

## 5.2 Kopplung der Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie mit der IMS (DTA/TG-IMS)

In dem gesonderten Projekt „EMV-Absorberhallen“ konnte gezeigt werden, daß sich das Ionenmobilitätsspektrometer für eine Detektion von TDI infolge der thermischen Belastung der Absorbermaterialien besonders gut eignet. Somit besteht die Möglichkeit, das IMS als Detektor zur Brandfrüherkennung in Absorberhallen einzusetzen.

Aufbauend auf den Ergebnissen, die durch eine systematische Analytik an den Absorbern erzielt wurden, sollen im folgenden Abschnitt die Möglichkeiten eines Einsatzes des IMS als Branddetektor für weitere industrielle Brandgüter erweitert werden.

Die Differenzthermoanalyse gekoppelt mit der Thermogravimetrie liefert Aussagen über die thermische Stabilität von Feststoffen. Eine beginnende Zersetzung der Proben oder eine Verdampfung von adsorbierten Substanzen können mit Hilfe von Enthalpieänderungen und korrelierenden Massenverlusten genau verfolgt werden. Durch eine direkte Kopplung mit gasanalytischen Methoden wie der Massenspektrometrie (DTA-MS) oder der Infrarotspektroskopie (DTA-IR) können praktisch zeitgleich zusätzliche Informationen über die entstehenden Gase gewonnen werden. DTA-MS und DTA-IR werden bereits vielfach zur Materialanalyse sowie zu Reinheits- und Stabilitätsbestimmungen in unterschiedlichen industriellen Bereichen eingesetzt.

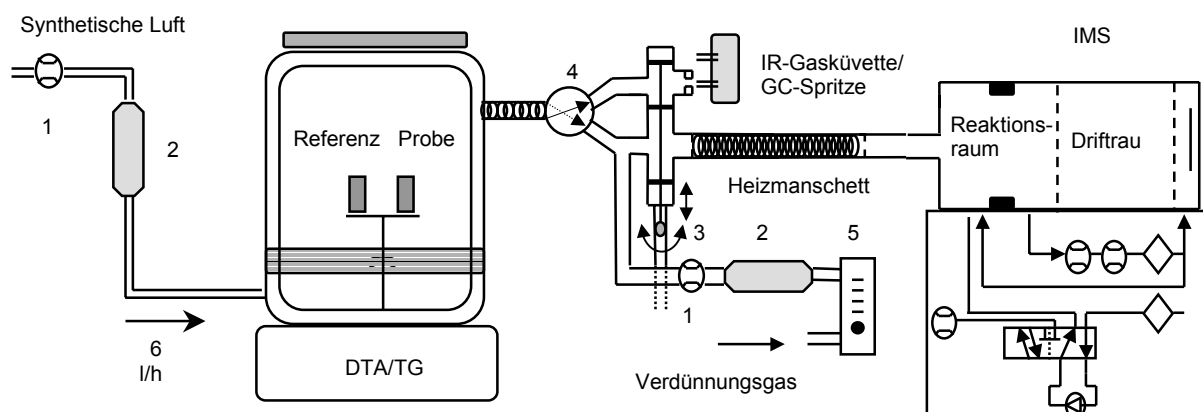
In den Arbeiten von Erlach und Wylamrzy wurden zahlreiche organische Stoffe und Stoffgemische aus unterschiedlichen industriellen Bereichen hinsichtlich des thermischen Verhaltens mittels DTA/TG untersucht <sup>[178, 179]</sup>. Mit Hilfe der thermischen Analysen sollten insbesondere die Temperaturen ermittelt werden, bei denen eine Verdampfung oder eine Zersetzung eintritt. Die untersuchten Stoffe stammten u.a. aus dem Nahrungsmittelbereich wie beispielsweise verschiedene Milch- und Kaffeepulver, Zucker und Getreidemehl. Darüber hinaus thermolysierten sie verschiedene Kunststoffe und Baumwolle unterschiedlicher Herkunft. Zur Identifizierung von materialspezifischen Zersetzungsprodukten wurden Pyrolyse-GC/MS Analysen durchgeführt. Dabei konnten eine Reihe sehr spezifischer Zersetzungsprodukte mit Hilfe einer Massenspektren-Bibliothek identifiziert werden. Nach Kenntnis dieser Stoffe wurde ein Ionenmobilitätsspektrometer als Detektor für die spezifischen Zersetzungsgase mit der DTA/TG kombiniert.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten, daß es in einigen Fällen prinzipiell möglich ist, einzelne Substanzen mittels IMS zu detektieren. Allerdings sind die IMSpektren aufgrund einer Vielzahl von auftretenden Verdampfungs- und

Zersetzungsprodukten sehr komplex und unstrukturiert, so daß eine Korrelation dieser Spektren mit den GC-MS-Spektren kaum möglich war. Zudem sind die mit der Pyrolyse-GC/MS gewonnenen Informationen hinsichtlich der Substanzidentifizierungen aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsatmosphären und der differierenden Aufheizraten nicht auf diejenigen übertragbar, die mittels DTA/TG gewonnen wurden. Ein weiteres Problem bestand darin, daß trotz des verwendeten „offenen Interfaces“, teilweise immer noch zu viel Analyt in das Einlaßsystem des IMS gelangte, so daß es für ein weiteres Monitoring des Aufheizvorganges nicht mehr geeignet schien.

Um die beschriebenen Probleme zu beseitigen, wurde in dieser Arbeit eine spezielle Kopplung konstruiert, die es erlauben sollte, eine genauere Korrelation zwischen den IM-Spektren und der zur Stoffidentifizierung herangezogenen GC/MS-Analysen zu erzielen. Außerdem sollte eine kontinuierliche und variable Verdünnung der Thermolysegase eine Überladung des Spektrometers ausschließen.

Die Kopplung ist in Abbildung 5.2.1 schematisch dargestellt. An dem Gasausgang des Ofens der DTA gelangen die Thermolysegase über ein beheiztes Interface zum IMS. Durch eine entsprechende Schaltung des Magnetventils (4) können zu bestimmten Zeitpunkten Gasproben mit Hilfe einer IR-Gasküvette oder einer GC-Spritze entnommen werden und entsprechend vergleichend analysiert werden, während das IMS die Reaktionsatmosphäre im Ofen kontinuierlich überwacht. In diesen Untersuchungen wurden die Proben hauptsächlich mit einer gasdichten GC-Spritze (Hamilton) entnommen und direkt in den Einspritzblock des GC/MS (HP 5890 II + MSD 5921) injiziert. Um Überladungen des IMS zu vermeiden, wird über einen Bypass, bestehend aus einer Pumpe (1), Molekularsieb 4Å (2) und Schwebekörperdurchflußmesser (5) trockene synthetische Luft geleitet.



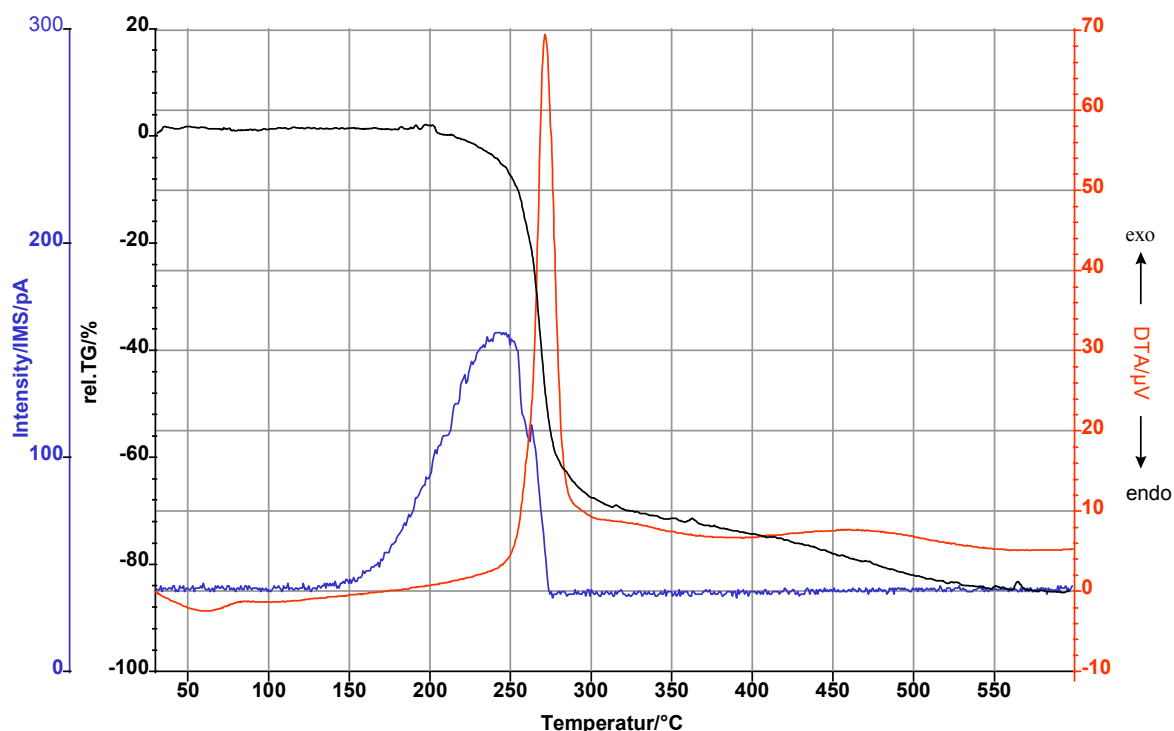
**Abb. 5.2.1** Schematische Darstellung der Kopplung DTA/TG-IMS <sup>[180]</sup>.

Mit Hilfe dieser Anordnung wird im folgendem der Thermolyseverlauf exemplarisch von zwei typischen industriellen Brandgüter aus dem Bereich der Kunststoffe beschrieben. Die Zielsetzung dieser Versuche war es, zum frühest möglichen Zeitpunkt charakteristische Substanzen mittels IMS zu detektieren und durch die Referenzanalytik zu identifizieren.

### 5.2.1 Thermolyse eines PUR-Ethers mit Flammschutzmittel

In Abbildung 5.2.2 ist der Verlauf der Thermolyse eines flammgeschützten PUR-Ethers dargestellt. Diese Schaumstoffe werden unter anderem als Verpackungsmaterial und zur Ausstattung von Automobilinnenräumen verwendet. Laut Hersteller handelt es sich bei dem Flammschutzmittel um ein chloriertes Alkylphosphat.

Das DTA-Signal (rote Kurve) zeigt im Temperaturbereich von 30-70°C einen leichten endothermen Verlauf, der auf entweichende Feuchte zurückzuführen ist. Zwischen 100-200°C verläuft die Kurve leicht exotherm. Die einsetzende Zersetzung des Materials kann mit einer Temperatur von 200°C angegeben werden. Die Zersetzung äußert sich durch einen starken Abfall der TG-Kurve (schwarz). In dieser Zersetzungsstufe erreicht das DTA-Signal ein Maximum bei 265°C.



**Abb. 5.2.2** Thermogramm eines PUR-Ethers mit Flammschutzmittel

— TG-Signal    — DTA-Signal    — IMS-Trend bei  $K_0 = 2,58 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

Bereits bei Temperaturen um 160°C wird vom Ionenmobilitätsspektrometer neben den Reaktant-Ionen ein zusätzliches Signal bei einer Driftzeit von 7,46 ms und einer Ionenmobilitätskonstanten von  $K_0 = 2,58 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  registriert (Abb.5.2.3).

Der Intensitätstrend der zugehörigen Produkt-Ionen wird durch die blaue Kurve in Abbildung 5.2.2 wiedergegeben.

Die massenspektroskopische Analyse ergibt, daß zu diesem Zeitpunkt Dichlorethan aus dem Schaumstoff freigesetzt wird. Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekül-Ionen-Peak von Dichlorethan bei  $m/z=98$  bzw.  $m/z=100$  auch das typische Fragment Vinylchlorid bei  $m/z=62$  bzw.  $m/z=64$ , welches durch die Chlorwasserstoff-Abspaltung gebildet wird (Abb. 5.2.4). Der IMS-Peak ist den Chlorid-Ionen zuzuordnen, die durch einen dissoziativen Ladungstransfer entstehen. Die Chlorid-Ionen gehen mit den freien Wassermolekülen Clusterverbindungen des Typs  $[(H_2O)_nCl]^-$  ein. Die Zahl  $n$  der Wassermoleküle richtet sich nach der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit.

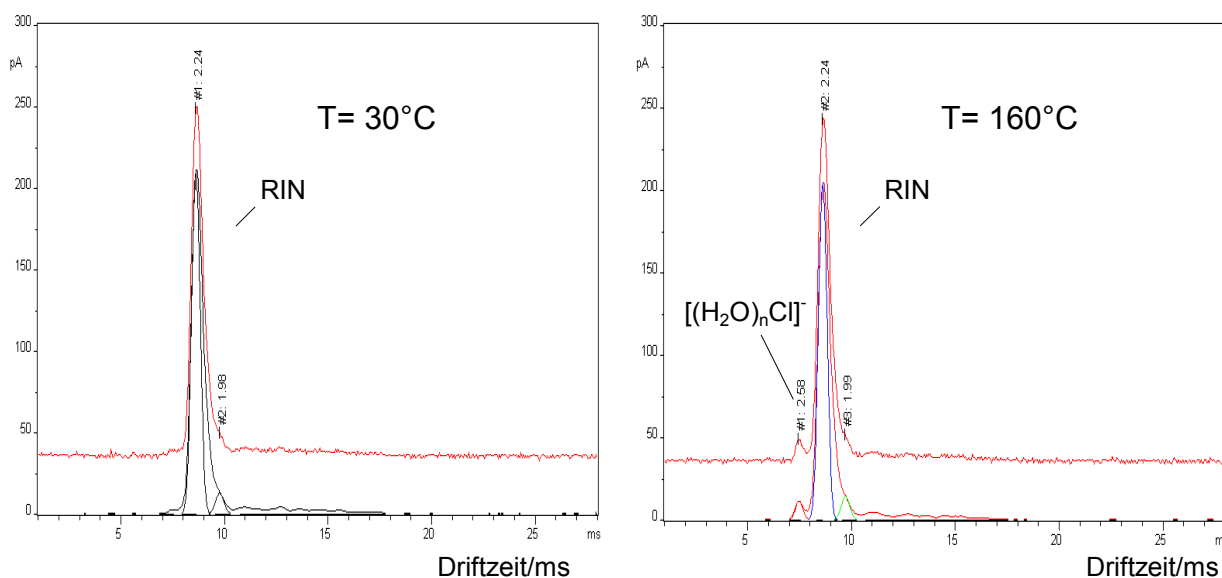


Abb. 5.2.3 Ionenmobilitätsspektren zu Beginn der Messung und bei einer Temperatur von 160°C

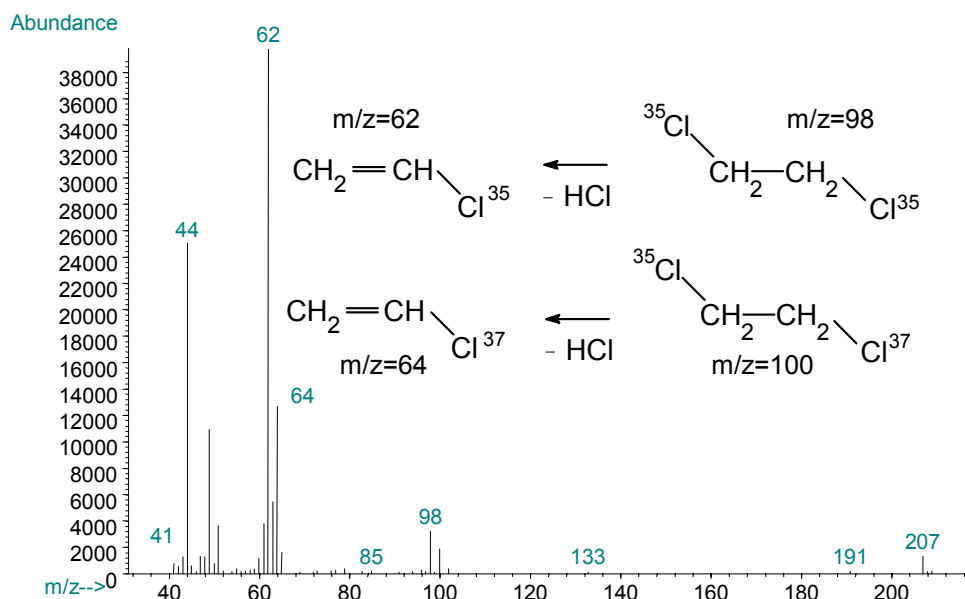


Abb. 5.2.4 Massenspektrum der bei 160°C entnommenen Gasprobe.

Tab. 5.2.1 IMS-, und DTA-Parameter der Thermolyse des PUR-Ethers

IMS		DTA/TG	
Membrantemperatur:	73,0°C	Temperaturbereich:	30-600°C
Driftraumtemperatur:	46,0°C	Aufheizrate:	10°C/min
Hochspannung:	-1451 V	Spülgas:	Synth.Luft 6l/h
Gitteröffnungszeit:	300 µs	Einwaage:	11,5 mg
Druck:	1032,7 mbar	Messrate:	5,0 s

Der gesamte Verlauf der Thermolyse des PUR-Ethers ist in Abbildung 3.2.5 als 3-D-Übersichtsplot dargestellt. Er zeigt die Entstehung der Chlorid-Ionen als frühest mögliches detektierbares Zersetzungsprodukt bei einer Temperatur von 160°C.

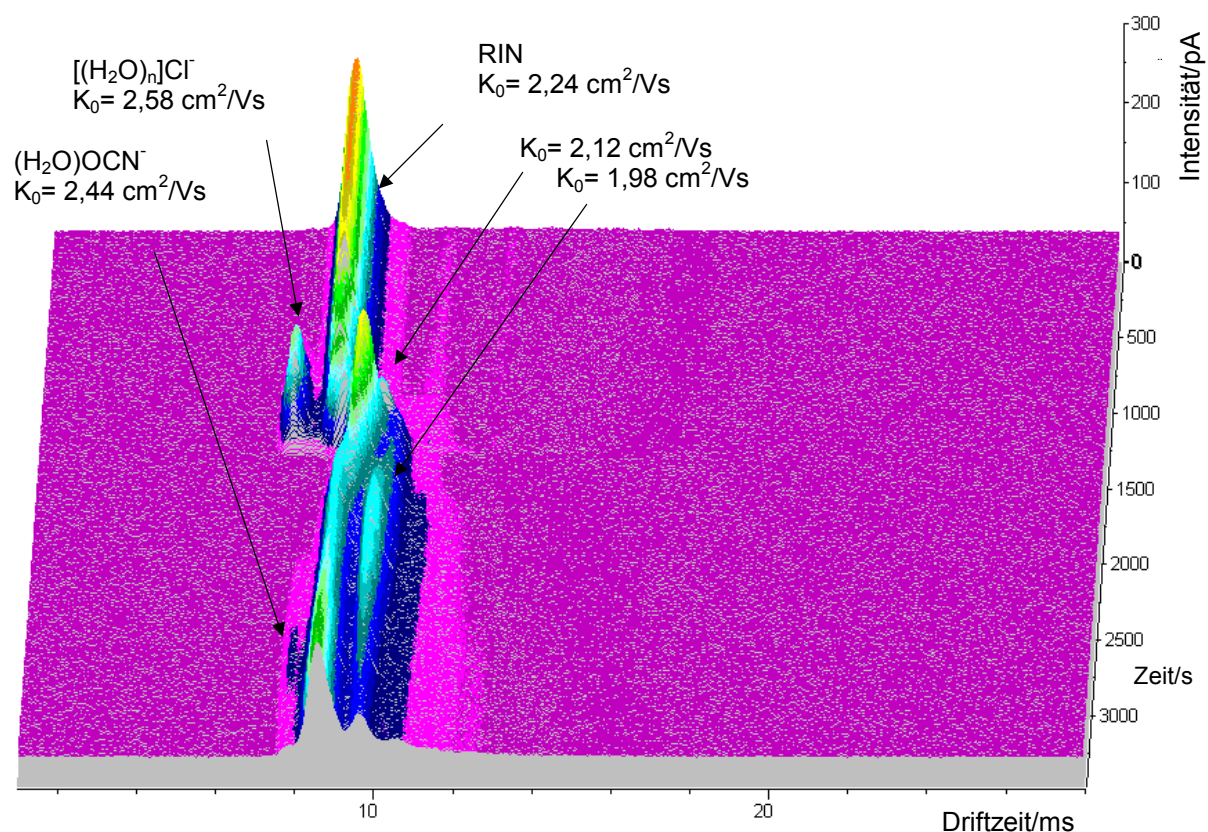
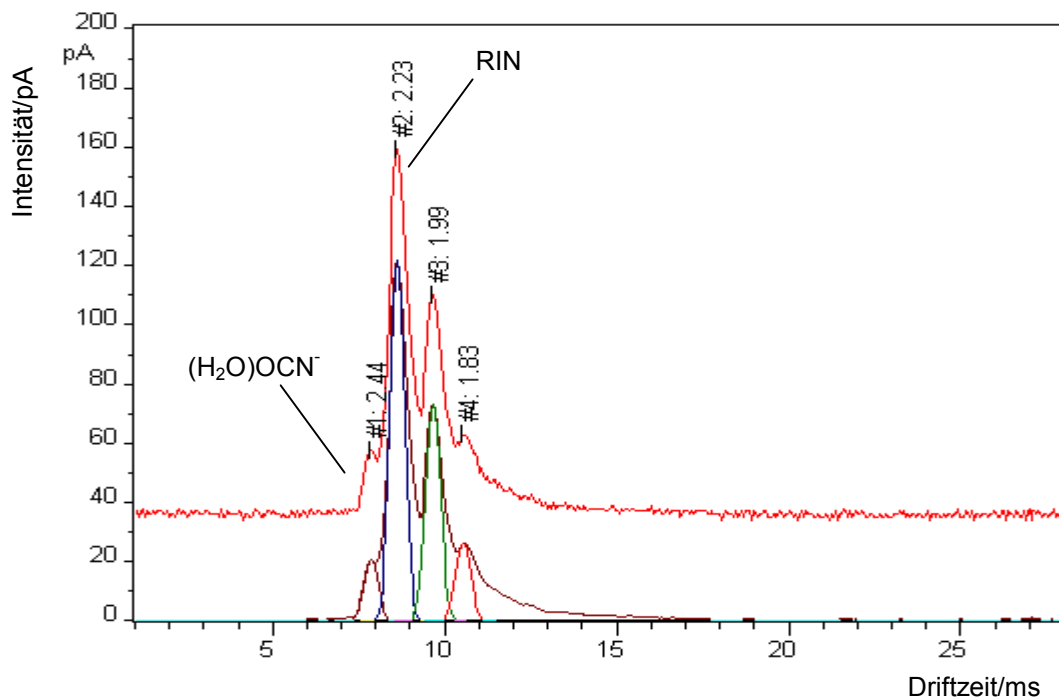


Abb. 5.2.5 3-D-Übersichtsplot der Thermolyse des PUR-Ethers

Auffällig ist das relativ schnelle Abklingen der Intensität des Ionenstroms bei  $K_0 = 2,58 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und der rasche Anstieg von zwei weiteren Ionenströmen bei  $K_0 = 2,12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und  $1,98 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Vermutet wird aufgrund der hohen Konzentration eine Addukt-Bildung von Dichlorethan Molekülen untereinander sowie mit weiteren Chlorid-Ionen und Hyperoxid-Ionen. Diese Addukt-Bildung ist auch von mehreren Autoren in der Literatur beschrieben <sup>[56, 58]</sup> und mit Hilfe von IMS/MS Experimenten bestätigt worden.

Die Ionen könnten die Zusammensetzungen  $M \cdot Cl^-$ ,  $M_2 \cdot Cl^-$  oder  $M_2 \cdot O_2^-$ , mit  $M = Cl_2C_2H_4$  haben.

Bei Temperaturen um  $400^\circ C$  wurde eine weitere „Ionenspur“ bei einer Ionenmobilitätskonstanten von  $K_0 = 2,44 \text{ cm}^2/Vs$  und einer Driftzeit von  $7,90 \text{ ms}$  beobachtet. Hierbei handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um Hydrogencyanid, welches in feuchter Luft Ionen des Typs  $(H_2O)OCN^-$  bildet. Eine externe Kalibration mit Prüfgas und gleichen Geräteparametern bestätigte die Ionenmobilitätskonstante (s. Anhang).



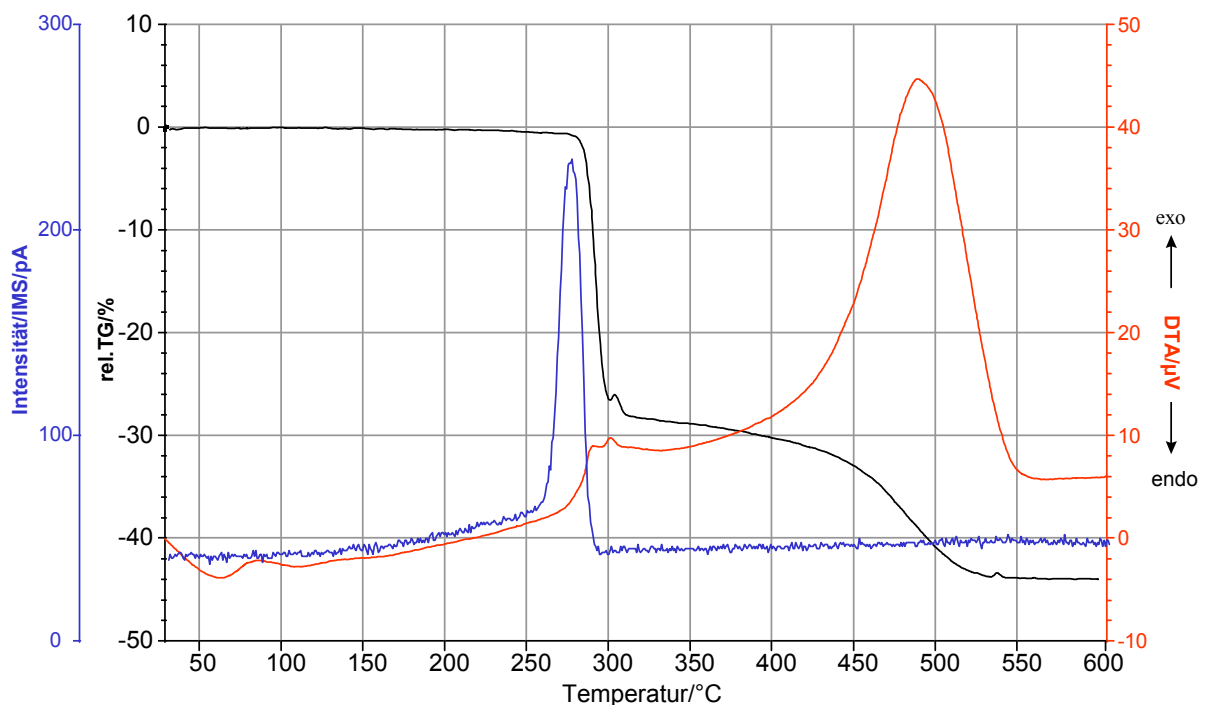
**Abb.5.2.6** IMS-Einzelspektrum der Thermolyse von PUR-Ether bei  $410^\circ C$

### 5.2.2 Thermolyse von Platinenmaterial

Leiterplatten bestehen, abgesehen von der Bestückung mit elektronischen Bauteilen und den Kupferleiterbahnen, im wesentlichen aus dem Trägermaterial auf Basis von faserverstärkten Epoxid- oder Phenolharzen. Sehr häufig werden sie mit halogenierten Flammschutzmitteln versehen. Zum Einsatz kommen dabei bis zu 10% bromierte Flammschutzmittel <sup>[181]</sup> wie Ethylen-bis-tetrabrom-phthalimid, Octa- und Decabromdiphenylether, Hexabromcyclododecan und Tetrabrombisphenol.

Die Leiterplatten kommen in großer Anzahl in industriellen EDV-Anlagen vor. Dort sind sie häufig unbeaufsichtigt im Dauerbetrieb. Bei Fehlfunktionen elektronischer Bauteile wie beispielsweise einem defekten Netzteil ist mit einem erhöhten Brandrisiko zu rechnen. Unter diesem Gesichtspunkt wurde beispielhaft Platinenmaterial aus einem Alt-PC (V24-Karte) mit der Kombination DTA/TG-IMS untersucht.

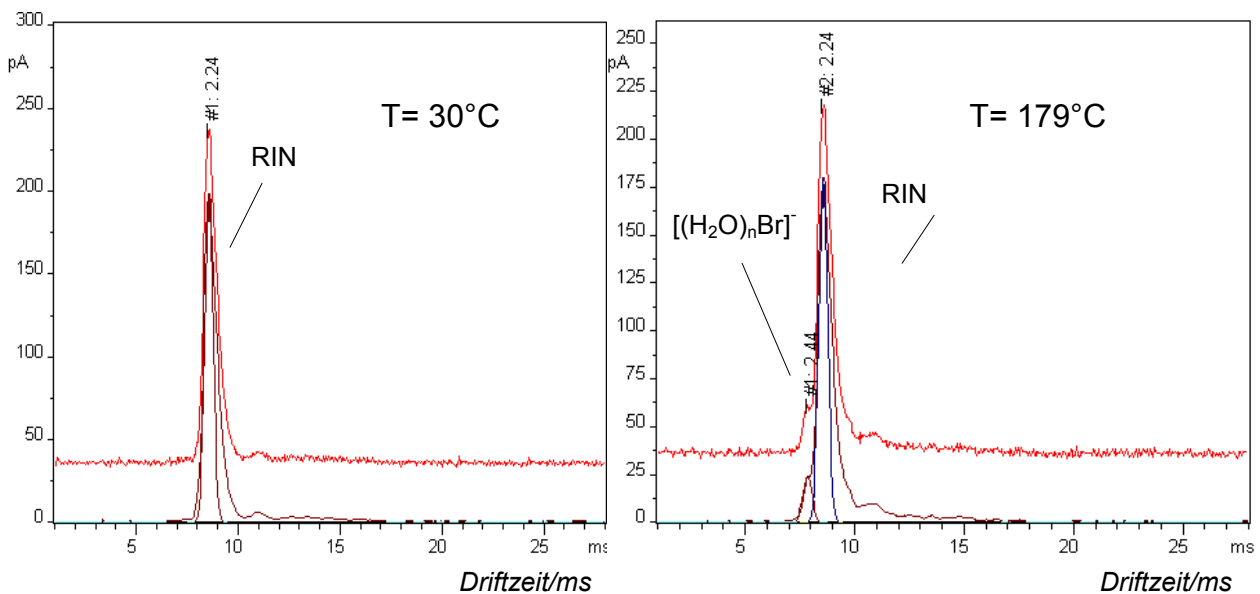
Das Thermogramm ist in Abbildung 5.2.7 dargestellt. Die Aufheizrate betrug 10°C/min. Es wurde ca. 12 mg Material eingewogen. Die thermische Zersetzung des Platinenmaterials verläuft zweistufig, welches durch zwei exotherme Maxima der DTA-Kurve (rot) bei 300° und 480°C angezeigt wird. Die Massensverluste betragen in diesen beiden Stufen 30% und 14% relativ zur Einwaage.



**Abb. 5.2.7** Thermogramm von Platinenmaterial  
 — TG-Signal    — DTA-Signal    — IMS-Trend bei  $K_0=2,44 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

Auch hier konnte weit vor der ersten Zersetzungstufe bei einer Temperatur von 179°C ein Signal bei einer Driftzeit von 7,79 ms und einer Ionenmobilitätskonstanten von 2,44 cm<sup>2</sup>/Vs mit Hilfe des gekoppelten IMS registriert werden (Abb. 5.2.8). Der Intensitätsverlauf wird durch die blaue Kurve wiedergegeben. Das Signal steigt langsam und stetig zwischen 180°C und 258°C um 38 pA an. Zu diesem Zeitpunkt zeigt das DTA-Signal einen leichten exothermen Verlauf, während die TG-Kurve um weniger als 1% abgesunken ist. Von 260°C bis 275°C steigt der Ionenstrom bei  $K_0 = 2,44 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  innerhalb von 90 Sekunden bis auf 230 pA an. Mit dem Erreichen der ersten Zersetzungstufe bei 280°C verschwindet dieses Signal fast schlagartig. In einer zuvor bei 179°C entnommenen Gasprobe von 5 µl konnte mittels GC/MS Methylbromid identifiziert werden.

Der IMS-Peak wurde demnach durch die Bromid-Ionen hervorgerufen, die analog der Bildung des Chlorid-Ionen-Peaks aus Dichlorethan durch dissoziativen Ladungstransfer zwischen Reaktant-Ionen und Methylbromid entstanden. Durch die Anwesenheit von Wasser gehen die Bromid-Ionen ebenso Clusterverbindungen des Typs  $[(\text{H}_2\text{O})_n\text{Br}]^-$  ein. Das Thermolyseprodukt Methylbromid ist auf ein bromiertes Flammschutzmittel zurückzuführen.



**Abb. 5.2.8** IMS-Spektren zu Beginn der Messung und bei einer Temperatur von 179°C.

Das Massenspektrum der entnommenen Gasprobe in Abb. 5.2.9, zeigt die entsprechenden Peaks der Molekül-Ionen bei  $m/z = 94$  bzw.  $m/z = 96$ . Durch die Methylgruppenabspaltung entstehen die Ionen  $^{79}\text{Br}^+$  bzw.  $^{81}\text{Br}^+$ .



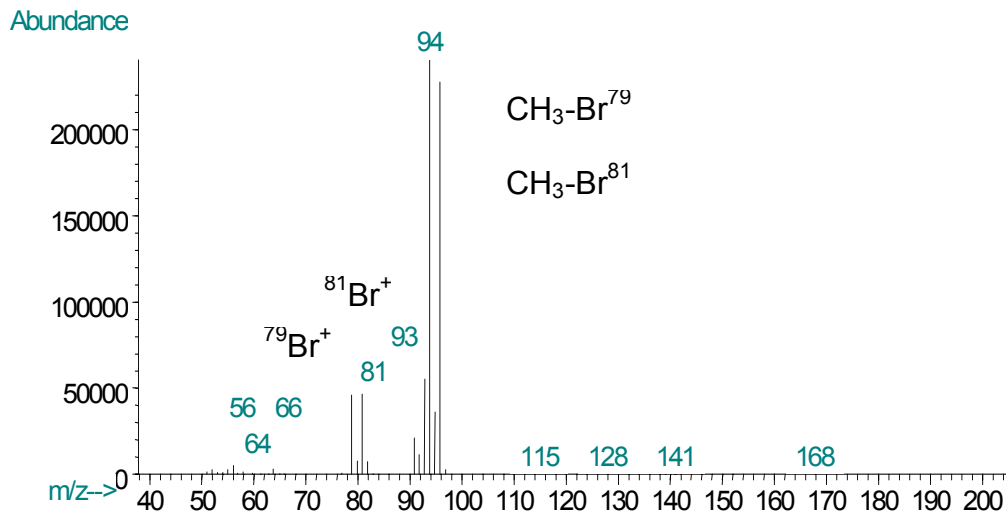


Abb. 5.2.9 Massenspektrum der bei 179°C entnommenen Gasprobe

Der gesamte Verlauf der Thermolyse des Platinenmaterials mittels IMS geht aus Abb. 5.2.10 hervor und zeigt deutlich die Entstehung der Bromid-Ionen als frühest mögliches, detektierbares Thermolyseprodukt. Während der ersten Zersetzungsstufe werden weitere deutliche Signale detektiert (z.B. bei  $K_0=1,69 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), deren Ionen-Zusammensetzungen allerdings nicht geklärt werden konnten. Denkbar sind auch in diesem Fall höhere Cluster-Bildungen von der Art, wie sie bei der Thermolyse des PUR-Ethers aufgetreten sein könnten.

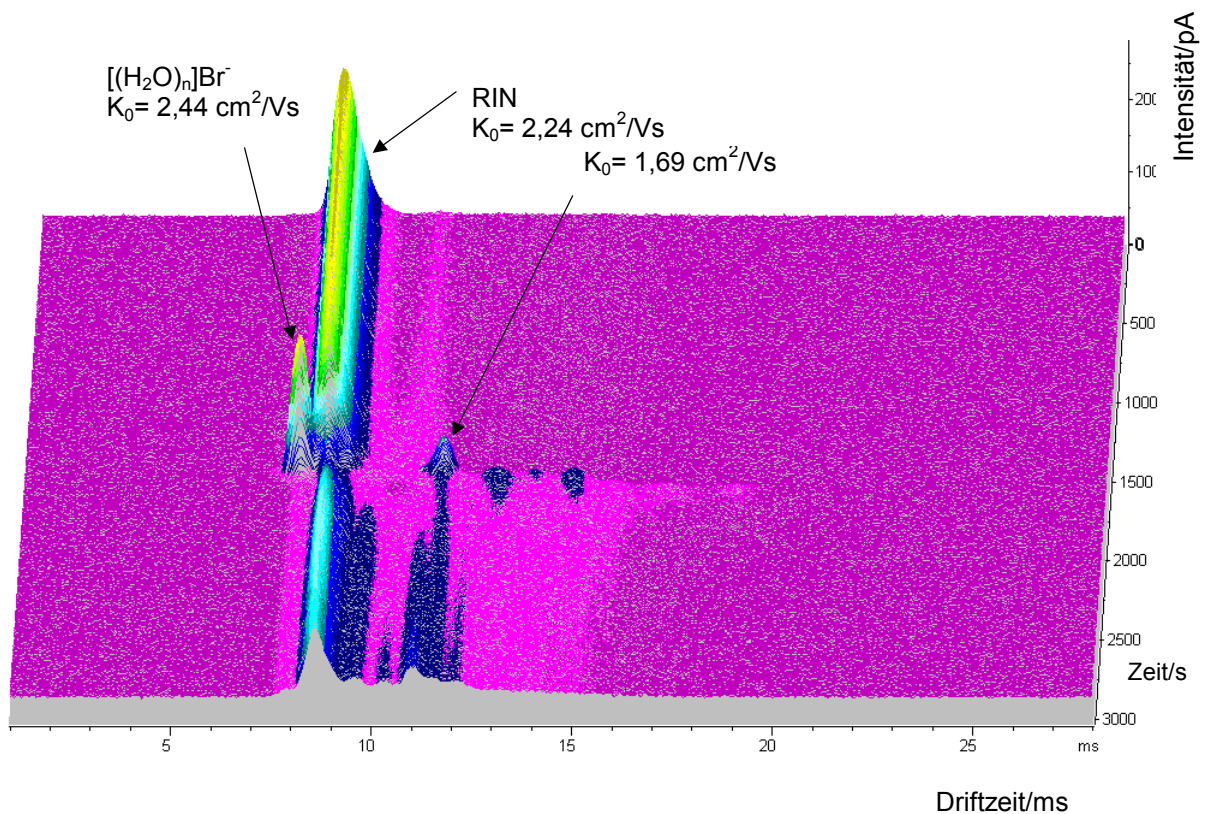
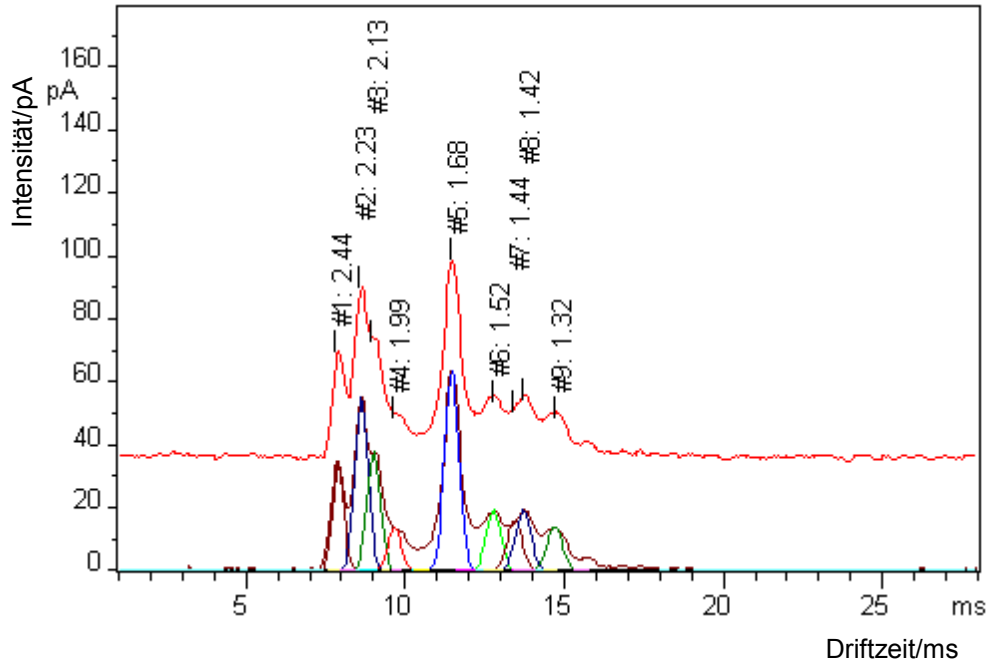


Abb. 5.2.10 3-D Übersichtsplot der Thermolyse von Platinenmaterial

Mögliche Zusammensetzungen wären demzufolge:  $M \cdot Br^-$ ,  $M_2 \cdot O_2^-$  oder  $M_2 \cdot Br^-$  mit  $M=CH_3Br$ .

Ein Einzelspektrum bei einer Temperatur von 280°C ist in Abb. 5.2.11 dargestellt und gibt die weiteren Ionenspezies mit den entsprechenden Ionenmobilitätskonstanten wieder.



**Abb. 5.2.11** IMS-Einzelspektrum vom Thermolyseverlauf des Platinmaterials bei einer Temperatur von 280°C.

**Tab. 5.2.2** IMS-, und DTA-Parameter der Thermolyse von Platinmaterial

IMS		DTA/TG	
Membrantemperatur:	73,0°C	Temperaturbereich:	30-600°C
Driftraumtemperatur:	46,0°C	Aufheizrate:	10°C/min
Hochspannung:	-1455,2 V	Spülgas:	Synth.Luft 6 l/h
Gitteröffnungszeit:	300 µs	Einwaage:	12,1 mg
Druck:	1025,4 mbar	Messrate:	5,0 s

### 5.3 Kalibrationsergebnisse von Dichlorethan und Methylbromid

Mit Dichlorethan aus flammgeschütztem PUR-Ether und Methylbromid aus Platinmaterial sind zwei materialspezifische Substanzen detektiert und identifiziert worden, die unter thermischer Belastung der Brandgüter zum frühest möglichen Zeitpunkt freigesetzt wurden. Um die Leistungsfähigkeit des Ionenmobilitätsspektrometers als spezifischen Detektor für Entwicklungsbrände analytisch bewerten zu können, müssen die Kriterien Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sowie Arbeitsbereiche und Störeinflüsse an den Reinsubstanzen bestimmt werden.

Als Störeinflußgrößen sollen unterschiedliche Wassergehalte der Luft berücksichtigt werden. Vor diesen Kalibrationsmessungen müssen zunächst die Einflüsse der Temperatur in der Driftröhre und der Gitterimpuls hinsichtlich größtmöglicher Detektions-Empfindlichkeit berücksichtigt werden.

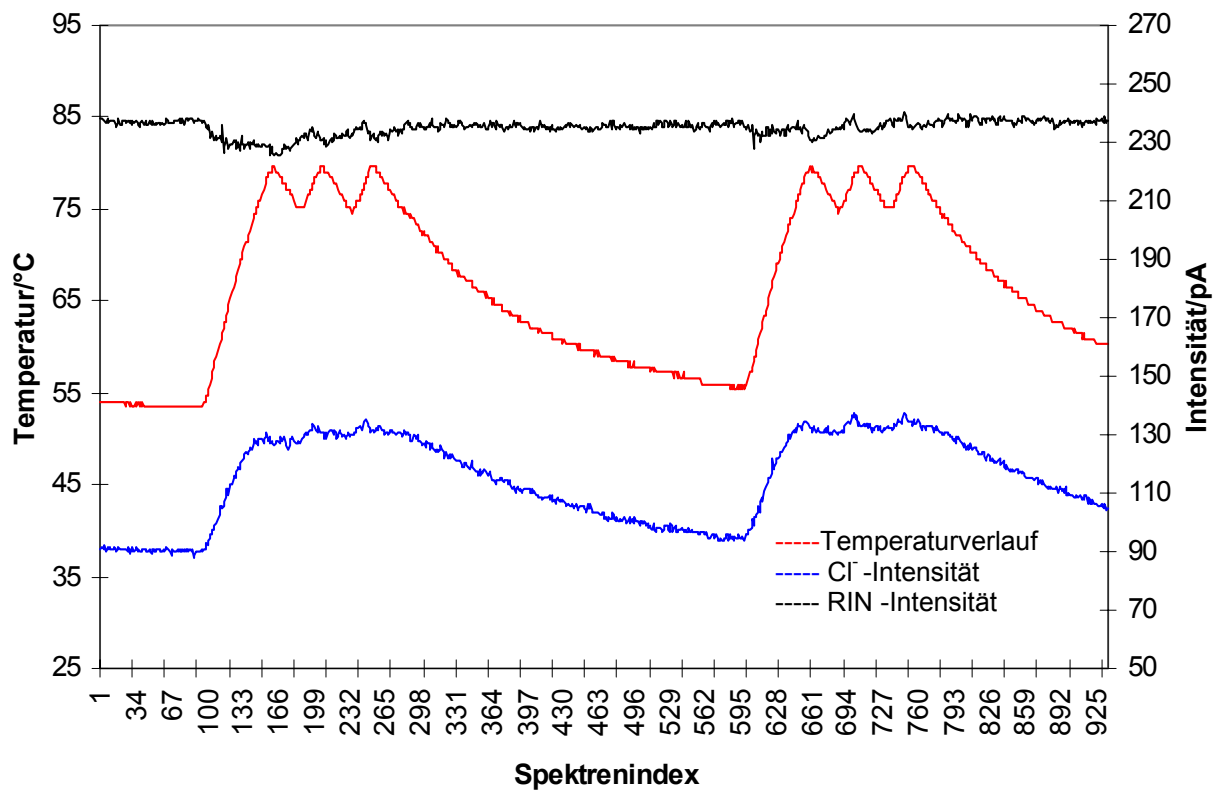
#### 5.3.1 Optimierung der Geräteparameter für Dichlorethan

##### *Einfluß der Temperatur*

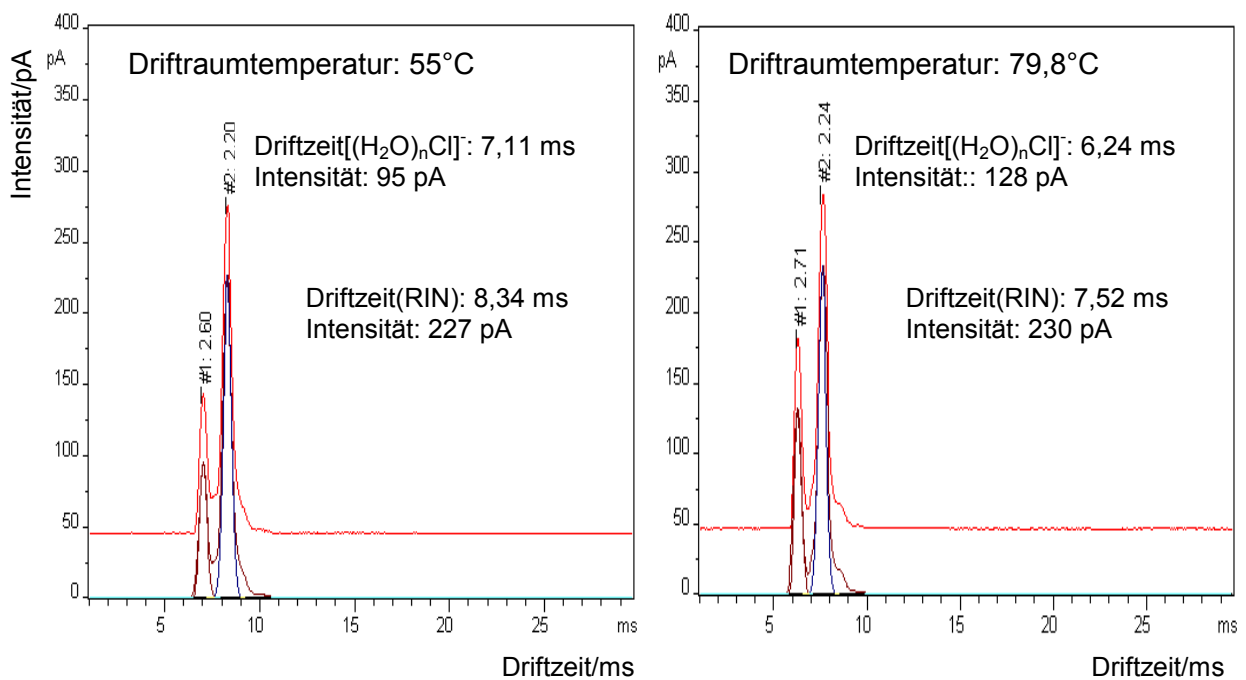
Wie bei den meisten flüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen verläuft auch die Bildung der Produkt-Ionen von Dichlorethan nach einer dissoziativen Ladungsübertragungsreaktion. Es werden überwiegend Cl<sup>-</sup>-Ionen gebildet, die im Spektrum in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen ca. 6 und 7 ms als einzelner Peak erscheinen. Durch Erhöhung der Temperatur wird neben einer Verschiebung der Signale von Reaktant- und Produkt-Ionen auch eine Intensitätssteigerung des Cl<sup>-</sup>-Peaks beobachtet. Der Intensitätsverlauf ist in Abbildung 5.3.1 dargestellt. Die Konzentration von Dichlorethan wurde mit Hilfe des Permeationsverfahrens auf 100 ppb<sub>v</sub> eingestellt. Die relative Luftfeuchtigkeit und die Lufttemperatur betragen konstant 10% respektive 23,5°C.

Anders als beim temperaturabhängigen Intensitätsverlauf der TDI-Produkt-Ionen wird hier ein deutlicher Anstieg der Intensität der Produkt-Ionen mit Erhöhung der Driftraumtemperatur beobachtet. Während der Ionenstrom bei 55°C konstante Werte um 90 pA wiedergibt, erhält man bei eingeschalteter Driftraumheizung (80°C) Intensitäten von über 130 pA.

Der Einfluß der Temperatur auf die Signallage von Reaktant- und Produkt-Ionen geht aus der Abbildung 5.3.2 hervor. Die Peaks von Reaktant- und Produkt-Ionen verschieben sich mit Erhöhung der Temperatur von 55°C auf ca. 80°C fast gleichermaßen um 0,82 bzw. 0,87 Millisekunden zu längeren Driftzeiten. Die komplette Spektrenaufzeichnung ist dem Anhang zu entnehmen.



**Abb. 5.3.1** Verlauf der Signalintensitäten des Produkt-Ionen-Signals von Dichlorethan in Abhängigkeit von der Driftraumtemperatur. Konzentration und rel. Luftfeuchtigkeit wurden konstant auf 100 ppb<sub>v</sub> bzw. 10% gehalten. Der Gitterimpuls betrug 300 μs.



**Abb.5.3.2** Einzelspektren von Reaktant- und Produkt-Ionen von Dichlorethan bei aus- und eingeschalteter Driftraumheizung

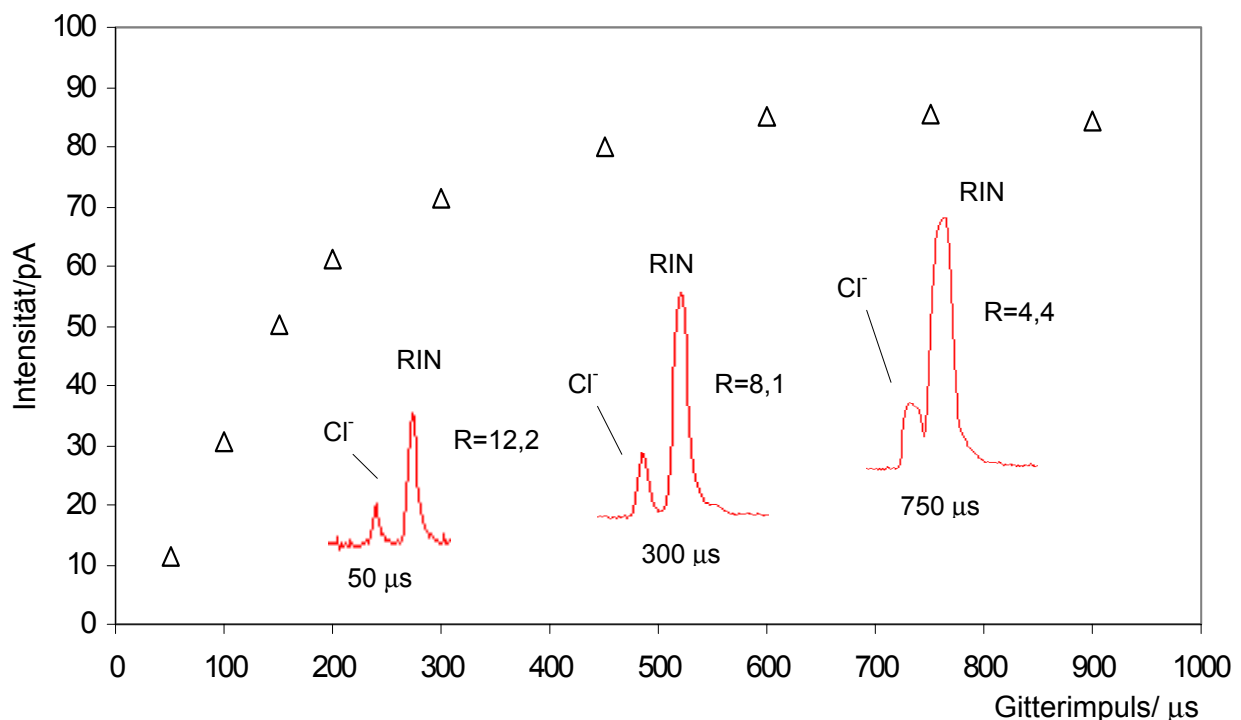
Die Intensitätssteigerung des Chlorid-Ionen-Signals mit zunehmender Temperatur kann auf mehrere Effekte zurückgeführt werden.

Zum einen wird durch den Temperaturanstieg zusätzliche kinetische Energie erzeugt, so daß Aktivierungsenergien herabgesetzt werden und die Kollisionshäufigkeit zwischen Analyt- und Reaktant-Ionen erhöht wird.

Zum anderen führt die erhöhte Temperatur dazu, daß die Chlorid- und die Reaktant-Ionen in einem geringeren Ausmaß mit freien Wassermolekülen umgeben sind, als es bei niedrigeren Temperaturen der Fall ist. Hierfür sprechen auch die abnehmenden Driftgeschwindigkeiten beider Ionensorten. Infolge der geringeren Clusterung der Reaktant-Ionen können sich diese dem Analyten stärker nähern, so daß ein effektiverer dissoziativer Ladungsaustausch erfolgen kann.

### Einfluß des Gitterimpulses

Um eine maximale Peakintensität bei genügend hoher Auflösung zu erreichen, wurde die Gitteröffnungszeit im Bereich von 50 – 900  $\mu\text{s}$  bei konstanter Konzentration von Dichlorethan variiert (Abb. 5.3.3). Die Intensitäten des Chlorid-Ionen-Signals steigen bis 450  $\mu\text{s}$  von 10 pA bis 70 pA kontinuierlich an. Oberhalb von 450  $\mu\text{s}$  ist keine weitere Intensitätssteigerung mehr zu beobachten. Ab dieser Gitteröffnungszeit setzt eine starke Peakverbreiterung ein. Die resultierenden Auflösungen (R) wurden zu jedem Gitterpuls nach der Ein-Peak-Definition,  $R = t_d/2W_h$ , berechnet und sind in der Tabelle 5.3.1 aufgeführt. In der Gleichung spiegelt  $t_d$  die Driftzeit in Millisekunden und  $W_h$  die entsprechende Peakhalbwertsbreite in Millisekunden wider.



**Abb. 5.3.3** Verlauf der Signalintensität von 100 ppb<sub>v</sub> Dichlorethan in Abhängigkeit vom Gitterimpuls. Die Werte für die Auflösung R ergeben sich aus der Ein-Peak-Definition:  $R = t_d/2W_h$

**Tab. 5.3.1** Intensitäten und Auflösungen bei unterschiedlichen Gitteröffnungszeiten

Gitterimpuls/ $\mu\text{s}$	Intensität/pA	Auflösung R	Gitterimpuls/ $\mu\text{s}$	Intensität/pA	Auflösung R
50	11,55	12,2	450	79,96	5,9
100	30,4	11,5	600	84,98	4,4
150	50,08	10,7	750	85,35	3,2
200	61,2	9,3	900	84,2	n.b.
300	71,53	8,1			

Die Auflösung der Signale nimmt mit zunehmender Gitteröffnungszeit von 12,2 bei 50  $\mu\text{s}$  bis 3,2 bei 750  $\mu\text{s}$  kontinuierlich ab. Bei Gitteröffnungszeiten >750  $\mu\text{s}$  sind die Peaks stark überlappt und die Auflösung mathematisch nicht mehr bestimmbar. In diesem Fall deutet lediglich eine „Schulter“ auf die Anwesenheit von Chlorid-Ionen hin. Für die nachfolgenden Kalibrationen wurden aufgrund der einwandfreien Auflösung und der genügend hohen Intensitäten Gitteröffnungszeiten von 300  $\mu\text{s}$  gewählt.

#### Charakterisierung der Dichlorethan-Permeatoren

Die Stabilitäten der Permeationsraten wurden über einen Zeitraum von 5 Monaten verfolgt. Die Massenverluste und die entsprechenden Permeationsraten wurden 1-2 mal pro Woche ermittelt. Die Konstanz der Permeationsraten, der beiden verwendeten Permeatoren mit den Bezeichnungen DCE 1 und DCE 2 geht aus Abbildung 5.3.4 hervor, in der die permeierte Masse als Funktion der Zeit aufgetragen ist. Über den gesamten Zeitraum ergaben sich konstante Raten bei einer Temperatur von 35°C. Die relativen Standardabweichungen betragen 1,4% bzw. 1,5% (s.Tabelle 5.3.2)

**Tab. 5.3.2** Mittlere Permeationsraten der verwendeten Permeatoren für 1,2-Dichlorethan

Permeator	Permeationsrate/ng/min	rel. Standardabw./%	Länge Permeator/mm
DCE 1	1424,2	1,5	63,5
DCE 2	1286,6	1,4	59,3

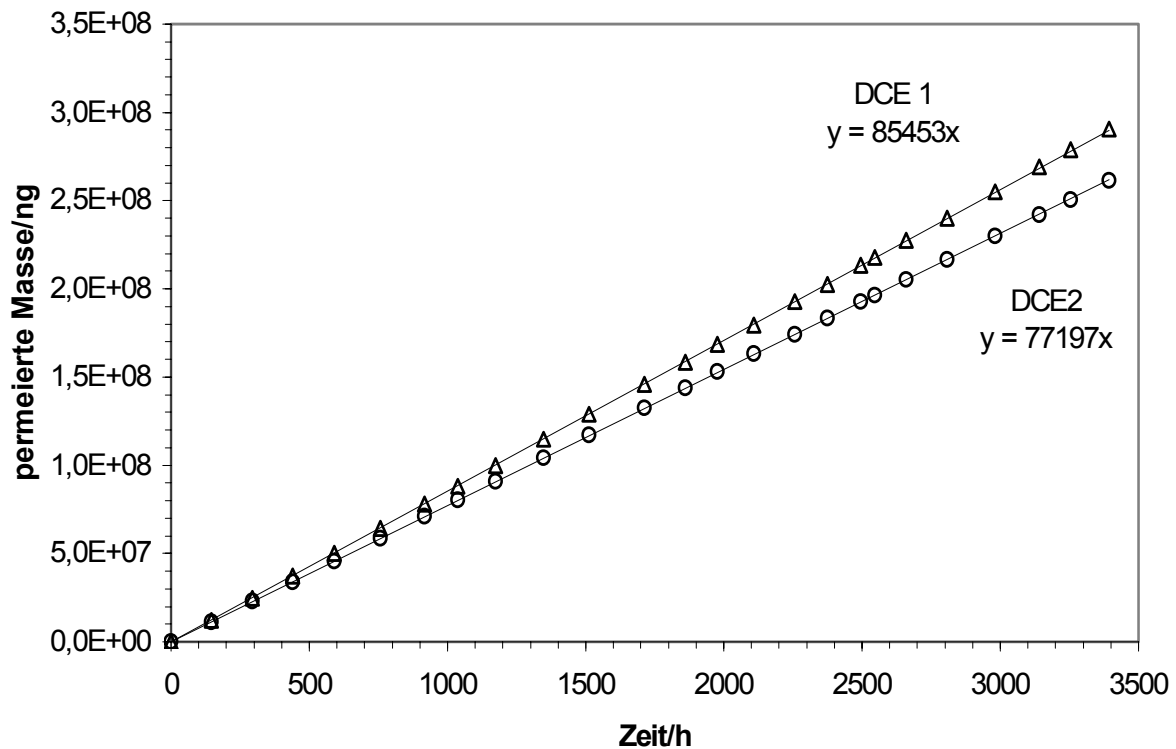


Abb. 5.3.4 Permeationsverläufe der verwendeten Permeatoren von Dichlorethan

### 5.3.2 Einfluß der relativen Luftfeuchte auf den Nachweis von Dichlorethan

Mit Hilfe des in Abbildung 4.1.8.1 dargestellten Aufbaus wurden die Kalibrationen für 1,2-Dichlorethan (> 99,5%, Aldrich) bei 1%, 23%, 50% und 75% relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Der Gasfluß durch die Permeationskammer betrug in jedem Fall 400 ml/min. Durch Variation des Grundgasstromes wurden die Mischungsverhältnisse und Gaskonzentrationen entsprechend den Gleichungen (4.3) und (4.4) eingestellt. Zu jedem eingestellten Mischungsverhältnis wurden 50 Einzelspektren mit einer Scanzeit von 5 Sekunden aufgezeichnet und der Mittelwert der Intensitäten zur Kalibration herangezogen.

Die Kalibrationskurven sind in Abbildung 5.3.5 dargestellt. Sie verdeutlichen den signifikanten Einfluß unterschiedlicher Feuchtegehalte im Dosiergas und weisen einen eindeutigen Trend auf. Die Empfindlichkeiten gehen mit Erhöhung des Wassergehaltes drastisch zurück. Die Bildung der Chlorid-Ionen nach dem dissoziativen Ladungstransfer wird infolge des steigenden Wassergehaltes immer weiter unterdrückt. Die Ursache hierfür ist offensichtlich eine Verschiebung der Gleichgewichtsreaktionen auf die Seite der Reaktant-Ionen. Beeinflusst werden demzufolge auch die Nachweisgrenzen, die in diesem Fall über die dreifache Standardabweichung des Grundrauschens bestimmt wurden und in Tab. 5.3.4 aufgeführt sind. Von 2% auf 75% r.F. erhöht sich die Nachweisgrenze um fast das Sechsfache. Einzelspektren bei einem Mischungsverhältnis von 183 ppb<sub>v</sub> sind in Abbildung 5.3.6 dargestellt.

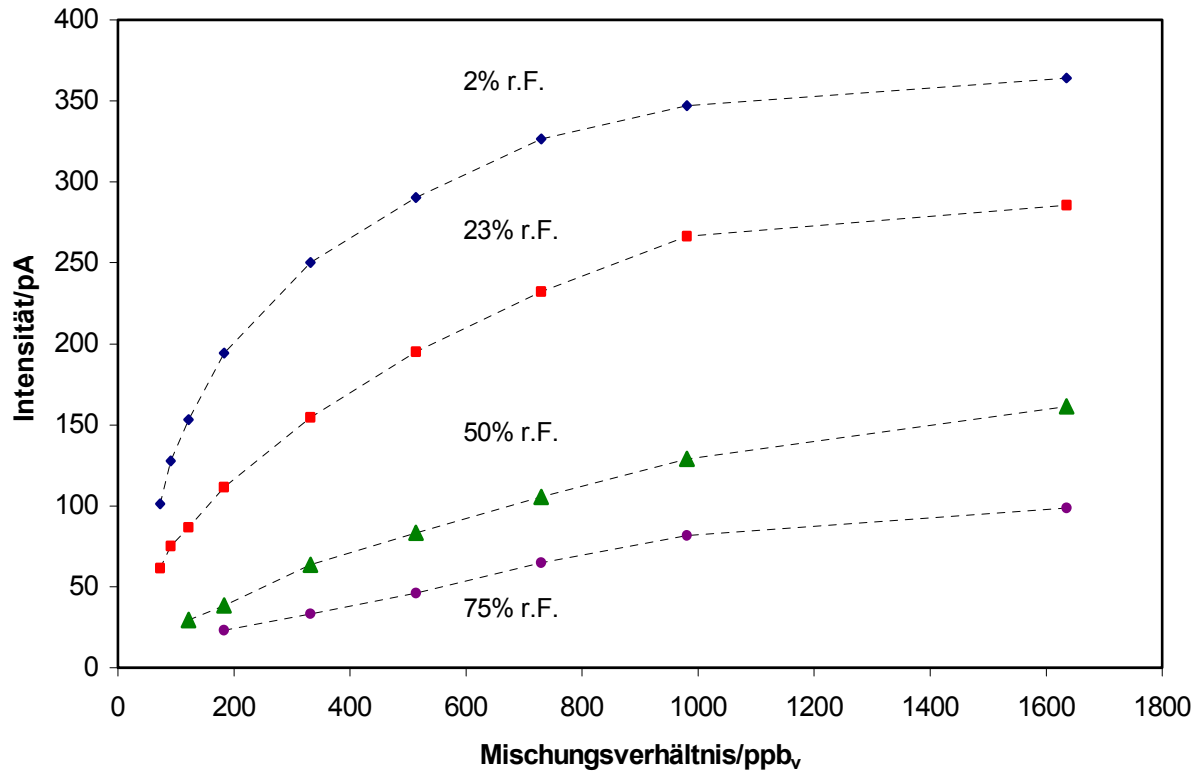


Abb. 5.3.5 Kalibrationskurven von Dichlorethan bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten

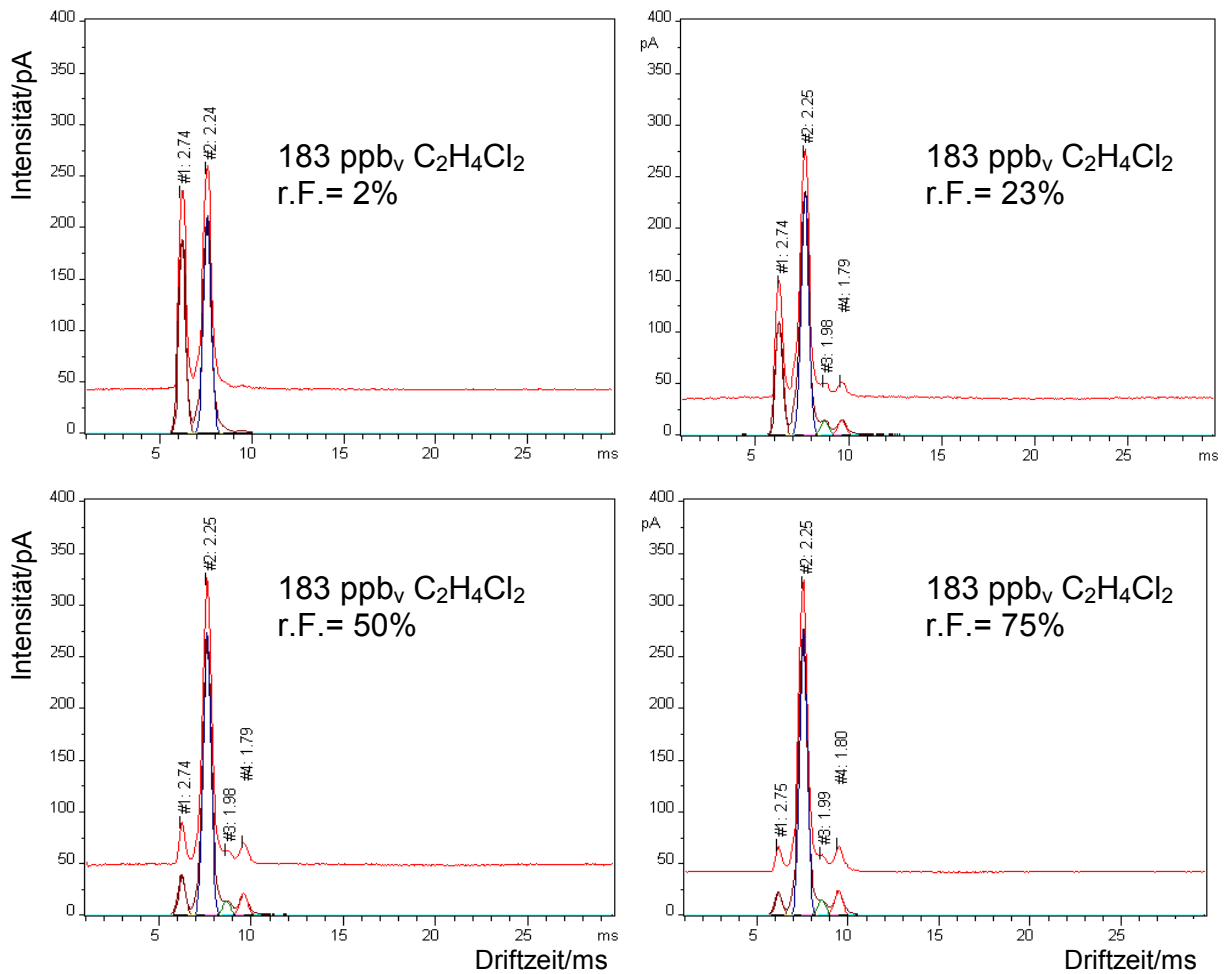


Abb. 5.3.6 Einzelspektren von Dichlorethan bei 2%, 23%, 50% und 75% r.F.



Tab. 5.3.3 Kalibrationsergebnisse von Dichlorethan bei unterschiedlichen rel.Luftfeuchten

Mischungsverhältnis/ ppb <sub>v</sub>	Konzentration µg/m <sup>3</sup>	Intensität/pA K <sub>0</sub> : 1,46 cm <sup>2</sup> /Vs	Standardabweichung/ pA	rel.Standardabweichung/% RSA	Anzahl der Messungen n
<b>2,0%±0,2 r.F.</b>					
73	322,5	101,26	1,0567	1,04	50
91	402,0	127,70	1,1127	0,87	50
122	539,0	153,42	1,6167	1,05	50
183	808,5	194,18	1,4304	0,74	50
332	1466,7	250,16	1,5828	0,63	50
514	2270,8	290,3	1,7001	0,59	50
730	3225,0	326,41	1,6967	0,52	50
981	4333,9	346,97	1,8308	0,53	50
1635	7223,2	364,21	1,9416	0,53	50
<b>23%±0,2 r.F.</b>					
73	322,5	61,34	1,7068	2,78	50
91	402,0	75,18	1,8410	2,45	50
122	539,0	86,52	2,3844	2,76	50
183	808,5	111,37	3,4430	3,09	50
332	1466,7	154,56	4,5736	2,96	50
514	2270,8	195,07	4,3502	2,51	50
730	3225,0	232,31	3,5940	1,98	50
981	4333,9	266,31	3,5467	1,33	50
1635	7223,2	285,80	3,3370	1,17	50
<b>50%±0,2 r.F.</b>					
122	539,0	29,42	1,3658	4,64	50
183	808,5	38,47	1,3115	3,41	50
332	1466,7	63,52	2,2884	3,60	50
514	2270,8	83,24	2,8490	3,85	50
730	3225,0	105,64	2,8149	2,75	50
981	4333,9	128,72	3,6472	2,83	50
1635	7223,2	161,23	2,5994	1,56	50
<b>75%±0,2 r.F.</b>					
183	808,5	23,0	1,04	4,50	50
332	1466,7	33,43	1,8193	5,44	50
514	2270,8	46,14	1,6843	3,89	50
730	3225,0	65,08	1,6163	3,72	50
981	4333,9	81,71	2,5421	3,11	50
1635	7223,2	98,74	3,6338	3,68	50

Tab. 5.3.4 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen von Dichlorethan in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit

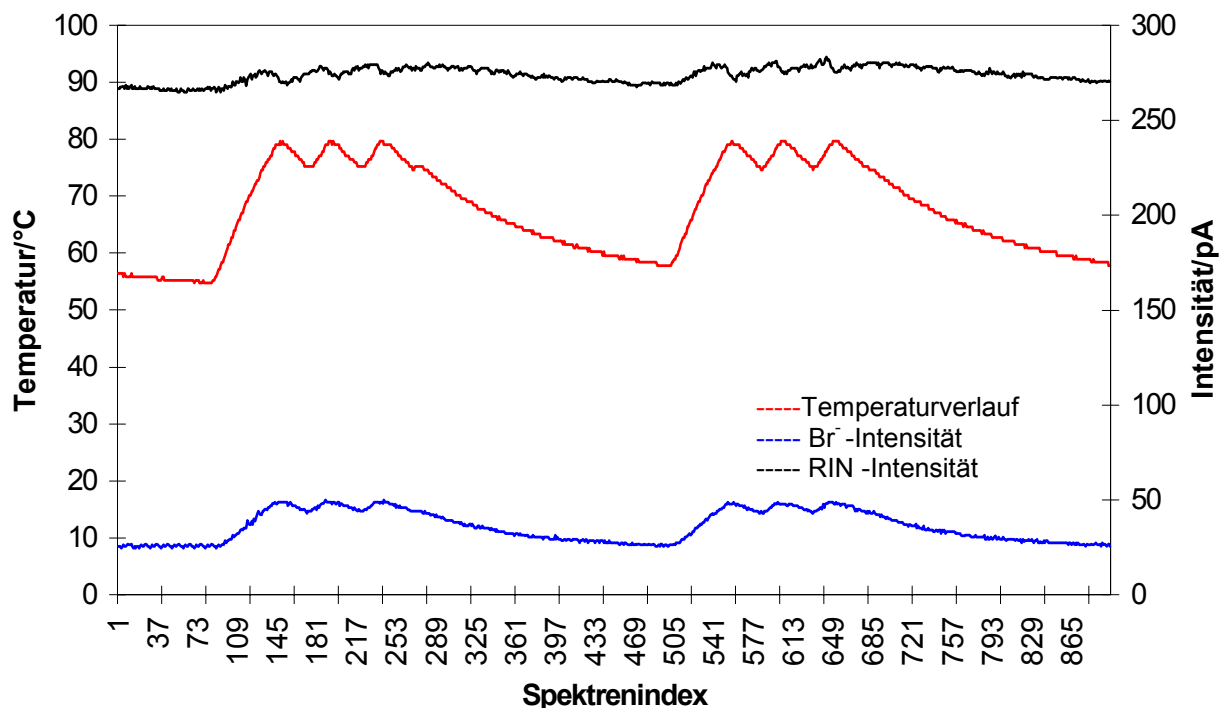
rel. Luftfeuchtigkeit/%	Nachweisgrenze X <sub>NG</sub>		Bestimmungsgrenze X <sub>BG</sub>	
	ppb <sub>v</sub>	µg/m <sup>3</sup>	ppb <sub>v</sub>	µg/m <sup>3</sup>
2,0 ± 0,2	32	141,4	96	424,1
23 ± 0,2	50	220,9	150	662,7
50 ± 0,2	83	366,7	249	1100,0
75 ± 0,2	186	821,7	558	2465,2

### 5.3.3 Optimierung der Geräteparameter für Methylbromid

#### Einfluß der Temperatur

Die Produkt-Ionen von Methylbromid werden analog den Produkt-Ionen von Dichlorethan mit einer dissoziativen Ladungsübertragungsreaktion gebildet. Aufgrund des größeren Stoßquerschnitts und der größeren Masse des Bromid-Ions hat es längeren Driftzeiten als das Chlorid-Ion. Die Driftzeiten der Bromid-Ionen liegen bei Temperaturen von 55°C bei 7,58 ms und bei 80°C bei 6,88 ms. Die Peaks der Reaktant-Ionen verschieben sich in diesem Temperatur-Intervall von 8,4 ms auf 7,58 ms (s. Abb 5.3.8).

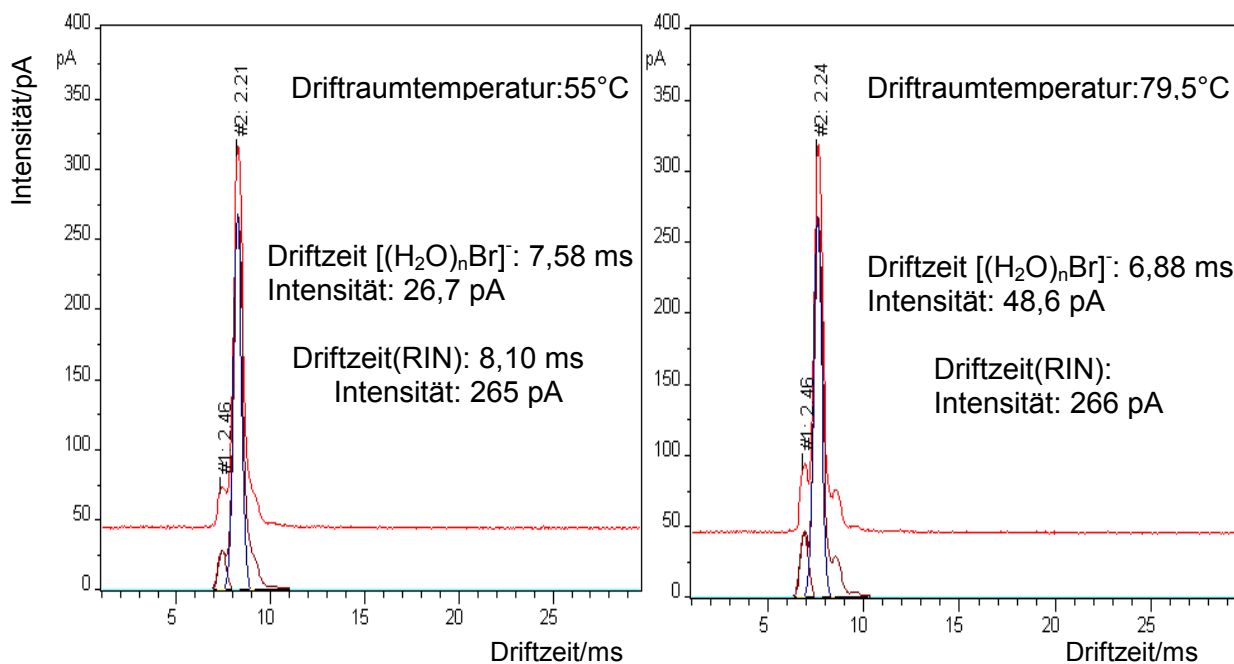
Mit zunehmender Temperatur beobachtet man neben dieser Peak-Verschiebung auch eine Erhöhung der Intensität des Bromid-Ionen-Signals. Der Temperaturverlauf der Signalintensität des Bromid-Ions ist in Abbildung 5.3.7 dargestellt. Die Konzentration von Methylbromid wurde mit Hilfe des Permeationsverfahrens auf 3,5 ppm<sub>v</sub> eingestellt. Die relative Luftfeuchtigkeit betrug konstant 10% bei einer Lufttemperatur von 23°C.



**Abb.5.3.7** Verlauf der Signalintensitäten des Produkt-Ionen-Signals von Methylbromid in Abhängigkeit von der Driftraumtemperatur. Konzentration und rel. Luftfeuchtigkeit wurden konstant auf 3 ppm<sub>v</sub> bzw. 10% gehalten. Der Gitterimpuls betrug 300 µs.

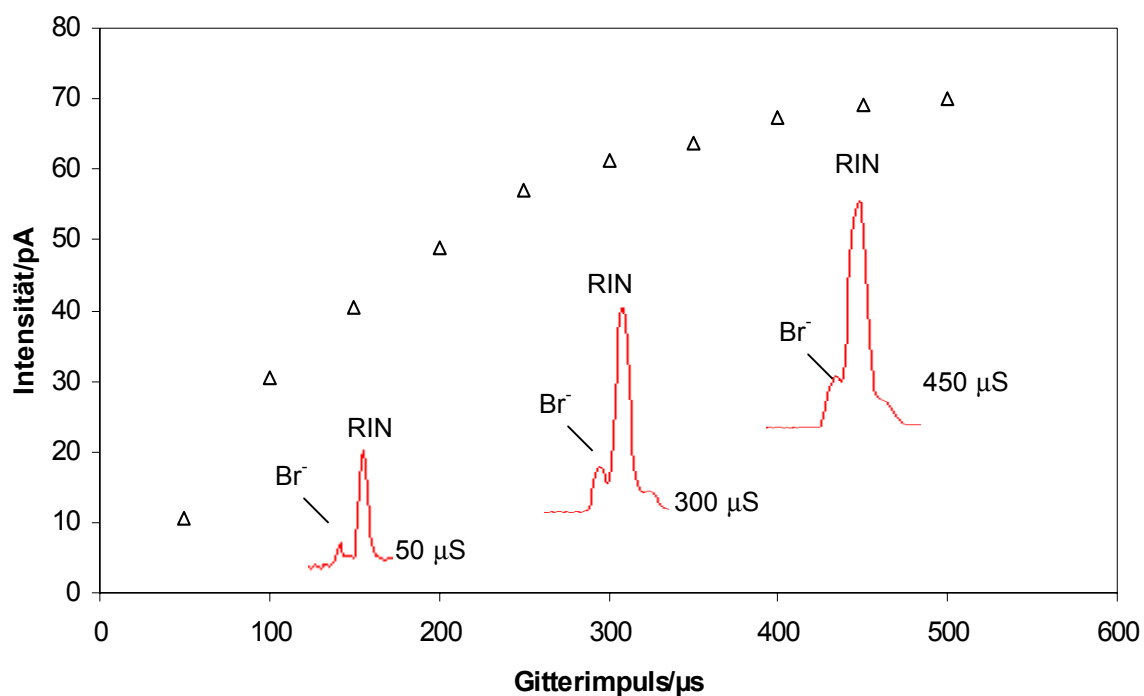
Wie aus dem Temperaturverlauf hervorgeht, ist die Intensität des Bromid-Ionen-Signals bei eingeschalteter Driftraumheizung fast doppelt so hoch wie bei ausgeschalteter Driftraumheizung. Der Grund für diesen Intensitätsanstieg ist eine abnehmende Clusterung der Reaktant-Ionen mit freien Wassermolekülen.

Für einen effektiven dissoziativen Ladungstransfer liegen dadurch günstigere sterische Verhältnisse vor.



**Abb. 5.3.8** Einzelspektren von Reaktant- und Produkt-Ionen von Methylbromid bei aus- und eingeschalteter Driftraumheizung.

### Einfluß des Gitterimpulses



**Abb. 5.3.9** Verlauf der Signalintensität von 5,4 ppm<sub>v</sub> Methylbromid in Abhängigkeit vom Gitterimpuls

Um eine maximale Peakintensität bei genügend hoher Auflösung zu erreichen, wurden die Gitteröffnungszeiten im Bereich von 50 – 500  $\mu\text{s}$  bei konstanter Konzentration von Methylbromid variiert (Abb. 5.3.9). Die Intensitäten des Bromid-Ionen-Signals steigen bis 500  $\mu\text{s}$  von 10 pA bis 70 pA kontinuierlich an. Bei Gitteröffnungszeiten von  $> 300 \mu\text{s}$  ist die Peakverbreiterung so stark, daß beide Peaks fast ineinander übergehen und lediglich eine Schulter auf die Anwesenheit von Bromid-Ionen hindeutet. Für die nachfolgenden Kalibrationen wurden deshalb Gitteröffnungszeiten von 300  $\mu\text{s}$  gewählt. Die Peak-Intensitäten und die resultierenden Auflösungen sind in der Tabelle 5.3.4 aufgeführt.

**Tab. 5.3.4** Intensitäten und Auflösungen bei unterschiedlichen Gitteröffnungszeiten

Gitterimpuls/ $\mu\text{s}$	Intensität/pA	Auflösung R	Gitterimpuls/ $\mu\text{s}$	Intensität/pA	Auflösung R
50	10,6	11,6	300	61,3	5,79
100	30,41	10,3	350	63,67	n.b.
150	40,56	8,9	400	67,33	n.b.
200	48,8	8,0	450	69,1	n.b.
250	56,92	7,0	500	70,0	n.b.

### 5.3.4 Einfluß der relativen Luftfeuchte auf den Nachweis von Methylbromid

Für die Kalibration von Methylbromid wurde ein Permeator der Firma Aero Laser mit der Bezeichnung HRT-02.20-4015/U verwendet. Bei 40°C ergaben sich konstante Permeationsraten von 10,14  $\mu\text{g}/\text{min}$  über einen Zeitraum von 8 Wochen.

Vergleicht man die Kalibrationskurven in Abbildung 5.3.10 mit denen von Dichlorethan, so fallen einige gravierende Unterschiede auf. Insgesamt gesehen sind für die vier verschiedenen Luftfeuchtegehalte wesentlich geringere Empfindlichkeiten festzustellen. Die Sättigungen sind bei 23%, 50% und 75% r.F. selbst bei Mischungsverhältnissen von 6,5 ppm<sub>v</sub> noch nicht erreicht. Besonders auffällig ist, daß es offensichtlich keinen einheitlichen Trend des Response hinsichtlich zu- oder abnehmender Wassergehalte im Dosiergas gibt. Treten bei Dichlorethan die höchsten Empfindlichkeiten bei Luftfeuchten um 2% auf, so ist in diesem Fall nur eine sehr geringe Steigung bis 2 ppm<sub>v</sub> zu beobachten. Eine höhere Konzentration führt zu keinem weiteren Intensitätsanstieg. Die höchste Empfindlichkeit wird in diesem Fall bei 23% r.F. erreicht. Höhere Luftfeuchten als 23% r.F. wirken sich nachteilig auf den Response aus. Die Nachweisgrenzen liegen in diesem Fall sehr nahe beieinander und können mit 0,5 in ppm<sub>v</sub> angegeben werden.

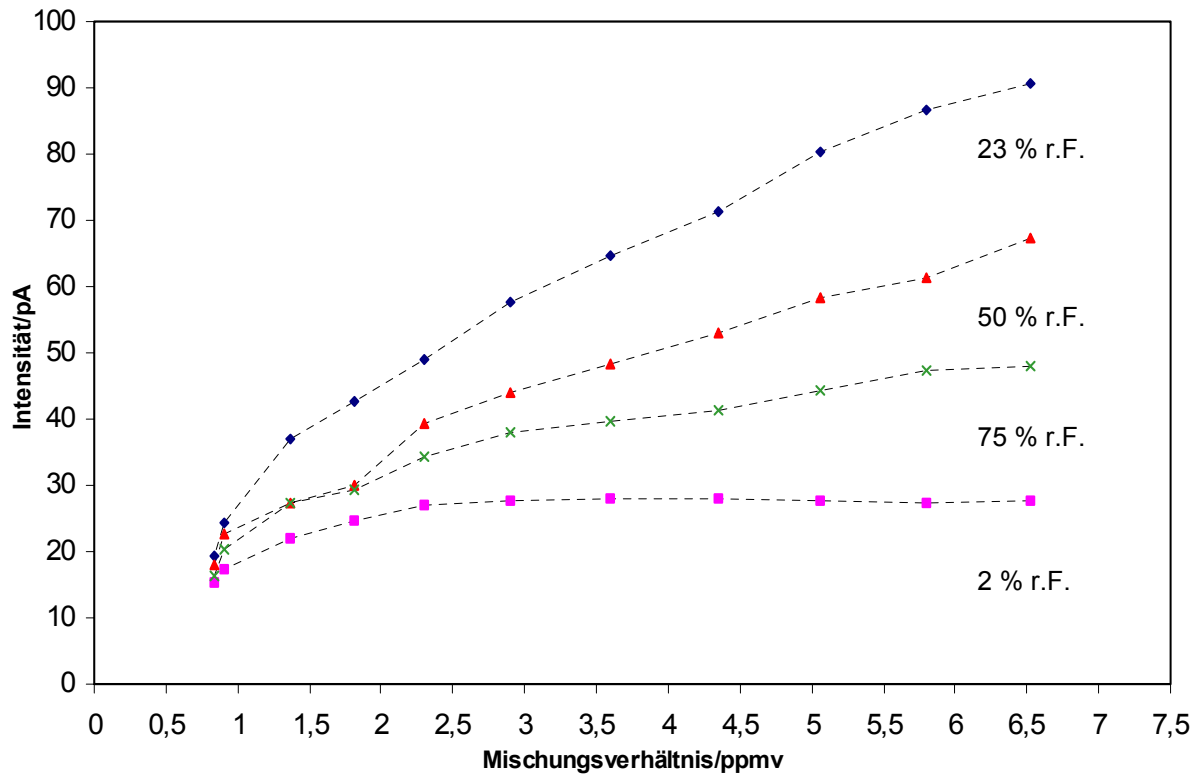


Abb. 5.3.10 Kalibrationskurven von Methylbromid bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten

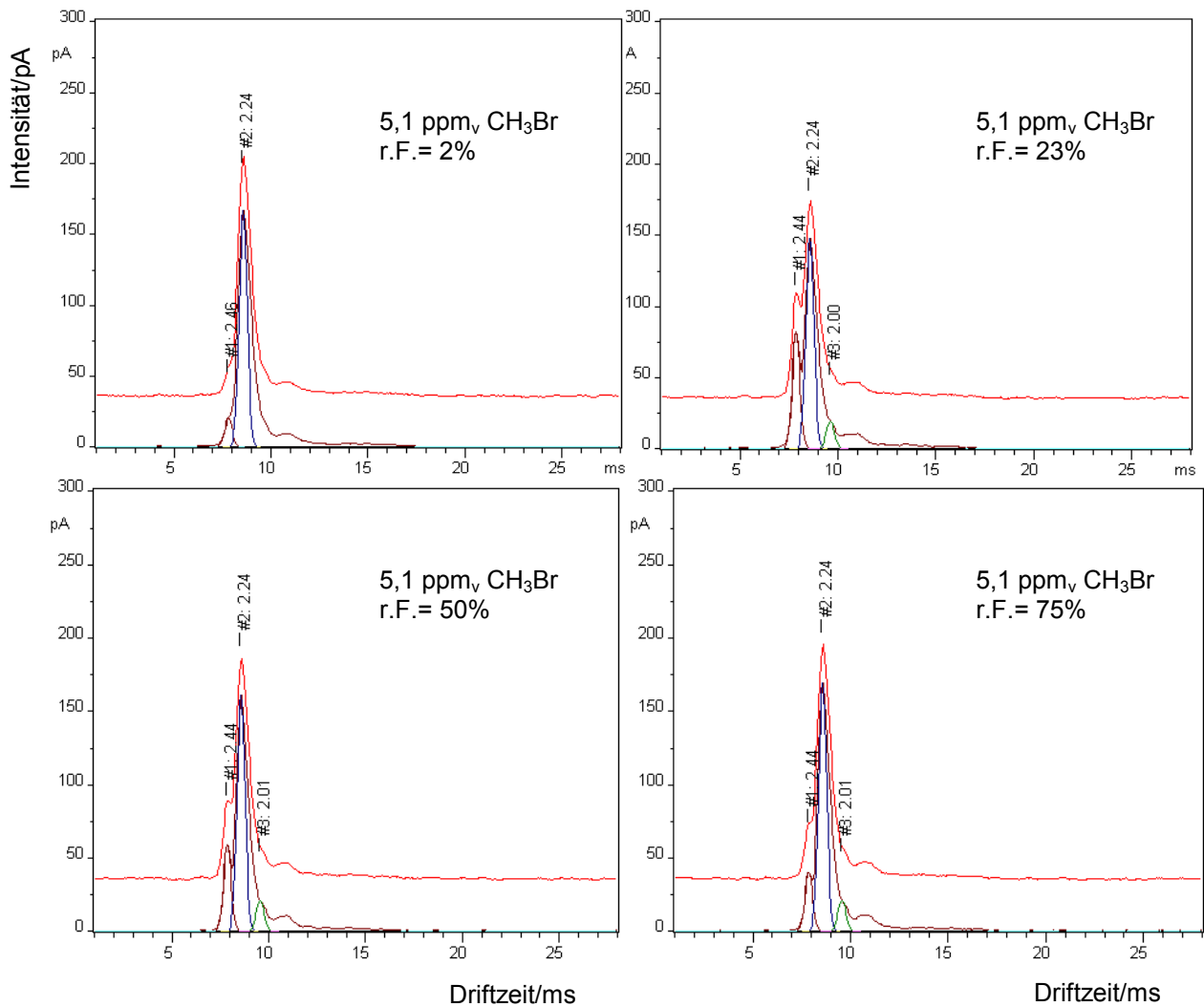


Abb. 5.3.11 Einzelspektren von Methylbromid bei 2%, 23%, 50% und 75% rel. Luftfeuchtigkeit

Die Kalibrationsmessungen von Dichlorethan und Methylbromid zeigen, daß sowohl die Temperatur als auch die relative Luftfeuchtigkeit einen entscheidenden Einfluß auf die Empfindlichkeit des Nachweises haben können. Die Ursachen hierfür sind in der Beeinflussung der Ionenbildung und der Gleichgewichtseinstellungen der komplexen Reaktionsabläufe im Reaktionsraum des Spektrometers zu suchen. Die genauen Vorgänge können im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Hierzu bedarf es der Kombination eines IMS, gekoppelt mit einem Massenspektrometer, das die Identifizierung der Ionencluster erlauben sollte.