

4 Experimenteller Teil

4.1 Verwendete Meßmethoden

Im folgenden Kapitel werden Aufbau und Funktion der in dieser Arbeit verwendeten Meß- und Analysensysteme beschrieben.

4.1.1 Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie (DTA/TG)

Die Differenzthermoanalyse ist die älteste Meßanordnung der Thermoanalytik und geht auf Le Chatelier ^[164] und Roberts-Austen ^[165] zurück.

Ihr Prinzip beruht darauf, daß eine Probe gleichzeitig mit einer inerten Vergleichssubstanz (Referenz) einem definierten Temperatur-Zeit-Programm unterworfen wird.

Dabei wird die zwischen beiden Substanzen entstehende Temperaturdifferenz gemessen und gleichzeitig mit der Temperatur registriert. Eine Abweichung der Temperaturdifferenz von der Grundlinie zeigt eine Veränderung im thermischen Verhalten einer der beiden Substanzen an. Bei exothermen Vorgängen erwärmt sich die Probe gegenüber der Referenz, wodurch eine positive Abweichung von der Grundlinie registriert wird. Eine entsprechende negative Abweichung erhält man, wenn sich die Probe gegenüber der Referenz abkühlt (endothermer Prozess). Die Referenz muß aus einem inerten Material bestehen, welches idealerweise die gleiche Wärmekapazität wie die zu untersuchende Probe hat. Da diese Forderung nur selten erfüllt werden kann, wird in der Praxis meist ein Material eingesetzt, dessen thermische Eigenschaft genau bekannt ist. Häufig wird ein leerer Tiegel aus Platin als Vergleichssubstanz eingesetzt. Abbildung 4.1.1 zeigt den schematischen Aufbau der Differenzthermoanalyse.

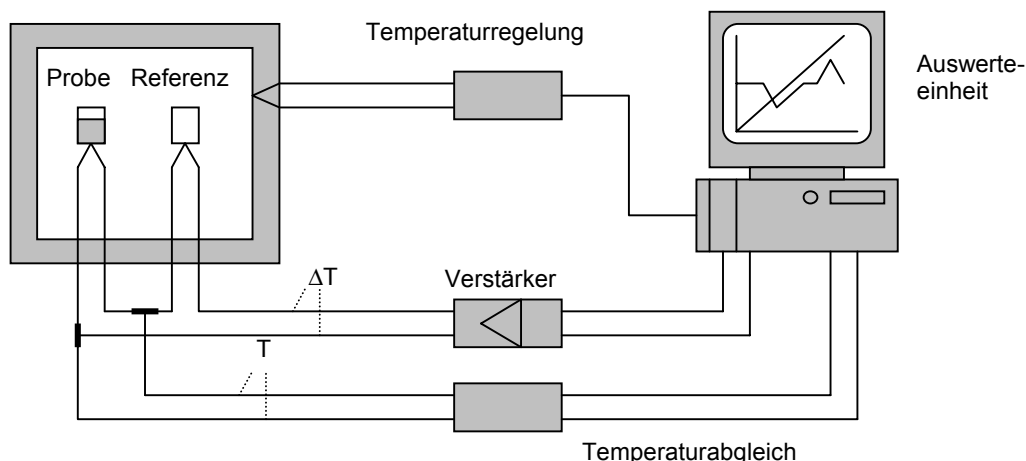


Abb. 4.1.1 Schematischer Aufbau der Differenzthermoanalyse

Mit Hilfe einer eingebauten elektronischen Mikrowaage kann gleichzeitig die Massenänderung der Probe unter dem Einfluß des Temperaturprogramms registriert werden. Die elektronische Mikrowaage erlaubt eine elektromagnetische Kraftkompensation, d.h. Gewicht der Probe und Probenhalterung werden ständig durch eine gleich große elektromagnetische Kraft ausgeglichen. Der zum Ausgleich erforderliche Strom ist eine der Masse proportionale Größe und wird in der Auswerteeinheit verarbeitet. Das Einsetzen eines thermischen Effektes wird mit dem Begriff „onset“ bezeichnet. Darunter versteht man den Schnittpunkt der extrapolierten Basislinie vor dem thermischen Effekt mit einer an die durch den Effekt verursachten Kurve angelegten Tangente.

Durch Kopplung der Differenzthermoanalyse mit der Thermogravimetrie (DTA/TG) lassen sich viele physikalische und chemische Prozesse verfolgen.

Wichtige Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich daraus für die Polymerforschung (unter anderem spezifische Wärme, thermische Stabilität, Wirkung von Weichmachern und Flammschutzmitteln).

Für die DTA/TG - Messungen der Polyurethanschäume stand ein STA-501-Gerät der Firma Bähr Thermoanalyse GmbH zur Verfügung.

Der Temperaturbereich liegt zwischen Raumtemperatur und 1550 °C. Die Aufheiz- und Abkühlraten können zwischen 0,01 K/min und 25 K/min gewählt werden. Die Messungen können sowohl in Inertgasatmosphäre als auch in Reaktivgasatmosphäre durchgeführt werden.

4.1.2 Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie

Unter dem Begriff Pyrolyse versteht man die Zersetzung von festen oder flüssigen Stoffen durch Zuführung von thermischer Energie unter Sauerstoffausschluß. In der Analytik wird die Pyrolyse dazu verwendet, um hochmolekulare, schlecht verdampfbare Substanzen in kleine Molekülfragmente zu überführen. Diese können anschließend mit gasanalytischen Methoden, wie beispielsweise der Infrarotspektroskopie untersucht werden, um Informationen über die Natur und Identität der Ausgangsverbindungen zu erhalten.

In Kombination mit der Gaschromatographie und der Massenspektrometrie liegt ein äußerst nachweisstarkes Analysensystem vor, das sich besonders für die Analyse von hochmolekularen organischen Substanzen wie Kunststoffe, Kautschuke und Harze eignet.

Bei den kommerziell erhältlichen Pyrolysatoren erfolgt eine Aufheizung durch Übertragung eines Energiestoßes auf die zu untersuchende Substanz. Dieser Energiestoß kann entweder durch eine elektrische Beheizung bzw.

Kondensatorentladung (Heizdraht-Pyrolyse) oder durch eine Hochfrequenzinduktion erfolgen.

Bei letzteren handelt es sich um eine Curie-Punkt Pyrolyse. Die Curie-Punkt Pyrolyse bedient sich induktiv erzeugter Ströme, die mit gepulsten magnetischen Feldern in ferromagnetischen Drähten erzeugt werden. Die Drähte werden so lange erhitzt, bis ihre Curie-Temperatur erreicht ist. Als Folge des Übergangs vom ferromagnetischen in den paramagnetischen Zustand, fällt die magnetische Permeabilität ab. Dadurch sinkt die vom Leiter aufgenommene Heizleistung sehr rasch ab, wodurch die Temperatur konstant gehalten wird. Da diese eine stoffspezifische Eigenschaft von ferromagnetischen Metallegierungen ist, ist die Pyrolyse-Temperatur genau festgelegt und reproduzierbar.

In Abb.4.1.2 ist der schematische Aufbau der Kopplung der Curie-Punkt Pyrolyse mit einem Gaschromatographen mit massenselektivem Detektor (GC/MSD) dargestellt. Ein ferromagnetischer Probenträger (2), der sich im Innern einer Glas-Pyrolysekammer befindet, wird in das Zentrum einer zylindrisch angeordneten Induktionsspule (4) gebracht. Dabei durchstößt die Injektionsnadel das GC-Septum (7). Nach dem Einschalten eines Hochleistungsgenerators, wird der Probenträger durch ein angelegtes magnetisches Feld entsprechend hoher Pulsfrequenz, innerhalb von 0,5 Sekunden bis zu seiner Curie-Temperatur aufgeheizt. Das Pyrolysat gelangt im Trägergasstrom durch die Injektionsnadel in den Injektor des Gaschromatographen und schließlich zum Massenspektrometer.

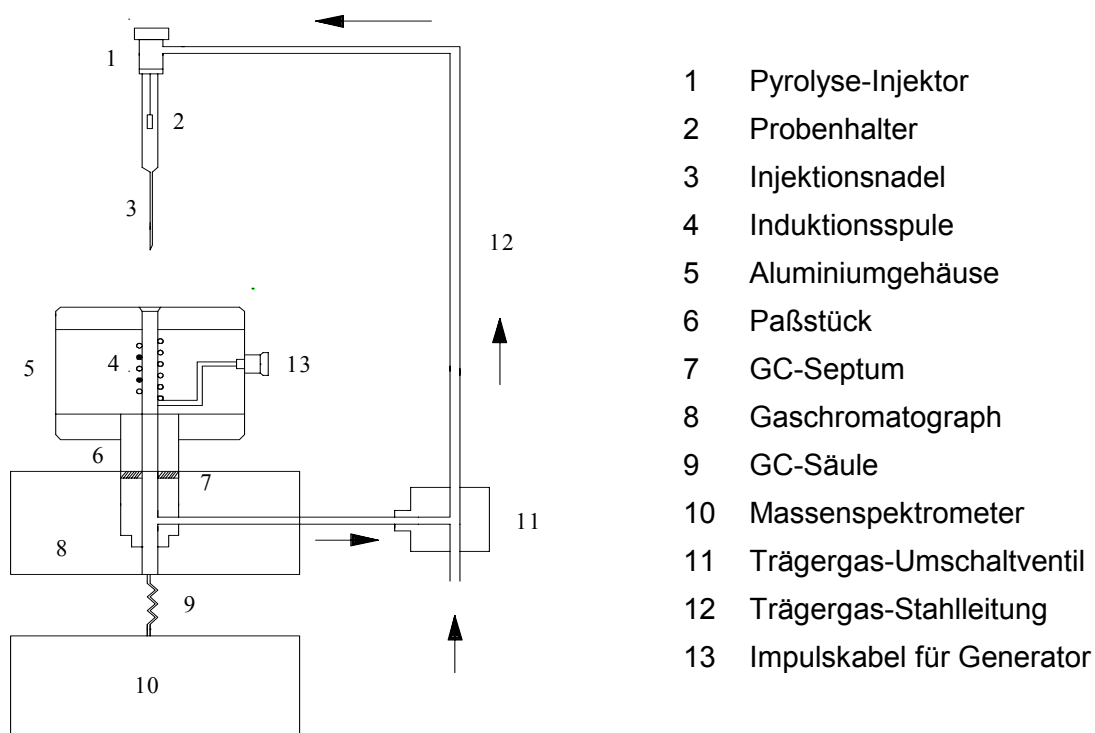


Abb. 4.1.2 Schematischer Aufbau der Pyrolyse-GC/MS

Für die praktischen Arbeiten stand ein Curie-Punkt-Pyrolysator, Modell 0316M der Firma Fischer Labor und Verfahrenstechnik GmbH, zur Verfügung. Der Pyrolysator wurde an einen Gaschromatograph 5890 (Series II), mit einem massenselektiven Detektor 5921 der Firma Hewlett-Packard, gekoppelt. Als Säule wurde eine 25 m lange SE 54 (Fa. Hewlett-Packard) verwendet.

4.1.3 FT-Infrarotspektroskopie

Mit der Einführung der Fourier-Transform-Technik und der Entwicklung leistungsstarker Computersysteme hat sich die IR-Spektroskopie auch in der Gasanalytik zu einem wertvollen Verfahren entwickelt. Da es mit Ausnahme optischer Isomere keine verschiedenen Verbindungen mit identischen IR-Spektren gibt, ist der spezifische Informationsgehalt sehr hoch. Deshalb eignet sich die Methode besonders für schnelle qualitative Gasanalysen. Durch die Wahl geeigneter Gasküvetten kann die Nachweisstärke sehr hoch sein. So lassen sich mit Langwegküvetten mit einer Schichtdicke bis 20 m Gaskonzentrationen um 1 ppm noch zuverlässig messen. Durch Kopplungen mit chromatographischen Methoden wie GC und HPLC können auch sehr komplexe Gemische getrennt werden.

Im Bereich der Luftüberwachung auf großen Industriegeländen ist die „FT-IR open-path-Spektrometrie“ bereits erfolgreich eingesetzt worden ^[166]. Sie mißt die Absorptionen der Atmosphäre im mittleren Infrarotbereich über sehr große Entfernungen.

In dieser Arbeit wurden die Messungen an einem FT-IR Spektrometer (System 2000) der Firma Perkin Elmer und an einem Gerät der Firma Polytec (Serie M) durchgeführt.

Zur Identifizierung der niedermolekularen gasförmigen Zersetzungsprodukte der Absorberproben wurden einzelne Probenstücke von 150 mg in einem in Abb.4.1.3 schematisch dargestellten Rohrofen erhitzt. Ein speziell angefertigtes Duranglasrohr befand sich in der Mitte des Rohrofens mit Temperaturregelung. Mit Hilfe von Thermoelementen konnte die Temperatur während des Aufheizens in der Probe und im Probenraum kontrolliert werden.

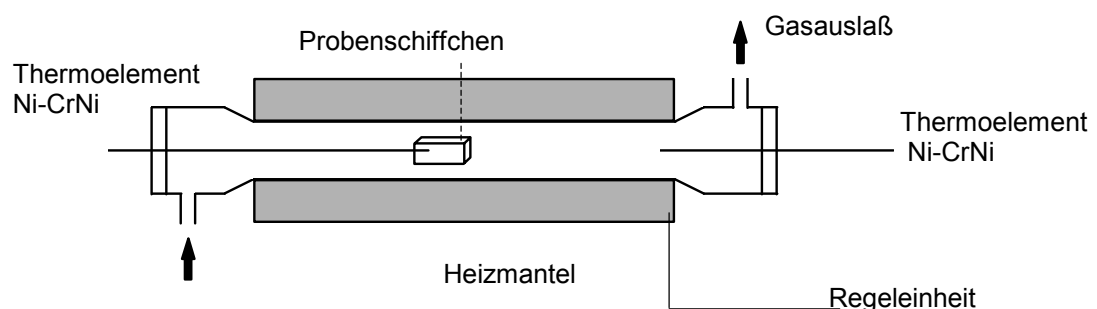


Abb. 4.1.3 Schematische Darstellung der Ofeneinheit

Über die Gaszufuhr wurde während der Erhitzung synthetische Luft mit einem Volumenstrom von 15 l/h geleitet. Am Gasauslaß wurden die entstandenen Rauchgase in eine 10 cm lange zylindrische Gasküvette geleitet und anschließend vermessen.

4.1.4 Elektrothermische Verdampfung (ETV)

Neben den etablierten Methoden wie Laserverdampfung oder Funkenabtragung, bietet die elektrothermische Verdampfung eine weitere Methode zum Verdampfen von Feststoffen und Flüssigkeiten. In Kombination mit spektroskopischen Methoden ist sie eine Alternative zu Probenzuführungssystemen wie z.B. Zerstäubersysteme in der Atomabsorptions-Spektroskopie.

Abbildung 4.1.4 zeigt den schematischen Aufbau einer elektrothermischen Verdampfeinheit (ETV 100) der Firma Fischer Labor und Verfahrenstechnik GmbH.

Ein Glas-Tiegel (3) wurde in eine aus stranggepreßtem Graphit bestehende Brücke eingesetzt, die zuvor zwischen zwei Kupferelektroden eingespannt wurde. Der Tiegel konnte über eine Widerstandsheizung bis zu 800°C aufgeheizt werden. Während der Aufheizung wurden die Elektroden mit Wasser gekühlt (7).

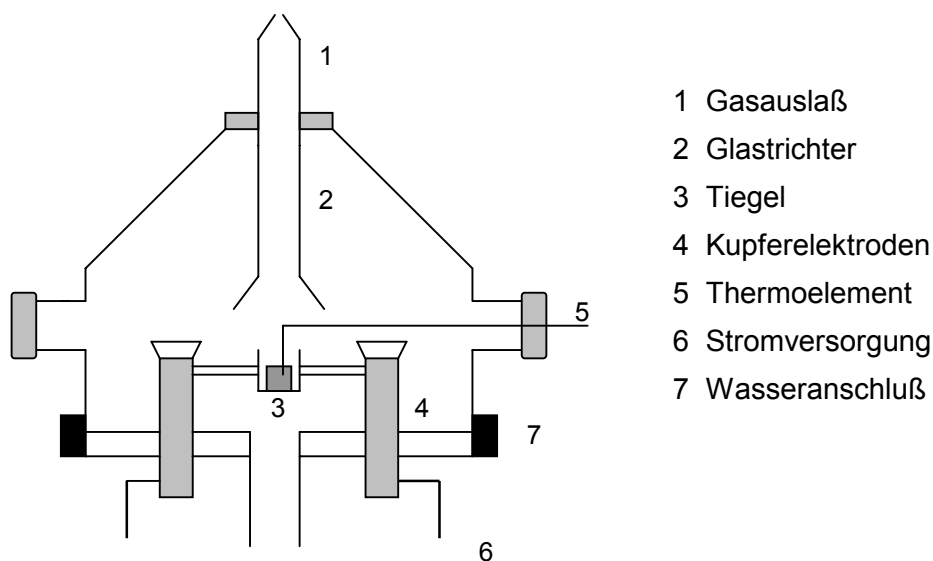


Abb. 4.1.4 Schematischer Aufbau der elektrothermischen Verdampfeinheit

Die gesamte Anordnung befand sich unter einer mit Gas befüllbaren Glasglocke. Somit war die Möglichkeit gegeben, die Probe sowohl unter Inertgas als auch unter Reaktivgas zu verdampfen. Direkt über dem Tiegel wurde ein in der Höhe verstellbarer Glastrichter (2) als Gasauslaß installiert.

Die ETV wurde über ein Rechnerprogramm gesteuert, welches das Durchlaufen frei wählbarer Temperaturprogramme ermöglichte.

Da die ETV standardmäßig nicht mit einer Temperaturanzeige ausgestattet war, wurde durch eine der seitlichen Öffnungen ein Thermoelement durchgeführt.

Während der Verdampfung konnte somit sowohl die Temperatur der Probe, als auch die unmittelbare Umgebungstemperatur der Probe gemessen werden.

4.1.5 Coulometrie

Die Coulometrie ist eine hochempfindliche elektro-chemische Analysenmethode, die auf dem Faraday-Gesetz basiert. Bei der Durchführung der Coulometrie wird die Elektrizitätsmenge gemessen, die für einen 100%igen Stoffumsatz an einer Arbeitselektrode erforderlich ist. Anschließend wird mit Hilfe des Faraday-Gesetzes die Masse des umgesetzten Stoffes berechnet.

Nach dem Faraday-Gesetz ist die Menge der an der Reaktion beteiligten Elektronen direkt proportional der Ladungsmenge Q (in Coulomb), gemessen als Zeitintegral der Stromstärke $I(t)$:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt \quad (\text{Gleichung 4.1})$$

Ist W das Gewicht (in g) der Probe, M das Molekulargewicht der Probe und z die elektrochemischen Äquivalenzen, gilt die folgende Beziehung:

$$W = \frac{Q \cdot M}{z \cdot F} \quad (\text{Gleichung 4.2})$$

F = Faraday-Konstante

$1F = 96485 \text{ C/mol}$

Für die Gültigkeit der Gleichung ist eine 100%ige Stromausbeute Voraussetzung. Anhand der Abb. 4.1.5 sollen die Elektrodenreaktionen der Coulometrie erläutert werden.

Die zu bestimmende Substanz muß direkt mit einer anderen Substanz reagieren, welche durch eine Elektrodenreaktion ein coulometrisches Zwischenmedium erzeugt. Die in diesem Fall angewandte Mikroculometrie verwendet Titriermittel (Titrier-Ionen), die im Elektrolyt durch anodische Oxidation erzeugt werden. Die Konzentration dieser Titrier-Ionen wird mit einer Sensor- bzw. Indikatorelektrode gemessen. Die Indikatorelektrode wird im Titrationsgefäß (Titrierzelle) vom Elektrolyten umspült.

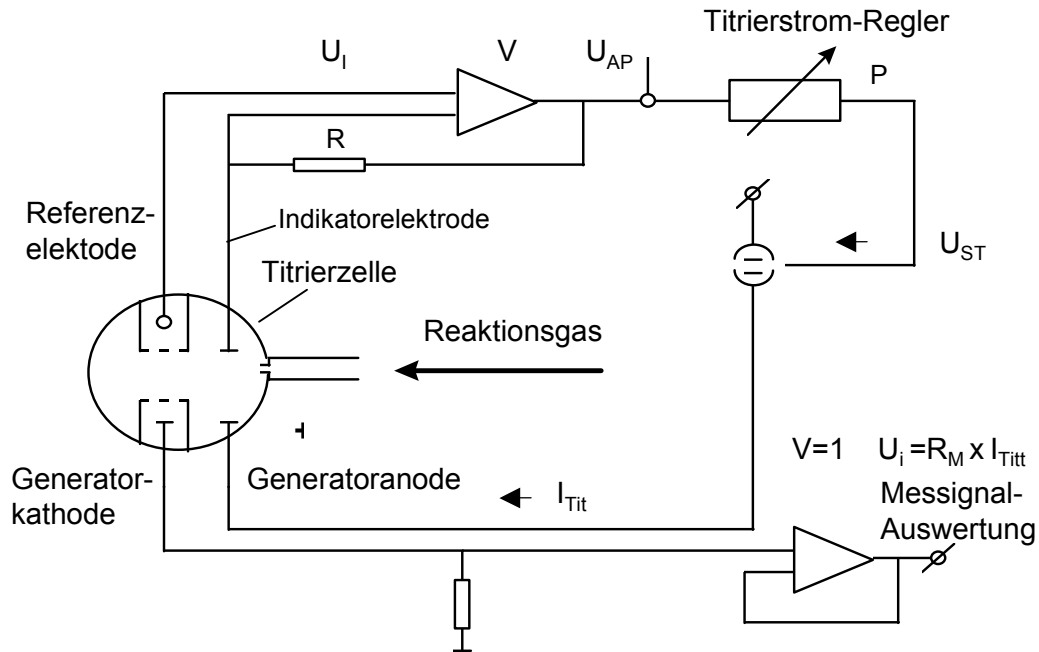


Abb. 4.1.5 Blockschaubild des Microcoulometers

Die Referenzelektrode (Bezugselektrode) liefert ein konstantes Potential als Bezugsspannung. Sie ist im Glaskörper der Indikatorelektrode untergebracht und durch ein Diaphragma von der Titrierzelle getrennt ohne dabei den elektrischen Kontakt mit der Indikatorelektrode zu unterbrechen.

Diese sogenannte Meßkette (Indikator- und Referenzelektrode) erzeugt am Eingang des Titrierstromreglers P ein Signal U_I , welches einer geringen Titrier-Ionen Konzentration im Elektrolyten entspricht. Am Titrierstromregler selber liegt eine Gegenspannung U_{AP} an. Sobald die Spannung der Meßkette und diese Gegenspannung identisch sind ($U_I = U_{AP}$), beträgt das Ausgangssignal des Verstärkers (V) Null und es fließt zwischen Generatorkathode und Generatoranode kein Strom $I = 0$.

Sobald die gasförmige Probe in die Titrierzelle gelangt, reagiert sie mit den Titrier-Ionen. Dadurch ändert sich die Konzentration dieser und somit auch das Potential der Sensorelektrode. Die Spannung der Meßkette und die Gegenspannung am Eingang des Verstärkers sind nun nicht mehr gleich $U_I \neq U_{AP}$, und es fließt ein Strom zwischen den Generatorelektroden.

Die Stärke dieses Stroms hängt von der Größe der Abweichung der Meßkettenspannung von der Gegenspannung ab. Der Strom fließt solange, bis eine zuvor am Gerät eingegebene ursprüngliche Konzentration an Titrier-Ionen (Arbeitspunkteinstellung) wieder hergestellt ist. Das Zeitintegral dieses Stroms ist nach Gleichung (4.1) ein Maß für die Ladungsmenge Q in Coulomb und kann nach

Umrechnung von Gleichung (4.2) zur Bestimmung der gemessenen Stoffmenge W herangezogen werden.

Die beschriebene Methode zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit und Selektivität aus. Ein entscheidender Vorteil gegenüber anderen physikalisch-chemischen Analysemethoden ist, daß es sich hierbei um eine Absolutmethode handelt und somit keine zeitaufwendigen Kalibrationen benötigt werden.

4.1.6 Ionenmobilitätsspektrometrie

Das verwendete Ionenmobilitätsspektrometer Raid 1 der Firma Bruker Saxonica zählt mit einer Größe von 20 x 18 x 7 cm und ca. 3 kg Gewicht zu den robusten handgehaltenen Spektrometertypen. Es kann sowohl im „stand alone“ Betrieb als auch über einen PC betrieben werden.

Die Ionisationsquelle besteht aus einer Folie (L x B x H: 24 mm x 10 mm x 0,05 mm) aus Nickel auf der ^{63}Ni elektrolytisch abgeschieden ist. Diese ^{63}Ni -Quelle hat eine Aktivität von maximal 555 MBq (15 mCi) und ist aufgrund der Kapselung nach außen hin völlig abgeschirmt.

Zentraler Teil des Spektrometers ist die Meßröhre, die eingangsseitig durch eine aus Dimethylsilikon bestehenden Membran verschlossen ist. Diese Membran ist die einzige Stelle, die einen definierten Gas-Austausch mit der Umgebungsluft gestattet. Sie ist mit Heizelementen und einem Temperatursensor ausgestattet und wird im Betrieb auf ca. 78 °C erwärmt. Alle übrigen Teile der Röhre sind gasdicht unter Verwendung inerte Materialien wie Edelstahl und Keramik miteinander verbunden.

Die Hochspannungsversorgung der Meßröhre und der elektrischen Gitter erfolgt über Spannungsteiler unmittelbar auf dem Röhrenmantel.

In Abbildung 4.1.6 sind die Meßröhre und das Gasfluschema abgebildet. Von außen sind alle Teile der Meßröhre durch eine elektrisch und thermisch isolierende Spezialkapsel verkleidet. Die an der Meßröhre liegende Hochspannung beträgt etwa 2,2 kV. Im Gerät sind zwei voneinander unabhängige Gaswege vorhanden. Die zu messende Luft wird mit einer Pumpe (25 l/h) zur Membran der Meßröhre gepumpt (Meßvorgang). Dieser Meßvorgang kann durch Umschalten der Gasflußrichtung gestoppt werden. Bei umgeschalteter Gasflußrichtung (Rückspülvorgang) wird dem Gerät nur noch durch ein Filter gereinigte Umgebungsluft zugeführt. (s. Abb. 4.1.6.1) Das Gerät wird somit vor einer Überladung verunreinigter Luft geschützt und kann durch diesen Rückspülvorgang vor jeder Messung gereinigt werden.

Die Luft, die sich im Innern der Röhre befindet, wird mit Hilfe einer weiteren Pumpe und einem speziellen Filter permanent von Verschmutzungen und Feuchtigkeit gereinigt.

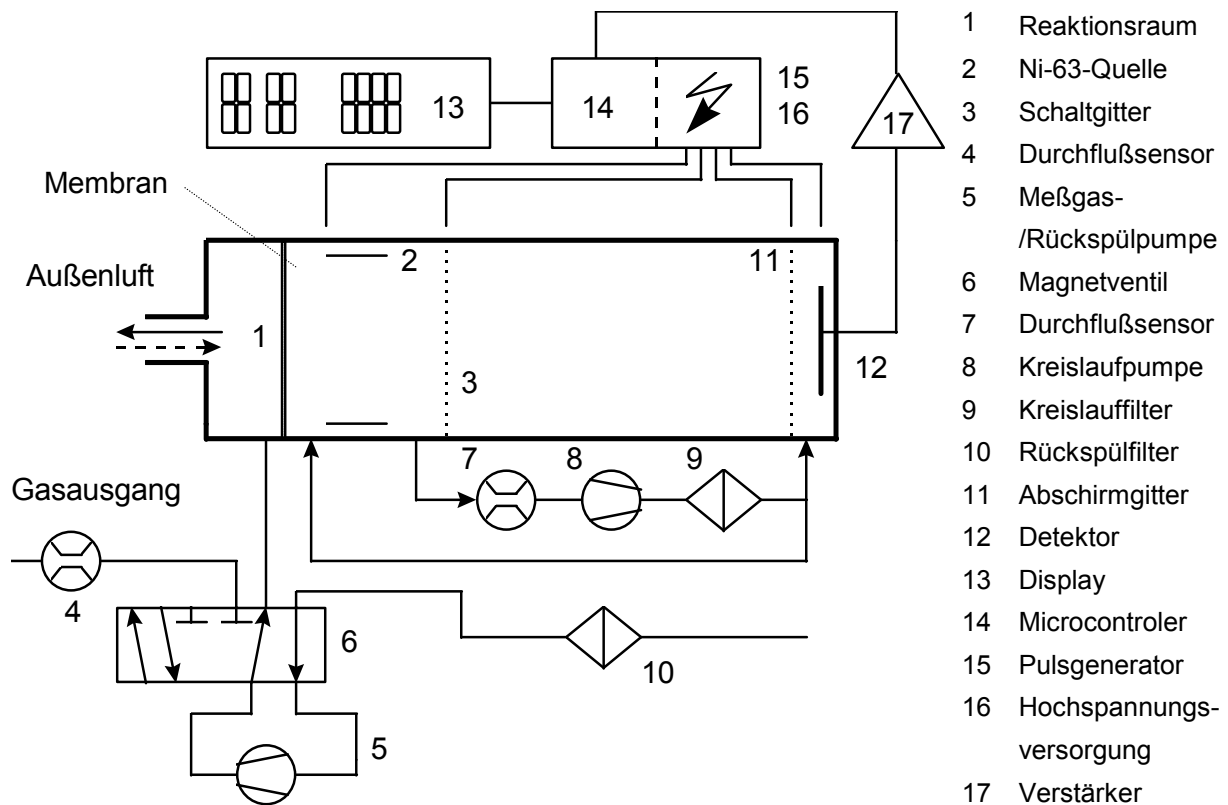


Abb. 4.1.6 Meßröhre und Gasflußschema des Raid 1

Alle Meßabläufe und die internen elektronischen Bauteile im Raid-1 werden von einem Microcontroller gesteuert bzw. geregelt. Dazu zählen Tastatur, Display, Hochspannungsversorgung, Druck-, Temperatur-, und Strömungssensoren. Das elektrische Feld kann in seiner Polarität innerhalb von ca. 2 s geändert werden. Vor jeder Spektrenaufnahme werden die Polarität, der genaue Betrag der Hochspannung, Druck und Temperatur gemessen und anschließend zur Berechnung der reduzierten Ionenmobilitätskonstante herangezogen.

Die Temperatur des Driftraumes kann durch Einschalten der Driftraumheizung um ca. 20°C auf 78°C erhöht werden.

Entsprechend der Polarität der Driftspannung wird im folgenden der Ausdruck „positiver Modus“ bzw. „negativer Modus“ verwendet.

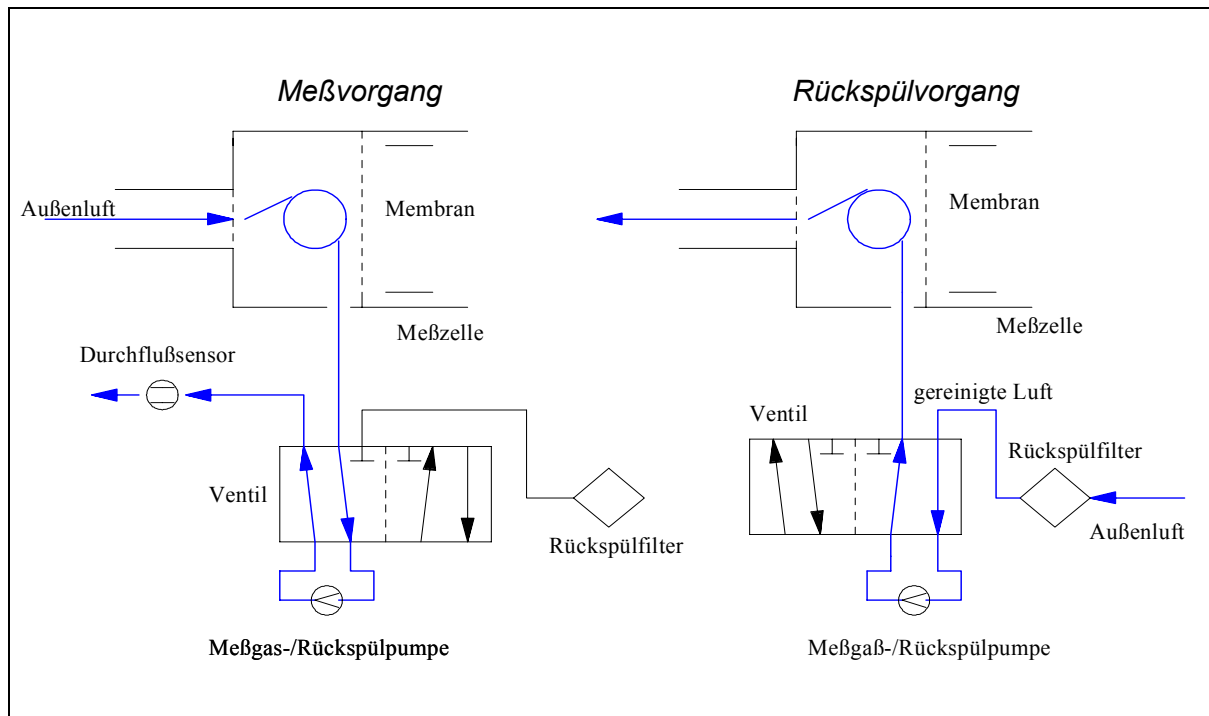


Abb. 4.1.6.1 Meß- und Rückspülvorgang im Raid 1

Spektrenaufnahme und Auswertung

Die registrierten Ionenmobilitätsspektren geben die Signalintensitäten gemessen als Ionenstrom in [pA] als Funktion der Driftzeit in [ms] wieder. Nachdem der Triggerpuls das Gitter für einen bestimmten Zeitraum „öffnet“ (wählbar zwischen 50 und 2000 μs), wird der Meßvorgang eingeleitet. Mit einer Meßwertrate von 58,3 μs wird der Ionenstrom über einen Zeitraum von 0,99 - 29,73 ms gemessen. Dabei ergeben sich für ein Spektrum insgesamt 493 Meßpunkte. Die analogen Daten werden anschließend mittels Microcontroller und AD-Wandler digital angezeigt. Die Software übernimmt die vollständige Auswertung der Spektren. Neben den digitalisierten Rohdaten werden die Intensitäten und Flächenwerte mittels Basislinienkorrektur berechnet.

4.1.7 Experimenteller Aufbau zur Testgaserzeugung

Eine weit verbreitete Labor-Methode für die Ermittlung von Dynamikbereichen in ppm_v- und ppb_v-Konzentrationen, ist die Herstellung von Gas-Standards mit Hilfe von Permeationsröhrchen^[167-170]. Diese Technik ist eine kostengünstige Alternative zu den meist verwendeten Prüfgasen in Stahlflaschen.

O'Keefe und Ortman^[167] beschrieben diese Methodik erstmals 1966. Seitdem wird sie sehr häufig zur Kalibration von Gasmeßsystemen, auch in der Ionenmobilitätsspektrometrie verwendet.

Die Grundlage des dynamischen, kontinuierlichen Verfahrens ist die Permeation der betreffenden Substanz durch eine geeignete Membran in einen Grundgasstrom. Der reine Stoff befindet sich dabei in einem mit der Membran versehenen Behälter. Der Behälter wird vollständig von einem reinen Grundgas mit konstantem Volumenstrom umspült, der die aus der Membran austretenden Moleküle aufnimmt. Dabei ist die Permeationsrate von der Substanz selbst, von der Art der Membran sowie von der Temperatur und dem Konzentrationsgradienten beiderseits der Membran abhängig. Sie wird entweder durch Wägung der Permeationsgefäße, durch Vergleichsmessungen mit Prüfgasen bekannter Konzentration unter Verwendung von Analysemethoden hoher Genauigkeit oder durch die direkte Analyse bestimmt. Unter der Voraussetzung, daß die Permeationsrate zwischen den Wägungen konstant bleibt, ergibt sie sich aus dem Quotienten der Masseänderung und der Zeitdifferenz.

In der Praxis haben sich sehr unterschiedliche Ausführungen der Permeationsgefäße bewährt. Im einfachsten Fall verwendet man Röhrchen aus PFA, PTFE, PE oder PP, die an beiden Enden mit einem inerten, nicht permeablen Material verschlossen sind. Die Röhrchen werden zuvor mit der betreffenden flüssigen Substanz zu etwa Dreiviertel des Volumens gefüllt und in einem mit Luft oder Stickstoff durchspülbaren und temperierten Glasbehälter gestellt. Hierbei ist darauf zu achten, daß die Temperatur der Röhrchen bis auf $\pm 0,1^\circ\text{C}$ konstant ist.

Die Temperaturkonstanz des Spülgases kann durch eine verlängerte Verweilzeit im Temperiersystem (idealerweise Wasserbad-Thermostat) erreicht werden. Voraussetzung und treibende Kraft der konstanten Permeation ist ein gleichbleibender Konzentrationsgradient zwischen beiden Seiten der Membran. Die Konzentrationen im Inneren der Röhrchen werden durch die Einstellung eines Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichts bei konstanter Temperatur immer gleich gehalten. Die Konzentration hinter der Membran wird durch einen ständigen, trockenen Fluß eines inerten Spülgases auf Null gehalten.

In Abbildung 4.1.7.1 ist ein in dieser Arbeit verwendetes Permeationsröhrchen schematisch abgebildet. Als Membran wurden PFA-Röhrchen mit äußeren Durchmessern zwischen 3 und 6 mm und Wandstärken zwischen 0,2 und 0,5 mm

verwendet. Die Enden wurden mit speziell geformten PTFE-Stopfen verschlossen. Die Gesamtlängen der Röhrchen lagen zwischen 2 und 10 cm.

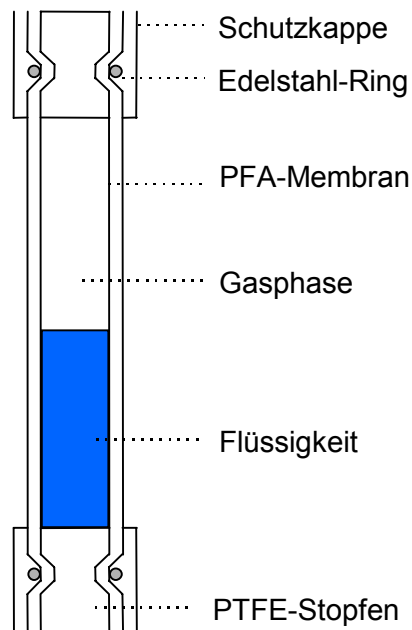


Abb. 4.1.7.1
Schematische Darstellung
eines Permeationsröhrchens

Zur Bestimmung der Permeationsraten wurden die Röhrchen mehrere Wochen lang temperiert und mit einem konstanten Strom gereinigter und trockener, synthetischer Luft (Silikagel, Molsieb 4Å) umspült. Der Gewichtsverlust wurde in regelmäßigen Abständen mit einer Analysenwaage des Typs MC 210 P der Firma Sartorius (Wägebereich bis 60 g: 0,01 mg \pm 0,02 mg; Wägebereich bis 110 g: \pm 0,04 mg; Wägebereich bis 210 g: \pm 0,05 mg) notiert.

Abbildung 4.1.7.2 gibt den experimentellen Aufbau der Kalibrationsmessungen mit Hilfe der Permeationsröhrchen schematisch wieder. Die Permeationsröhrchen befanden sich in temperierten (Wasserbad, Julabo Typ F25MV) Glasgefäßen und wurden mit einem konstanten Fluß trockener, synthetischer Luft umspült. (F2)

Die permeierten Substanzen wurden in einen konstanten Grundgasstrom (F1) überführt, wo sie anschließend in eine mit einem Feuchtigkeitssensor versehene Mischkammer gelangten. Aufgrund der hohen Verdünnungsflußraten wurde vor dem IMS für einen Druckausgleich gesorgt. Zur Einhaltung konstanter Flußraten wurden thermische Massendurchflußregler (Aalborg) MFC1 (0-15 l/min) und MFC2 (0-500 ml/min) verwendet.

Ergaben sich bei einer bestimmten Temperatur konstante Permeationsraten der Substanzen, konnten die unterschiedlichen Konzentrationen durch Variation des Grundgasstromes eingestellt werden.

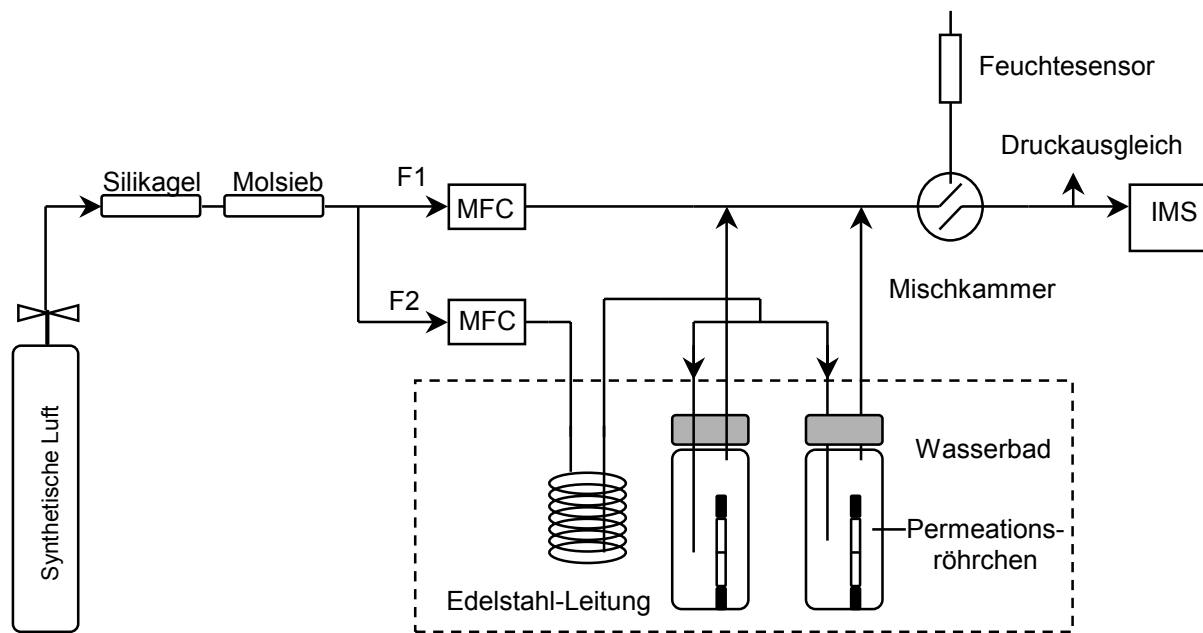


Abb. 4.1.7.2 Experimenteller Aufbau der Kalibrationsmessungen

Die Konzentrationen der Gasgemische können nach Gleichung (4.3) als Mischungsverhältnis in ppm_v ($1:10^{-6}$) bzw. in ppb_v ($1:10^{-9}$) oder nach Gleichung (4.4) als Masse pro Volumen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) angegeben werden.

$$C_{\text{ppmv}} = \frac{R \cdot V_m}{MG \cdot (F1 + F2)} \quad \text{Gleichung (4.3)}$$

mit:

- R: gravimetrisch ermittelte Permeationsrate [$\mu\text{g}/\text{min}$]
- V_m : Molvolumen [l/mol], bei 25°C und $101,3 \text{ kPa}$ ($=24,47 \text{ l}/\text{mol}$)
- MG: molare Masse [g/mol]
- F1: Verdünnungsflußrate [l/min]
- F2: Flußrate durch Permeationskammer [l/min]

$$C_m = C_{\text{ppmv}} \cdot MG \cdot \left(\frac{1000}{24,47}\right) \cdot \left(\frac{P}{101,3}\right) \cdot \left(\frac{298,15}{(T + 273,15)}\right) \quad \text{Gleichung (4.4)}$$

mit:

- MG: molare Masse [g/mol]
- P: Atmosphärendruck [kPa]
- T: Temperatur [$^\circ\text{C}$]

Für die Ermittlung der relativen Peakflächen von Reaktant- und Produkt-Ionen wurden jeweils 50 Spektren mit einer Meßrate von 5 Sekunden aufgezeichnet. Die Intensitäten wurden gemittelt und die Standardabweichungen gemäß Gleichung (4.5) bzw. (4.6) berechnet.

Standardabweichung:
$$s = \sqrt{\left(\frac{1}{n-1}\right) \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$
 Gleichung (4.5)

relative Standardabweichung:
$$s_r = \frac{s}{x}$$
 Gleichung (4.6)

mit:

n : Anzahl der Einzelmessungen

x_i : Einzelmeßwert

\bar{x} : Mittelwert

Die Kalibrierfunktionen wurden gemäß der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Die Streuung zwischen den gemessenen y_i und den nachträglich aus $y = a + bx$ berechneten Y_i ergibt sich zu :

$$s_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - Y_i)^2}{n-2}$$
 Gleichung (4.7)

$f = n-2$ Freiheitsgrade

mit:
$$\sum (y_i - Y_i)^2 = \sum y_i^2 - a \sum y_i - b \sum x_i y_i$$
 Gleichung (4.8)

Die Varianzen von a und b folgen aus der quadratischen Fehlerfortpflanzung zu:

$$s_b^2 = \frac{n \cdot s_y^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$
 Gleichung (4.9)

$$s_a^2 = \frac{s_y^2 \sum x_i^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$
 Gleichung (4.10)

Daraus ergeben sich die Vertrauensintervalle für a und b zu:

$$\Delta b = \pm t(P, f) s_b \quad \text{und} \quad \Delta a = \pm t(P, f) s_a$$

P: statistische Wahrscheinlichkeit

Die Nachweisgrenzen x_{NG} wurden nach der Kalibriergeradenmethode nach DIN 32634 ^[171] vereinfacht als Vielfaches der Verfahrensstandardabweichung s_{x_0} aufgefaßt:

$$x_{\text{NG}} \approx 1,2 \cdot \Phi \cdot \frac{s_y}{m} \quad \text{Gleichung (4.11)}$$

Wobei Φ nach: $\Phi = t \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{N}}$ berechnet wird. Gleichung (4.12)

Hierin bedeuten: t t-Wert (einseitige Fragestellung, f=N-1, P=95%)
N Anzahl der Kalibrierdaten
 s_y Reststandardabweichung
m Steigung der Geraden

Die Bestimmungsgrenze x_{BG} und die Nachweisgrenze x_{NG} sind annähernd über einen Faktor k verbunden: $x_{\text{BG}} \approx k \cdot x_{\text{NG}}$, wobei $k=3$ ^[172].

4.1.8 Experimenteller Aufbau zur Generation unterschiedlicher Luftfeuchten

Die kontrollierte Befeuchtung der Meßgase erfolgte durch einen Feuchtetauscher der Firma Perma Pure Inc. Das Prinzip der Befeuchtung beruht auf einem wasserspezifischen chemischen Prozeß an einer aus Nafion[®] bestehenden Membran.

Nafion[®] ist ein Copolymer aus Perfluoro-3,6-dioxa-4 methyl-7octen-sulfonsäure und Tetrafluorethylen (s. Abb.4.1.8).

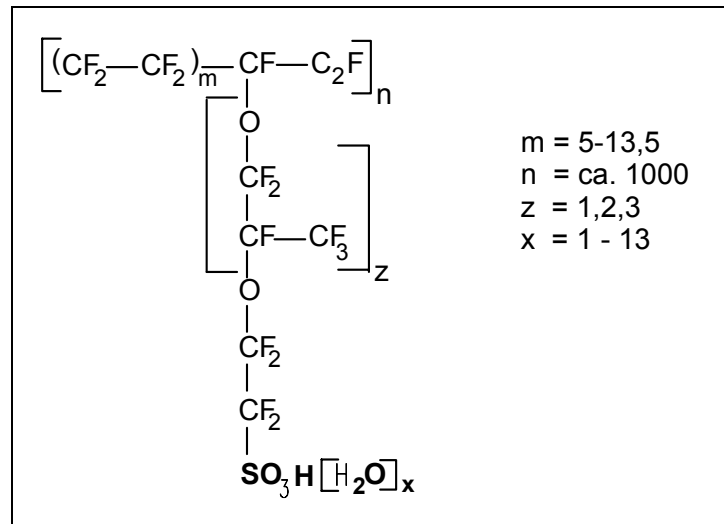


Abb. 4.1.8 Konstitutionsformel von Nafion[®]

Nafion[®] absorbiert spontan Wasser aus der umgebenden Gas- oder flüssigen Phase, wobei sich jede Sulfonsäure mit maximal 13 Wassermolekülen umgibt. Die Sulfonsäuregruppen bilden innerhalb der Membran Ionenkanäle, durch die Wassermoleküle transportiert werden können. Befinden sich Wassermoleküle an der Außenseite des Polymers, werden sie spontan von der Sulfonsäuregruppe gebunden. Die Gruppen, die sich weiter im Innern der Membrane befinden, haben jetzt, da sie noch nicht mit Wasser gesättigt sind, eine höhere Affinität zum Wasser. Die Folge ist, daß die Wassermoleküle durch die Ionenkanäle wandern, bis die Nafionwand gesättigt ist. Dieser Transport erfolgt sehr schnell.

Ist die Wasserdampfkonzentration außerhalb der Membrane geringer, so werden die Wassermoleküle wieder abgegeben, bis der Konzentrationsunterschied wieder abgebaut ist. Der Transport erfolgt dabei immer in Richtung des Wasser-Partialdruckgefälles. Das Nafion[®]-Polymer kann somit sowohl als Befeuchter als auch als Trockner für Gase verwendet werden. Die Wanderungsrichtung des Wassers ist einzig durch die Richtung des Partialdruckgefälles definiert. Diese hängt neben dem Volumenstrom des feuchten und trockenen Gases auch von den Druck- und Temperaturverhältnissen ab. Somit lassen sich durch Variation des feuchten Gasflusses unter Beibehaltung des Gasflusses des trockenen Meßgases unterschiedliche Feuchten bis annähernd 100 % einstellen.

Der verwendete Feuchtetauscher (Modell MD-110-144F) besteht aus einem 3,65 m langen Nafionrohr, welches von einem PTFE-Rohr ummantelt ist. Die Ein- und Ausgänge sind mit 6 mm PVDF-Verschraubungen versehen.

Der Aufbau zur Befeuchtung der Meßgase ist in Abbildung 4.1.8.1 dargestellt. Mit Hilfe einer Membranpumpe wurde Laborluft über ein Molekularsieb (4\AA) und eine thermostatisierte Frittenflasche geleitet. Die Frittenflasche wurde zuvor mit ca. 300 ml destilliertem Wasser gefüllt. Eine nachgeschaltete Waschflasche diente zum Schutz eines Wasserdurchbruchs als Kondensatabscheider. Die befeuchtete Luft durchströmte das Innenrohr des Feuchtetauschers und wurde der Abluft zugeführt. Das Meßgas wurde im Gegenstrom durch den Außenmantel des Tauschers in eine Glas-Mischkammer geleitet, wo es anschließend in den Reaktionsraum des IMS gelangte.

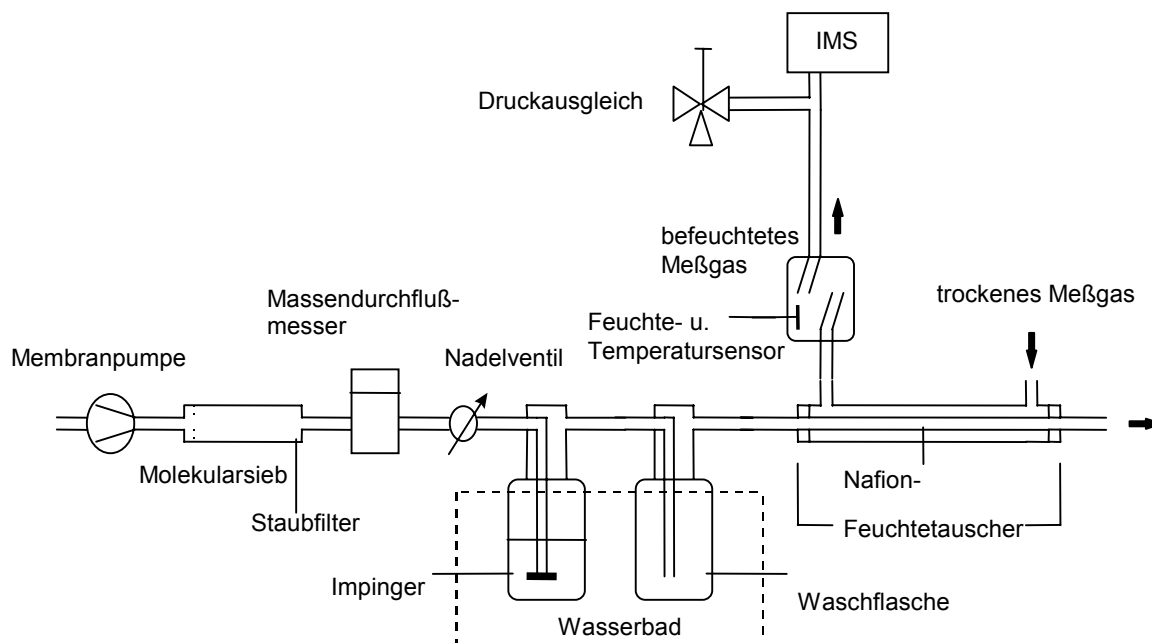


Abb. 4.1.8.1 Experimenteller Aufbau zur Generation unterschiedlicher Luftfeuchten

Die Temperaturen und die Feuchtemesswerte wurden von einem kombinierten resistiven Siliziumsensor KTY bzw. einem kapazitiven Dünnschichtsensor (Hygrotec GmbH) kontinuierlich mittels PC erfasst. Bei dem Sensor ist auf einem Glassubstrat eine feuchtempfindliche Polymerschicht zwischen zwei Metallelektroden aufgebracht. Durch Wasseraufnahme entsprechend der relativen Luftfeuchtigkeit ändert sich die Dielektrizitätskonstante und damit die Kapazität des Dünnschichtkondensators. Das Meßsignal ist direkt proportional zur relativen Feuchte und unabhängig vom Umgebungsdruck.