6 Versuchsaufbau

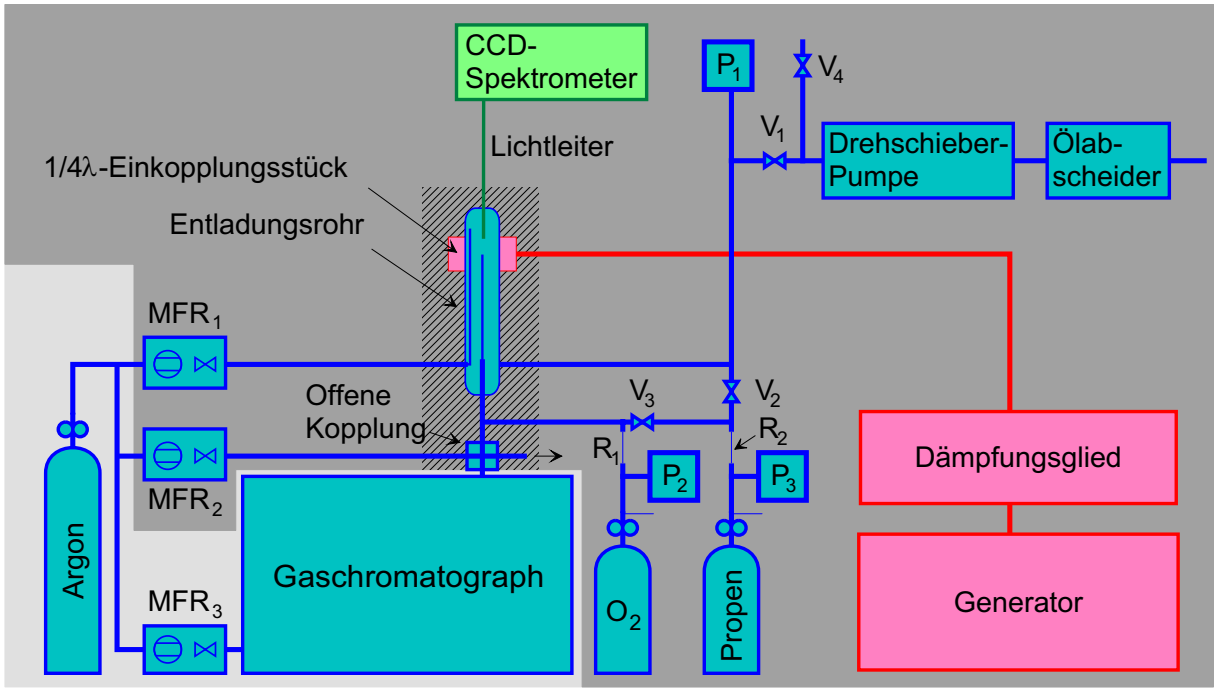
6.1 Übersicht

Im Verlauf dieser Dissertation ist ein MIP-MED entwickelt und in einem **G**as**c**hromatographen (**GC**) vom Typ Perkin Elmer Autosystem integriert worden. Um das neu entwickelte und für die Gaschromatographie optimierte System von den bisher zur qualitativen Analytik eingesetzten MIP-MED´s zu unterscheiden, wird der Detektor im folgenden als **GC-MIP-MED** bezeichnet. Abbildung 6.1-1 zeigt ein Übersichtsschema des gesamten Versuchsaufbaus. Das zur Plasmaerzeugung benötigte Argon wird einer Gasflasche entnommen. Ein Teil des Gases wird über eine offene Kopplung [42] in das mikrowelleninduzierte Plasma überführt. Die offene Kopplung dient dazu, die chromatographische Säule im Gaschromatographen an den Detektor anzuschießen, ohne dass es zu Verunreinigungen durch Luft kommen kann. Der andere Teil des Gases wird direkt in das Plasma eingeleitet. Zur Flussregulierung dienen elektronische Massenflussregler (MFR_1, MFR_2, MFR_3). Damit der Detektor weitgehend frei von Memory-Effekten arbeiten kann, wird dem Gasstrom aus der offenen Kopplung eine geringe Sauerstoffmenge beigemischt. Der Sauerstoffstrom ist so gering, dass er nicht über Massenflussregler, sondern nur über den Vordruck (gemessen mit P_2) einer Restriktion (R_1) geregelt werden kann. Das Gas wird anschließend mit Hilfe einer Drehschieberpumpe aus dem Detektor abgepumpt. Der Druck im Entladungsrohr kann über ein Membranventil (V_1) und ein Nadelventil (Gasballastventil V_4) reguliert werden. Zur Druckmessung dient ein kapazitiv arbeitender Absolutdruckmesser.

Das Plasma im Entladungsrohr wird über ein Surfatron generiert, welches vom Generator über ein Koaxialkabel gespeist wird. Die benötigte Mikrowellenleistung liegt bei etwa 30 Watt. Diese Leistung ist für fast alle auf dem Markt erhältlichen Mikrowellengeneratoren entweder zu hoch oder zu niedrig. Um nicht auf Sonderanfertigungen zurückgreifen zu müssen, wird zwischen Generator und Surfatron ein Dämpfungsglied geschaltet. Dieses setzt einen Teil Mikrowellenenergie aus dem Generator in Wärme um. Auf diese Weise kann ein Mikrowellengenerator verwendet werden, der an sich für eine höhere Leistungsausgabe ausgelegt ist (50-250 Watt, siehe Tabelle 5.1-1).

Um den Detektor kalibrieren zu können müssen vor Beginn der eigentlichen Messungen die Signale eines externen Standards gemessen werden. Zu diesem Zweck wird ein exakt definierter Propengasstrom in das Plasma eingeleitet. Die Flussreglung erfolgt analog wie beim Sauerstoff über die Einstellung eines bestimmten Kopfdruckes vor einer Restriktion (R_2). Zur Druckmessung dient der piezoresistive Druckaufnehmer P_3.

Ein Lichtleiter überführt das emittierte Licht des Plasmas in ein CCD-Spektrometer.



- gasdurchflossene Teile
- Optik
- Apparatur zur Mikrowellenerzeugung
- MIP-MED
- Fragmentierungs- und Anregungseinheit

$MFR_{1,2,3}$	=	Massenflussregler Nr. 1, 2, 3
$P_{1,2,3}$	=	Druckmesser Nr. 1, 2, 3
$V_{1,2,3,4}$	=	Ventil Nr. 1, 2, 3, 4
$R_{1,2}$	=	Restriktion Nr. 1 u. 2

Abbildung 6.1-1: Der MIP-MED als GC-Detektor

6.2 Das Spektrometer

6.2.1 Die Auswahl des spektrometrischen Aufzeichnungssystems

Das für die Durchführung der chromatographischen Messungen erforderliche Spektrometer muss folgende Anforderungen erfüllen:

1. Insbesondere Molekülbanden werden nicht nur anhand der Wellenlänge, sondern auch anhand der durch Rotations- und Schwingungsübergänge hervorgerufenen Feinstruktur identifiziert (siehe Abschnitt 3.2). Daher muss das System komplette Spektren in einem Bereich von 200 bis 520 nm aufzeichnen können.

2. Die Aufzeichnung der Einzelspektren muss innerhalb von sehr kurzen Abständen (10 bis 200 ms) erfolgen können. Nur so ist es möglich, mehrere simultan aufgezeichnete Einzelchromatogramme zu erstellen, die auf den Spektraldichten vorgegebener Banden oder Linien basieren.

3. Vor Beginn der Experimente stand noch nicht fest, welche Molekül- und Atomübergänge spektrometrisch nachweisbar sind. Somit ist es wichtig, dass die Wellenlängen frei wählbar sind, auf denen Molekül- und Atomübergänge anhand von Intensitäts- oder Spektraldichteänderungen gegen die Zeit beobachtet werden.

4. Die spektrale Auflösung des Messsystems muss hoch genug sein, um eng beieinanderliegende Linien und Banden unterscheiden zu können.

5. Der lineare Messbereich sollte bezüglich der Spektraldichte sehr hoch sein, da in der Chromatographie oftmals sehr kleine neben sehr großen Signalen gemessen werden müssen.

6. Die Kosten für das Spektrometer sollten möglichst niedrig sein.

Die an das Spektrometer gestellten Anforderungen können nur von Polychromatoren mit Charge-Coupled-Device-Sensoren (CCD-Sensoren) oder Photodiodenarray-Sensoren erfüllt werden. Herkömmliche CCD-Sensoren verfügen allerdings nur über einen unzureichenden linearen Spektraldichtemessbereich, wohingegen Standard-Photodiodenarray-Sensoren eine wesentlich geringere Zahl an Einzelsensoren besitzen. Daher mangelt es preiswerten CCD-Systemen an linearem Spektraldichtemessbereich und Photodiodenarray-Systemen an Auflösung, um den Anforderungen an das Spektrometer zu genügen. Da für die Überprüfung der Eignung der Messmethode für die Chromatographie der lineare Messbereich bezüglich der

Spektraldichte nicht so wichtig ist, wie eine ausreichende spektrale Auflösung der Spektren, wurde ein preiswertes CCD-System gewählt.

6.2.2 Die Spektrometerhardware

Als Spektrometer kommt ein modifizierter Prototyp der Firma Polycon zum Einsatz. Hierbei handelt es sich um einen Polychromator mit 4 Charge-Coupled-Device-Sensoren (CCD-Sensoren). Ursprünglich handelte es sich um ein Gerät mit integrierter Auswerteelektronik, welches über die parallele Schnittstelle mittels einer auf Microsoft DOS® basierenden Software gesteuert wurde. Allerdings genügte weder die Elektronik noch die Software den Anforderungen, um die gewünschten Messungen durchführen zu können (siehe Abschnitt 6.2.1). Die Elektronik war zu langsam und die Software nicht in der Lage, über längeren Zeitraum die Intensitäten oder Spektraldichten auf mehreren Wellenlängenbereichen aufzuzeichnen. Daher ist die ursprüngliche Auswerteelektronik durch eine der Firma IoSys ersetzt worden.

Die neue Elektronik besteht aus einem Operationsverstärker, welcher im Spektrometer integriert ist, und einer Steuer- und Analog/Digital(A/D)-Wandlerkarte, welche die CCD-Sensoren ansteuert und die analogen CCD-Signale in digitale Daten umwandelt. Bei der Steuer- und A/D-Wandlerkarte handelt es sich um eine ISA-Karte, die für den Betrieb unter Microsoft DOS 6.2® ausgelegt ist. Beigefügt waren Routinen zur Ansteuerung unter Borland Turbo Pascal 7.0®. Um auf die Daten aus dem Spektrometer dennoch unter Windows 2000® direkt zugreifen zu können, wurde der zur Spektrometersteuerung verwendete Computer mit einem Windows 2000® tauglichen Rechner verbunden (siehe Abbildung 6.2-1). Für den Steuerrechner des Spektrometers musste unter Turbo Pascal 7.0® ein Übertragungsprogramm erstellt werden. Um die Daten unter Windows 2000® effektiv weiterverarbeiten zu können war zusätzlich die Programmierung einer umfangreichen Windows-Anwendung unter Borland Delphi 5® erforderlich.

Tabelle 6.2-1: Technische Daten des verwendeten Spektrometers

Spektrometertyp	Polychromator mit CCD-Sensoren
Anzahl der CCD-Zeilen	4
Pixelzahl pro CCD-Zeile	2048
Spektrale Auflösung	< 0,1 nm
Maximaler Drift in der Wellenlänge	< 0,2 nm
Auflösung des Analog-Digital-Wandlers	12 Bit
Geschwindigkeit	14 ms pro Spektrum

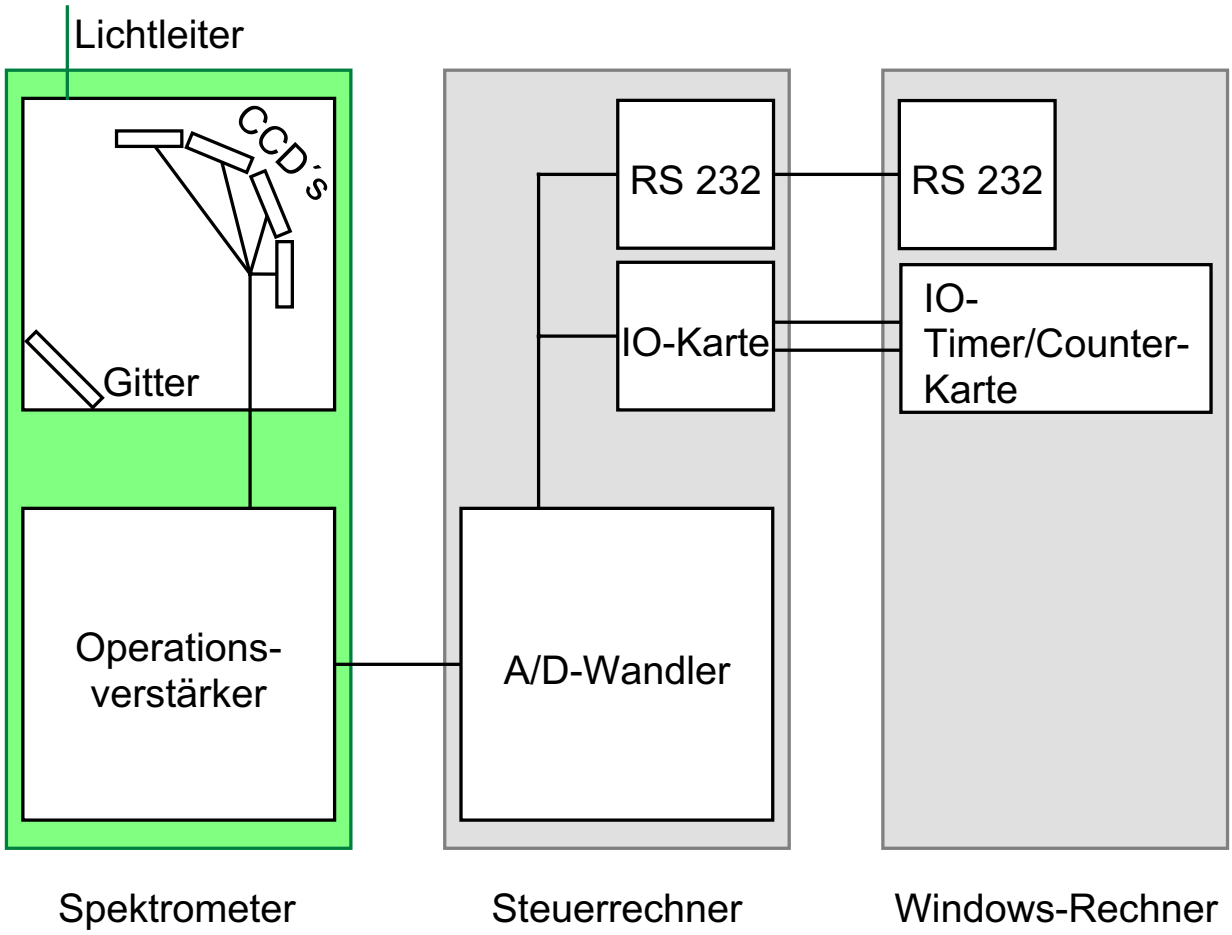


Abbildung 6.2-1: Verknüpfung der Spektrometerhardware

6.3 Die Fragmentierungs- und Anregungseinheit

In der Fragmentierungs- und Anregungseinheit (siehe Abbildung 6.3-1) werden die Substanzen, die die GC-Säule verlassen, zersetzt. In Folge von Fragmentierungs- und Rekombinationsreaktionen bilden sich meist zweiatomige Reaktionsprodukte (siehe Abschnitt 3.1.2 und 3.1.3). Diese senden das Licht aus, welches das Spektrometer als Emissionsspektrum detektiert. Die Fragmentierungs- und Anregungseinheit besteht aus einem Entladungsrohr aus Glas, in dem sich das Plasma befindet. Die Mikrowellenenergie zur Aufrechterhaltung des Plasmas wird über ein Surfatron eingespeist. Zur Zündung des Plasmas dient eine elektrische Zündvorrichtung im Zündkopf über dem Surfatron. Die chromatographische Säule wird über eine beheizte offene Kopplung mit dem Entladungsrohr verbunden. Das gesamte Entladungsrohr befindet sich in einem Faradayschen Metallkäfig, so dass keine Mikrowellenleistung aus der Atomisierungs- und Anregungseinheit entweichen kann.

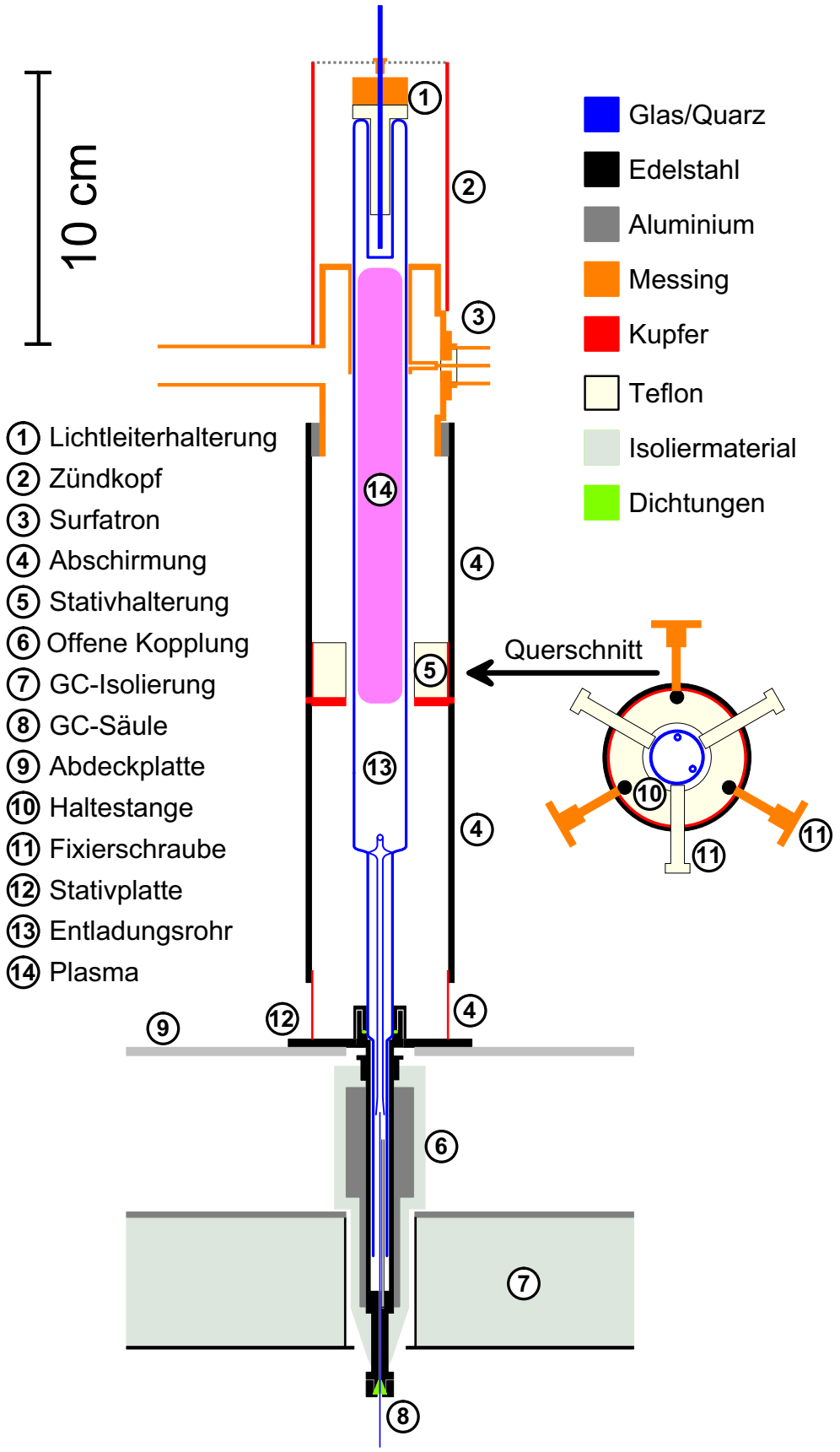


Abbildung 6.3-1: Querschnitt durch die Fragmentierungs- und Anregungseinheit

6.3.1 Das Entladungsrohr

Das Entladungsrohr ist eine Borosilikatglasküvette, in der das Plasma brennt. Abbildung 6.3-2 zeigt die Gesamtkonstruktion. Es ist mit einem System zur Zufuhr der verschiedenen Gase ausgestattet. Am oberen Ende ist ein Beobachtungsfenster (Abbildung 6.3-2, ②) eingelassen. Um auch Linien und Banden im ultravioletten Bereich beobachten zu können besteht das Beobachtungsfenster aus Quarz. Das Quarzfenster ist über einen Quarz-Glas-Übergang mit dem Borosilikatglasrohr verschmolzen.

Das Plasmagas Argon wird am oberen Ende in die Glasküvette eingeleitet (Abbildung 6.3-2, ①). Die Regelung des Gasstromes erfolgt über den Massenflussregler MFR1 (siehe Abbildung 6.1-1). Wenn Massenflussregler gegen einen hohen Unterdruck arbeiten, unterliegt der Gasstrom starken Schwankungen, da die Regelgeschwindigkeit des Magnetventils nicht ausreicht. Aus diesem Grund ist am Anfang der Zuleitung eine Restriktion (Abbildung 6.3-2, ⑧) eingeschmolzen worden.

Die Probe wird zunächst mit Argon vermischt über die Probeneinlasskapillare eingesaugt. Hier erfolgt auch die Beimengung von Sauerstoff, der über den Sauerstoffeinlass (Abbildung 6.3-2, ④) zugeführt wird. Der externe Standard, Propen, gelangt während der Kalibrationsphase ebenfalls über den Einlass ④ in das Entladungsrohr. Das Gemisch von Argon und Sauerstoff mit der Probe oder dem externen Standard wird mitten in die Plasmazone eingeleitet (Abbildung 6.3-2, ③ und Abbildung 6.3-1). Daher ist die Probenkonzentration im oberen Bereich des Plasmas geringer als im unteren Bereich. So wird ein Löschen des Plasmas durch größere Probenmengen verhindert.

Nachdem das Gasgemisch das Plasma verlassen hat, wird es über den Ansaugstutzen für die Vakuumapparatur aus dem Entladungsrohr gesaugt. Der Ansaugstutzen besteht zum Teil aus Metallwellschlauch, der mit dem Glas verschmolzen ist. Dadurch wird die Gefahr gebannt, das Entladungsrohr beim Anschluss an die Vakuumapparatur durch Zugbelastung zu zerstören.

Die gesamte Entladungsrohrkonstuktion ist aus einem Stück gefertigt. Auf diese Weise sind Dichtigkeitsprobleme durch eine große Anzahl von Verschraubungen von vorne herein ausgeschlossen.

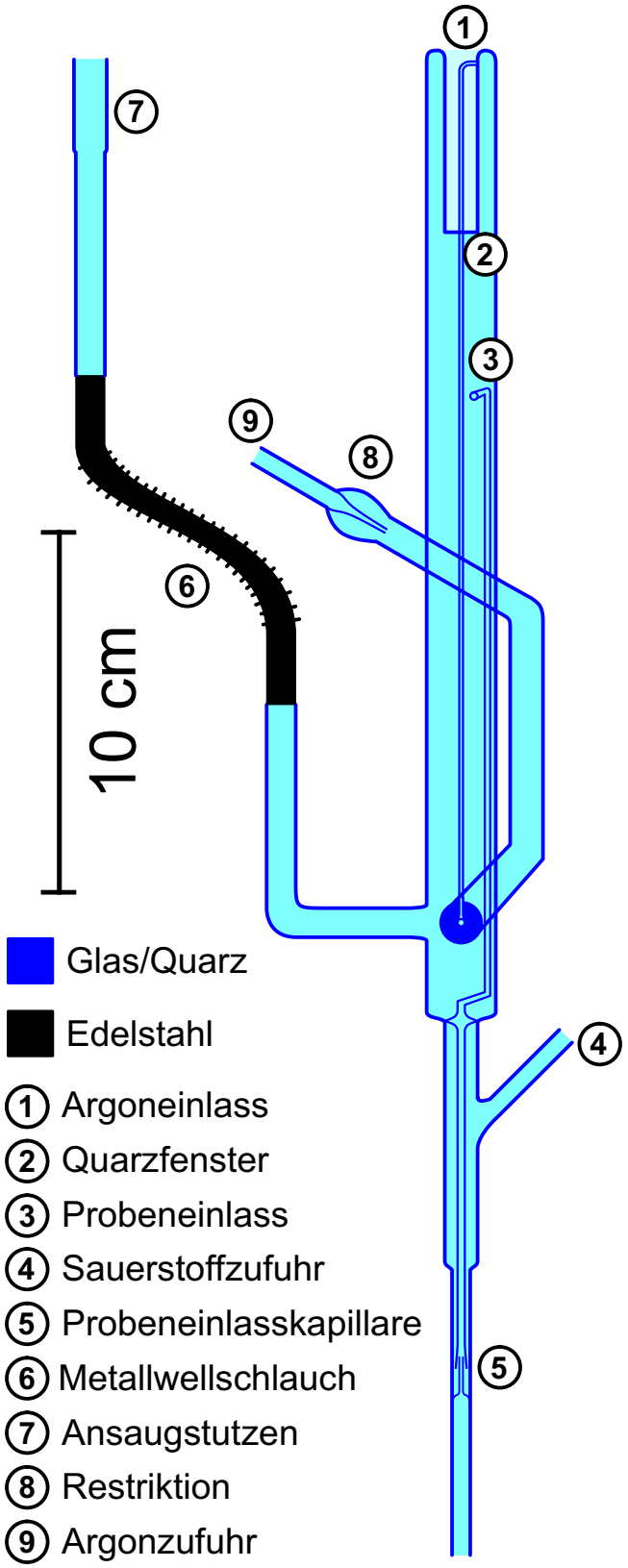


Abbildung 6.3-2: Entladungsrohr

6.3.2 Die Zündvorrichtung

Das Gasgemisch im Entladungsrohr enthält zu wenige geladene Teilchen um allein durch die eingespeiste Mikrowellenstrahlung ein Plasma zünden zu können. Sobald ein Funke oberhalb des Surfatrons außen am Entladungsrohr vorbeischlägt, reicht die elektromagnetische Induktion aus um das Plasma zu zünden. So wurde aus einem Kupferrohr ein Zündkopf gefertigt, der über ein Zündkabel mit einer Zündvorrichtung verbunden ist. Die Zündvorrichtung besteht aus einer Autozündspule, welche über eine Tyristorschaltung angesteuert wird. Der geerdete Kupferzylinder schirmt die Umgebung vor den durch die Zündfunken und die Mikrowellen verursachten elektromagnetischen Störungen ab. Zudem verhindert die sorgfältige Abschirmung Sach- und Personenschäden durch die eingesetzte Hochspannung. Die verwendete Konstruktion erwies sich diesbezüglich als sehr sicher.

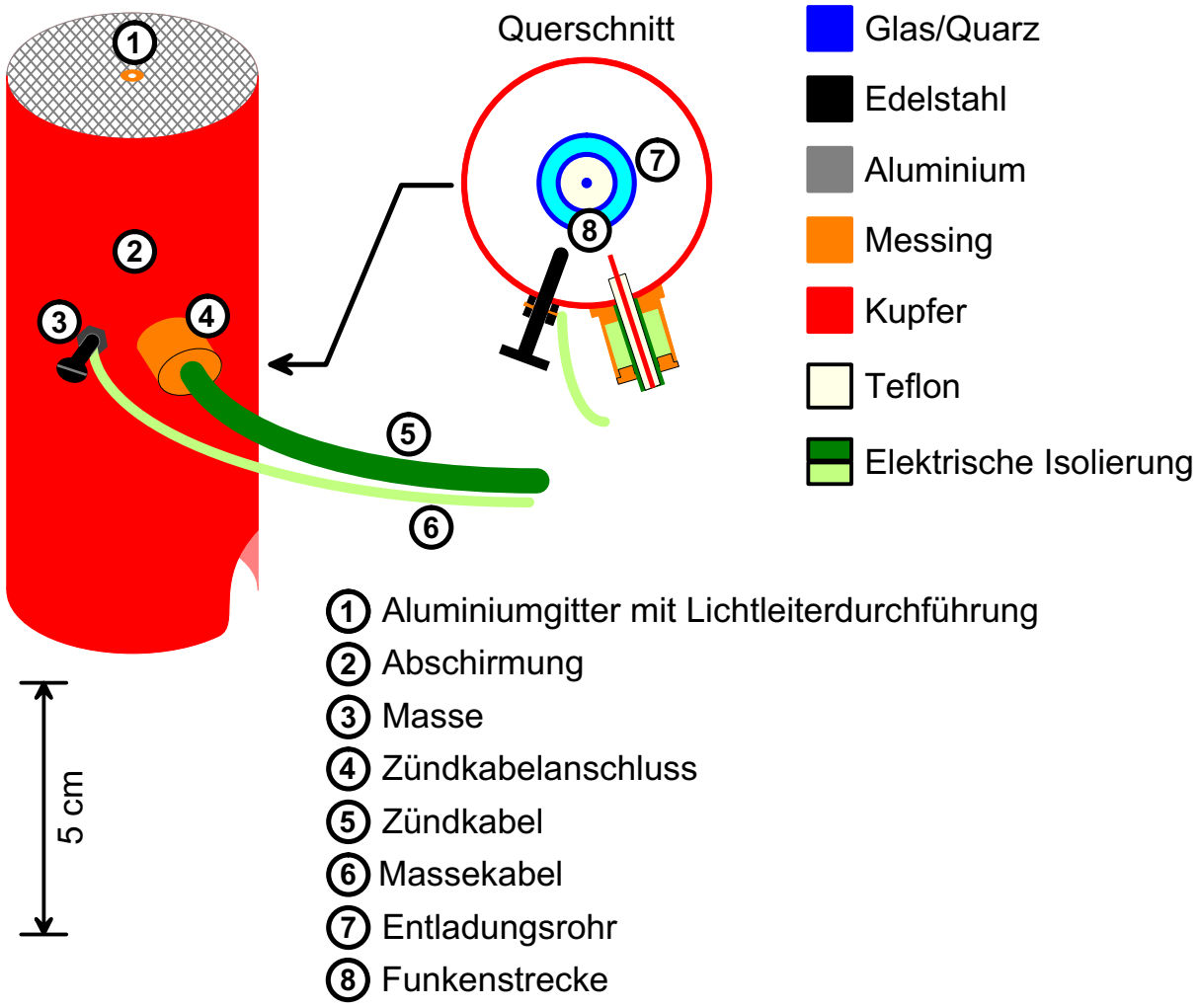


Abbildung 6.3-3: Zündkopf

6.3.3 Die Lichtleiterbefestigung

Der Lichtleiter wird, von einem Teflonstopfen geführt, bis kurz vor das Quarzfenster des Entladungsrohres geschoben. Hier misst man die höchsten Intensitäten des durch das Plasma emittierten Lichtes. Damit der Lichtleiter immer exakt an die gleiche Position geschoben werden kann, ist er mit einer Fixierschraube an einer Messingscheibe festgeklemmt. Diese wird durch zwei Schrauben an dem Teflonstopfen fixiert.

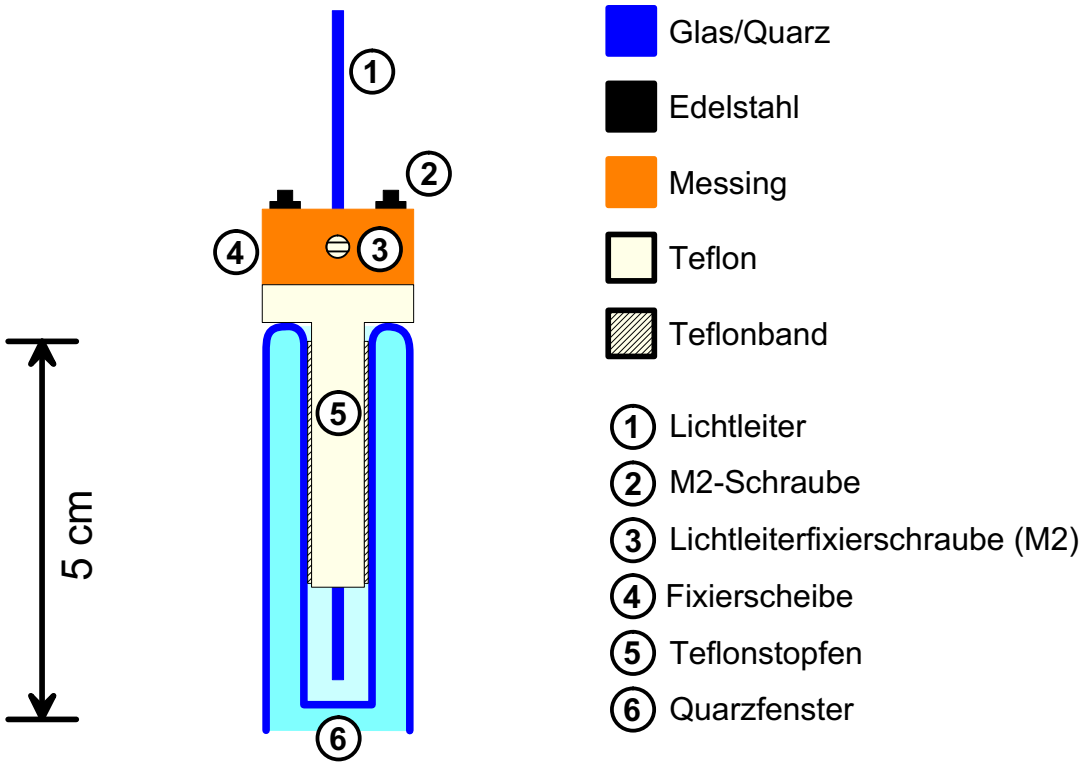


Abbildung 6.3-4: Lichtleiterbefestigung

6.3.4 Die offene Kopplung

Die offene Kopplung dient der kontaminationsfreien Ankopplung der chromatographischen Säule an den GC-MIP-MED. Sie besteht aus dem unteren Teil des Entladungsrohres, welches in einem Heizblock steckt (siehe Abbildung 6.3-5, ④).

Der offenen Kopplung werden 50 ml/min Argon zugeführt. Die Argonzufuhr ist so konstruiert, dass das Argon zunächst auf die gleiche Temperatur gebracht wird, wie das Entladungsrohrende. Zu diesem Zweck passiert das Argon zunächst eine längere Heizstrecke, bevor es eingeleitet wird (siehe Abbildung 6.3-6, ④ und ⑤). Das Argon wird etwas unterhalb des Endes der GC-Säule vor die Probeneinlasskapillare in das untere Ende des Entladungsrohres überführt. Der Gasstrom aus der chromatographischen Säule und ein Teil des Argon wird auf Grund des Unterdrucks im Entladungsrohr durch die Probeneinlasskapillare gesaugt (siehe Abbildung 6.3-5, ③). Da mehr Argon zugeführt wird als eingesaugt werden kann, fließt ein Teil des Gases in die entgegengesetzte Richtung. Dieser Gasstrom wird über den Gasauslass (Abbildung 6.3-6, ⑥) abgeführt. Hierbei wird eventuell über die Säulenabdichtung eindringende Luft aus der offenen Kopplung gespült (Abbildung 6.3-6, ⑨). Um den Druck in der offenen Kopplung konstant zu halten, kann der Gasstrom aus dem Gasauslass durch ein Nadelventil geregelt werden (Abbildung 6.3-6, ⑦). Zur Druckmessung kommt ein GDH 12 AN-Druckmessumformer von Greisinger zum Einsatz (Abbildung 6.3-6, ⑧). Sein Messbereich beträgt 0 bis 130 kPa. Die Temperaturregelung in der offenen Kopplung erfolgt über die zweite Injektorheizungsansteuerung des Gaschromatographen. Hierbei misst die Elektronik des Gaschromatographen die Temperatur über einen Pt-100-Temperatursensor um die in die Heizpatrone eingespeiste elektrische Leistung zu regeln.

Die offene Kopplung wird bei einer konstanten Temperatur von 250°C und einem konstanten Druck von 105 kPa betrieben. Auf diese Weise bleibt der Gasstrom durch die Probeneinlasskapillare konstant und ist unabhängig von den übrigen Betriebsparametern des Gaschromatographen. Die Temperatur von 250°C ist hoch genug, um eine eventuelle Kondensation der über den Gaschromatographen aufgegebenen Proben zu verhindern. Gleichzeitig ist sie niedrig genug, um eine thermische Überbelastung von Bauteilen der offenen Kopplung sowie der chromatographischen Säule in der Offenen Kopplung zu vermeiden. Der gewählte Druck von 105 kPa liegt etwas über den normalen Luftdruck. Läge er niedriger, so wäre bei Hochdruckwetterlage die Einstellung des Druckes über das Nadelventil (Abbildung 6.3-6, ⑦) nicht mehr möglich.

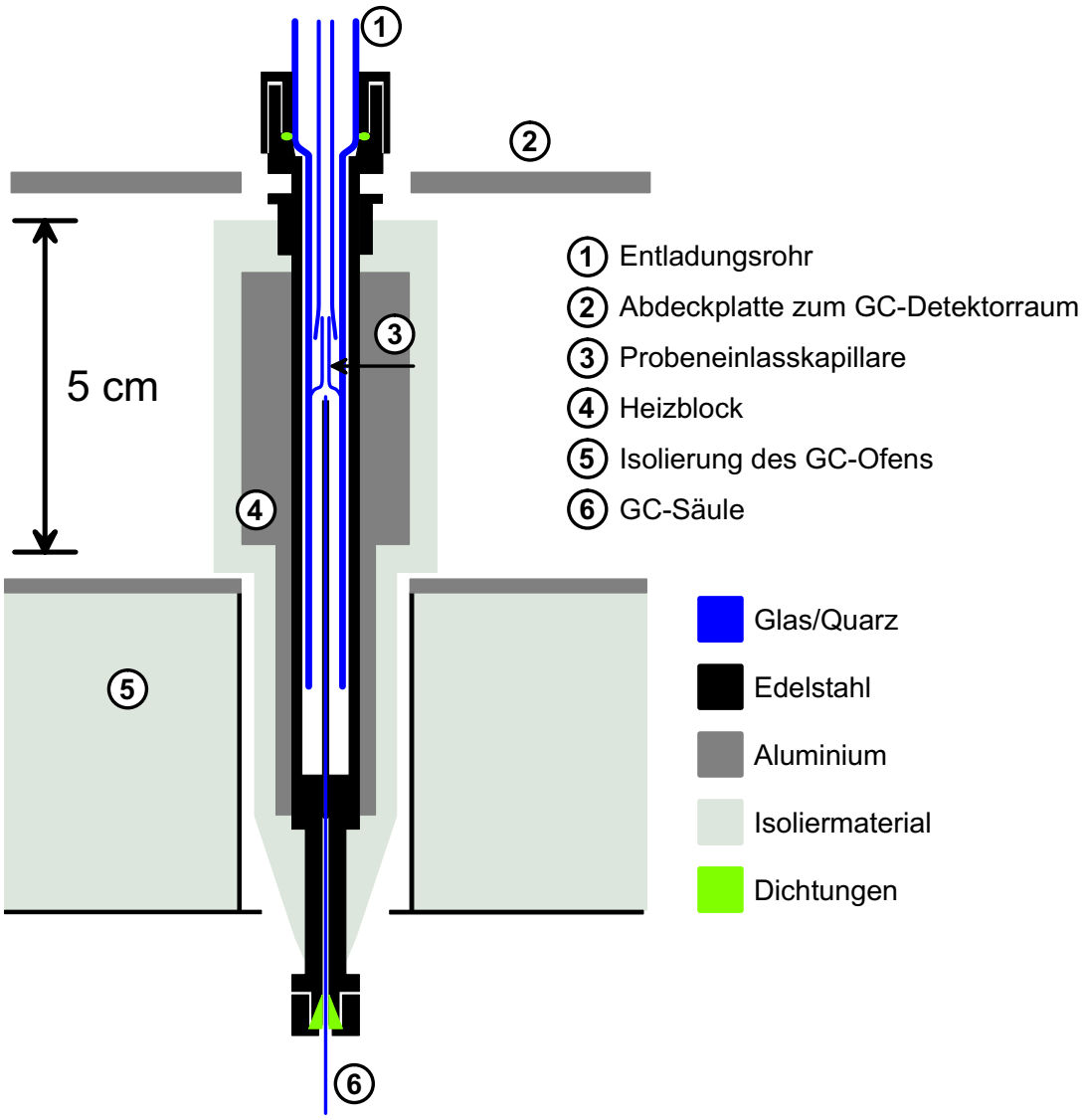


Abbildung 6.3-5: Die offene Kopplung als Querschnittszeichnung von vorne

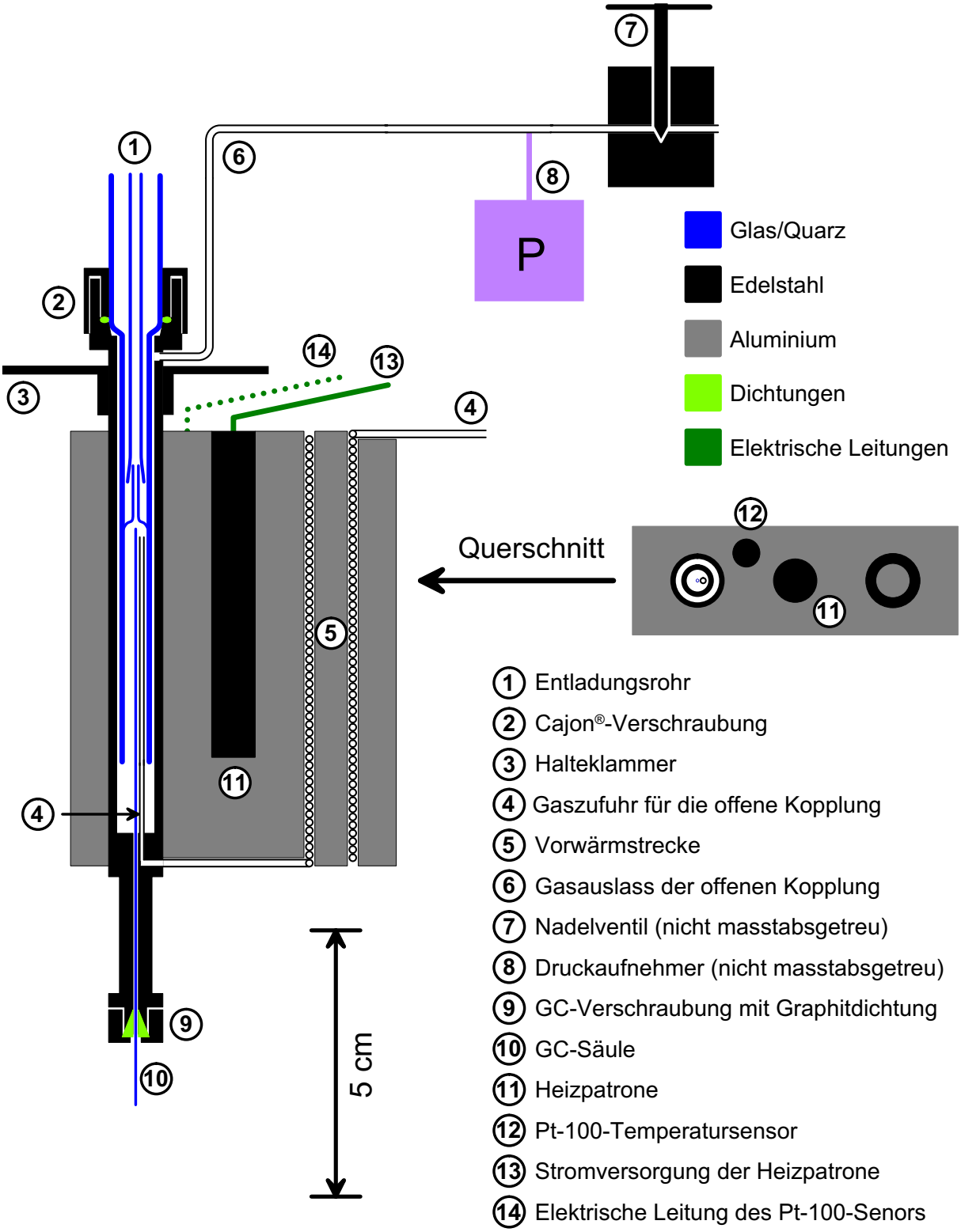


Abbildung 6.3-6: Schnitt durch die offene Kopplung von der Seite

6.4 Die Gasversorgung

6.4.1 Die Qualitätssicherung der Gase

Der GC-MIP-MED arbeitet mit Argon der Qualitätsstufe 5.0 (99,999 Volumenprozent). Diese Gasqualität wird auch als Reingasqualität bezeichnet. Dementsprechend müssen alle Armaturen, Leitungen, Ventile, Druckmessgeräte und Verschraubungen reingastauglich sein. Zu vermeiden sind diesbezüglich alle Arten von Kunststoffleitungen, da sie die Diffusion von Luft in das Reingas ermöglichen. Analoges gilt für Industriegasdruckminderer mit Kunstoffmembran sowie für Ventile mit einfachen Teflonpackungen, insbesondere wenn sich deren Spindel gefettet im gasberührten Bereich befindet. Bestimmte Kunststoffe und Schmiermittel können auch leicht flüchtige Verbindungen an das Reingas abgeben. Daher führt die Verwendung solcher ungeeigneter Bauteile oft auch zur Kontamination des Gases mit organischen Verbindungen. Geeignet sind prinzipiell Metallleitungen, Metallmembranventile, Dyna-Pak® gedichtete Ventile und Metallmembrandruckminderer.

Dieser Qualitätsanspruch für die Gasversorgung gilt insbesondere auch für die Propen- und Sauerstoffversorgung. Propen und Sauerstoff werden in sehr geringen Mengen dem Argon zugesetzt. Daher lagert das Gas sehr lange in den gasberührten Bauteilen. Hier führt die geringste Leckage zu erheblichen Verunreinigungen der Gase. Der GC-MIP-MED verfügt über eine sehr gute Nachweisstärke von Stickstoff in organischen Verbindungen. Man kann aber nicht unterscheiden, ob die entsprechenden Signale von in der Substanz gebundenen oder gleichzeitig in den Detektor mit einströmendem molekularem Stickstoff stammen. Aus diesem Grund wirken sich gerade Stickstoffverunreinigungen der Gase durch ungeeignete Bauteile oder anderweitig verursachte Leckagen sehr stark auf die Messergebnisse aus.

In der hier entwickelten Apparatur wurden als Gasleitungen Kupferleitungen verwendet. Standardgemäß kamen 1/8-Zoll-Leitungen zum Einsatz. Sollte das Volumen der Leitung möglichst klein sein oder sollten Glasbauteile verspannungsfrei angeschlossen werden, so wurden flexiblere weiche Kupferleitungen mit 2 mm Außendurchmesser verbaut. Deren Innendurchmesser beträgt statt 2 mm für die 1/8-Zoll-Leitungen nur 1 mm. Für alle Leitungen, die hohen Temperaturen oder der Probe ausgesetzt sind, wurde als Material Edelstahl verwendet. Die Gasleitungen wurden mit Metallklemmringverschraubungen der Firma Swagelok miteinander verbunden. Für den Anschluss der Metallleitungen an das Entladungsrohr aus Glas wurden die Messingklemmringe der Swagelok-Verschraubungen durch Teflonklemmringe ersetzt. Als Druckminderer kamen zweistufige Metallmembranregler von Air-Product und Messer-Griesheim zum Einsatz. Bei den eingebauten Ventilen handelt es sich um Metallmembranventile von Messer-Griesheim oder um Dyna-Pak®-Ventile von Gyrolok.

6.4.2 Die Flussregelung

Zur Regelung der Argonversorgung wurden Massenflussregler des Typs Brooks 5850E verwendet. Die sehr kleinen Gasströme von Sauerstoff und Propen können mit solchen Massenflussreglern allerdings nicht reproduzierbar genug eingestellt werden. Daher mussten die hierfür geeigneten Flussregelungssysteme selbst erstellt werden. Sehr gut zum Regeln kleinster Gasströme eignet sich eine Restriktion. Wird diese thermostatisiert, hängt der Durchfluss nur noch von der Viskosität des eingesetzten Gases und somit von der Gasart und vom Vordruck ab. Regelt man wie in Abbildung 6.4-1 gezeigt den Kapillarvordruck durch den Gasflaschendruckregler, so erhält man einen Flussregler für feinste Gasströme. Zu beachten ist, dass Flaschendruckminderer bei sehr geringen Gasströmen nicht mehr in der Lage sind, den Druck exakt zu regeln. Daher muss dafür gesorgt werden, dass genug Gas durch den Druckminderer strömt. Zu diesem Zweck wird eine zweite nicht thermostatisierte Restriktion parallel geschaltet. Diese sorgt für den erforderlichen Mindestgasstrom. Das durch diese Restriktion fließende Gas wird verworfen.

Um die thermostatisierte Restriktion exakt an den erforderlichen Flussbereich anzupassen, in dem der Gasstrom geregelt werden soll, wurde keine Restriktionskapillare verwendet. Stattdessen wurde eine 2 mm Kupferleitung mittels einer Presse so weit zusammengedrückt, bis bei einem vorgegebenen Druck die gewünschte Gasmenge durch die Leitung floss.

Für die Druckmessung ist die Druckanzeige am Druckminderer zu ungenau. Daher ist beim Propenflussregler ein Messaufnehmer von M. K. Juchheim, der JUMO dTRANS p01, verwendet worden. Der Sauerstoffregler wurde mit einem mechanischen Manometer von Beckmann ausgestattet.

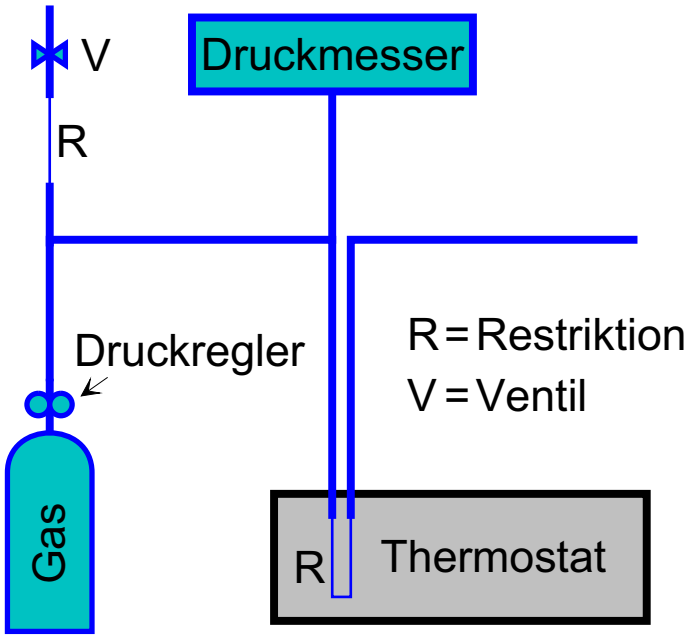


Abbildung 6.4-1: Flussregler für kleinste Gasströme

6.5 Das Vakuumsystem

Das Entladungsrohr ist am Ansaugstutzen mit Hilfe von Metallwellschäuchen und Metallrohren mit einer Drehschieberpumpe verbunden. Nahe des Ansaugstutzens wird das Vakuum mit Hilfe eines Edwards Barocel 600 Absolutdruckaufnehmers gemessen. Dieses kapazitiv arbeitende Membranvakuumeter arbeitet gasartunabhängig, so dass der Messwert weder durch eine durch den Detektor strömende Probe noch durch unterschiedlichen Zusatz von Sauerstoff beeinflusst werden kann. Mit dem Vakuummessgerät ist es möglich Drücke von 0,0001 kPa bis 1 kPa bei einem maximalen Fehler von 0,15% vom angezeigtem Messwert zu bestimmen. Die Saugleistung der Pumpe und somit das Vakuum wird mit einem Edwards Speedivalve Membranventil reguliert. Durch Öffnen eines Nadelventils kann ein zusätzlicher Gasbalast erzeugt werden, mit dessen Hilfe die Feinregulierung der Saugleistung erfolgt.

Ein weiterer Drucksensor (Pirani-Röhre: Edwards PRM 10) und ein Magnetventil sind mit einer sogenannten Halteschaltung verbunden. Wird ein bestimmter Druck überschritten, so trennt die Halteschaltung die Vakuumanlage so lange vom Stromnetz, bis diese vom Benutzer manuell wieder eingeschaltet wird. Gleichzeitig wird das Entladungsrohr belüftet. Diese Schaltung dient zum sicheren Dauerbetrieb der Anlage. Es soll verhindert werden, dass sich im Entladungsrohr durch einen eventuellen Ausfall der Pumpe ein Überdruck aufbauen kann. Der Dauerbetrieb von Detektor und Gaschromatograph ist notwendig, da vom Einschalten der Geräte bis zu deren Einsatzfähigkeit mehrere Tage vergehen. Ursache für diese lange Zeit bis zur Betriebsbereitschaft ist die hohe Anforderung an die Reinheit der Gase. Es kann ein bis drei Tage dauern, bis die letzen Luftreste die Anlage verlassen haben.

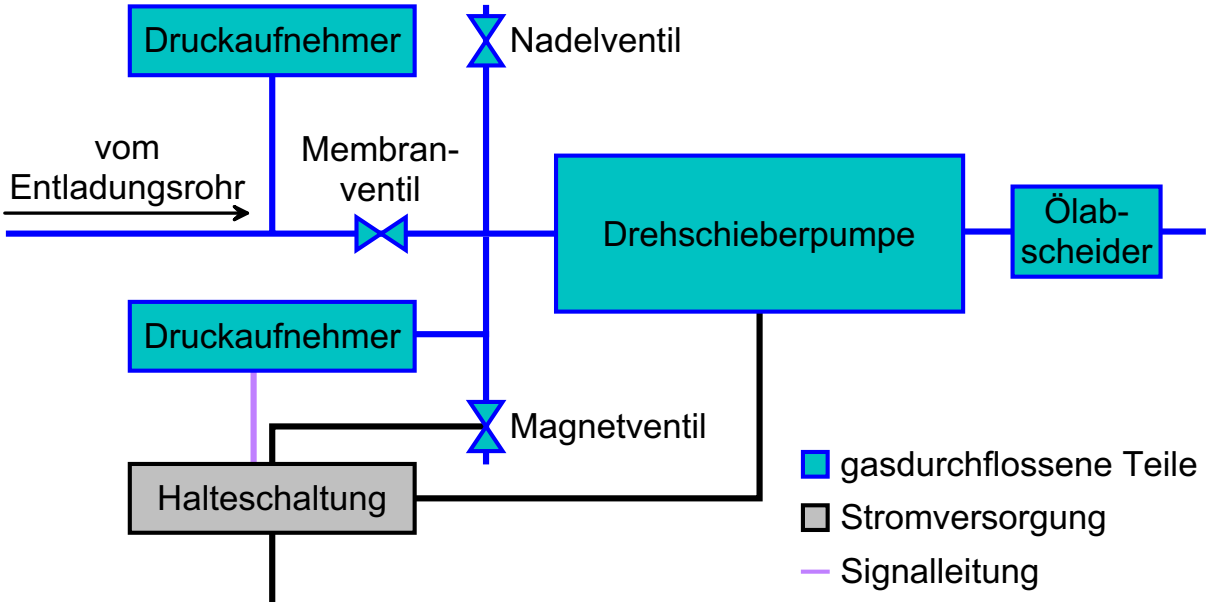


Abbildung 6.5-1: Der Aufbau des Vakuumsystems

6.6 Der Gaschromatograph

Bei dem verwendeten Gaschromatographen handelt es sich um das Autosystem der Firma Perkin Elmer. In diesem Chromatographen kommt ein sogenannter Split-Splitless-Injektor zum Einsatz. Der Injektor ist zur Verbesserung der Gasführung modifiziert und mit einem größeren Aktivkohlefilter zum Schutz des Splitventils ausgestattet worden. Zudem ist die Säulen-Vordruck-Regelung durch einen 50 ml/min-Massenflussregler (Modell 5850E von der Firma Brooks) ersetzt worden. Zusätzlich wurde dem Injektionssystem eine 20 µl Probenschleife zur Seite gestellt. Die Injektion von gasförmigen Proben erfolgte über die Probenschleife in den Split-Splitless-Injektor. Flüssigkeiten sind mit Hilfe von 1 µl-SGE-Kolben-in-Nadel-Spritzen in den Injektor aufgegeben worden. Bei der eingesetzten Säule handelt es sich um eine kurze 10 m-Säule von Chrompack. Ihr Innendurchmesser beträgt 0,25 mm und die Filmdicke der SIL-C5-Phase beträgt 0,12 µm.

Um den gleichzeitigen Betrieb des FID und des GC-MIP-MED zu ermöglichen ist es erforderlich den aus der Säule austretenden Gasstrom auf beide Detektoren zu verteilen. Zu diesem Zweck ist ein Dom-Splitteiler in das gaschromatographische System integriert worden. Bei dem Dom-Splitteiler handelt es sich um eine vereinfachte Version einer ventillosen Säulenschaltung. Die Konstruktion hat den Vorteil, dass eine Kontamination der Gasströme durch Luft, die durch schlecht dichtende Graphit-Klemmringe diffundiert, auf Grund der Bauart ausgeschlossen ist. Abbildung 6.6-1 zeigt eine maßstabsgetreue Zeichnung der verwendeten Dom-Schaltung. Lediglich die Verbindungsleitungen zwischen den Verschraubungen sind zur besseren Übersicht verkürzt und mit zu geringen Biegeradien dargestellt. Ein Foto der auf Basis eines Patentes von H. Sulzbach [37] erstellten Eigenanfertigung zeigt Abbildung 13.2-13 im Anhang.

Die Dom-Schaltung funktioniert nach folgendem Prinzip: Durch eine geregelte Trägergas-zufuhr von etwa 5 ml pro Minute und ein Nadelventil hinter dem Gasauslass wird ein Druck von 108 kPa eingestellt. Das Trägergas Argon wird direkt in das zugeschmolzene Ende des Glasrohres, dem sogenannten Dom eingeleitet. An der Spitze des Doms sind die Enden der chromatographischen Trennsäule und der Transferkapillaren zu den beiden Detektoren. Der Überdruck sorgt dafür, dass das Gas aus der chromatographischen Säule mit ein wenig zusätzlichem Argon aus der Gaszufuhr des Splitteilers in die Transferkapillaren hinein-gedrückt wird. Das Gas nimmt den Weg des geringsten Widerstandes, da am Ende der Transferkapillaren maximal 105 kPa anliegen (siehe Abschnitt 6.3.4). Der größte Teil des Argons aus der Gaszufuhr fließt in der entgegengesetzten Richtung aus dem Dom heraus. Eventuell über die Graphitdichtungen der Säulen eindringende Luft wird hierbei mit aus dem Splitteiler getragen. Durch manuelles Herausziehen einer der beiden Transferkapillaren kann einer der beiden Detektoren vom Trägergasstrom aus der chromatographischen Säule abgeschnitten werden. Auf eine motorgesteuerte Schaltfunktion wie bei der kommerziellen Version von CE-Instruments [7] ist verzichtet worden. Eine solche Funktion war für die Experimente nicht erforderlich.

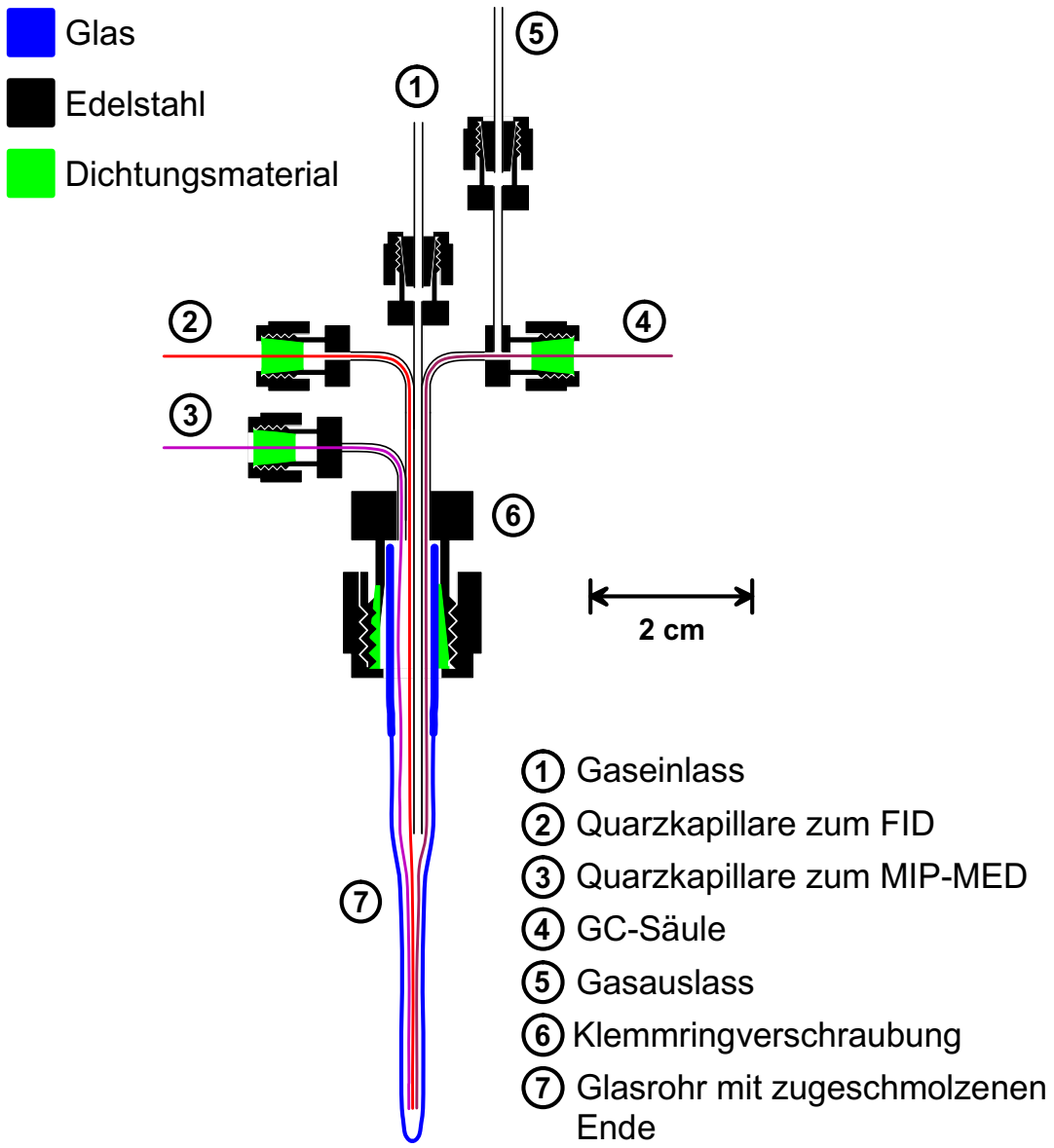


Abbildung 6.6-1: Längsschnitt durch den Dom-Splitteiler

6.7 Die Erzeugung der Mikrowellen

Als Mikrowellengenerator dient der MIPG 250 der Firma Puls Plasmatechnik (PPT, Dortmund). Der Generator arbeitet bei 2,45 GHz und ist in der Lage eine Leistung von 50-250 W einzukoppeln, wobei die Leistungsregelung über ein Potentiometer erfolgt. Diese Leistung ist für den Betrieb des GC-MIP-MED viel zu hoch und muss daher durch ein Dämpfungsglied abgeschwächt werden. Das Dämpfungsglied ist ein Eigenbau. Es besteht aus 8 Metern Kabel vom Typ RG 214, welches um ein thermostatisiertes Aluminiumgefäß gewickelt ist (siehe Abbildung 6.7-1). Der Anschluss des Generators an das Dämpfungsglied und der des Dämpfungsgliedes an das Surfatron erfolgt durch höherwertige Kabel, die die transportierte Mikrowellenleistung nur minimal dämpfen. Das Dämpfungsglied und der Generator sind über ein Aircom Plus-Kabel miteinander verbunden. Dämpfungsglied und Surfatron verbindet ein Spezial-Koaxialkabel von PPT mit Teflon-Dielektrikum, welches sehr leicht und flexibel ist. Auf diese Weise wird die mechanische Belastung am Surfatron minimiert.

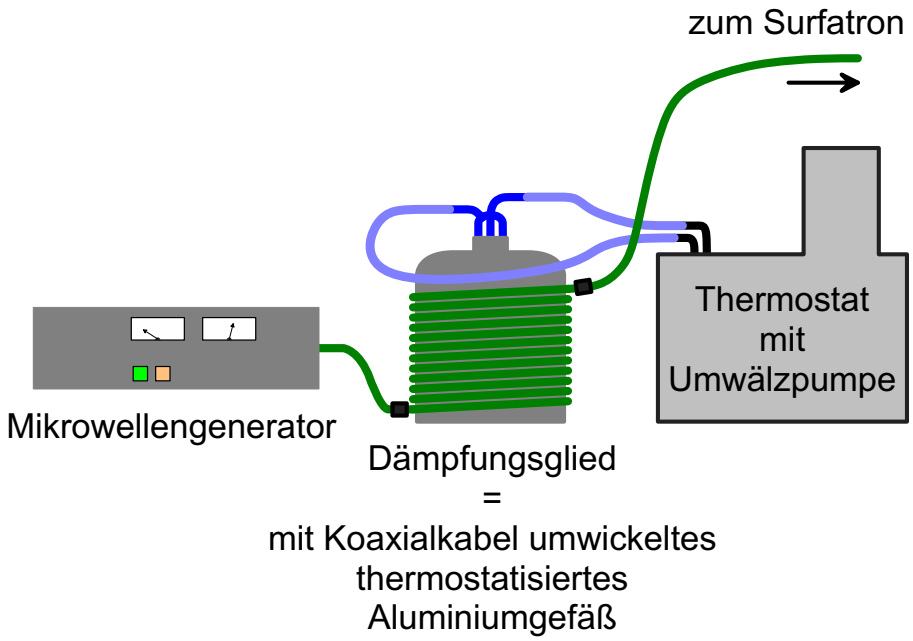


Abbildung 6.7-1: Schematischer Aufbau der Anlage zur Erzeugung der Mikrowellen

6.7.1 Die Einkopplung der Mikrowellen

Vom Dämpfungsglied wird die Mikrowellenenergie über ein Koaxialkabel in ein Surfatron überführt, welches für ein Entladungsrohr von 2 cm Durchmesser ausgelegt ist. Das Surfatron besitzt eine Impedanz von $^1/_4\ \lambda$, die nicht verändert werden kann, da das Surfatron über keine Abstimmelemente verfügt. Um zu verhindern, dass Mikrowellenstrahlung austritt, ist das Entladungsrohr, wie Abbildung 6.3-1 und Abbildung 6.7-2 zeigen, sorgfältig abgeschirmt.

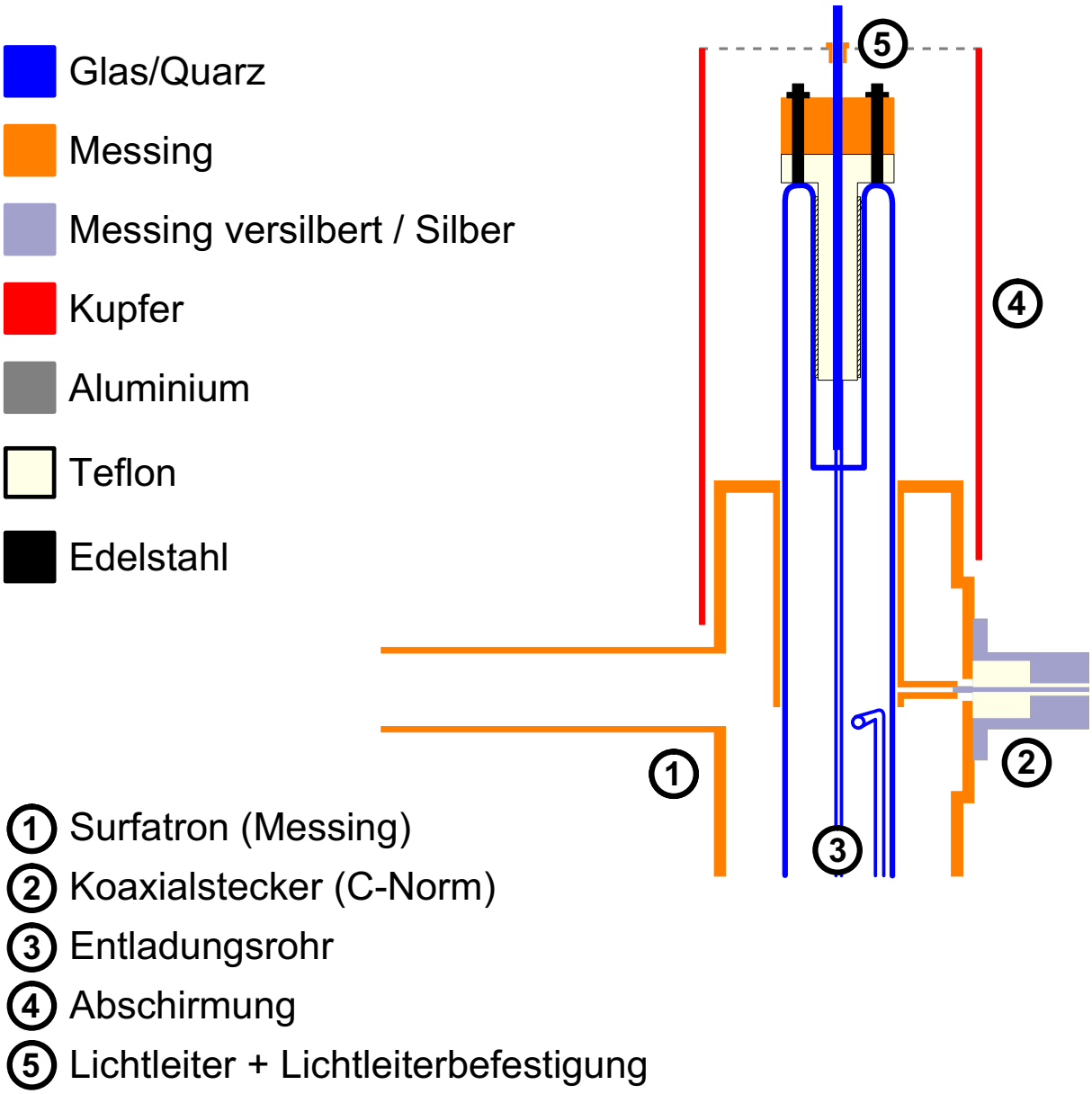


Abbildung 6.7-2: Das Surfatron