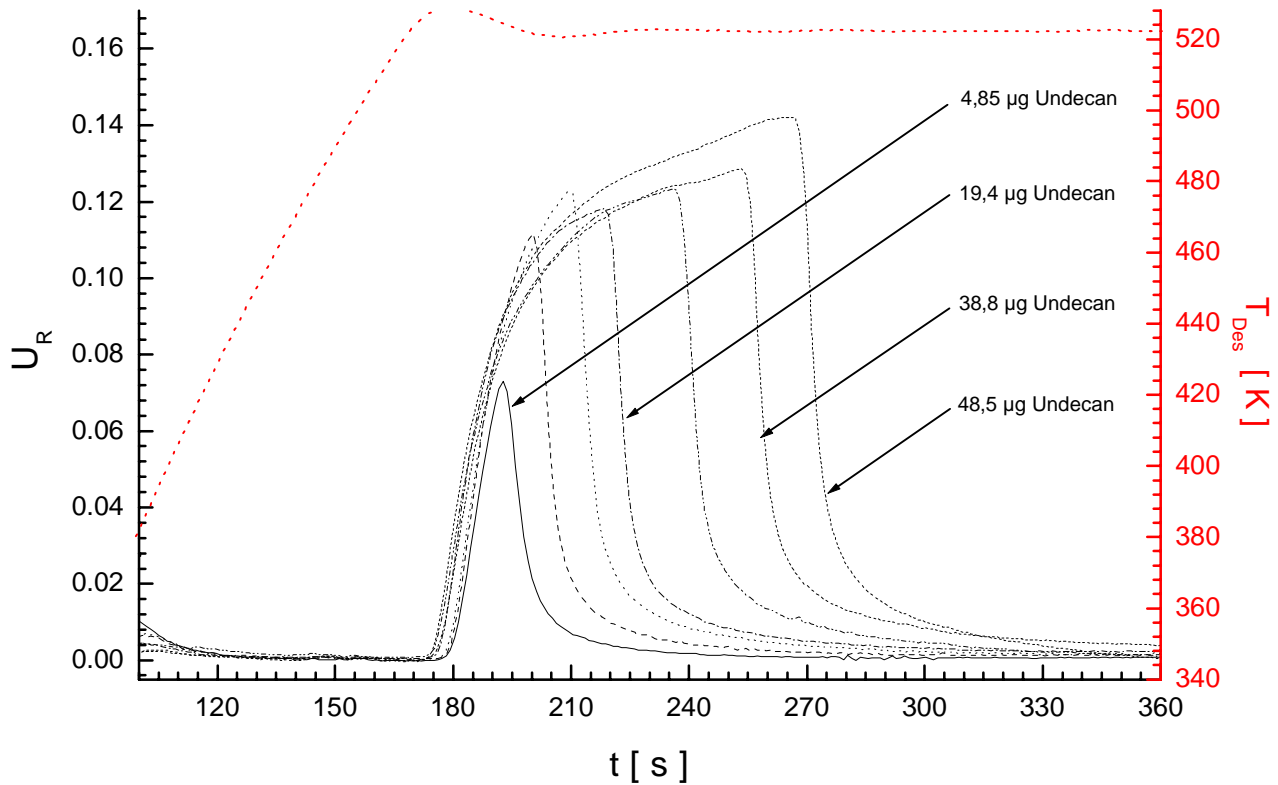
Mit Hilfe der Betrachtung des Signalverlaufs des ersten Sensors ist es demnach möglich, die Wirkung von Veränderungen an Verfahrensparametern auf den Desorptionsablauf zu beobachten und zu interpretieren. Diese Vergleichbarkeit von Signal- und Konzentrationsverlauf ist Grundlage für die Untersuchungen zum Einfluss der Verfahrensparameter auf den Desorptionsprozess. Diese sollen deshalb in den folgenden Kapiteln anhand des ersten Sensors im Array diskutiert werden.

#### **7.4 Sättigungseffekte bei der Messung schwerflüchtiger Substanzen**

In Kapitel 7.1 sind für die Durchführung von Messungen mit den schwerflüchtigen n-Alkanen Undecan und Dodecan kleinere Mengen auf dem Tenax<sup>®</sup> adsorbiert worden als für die Messung der leichter flüchtigen Alkane. Die kleineren Mengen wurden gewählt, da sich in Testmessungen gezeigt hat, dass für Analyten mit niedrigem Sättigungsdampfdruck der Verlauf des Signals bei höheren Konzentrationen erheblich vom gaußähnlichen Signalverlauf abweichen kann.

Um die Hintergründe für dieses Abweichen des Signalverlaufs bei der Bestimmung schwerflüchtiger Substanzen näher zu untersuchen, werden Messungen mit unterschiedlich großen Mengen des Modellanalyten Undecan durchgeführt. Für die Messreihe wird die Beladung des Tenax<sup>®</sup> auf sieben Standardprobenahmerohren von  $4,85 \pm 0,1$  bis  $48,5 \pm 1,2$   $\mu\text{g}$  (i.e. 75 ppb bis 750 ppb in 10 L Probe) Undecan variiert. Die Proben des Analyten werden im Flüssigaufgabeverfahren auf die Standardprobenahmerohre aufgebracht. Für die Desorption findet das Standardmessverfahren Verwendung.

Die Ansprechkurven des Sensors 1 für die Messung der Proben mit jeweils angereicherten Mengen des Undecan von  $4,85$   $\mu\text{g}$ ,  $9,7$   $\mu\text{g}$ ,  $14,55$   $\mu\text{g}$ ,  $19,4$   $\mu\text{g}$ ,  $29,1$   $\mu\text{g}$ ,  $38,8$   $\mu\text{g}$ , und  $48,5$   $\mu\text{g}$  sind in Abbildung 7-6 zusammengefasst.



**Abb. 7-6 :** Ansprechkurven des Sensors 1 für die Messung von sieben Undecan-Proben mit unterschiedlicher Beladung. Die Proben werden im Flüssigaufgabeverfahren auf Standardprobennehmerohre aufgebracht. Für die hier dargestellten Ansprechkurven wird mit der Desorption von unterschiedlichen Mengen (4,85 µg, 9,7 µg, 14,55 µg, 19,4 µg, 29,1 µg, 38,8 µg und 48,5 µg) ein Beladungsintervall von einer Dekade abgedeckt.

Die Ansprechkurven für die Desorption unterschiedlicher Mengen verdeutlichen, dass bei der Desorption größerer Mengen des schwerflüchtigen Undecan eine Sättigung des Systems auftritt. Die Messung für die Desorption einer Probe mit der geringsten Beladung ( $4,85 \pm 0,1 \mu\text{g}$ ) bringt ein Ansprechverhalten in Form eines gaußähnlichen Peaks. Dies entspricht dem bereits in Kapitel 7.1 ermittelten Verhalten für die Desorption einer kleinen Probenmenge Undecan, wie es auch als normales Systemansprechverhalten für die niedriger siedenden Analyten wie Octan, Decan und Cyclohexanon gefunden wird.

Mit der Vergrößerung der adsorbierten Menge tritt eine starke Signalasymmetrie auf, die an den Übergang zu Stationärsignalen für konstante Konzentrationen erinnert. Die Signalthöhe im Maximum verändert sich gegenüber der Beladung kaum noch, hingegen kann eine starke Signalverbreiterung beobachtet werden. Die Form des Signals geht somit zum Stationärsignal für eine über einen längeren Zeitraum weitgehend konstante Konzentration über.

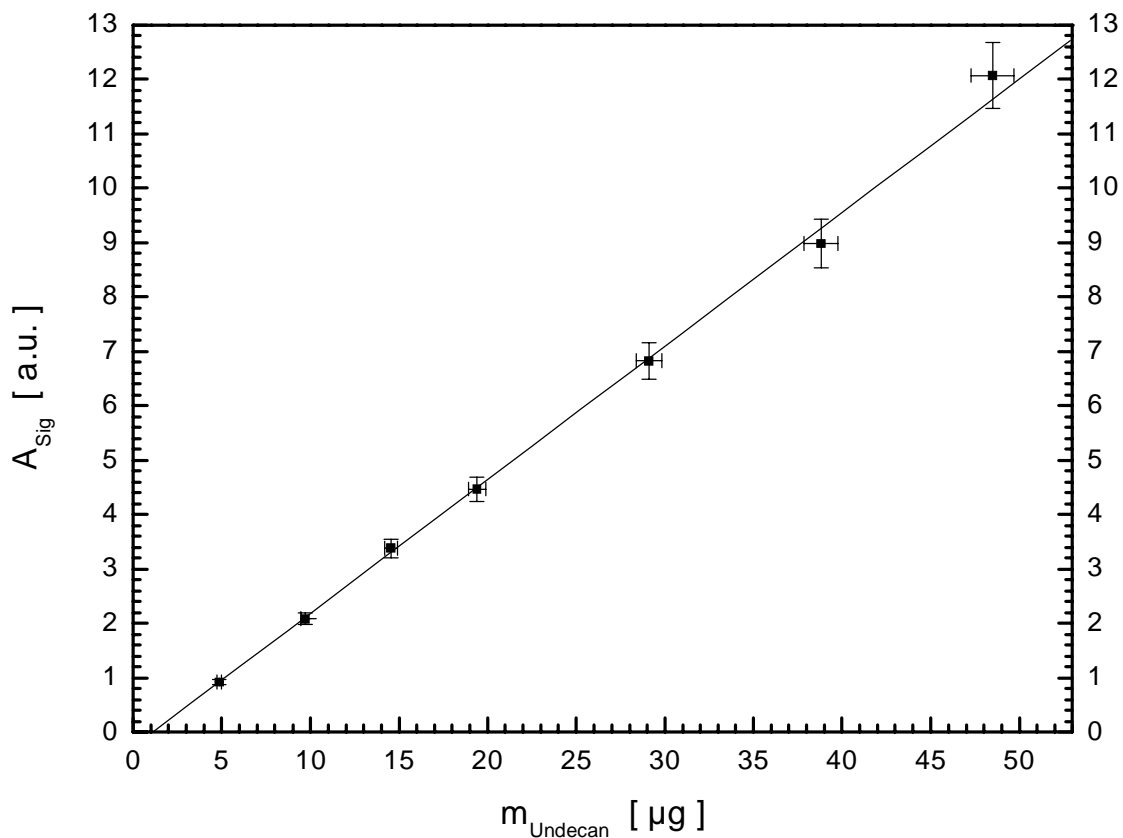
Für die quantitative Auswertung von transienten Signalen mit konstanter Basisbreite kann, wie in Kapitel 6.1.5 gezeigt wurde, für symmetrische gaußförmige Signalverläufe das Relativsignal im Maximum  $U_{R,Max}$  ebenso wie die Signalfläche  $A_{Sig}$  herangezogen werden. Verändert sich die



Signalform mit der Beladung, so ist der Zusammenhang zwischen Konzentration bzw. Menge und Signalthöhe jedoch offensichtlich nicht mehr gegeben.

Es ist deshalb wichtig, festzustellen, ob der lineare Zusammenhang zwischen Signalfäche und Konzentration bzw. Menge des schwerflüchtigen Analyten weiterhin gegeben ist. Die Desorptionssignale des Sensors 1 für die verschiedenen Undecan-Proben unterschiedlicher Beladung werden deshalb nach dem in Kapitel 5.2.3 beschriebenen Integrationsverfahren ermittelt.

Die Flächen für die Peaks des Sensors 1 bei der Messung der einzelnen Undecan-Proben sind in Abbildung 7-7 gegen die jeweils adsorbierte Menge des Analyten aufgetragen. Die Unsicherheit für die Beladung im Flüssigaufgabeverfahren beträgt  $\pm 2,5\%$ . Der Fehler der Integration wird zu  $\pm 5\%$  abgeschätzt.



**Abb. 7-7 :** Auftragung der Signalfächen der Undecan-Peaks aus den Ansprechkurven des Sensors 1 gegen die Massenbeladung des Adsorbens für die jeweilige Einzelprobe. Die Proben mit unterschiedlichen Undecan-Mengen von 4,85 bis 48,5  $\mu\text{g}$  wurden im Flüssigaufgabeverfahren auf Standardprobenahmerohren adsorbiert. Die durch lineare Regression angepasste Funktion gibt einen linearen Zusammenhang im untersuchten Mengenbereich wieder.

Der Auftragung der Signalfächen gegen die Beladung kann entnommen werden, dass sich trotz der drastischen Änderung der Signalform im untersuchten Konzentrationsintervall ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Signalfäche und Analytmenge ergibt.

Im Falle einer Bestimmung großer Analytmengen eines Schwerflüchters im Standardmessverfahren tritt also an die Stelle der Abhängigkeit der Signalhöhe von der gemessenen Analytmenge die Abhängigkeit von der Signalfäche. Da dann die Signalhöhe als näherungsweise konstant betrachtet werden kann, muss eine Signalverbreiterung, das heißt eine Verzögerung auftreten.

Die Ansprechkurven in Abbildung 7-6 machen deutlich, dass der Beginn der Freisetzung im Rahmen der Messgenauigkeit zum selben Zeitpunkt gefunden wird. Es findet also keine Verzögerung des Desorptionsbeginns statt. Die Signalverbreiterung wird demnach entweder durch eine Verzögerung der Nettofreisetzung vom Adsorbens aufgrund der konstanten Desorbierendtemperatur von 523 K oder durch eine Verzögerung des Transfers zum Sensor hervorgerufen.

Gegen die These der verzögerten Nettofreisetzung vom Adsorbens aufgrund der konstanten Desorbierendtemperatur spricht das Durchbruchvolumen  $V_D$  des Undecan bei dieser Temperatur. Es beschreibt das Trägergasvolumen, das notwendig ist, um den Analyten über die gesamte Adsorbenspackung zu transferieren und beträgt bei einer Temperatur von 523 K für Undecan etwa 0,6 mL. Dieses geringe Volumen steht im Widerspruch zu der für die Desorption großer Undecan-Mengen gefundene Signaltbreite von bis zu 2 Minuten, aus welcher der Transfer in einem Trägergasvolumen von bis zu 15 mL, also mehr als dem 20-fachen des Durchbruchvolumens, folgen würde. Es erscheint also zulässig, die Konstanz der Desorbierendtemperatur als Ursache für die Signalverbreiterung auszuschließen.

Der verbleibende Erklärungsansatz für das Verhalten bei der Desorption großer Analytmengen ist demnach, dass die Verzögerung bei der Analytfreisetzung bzw. beim Analyttransfer zum Sensor durch eine Sättigung des Trägergases hervorgerufen wird. Im Folgenden soll daher untersucht werden, ob der postulierte Sättigungseffekt mit dem Sättigungsdampfdruck der untersuchten Substanz erklärbar sein kann.

Aus diesem Grunde wird der Partialdruck des Undecans für die Sättigung des Trägergases berechnet. Maßgeblich für die Trägergassättigung ist der Temperaturverlauf zwischen Desorber und Sensorarray. Da die Messzelle in der Sensorbetriebseinheit auf eine Temperatur von 309,4 K temperiert wird und der Thermodesorber sich in der Aufheizphase befindet, wird angenommen, dass die Gastemperatur in der Transferkapillare den niedrigsten Wert besitzt und als limitierender Faktor fungiert. Weiter wird angenommen, dass diese Temperatur näherungsweise der Labortemperatur (293 K – 298 K) entspricht. Aus dem Partialdruck der Sättigung für diese Temperatur kann berechnet werden, bei welcher Konzentration der Trägergasstrom mit dem Analyten gesättigt ist. Mit Hilfe der in Kapitel 6.1.1 ermittelten Sensorempfindlichkeit lässt sich das für die Konzentration bei Sättigung des Trägergases resultierende, theoretisch zu erwartende Relativsignal für die gesättigte Atmosphäre berechnen.

Der Sättigungsdampfdruck  $p_{0,T}$  [Pa] einer Substanz bei einer bestimmten Temperatur kann mit Hilfe von Dampfdruckgleichungen wie der Antoine-Gleichung (Gl. 4.10) aus empirisch bestimmten Größen berechnet werden (vgl. Kap. 4.7.2).

Dieser nach der Antoine-Gleichung für die Sättigung unter Laborbedingungen berechnete Dampfdruck  $p_{0,T}$  [Pa] ist weiterhin nach Gleichung 7.3

$$p_{0,A} = p_{0,T} \cdot e^{\frac{V_M(p - p_A)}{RT}} \quad (\text{Gl. 7.3})$$

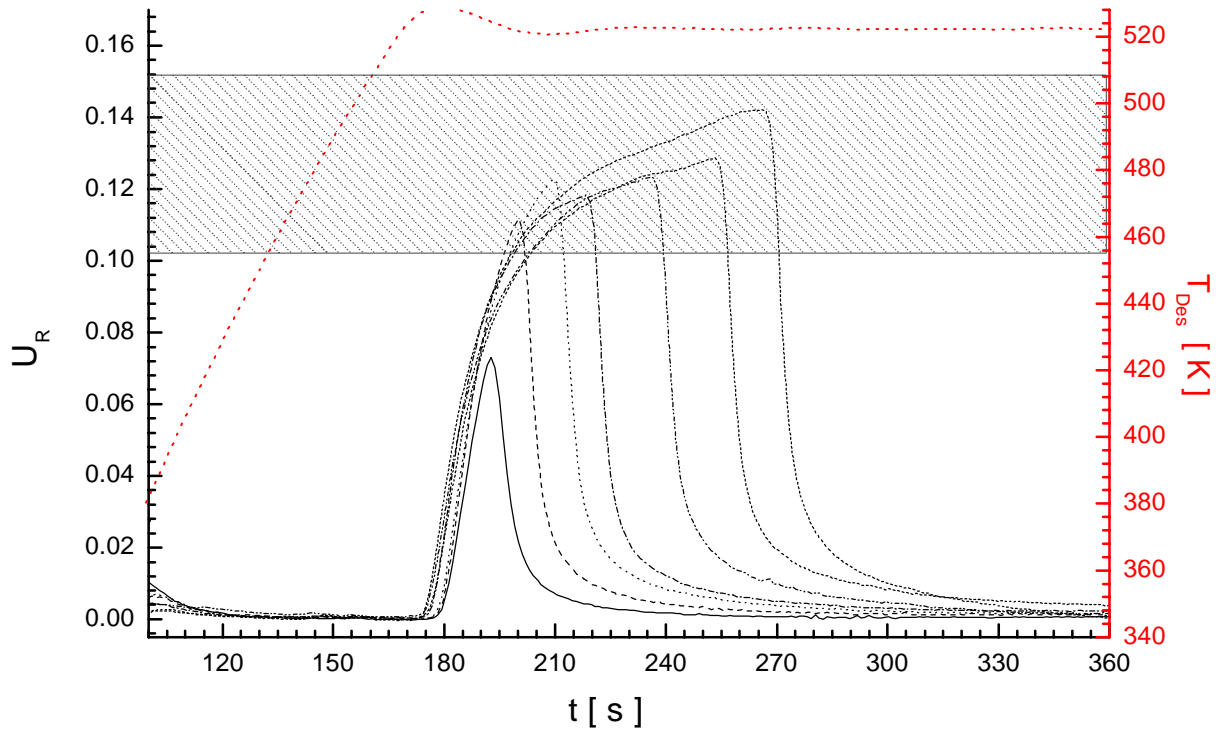
mit der Differenz der Gesamtdrücke zwischen Messsystem  $p_A$  [Pa] und Labor  $p$  [Pa], dem molaren Volumen  $V_M$  [ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ], der Raumtemperatur  $T$  [K] und der Gaskonstanten  $R$  auf den im System herrschenden Sättigungspartialdruck  $p_{0,A}$  [Pa] nach unten zu korrigieren [62].

Es ergibt sich unter der Annahme einer Labortemperatur zwischen 293 K und 298 K sowie eines Druckes im Gerät von 75 kPa durch Anwendung von Gleichung 4.10 und Gleichung 7.3 ein Sättigungsdampfdruck  $p_{0,A}$  zwischen 26,7 und 40,1 Pa. Dieser Sättigungsdampfdruck entspricht einer Sättigungskonzentration des Undecan im Trägergas zwischen 355 ppm und 535 ppm.

Mit der in Kapitel 6.1.1 ermittelten Empfindlichkeit  $S$  [ $\mu\text{V}/\text{ppm}$ ] und dem Grundsignal  $U_0$  [mV] des Sensors 1 lässt sich nach Gleichung 7.4

$$U_{R,\text{Max}} = \frac{S}{U_0} \cdot c_{\text{max}} \quad (\text{Gl. 7.4})$$

das zu erwartende Relativsignal  $U_{R,\text{Max}}$  des Sensors bei Erreichen der Sättigungskonzentration  $c_{\text{max}}$  [ppm] für das Temperaturintervall zwischen 293 K und 298 K berechnen. Es ist in der zusammenfassenden Darstellung der Ansprechkurven des Sensors 1 für die Desorption der Undecan-Proben mit verschiedener Mengenbeladung in Abbildung 7-8 als schraffierter Bereich vermerkt.



**Abb. 7-8:** Vergleich der Ansprechkurven des Sensors 1 für die Messreihe mit verschiedenen Mengen des Analyten Undecan. Schraffiert dargestellt ist der Bereich der zu erwartenden Signalthöhe bei der berechneten Sättigung des Trägergases mit Undecan. Die untere Grenze entspricht der Konzentration für die berechnete Sättigung des Trägergases bei 293 K, die obere Grenze für die Trägergassättigung bei 298 K.

Der Abbildung kann entnommen werden, dass der sich einem stationären Signalverlauf annähernde Messwert für die Proben mit großer Undecan-Menge im Bereich des Relativsignals liegt, das für die Sättigung des Trägergases bei Labortemperatur zu erwarten ist. Aus diesem Verhalten darf der Schluss gezogen werden, dass die Signalbegrenzung durch den Sättigungsdampfdruck die aufgetretene Abweichung vom gaußförmigen Signalverlauf für größere Mengen schwerflüchtiger Substanzen erklären kann. Anzunehmen ist, dass überschüssige Mengen an Analyt an der kältesten Stelle der Transferkapillare vom Desorber zum Sensorarray vorübergehend kondensieren.

Im Falle des untersuchten schwerflüchtigen Analyten führt dieser auf einen Kondensationsprozess zurückzuführende Effekt zu einem Abflachen des Signalverlaufs gegen ein konstantes Messsignal. Dieses Messsignal ist unabhängig von der Menge des angereicherten Analyten. Es wird bestimmt durch den Sättigungsdampfdruck des Analyten. Der Sättigungseffekt verursacht eine Signalverbreiterung. Demzufolge kann eine Konzentrations- bzw. Mengenbestimmung nur über die Signalfäche durchgeführt werden. Weiterhin sind Beeinträchtigungen durch die Überlagerung nacheinander auftretender Signale für Proben mit mehreren Analyten zu erwarten.

Dem Sättigungseffekt kann durch die Wahl belastungsangepasster Probenvolumina bei der Anreicherung entgegengewirkt werden. Für Anwendungen zur Messung schwerflüchtiger

Probenkomponenten ist zusätzlich die Integration einer Regelung zur kontinuierlichen Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases im Desorptionsverlauf denkbar. Da schwerflüchtige Substanzen grundsätzlich erst bei höheren Desorbtemperaturen freigesetzt werden, sollte durch den damit erreichten Verdünnungseffekt das Auftreten von Sättigungseffekten im Schwerflüchterbereich einer Messung verringert werden können.

## **8 Einfluss von Verfahrensparametern des Desorptionsprozess auf die Empfindlichkeit**

Der Verlauf der Freisetzung angereicherter Probenkomponenten bei der Desorption vom Adsorbens hängt, wie im vorherigen Kapitel vorgestellt worden ist, von den physikalischen Eigenschaften der Komponenten, insbesondere von deren Siedepunkt und Dampfdruck ab. Das Adsorbens kann grundsätzlich als Packung in einer stark vereinfachten chromatographischen Säule betrachtet werden [144,145]. Aus diesem Grunde wird der Verlauf des Desorptionsprozesses auch durch die Verfahrensparameter der Desorption beeinflusst werden.

Von Bedeutung für den Ablauf des Desorptionsprozesses sind die Temperaturkennlinie des Thermodesorbers, die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases sowie die Adsorbensmenge [69-71]. Im Folgenden sollen einige Untersuchungen zu deren Einfluss auf die Empfindlichkeit des Messverfahrens vorgestellt werden. Ziel dieser Untersuchungen ist es, zu ermitteln, ob und wie sich die Desorptionsbedingungen in Richtung auf die Freisetzung der Probenbestandteile mit einem geringen Desorptionsvolumen, d.h. der höchstmöglichen Konzentration im Maximum gestalten lassen. Eine hohe Konzentration im Maximum ist für die Erzielung einer hohen Empfindlichkeit des Messverfahrens von Vorteil, da auf diesem Wege eine niedrige untere Nachweisgrenze zu erzielen ist.

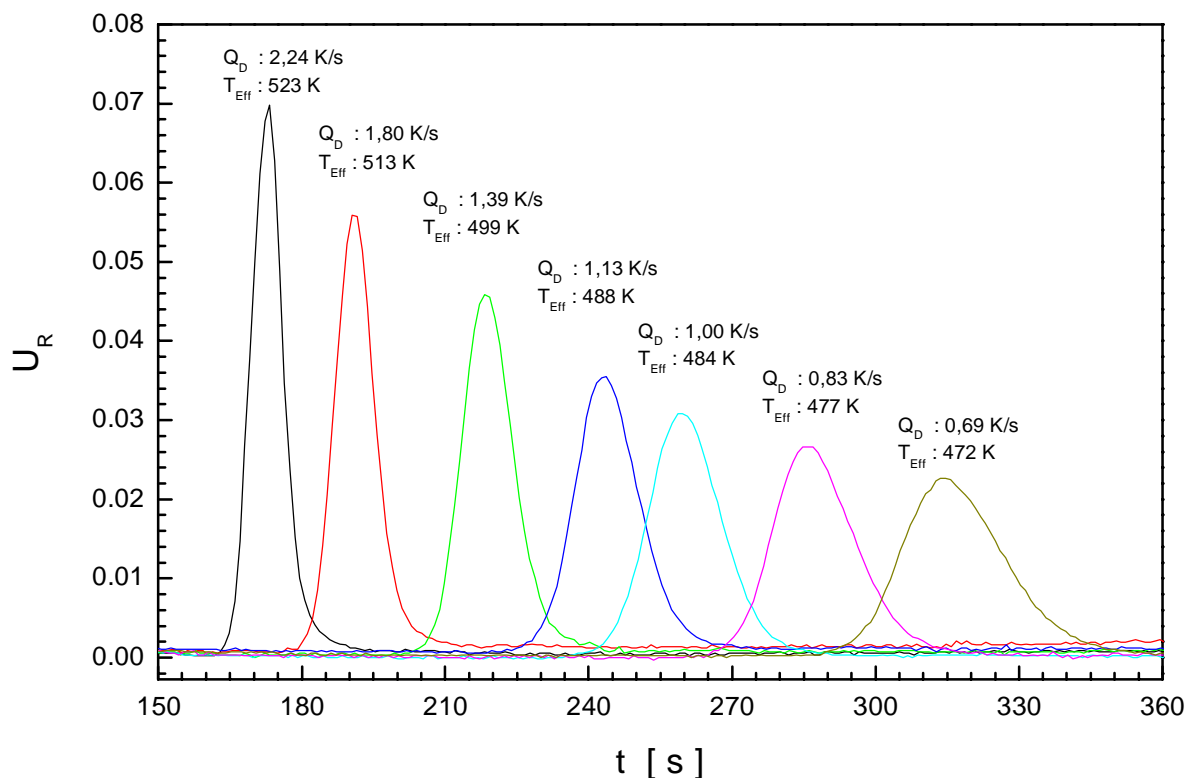
Der Desorptionsprozess kann dabei mit Hilfe von charakteristischen Größen, insbesondere dem Desorptionsvolumen, (vgl. Kapitel 5.3.3), dem Durchbruchvolumen (vgl. Kapitel 3.4), sowie der effektiven Desorptionstemperatur (vgl. Kapitel 5.2.5), beschrieben werden.

### **8.1 Einfluss der Temperaturkennlinie des Thermodesorbers**

Das Retentionsvolumen für einen Analyten auf einem Adsorbens verändert sich mit der Temperatur. Bei einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases ist damit eine Möglichkeit gegeben, den Desorptionszeitpunkt durch die Geschwindigkeit des Aufheizevorgangs zu beeinflussen. Im Air Check Messsystem schließt sich dabei an einen schnellen Aufheizprozess mit näherungsweise linear ansteigendem Temperaturverlauf eine stationäre Desorberendtemperatur an, die in der Regel 523 K beträgt. Im Folgenden soll untersucht werden, ob die Aufheizgeschwindigkeit des Thermodesorbers einen Einfluss auf die Signalform und -lage besitzt.

Für die Versuchsreihe werden auf sieben Standardprobenahmerohren jeweils  $8,7 \pm 0,2 \mu\text{g}$  des Analyten Decan und auf weiteren sieben Standardprobenahmerohren jeweils  $4,8 \pm 0,1 \mu\text{g}$  Undecan im Flüssigaufgabeverfahren angereichert. Die angereicherte Menge entspricht bei einem Probenvolumen von 10 L für Decan einer Konzentration in der Gasphase von 150 ppb sowie für Undecan einer Konzentration von 75 ppb. Die Proben werden nacheinander unter den Bedingungen des Standardmessverfahrens untersucht. Für jede Einzelprobe eines Analyten wird die näherungsweise lineare Aufheizgeschwindigkeit des Thermodesorbers im Steuerprogramm des Messsystems anders eingestellt (vgl. Kap. 4.2.3). Sie beträgt für die Desorption der ersten Probe bei maximaler Leistung 2,24 K/s und wird für die nachfolgenden Proben jeweils auf 1,80 K/s, 1,39 K/s, 1,13 K/s, 1,00 K/s, 0,83 K/s und 0,69 K/s verringert.

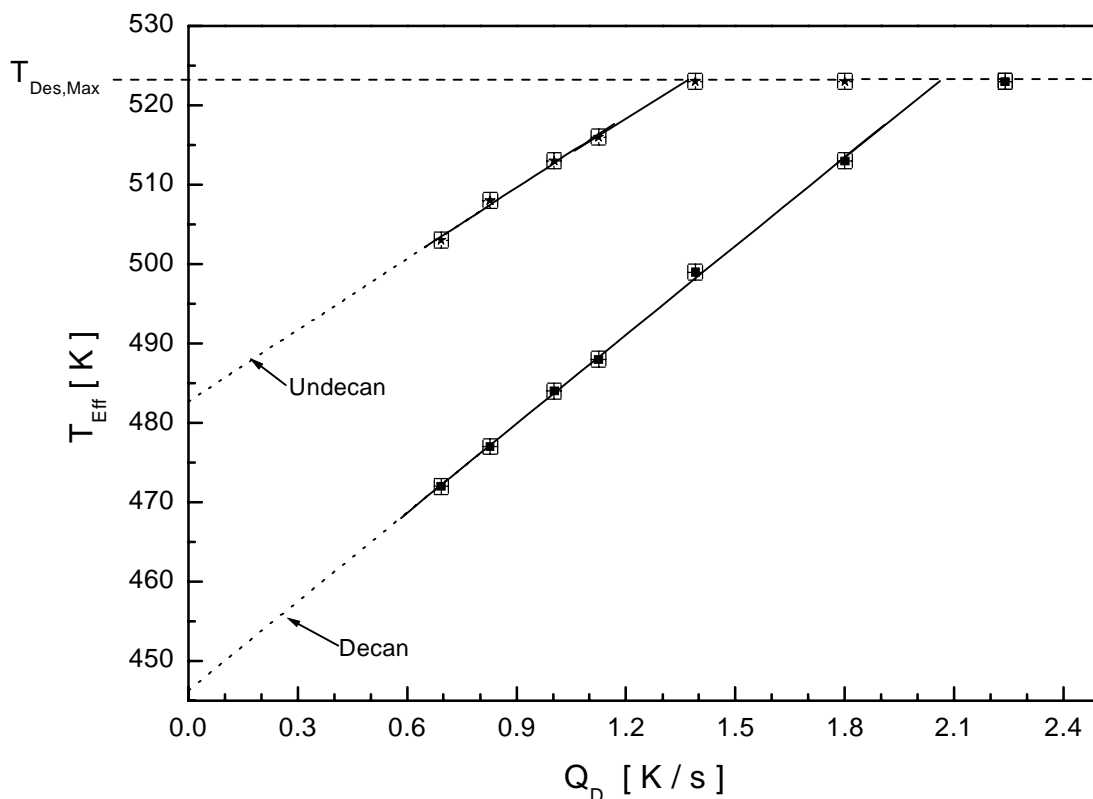
Abbildung 8-1 gibt die vergleichende Darstellung der Ansprechkurven des Sensors 1 (Membran E3) für die nacheinander gemessenen Einzelproben des Decans wieder.



**Abb. 8-1:** Gegenüberstellung der Ansprechkurven des Sensors 1 im Array für die Desorption von Proben des Analyten Decan ( $8,7 \pm 0,2 \mu\text{g}$ ) bei variierender Aufheizgeschwindigkeit des Thermodesorbers. Die Desorption der einzelnen Proben erfolgt nacheinander bei Aufheizgeschwindigkeiten von 2,24 K/s, 1,80 K/s, 1,39 K/s, 1,13 K/s, 1,00 K/s, 0,83 K/s, und 0,69 K/s. Die Proben besitzen eine identische Konzentration und wurden im Flüssigaufgabeverfahren auf dem Tenax<sup>®</sup> in Standardprobenahmerohren adsorbiert. Für jedes Desorptionssignal ist neben der Aufheizgeschwindigkeit des Thermodesorbers die effektive Desorptionstemperatur  $T_{Eff}$  (vgl. Kapitel 5.2.5) angegeben.

Der Gegenüberstellung der Ansprechkurven kann entnommen werden, dass die Absenkung der Aufheizgeschwindigkeit für die Desorption zu einer drastischen Verschiebung der Signale zu späteren Desorptionszeitpunkten führt. Gleichzeitig verringert sich die Signalhöhe im Peakmaximum und es tritt eine Verbreiterung der Signale auf.

Eine wichtige, den Zeitpunkt der Desorption während des Aufheizprozesses beschreibende Vergleichsgröße ist die effektive Desorptionstemperatur  $T_{\text{Eff}}$ . Sie wird nach der in Kapitel 5.2.5 vorgestellten Methode der Totvolumenkorrektur ausgehend von der Temperatur des Thermodesorbers  $T_{\text{Max}}$  zum Zeitpunkt des Auftretens des Signalmaximums am Sensor bestimmt. Den Ansprechkurven in Abbildung 8-1 kann entnommen werden, dass die Desorption des Analyten für steigende Aufheizgeschwindigkeiten bei höheren effektiven Desorptionstemperaturen verläuft. Die für die Messungen mit Decan und Undecan ermittelten Werte der effektiven Desorptionstemperatur  $T_{\text{Eff}}$  sind dazu in Abbildung 8-2 gegen die Aufheizgeschwindigkeit des Desorbers  $Q_D$  aufgetragen. Der Fehler ergibt sich aus der Unsicherheit für die Temperaturbestimmung.



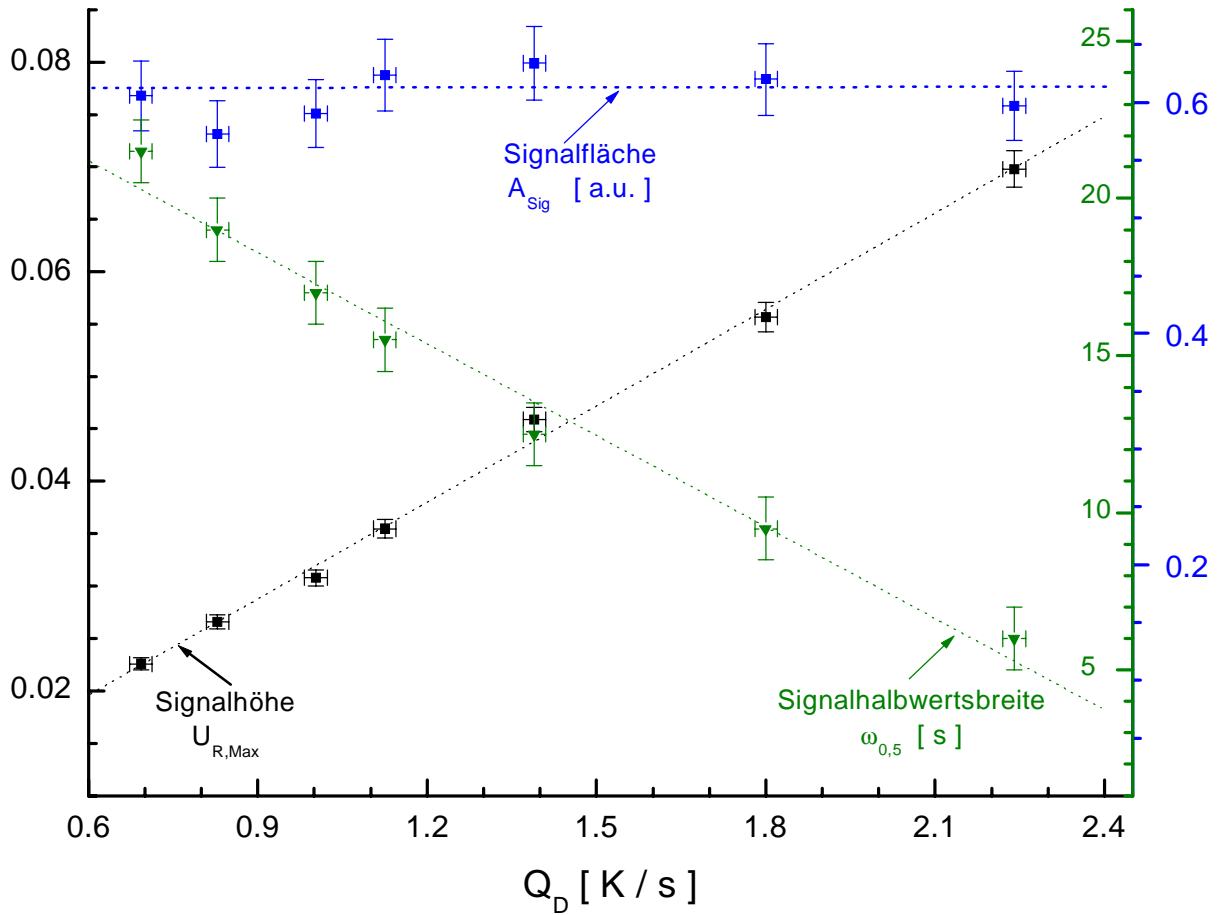
**Abb. 8-2:** Die Desorption der Undecan-Proben ( $4,8 \pm 0,1 \mu\text{g}$ ) sowie der Decan-Proben ( $8,7 \pm 0,2 \mu\text{g}$ ) erfolgt für steigende Aufheizgeschwindigkeiten des Desorbers bei höheren effektiven Desorptionstemperaturen  $T_{\text{Eff}}$ . Aufgetragen ist die effektive Desorptionstemperatur  $T_{\text{Eff}}$  gegen die jeweils eingestellte Aufheizgeschwindigkeit  $Q_D$  des Thermodesorbers. Die effektive Desorptionstemperatur  $T_{\text{Eff}}$  ist begrenzt durch die maximale Betriebstemperatur des Desorbers  $T_{\text{Des,Max}}$  von 523 K.



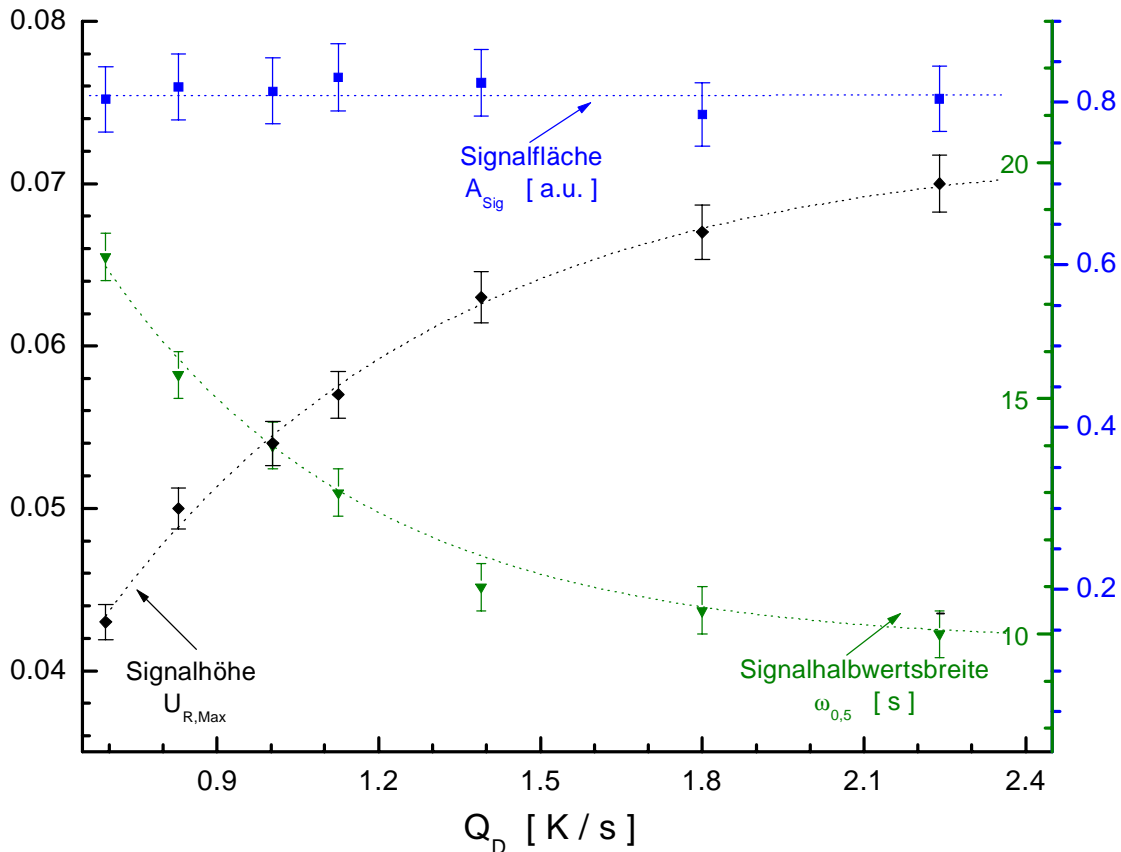
Die Auftragung zeigt, dass die effektive Desorptionstemperatur  $T_{\text{Eff}}$  für beide Analyten im betrachteten Intervall bis zum Erreichen der maximalen Desorbtemperatur näherungsweise linear von der Aufheizgeschwindigkeit abhängt. Sie steigt mit der Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit an. Die Desorption des Undecan erfolgt für dieselbe Heizleistung bei einer gegenüber dem Decan höheren effektiven Desorptionstemperatur. Bis zum Erreichen der Maximaltemperatur des Thermodesorbers beträgt die Differenz der effektiven Desorptionstemperaturen  $T_{\text{Eff}}$  im Bereich der gemessenen Aufheizgeschwindigkeiten etwa  $28 \pm 2$  K, und liegt damit in einer Größenordnung der Differenz der Analytsiedepunkte.

Die Extrapolation des linear ansteigenden Bereichs der Regressionsgeraden unterhalb der kleinsten untersuchten Aufheizgeschwindigkeit ergibt für eine fiktive Aufheizgeschwindigkeit von 0 K/s eine effektive Desorptionstemperatur, die sich in der Nähe der Analytsiedepunkte befindet. Für Undecan ( $B_P = 469$  K) liegt dieser Achsenabschnitt bei 482 K, für Decan ( $B_P = 447$  K) bei 446 K. Da beide Achsenabschnitte näherungsweise der Siedetemperatur entsprechen, kann die theoretische Annahme gemacht werden, dass die erforderliche Thermodesorbtemperatur für den Beginn des Desorptionsprozesses durch die Siedetemperatur der jeweils desorbierenden Komponenten beschrieben werden kann. Der Zeitpunkt des Erreichens dieser Temperatur wird deshalb später als Bezugspunkt zur Ermittlung des Durchbruchs- und des Retentionsvolumens gewählt.

Zunächst soll nun untersucht werden, inwiefern die Signalform von der Aufheizgeschwindigkeit  $Q_D$  und der effektiven Desorptionstemperatur  $T_{\text{Eff}}$  beeinflusst wird. Dazu sind in Abbildung 8-3 für Decan und in Abbildung 8-3 für Undecan die aus den Ansprechkurven ermittelte Signalhöhe im Maximum  $U_{R,\text{Max}}$ , die Signalfläche  $A_{\text{Sig}}$  und die Signalhalbwertsbreite  $\omega_{0,5}$  des Sensors 1 gegen die Aufheizgeschwindigkeit des Desorbers aufgetragen. Der Fehler der Bestimmung der Signalfläche wird zu 5% abgeschätzt. Der Fehler für die Signalhöhe ergibt sich aus der Varianz der aufgegebenen Probenmenge sowie der Messgenauigkeit von zusammen 3,5%. Der Fehler für die Bestimmung der Signalhalbwertsbreite resultiert aus der Ungenauigkeit bei deren graphischer Ermittlung von  $\pm 0,5$  s.



**Abb. 8-3:** Darstellung der Signalthöhe im Maximum  $U_{R,Max}$ , der Signalfläche  $A_{Sig}$  und der Signalhalbwertsbreite  $\omega_{0,5}$  für das Messsignal des Sensors 1 bei der Thermodesorption von Decan-Proben ( $8,7 \pm 0,2 \mu\text{g}$ ) identischer Konzentration bei unterschiedlichen Temperaturgradienten. Die Signalparameter sind gegen die Aufheizgeschwindigkeit  $Q_D$  des Thermodesorbers aufgetragen. Diese wird für die Untersuchung der einzelnen Proben auf verschiedene Werte zwischen 2,24 K/s bis auf 0,69 K/s eingestellt.



**Abb. 8-4:** Darstellung der Signalthöhe im Maximum  $U_{R,Max}$ , der Signalfäche  $A_{Sig}$  und der Signalhalbwidth  $\omega_{0,5}$  für das Messsignal des Sensors 1 bei der Thermodesorption von Undecan-Proben ( $4,8 \pm 0,1 \mu\text{g}$ ) identischer Konzentration bei unterschiedlichen Temperaturgradienten des Thermodesorbers. Die Signalparameter sind gegen die Aufheizgeschwindigkeit  $Q_D$  des Thermodesorbers aufgetragen. Diese wird für die Untersuchung der einzelnen Proben auf verschiedene Werte zwischen 2,24 K/s bis auf 0,69 K/s eingestellt.

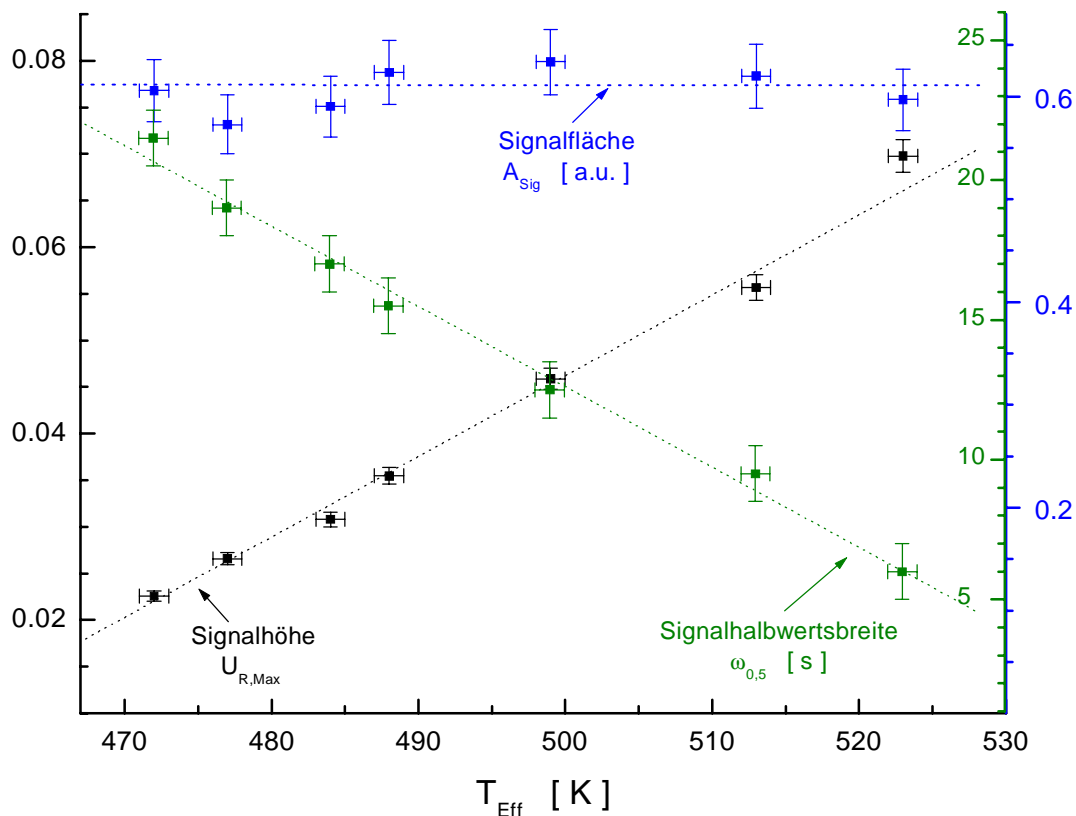
Den Auftragungen in Abbildung 8-3 und 8-4 kann entnommen werden, dass sich für beide Modellanalyten unabhängig von der Aufheizgeschwindigkeit des Thermodesorbers die Signalfäche innerhalb der Fehlergrenzen nicht verändert. Da eine konstante Analytmenge angereichert wurde, kann in Zusammenhang mit den Ergebnissen aus Kapitel 6.1.5 festgestellt werden, dass die Signalfäche unabhängig von der Aufheizgeschwindigkeit direkt der angereicherten Analytmenge proportional ist.

Für die Signalthöhe ergibt sich hingegen bei steigender Aufheizgeschwindigkeit ein Anstieg. Gegensinnig verhält sich die Signalhalbwidth. Sie verringert sich mit steigender Aufheizgeschwindigkeit. Die höchste Aufheizgeschwindigkeit führt in beiden Fällen zur größten und in Bezug auf die Empfindlichkeit des Verfahrens günstigsten Signalthöhe. Die Abhängigkeit der Signalthöhe  $U_{R,Max}$  im Maximum bzw. der Signalhalbwidth  $\omega_{0,5}$  von der Aufheizgeschwindigkeit  $Q_D$  des Desorbers kann für den betrachteten Analyten Decan durch einen näherungsweise linearen Zusammenhang mit der Aufheizgeschwindigkeit wiedergegeben

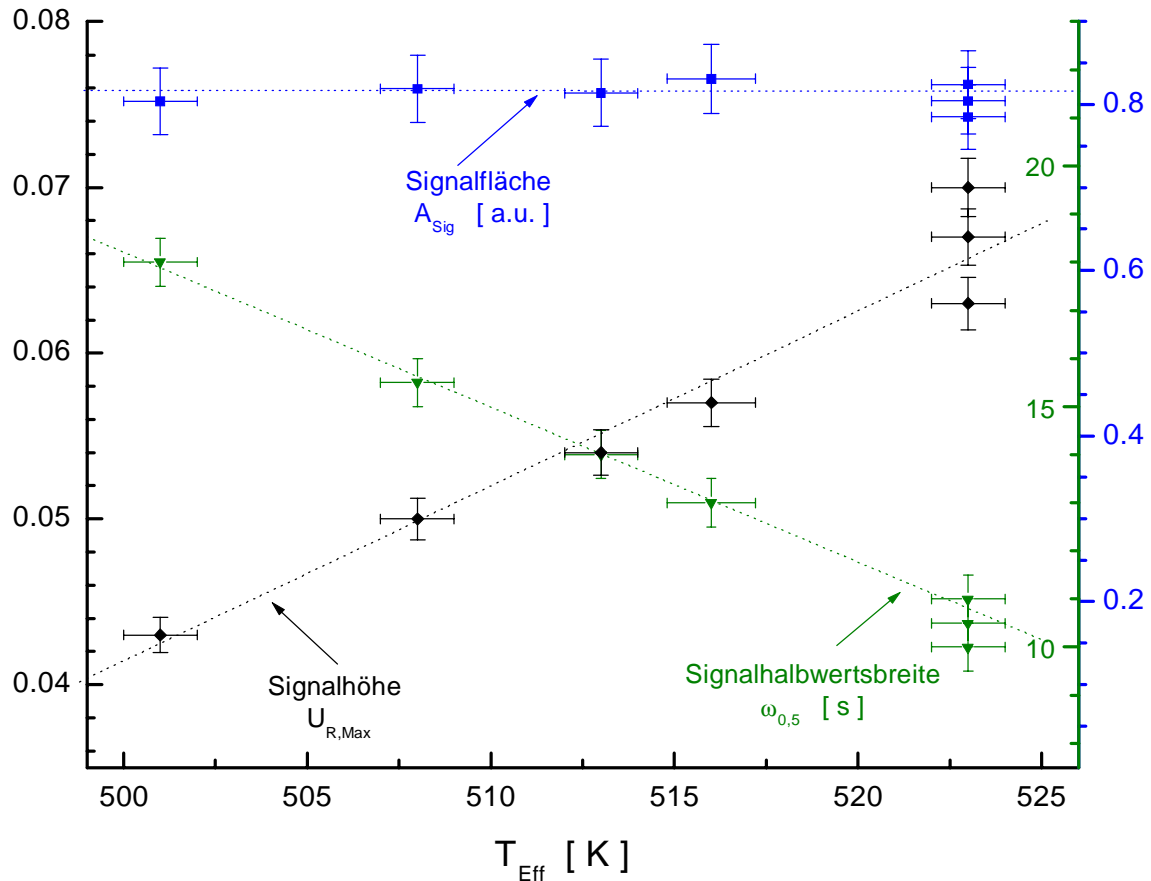
werden. Für Undecan hingegen nähern sich die Signalhalbwertsbreite und die Signalthöhe mit steigender Aufheizgeschwindigkeit einem konstanten Wert an.

Es ist anzunehmen, dass die Annäherung an einen konstanten Wert im Fall des Undecan mit der durch die Endtemperatur der Thermodesorption begrenzten effektiven Desorptionstemperatur erklärt werden kann. Für hohe Aufheizgeschwindigkeiten von mehr als 1,4 K/s ändert sich diese bei der Messung des Undecans nicht mehr, da das Signalmaximum zu Zeitpunkten auftritt, bei denen der Thermodesorber bereits die stationäre Endtemperatur  $T_{\text{Des,Max}}$  erreicht hat.

Die lineare Abhängigkeit der Signalform von der effektiven Desorptionstemperatur verdeutlicht die in Abbildung 8-5 für Decan und in Abbildung 8-6 für Undecan dargestellte Auftragung der Signalthöhe  $U_{\text{R,Max}}$ , der Signalhalbwertsbreite  $\omega_{0,5}$  und der Signalfäche gegen die effektive Desorptionstemperatur  $T_{\text{Eff}}$  des jeweiligen Modellanalyten. Zur Beurteilung der erhöhten Streuung der Messwerte des Undecans bei der maximalen Desorbtemperatur von 523 K in Abbildung 8-6 sind dabei möglicherweise das leichte Überschwingen der Endtemperatur des Thermodesorbers bzw. eine zeitliche Verzögerung der Aufheizung in der Tenax-Packung als Fehlerquelle zu berücksichtigen.



**Abb. 8-5:** Auftragung der Signalthöhe  $U_{\text{R,Max}}$ , der Signalfäche  $A_{\text{Sig}}$  und der Signalhalbwertsbreite  $\omega_{0,5}$  gegen die effektive Desorptionstemperatur  $T_{\text{Eff}}$  für die Bestimmung von Decan im Thermodesorptionsverfahren. Die Bestimmung erfolgt bei unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten des Thermodesorbers zwischen 2,24 K/s und 0,69 K/s.



**Abb. 8-6:** Auftragung der Signalthöhe  $U_{R,\text{Max}}$ , der Signalfläche  $A_{\text{Sig}}$  und der Signalhalbwidth  $\omega_{0,5}$  gegen die effektive Desorptionstemperatur  $T_{\text{Eff}}$  für die Bestimmung von Undecan im Thermodesorptionsverfahren. Die Bestimmung erfolgt mit unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten des Thermodesorbers zwischen 2,24 K/s und 0,69 K/s. Für die Untersuchung der drei Proben bei Aufheizgeschwindigkeiten von mehr als 1,4 K/s ergibt sich eine konstante effektive Desorptionstemperatur, da das Signalmaximum bei Erreichen der Desorbierendtemperatur bestimmt werden kann. Die Streuung dieser Messwerte ergibt sich aus dem Überschwingen der Temperaturkennlinie des Thermodesorbers oder möglicherweise einem gegenüber dem Thermoelement verzögerten Aufheizprozess des Tenax®.

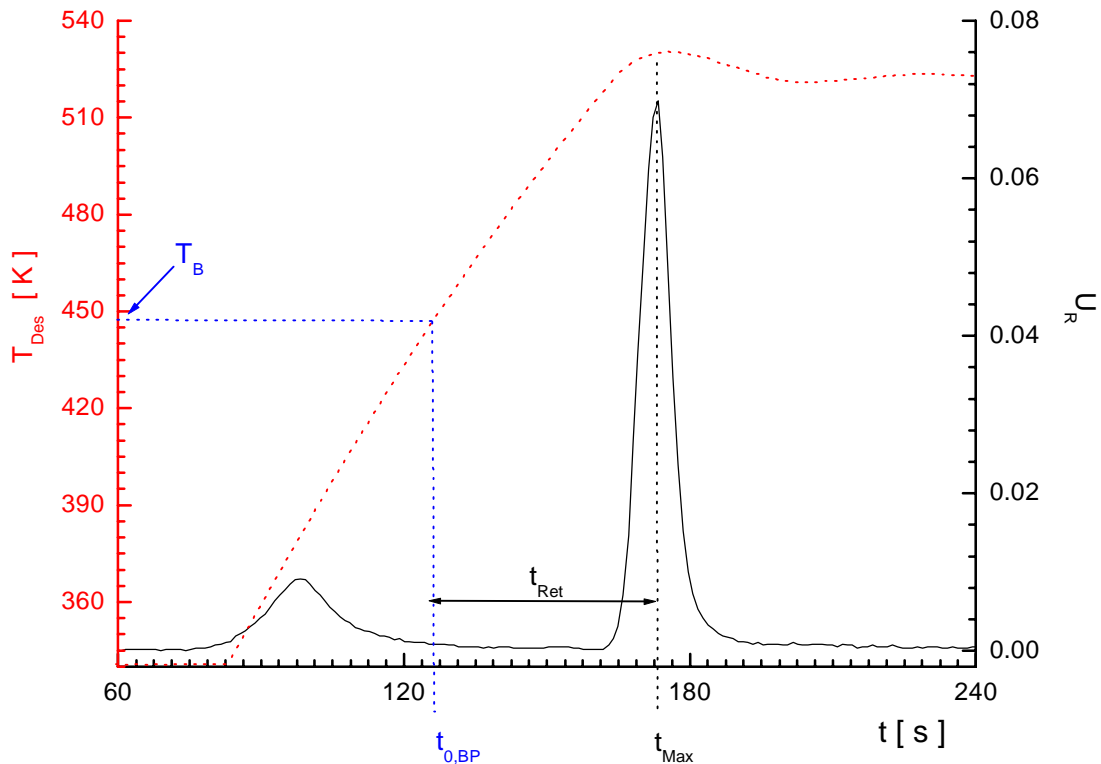
Die Auftragungen der Signalformparameter zeigen, dass für den jeweiligen Modellanalyten ein linearer Zusammenhang mit der effektiven Desorptionstemperatur gefunden wird. Entscheidend für die Signalform ist demnach, dass diese direkt von der effektiven Desorptionstemperatur und nur indirekt von der diesem Wert proportionalen Aufheizgeschwindigkeit des Thermodesorbers abhängt.

Aus der Beschleunigung des Aufheizprozesses ergibt sich, dass die Desorption bei höherer effektiver Desorptionstemperatur in einem geringeren Desorptionsvolumen erfolgt. Da die Signalthöhe im Maximum aufgrund der höheren Konzentration ansteigt, bedeutet die Verringerung der Signalbreite für hohe Aufheizgeschwindigkeiten eine Verbesserung der Empfindlichkeit des Messverfahrens.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Retentionszeit einer Komponente auf einer Adsorbenspackung eine Proportionalität zur Signalbreite bei deren Detektion besitzt. Dies gilt bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases auch für das Verhältnis zwischen Retentionsvolumen  $V_{\text{Ret}}$  und Desorptionsvolumen  $V_{\text{Des}}$ . Eine Verschiebung des Desorptionszeitpunkts hat demnach eine proportionale Signalverbreiterung zur Folge [146]. Um ein Modell zur Klärung der Fragestellung zu entwickeln, ob die Verringerung des Desorptionsvolumens bei höherer Aufheizgeschwindigkeit auf eine Veränderung des Retentionsvolumens oder eine Veränderung des Durchbruchvolumens zurückzuführen ist, soll eine weiterführende Betrachtung angestellt werden. Die Klärung dieses Sachverhalts ist von Bedeutung, da eine Abhängigkeit des Durchbruchvolumens von der Aufheizgeschwindigkeit eine Verschiebung des Beginns des Desorptionsprozesses bedeuten würde. Demzufolge könnte über die Aufheizgeschwindigkeit die Trennleistung des Systems beeinflusst werden.

Das Durchbruchvolumen und das Retentionsvolumen beschreiben, wie bereits in Kapitel 3.4.2 erläutert worden ist, die Trägergasvolumina, die erforderlich sind, um einen Analyten über die stationäre Phase einer chromatographischen Säule hinweg zu transportieren. Das Desorptionsvolumen beschreibt dabei das vorbeiströmende Trägergasvolumen, bis das Konzentrationsmaximum am Säulenausgang eintrifft, während das Durchbruchvolumen das Transportvolumen bis zum ersten Eintreffen des Analyten (= Durchbruch) am Säulenausgang beschreibt. Beide Größen sind demnach zusammen ausreichend, um unter konstanten Verfahrensbedingungen auch die Retention zwischen einem Analyten und Tenax<sup>®</sup> zu umschreiben. Ihre Veränderung kann deshalb für die Modifikation von Verfahrensparametern der Desorption auch als Kriterium zur positiven oder negativen Beurteilung für deren Wirkung auf den Desorptionsverlauf dienen.

Für die Ermittlung dieser Volumina im Air Check Messverfahren ist allerdings der erforderliche Startzeitpunkt nicht bekannt, da im chromatographischen Sinne keine Aufgabe der Substanzen auf das System erfolgt. Es wird deshalb die Annahme getroffen, dass der Startzeitpunkt  $t_{0, \text{BP}}$  für die Bestimmung des Retentionsvolumens mit dem Erreichen der dem Analysiedepunkt entsprechenden Desorbtemperatur gegeben ist. Die Vorgehensweise dazu erläutert die schematische Darstellung in Abbildung 8-7.



**Abb. 8-7:** Schematische Darstellung der Verfahrensweise zur Ermittlung der Retentionszeit eines Analyten. Die Grafik zeigt als Beispiel eine Ansprechkurve bei der Messung von Decan. Als Startzeitpunkt  $t_{0,BP}$  zur Ermittlung der Retentionszeit wird das Erreichen einer dem Analyt-siedepunkt  $T_B$  (Decan: 447 K) entsprechenden Desorbertemperatur gewählt. Aus der Differenz zum Zeitpunkt des Auftretens eines Signalmaximums  $t_{Max}$  ergibt sich die Retentionszeit  $t_{Ret}$ .

Aus der Retentionszeit  $t_{Ret}$ , d.h. der Zeitdifferenz zwischen Startzeitpunkt  $t_{0,BP}$  bei der Siedetemperatur des Analyten und dem Auftreten des Signalmaximums  $t_{Max}$  am Sensor, kann mit der Trägergasgeschwindigkeit  $v_T$  nach Gleichung 8.1

$$V_{Ret} = (t_{Max} - t_{0,BP}) \cdot v_T \quad (\text{Gl. 8.1})$$

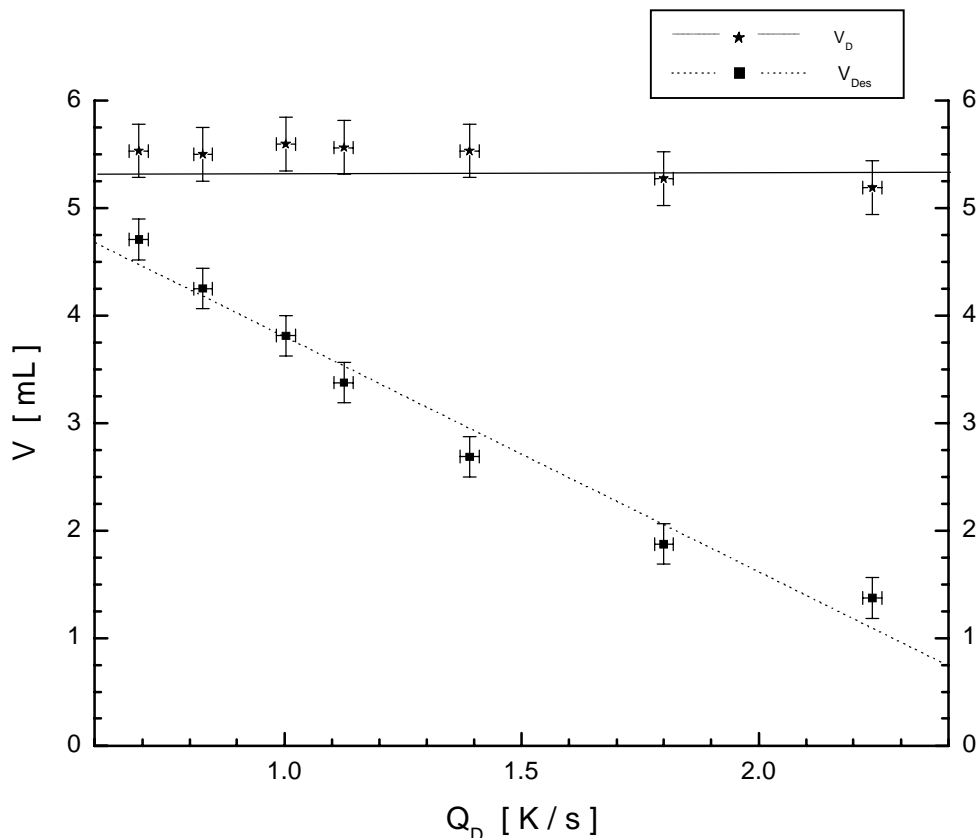
das Retentionsvolumen  $V_{Ret}$  berechnet werden.

Da sich der Zeitpunkt des Analytdurchbruchs  $t_D$  im Signalverlauf nur schwer reproduzierbar bestimmen lässt, wird er aus der halben Signalbasisbreite berechnet. Diese kann auf einfache Weise graphisch aus den Schnittpunkten der Wendetangenten mit dem Grundsignal bestimmt werden (vgl. Kapitel 5.2.2). Mit Hilfe von Gleichung 8.2 ergibt sich aus Retentionsvolumen  $V_{Ret}$

und halbem Desorptionsvolumen  $V_{Des}$  das Durchbruchsvolumen  $V_D$  für die Desorption des Analyten unter den gewählten Verfahrensbedingungen.

$$V_D = V_{Ret} - \frac{V_{Des}}{2} \quad (\text{Gl. 8.2})$$

Abbildung 8-8 zeigt die Auftragung des ermittelten Durchbruchsvolumens  $V_D$  sowie des Desorptionsvolumens  $V_{Des}$  gegen die Aufheizgeschwindigkeit des Thermodesorbers am Beispiel des Modellanalyten Decan. Der angegebene Volumenfehler für das Desorptionsvolumen ergibt sich aus dem abgeschätzten Fehler bei der graphischen Ermittlung der Signalbasisbreite und der Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Trägergasgeschwindigkeit. Der Fehler für das Durchbruchsvolumen wurde als Größtfehler aus dem Fehler bei des Desorptionsvolumens und dem Fehler bei der Bestimmung des Retentionsvolumens berechnet.



**Abb. 8-8:** Auftragung von Desorptionsvolumens  $V_{Des}$  und des Durchbruchsvolumens  $V_D$  für Decan gegen die Aufheizgeschwindigkeit des Thermodesorbers. Die Messungen werden mit Proben identischer Konzentration durchgeführt. Das Durchbruchsvolumen wird aus dem Retentionsvolumen und dem Desorptionsvolumen berechnet.



Der Auftragung kann entnommen werden, dass sich das Durchbruchsvolumen im betrachteten Fall kaum verändert, während für das Desorptionsvolumen eine starke Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit zu ersehen ist. Ein entsprechendes Verhalten ergibt sich auch für den Modellanalyten Undecan.

Im betrachteten Messintervall werden die Durchbruchsvolumina beider Substanzen nicht erkennbar von der Aufheizgeschwindigkeit des Desorbers bzw. der effektiven Desorptionstemperatur beeinflusst. Der Desorptionsbeginn findet für die beteiligten Analyten zum selben Zeitpunkt statt, während sich der Verlauf der Freisetzung und damit die Signalförmigkeit abhängig von der effektiven Desorptionstemperatur im Temperaturgradienten stark verändert. Demzufolge kann angenommen werden, dass sich durch die Aufheizgeschwindigkeit die Lage der Signale zweier Analyten zueinander nicht beeinflussen lässt. Dies wird in Kapitel 9.2 gezeigt werden. Eine hohe Aufheizgeschwindigkeit verbessert allerdings die Empfindlichkeit des Thermodesorptionsverfahrens deutlich, solange die effektive Desorptionstemperatur noch nicht bei der maximalen Betriebstemperatur des Thermodesorbers zu finden ist.

## 8.2 Einfluss der Adsorbensmenge

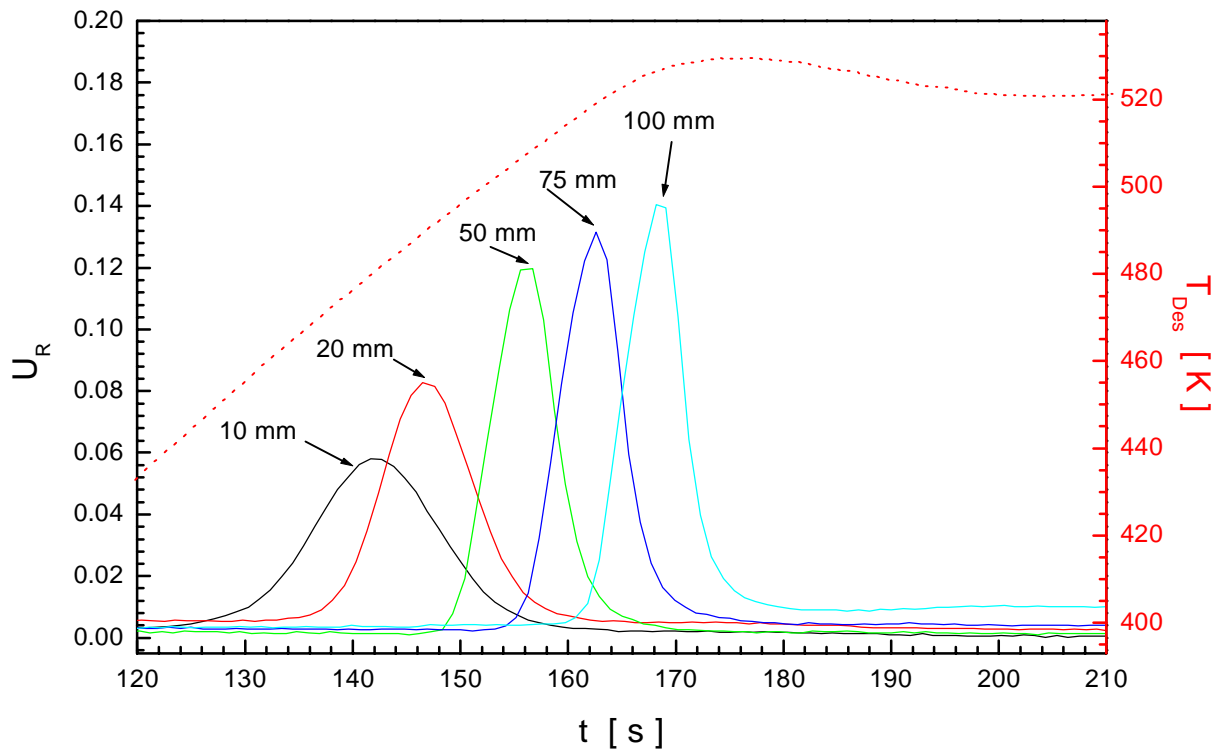
Adsorptions- und Desorptionsprozesse sind abhängig von den Eigenschaften der Oberfläche des Adsorbens. Für das Thermodesorptionsverfahren im Air Check Messsystem ist demnach ein Zusammenhang der Signalförmigkeit und -lage mit der Menge und/oder Anordnung des Tenax<sup>®</sup> im Probenahmerohr zu erwarten. Es soll untersucht werden, in welcher Weise die Menge und die geometrische Anordnung der Adsorbenspackung den Desorptionsverlauf beeinflussen.

Für die Durchführung der Versuchsreihe werden anstelle der in den bisherigen Untersuchungen eingesetzten kommerziell erhältlichen Standardprobenahmerohre selbst gefertigte Probenahmerohre mit unterschiedlichen Durchmessern und Längen der Adsorbenspackung eingesetzt. Die Innendurchmesser der Probenahmerohre betragen 2 mm, 3 mm und 4 mm. Sie sind jeweils mit unterschiedlichen Adsorbenspackungen Tenax<sup>®</sup> einer Länge von  $10 \pm 1$  mm;  $20 \pm 1$  mm,  $50 \pm 1$  mm,  $75 \pm 1$  mm und  $100 \pm 1$  mm befüllt und konditioniert (vgl. Kapitel 4.2.1). Das Gewicht des Adsorbens wird bei der Befüllung auf der Waage ermittelt.

Proben des Analyten Decan ( $8,7 \pm 0,2 \mu\text{g}$ ) werden im Flüssigaufgabeverfahren auf dem Adsorbens in den Probenahmerohren angereichert. Die Messung der einzelnen Proben erfolgt nacheinander im Standardmessverfahren. Die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases wird vor der Untersuchung der einzelnen Probe für das betreffende Probenahmerohr so

eingestellt, dass sie den Bedingungen des Standardmessverfahrens entspricht. Sie beträgt 7,5 mL/min.

Ausschnitte aus den Ansprechkurven des Sensors 1 für die Desorption von Decan auf Probenahmerohren mit unterschiedlichen Packungslängen und einem Innendurchmesser von 3 mm zeigt Abbildung 8-9.



**Abb. 8-9:** Gegenüberstellung von Ansprechkurven des Sensors 1 für die Desorption von Decan-Proben identischer Menge ( $8,7 \pm 0,2 \mu\text{g}$ ). Die Proben werden auf unterschiedlich langen Packungen von Tenax<sup>®</sup> in Probenahmerohren mit einem Innendurchmesser von 3 mm angereichert. Die Anreicherung erfolgt im Flüssigaufgabeverfahren. Die Länge der Adsorbenspackung variiert zwischen  $10 \pm 1$  mm und  $100 \pm 1$  mm. Um den unterschiedlichen Druckabfall zu kompensieren, wird vor Beginn jeder Messung die Trägergasgeschwindigkeit auf einen konstanten Wert von 7,5 mL/min eingestellt.

Dem Verlauf der Ansprechkurven kann entnommen werden, dass bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases die angereicherte Decan-Probe auf Probenahmerohren mit größerer Packungslänge ( $7,5 \pm 0,1$  mL/min) zu einem späteren Zeitpunkt eluiert. Die Verwendung einer größeren Adsorbensmenge hat demnach eine Verlängerung der Verweilzeit des Analyten auf dem Adsorbens zur Folge.

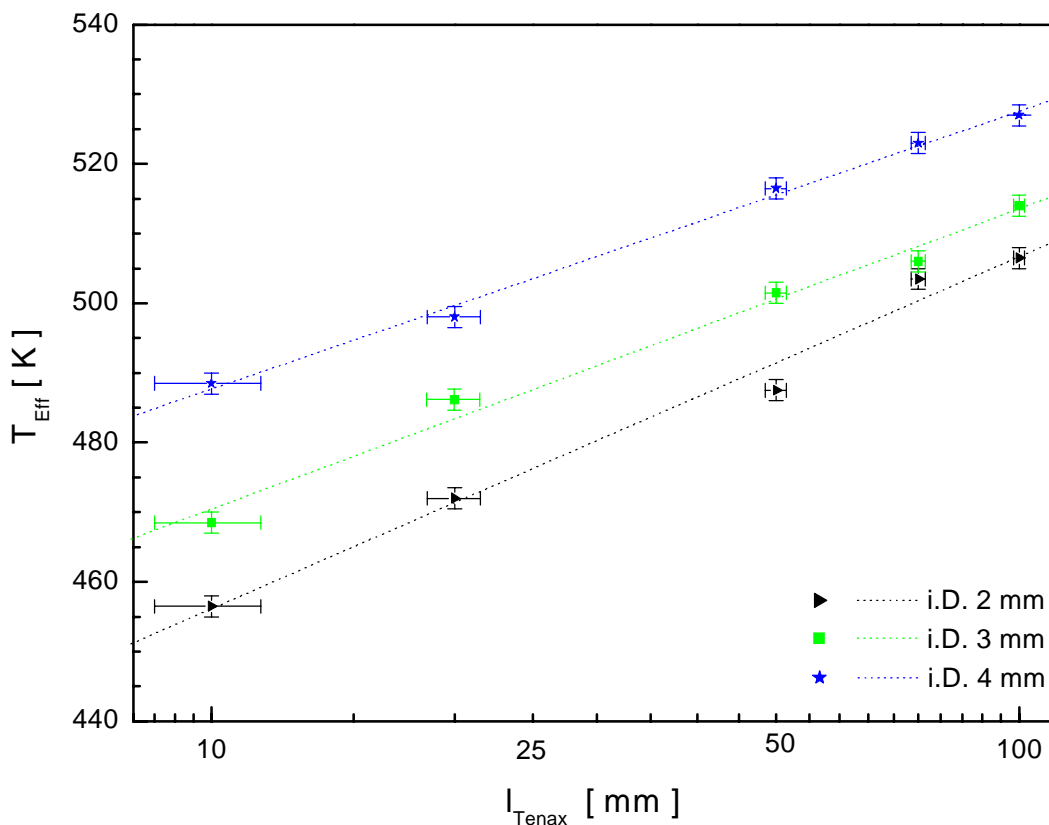
Auch hier ist – ähnlich dem Verhalten bei beschleunigter Aufheizgeschwindigkeit des Desorbers – eine Fokussierung des Signalverlaufs, d.h. eine geringere Signalbreite bei größerer Signalthöhe im Maximum zu beobachten. Im vorhergehenden Kapitel ist zu diesem

Verhalten ein Modell entwickelt worden, das Veränderungen in der Signalform auf die Abhängigkeit des Desorptionsvolumen  $V_{Des}$  von der jeweiligen effektiven Desorptionstemperatur  $T_{Eff}$  zurückführt. Da die desorbierten Komponenten den Packungsausgang für große Adsorbensmengen bei einer höheren effektiven Desorptionstemperatur erreichen, kann von einem analogen Verhalten ausgegangen werden. Es ist also eine auf die effektive Desorptionstemperatur zurückzuführende Fokussierung des Signalverlaufs und damit die Freisetzung in ein geringeres Desorptionsvolumen  $V_{Des}$  für große Adsorbensmengen zu finden.

Eine Frage von grundsätzlicher Bedeutung ist, ob die Signalform und -lage durch die Menge des Adsorbens oder aber durch die Länge der Packung hervorgerufen wird. Da es sich bei der Desorption vom Tenax<sup>®</sup> um ein temperaturabhängiges Verteilungsgleichgewicht zwischen Adsorbens und Gasphase handelt, ist ersteres zu erwarten, da das Retentionsvolumen auf festen Adsorbentien und damit der Desorptionszeitpunkt eine Funktion der Adsorbensoberfläche darstellen sollte [147]. Diese Annahme gründet sich auf der Tatsache, dass das Adsorptionsverhalten eines Analyten mit Hilfe von Adsorptionsisothermen beschrieben wird. Adsorptionsisothermen wie z.B. die Isothermen von Langmuir und Freundlich [148] stellen dazu eine Abhängigkeit der Adsorptionskapazität von der Adsorbensmasse bzw. dessen assoziierter Oberfläche her.

Zur Ermittlung des Retentionsverhaltens für die verschiedenen Packungsdurchmesser in Bezug auf den Zeitpunkt der Elution wird deshalb zunächst in Abbildung 8-10 eine Gegenüberstellung der Abhängigkeit der effektiven Desorptionstemperatur  $T_{Eff}$  von der Packungslänge vorgenommen. Bei dieser wie bei den folgenden Betrachtungen zur Geometrie der Adsorbenspackung wird außer Acht gelassen, dass Änderungen im Packungsdurchmesser mit einer Änderung der Dicke der Glaswandung des Probenahmerohrs einhergehen. Diese wird für Rohre mit niedrigerem Durchmesser ein verzögerte Aufheizung des Adsorbens zur Folge haben.

Die Zulässigkeit dieser Näherung kann Abbildung 8-10 entnommen werden. Erhebliche Verzögerungen durch die schlechtere Wärmeleitfähigkeit einer dickeren Glaswandung scheinen nicht aufzutreten, da die effektive Desorptionstemperatur der Proben auf den Rohren mit der stärkeren Glaswandung bei jeweils niedrigeren Desorbtemperaturen zu finden ist. Der Wärmetransfer ist demnach trotz geringerer Desorbtemperaturen bereits ausreichend, um die Desorption einzuleiten.



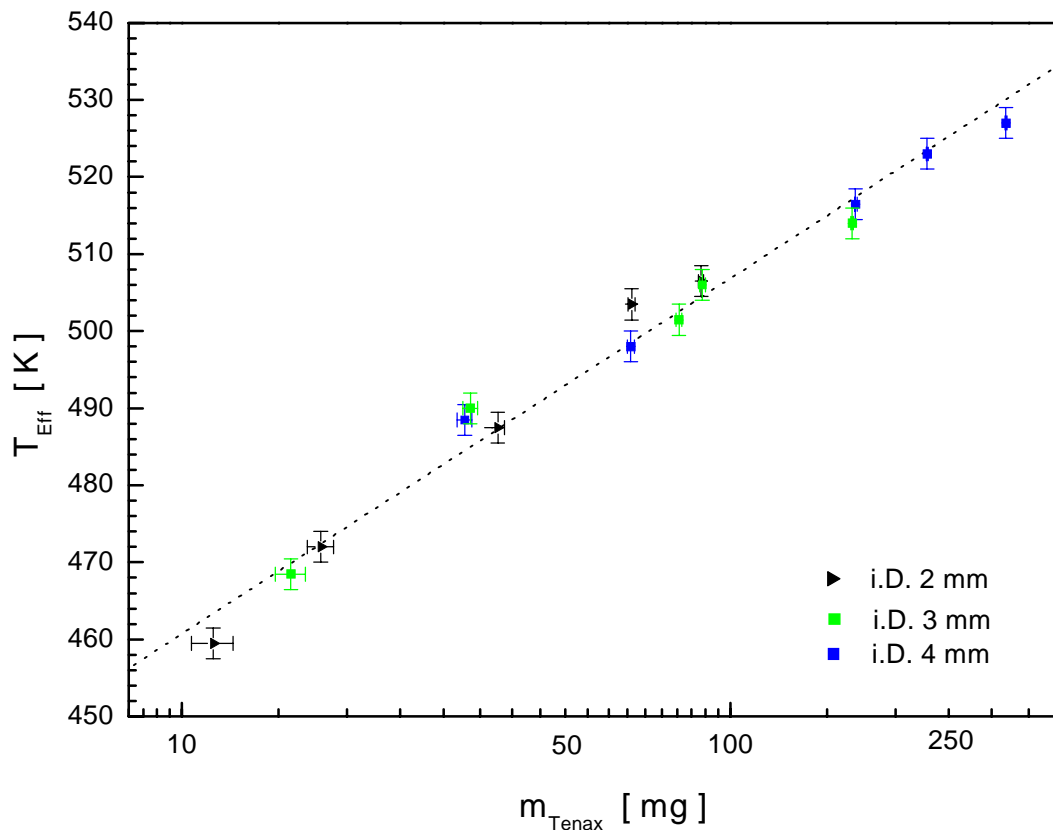
**Abb. 8-10:** Abhängigkeit der effektiven Desorptionstemperatur  $T_{\text{Eff}}$  des Decans von Länge und Durchmesser der Adsorbenspackung. Die effektive Desorptionstemperatur wird für die Desorption von Proben mit konstanter Decan-Menge ( $8,7 \pm 0,2 \mu\text{g}$ ) auf Probenahmerohren mit variablen Innendurchmessern von 2 mm, 3 mm und 4 mm sowie unterschiedlicher Länge der Adsorbenspackung ermittelt. Der Außendurchmesser der Rohre beträgt konstant 6 mm.

Die Auftragung der effektiven Desorptionstemperatur gegen den Logarithmus der Länge der Adsorbenspackung zeigt, dass zwischen dem Logarithmus der Packungslänge  $l_{\text{Tenax}}$  [mm] und der effektiven Desorptionstemperatur  $T_{\text{Eff}}$  für einen definierten Innendurchmesser ein linearer Zusammenhang gefunden werden kann. Die effektive Desorptionstemperatur  $T_{\text{Eff}}$  ist demzufolge dem Logarithmus der Packungslänge proportional.

Für größere Durchmesser der Adsorbenspackung im Probenahmerohr ergeben sich in Abbildung 8-10 näherungsweise parallele Verschiebungen der Regressionsgeraden zu höheren effektiven Desorptionstemperaturen. Deshalb liegt der Schluss nahe, dass eine zusätzliche Proportionalität zwischen dem Durchmesser der Adsorbenspackung und der effektiven Desorptionstemperatur  $T_{\text{Eff}}$  vorliegt. Dies bedeutet, dass die effektive Desorptionstemperatur von der Menge des Adsorbens und nicht von dessen geometrischer Anordnung in Längsrichtung abhängt.

Es wird deshalb der Versuch unternommen, den Zusammenhang zwischen effektiver Desorptionstemperatur und Packungsmenge zu ermitteln. Dazu werden in Abbildung 8-11 die aus

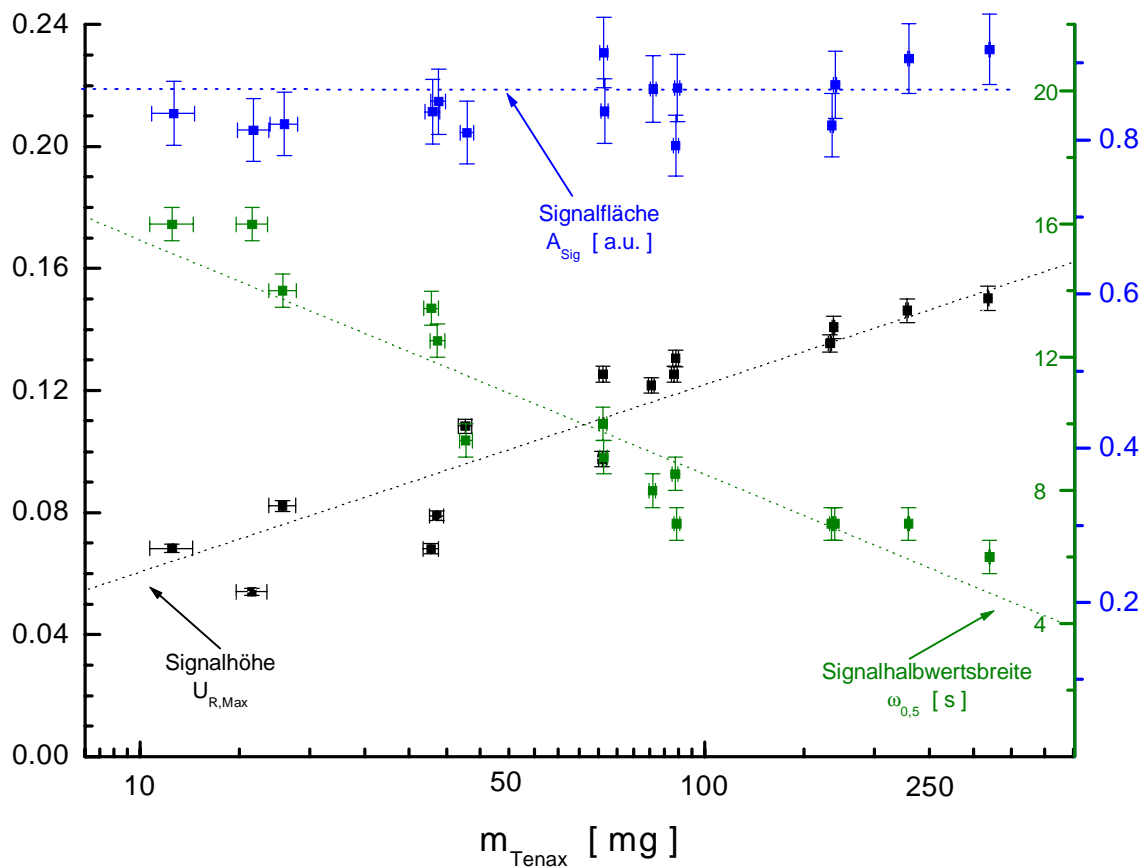
den Ansprechkurven ermittelten effektiven Desorptionstemperaturen gegen den Logarithmus der Menge des Adsorbens in den jeweiligen Probenahmerohren aufgetragen. Die Adsorbensmenge wird dazu bei der Herstellung dieser Rohre (vgl. Kapitel 4.2.1) durch Wägung bestimmt.



**Abb. 8-11** : Gegenüberstellung der effektiven Desorptionstemperatur  $T_{\text{Eff}}$  des Decans für die Desorption bei unterschiedlichen Mengen an Tenax<sup>®</sup> im Probenahmerohr. Die effektive Desorptionstemperatur wird für die Desorption von Proben konstanter Decan-Menge ( $8,6 \pm 0,2 \mu\text{g}$ ) auf Probenahmerohren mit einem Innendurchmesser von 2 mm, 3 mm und 4 mm ermittelt. Die Längen der Adsorbenspackungen variieren jeweils zwischen 10 mm und 100 mm. Die Anreicherung der Probe auf dem Adsorbens erfolgt im Flüssigaufgabeverfahren.

Es zeigt sich, dass sich auch in der Auftragung der effektiven Desorptionstemperatur gegen die Packungsmenge ein linearer Zusammenhang zwischen der effektiven Desorptionstemperatur und dem Logarithmus der Adsorbensmenge ermitteln lässt. Dieser Zusammenhang entspricht in seinem Verlauf dem Zusammenhang, der für die Auftragung der effektiven Desorptionstemperatur gegen die Packungslänge gefunden wurde. Es darf demzufolge angenommen werden, dass der Desorptionszeitpunkt und damit die Verweilzeit auf der Adsorbenspackung unter den gewählten Bedingungen direkt von der Menge des Adsorbens abhängig ist. Der Durchmesser und die Länge der Packung des Adsorbens spielen hingegen im untersuchten Intervall nur eine untergeordnete Rolle.

Um diese Schlussfolgerung anhand der Signalform zu bestätigen, werden die Signalformparameter Signalthöhe  $U_{R,Max}$  und Halbwertsbreite  $\omega_{0,5}$  sowie der von der Probenmenge abhängige Parameter Signalfäche  $A_{Sig}$  aus den ermittelten Ansprechkurven bestimmt. Die Parameter werden in Abbildung 8-12 gegen den Logarithmus der Menge des Adsorbens  $m_{Tenax}$  in den Probenahmerohren aufgetragen. Die Fehler für die Bestimmung der Signalthöhe ergeben sich aus der Standardabweichung des Flüssigaufgabeverfahrens sowie der Genauigkeit bei der Ermittlung der Signalthöhe von zusammen  $\pm 3,5\%$ . Die Fehler bei der graphischen Bestimmung der Signalhalbwertsbreite werden zu  $\pm 1$  s abgeschätzt. Die Fehler für die Bestimmung der Signalfäche ergeben sich aus einer abgeschätzten Ungenauigkeit bei deren Bestimmung von  $\pm 5\%$ .



**Abb. 8-12:** Auftragung der Signalthöhe im Peakmaximum  $U_{R,Max}$ , der Signalhalbwertsbreite  $\omega_{0,5}$  sowie der Signalfäche  $A_{Sig}$  für die Desorption konstanter Decan-Mengen von Adsorbensrohren mit unterschiedlicher Menge an Adsorbenspackung  $m_{Tenax}$ . Die Desorption findet, abhängig von der Adsorbensmenge, bei unterschiedlichen effektiven Desorptionstemperaturen statt. Es finden Adsorbensrohre mit inneren Durchmessern von 2 mm, 3 mm und 4 mm Verwendung. Die Packungslänge variiert für jeden Querschnitt zwischen 10 mm und 100 mm. Alle Probenahmerohre besitzen denselben Außendurchmesser von 6 mm.

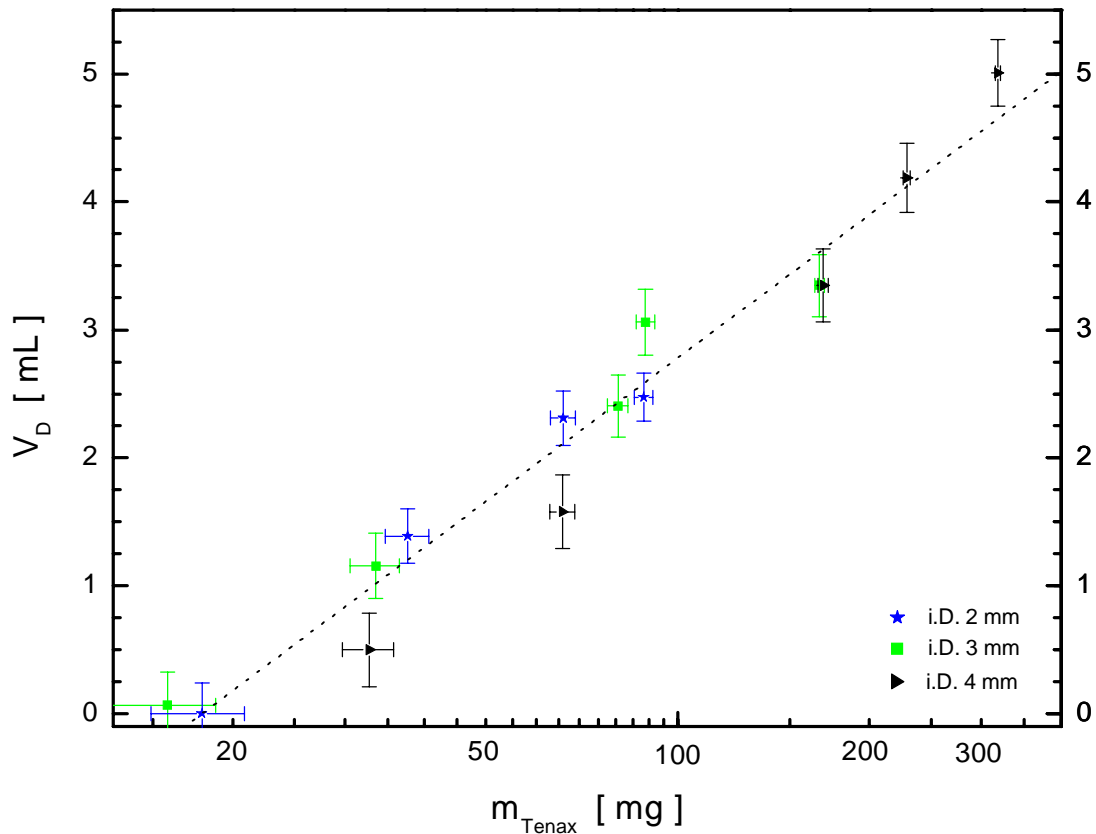
Für die Auftragung der Signalformparameter Signalthöhe  $U_{R,Mmax}$  und Signalhalbwertsbreite  $\omega_{0,5}$  gegen den Logarithmus der Adsorbensmenge  $m_{Tenax}$  kann – ähnlich wie für die effektive Desorptionstemperatur im vorhergehenden Kapitel – eine gegensinnige lineare Abhängigkeit vom Logarithmus der Adsorbensmenge gefunden werden. Allerdings streuen die Messwerte für die Signalformparameter etwas um die Regressionsgerade. Dies kann möglicherweise damit erklärt werden, dass die zu Beginn getroffene Annahme eines verzögerungslosen Wärmeübergangs bei verschiedenen Stärken der Glaswandung des Probenahmerohres eine starke Vereinfachung darstellt. Ursache der vergrößerten Streuung wären somit Unterschiede beim Wärmetransfer für unterschiedliche Stärken der Glaswandung.

Die Auftragung zeigt weiterhin, dass sich auch hier innerhalb der Fehlergrenzen für die Signalfläche keine Abhängigkeit von den unterschiedlichen Mengen des Adsorbens zeigt. Die Signalfläche ist demnach zur Menge des Analyten proportional und wird vom Verfahrensparameter Adsorbensmenge innerhalb der Fehlergrenzen nicht beeinflusst.

Die Abhängigkeit der Signalform von der Adsorbensmenge kann nach dem oben dargestellten Sachverhalt auf die Veränderung der effektiven Desorptionstemperatur  $T_{Eff}$  zurückgeführt werden. Da für deren Verschiebung jedoch weder Veränderungen der Desorberaufheizgeschwindigkeit noch der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases erfolgen, sollte die Veränderung mit einer Erhöhung des Durchbruchvolumens  $V_D$  proportional zur Adsorbensmenge erklärbar sein.

Um diese Annahme zu verifizieren, ist nach der im vorhergehenden Kapitel (Gl. 8.1; Gl. 8.2) vorgestellten Methode das Durchbruchvolumen in Bezug auf die Desorbtemperatur am Analytsiedepunkt ermittelt worden.

Die Auftragung des Durchbruchvolumens gegen den Logarithmus der eingesetzte Adsorbensmenge für die Untersuchung der Decan-Proben zeigt dazu die Abbildung 8-13. Der Fehler bei der Bestimmung des Durchbruchvolumens ergibt sich als Größtfehler aus dem Fehler für die graphische Ermittlung der Signalbasisbreite zur Berechnung des Desorptionsvolumens sowie aus der Ungenauigkeit bei der graphischen Bestimmung der Zeitpunkte für die Berechnung der Retentionszeit aus dem Maximum der Ansprechkurve und der Temperaturkennlinie des Thermodesorbers.



**Abb. 8-13:** Auftragung des nach Gl. 8.1 und Gl. 8.2 ermittelten Durchbruchsvolumens  $V_D$  für Decan gegen den Logarithmus der jeweils eingesetzten Tenaxmenge im Probenahmerohr. Es finden Rohre mit Innendurchmessern von 2 mm, 3 mm und 4 mm Verwendung. Die Desorption erfolgt im Standardmessverfahren bei einer festen Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases von 7,5 mL/min.

Die Auftragung bestätigt die Richtigkeit der Annahme einer Proportionalität des Durchbruchsvolumens zum Logarithmus der eingesetzten Menge des Adsorbens. Die Erhöhung des Durchbruchsvolumens führt demnach zur Verschiebung des Desorptionszeitpunkts in Abhängigkeit von der Adsorbensmenge. Dies bedeutet, dass die Desorption bei höheren effektiven Desorptionstemperaturen erfolgt.

Die höhere effektive Desorptionstemperatur bei der Verwendung größerer Adsorbensmengen bedingt die günstige Fokussierung des Signalverlaufs. Es ergibt sich ein geringeres Desorptionsvolumen und damit eine Verbesserung der Empfindlichkeit des Thermodesorptionsverfahrens. Da auf diesem Wege gleichzeitig eine Verringerung der Signalbreite und eine gegenläufige Verschiebung des Desorptionsbeginns zu erzielen ist, steht zu erwarten, dass sich mit der Adsorbensmenge auch die Trennleistung beeinflussen lässt. Dieses Potenzial soll in Kapitel 9.3 an der Probe eines Modellgemisches untersucht werden.

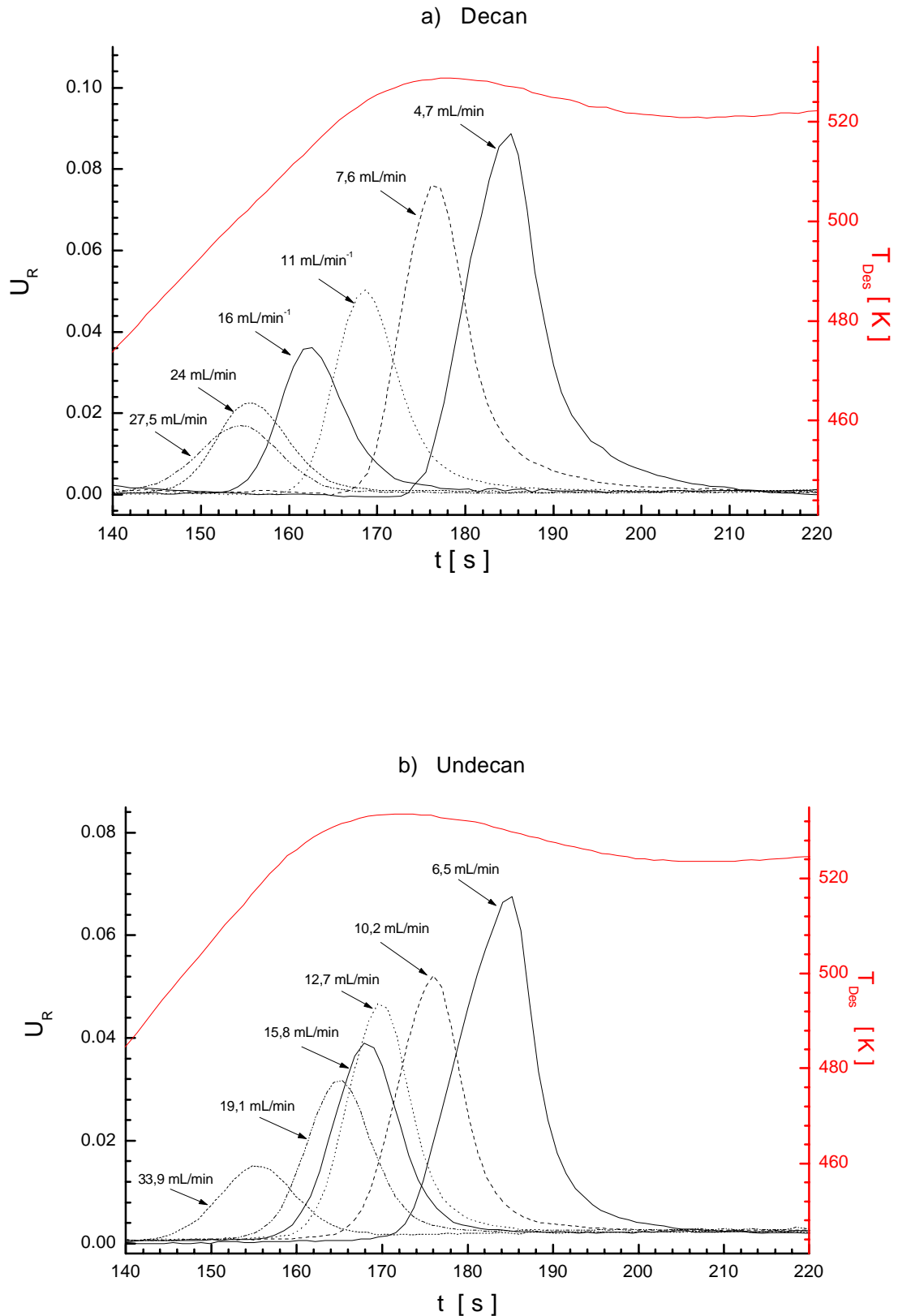


### 8.3 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases

Bereits in Kapitel 8.1 ist eingeführt worden, dass der Desorptionsablauf mit Hilfe von Einflüssen des Desorptions- und des Durchbruchvolumens beschrieben werden kann. Dies impliziert, dass die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases im Desorptionsprozess eine wichtige Rolle spielt. Aus der Chromatographie ist dazu bekannt, dass für die Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase ein optimaler Wert gefunden werden kann, der eine Minimierung der Signalverbreiterung und damit ein Maximum der Signalauflösung ermöglicht. Die kinetischen Variablen, die diesen Prozess beeinflussen, werden mit Hilfe der van-Deemter-Gleichung beschrieben (vgl. Kapitel 3.5.2) [87,132]. Die Auswirkungen der Variation der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases sollen im Folgenden anhand von Messungen mit Proben der Modellanalyten Decan und Undecan im Hinblick auf dieses Modell näher untersucht werden.

Jeweils sechs Proben gleicher Konzentration der Modellanalyten Decan ( $c = 150$  ppb;  $V_S = 10$  l) und Undecan ( $c = 75$  ppb;  $V_S = 10$  L) werden dazu auf Standardprobenahmerohre aufgebracht. Die Anreicherung erfolgt im Flüssigaufgabeverfahren (vgl. Kapitel 4.7.4). Die Proben werden bei wechselnden Strömungsgeschwindigkeiten des Trägergases vermessen. Ziel dieser Untersuchung ist es, den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Signalformparameter Signalthöhe, Signalbreite und Signalfläche zu ermitteln. Die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases wird dazu für die Desorption der einzelnen Proben in mehreren Stufen zwischen 4,7 und 34 mL/min eingestellt.

Die Messung erfolgt nach dem Standardmessverfahren bei maximaler Aufheizgeschwindigkeit des Thermodesorbers von 2,24 K/s. Die Ansprechkurven des Sensors 1 im Array für die hintereinander durchgeführten Einzelmessungen mit den beiden Analyten zeigen die vergleichenden Darstellungen in Abbildung 8-14. Die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases variiert zwischen den Proben, da sie für jede Einzelmessung von Hand neu eingestellt wird.



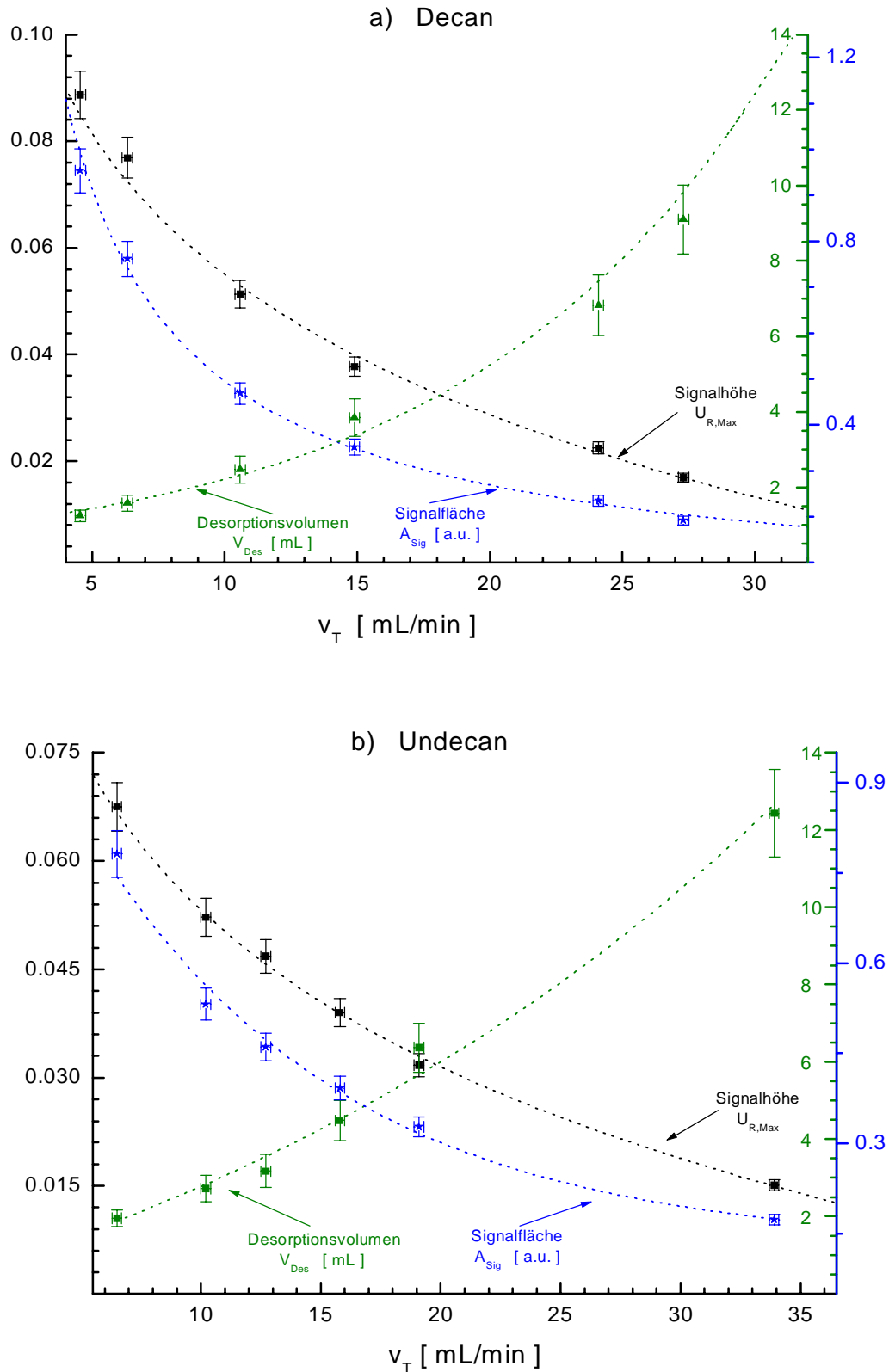
**Abb. 8-14:** Vergleich der Ansprechkurven des Sensors 1 für die Messung von Proben gleicher Konzentration und konstanter Menge der Analyten a) Decan ( $8,7 \pm 0,2 \mu\text{g}$ ) und b) Undecan ( $4,8 \pm 0,1 \mu\text{g}$ ). Die einzelnen Messungen werden nacheinander mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten des Trägergases durchgeführt. Die Strömungsgeschwindigkeit wird für jede einzelne Probe von Hand neu eingestellt.

Den Ansprechkurven in Abbildung 8-14 kann entnommen werden, dass mit steigender Trägergasgeschwindigkeit eine Probenverdünnung stattfindet. Zugleich verschiebt sich die Lage des Signalmaximums zu früheren Desorptionszeitpunkten. Die Lage der Ansprechkurven im Desorptionsverlauf zeigt, dass die Desorption des leichterflüchtigen Decan zu einem früheren Zeitpunkt als die des Undecan abläuft. Die Signalform und damit der Konzentrationsverlauf weisen eine weitgehende Symmetrie auf.

Bei Betrachtung der relativen Signalhöhe im Maximum kann abgeschätzt werden, dass sich die Empfindlichkeit der Detektion im Verfahren und damit dessen untere Nachweisgrenze durch die höhere Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases erheblich verschlechtert. Im betrachteten Geschwindigkeitsintervall ändert sich dabei die Signalbasisbreite  $\omega_0$  nur geringfügig. Dies ist ein Indiz dafür, dass der eigentliche Desorptionsvorgang während eines in erster Näherung konstanten Zeitraumes stattfindet. Es ist anzunehmen, dass die Größe dieses Zeitfensters im Wesentlichen durch die temperaturbestimmte Geschwindigkeit des Desorptionsprozesses begrenzt sein wird.

Die durch die Desorptionsgeschwindigkeit bestimmte Limitierung der zeitlichen Grenzen des Desorptionsverlaufs führt bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten zur Desorption in ein entsprechendes größeres Volumenelement. Die damit verbundene Verdünnung hat eine verringerte Konzentration und damit die Verringerung der Signalhöhe im Peakmaximum zur Folge. Sie lässt auch eine Abhängigkeit der Signalfläche von der Trägergasgeschwindigkeit erwarten.

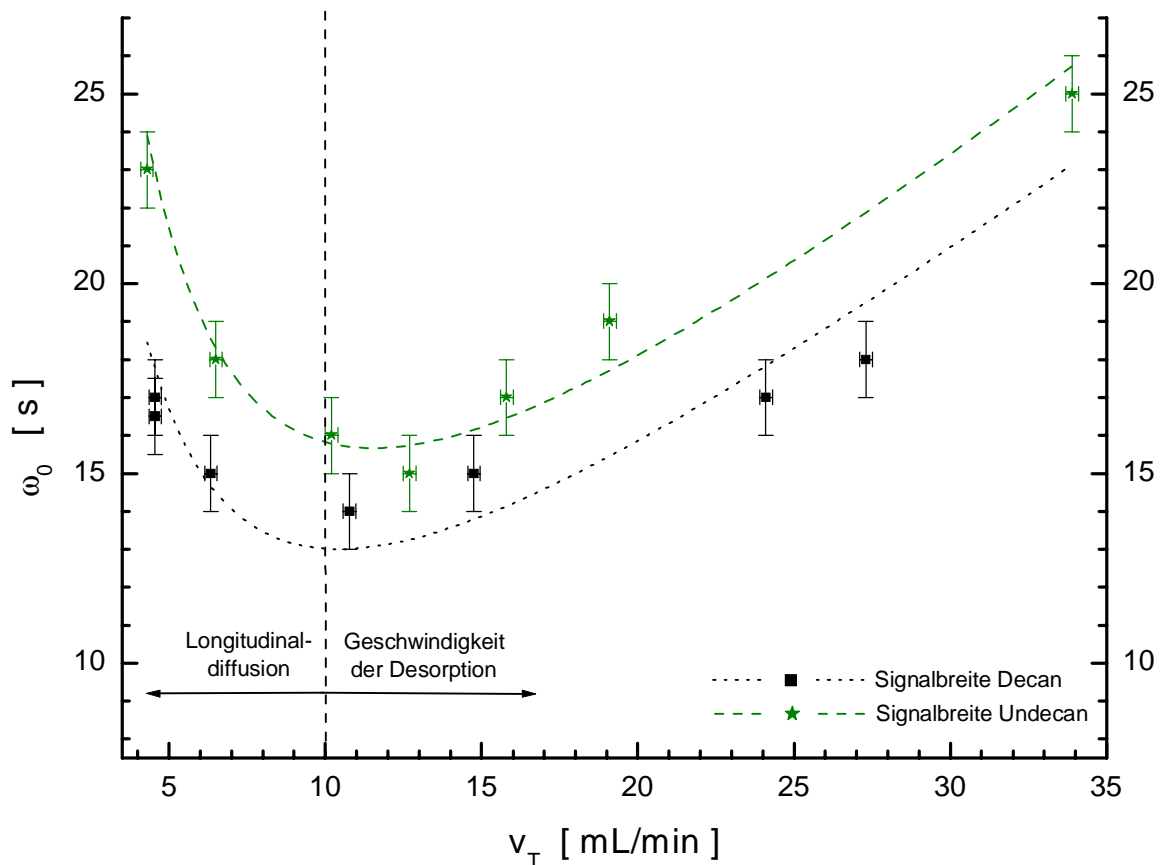
Um diesen Sachverhalt zu verdeutlichen, sind aus den Ansprechkurven des Sensors 1 für das jeweilige Alkan die ermittelten Signalhöhen  $U_{R,Max}$  und die Signalflächen  $A_{Sig}$  in Abbildung 8-15 gegen die jeweils eingestellten Trägergasgeschwindigkeiten aufgetragen. Der Fehler für die Signalhöhe ergibt sich aus der Unsicherheit für deren Ermittlung sowie der Unsicherheit für die Beladung des Adsorbens im Flüssigaufgabeverfahren von zusammen  $\pm 3,5\%$ , der Fehler der Trägergasgeschwindigkeit aus der Ungenauigkeit bei deren Bestimmung von  $\pm 0,2$  mL/min. Die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Signalfläche wird zu  $\pm 5\%$  abgeschätzt. Zusätzlich ist in der Abbildung das für den Verdünnungseffekt verantwortliche Desorptionsvolumen  $V_{Des}$  den beiden Signalparametern gegenübergestellt. Das Desorptionsvolumen  $V_{Des}$  lässt sich dazu nach Gleichung 6.2 aus der gemessenen Strömungsgeschwindigkeit  $v_T$  und der durch das Triangulationsverfahren graphisch bestimmten Signalbasisbreite  $\omega_0$  ermitteln.



**Abb. 8-15:** Darstellung des Verlaufs der Signalformparameter Signalhöhe  $U_{R,Max}$  und Signalfäche  $A_{Sig}$  sowie des für den Verdünnungseffekt verantwortlichen Desorptionsvolumens  $V_{Des}$  in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases. Abbildung a) zeigt die Verläufe für die Desorption konstanter Mengen des Analyten Decan, Abbildung b) die Verläufe für den Analyten Undecan. Die Messungen werden im Standardmessverfahren durchgeführt. Die Strömungsgeschwindigkeit wird für jede Einzelprobe gesondert eingestellt.

Die Auftragung bestätigt, dass aufgrund des Verdünnungsprozesses eine erhebliche Verringerung von Signalfäche und Signalthöhe zu beobachten ist. Demnach kann für variierende Strömungsgeschwindigkeiten die Signalfäche nicht mehr direkt als mengenproportionale Größe verwendet werden.

Um den Einfluss des Verdünnungsprozesses näher zu untersuchen, soll die zunächst als konstant angesehene Signalbreite einer genaueren Betrachtung unterzogen werden. Für die Messreihen beider Alkane werden dazu in Abbildung 8-16 die Signalbasisbreiten gegen die Trägergasgeschwindigkeit aufgetragen. Der Fehler bei der Ermittlung der Basisbreite ergibt sich aus der Ungenauigkeit der graphischen Ermittlung.



**Abb. 8-16:** Auftragung der Signalbasisbreite  $\omega_0$  gegen die Trägergasgeschwindigkeit  $v_T$  für die Desorption von Modellproben der Analyten Decan und Undecan. In den Verlauf der Basisbreite ist der nach der van-Deemter-Gleichung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases zu erwartende Verlauf der Signalbreite als Trend eingezeichnet. Links der senkrechten Linie findet sich das diffusionskontrollierte Gebiet, rechts der Linie das Gebiet, das durch die Geschwindigkeit der Desorption kontrolliert wird.

In den Verläufen beider Kurven lässt sich ein Trend zu einem Minimum der Signalbreite bei einer Trägergasgeschwindigkeit von etwa 10 mL/min erkennen. Dieser Verlauf lässt sich möglicherweise mit Hilfe der Prozesse erklären, die in den drei Termen der van-Deemter-Gleichung den Einfluss der Lineargeschwindigkeit auf die Höhe der theoretischen Böden einer Säule beschreiben.

Im Bereich hoher Strömungsgeschwindigkeiten, der in Abbildung 8-16 rechts der bei etwa 10 mL/min gezeigten Linie beginnt, ist eine näherungsweise lineare Abhängigkeit der Signalbreite von der Trägergasgeschwindigkeit gegeben. Dieser lineare Verdünnungsprozess wird hervorgerufen von der Begrenzung des Desorptionsprozess durch die Geschwindigkeitskonstante im Massenübergangsterm der Ad- und Desorptionsprozesse. Bei sehr kleinen Strömungsgeschwindigkeiten, im gezeigten Beispiel unterhalb von 10 mL/min, besitzt hingegen der Prozess der Longitudinaldiffusion in der Gasphase eine dominierende Bedeutung. Sein Einfluss nimmt reziprok mit der Zunahme der Strömungsgeschwindigkeit ab.

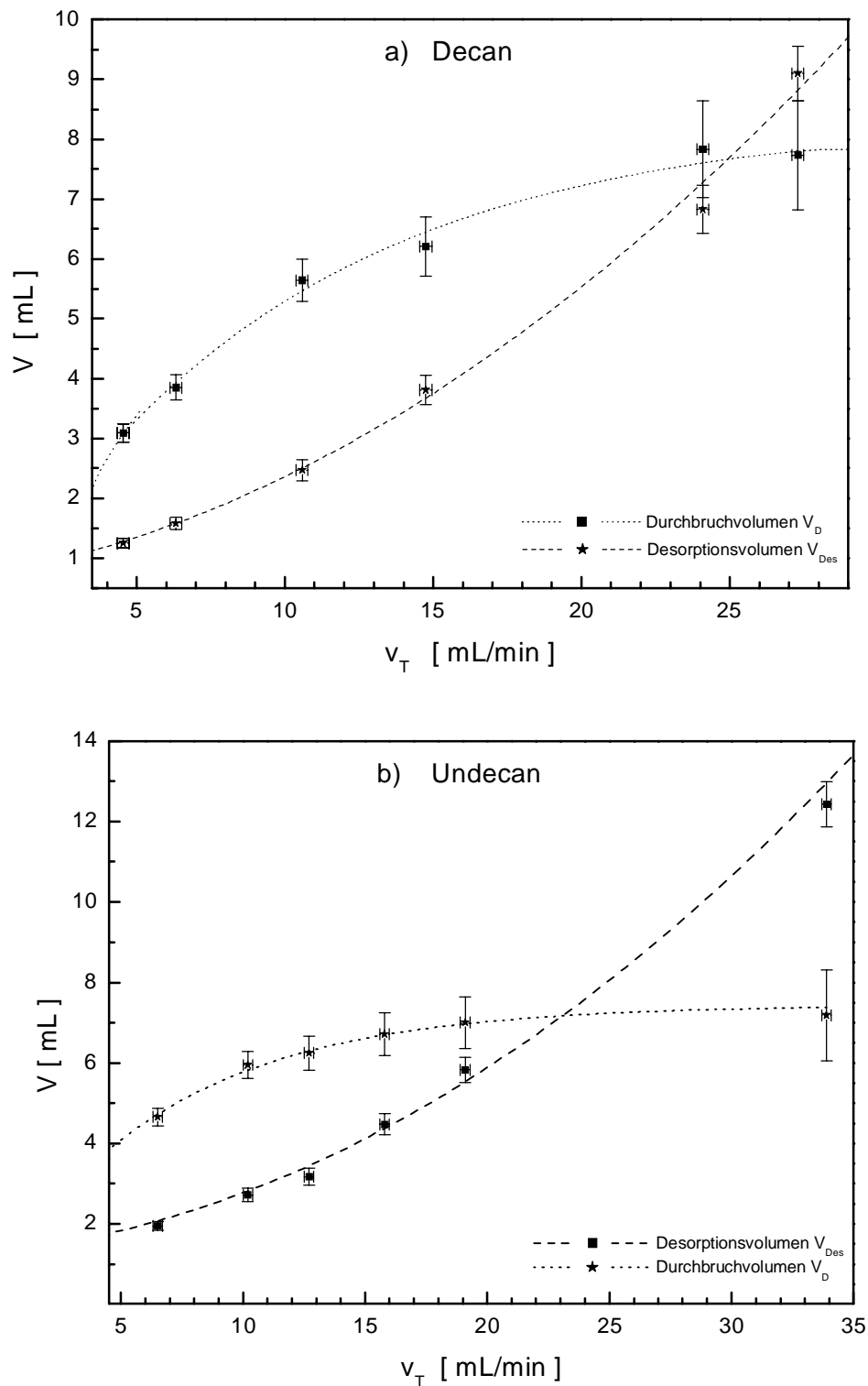
Der Verlauf einer Funktion mit der Konstanten A für den Term der Longitudinaldiffusion und der konstanten B für den Massenübergangsterm, die auch in der van-Deemter-Gleichung genutzt werden, ist in Form von Gleichung 8.3

$$\omega_0 = \frac{A}{v_T} + B \cdot v_T \quad (\text{Gl. 8.3})$$

über die Messwerte in Abbildung 8-16 angepasst. Der fehlende dritte der Term der turbulenten Diffusion stellt einen konstanten, von der Adsorbenspackung abhängigen Wert dar und wurde deshalb in Gleichung 8.3 nicht näher berücksichtigt.

Der Verlauf der angepassten Funktion in Abbildung 8-16 bestätigt den Trend zur Abhängigkeit der Signalbreite von den je nach Geschwindigkeitsintervall unterschiedlich gewichteten Prozessen die auch in der van-Deemter-Gleichung für die Höhe der theoretischen Böden einer chromatographischen Säule gefunden wird. Für eine Geschwindigkeit von ca. 10 mL/min wird dabei das Optimum hinsichtlich der Signalbreite erreicht.

Inwiefern sich die Strömungsgeschwindigkeit auf das Desorptions- und das Durchbruchvolumen auswirkt, verdeutlicht deren Auftragung in Abbildung 8-17 für die betrachteten Analyten. Das Durchbruchvolumen ist entsprechend der im vorhergehenden Kapitel vorgestellten Methode aus der Retentionszeit, der Strömungsgeschwindigkeit und dem halben Desorptionsvolumen berechnet worden.



**Abb. 8-17:** Auftragung des Desorptionsvolumens  $V_{Des}$  und des Durchbruchvolumens  $V_D$  in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases  $v_T$ . Das Desorptionsvolumen wird rechnerisch aus der Strömungsgeschwindigkeit  $v_T$  und der Basisbreite  $\omega_0$  der Ansprechkurve ermittelt. Die Messungen mit Einzelproben der Analyten Decan ( $8,7 \pm 0,2 \mu\text{g}$ ) und Undecan ( $4,8 \pm 0,1 \mu\text{g}$ ) gleicher Konzentration werden im Standardmessverfahren unter Variation der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases durchgeführt.

Die Auftragung zeigt, dass im gesamten betrachteten Intervall der Strömungsgeschwindigkeit, also auch im diffusionskontrollierten Gebiet, eine Verringerung des Desorptionsvolumens bei der Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit gefunden werden kann. Dies gilt für beide Analyten, für Decan wie auch für Undecan. Da sämtliche Undecan-Proben bereits bei der maximalen Betriebstemperatur des Thermodesorbers von 523 K freigesetzt werden, lässt die Analogie der Verläufe des Desorptionsvolumens für beide Analyten den Schluss zu, dass die im Kapitel 8.2 ermittelte Abhängigkeit des Desorptionsvolumens von der effektiven Desorptionstemperatur bei weitem durch den Verdünnungseffekt aus dem Massenübergangsterm übertroffen wird.

Während sich das Desorptionsvolumen mit steigender Trägergasgeschwindigkeit vergrößert, ergibt sich für das Durchbruchvolumen mit steigender Strömungsgeschwindigkeit eine Annäherung an konstante Werte. Bezogen auf den Zeitpunkt für den Beginn der Desorption bedeutet dies, dass er mit steigender Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases beim Erreichen der Analytsiedetemperatur durch den Thermodesorber zu beobachten sein wird. Für die Verläufe mehrerer Signale ist so bei deren gleichzeitiger Verbreiterung eine Überlagerung zu erwarten, die die Trennleistung negativ beeinflusst. Dieser Aspekt wird in Kapitel 9.4 näher betrachtet werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases auf den Signalverlauf weitgehend durch einen Verdünnungseffekt erklärt werden kann. Er hat für hohe Strömungsgeschwindigkeiten eine drastische Verringerung der Empfindlichkeit des Thermodesorptionsverfahrens zur Folge. Aus der Untersuchung kann weiter gefolgert werden, dass für Messungen im Air Check Messsystem Strömungsgeschwindigkeiten des Trägergases von nicht mehr als 10 mL/Min angestrebt werden sollten. So werden negative Auswirkungen auf die Nachweisgrenze durch den Verdünnungseffekt und die zusätzliche Signalverbreiterung bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten vermieden.

Hinsichtlich der Trennfähigkeit des Messverfahrens ist durch das Minimum der Signalbreite für diese Geschwindigkeit ein optimaler Wert zu erwarten. Für eine Verbesserung der Empfindlichkeit des Messverfahrens bietet eine weitergehende Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit zusätzliches Potenzial. Durch die zunehmende Dominanz des Diffusionsprozess bei Fließgeschwindigkeiten unterhalb des für diese Untersuchung realisierbaren Bereichs wird dieses Potenzial allerdings limitiert sein.



## 8.4 Zusammenfassung der Einflüsse von Verfahrensparametern auf die Empfindlichkeit

Wie in den vorhergehenden Kapiteln gezeigt werden konnte, lassen sich die Einflüsse der Verfahrensparameter auf den Verlauf der Desorption mit Hilfe der effektiven Desorptionstemperatur  $T_{\text{Eff}}$ , des Desorptionsvolumens  $V_D$  sowie des Durchbruchvolumens des Analyten bezogen auf die Thermodesorbtemperatur am Analytsiedepunkt beschreiben. Die Empfindlichkeit der Detektion im Thermodesorptionsverfahren wird dabei insbesondere durch die effektive Desorptionstemperatur bestimmt.

Eine hohe Desorberaufheizgeschwindigkeit beeinflusst die Empfindlichkeit positiv, da die effektive Desorptionstemperatur erhöht und dadurch das Desorptionsvolumen verringert wird. Dadurch steigen die Konzentration im Desorptionsvolumen und die Signalhöhe im Maximum. Auf die Größe des Durchbruchvolumens hat die Aufheizgeschwindigkeit des Desorbers keinen erkennbaren Einfluss.

Die Erhöhung der Adsorbensmenge verschiebt durch die Vergrößerung des Durchbruchvolumens den Desorptionszeitpunkt zu höheren effektiven Desorptionstemperaturen. Auch in diesem Falle verringert sich das Desorptionsvolumen drastisch, so dass durch die Erhöhung der Adsorbensmenge ebenfalls eine verbesserte Empfindlichkeit im Thermodesorptionsverfahren erreicht wird. Zusätzlich lässt der gegenläufige Effekt der Erhöhung des Durchbruchvolumens bei gleichzeitiger Verringerung des Desorptionsvolumens erwarten, dass sich mit einer Erhöhung der Adsorbensmenge eine verstärkte Aufspaltung der Substanzen im Desorptionsverlauf erreichen lässt. Dies soll im Kapitel 9.3 näher untersucht werden.

Im Weiteren ist gezeigt worden, dass auch die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases erheblichen Einfluss auf die Empfindlichkeit des Thermodesorptionsverfahrens besitzt. Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Signalbreite und den Verdünnungseffekt kann in einem Analogieschluss auf die aus der Chromatographie bekannten Effekte der Longitudinaldiffusion und der Geschwindigkeit des Massenübergangs zurückgeführt werden. Diese Effekte werden mit Hilfe des Kurvenverlaufs der van-Deemter-Gleichung beschrieben, die hier auch in guter Näherung den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases auf die Signalbreite wiedergibt. Für hohe Strömungsgeschwindigkeiten führt die Limitierung der Geschwindigkeit des Desorptionsprozesses durch die Geschwindigkeitskonstante des Massenübergangsterms dazu, dass der Desorptionsprozess zeitlich begrenzt wird. Aus diesem Grund nimmt die zeitliche Signalbreite mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten näherungsweise linear zu, während effektiv eine „Verdünnung des Signals“ durch die Vergrößerung des Desorptionsvolumens eintritt. Für kleine Trägergasgeschwindigkeiten unterhalb von 10 mL/min nähert sich das Desorptionsvolumen dann konstanten kleinen Werten an, d.h. die zeitliche Limitierung durch den Massenübergangsprozess verliert an Bedeutung. In einer Größenordnung von 10 mL/min verläuft der Desorptionsprozess damit bei einer hinsichtlich der Signalverbreiterung optimalen Strömungsgeschwindigkeit.

Eine zusammenfassende Darstellung der Wirkung der drei Einflussgrößen auf den Desorptionsverlauf und deren Bedeutung für die wichtigsten Signal- und Verlaufparameter stellt Tabelle 8-1 zusammen.

**Tab. 8-1:** Wirkungsbeziehungen für die Anpassung der drei Verfahrensparameter Adsorbensmenge  $m_{\text{Tenax}}$ , Aufheizgeschwindigkeit  $Q_D$  und Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases  $v_T$  in Bezug auf das Potenzial zu Verbesserung der Empfindlichkeit des Thermodesorptionsverfahrens. Eine Verbesserung der Empfindlichkeit wird erreicht, wenn die Anpassung eines Verfahrensparameters das Desorptionvolumen verringert. Dies ist in der Regel der Fall, wenn dadurch die Desorption bei höherer effektiver Desorptionstemperatur erreicht wird.

	Des.-volumen $V_{\text{Des}}$	Signalhöhe $U_{R,\text{Max}}$	Sig.-fläche $A_{\text{Sig}}$	Eff. Des.- Temp. $T_{\text{Eff}}$	Durchbr.- volumen $V_D$
Adsorbensmenge $m_{\text{Tenax}}$ ↑	↓	↑	0	↑	↑
Aufheizgeschwindigkeit $Q_D$ ↑	↓	↑	0	↑	0
Strömungsgeschw. $v_T$ ↑	↑↑↑	↓	↓	---	↑

↓ Verringerung      ↑ Erhöhung      ↑↑ Drastische Erhöhung  
 0 Kein Einfluss      --- Nicht untersucht

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass zur Erzielung der bestmöglichen Empfindlichkeit des Messverfahrens von Vorteil ist, die Thermodesorption mit

- großer Adsorbensmenge
- hoher Aufheizgeschwindigkeit
- niedriger Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases

durchzuführen.

Die Möglichkeiten zur Steigerung der Empfindlichkeit des Messverfahrens in Bezug auf die Aufheizgeschwindigkeit werden begrenzt durch die Desorption bei maximaler Betriebstemperatur des Thermodesorbers.

Als weitere limitierende Faktoren können die angestrebte maximale Analysendauer und der Druckabfall an der Adsorbenspackung in Bezug auf die Erhöhung der Adsorbensmenge betrachtet werden.

Hinsichtlich der Reduktion der Trägergasgeschwindigkeit ist die untere Grenze einerseits apparativ durch die Schwierigkeiten der Stabilisierung der Strömungsgeschwindigkeit unterhalb von 5 mL/min im Air Check Messsystem, andererseits durch den dann zu erwartenden Übergang zu Prozessen der Longitudinaldiffusion zu suchen. Die Diffusion in Längsrichtung hat eine erneute Verdünnung der desorbierenden Probe zur Folge und kann durch den Diffusionsterm der van-Deemter-Gleichung beschrieben werden (vgl. Kap. 3.5.2).

## 9 Trennvermögen des Desorptionsverfahrens für Gemische

In Kapitel 7 ist vorgestellt worden, dass das Air Check Messsystem durch den Desorptionsschritt zeitaufgelöste Konzentrationsverläufe für die einzelnen Analyten in einer Probe erzeugt. Analyten mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften desorbieren dabei zu unterschiedlichen Zeitpunkten während des Desorptionsverlaufs. Mit den Sensoren des Arrays kann demzufolge eine Probe als Abfolge von mehr oder weniger gaußförmigen Konzentrationsverläufen untersucht werden. Der Zeitpunkt der Detektion der Einzelkomponenten ist im Verfahrensverlauf abhängig von physikalischen Analyteigenschaften wie z.B. dem Siedepunkt.

Im Verlauf des Desorptionsvorgangs erzeugt das Air Check Messsystem einen transienten Signalverlauf analog zur Abfolge von Konzentrationsprofilen der Einzelkomponenten eines Gemischs. Die desorptionsbestimmenden Eigenschaften der Probenkomponenten sind physikalische Materialkonstanten und unterliegen somit keinen Eingriffsmöglichkeiten. Die Parameter des Messverfahrens besitzen jedoch, wie in Kapitel 8 erläutert worden ist, Einfluss auf Form und Lage der individuellen Konzentrationsprofile. Ihr Einfluss auf die Desorption von Komponentengemischen soll deshalb im folgenden Kapitel anhand der Auflösung diskutiert werden. Diese Größe beschreibt die Fähigkeit des Systems, benachbarte Signale definierter Konzentration zu trennen.

### 9.1 Aufspaltung der Gemischkomponenten im Thermodesorptionsverfahren

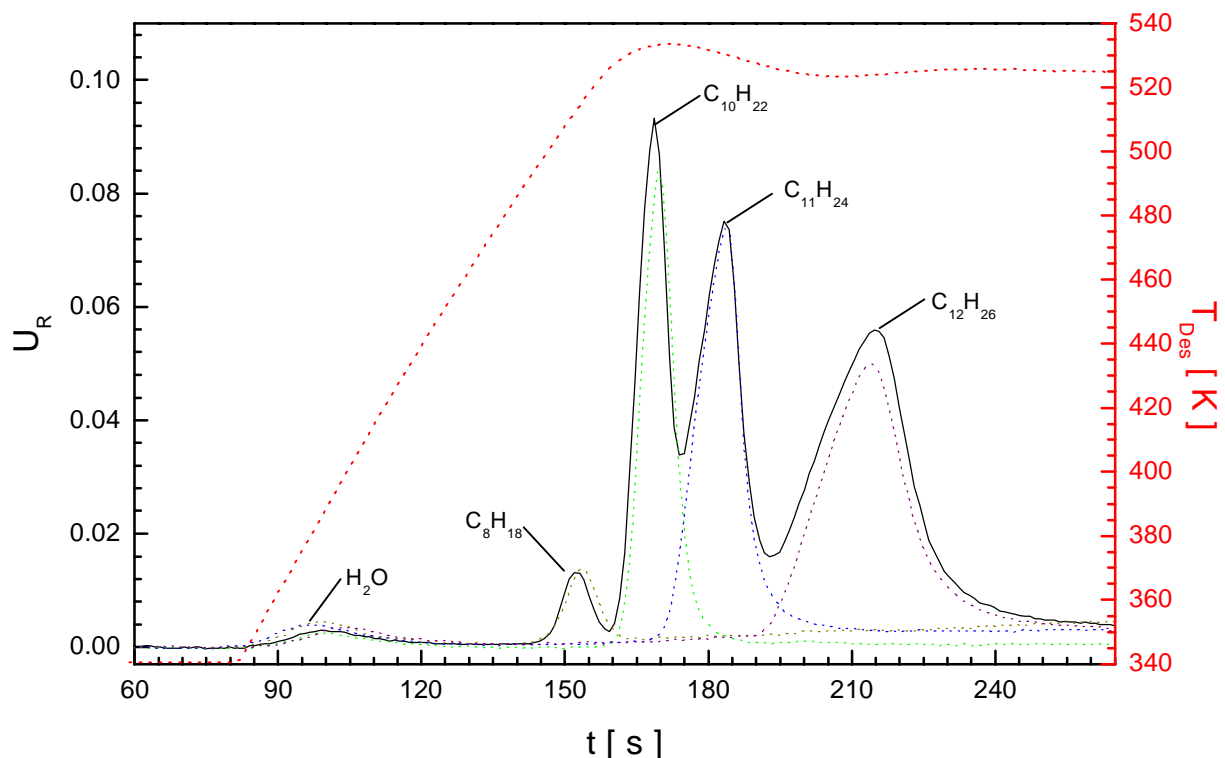
Die Gegenüberstellung von Ansprechkurven für die Messung von Einzelproben verschiedener n-Alkane mit dem Thermodesorptionsverfahren in Kapitel 8.1 hat gezeigt, dass es möglich ist, bei konstanten Verfahrensbedingungen die Komponenten eines Gemisches anhand ihres Desorptionszeitpunkts durch die Signalmaxima zuzuordnen.

Da für die Desorption der Komponenten vom Adsorbens ein von den Verfahrensparametern definiertes Desorptionsvolumen  $V_{Des}$  erforderlich ist, besitzen die Signale eine endliche Breite von einigen Sekunden. Die Ansprechkurven bei der Messung der Einzelsubstanzen haben gezeigt, dass es zu einer Überlagerung der Signale für die einzelnen Probenbestandteile einer Gemischprobe kommen wird. Mit den vorgegebenen Parametern des Standardverfahrens ist eine Trennung der Signalverläufe bei der Desorption eines Gemisches bis hin zu einer Basislinientrennung demzufolge selten zu erwarten. Dies gilt insbesondere für die Messung von

Komponenten mit Siedepunktdifferenzen von wenigen Grad und ähnlichen physikalischen Substanzeigenschaften.

Die Ansprechkurve des Sensors 1 zeigt dieses Verhalten für die Desorption einer Gemischprobe. Vier der fünf in Kapitel 6.1 als Einzelkomponenten untersuchten homologen Alkane (Octan, Decan, Undecan, Dodecan) werden dazu im Thermodesorptionsverfahren untersucht. Die Gemischprobe wird im Flüssigaufgabeverfahren auf dem Tenax® angereichert und entspricht in der aufgebrauchten Menge einer Gaskonzentration der Einzelkomponenten für Octan und Decan von jeweils 150 ppb, für Undecan von 75 ppb und für Dodecan von 37,5 ppb bei einem Probenvolumen  $V_S$  von 10 L.

In Abbildung 9-1 ist der Signalverlauf für die Desorption dieser Probe im Standardverfahren dargestellt. Die in der Messreihe in Kapitel 7.1 ermittelten Signalverläufe am Sensor 1 für die Desorption der Proben von Einzelsubstanzen gleicher Konzentration sind zum Vergleich als gestrichelte Signalverläufe gegenübergestellt. Zu beachten ist, dass auch für die einzelnen Proben von Undecan und Dodecan zur Vermeidung von Sättigungseffekten die Konzentration auf 75 bzw. 37,5 ppb reduziert worden ist.



**Abb. 9-1:** Gegenüberstellung der Signalverläufe des Sensors 1 für die Desorption einer Gemischprobe (schwarz) mit den Verläufen für die Desorption von Proben der Einzelkomponenten des Gemisches. Untersucht werden die homologen Alkane Octan ( $C_8H_{18}$ ), Decan (grün,  $C_{10}H_{22}$ ), Undecan (blau,  $C_{11}H_{24}$ ), und Dodecan (pink,  $C_{12}H_{26}$ ). Alle Proben werden im Flüssigaufgabeverfahren auf Tenax® in Standardprobenahmerohren adsorbiert. Für die Gemischprobe wie auch die Einzelproben entspricht die angereicherte Menge an Octan und Decan einer Konzentration von jeweils 150 ppb, die Menge an Undecan einer Konzentration von 75 ppb und die Menge an Dodecan einer Konzentration von 37,5 ppb in einem Probenvolumen von 10 L.

Der Gegenüberstellung kann entnommen werden, dass die Zuordnung der Analyten anhand der Maximumlage ihrer Signale unter den Standardverfahrensbedingungen problemlos möglich ist. Eine Basislinientrennung wird – wie erwartet – nicht erreicht.

Im Weiteren soll untersucht werden, ob die Signalaufspaltung, die im Folgenden Auflösung genannt wird, durch die Wahl der Parameter des Thermodesorptionsverfahrens weiter in Richtung auf eine Verbesserung der Signalaufspaltung gestaltet werden kann.

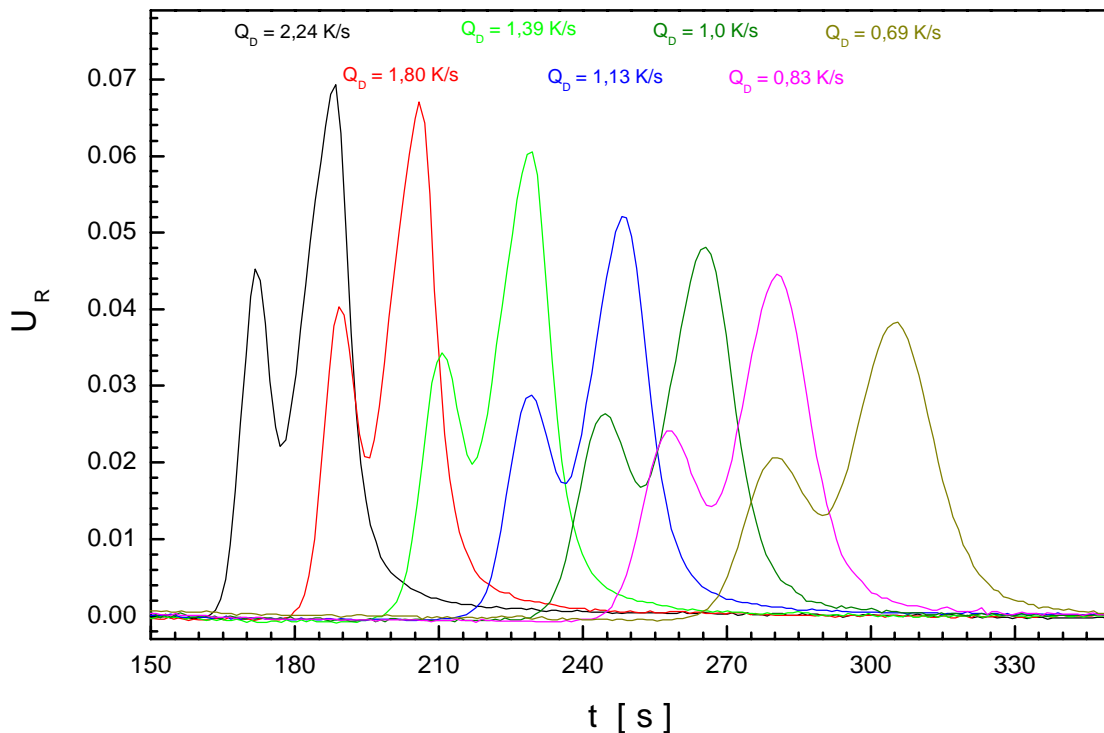
## 9.2 Aufheizgeschwindigkeit und Signalauflösung

In Kapitel 8.1 ist gezeigt worden, dass sich durch die Nutzung hoher Aufheizgeschwindigkeiten des Desorbers positive Effekte auf die Empfindlichkeit durch die Fokussierung des Desorptionsverlaufs in einem kleinen Zeitraum ergeben. Für hohe Aufheizgeschwindigkeiten bei der Desorption in einem Trägergasstrom konstanter Geschwindigkeit erhöht sich die effektive Desorptionstemperatur und damit das Desorptionsvolumen.

Im Folgenden soll nun untersucht werden, ob dieser Fokussierungseffekt Auswirkungen auf die Auflösung des Messsystems besitzt. Die Auswirkungen der Aufheizgeschwindigkeit des Desorbers werden deshalb an einem binären Gemisch der Modellanalyten Decan und Undecan untersucht. Beide Komponenten besitzen eine große Ähnlichkeit ihrer chemischen Eigenschaften und weisen nur eine geringe Differenz der Siedepunkte von 22 K auf. Der Einfluss der Moleküleigenschaften auf den Desorptionsverlauf ist demzufolge gering. Daher eignen sie sich gut, um Beobachtungen von Veränderungen im Signalverlauf auf die Verfahrensparameter zurückführen zu können. Das Modellgemisch enthält für diese wie auch für die nachfolgenden Untersuchungen konstante Konzentrationen beider Analyten, die einer Luftprobe mit einem Volumen von 10 L und einer Konzentration von jeweils 75 ppb entsprechen.

Für die Versuchsreihe wird auf dem Tenax<sup>®</sup> in sieben Standardprobenahmerohren ein Gemisch von  $4,4 \pm 0,1 \mu\text{g}$  Decan und  $4,8 \pm 0,1 \mu\text{g}$  Undecan im Flüssigaufgabeverfahren angereichert. Für die Messung jeder Einzelprobe wird die Aufheizgeschwindigkeit  $Q_D$  des Thermodesorbers anders eingestellt. Sie beträgt für die Desorption der ersten Probe 2,24 K/s und wird für die nachfolgenden Proben jeweils auf 1,80 K/s, 1,39 K/s, 1,13 K/s, 1,00 K/s, 0,83 K/s bzw. 0,69 K/s eingestellt.

Eine vergleichende Darstellung der Ansprechkurven des Sensors 1 für die nacheinander durchgeführten Messungen mit den einzelnen Gemischproben gibt Abbildung 9-2 wieder.



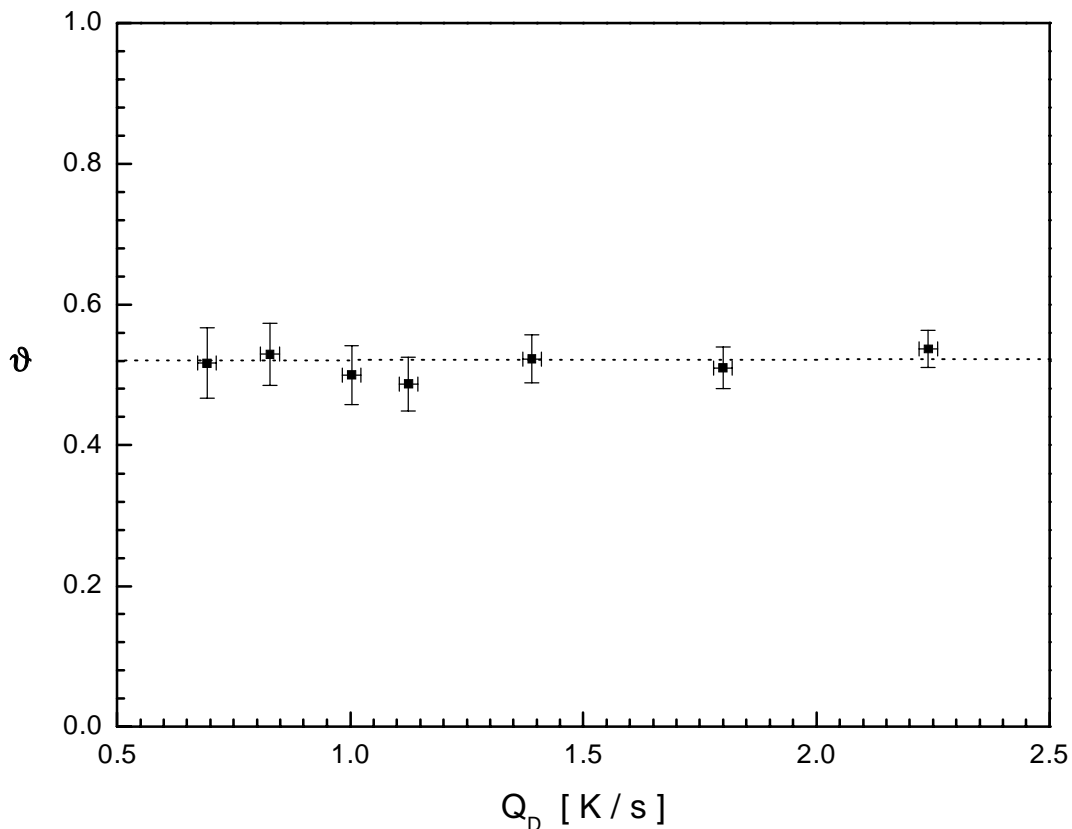
**Abb. 9-2:** Ansprechkurven des Sensors 1 im Array für die Desorption von Proben eines Gemischs der Analyten Decan ( $4,4 \pm 0,1 \mu\text{g}$ ) und Undecan ( $4,8 \pm 0,1 \mu\text{g}$ ). Die Proben wurden im Flüssigaufgabeverfahren auf dem Tenax<sup>®</sup> adsorbiert. Die angereicherte Menge entspricht der Adsorption aus einem Probenvolumen von 10 L bei einer Konzentration von jeweils 75 ppb. Die Aufheizgeschwindigkeit wird für die Desorption der einzelnen Proben schrittweise ausgehend von 2,24 K/s (schwarz) über 1,80 K/s (rot), 1,39 K/s (grün), 1,13 K/s (blau), 1,00 K/s (dunkelgrün), 0,83 K/s (magenta) bis auf 0,69 K/s (dunkelgelb) abgesenkt.

Den Ansprechkurven kann der bereits aus der Untersuchung in Kapitel 8.1 bekannte Einfluss der effektiven Desorptionstemperatur auf den Desorptionsverlauf der individuellen Komponenten entnommen werden. Mit steigender Aufheizgeschwindigkeit findet die Desorption bei höheren effektiven Desorptionstemperaturen statt. Demnach ist hier eine signifikante Verringerung der Signalbreite und eine proportionale Erhöhung des Messwerts für das Signalmaximum zu finden, da die Empfindlichkeit der Detektion im Thermodesorptionsverfahren zunimmt.

Um klären zu können, ob durch diesen Effekt auch die Trennleistung des Systems verbessert wird, wird nach dem in Kapitel 5.3.4 vorgestellten Verfahren aus der Signalthöhe  $h$  im Minimum und der mittleren Signalthöhe  $f$  zwischen den Maxima der Auflösungskoeffizient  $\vartheta$  für den Signalverlauf ermittelt. Der Auflösungskoeffizient dient als Parameter zur Beurteilung der Trennleistung des Systems und zeigt für die gegen einen Wert von 1 verlaufende Auflösung eine Signaltrennung bis zur Basislinie an. Für eine Auflösung von 0 ergibt sich keine Trenn-

leistung. In diesem Fall eluieren die Komponenten eines Gemischs bei der Desorption gemeinsam ohne erkennbares Minimum.

In Abbildung 9-3 ist der Auflösungskoeffizient  $\vartheta$  für die Desorption des Modellgemischs Decan/Undecan in Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit aufgetragen. Der Fehler bei der Bestimmung des Auflösungskoeffizienten  $\vartheta$  ergibt sich als Größtfehler aus den Ungenauigkeiten bei der graphischen Bestimmung der für die Berechnung der Auflösungskoeffizienten  $\vartheta$  notwendigen Parameter  $h$  und  $f$ .



**Abb. 9-3:** Auftragung des Auflösungskoeffizienten  $\vartheta$  für den Verlauf der Desorptionssignale des Modellgemischs von Undecan und Decan bei unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten des Thermodesorbers.

Die Darstellung des Auflösungskoeffizienten in Abbildung 9-3 zeigt, dass die Änderung der Aufheizgeschwindigkeit keinen Einfluss auf die Trennleistung des Messsystems für die Bestimmung der Modellprobe mit den schwerflüchtigen Analyten Decan und Undecan besitzt. Für geringere Aufheizgeschwindigkeiten wird lediglich eine Verschlechterung der Empfindlichkeit des Systems und eine Erhöhung der Messdauer beobachtet. Dieser Effekt tritt im



---

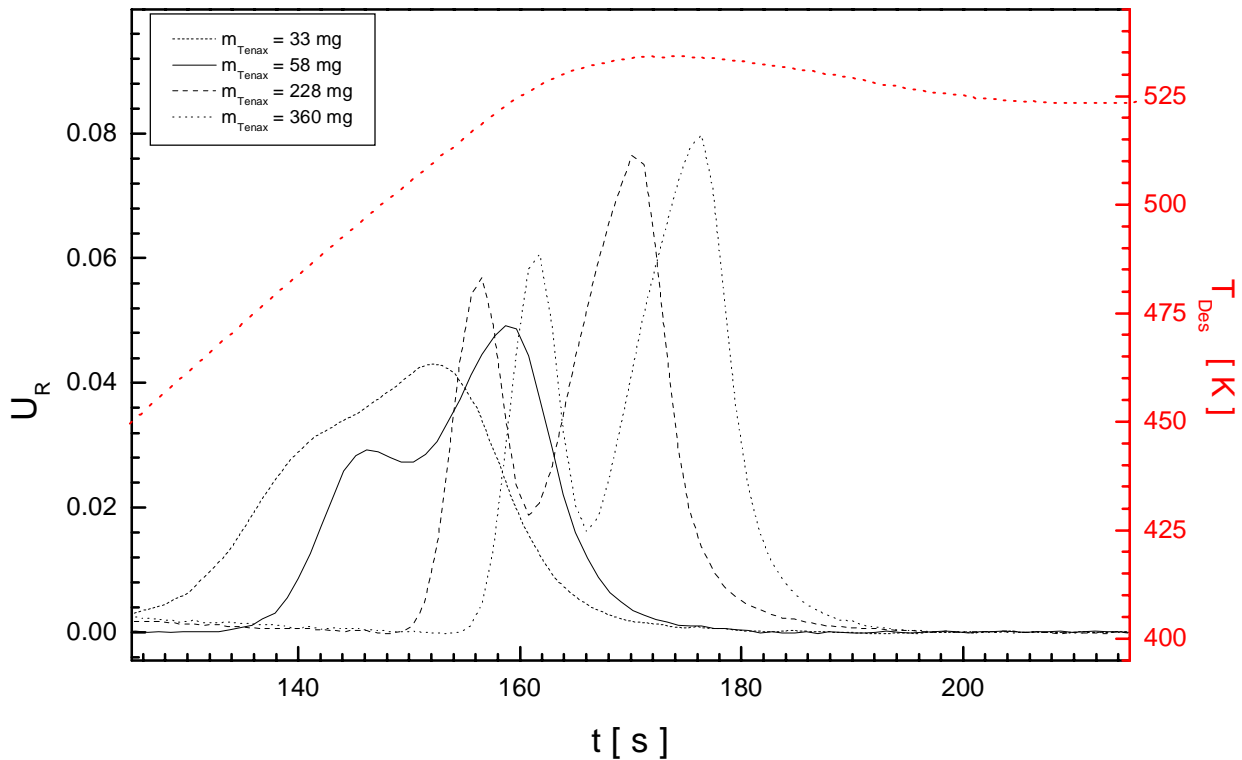
verlangsamten Aufheizprozess aufgrund der Desorption der Komponenten bei niedrigeren effektiven Desorptionstemperaturen ein.

### 9.3 Adsorbensmenge und Signalauflösung

Die Adsorbensmenge besitzt, wie in Kapitel 8.2 gezeigt worden ist, einen erheblichen Einfluss auf den Desorptionsverlauf im Air Check Messsystem. Mit steigender Adsorbensmenge erhöht sich die Verweilzeit der Komponenten auf dem Tenax<sup>®</sup> und führt zu einer Desorption bei höherer effektiver Desorptionstemperatur  $T_{\text{Eff}}$ . Dies hat eine Verringerung des Desorptionsvolumens der Einzelkomponenten zur Folge. Da die Verlängerung der Verweilzeit auf einer der Adsorbensmenge proportionalen Erhöhung des Durchbruchsvolumens beruht, ist bereits in Kapitel 9.4 angenommen worden, dass dieser Effekt auch für die Auflösung bei der Bestimmung eines Gemischs von Bedeutung sein könnte. Insbesondere gilt dies, wenn während der Aufheizphase des Thermodesorbers die gleichzeitige Verringerung des Desorptionsvolumens den Effekt der Verschiebung der Durchbruchsvolumina noch verstärkt.

Der Einfluss der Adsorbensmenge auf die Auflösung soll anhand einiger Messungen mit dem Modellgemisch der Alkane Decan und Undecan untersucht werden. Da in Kapitel 8.2 bereits gezeigt werden konnte, dass die Auswirkungen auf den Desorptionsprozess näherungsweise durch die Adsorbensmenge bestimmt sind, kann auf eine Untersuchung der verschiedenen Packungsquerschnitte im Zusammenhang mit der Signalauflösung verzichtet werden.

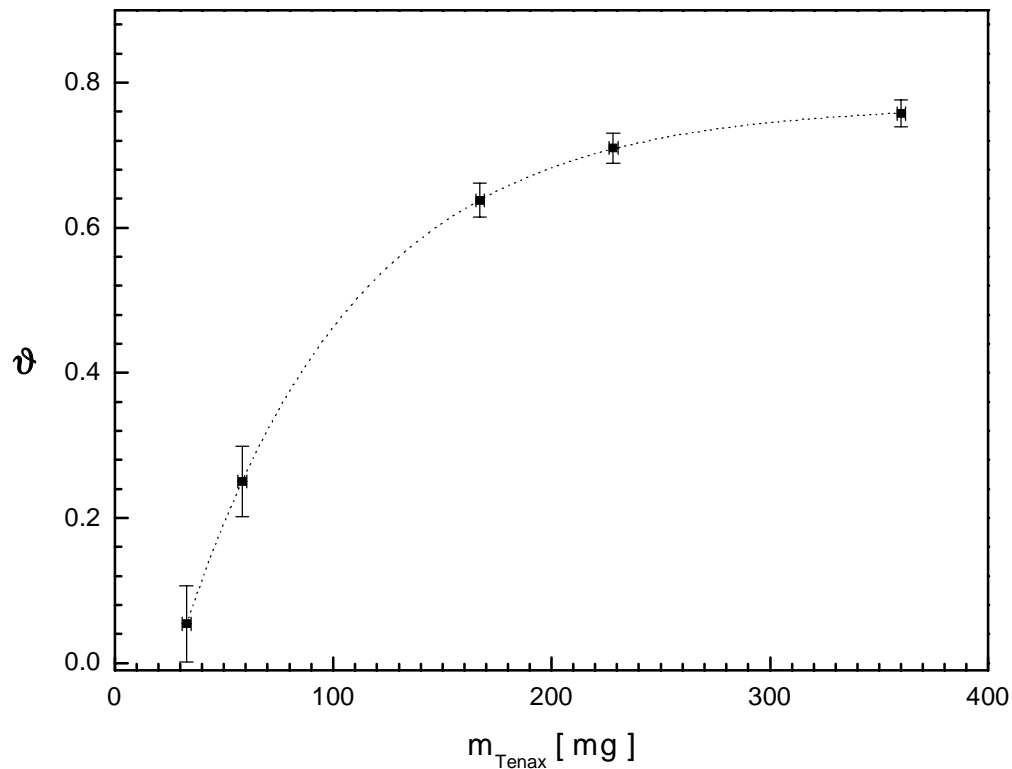
Die Messreihe zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Auflösung und Adsorbensmenge wird mit fünf Probenahmerohren (i.D. 4 mm) unterschiedlicher Adsorbensmenge durchgeführt. Die Tenaxmenge in den einzelnen Rohren beträgt zwischen 33 und 360 mg. Das Modellgemisch (Decan: 4,4 µg; Undecan: 4,8 µg) wird im Flüssigaufgabeverfahren auf dem Trägermaterial angereichert. Einige der Ansprechkurven für die Untersuchung der gleich konzentrierten Modellproben dieser Messreihe im Thermodesorptionsverfahren zeigt Abbildung 9-4.



**Abb. 9-4:** Gegenüberstellung einiger Ansprechkurven bei der Desorption des Modellgemischs (Decan: 4,4  $\mu\text{g}$ ; Undecan: 4,8  $\mu\text{g}$ ) zur Untersuchung des Einflusses der Tenaxmenge auf die Signalauflösung. Die Modellproben werden in Probenahmerohren mit unterschiedlichen Adsorbensmengen zwischen 33 und 360 mg Tenax<sup>®</sup> durch das Flüssigaufgabeverfahren angereichert. Die Menge der Komponenten entspricht jeweils einer Konzentration von 75 ppb in einer Gasprobe von 10 L Volumen.

Den Ansprechkurven kann bereits entnommen werden, dass bei größeren Adsorbensmengen die Desorption der Einzelkomponenten bei einer höheren effektiven Desorptionstemperatur stattfindet. Dies hat deren Freisetzung in ein kleineres Desorptionsvolumen zur Folge. Da, wie den Ansprechkurven zu entnehmen ist, gleichzeitig eine Verschiebung der Minima zu kleineren Signalhöhen auftritt, ist die Verbesserung der Auflösung bei der Verwendung großer Adsorbensmengen ersichtlich.

Für Ansprechkurven des Sensors 1 aller im Thermodesorptionsverfahren untersuchten Proben wird der Koeffizient der Signalauflösung  $\vartheta$  mit Hilfe des in Kapitel 5.3.4 vorgestellten Verfahrens bestimmt. Die Auftragung des Auflösungskoeffizienten gegen die Adsorbensmenge für die Untersuchung des Modellgemischs zeigt, dass mit steigender Adsorbensmenge eine erhebliche Verbesserung der Auflösung erreicht werden kann.



**Abb. 9-5:** Auftragung des Auflösungskoeffizienten für den Signalverlauf bei der Desorption des Modellgemischs von Decan und Undecan gegen die Adsorbensmenge im Probenahmerohr. Die Proben des Gemischs wurden in Probenahmerohren mit unterschiedlicher Tenaxmenge angereichert. Der Innendurchmesser der Probenahmerohre beträgt 4 mm.

Der Verlauf des Auflösungskoeffizienten nähert sich in Abbildung 9-5 mit steigender Adsorbensmenge einem Wert von etwa 0,8. Im Bereich zwischen 30 und 170 mg Adsorbens kann eine starke Verbesserung der Trennleistung des Thermodesorptionsverfahrens durch die Erhöhung der Adsorbensmenge beobachtet werden. Bei weiterer Vergrößerung der Adsorbensmenge ist lediglich eine moderate Verbesserung der Auflösung zu erkennen.

Die Begründung für diesen Verlauf der Auflösung in Abhängigkeit von der Adsorbensmenge ist wahrscheinlich darin zu sehen, dass für die betrachteten Analyten die Desorption bei sehr großen Tenaxmengen bereits zu größeren Teilen bei einer mit der konstanten Endtemperatur des Thermodesorbers identischen effektiven Desorptionstemperatur stattfindet. Damit reduziert sich der gegenläufige Effekt der Verringerung des Desorptions- und der Vergrößerung des Durchbruchvolumens für kleine Adsorbensmengen auf die reine Vergrößerung der Durchbruchvolumina proportional zur steigenden Adsorbensmenge. Die Verbesserung der Auflösung wird dementsprechend deutlich geringer und äußert sich in der gegen Ende stark abflachenden Steigung der Kurve für die Auftragung des Auflösungskoeffizienten gegen die Adsorbensmenge.

Es kann demnach aus der Untersuchung gefolgert werden, dass der Einfluss der Adsorbensmenge auf die Auflösung wahrscheinlich in zwei Bereiche unterschiedlicher Größenordnung eingeteilt werden kann.

Ausgehend von kleinen Adsorbensmengen erhöht sich mit dem Durchbruchsvolumen zunächst die Höhe der effektiven Desorptionstemperatur, da die Desorption zu einem späteren Zeitpunkt verläuft. Dies ergibt den gegenläufigen Effekt der Erhöhung der Durchbruchsvolumina und der Verringerung der Desorptionsvolumina für die Verwendung größerer Adsorbensmengen. Die Signalverläufe werden schmaler und gleichzeitig verschiebt sich der Desorptionsbeginn, sodass ein starker Synergieeffekt zur Verbesserung der Auflösung zu beobachten ist. In einem zweiten Bereich ist die Adsorbensmenge bereits so hoch, dass die Desorption isotherm bei einer der maximalen Betriebstemperatur des Thermodesorbers entsprechenden effektiven Desorptionstemperatur erfolgt. Eine Erhöhung der Adsorbensmenge lässt für diesen Bereich nur noch moderate Verbesserungen der Auflösung zu, da lediglich die Erhöhung der Durchbruchsvolumina zum Tragen kommt, die bei hohen Temperaturen bereits relativ gering ist.

#### **9.4 Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases und Signalauflösung**

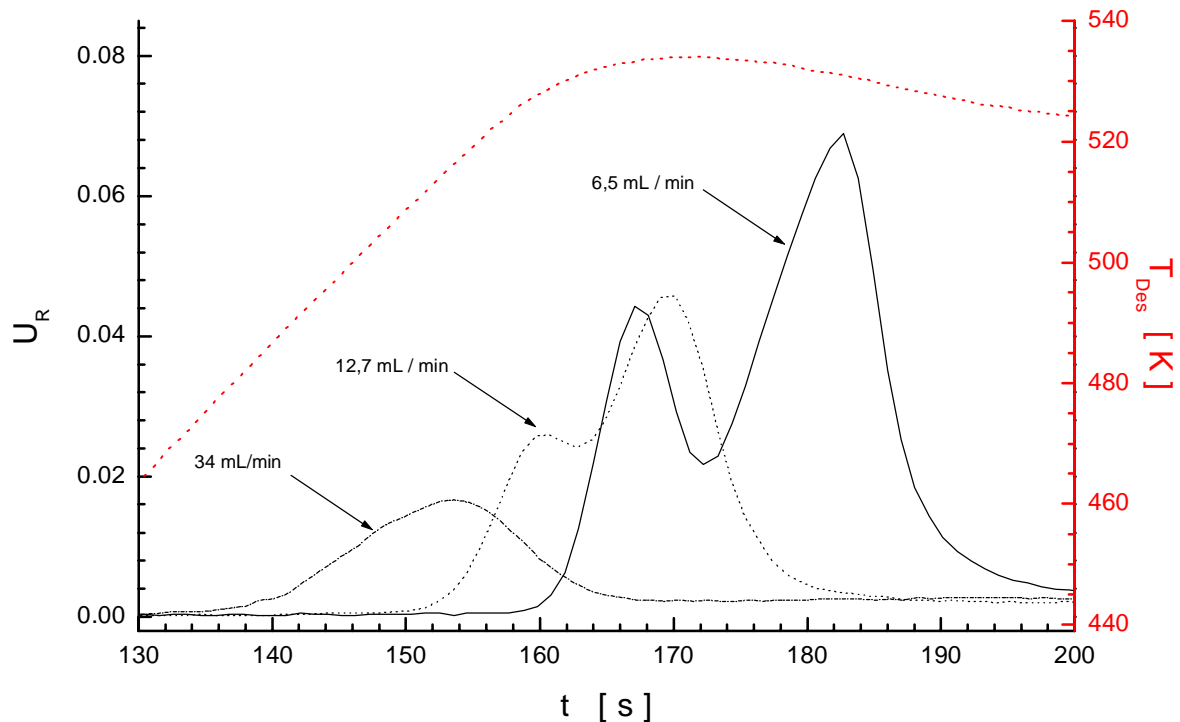
In Kapitel 8.3 ist für die Analyten Decan und Undecan der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases auf den Verlauf der Desorption untersucht worden. Es konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit aufgrund von Verdünnungseffekten eine Verringerung der Signalthöhe und damit eine Erhöhung der unteren Nachweisgrenzen zur Folge hat. Die eingetretenen Veränderungen in der Signalbreite konnten mit Hilfe von Prozessen, die durch die Parameter der van-Deemter-Gleichung beschrieben sind, erläutert werden.

Neben den Veränderungen in der Signalform entwickelt sich mit steigender Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases auch das Durchbruchsvolumen gegen einen konstanten Wert. Daraus ergibt sich, dass der Zeitpunkt des Beginns der Desorption sich ebenfalls einem näherungsweise konstant wird. Auswirkungen auf die Trennleistung des Desorptionsverfahrens sind demzufolge zu erwarten. Im Folgenden sollen deshalb die Auswirkungen von Veränderungen in der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases auf die Signalauflösung am Beispiel des Modellgemischs der beiden Analyten Decan und Undecan untersucht werden.

Für die Messreihe zur Untersuchung des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases auf die Auflösung werden Proben des Modellgemischs von Decan ( $4,4 \pm 0,1 \mu\text{g}$ ) und Undecan ( $4,8 \pm 0,1 \mu\text{g}$ ) im Flüssigaufgabeverfahren auf Standardprobenahmerohren ange-

reichert. Die Signalverläufe bei der Desorption dieser Proben werden für unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 4,3 mL/min und 34 mL/min im Standardmessverfahren untersucht.

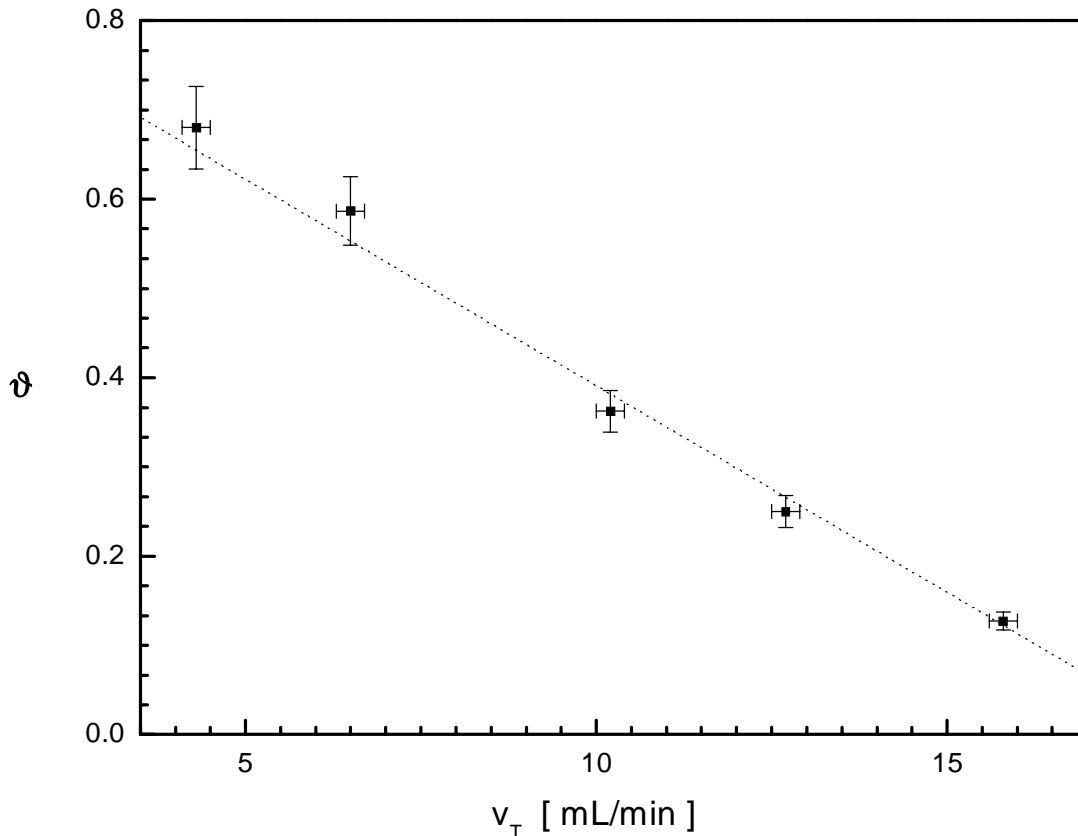
Eine Darstellung einiger Ansprechkurven des Sensors 1 bei Strömungsgeschwindigkeiten von 6,5 mL/min, 12,7 mL/min und 34 mL/min zeigt dazu die Abbildung 9-6.



**Abb. 9-6:** Gegenüberstellung von ausgewählten Ansprechkurven des Sensors 1 bei der Desorption des Modellgemischs (Decan: 4,4  $\mu\text{g}$ ; Undecan: 4,8  $\mu\text{g}$ ) zur Untersuchung des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeiten des Trägergases auf die Signalauflösung. Das Gemisch wird im Flüssigaufgabeverfahren auf Standardprobenahmerohren angereichert. Die Durchführung der Messreihe erfolgt nach dem Standardmessverfahren bei probenweise unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten des Trägergases.

Hier wird deutlich, dass mit einer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases tatsächlich ein erheblicher Verlust an Trennleistung einhergeht. Während sich die Signalhöhe im Minimum zwischen den Desorptionssignalen der Einzelkomponenten bei der Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit zu größeren Messwerten verschiebt, wird die Signalhöhe im Maximum durch den Verdünnungseffekt des Trägergases drastisch kleiner. Die Ansprechkurven zeigen weiter, dass im untersuchten Intervall der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases zwischen 4,7 mL/min und 34 mL/min offensichtlich keine Basislinientrennung für die Signale erreicht werden kann. Bei der hohen Strömungsgeschwindigkeit von 34 mL/min kann die Lage eines Minimums nicht mehr ermittelt werden. Beide Komponenten des Modellgemischs eluieren gemeinsam.

Um den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases auf die Auflösung näher betrachten zu können, wird nach der in Kapitel 5.3.4 vorgestellten Methode der Auflösungskoeffizient  $\vartheta$  des Signalverlaufs für die benachbarten Signale bestimmt. Die Auftragung des ermittelten Auflösungskoeffizienten  $\vartheta$  gegen die Strömungsgeschwindigkeit  $v_T$  zeigt Abbildung 9-7.



**Abb. 9-7:** Auftragung des Auflösungskoeffizienten  $\vartheta$  gegen die Strömungsgeschwindigkeit  $v_T$  des Trägergases bei der Desorption des Modellgemisches der Analyten Decan und Undecan. Die Komponenten werden im Flüssigaufgabeverfahren auf Standardprobennehmerohre aufgebracht.

Der Gegenüberstellung kann entnommen werden, dass sich die Auflösung mit sinkender Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases stark verbessert. Der Auflösungskoeffizient  $\vartheta$  steigt mit sinkender Strömungsgeschwindigkeit linear in Richtung auf einen Wert nahe 1, d.h. die Basislinientrennung an. Für Strömungsgeschwindigkeiten oberhalb von 20 mL/min nähert sich der Wert des Auflösungskoeffizienten hingegen einem Wert von 0. Dies bedeutet, dass für derart hohe Strömungsgeschwindigkeiten praktisch keine Signalauflösung mehr erreicht werden kann. Aufgrund des linearen Verlaufs wird deutlich, dass der Effekt der Longitudinaldiffusion auch bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten noch keine Rolle in Bezug auf die Auflösung des Zweikomponentengemisches spielt. Es kann gefolgert werden, dass der Beitrag

durch die Erhöhung der Effektivkonzentration im Desorptionsvolumen den überwiegenden Anteil zur Auflösung beiträgt. Im Bezug auf eine gute Auflösung sind also gegen kleine Werte tendierende Strömungsgeschwindigkeiten von ca. 5 mL/min als optimale Werte anzustreben.

## **9.5 Zusammenfassung zur Beeinflussung der Auflösung durch die Verfahrensparameter der Thermodesorption**

Die Retentionseigenschaften des Adsorbentmaterials Tenax<sup>®</sup> in den Probenahmerohren ermöglichen die einfache thermographische Aufspaltung der Probenbestandteile im zeitlichen Verlauf des Desorptionsverfahrens. Der Grad der durch das Verfahren erreichbaren Signalauflösung ist dabei abhängig von der Menge des Adsorbens im Probenahmerohr und der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases. Des Weiteren beeinflussen die physikalischen Eigenschaften der Komponenten in der Probe, insbesondere deren Siedepunktsdifferenz, den individuellen Desorptionsverlauf der Komponenten und damit den Grad der erzielbaren Aufspaltung.

Die Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit des Thermodesorbers fällt in Bezug auf eine Veränderung der Signalauflösung nicht weiter ins Gewicht. Offenbar ist der alleinige Effekt der Verringerung des Desorptionsvolumens bei hohen Aufheizgeschwindigkeiten nicht ausreichend, um eine Verbesserung der Auflösung zu erzielen.

Wie gezeigt werden konnte, erhöht sich die Signalauflösung bei der Verwendung größerer Adsorbensmengen im Probenahmerohr drastisch, bis die Desorption der Komponenten bei einer effektiven Desorptionstemperatur erfolgt, die der maximalen Betriebstemperatur des Thermodesorbers entspricht. Der Grund dafür ist wahrscheinlich in der gegenläufigen Entwicklung von Durchbruchvolumen und Desorptionsvolumen der beteiligten Probenkomponenten während der Aufheizphase des Thermodesorbers zu sehen. Bei der Desorption im thermischen Gleichgewicht reduziert sich dieser Effekt auf die der Adsorbensmenge proportionale Erhöhung der Durchbruchvolumina und fällt somit weniger stark ins Gewicht. Von hier an ist scheinbar nur eine moderate Verbesserung durch die Erhöhung der Adsorbensmenge zu erreichen.

Die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases beeinflusst die Signalauflösung im Wesentlichen durch den Verdünnungseffekt bei deren Erhöhung. Eine optimale Auflösung kann für kleine Trägergasgeschwindigkeiten unterhalb von 10 mL/min gefunden werden.

Eine Zusammenfassung des Einflusses der Verfahrensparameter auf die Entwicklung der Signalauflösung gibt Tabelle 9-1 wieder.

**Tab. 9-1:** Wirkungsbeziehungen für den Einfluss der drei Verfahrensparameter Adsorbensmenge  $m_{\text{Tenax}}$ , Aufheizgeschwindigkeit  $Q_D$  und Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases  $v_T$  in Richtung auf eine Verbesserung der Signalauflösung im Thermodesorptionsverfahren. Die Verwendung eines Doppelpfeils zeigt eine starke Verbesserung/Erhöhung eines Parameters an.

	Auflösung ↻	Durchbr.- volumen $V_D$	Des.-volumen $V_{\text{Des}}$	eff. Des. Temp. $T_{\text{Eff}}$
Adsorbensmenge $m_{\text{Tenax}}$ ↑	↑↑↑	↑	↓	↑
Adsorbensmenge $m_{\text{Tenax}}$ ↑↑	↑	↑	0	0
Aufheizgeschwindigkeit $Q_D$ ↑	0	0	↓	↑
Strömungsgeschw. $v_T$ ↑	↓	↑	↑↑↑	↑

↓ Verringerung                      ↑ Erhöhung  
 0 Kein Einfluss                      ↑↑ Drastische Erhöhung

Anzustreben ist demnach, dass zur Erzielung der höchsten Auflösung des Thermodesorptionsverfahrens die Verwendung einer

- großen Adsorbensmenge
- niedrigen Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases

von Vorteil ist. Die Möglichkeiten zur Steigerung der Signalauflösung durch die Erhöhung der Adsorbensmenge werden geringer, wenn die Desorption der zu untersuchenden Komponenten bereits bei der maximalen Betriebstemperatur des Thermodesorbers erfolgt. Als limitierenden Faktor für die Absenkung der Trägergasgeschwindigkeit kann die maximale Analysendauer betrachtet werden. Einschränkend ist anzumerken, dass bei zu starker Absenkung der Trägergasgeschwindigkeit wahrscheinlich die positiven Auflösungseffekte durch die zu erwartende Diffusion der freigesetzten Probenbestandteile in Fließrichtung des Trägergases negativ beeinflusst werden. Der Untersuchung dieser Begrenzung sind zukünftig weitere Untersuchungen zu widmen.



## 10 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit ist ein Messverfahren zur Überwachung schwerflüchtiger Kohlenwasserstoffe in Spurenkonzentrationen von wenigen ppb entwickelt worden. Als Sensoren kamen Gassensoren mit modifizierten Polymermembranen zum Einsatz. Um die erforderliche niedrige Nachweisgrenze mit diesen Sensoren erreichen zu können, wurde ein autonom arbeitendes online-fähiges Messgerät, das Air Check Messsystem, konzipiert und entwickelt. Es basiert auf dem Thermodesorptionsverfahren zur Anreicherung und Desorption der zu bestimmenden Kohlenwasserstoffe.

Das Messsystem besteht aus einem Thermodesorptionsmodul zur Probenanreicherung und einem Sensormodul für die Bestimmung der Probenbestandteile mit einem Array polymerbeschichteter Gassensoren. Das Messsystem ist mikrokontrollergesteuert und kann die Probenahme zur Anreicherung sowie die nachfolgende Desorption und Messung einer beliebigen Anzahl von Luftproben automatisiert durchführen. Je nach erforderlicher Nachweisgrenze können mit dem Messsystem bis zu drei Proben pro Stunde angereichert und untersucht werden.

Vordringliches Ziel bei der Entwicklung des neuen Messverfahrens war, mit Hilfe der Kopplung der Thermodesorption an eine sensorische Detektion die geforderte Nachweisgrenze in der Größenordnung von wenigen ppb für schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe zu erreichen. Um den dafür erforderlichen Anreicherungsgrad des Thermodesorptionsverfahrens abschätzen zu können, sind zunächst die eingesetzten Polymergassensoren hinsichtlich ihrer Nachweisgrenze charakterisiert worden. Es ist ermittelt worden, dass deren Nachweisgrenze für schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe bei Konzentrationen von wenigen ppm zu finden ist. Im Vergleich dazu konnte für leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe eine um ca. 1–2 Dekaden höhere Nachweisgrenze bestimmt werden. Der auf einem Absorptionsprozess beruhende Detektionsmechanismus der Sensoren gewährleistet demnach eine besonders hohe Empfindlichkeit für schwerflüchtige Substanzen. Es konnte gezeigt werden, dass diese sich umgekehrt proportional zum Sättigungsdampfdruck der zu messenden Komponenten verhält. Die Polymergassensoren besitzen folglich für die Bestimmung schwerflüchtiger Substanzen bereits eine besonders niedrige Nachweisgrenze.

Die Charakterisierung des Thermodesorptionsverfahrens mit dem Modellanalyten Cyclohexanon hat ergeben, dass das Verfahren einen Anreicherungsgrad von etwa 1 : 500 gegenüber der Ausgangskonzentration in einem Liter Probe zulässt. Aus dem Anreicherungsgrad und der Sensornachweisgrenze konnte abgeleitet werden, dass für die geforderten Nachweisgrenzen die Anreicherung eines Probenvolumens zwischen 0,5 L und 10 L ausreichend sein sollte. Diese Abschätzung wurde anhand von Modellproben des Cyclohexanons in Konzentrationen bis hinunter zu 10 ppb überprüft. Das Sensorsignal ist bei

einem Probenvolumen von 10 L für die Modellprobe mit der geringsten Konzentration von 10 ppb mehr als 1 Dekade oberhalb der Nachweisgrenze bestimmt worden: Schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe können im Thermodesorptionsverfahren demnach noch in sub-ppb-Konzentrationen gemessen werden.

Die Bestimmung des Anreicherungsgrades ermöglicht die Vorausberechnung der erforderlichen Probenvolumina für die bei einer Messaufgabe zu erwartende Belastung der Probe. Diese Vorhersagemöglichkeit bietet den Vorteil der Zeitersparnis durch eine angepasste Dauer des Anreicherungsschritts. Weiterhin kann eine Überladung des Messsystems durch die Desorption und Anreicherung einer zu großen Probenmenge vermieden werden.

Eine Überladung hat zur Folge, dass die maximale Konzentration im Trägergasstrom durch den Analytdampfdruck limitiert wird. Sie äußert sich deshalb in einer Signalverbreiterung während der Desorptionsphase, die wahrscheinlich auf die vorübergehende Kondensation aus der übersättigten Gasphase zurückzuführen ist. Dies erschwert die korrekte Auswertung der Signalverläufe. Eine Trennung von Signalen für unterschiedliche Substanzen ist im Falle der Überladung des Systems kaum mehr möglich.

Neben dem hohen Anreicherungspotenzial zeichnet sich das entwickelte Messverfahren durch die nahezu vollständige Beseitigung des Störeinflusses der Luftfeuchtigkeit auf die Bestimmung von schwerflüchtigen Substanzen aus. Die Anreicherung der organischen Bestandteile der Probe auf Tenax<sup>®</sup> ermöglicht eine weitgehende Abreicherung der Probenfeuchtigkeit, da dieses Adsorbens aufgrund seiner hydrophoben Eigenschaften ein äußerst geringes Durchbruchvolumen für diese Störkomponente besitzt. Die Restfeuchtigkeit kann deshalb durch einen kurzen Spülschritt mit dem Trägergas nahezu vollständig vom Adsorbens entfernt werden. Eine Messreihe mit Cyclohexanon für Proben relativer Luftfeuchtigkeit zwischen 23% und 96% hat gezeigt, dass unabhängig vom Gehalt an Luftfeuchtigkeit eine Bestimmung des Analyten ohne Querempfindlichkeit möglich ist. Dies ist selbst dann der Fall, wenn die zu bestimmende Komponente gegenüber der Feuchtigkeit in einer um vier bis fünf Dekaden geringeren Konzentration vorliegt.

Angereicherte Probenbestandteile werden in der Reihenfolge ihrer Flüchtigkeit – vornehmlich charakterisiert durch den Siedepunkt der entsprechenden Substanzen – desorbiert. Das Thermodesorptionsverfahren ist deshalb aufgrund der Retentionseigenschaften des Tenax<sup>®</sup> a priori geeignet, eine zeitselektive Desorption der angereicherten Probenbestandteile zu ermöglichen. Für das Monitoring schwerflüchtiger Kohlenwasserstoffe in der Raumluft von Produktionsanlagen bietet die zeitaufgelöste Desorption den Vorteil, dass die Zielanalyten selektiv neben den nicht überwachungsrelevanten leichtflüchtigen Substanzen gemessen werden können.

Die zeitaufgelöste und dadurch selektive Desorption beruht auf den Retentionseigenschaften des Adsorbens ähnlich der stationären Phase einer chromatographischen Säule. Der Verlauf der Desorption kann deshalb durch drei Verfahrensparameter, die Aufheizgeschwindigkeit, die

Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases und die Adsorbensmenge, beeinflusst werden. Es ist an Modellproben der schwerflüchtigen Alkane Decan und Undecan sowie deren Gemisch gezeigt worden, dass das Messverfahren hinsichtlich seiner Detektionsempfindlichkeit und hinsichtlich der Auflösung der Signale nacheinander desorbierender Probenkomponenten optimiert werden kann.

Zur Beschreibung des Desorptionsprozesses wurde als wichtige neue Kenngröße die effektive Desorptionstemperatur eingeführt. Diese beschreibt die Temperatur des Thermodesorbers im Konzentrationsmaximum eines Analyten nach dessen Freisetzung vom Adsorbens. Es konnte anhand der Modellproben gezeigt werden, dass eine hohe effektive Desorptionstemperatur im Desorptionsverlauf die hohe Sensitivität bei der Detektion einer Probe ermöglicht. Je höher die Temperatur zum Zeitpunkt der Desorption eines Analyten vom Tenax<sup>®</sup> ausfällt, desto geringer ist das Desorptionsvolumen und desto höher die darin vorliegende Analytkonzentration.

Eine hohe effektive Desorptionstemperatur lässt sich einerseits durch ein schnelles Aufheizen des Desorbers und andererseits durch die Verwendung einer großen Adsorbensmenge erzielen. Ein beschleunigtes Aufheizen des Thermodesorbers verringert dabei das Desorptionsvolumen und verbessert so die Empfindlichkeit des Messverfahrens. Auf die Auflösung hat das beschleunigte Aufheizen des Desorbers hingegen keinen Einfluss. Das Thermodesorptionsverfahren wird daher immer mit der höchstmöglichen Aufheizgeschwindigkeit bis zur maximalen Betriebstemperatur des Thermodesorbers durchgeführt.

Durch die Erhöhung der Adsorbensmenge verlagert sich der Beginn des Desorptionsprozesses zu einer wesentlich höheren effektiven Desorptionstemperatur, da das Durchbruchvolumen der Analyten proportional zur Adsorbensmenge vergrößert wird. Die gegensinnige Entwicklung der Verringerung des Desorptionsvolumens bei gleichzeitiger Erhöhung des Durchbruchvolumens hat zur Folge, dass zusätzlich auch die Signalauflösung im Desorptionsprozess verbessert werden kann. Dieser Synergieeffekt wird dadurch begrenzt, dass ab einer bestimmten analytspezifischen Adsorbensmenge keine Erhöhung der effektiven Desorptionstemperatur mehr möglich ist, da die Desorption bei der apparativ bedingten maximalen Betriebstemperatur des Thermodesorbers stattfindet.

Die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases beeinflusst die Signalbreite im Desorptionsprozess entsprechend der Gewichtung der Longitudinaldiffusion und der Geschwindigkeitskonstante der Desorption. Diese Einflüsse werden in der Chromatographie durch den Verlauf der van-Deemter-Gleichung beschrieben. Das Optimum der Strömungsgeschwindigkeit liegt für die betrachtete Modellprobe bei etwa 10 mL/min. Unterhalb des Optimums wird eine durch Longitudinaldiffusion, oberhalb des Optimums eine durch die limitierte Geschwindigkeit des Massenübergangs hervorgerufene Aufweitung des Signals beobachtet. Es konnte gezeigt werden, dass sich trotz des Übergangs zur Longitudinaldiffusion auf Grund der Konzentrationserhöhung im Desorptionsvolumen noch Verbesserungen der Empfindlichkeit für Strömungsgeschwindigkeiten bis hinunter zu 5 mL/min erzielen lassen.

## 11 Ausblick

Durch das neu entwickelte Messverfahren ist eine einfache und effiziente Plattform für die Messung schwerflüchtiger Substanzen in Konzentrationen von wenigen ppb mit Polymergasensoren auf Basis des Thermodesorptionsverfahrens geschaffen worden. Querempfindlichkeiten durch Luftfeuchtigkeit und leichtflüchtige Substanzen beeinflussen die Messung nicht, da sie durch die erreichte zeitliche Auflösung im Desorptionsprozess eliminiert werden können.

Nachdem das neue Messverfahren die Bestimmung von Analyten weit unterhalb der Sensornachweisgrenze erlaubt, sollte das Verfahren zukünftig durch den Einsatz chemometrischer Methoden für die Auswertung der Messdaten weiterentwickelt werden. Zusätzlich zu der Selektivität durch die zeitliche Auflösung im Desorptionsprozess können dann auch die Selektivitätsmerkmale der acht unterschiedlichen Sensormembranen im Array in die Auswertung des Messergebnisses mit einbezogen werden. Eine Kalibration des Messsystems mit relevanten Störstoffen eröffnet damit den Zugang zur Identifikation von im Thermodesorptionsverfahren gemessenen Substanzen und Substanzgemischen. Bei der geplanten Anwendung des Messsystems zur Kontaminationsüberwachung in Produktionsanlagen könnten so Emissionsquellen identifiziert werden. Dies ermöglicht deren schnelle und effiziente Beseitigung bei Überschreitung von Schwellwerten.

Die Empfindlichkeit des Desorptionsverfahrens, die durch den Anreicherungsgrad je Liter Probe beschrieben wird, ist durch die Höhe der effektiven Desorptionstemperatur und damit die maximale Betriebstemperatur des Desorbers begrenzt. Für die Weiterentwicklung des Messsystems sollte eine Beschleunigung der Aufheizgeschwindigkeit des Thermodesorbers erfolgen, um das Desorptionsvolumen weiter zu vermindern und so den Anreicherungsgrad weiter erhöhen zu können. Es ist zu überprüfen, ob durch den Einsatz von Stopped-Flow-Methoden, die das Trägergas erst nach Erreichen der maximalen Betriebstemperatur des Desorbers einschalten, weitere vorteilhafte Effekte hinsichtlich Auflösung und Empfindlichkeit des Thermodesorptionsverfahrens zu erzielen sind.

Das Entwicklungspotenzial des Messverfahrens ist jedoch nicht nur auf den Schwerflüchterbereich begrenzt. Auch für leichtflüchtige Substanzen kann die Problematik der begrenzten sensorischen Nachweisgrenze und der Feuchtigkeitsinterferenz prinzipiell mit Hilfe des neuen Messverfahrens gelöst werden. Dazu sollte überprüft werden, welche der zahlreichen für die Probenahme einsetzbaren Adsorbentien geeignete Anreicherungs- und Desorptionseigenschaften für die gewünschten Zielkomponenten bieten.

Hier zeigt z.B. in jüngster Zeit das bisher als stationäre GC-Phase verwendete Polydimethylsiloxan (PDMS) interessante Eigenschaften als Sorbens zum Einsatz in der Probenanreicherung und Thermodesorption. Da bei diesem Material die Anreicherung auf einem

Absorptionsprozess beruht, sollte das PDMS ein erheblich ausgeprägteres Potenzial für die Auflösung im Desorptionsverlauf besitzen. Die Desorption erfolgt bei PDMS unter wesentlich günstigeren, d.h. niedrigeren Temperaturbedingungen. Es können daher sowohl hochsiedende, als auch thermolabile Substanzen angereichert, thermodesorbiert und gemessen werden könnten [149].

Die Implementierung neuer Adsorbentien ist besonders einfach, da der modulare Aufbau des Air Check Messsystems den einfachen Wechsel der Probenahmerohre ermöglicht. Auch die aufgrund der wechselnden Retentionseigenschaften unterschiedlicher Adsorbentien erforderlichen Anpassungen von Verfahrensparametern zur Erzielung einer optimalen Empfindlichkeit sind im modularen Air Check Messsystem einfachst zu realisieren.

Der Vorteil des modularen Aufbaus erstreckt sich über den Thermodesorber hinaus auch auf die Detektion mit dem Sensorarray. Es ist gezeigt worden, dass an dessen Stelle auch Detektoren, wie z.B. der Flammenionisationsdetektor, eingesetzt werden können. Prinzipiell ist die Erweiterung des Konzepts zur Messung im Thermodesorptionsverfahren auch auf die meisten anderen Detektoren und Sensoren denkbar. Es steht so ein flexibles Instrumentarium zur Verfügung, um unterschiedlichste Messaufgaben zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen und deren Gemischen mit Hilfe des Thermodesorptionsverfahrens lösen zu können.

## 12 Literaturverzeichnis

- [1] Reinbold, J.; Cammann, K.: Sensoren für Gase, Aromen, Lösungsmitteldämpfe, *GIT-Laborfachz.*, **42** (1998) 396
- [2] Kinzig, V.: Chemische Kontamination von Reinräumen, *Reinraumtechnik*, **1** (1999) 34
- [3] Budde, K.J.; Holzapfel, W.: Organic Contamination Analysis in Semiconductor Silicon Technology, *Electrochem. Soc. Proc.*, **1** (1998) 1496
- [4] Mori, E.J.; Dowdy, J.J.; Shive, L.W.: Correlating Organophosphorus Contamination on Wafer Surfaces with HEPA-Filter Installation, *Microcontamination*, **10** (1992) 35
- [5] Fabry, L.; Ehman, T. Wieser; M.; Mantler, C.: Kontamination und Reinräume, Verunreinigung – Auswirkung – Vermeidung, *Reinraumtechnik*, **2** (1999) 10
- [6] Budde, K.J.: Determination of Organic Contamination from Polymeric Construction Materials for Semiconductor Technology, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc Vol.*, **386** (1995) 165
- [7] Kümmerle, K.; Schottler, M.; Hollemann, S.: Cost Effective AMC Control Strategy for Semiconductor Manufacturing, *Proc. Inst. Environ. Sci. Technol.*, **45** (1999) 30-35
- [8] Montigny, C.; Gail, L.: Internationale Normungsaktivitäten, *Reinraumtechnik*, **2** (1999) 18
- [9] Wandinger, H.: Schnüffelnase: Kohlenwasserstoffe richtig Messen mit dem Flammenionisationsdetektor, *Chemie Technik*, **26** (1997) 18
- [10] Gans, W.; Baumbach, G.: *Kalibrierverfahren zur Bestimmung Flüchtiger Organischer Substanzen in Abluft und Abgasen mit dem Flammenionisationsdetektor*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1985
- [11] Ho, M.H.; Guibault, G.G.: Continuous Detection of Toluene in Ambient Air with a Piezoelectric Crystal, *Anal. Chem.*, **52** (1980) 1489
- [12] Hierlemann, A.; Weimar, U.; Kraus, G.; Schweizer-Berberich, M; Göpel, W.: Polymer-based arrays and Multicomponent Analysis for the Detection of Hazardous Organic Vapours in the Environment, *Sens. Act. B*, **26-27** (1995) 126
- [13] Rapp, M.; Gemmecke, H.; Reichert, J.; Voigt, A.: Analytical Microsystem for Organic Gas Detection Based on SAW-Devices, *IEEE Ultrasonics Symposium*, Cannes, 1994

- 
- [14] Amati, D.; Arn, D.; Blom, N.; Ehrat, M.; Saunois, J.; Widmaier, H.M.: Sensitivity and Selectivity of Surface Acoustic Wave Sensors for Organic Solvent Vapour Detection, *Sens. Act. B*, **7** (1992) 587
- [15] Grate, J.W.; Klusty, M.: Surface Acoustic Wave Vapour Sensors Based on Resonator Devices, *Anal. Chem.* **63** (1991) 1719
- [16] Doleman, B.J.; Severin, E.J.; Lewis, N.S.: Trends in Odor Intensity for Human and Electronic Noses: Relative Roles of Odorant Vapor Pressure vs. Molecularly Specific Odorant Binding, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **95** (1998) 5442
- [17] Grate, J.W.; Abraham, M.H.; McGill, R.A.: Sorbent Polymer Materials for Chemical Sensors and Arrays, in: *Handbook of Biosensors and Electronic Noses: Medicine, Food and the Environment*, CRC Press, Boca Raton [u.a.], 1997
- [18] Göpel, W.: Supramolecular and Polymeric Structures for Gasensors, *Sens. Act. B*, **24** (1995) 17
- [19] McGill, R.A.; Abraham, M.H.; Grate, J.W.: Choosing polymers coatings for Chemical Sensors, *Chemtech.* **24** (1994) 27
- [20] Gardner, J.W.; Pike, A.; de Rooij, N.F.; Koudelka-Hep, M.; Clerc, P.A.; Hierlemann, A.; Göpel, W.: Integrated Array Sensor for Detecting Organic Solvents, *Sens. Act. B*, **26-27** (1995) 135
- [21] Hodgins, D.: The Development of an Electronic 'Nose' for Industrial and Environmental Applications, *Sens. Act. B*, **26-27** (1995) 255
- [22] Müller, R.: High Electronic Selectivity Obtainable with Nonselective Chemosensors, *Sens. and Act. B*, **4** (1991) 35
- [23] Müller, R.; Lange, E.: Multidimensional Sensor for Gas Analysis, *Sens. Act.*, **9** (1985) 39
- [24] Slater, J.M.; Paynter, J.; Watt, E.J.: Multi-layer Conducting Polymer Gas Sensor Arrays for Olfactory Sensing, *Analyst*, **118** (1993) 379
- [25] Grate, J.; Rose-Phersson, S.; Venezky, D.; Klusty, M.; Wolthjen, H.: Smart Sensor System for Trace Organophosphorus and Organosulphur Detection Employing a Temperature-controlled Array of Surface Acoustic Wave Sensors, Automated Sample Preconcentration and Pattern Recognition, *Anal. Chem.*, **65** (1993) 1868
- [26] Degen, S.: Entwicklung eines Meßgeräteprototypen zur Anreicherung und Detektion organischer Lösungsmitteldämpfe, *Diplomarbeit*, Universität Münster, 1997

- [27] Grooves, W.A.; Zellers, E.T.: Prototype Instrument Employing a Microsensor Array for the Analysis of Organic Vapours in Exhaled Breath, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **57** (1996) 1103
- [28] Hunte, T.: *Gas-Detektoren-Arrays mit Meßbereichsanpassung zur Erfassung von Gefahrstoffen bei Chemieunfällen und Emissionen*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1999
- [29] Novak, J.: Problems of Quantitation in Trace Analysis by Gaschromatography, *Advan. Gas Chromatogr.*, **21** (1982) 303
- [30] Drozd, J.; Novak, J.: Headspace Analysis by Gaschromatography, *J. Chromatogr.*, **165** (1979) 141
- [31] Bachhausen, P.: Probenahme von Gasspurenstoffen, *Dissertation*, GH Wuppertal, 1987
- [32] Sakodynskii, K.; Panina, L.; Klinskaya, N.: A Study of some Properties of Tenax, a Porous Polymer Sorbent, *Chromatographia*, **7** (1974) 339
- [33] Núñez, A.J.; Gonzalez, L.F.; Janák J.: Pre-concentration of Headspace Volatiles for Trace Organic Analysis by GC, *J. Chromatogr.*, **300** (1984) 127
- [34] Betz, W.R.; Hazard, S.A.; Yearick, E.M.; *Firmenschrift*, Supelco Inc. Supelco Park, Bellefonte [1990]
- [35] Ciccioli, P.; Bertoni, G.; Brancaleoni, E.: Evaluation of Organic Pollutants in the Open Air and Atmosphere in Industrial Sites Using Graphitized Carbon Black Traps and GC-MS, *J. Chromatogr.*, **126** (1976) 757
- [36] Betz, W.; Maroldo, S.; Wachob, G.; Firth, M.: Characterization of Carbon Molecular Sieves and Activated Charcoal for Use in Airborne Contaminant Sampling, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **50** (1989) 181
- [37] Raymond, A.; Guiochon, G.: The Use of Graphitized Carbon Black as Trapping Material for Organic Compounds in Light Gases before a GC Analysis, *J. Chromatogr. Sci.*, **13** (1975) 173
- [38] Brendel, T.: Der Thermodesorptionspassivsammler (TOPAS), *Dissertation*, Universität Münster, 1996
- [39] Barnes, R.D.; Law, L.M.: Comparison of Some Porous Polymers as Adsorbents for Collection of Odour Samples and the Application of the Technique to an Environmental Malodour, *Analyst*, **106** (1981) 412
- [40] Billings, W.N.; Bidleman, T.E.: Field Comparison of Polyurethane Foam and Tenax GC Resin for High Volume Air Sampling of Chlorinated Hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, **14** (1980) 679



- 
- [41] van Wijk, R.: The Use of Poly-Para-2, 6-Diphenyl-Phenylene Oxide as a Porous Polymer in Gaschromatography, *J. Chromatogr. Sci.*, **8** (1970) 418
- [42] Krost, K.J.; Pellizari, E.D.; Walburn, S.G.: Collection and Analysis of Hazardous Organic Emissions, *Anal. Chem.*, **54** (1982) 810
- [43] Ryan, J.P.; Fritz, J.S.: Determination of Trace Organic Impurities in Water Using Thermal Desorption from XAD Resin, *J. Chromatogr. Sci.*, **18** (1978) 488
- [44] Bertsch, W.; Anderson, E.; Holzer, G.: Trace Analysis of Organic Volatiles in Water by GC-MS with Glass Capillary Columns, *J. Chromatogr.*, **112** (1975) 701
- [45] Pellizari, E.D.; Bunch, J.E.; Berkley, J.E.: Collection and Analysis of Trace Organic Vapour Pollutants in Ambient Atmospheres. The Performance of a Tenax GC Cartridge Sampler for Hazardous Vapors, *Anal. Lett.*, **9** (1976) 45
- [46] Gelbì cová-Ruzicková, J.; Novák, J.; Janák, J.: Application of the Method of Chromatographic Equilibration to Air Pollution Studies - the Determination of Minute Amounts of Halothane in the Atmosphere of an Operating Theatre, *J. Chromatogr.*, **64** (1972) 15
- [47] Crist, H.L.; Mitchell, W.J.: Field Audit Results with Organic Gas Standards on Volatile Organic Ambient Air Samplers Equipped with Tenax GC, *Environ. Sci. Technol.*, **20** (1986) 1260
- [48] Novotný, M.; Lee, M.L.: Detection of Marijuana Smoke in the Atmosphere of a Room, *Experientia*, **29** (1973) 1038
- [49] Russel, J.W.; Shadoff, L.A.: The Sampling and Determination of Halocarbons in Ambient Air Using Concentration on Porous Polymer, *J. Chromatogr.*, **134** (1977) 375
- [50] Bertsch, W.; Chang, R.C.; Zlatkis, A.: The Determination of Organic Volatiles in Air Pollution Studies: Characterization of Profiles, *J. Chromatogr. Sci.*, **12** (1974) 175
- [51] Hart, K.; Isabelle, L.; Pankow, J.: High Volume Air Sampler for Particles and Gas Sampling. 1. Design and Gas Sampling Performance, *Environ. Sci. Technol.*, **26** (1992) 1048
- [52] Riba, M.; Tsiropoulos, N.; Torres, L.: Efficiency of Adsorption-Desorption of Volatile Compounds - Application to Isoprene on Tenax GC, *J. Chromatogr.*, **437** (1988) 139
- [53] Bertsch, W.; Zlatkis, A.: Concentration and Analysis of Organic Volatiles in Skylab 4, *J. Chromatogr.*, **99** (1974) 673
- [54] Dave, S.B.: A Comparison of the Chromatographic Properties of Porous Polymers, *J. Chromatogr. Sci.*, **7** (1969) 389

- [55] Figge, K.; Rabel, W.; Wieck, A.: Adsorptionsmittel zur Anreicherung von Luftinhaltsstoffen. Experimentelle Bestimmung von spezifischen Retentions- und Durchbruchvolumina, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **327** (1987) 261
- [56] Groves, W.A.; Zellers, E.T.; Frye, G.C.: Analyzing Organic Vapors in Exhaled Breath Using a Surface Acoustic Wave Sensor Array with Preconcentration: Selection and Characterization of the Preconcentrator Adsorbent, *Anal. Chim. Acta*, **371** (1998) 131
- [57] Woolfenden, E.: Monitoring Volatile Organic Compounds in Air Using Sorbent Tubes Followed by Thermal Desorption-Capillary GC Analysis: Summary of Data and Practical Guidelines, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **47** (1997) 20
- [58] Auerbach, F.: Modulationstechnik in der Gassensorik, *Dissertation*, Technische Universität München, 1995
- [59] Schoene, K.; Koenig, A.; Steinhanses, J.: Sorption Isotherms of Organic Vapours on Tenax, *J. Chromatogr.*, **514** (1990) 279
- [60] Schoene, K.: The Sorptive Efficiency of Tenax for Binary Vapour Mixtures, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **336** (1990) 114
- [61] Schoene, K.; Steinhanses J.; Koenig, A.: Determination of the Solubility of Vapours in Polymers by Automated Headspace GC, *J. Chromatogr.*, **455** (1988) 67
- [62] Atkins, P.W.: *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, 1988
- [63] Lide, D.R. (Ed.): *Handbook of Chemistry and Physics*, 73<sup>rd</sup> Edition, CRC Press, Boca Raton, 1992-1993
- [64] Comes, P.; Gonzales-Flesca, N.; Menard, T.: Langmuir Derived Equations for the Prediction of Solid Adsorbent Breakthrough Volumes of Volatile Organic Compounds in Atmospheric Emission Effluents, *Anal. Chem.*, **65** (1993) 1048
- [65] Comes, P.; Gonzalez-Flesca, N.; Grimalt, J.A.: Langmuirian Parameters for Tenax GC Adsorption of Airborne Hydrocarbons and Oxygenated Compounds, *J. Chromatogr. A*, **816** (1998) 195
- [66] Comes, P.; Gonzalez-Flesca, N.; Grimalt, J.A.: Langmuirian Parameters for Tenax GC Adsorption of Airborne Organohalogen Compounds, *J. Chromatogr. A*, **823** (1998) 171
- [67] Comes, P.; Gonzalez-Flesca, N.; Bader, F.; Grimalt, J.A.: Langmuirian Behaviour of Smelly Volatile Organic Compounds on Air Sampling with Solid Adsorbents, *J. Chromatogr. A*, **723** (1996) 293
- [68] Wheeler, A.; Robell, A.J.: Performance of Fixed-Bed Catalytic Reactors with Poison in the Feed, *J. Catalysis*, **13** (1969) 299

- 
- [69] Jonas, L.A.; Svirbely, W.J.: The Kinetics of Adsorption of Carbon Tetrachloride and Chloroform from Air Mixtures by Activated Carbon, *J. Catalysis*, **24** (1972) 446
- [70] Wood, G.O.; Moyer, E.S.: A Review of the Wheeler Equation and Comparison of its Applications to Organic Vapor Respirator Cartridge Breakthrough Data, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **50** (1989) 400
- [71] Harper, M.: Evaluation of Solid Sorbent Sampling Methods by Breakthrough Volume Studies, *Ann. Occup. Hyg.*, **37** (1993) 65
- [72] Russel, J.W.: Analysis of Air Pollutants Using Sampling Tubes and Gaschromatography, *Environ. Sci. Technol.*, **9** (1975) 1175
- [73] Black, M.S.; Regh W.R.; Sievers, R.E.: Gaschromatographic Technique for Compound Class Analysis of Jet Engine Exhaust, *J. Chromatogr.*, **142** (1977) 809
- [74] Pankow, J.F.; Christensen, T.J.: Effects of Flow Rate and Temperature on Thermal Desorbability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Pesticides from Tenax GC, *Anal. Chem.*, **55** (1983) 2187
- [75] Pellizari, E.D.: Sampling of Gas-Phase Compounds with Sorbent Beds, in: Hansen, D.; Delbert, J.E.: *Organic Chemistry of the Atmosphere*, CRC Press, Boca Raton, 1991
- [76] Manura, J.J.: Calculation and Use of Breakthrough Volume Data, *Firmenschrift*, Scientific Instruments Services, Ringoes New Jersey, 1997
- [77] Seshadri, S.; Bozelli, J.: Collection of Vapours of Selected Chlorocarbons and Benzene on Tenax GC, *Chemosphere*, **12** (1983) 809
- [78] Kawata, K.; Umuera, T.; Kifune, I.: Breakthrough Volumes of Organic Vapours on Tenax GC Adsorbent, *Bunseki Kagaku (Japan. Anal.)*, **8** (1982) 453
- [79] Brown, R.H.; Purnell, C.J.: Collection and Analysis of Trace Organic Vapor Pollutants in Ambient Atmospheres, *J. Chromatogr.*, **178** (1979) 79
- [80] NIOSH: *NIOSH Manual of Analytical Methods*, 2<sup>nd</sup>. Ed., US Department of Health, Education and Welfare, Cincinnati, Ohio, 1977
- [81] Engewaldt, G.: Gepackte Säulen mit fester Stationärer Phase, in: Leibnitz, E. Struppe, E.L.: *Handbuch der Gaschromatographie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1984
- [82] Schwedt, G.: *Chromatographische Trennmethode*n, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1986
- [83] Kieselev, A.V.; Yashin, Y.I.: *Gas Adsorption Chromatography*, Plenum Press, New York, 1969

- [84] Butler, L.D.; Burke, M.F.: Chromatographic Characterizations of Porous Polymers for Use as Adsorbent in Sampling Columns, *J. Chromatogr. Sci.*, **14** (1976) 117
- [85] Pankow, J.F.: Gas Phase Retention Volume Behavior of Organic Compounds on the Sorbent Poly(oxy-m-terphenyl-2',5'-ylene), *Anal. Chem.*, **60** (1988) 950
- [86] Kiseliev, A.V.; Jasin, J.: *Gas- und Flüssigadsorptionschromatographie*, Hüthig, Heidelberg, 1985
- [87] Cammann, K. (Ed.): *Instrumentelle Analytische Chemie*, Spektrum, Heidelberg Berlin, 2001
- [88] Hatfield, J.V.; Neaves, P.; Hicks, P.J.; Persaud, K.; Travers, P.: Towards an Integrated Electronic Nose Using Conducting Polymer Sensors, *Sens. Act. B*, **18** (1994) 221
- [89] Park, J.; Groves, W.A.; Zellers, E.T.: Vapor Recognition with Small Arrays of Polymer-Coated Microsensors. A Comprehensive Analysis, *Anal. Chem.*, **71** (1999) 3877
- [90] Gardner, J.W.; Bartlett, P.N.; Pratt, K.F.E: Modelling of Gas-sensitive Conducting Polymer Devices, *IEEE Proc.-Circuits Devices Syst.*, **142** (1995) 321
- [91] Zellers, E.T.; Batterman, S.A.; Han, M.; Patrash, S.J.: Optimal Coating Selection for the Analysis of Organic Vapor Mixtures with Polymer-Coated Surface Acoustic Wave Sensor Arrays, *Anal. Chem.*, **67** (1995) 1092
- [92] Cornila, C.; Hierlemann, A.; Lenggenhager, R.; Malcovati, P.; Baltes, H.; Noetzel, G.; Weimar, U.; Göpel, W.: Capacitive Sensors in CMOS Technology with Polymer Coating, *Sens. Act. B*, **24-25** (1995) 357
- [93] Zhou, R.; Weimar, U.; Schierbaum, K. D.; Geckeler, K. E.; Göpel, W.: Silicon-Containing Monomers, Oligomers and Polymers as Sensitive Coatings for the Detection of Organic Solvent Vapours, *Sens. Act. B*, **26-27**(1995) 121
- [94] Tork, J.: Untersuchungen über die Anwendbarkeit eines Gassensorarrays in der medizinischen Diagnostik, *Dissertation*, Universität Münster, 2000
- [95] Buhlmann, K.: Auf Polymeren basierende impediometrische Gassensoren zur Detektion von organischen Komponenten in Luft, *Dissertation*, Universität Münster, 1997
- [96] Buhlmann K.; Schlatt B.; Cammann K.; Shulga A.: Plasticised Polymeric Electrolytes: New Extremely Versatile Receptor Materials for Gas Sensors (VOC Monitoring) and Electronic Noses (Odour Identification/Discrimination), *Sens. Act. B*, **49** (1998) 156

- 
- [97] Reinbold, J.: Anwendungen und Perspektiven der Quarz-Mikrowaage als piezoelektrisch-gravimetrischer Sorptionssensor zur Detektion von Lösemitteldämpfen in Luft, *Dissertation*, Universität Münster, 2000
- [98] Schomburg, G.: *Gas Chromatography: a Practical Course*, VCH, Weinheim, 1990
- [99] Schierbaum, K.D.; Hierlemann, A.; Göpel, W.: Modified Polymers for Reliable Detection of Organic Solvents: Thermodynamically Controlled Selectivities and Sensitivities, *Sens. Act. B*, **18-19** (1994) 448
- [100] Purnell, H.: *Gas Chromatography*, Wiley, New York, 1962
- [101] Patrash, S.J.; Zellers, E.T.: Characterization of Polymeric Surface Acoustic Wave Sensor Coatings and Semiempirical Models of Sensor Responses to Organic Vapours, *Anal. Chem.*, **65** (1993) 2055
- [102] Müller, H.: Untersuchungen zum Selektivitätsverhalten von impediometrischen und massensensitiven Sensoren mit gassensitiven Schichten auf Polymerbasis, *Diplomarbeit*, Universität Münster, 1996
- [103] Riddick, J.A.; Bunger, W.B.: Organic Solvents, in: *Techniques of Chemistry Vol.2*, Wiley, New York, 1970
- [104] Barton, A.F.M.: *Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters*, 2<sup>nd</sup> ed., CRC Press, Boca Raton, 1991
- [105] Grulke, E.A.: *Polymer Handbook*, 3<sup>rd</sup> ed., Wiley, New York, 1989
- [106] Kamlet, M.J.; Hall, T.N.; Boykin, J.; Taft, R.W.: Linear Solvation Energy Relationships. 6. Additions to and Correlations with the  $\pi^*$ -Scale of Solvent Polarities, *J. Org. Chem.*, **44** (1979) 2599
- [107] Abraham, M.H.; McGowan, J.C.: The Use of Characteristic Volumes to Measure Cavity Terms in Reversed Phase Liquid Chromatography, *Chromatographia*, **23** (1987) 243
- [108] Grate, J.W.; Abraham, M.H.: Solubility Interactions and the Design of Chemically Selective Sorbent Coatings for Chemical Sensors and Arrays, *Sens. Act. B*, **3** (1991) 85
- [109] Abraham, M.H.: Scales of Solute Hydrogen-Bonding: Their Construction and Application to Physicochemical and Biochemical Process, *Chem. Soc. Reviews*, **23** (1987) 73
- [110] Patte, F.; Etcheto, M.; Laffort, P.: Solubility Factors for 240 Solutes and 207 Stationary Phases in Gas-Liquid Chromatography, *Anal. Chem.*, **54** (1982) 2239
- [111] Versuchsbeschreibungen zum Physikalisch-Chemischen Praktikum für Fortgeschrittene, Universität Münster, Institut für Physikalische Chemie, 1987

- [112] Abraham, M.H.; Withing, G.S.; Doherty, R.H.; Shuley, W.J.: Hydrogen Bonding. Part 13. A New Method for the Characterization of GLC Stationary Phases - The Laffort Data Set, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1990) 1451
- [113] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.: *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart New York, 1991
- [114] Paley, M.S.; McGill, R.A.; Howard, S.C.; Wallace, S.E.; Harris, J.M.: Solvatochromism: A New Method for Polymer Characterization, *Macromolecules*, **23** (1990) 4557
- [115] Abraham, M.H.; Duce, P.P.; Grellier, P.L.; Prior, D.V.; Morris, J.J.; Taylor, P.J.; Doherty, R.M.: A Quantitative Evaluation of the Hydrogen-Bond Acidity of Imides as Solutes, *J. Org. Chem.*, **55** (1990) 2227
- [116] Abraham, M.H.; Grellier, P.L.; Prior, D.V.; Morris, J.J.; Taylor, P.J.: Hydrogen Bonding. Part 10. A Scale of Solute Hydrogen-Bond Basicity Using log K Values for Complexation in Tetrachloromethane, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2** (1990) 521
- [117] Hine, J.; Hahn, S.; Hwang, J.: The Relationship between the Bronstedt Acidity of Imides and the Hydrogen-Bonding Acidity toward Oxygen Bases, *J. Org. Chem.*, **53** (1988) 884
- [118] Abraham, M.H.; Grellier, P.L.; McGill, M.A.: Determination of Olive Oil-Gas and Hexadecane-Gas Partition Coefficients and Calculation of the Corresponding Olive Oil-Water and Hexadecane-Water Partition Coefficients, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2** (1987) 797
- [119] Ahlers, B.: Ionenselektive konduktometrische Mikrosensoren ISKOM – Ein neues Sensorkonzept, *Dissertation*, Universität Münster, 1996
- [120] Trebbe, U.: Ionenselektive konduktometrische Mikrosensoren ISKOM – Grundlagen, Anwendungen und Perspektiven einer neuartigen Sensorklasse, *Dissertation*, Universität Münster, 2000
- [121] Cullen, D.C.; Sethi, R.S.; Loewe, C.R.: Multi-Analyte Miniatur Conductance Biosensor, *Anal. Chim. Acta*, **231** (1990) 33
- [122] Taylor, R.; Marenchic, I.G.; Spencer, R.H.: Antibody- and Receptor-based Biosensors for Detection and Process Control, *Anal. Chim. Acta*, **249** (1991) 67
- [123] Doerffel, K.: *Statistik in der Analytischen Chemie*, Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990
- [124] Shulga, O.; Kleiböhmer, W.; Degen, S.; Peyrer, H.; Schlatt, B.; Schulze Pellengahr, U.; Bartsch, S.: Gas-Sensorarray für die medizinische Diagnostik, Projektbericht, *Institut für Chemo- und Biosensorik, Münster*, 1999

- 
- [125] VDI: Prüfgas - Herstellen von Prüfgasen durch Sättigungsmethoden, *VDI Handbuch Reinhaltung der Luft*, Bd. 5, VDI 3490, Blatt 1–13, Beuth, Düsseldorf, 1992
- [126] Alcohol and Glycol Breakthrough Volumes on Tenax TA, *Firmenschrift*, Scientific Instruments Services, Ringoes New Jersey, 1997
- [127] Stephenson, R.M.; Malanowski, S.: *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds*, Elsevier, New York [u.a.], 1987
- [128] Landolt, H.; Börnstein, R.: *Zahlenwerte und Funktionen*, 6. Aufl., Bd. II, Teil 2a, Berlin, 1960
- [129] Stockhausen, M.: *Mathematische Behandlung naturwissenschaftlicher Probleme*, 2. Aufl., Steinkopff, Darmstadt, 1987
- [130] Schlatt, B.: Einsatz der multivariaten Datenanalyse zur Untersuchung von impedimetrischen Gassensoren und daraus gebildeten Multisensorsystemen, *Diplomarbeit*, Universität Münster, 1996
- [131] Dyson, N.E.: *Chromatographic Integration Methods*, 2ed., RSC, Cambridge, 1998
- [132] Naumer, H.; Heller, W.: *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1997
- [133] Fluka Selectophore<sup>®</sup>, *Firmenschrift*, Fluka Chemie AG, Buchs, 1996
- [134] Bock, R.: *Methoden der analytischen Chemie Band 2: Nachweis- und Bestimmungsmethoden*, VCH, Weinheim, 1980
- [135] DIN 32625: *Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze*, Beuth, Berlin, 1994
- [136] Lieck, G.: Nachweisgrenze und Rauschen, *LaborPraxis*, **22** (1998) 62
- [137] Chrompack News Special: Tenax, *Firmenschrift*, Chrompack B.V., Middelburg NL, 1982
- [138] Kaiser, R.: *Chromatographie in der Gasphase Bd. II*, Hochschultaschenbücher Bibliographisches Institut, Mannheim, 1968
- [139] Pauschmann, H.; Bayer, E.: Gas-Chromatographie, in: Korte, F.(Hrsg.): *Methodicum Chemicum I/1*, Thieme, Stuttgart, 1973
- [140] Zellers, E.T.; Han, M.: Effects of Temperature and Humidity on the Performance of Polymer-Coated Surface Acoustic Wave Vapor Sensor Arrays, *Anal. Chem.*, **68** (1996) 2409

- [141] Welle, F.; Mauer, A.; Keil, E.-M.; Slama, M.: Moisture Management for a Successful Analysis of Polymers with Chemical Sensor Systems, *Sens. Act. B*, **69** (2000) 372-378
- [142] Vidal-Madjar, C.; Gonnord, M.-F.; Benchah, F.; Guiochon, G.: Performance of Various Adsorbents for the Trapping and Analysis of Organohalogenated Air Pollutants by GC, *J. Chromatogr. Sci.*, **16** (1978) 190
- [143] Littlewood, A.B.: *Gas Chromatography*, Academic Press, New York, 1970
- [144] Daemen, J.M.H.; Dankelman, W.; Hendriks, M.E.: Properties and Applications of Tenax GC as a Column Packing Material in GC, *J. Chromatogr. Sci.*, **13** (1975) 79
- [145] Sakodynskii, K.; Panina, L.; Klinskaya, N.: A Study of some Properties of Tenax, a Porous Polymer Sorbent, *Chromatographia*, **7** (1974) 339
- [146] Kratzsch, T.; Estel, D.: Temperaturprogrammierte Gaschromatographie, in: Leibnitz, E. Struppe, E.L.: *Handbuch der Gaschromatographie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1984
- [147] Metzner, K.: Physikalisch-chemische Grundlagen des Trennvorgangs, in: Leibnitz, E. Struppe, E.L.: *Handbuch der Gaschromatographie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1984
- [148] Kast, W.: *Adsorption aus der Gasphase*, VCH, Weinheim, 1980
- [149] Baltussen, E.; Janssen, H.G.; Sandra, P.; Cramers, C.A.: A New Method for Sorptive Enrichment of Gaseous Samples: Application in Air Analysis and Natural Gas Characterization, *J. High. Resol. Chromatogr.*, **20** (1997) 385



## 13 Anhang

### 13.1 Abkürzungsverzeichnis

a	Abstand der Elektrodenfinger
a	Wasserstoff-Brückenbindungs-Donorterm des Polymers
a.u.	arbitrary unit
A	Konstante der Dampfdruckgleichung
A	Konstante der van-Deemter-Gleichung
$A_{\text{Norm}}$	konzentrationsnormierte Signalfäche
$A_{\text{Sig}}$	Signalfäche
A/D	Analog/Digital
AMC	Airborne Molecular Contaminants
b	Langmuir-Konstante
b	Wasserstoff-Brückenbindungs-Akzeptorterm des Polymers
B	Dampfdruckgleichungskonstante
B	Konstante der van-Deemter-Gleichung
c	Gaskonzentration
$C_0$	Ausgangskonzentration
$C_{A,\text{Lsg}}$	Analytkonzentration in Lösung
$C_{\text{Ads}}$	adsorbierte Konzentration
$C_G$	Prüfgaskonzentration
$C_{\text{Gas}}$	Konzentration in der Gasphase
$C_M$	Konzentration der Messkomponente
$C_{\text{NG}}$	Sensornachweisgrenze
$C_{\text{Norm}}$	Normierungskonzentration
$C_{\text{Polymer}}$	Gaskonzentration in der modifizierten Polymermembran
$C_S$	Konzentration der Störkomponente
$C_{\text{SNG}}$	Systemnachweisgrenze
C	Dampfdruckgleichungskonstante
C	Konstante der van-Deemter-Gleichung

d	Durchmesser
d	Breite der Elektrodenfinger
d. h.	das heißt
D	Dampfdruckgleichungskonstante
D/A	Digital/Analog
DAC	Digital-Analog Konverter
$E_{\text{Ads}}$	Adsorptionsenthalpie
f	mittlere Höhe des Relativsignal zwischen Maxima
$f_0$	Anregungsfrequenz
$f_f$	Flussfaktor
fl.	flüssig
FID	Flammenionisationsdetektor
G	Leitwert
GC	Gaschromatographie
h	Höhe des Relativsignal im Minimum
H	Höhe eines theoretischen Bodens
$H_2$	Wasserstoff
$\Delta H_v$	Verdampfungsenthalpie
i.D.	Innendurchmesser
I/O	Eingabe/Ausgabe
IDE	Interdigitalelektroden
ISO	International Organization for Standardization
k	Verstärkungsfaktor
$k_v$	Geschwindigkeitskonstante
$k'$	Proportionalitätskonstante
$k''$	Proportionalitätskonstante
$k_1$	Geschwindigkeitskonstante der Adsorption
$k_2$	Geschwindigkeitskonstante der Desorption
$KBR_4$	Kaliumtetrakis(4-chlorophenyl)borat
$K_H$	Henry-Konstante der Adsorption
$K_P$	Gleichgewichtskonstante
$K_S$	Selektivitätskoeffizient
l	Dispersionswechselwirkungsterm des Polymers

---

$L^{16}$	Dispersionswechselwirkungsterm des Analyten
L	Länge
L	Länge der Elektrodenfinger
L	Säulenlänge
LSER	Linear Solvent Energy Relationship
m	Masse
$m_A$	adsorbierte Menge
$m_{Max}$	maximal adsorbierbare Menge
$m_{Membran}$	Masse der Polymermembran
M	Molmasse
$M_{(g)}$	Moleküle in der Gasphase
$M_{(N)}$	adsorbierte Moleküle
$M_A$	Molmasse des Analyten
MFM	Massenflussregler
n	Anzahl
$n_{eff}$	Trennstufenzahl
N	unbelegte Oberflächenplätze
$N_2$	Stickstoff
NWG	Nachweisgrenze
$O_2$	Sauerstoff
o-NPOE	ortho-Nitrophenyloctylether
p	Druck
$p_0$	Sättigungsdampfdruck
$p_A$	Druck im Air Check Messsystem
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
PC	Personal Computer
PECH	Polyepichlorhydrin
PGA	Programmierbarer Verstärker
PID	Proportional/Integral/Differential
POX	Polyethylenoxid
PR1	Nadelventil 1
PR2	Nadelventil 2

PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
$Q_D$	Aufheizgeschwindigkeit des Thermodesorbers
QMB	Quarzmikrowaage
$r$	Polarisierbarkeitsterm des Polymers
r.F.	relative Luftfeuchtigkeit
R	allg. Gaskonstante
$R_2$	Polarisierbarkeitsterm des Analyten
$R_B$	Brückenwiderstand
$R_S$	Widerstand der Sensormembran
$s$	Dipolaritätsterm des Polymers
S	Sensorempfindlichkeit
SAW	Surface-Acoustic-Wave
$S_H$	Löslichkeitsparameter
$SnO_2$	Zinndioxid
$t$	Zeit
$t$	Student-t-Faktor
$t$	Trouton'sche Konstante
$t_0$	Totzeit
$t_D$	Durchbruchzeit
$t_{D,Brutto}$	Bruttodurchbruchzeit
$t_{Max}$	Lage des Signalmaximums
T	Temperatur
$T_B$	Siedepunkt
$t_{R,Brutto}$	Bruttoretentionszeit
$t_{Ret}$	Retentionszeit
$t_{tot}$	Zeitverzögerung zwischen Desorption und Messung
$T_{ddaBR_4}$	Tetradodecylammoniumtetrakis(4-chlorophenyl)borat
$T_{ddac}$	Tridodecylmethylammoniumchlorid
$T_{ddaNO_3}$	Tridodecylmethylammoniumnitrat
$T_{Des}$	Thermodesorbtemperatur
$T_{Des,Max}$	maximale Betriebstemperatur des Thermodesorbers
$T_{Eff}$	effektive Desorptionstemperatur

---

Thab	Tetraheptylammoniumbromid
$T_{\text{krit}}$	kritische Temperatur
$T_{\text{Max}}$	Thermodesorbtemperatur zum Zeitpunkt des Signalmaximums
TOAB	Tetraoctylammoniumbromid
ToPo	Trioctylphosphinoxid
TPP	Triphenylphosphat
TZ	Trennzahl
U	Messsignal
$U_0$	Grundsignal
$U_{\text{Carr}}$	Carrierspannung
$U_{\text{Diff}}$	Signalspannung
$U_{\text{Gir}}$	Gleichrichtspannung
$U_{\text{Heiz}}$	Heizspannung
$U_{\text{in}}$	Anregungsspannung
$U_{\text{PP}}$	Peak-zu-Peak Rauschen
$U_{\text{R}}$	Relativsignal
$U_{\text{R,Max}}$	Signalhöhe im Maximum
$U_{\text{Reg}}$	Regelspannung
$U_{\text{Reg,Max}}$	maximale Regelspannung
$U_{\text{RSD}}$	relatives Signalrauschen
$U_{\text{SD}}$	Signalrauschen
$V_{\text{G}}$	Volumenstrom des Prüfgases
$V_{\text{Ges}}$	Gesamtvolumenstrom
vgl.	vergleiche dazu
$V_{\text{sL}}$	Volumenstrom synthetischer Luft
$V_{\text{T}}$	Strömungsgeschwindigkeit des Trägergas
$V_2$	molares Gasvolumen
$V_{\text{A}}$	Volumen des Analyten
$V_{\text{D}}$	Durchbruchvolumen
$V_{\text{Des}}$	Desorptionsvolumen
VDI	Verein Deutsche Ingenieure
$V_{\text{Lsg}}$	Lösungsvolumen
$V_{\text{M}}$	molares Gasvolumen

$V_{\text{Ret}}$	Retentionsvolumen
$V_{\text{S}}$	Probenvolumen
$V_{\text{SR}}$	spezifisches Retentionsvolumen
$V_{\text{SS}}$	sicheres Probenahmenvolumen
$V_{\text{tot}}$	Leervolumen
$v_{\text{X}}$	Lineargeschwindigkeit
$\dot{V}_{\text{ist}}$	Strömungsgeschwindigkeit bei der Probenahme
$\bar{X}$	Mittelwert
z.B.	zum Beispiel
$\alpha$	Anreicherungsgrad
$\alpha_{\text{max}}$	maximaler Anreicherungsgrad
$\alpha_2^{\text{H}}$	Wasserstoff-Brückenbindungs-Donorterm des Analyten
$\beta_2^{\text{H}}$	Wasserstoff-Brückenbindungs-Akzeptorterm des Analyten
$\sigma$	Varianz
$\delta$	Dichte
$\delta_1$	Löslichkeitsparameter
$\delta_2$	Löslichkeitsparameter
$\delta_{\text{Ads}}$	Dichte des Adsorbensbett
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient
$\Theta$	Bedeckungsgrad der Oberfläche
$\sigma$	Varianz
$\omega_0$	Signalbasisbreite
$\omega_{0,5}$	Signalhalbwertsbreite
$\vartheta$	Auflösungskoeffizient
$\pi_2^{\text{H}}$	Dipolaritätsterm des Analyten

### 13.2 Gültigkeitsbereiche und Konstanten der Dampfdruckgleichungen

Substanz	Gl.	Lit.	Gültigkeitsbereich [K]	A	B	C	D
Octan	4.10	[127]	216 - 278	7,90115	-2238,9	4,53	–
Decan	4.10	[127]	252 – 383	6,80914	-1900,343	47,319	–
Undecan	4.10	[127]	278 – 470	6,10154	-1572,477	85,128	–
2-Pentanon	4.12	[128]	263 – 298	2539	9,719	0	–
Cyclohexanon	4.10	[125]	274 – 312	8,5169	-2304	0	–
Tetrachlorethen	4.11	[125]	252 – 617	-7,36067	1,82732	-3,47735	-1,00033
Wasser	4.11	[125]	275 - 647	-7,76451	1,45838	-2,7758	-1,23303

### 13.3 Geräte

---

Geräte	Typ, Hersteller
Computer zur Steuerung des AIR CHECK	PC Pentium (133 MHz)
Computer zur Datenauswertung	PC Pentium II (200 MHz)
Probenahmepumpe	Meta 7300
externer Massenflussmesser	GFM 1700, Analyt
Flammenionisationsdetektor (FID), Stand-alone	Eigenbau, ICB
Probenahmerohre	Eigenbau, Glasbläserwerkstatt des Anorganisch-Chemischen Instituts der Westf. Wilhelms Universität Münster
Transferpettor	1–10 µl, Brand
Computer zur Steuerung der Gasmischanlage	PC 386 (40 MHz)
Gasmischanlage	Eigenbau, ICB
Kryostat	F32, Julabo
Messgaskühler	Eigenbau, Werkstatt des Anorganisch-Chemischen Instituts der Westf. Wilhelms Universität Münster
Massenflussregler	Digital 2900, Tylan General
Drucker	HP DeskJet 970Cxi HP Color Laser Jet 4500 N



*Air Check Sensormodul*

<b>Geräte</b>	<b>Typ, Hersteller</b>
Mikrokontroller	386Ex-Card, TaskIt
Interfacekarte	Task It
Sensorbetriebseinheit	Eigenbau, Werkstatt des Anorganisch-Chemischen Instituts der Westf. Wilhelms Universität Münster
PID-Regler	PID-1500, AMS-Technologies
Thermoelement	Typ J, RS Components
Heizmatte	2,5 W, RS Components
Schaltung zur Temperaturerfassung	Eigenbau, ICB
Schaltungen zur Signalerfassung und –digitalisierung	Eigenbau, ICB
Edelstahlkapillaren	Fisher Scientific
Teflonschlauch	Fisher Scientific
Transducer für Sensorarray	Eigenbau, ICB Steinfurt
Scheckkarten für Air Check Sensorkarte	NOVO Organisationsmittel GmbH
Air Check Sensorkarte	Eigenbau, ICB
Gehäuse 19/2 Zoll	VERO

*Air Check Enrichment Modul*

<b>Geräte</b>	<b>Typ, Hersteller</b>
Membranpumpe Trägergas	NMP08 L, KNF Neuberger
Vakuumpumpe Probenahme	DC 24/50, FürGut
Edelstahlkapillaren	Fisher Scientific
Verbinder für Stahlkapillaren	Swagelok
Probenaufgabeventil	ETC6UWP, Valco
Volumenstrommesser	AWM3150V, Honeywell
Schaltungen zur Steuerung der Fluidik	Eigenbau, ICB
Thermodesorber + Aufnahmegatter	Eigenbau, ICB und Werkstatt des Instituts für Kernphysik der Westf. Wilhelms-Universität, Münster
Standardprobenahmerohre mit Tenax TA	Gerstel
Heizkartuschen	350 W, RS Components
Phasenanschnittsteuerung	NS 68 K, FG Elektronik
Schaltungen zur Steuerung des Thermodesorbers	Eigenbau, ICB
Lüfter für Thermodesorber	Sunon, Conrad Elektronik
Nadelventile	B-SS1-A, Swagelok
Netzteil 12 V	TIS 150-124, Conrad Electronics
Netzteil 24 V	NMC 105, RS Components
Aktivkohlefilter	Parker Hannifin
Silicagelfilter	Parker Hannifin
Gehäuse 19 Zoll	VERO

## 13.4 Chemikalien

Tenax <sup>®</sup> TA	Sigma/Aldrich GmbH, Deisenhofen
Synthetische Luft	Reinheitsgrad 5.0, AGA Gas GmbH & Co. KG
Prüfgas Cyclohexanon	10 ppm $\pm$ 2 %, AGA Gas GmbH & Co. KG
Prüfgas Aceton	1000 ppm $\pm$ 2 %, Linde AG, Düsseldorf
Polyepichlorhydrin (PECH)	Sigma/Aldrich GmbH, Deisenhofen
Triphenylphosphat (TPP)	Sigma/Aldrich GmbH, Deisenhofen
ortho-Nitrophenyloctylether (o-NPOE)	Fluka AG, Buchs (Schweiz)
Trioctylphosphinoxid (TOPO)	Fluka AG, Buchs (Schweiz)
Polyvinylchlorid (PVC)	Fluka AG, Buchs (Schweiz)
Polyepichlorhydrin (PECH)	Sigma/Aldrich GmbH, Deisenhofen
Polyethylenoxid (POX)	Sigma/Aldrich GmbH, Deisenhofen
Polyurethan (PUR)	Fluka AG, Buchs (Schweiz)
Tetraoctylammoniumbromid (TOAB)	Fluka AG, Buchs (Schweiz)
Tetradodecylammoniumnitrat (TddaNO <sub>3</sub> )	Fluka AG, Buchs (Schweiz)
Tetraheptylammoniumbromid (Thab)	Fluka AG, Buchs (Schweiz)
Tetradodecylammoniumtetrakis-(4-chlorophenyl)borat (TddaBR <sub>4</sub> )	Fluka AG, Buchs (Schweiz)
Tridodecylmethylammoniumchlorid (Tddac)	Fluka AG, Buchs (Schweiz)
Kaliumtetrakis(4-chlorophenyl)borat (KBR <sub>4</sub> )	Fluka AG, Buchs (Schweiz)
Tetrachlorethen purum	Fluka AG, Buchs (Schweiz)
Tetrahydrofuran p.a.	Fluka AG, Buchs (Schweiz)
Octan p.a.	Fluka AG, Buchs (Schweiz)
Nonan p.a.	Fluka AG, Buchs (Schweiz)
Decan purum	Fluka AG, Buchs (Schweiz)
Undecan purum	Fluka AG, Buchs (Schweiz)
Dodecan purum	Fluka AG, Buchs (Schweiz)
Methanol, p.a.	Fluka AG, Buchs (Schweiz)
2-Pentanon purum	Fluka AG, Buchs (Schweiz)
Cyclohexanon p.a.	Fluka AG, Buchs (Schweiz)

## 13.5 Software

Betriebssysteme :	MS-DOS 6.22, Windows 3.11, Windows 98
Steuerprogramm Gasmischer 0.72 :	Heinz Drewer, Institut für Chemo- und Biosensorik
Steuer- und Messprogramm Air Check 1.5:	Volker Haas, Institut für Chemo- und Biosensorik
Microcal Origin 6.0 Professional	
Micrografx Designer 7.0	
CorelDraw 8	
Microsoft Excel 97	
Microsoft Word 97	



## Danksagung

Mein Dank gebührt an erster Stelle Herrn Prof. Dr. Karl Cammann für die interessante Themenstellung und die hervorragenden Arbeitsmöglichkeiten, die mir von ihm am Institut für Chemo- und Biosensorik geboten worden sind.

Des weiteren gilt mein besonderer Dank Herrn Dr. Oleksandr Shulga für die kompetente Betreuung und stete Diskussionsbereitschaft. Seine zahlreichen Anregungen und kritischen Nachfragen waren immer Anlass für neue Ideen und Inspirationen.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei den Freunden und Kollegen in der Arbeitsgruppe Gassensorik, die mit ihrem Engagement, vielen Ratschlägen und aufmunternden Worten zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben: Benedikt Schlatt, Stephanie Bartsch, Holger Müller, Udo Schmale, Bernard Krüsemann, Holger Geuking und Ursula Möhlenkamp. Neben den anregenden Diskussionen über chemische Problemstellungen werden mir die vielen heiteren Diskussionen sowie auch die netten Freizeitaktivitäten stets in bester Erinnerung bleiben.

Ein ganz besonderer Dank gilt den Korrektoren dieser Arbeit, die sich meinen phasenweise nervenzerfetzenden Phantasieformulierungen und dem steten Erfindungsgeist zur Entwicklung einer neuen Rechtschreibung angenommen haben: Udo, Holger, Benedikt, Bernard, Uwe, Loysel und ganz besonders Tanja gilt in dieser Hinsicht mein Dank.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich ganz herzlich bei Stephanie Bartsch und Benedikt Schlatt, die mich mit viel Mühe und Engagement bei den Entwicklungsarbeiten und in der Durchführung der Messreihen unterstützt haben. Besonders Steffis überlegte Ruhe habe ich in manch hektischen Stunden schätzen gelernt.

Ganz besonders danke ich Martin Wagner für Unterstützung in Fragen der Literatur, für die vielen aufmunternden chemosophischen Weisheiten, die Kekse und nicht zu vergessen die munteren Stunden in den Bergen.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls ganz herzlich bei Volker Haas für die geduldige Behebung jedweden Softwareproblems und die permanente Bereitschaft einzuspringen sobald irgendwo ein Problem mit Elektronik und Software auftauchte. Nicht zu vergessen ist seine tatkräftige Unterstützung beim Troubleshooting. Seine offene und heitere Art hat mich manchen Ärger mit den Tücken der Technik und dem permanenten Zeitdruck vergessen lassen.

Michael Kieshauer gilt mein Dank für die Entwicklung der Schaltungen zur Signalauswertung im Air Check und die geduldige Einweisung in die Untiefen der Elektrotechnik.

Georg Bourichter danke ich für die feinmechanischen Entwicklungsarbeiten an den Einzelteilen des Messgeräts sowie für die Endmontage. Nicht zu vergessen ist insbesondere, dass es ihm trotz des immensen Zuwachses an Kleinteilen immer wieder gelungen ist alles in den viel zu kleinen Gehäusen unterzubringen.

Weiterhin gebührt mein Dank den Kollegen in den Werkstätten des Instituts für Kernphysik und des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität. In beiden Werkstätten habe ich stets ein offenes Ohr für knifflige Detailfragen gefunden.

Außerdem möchte ich mich bei den Mitarbeitern und Kollegen im Institut für Chemo- und Biosensorik sowie den Mitarbeitern der Arbeitskreise von Prof. Dr. K. Cammann, Prof. Dr. M. Knoll, Prof. Dr. J. Andersson und Priv. Doz. Dr. U. Karst für das angenehme Arbeitsklima und die kollegiale Atmosphäre danken. Insbesondere die gemeinsamen Wochen auf der Hütt'n in Zaferna werden mir ewig in Erinnerung bleiben.

Meine Freundinnen Sylke und Susanne möchte ich meinen Dank für ihre tatkräftige Aufmunterung in den anstrengendsten Phasen dieser Arbeit aussprechen. Die permanente Gute-Laune-Überwachung und intensive Ermunterung hat viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bei meiner langjährigen Mitbewohnerin Doro bedanke ich mich für die tollen Jahre in der Sternstrasse und im Maikottenweg. Ohne sie wäre das Studium nur halb so heiter und mancher Abend wesentlich weniger denkwürdig geblieben.

Ganz besonderer Dank gilt meiner ganzen Familie und besonders meinen Eltern ohne deren liebevolle Unterstützung die Durchführung meines Studiums nicht möglich gewesen wäre.





## Messebeteiligungen

1. Vorstellung des Messsystems bestehend aus einem Gassensorarray und der Thermodesorptionseinheit unter dem Namen „GSK 100“ auf der EnviTec 1998 in Düsseldorf
2. Vorstellung des Messsystems bestehend aus dem kalibrationsfreien und austauschbaren Gassensorarray in der Sensorkarte sowie der weiterentwickelten Thermodesorptionseinheit unter dem Namen „Air Check“ auf der Interkama 1999 in Düsseldorf

