Inbetriebnahme und erste Messungen eines Gaschromatographen zur Gasanalyse von Ionisationsdetektoren

Bachelorarbeit in Physik

von

Felix Müller

angefertigt am

Physikalischen Institut der Universität Bonn

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

August 2009

1. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Desch
2. Gutachter: Dr. Fabian Hügging

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen **3**
2.1 Funktionsweise der Gaschromatographie . . . 3
2.1.1 Verteilungschromatographie . . . 3
2.1.2 Adsorptionschromatographie . . . 3
2.2 Aufbau eines Gaschromatographen . . . 3
2.2.1 Säulen . . . 4
2.2.2 Detektoren . . . 5
2.3 Das Chromatogramm . . . 6
2.3.1 Modell der Gaschromatographie . . . 7
2.4 Auflösungsvermögen eines Gaschromatographen . . . 8

3 Der Gaschromatograph **11**

4 Messungen und Analysen **15**
4.1 Messung des Einflusses der Einstellgrößen . . . 15
4.2 Temperaturverhalten der Gaschromatographen . . . 17
4.2.1 Gcc1010 Säule (Divenylbenzol) . . . 17
4.2.2 Gcc1030 Säule (Molekularsieb) . . . 17
4.3 Verhalten bei Variation des Trägergasdruckes . . . 17
4.3.1 Gcc1030 Säule . . . 17
4.3.2 Gcc1010 Säule . . . 19
4.4 Retentionszeiten . . . 21
4.5 Spülung der Zeitprojektionskammer . . . 22
4.6 Flächenverhalten . . . 22
4.7 Wasser . . . 24
4.8 Spurenanalyse . . . 26

5 Zusammenfassung **27**

6 Anhang **29**

Danksagung **31**

Quellen **33**

1 Einleitung

Die Gaschromatographie ist seit ihrer Entwicklung in den 1950er Jahren eine effektive Methode zur Trennung und Untersuchung von Gaskomponenten in einem Gasgemisch. Durch die kontinuierliche Weiterentwicklung und die Nutzung modernster Fertigungsmethoden hat die Gaschromatographie einen hohen Entwicklungsstand erreicht. Dadurch ist sie heutzutage in der Lage, nahezu alle Stoffarten zu analysieren. Sie stellt einen wichtigen Bestandteil in der Analyse von Gasen dar und wird in vielen Bereichen der Forschung, Industrie und Qualitätskontrolle verwendet. Die hohe Analysegeschwindigkeit und die Kompaktheit des Gaschromatographen bieten deutliche Vorteile gegenüber anderen Chromatographiemethoden wie z.B. der Flüssigkeitschromatographie.
Aus diesem Grund kommt zur Analyse des Gasgemisches im Teilchendetektor der Bonner ILC Gruppe ein Gaschromatograph zum Einsatz. Die Zusammensetzung des Gases in der Zeitprojektionskammer der Arbeitsgruppe hat einen entscheidenden Einfluss auf das Messverhalten des Detektors. Daher ist es wichtig die genaue Zusammensetzung der Gase zu kennen und Fremdgase zu identifizieren. Für diese Aufgabe ist ein Gaschromatograph gut geeignet, da dieser die Abgase der Kammer ohne Präparationen als Probe analysieren kann.
Die vorliegende Arbeit dokumentiert die Inbetriebnahme des C2V-200 micro GC Chromatographen und resümiert erste Erfahrungen mit diesem Gerät. Es werden die wichtigsten Eigenschaften des Gaschromatographen erklärt und erste Analysen der Gasgemische in der Zeitprojektionskammer vorgenommen.

2 Grundlagen

2.1 Funktionsweise der Gaschromatographie

Die Gaschromatographie kann zur Trennung von Stoffen in einem Gasgemisch genutzt werden. Man erreicht eine Trennung von einzelnen Stoffen durch die Verwendung einer mobilen und einer stationären Phase. Während die mobile Phase für den Transport der Probe durch den Gaschromatographen sorgt, hält die stationäre Phase den Transport für kurze Zeit auf. Durch verschiedene spezifische Zeiten, in denen die Bestandteile der Probe aufgehalten werden, erreicht man eine Trennung der Stoffe.
Man unterscheidet mehrere Arten der Chromatographie anhand der Wechselwirkung zwischen Analyt und stationärer Phase. Die zwei wichtigsten Arten der Chromatographie bei der Trennung von Permanentgasen sind die "Verteilungs- und die Adsorptionschromatographie". Die meisten Gaschromatographen benutzen keine reine Form einer chromatographischen Art sondern eine Kombination von beiden. Andere Arten der Chromatographie sind für spezielle chemische Anwendungen entwickelt worden und werden nur selten benutzt. Da der hier genutzte Chromatograph die beiden wichtigsten chromatographischen Arten verwendet, werden diese im Folgenden genauer erläutert.

2.1.1 Verteilungschromatographie

In der Verteilungschromatographie wird eine flüssige stationäre Phase verwendet, in der die Probe löslich sein muss. Die Trennung der Probe in dem Gaschromatograph entsteht durch die unterschiedliche Verteilung der Stoffe in der stationären und der mobilen Phase. Im Gleichgewichtszustand ist die Konzentration c eines Gases in einem flüssigen Medium proportional zum Partialdruck p des Stoffes in dem Gas (Henry'sches Gesetz):

$$c = K \cdot p \tag{2.1}$$

Der Proportionalitätsfaktor K wird Henry-Koeffizient genannt. Dieser Koeffizient ist sowohl abhängig von der Stoffart als auch von der Temperatur. Aufgrund der Abhängigkeit des Koeffizient von der Stoffart ist die Trennung verschiedener Stoffe in der Verteilungschromatographie möglich.

2.1.2 Adsorptionschromatographie

Unter Adsorption versteht man die Anreicherung eines Stoffes an der Grenzfläche von einem Festkörper und einer flüssigen oder gasförmigen Phase. In der Adsorptionschromatographie werden somit die Probenanteile aus der mobilen Phase an der Oberfläche der stationären Phase gebunden. Bei den Bindungen unterscheidet man die physikalische Adsorption und die chemische Adsorption. Die physikalische Adsorption beschreibt die Wechselwirkung von Probe und stationärer Phase über Van der Waals Kräfte, also Dipol-Dipol Wechselwirkungen. Die Bindungsenergien sind relativ gering und können durch thermische Energie leicht wieder aufgebrochen werden. Chemische Adsorptionen hingegen besitzen sehr hohe Bindungsenergien, da interatomare anstatt intermolekulare Bindungen eingegangen werden. Die chemischen Bindungen lassen sich nur schwer trennen, daher verunreinigt die Säule schnell und wird unbrauchbar. Folglich werden hauptsächlich Säulen, die physikalische Adsorptionen verwenden, genutzt.

2.2 Aufbau eines Gaschromatographen

Ein Gaschromatograph wird in vier Hauptelemente unterteilt (siehe Abbildung 2.1).

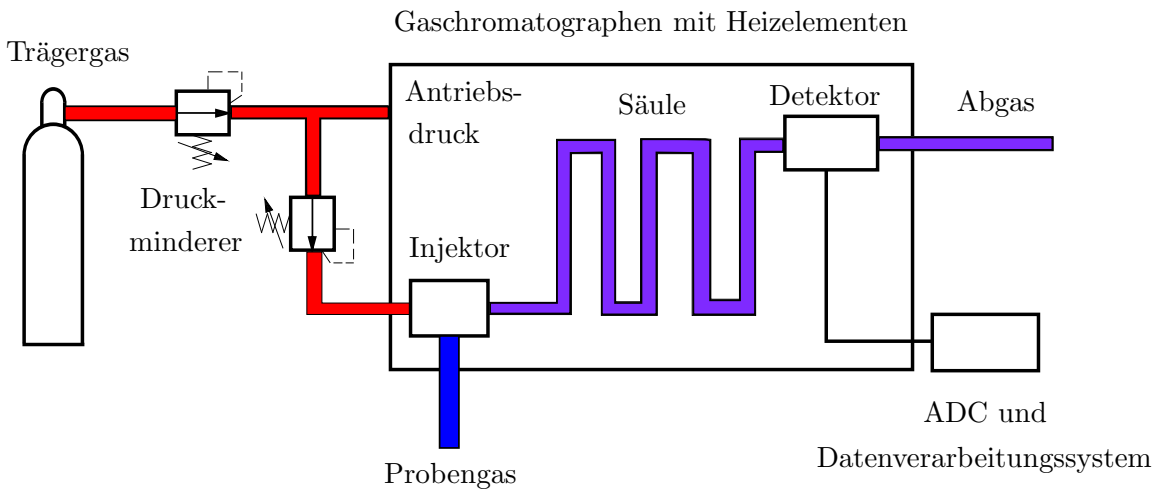


Abbildung 2.1: Aufbau des benutzten Gaschromatographen

- Man benötigt ein Gaszufuhrsytem. Dieses besteht aus einem Trägergas, der mobilen Phase, welches für den Transport der Probe in dem Gaschromatographen verantwortlich ist. Da die Flussgeschwindigkeit des Trägergases einen hohen Einfluss auf die Chromatographie besitzt, werden zusätzliche Fluss- und Druckregler eingesetzt.
- Es wird ein Injektor genutzt, welcher die gasförmige Probe in den Trägergasfluss einleitet.
- Das Hauptelement des Chromatographen besteht aus einem Ofen und der chromatographischen Säule. Die Säule ist eine dünne Röhre, in der sich ein flüssiges oder festes Material, die stationäre Phase, befindet. Verschiedene Wechselwirkungen des Probengases mit der stationären Phase bewirken die Trennung der Probenstoffe. Das Trägergas und die Säule dürfen nicht miteinander wechselwirken, weswegen ein inertes Trägergas gewählt werden muss (z.B. Helium, Stickstoff).
- Am Ende der Säule ist ein Detektor angebracht. Dieser muss Veränderungen, des aus der Säule austretenden Gases, detektieren und als elektrisches Signal zu einem Datenverarbeitungssystem leiten.

Seit Entwicklung der Gaschromatographie wurden alle Elemente des Gaschromatographen kontinuierlich weiterentwickelt. Daher existiert eine Vielzahl von möglichen Gerätschaften und Konfigurationen, die zum Betrieb eines Gaschromatographen genutzt werden können. Viele der Bauelemente sind für spezielle Anforderungen in der chemischen Forschung entstanden und decken kleine, spezialisierte Anwendungsbereiche ab. Die Arten der Säulen und Detektoren sind weit gefächert, daher werden diese in den nächsten Abschnitten näher behandelt.

2.2.1 Säulen

Die stationäre Phase der Säule muss mit Probenstoffen eine Bindung eingehen, um eine Separation des Probengases zu ermöglichen. Aufgrund der stark variierenden Eigenschaften der Probenstoffe muss die Säulenart mit der zugehörigen stationärer Phase passend ausgesucht werden. Dies ist erforderlich, damit eine effektive Nutzung des Gaschromatographen gewährleisten werden kann. Man unterscheidet zwei wichtige Arten von Säulen, “die gepackten Säulen und die Kapillarsäulen”.
Gepackte Säulen werden seit Beginn der Gaschromatographie genutzt. In den Röhren befindet

sich ein poröses Material, welches entweder selbst die stationäre Phase darstellt, oder das einen aufgetragenen Flüssigkeitsfilm als stationäre Phase enthält.
Kapillarsäulen sind die moderneren Säulenarten. Sie bestehen aus Röhren mit einem geringen Innendurchmesser (ca. 0.25 mm). Auf der Innenseite ist eine feste oder flüssige Schicht aufgetragen, die als stationäre Phase dient. Die wichtigsten Kapillarsäulentypen sind:

- PLOT-Säulen (*engl.* porous layer open tubular column): Auf der Wand der Röhre ist eine feste stationäre Phase aufgebracht.
- SCOT-Säulen (*engl.* support coated open tubular column): Auf der Wand der Säule ist ein festes Trägermaterial aufgebracht, auf dem die flüssige stationäre Phase liegt.
- WCOT-Säulen (*engl.* wall coated open tubular column): Die Innenseite der Röhre ist mit einer flüssigen stationären Phase überzogen.

Kapillarsäulen bieten gegenüber den gepackten Säulen eine Reihe von Vorteilen. So kann man Kapillarsäulen länger produzieren als gepackte Säulen. Da die Länge einer Säule mit ihrer Wurzel in das Auflösungsvermögen des Gaschromatographen eingeht (näher behandelt in Kapitel 2.4), besitzt eine längere Säule auch eine höhere Auflösung. Gepackte Säulen haben eine geringere Permeabilität des porösen Materials gegenüber dem Trägergas. Bei sehr langen Säulen würde man extreme Trägergasdrücke benötigen, um einen konstanten Fluss in der gepackten Säule zu gewährleisten. Da die Kapillarsäulen flexibler sind als gepackte Säulen, kann man sie zu Spulen aufwickeln und dadurch Kapillarsäulen mit Längen von über 100 m realisieren.
Durch den geringen Druckabfall in der Kapillarsäule können hohe Trägergasflüsse verwendet werden. Dies verkürzt die Analysezeit des Chromatographen und macht ihn anwendungsfreundlich.
Die Filmdicke der stationären Phase kann bei Kapillarsäulen dünner gemacht werden als bei gepackten Säulen. Dadurch diffundieren die Probenbestandteile weniger tief in die stationäre Phase hinein und die Stoffe werden nur kurz zurückgehalten. Außerdem entsteht durch das feste Packungsmaterial der gepackten Säulen eine inhomogene Verteilung der stationären Phase und des Trägergasflusses. Beides resultiert in einer höheren Effizienz pro Längeneinheit für die Kapillarsäulen im Vergleich zur gepackten Säule.
Aus diesen Gründen werden hauptsächlich Kapillarsäulen in der modernen Forschung und Analyse genutzt.

2.2.2 Detektoren

Es existieren viele verschiedene Detektoren für die Gaschromatographie. Das allgemeine Prinzip der Detektoren ist die Vermessung des zeitlichen Verlaufs einer physikalischen Eigenschaft des Gasstroms. Um besonders kleine Probenbestandteile zu detektieren, wurden spezialisierte Detektoren entwickelt, wie der Flammenionisationsdetektor oder der Stickstoff-Phosphor-Detektor. Diese können jedoch nur eine geringe Bandbreite von Stoffen analysieren.
Der verwendete Chromatograph soll zur Analyse von Permanentgasen eingesetzt werden. Die Permanentgase weisen stark variierende Eigenschaften auf, weshalb auf einen universellen Detektor zurückgegriffen werden muss.
Ein Massenspektrometer ist für alle Stoffe einsetzbar und gibt zusätzliche Informationen über die Masse und somit die Stoffart aus. Das Massenspektrometer ist jedoch komplex in Aufbau und der Anwendung.
Der am häufigsten benutzte universelle Detektor ist der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (*engl.* thermal conductivity detector TCD). Dies resultiert aus seinem einfachen Aufbau. Das zentrale Element ist eine Wheatstone'schen Brückenschaltung zweier Heizdrähte:

Ein Heizdraht wird in den Gasstrom der Säule gelegt, ein anderer dient dem Vergleich und liegt in einer nur von dem Trägergas durchströmten Röhre. Befindet sich ein Stoff, außer dem Trägergas, in der Säule, so wird die Wärme des Heizdrahtes unterschiedlich stark abgeleitet und die Temperatur des Drahtes variiert entsprechend. Die Wärmedifferenz resultiert in einer Widerstandsdifferenz, die über die Brückenschaltung ein elektrisches Signal erzeugt. Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor ist für alle Stoffe anwendbar. Sein Auflösungsvermögen ist deutlich geringer im Vergleich mit spezialisierten Detektoren. Folglich ist der Wärmeleitfähigkeitsdetektor nur bedingt zur Spurenanalyse geeignet.

2.3 Das Chromatogramm

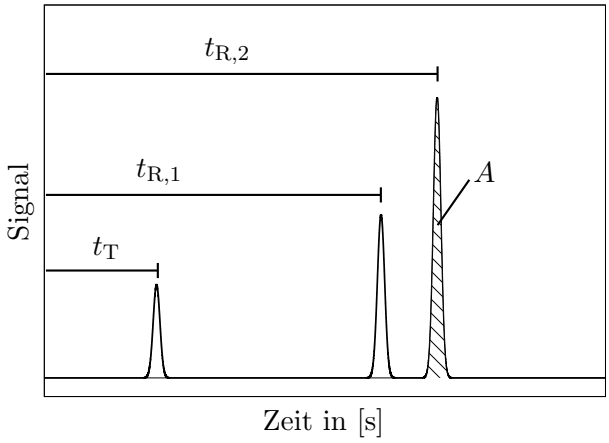


Abbildung 2.2: Darstellung eines idealen Chromatogramms mit wichtigen Kenngrößen

Ein Chromatogramm ist die graphische Darstellung des Detektorsignals, aufgetragen gegen die Zeit oder das Trägergasvolumen. Auf dem Chromatogramm sind Signalspitzen zu erkennen, die zur Elution, also dem Austreten eines Stoffes, korrespondieren. Abbildung 2.2 zeigt ein ideales Chromatogramm und einige wichtige definierte Messgrößen.
Die Totzeit t_T definiert den Zeitraum, den das Trägergas benötigt, um durch den Gaschromatographen zu gelangen. Ein Probenstoff, der nicht mit der Säule wechselwirkt, eluiert zu der Totzeit des Gerätes. Die Totzeit lässt sich aus der mittleren Geschwindigkeit des Trägergases $\bar{u}$ und der Länge der Säule L errechnen zu:

$$t_T = \frac{L}{\bar{u}} \tag{2.2}$$

Ideal ist eine geringe Totzeit, da damit die Analysezeit reduziert wird.
In der mobilen Phase besitzen die Analytkomponenten die Geschwindigkeit des Trägergases. Um durch den Chromatographen zu gelangen, müssen sie sich mindestens für ein, dem Totzeit entsprechendem Zeitintervall, in der mobilen Phase befinden. Da die Komponente auch mit der Säule wechselwirkt, bleibt der Stoff zusätzlich einen Zeitraum $t_{R,red}$ in der stationären Phase gebunden. Man bezeichnet die Kenngröße

$$t_R = t_{R,red} + t_T \tag{2.3}$$

als Retentionszeit und $t_{R,red}$ als reduzierte Retentionszeit. Bei den gleichen Konfigurationen des Gaschromatographen eluieren Stoffe immer zu der selben Retentionszeit, womit eine Identifikation der Stoffe anhand der Retentionszeiten möglich wird. Viele Stoffe eluieren jedoch zu

ähnlichen oder gleichen Zeiten, weshalb die Chromatographie, ohne zusätzliche Analysemethoden, nur Hinweise auf die Stoffart bietet.
Eine weitere wichtige Größe, die nicht aus dem Chromatogramm abgelesen werden kann, ist der Verteilungsfaktor k. Dieser beschreibt das Verhältnis der Konzentrationen eines Stoffes zwischen mobiler und stationärer Phase.

$$k = \frac{c_{\text{mobil}}}{c_{\text{stat}}} \tag{2.4}$$

Ein hoher Verteilungskoeffizient bedeutet, dass der Stoff nur wenig mit der stationären Phase wechselwirkt und früh eluiert. Ein vollständig inertes Trägergas besitzt einen Verteilungskoeffizienten mit dem Wert unendlich.
Mit den, aus dem Chromatogramm gewonnen Größen, ist es möglich, die Stoffbestandteile der Probe zu bestimmen. Außerdem werden weitere wichtige Größen für die Auswertung gewonnen. Die Fläche A der Signalspitzen kann zur Bestimmung von Konzentrationsverhältnissen genutzt werden. Da der Detektor eine Konzentrationsverteilung misst, kann aus der Höhe oder der Fläche der Signale eine Information über das Konzentrationsverhältnis zu einem anderen Stoff gewonnen werden. Die Höhe des Signals variiert jedoch stark mit der Retentionszeit. Eluiert ein Stoff durch eine Konfigurationsänderung oder durch eine Verschmutzung der Säule zu einem späteren Zeitpunkt, so verbreitert sich die Signalspitze und die Höhe wird aufgrund eines veränderten Verteilungskoeffizienten verringert. Die Fläche einer Signalspitze ist bei Variationen der Einstellparameter deutlich stabiler und bietet bessere Ergebnisse bei der Messung von Konzentrationsverhältnissen.

2.3.1 Modell der Gaschromatographie

Zur Beschreibung der chromatographischen Trennung nutzt man das Modell der theoretischen Böden, welches aus der Destillation stammt. In diesem Modell wird eine lange Säule in viele kurze Stücke, die Böden oder Mischelemente, zerlegt. In den Mischelementen wird die Konzentration der Probe zwischen der mobilen und der stationären Phase aufgeteilt, bis ein Gleichgewichtspunkt erreicht wird. Abbildung 2.3 zeigt die ersten Schritte des Trennvorgangs für einen Stoff mit einem Verteilungskoeffizienten von eins. Transportiert das Trägergas die Probe in die Säule, so enthält zunächst die mobile Phase des ersten Bodens den gesamten Probeninhalt (a). Nun stellt sich nach dem Verteilungsfaktor ein Gleichgewicht zwischen mobiler und stationärer Phase ein (b). Danach schiebt die mobile Phase die nicht gebundene Analytsubstanz in den nächsten Boden (c). Es folgt erneut die Bildung eines Verteilungsgleichgewichts in den Böden (d). Das Trägergas schiebt die mobile Phase einen Boden weiter (e), wodurch sich der Stoff nach vielen Iterationen gaußförmig verteilt. Abhängig von dem Verteilungskoeffizienten variiert das Maximum der Gaußverteilung, wodurch verschiedene Stoffe getrennt werden. Eine moderne Säule wird durch 5000 bis 100000 Böden charakterisiert.
Dieses Modell ist vereinfacht, da es einige wichtige physikalische Vorgänge in der Säule vernachlässigt. Zum einen ist der Trägergasfluss konstant. Dadurch können keine Gleichgewichtsverteilungen erreicht werden. Zum zweiten werden Diffusionseffekte in der mobilen und der stationäre Phase vernachlässigt, die für eine Verbreiterung der Verteilung sorgen. Durch den Trägergasfluss in der Kapillarsäule entstehen laminare Strömungsschichten, die eine Wechselwirkung des Analyten mit der Probe verhindern.
Das Modell der Gaschromatographie wird durch die van Deemter Gleichung (Kapitel 2.4) erweitert. Dieses beinhaltet zusätzliche Diffusionseffekte und Inhomogenitäten der Säulen und beschreibt die Gaschromatographie genauer.

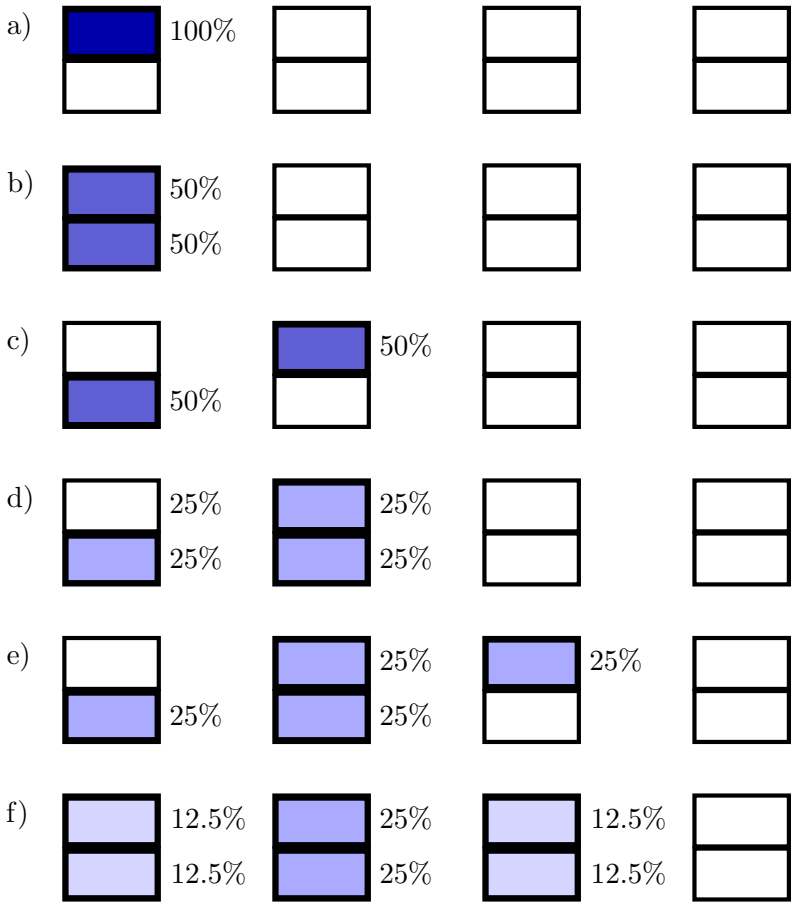


Abbildung 2.3: Modell der Chromatographie

2.4 Auflösungsvermögen eines Gaschromatographen

In der Gaschromatographie wird das Auflösungsvermögen R_S definiert, um die Trennung zweier verschiedener Komponenten zu beurteilen. Dieses beschreibt das Verhältnis zweier Signalabstände zu deren Standardabweichungen $\sigma_{\mathrm{R},1/2}$:

$$R_\mathrm{S} = \frac{t_{\mathrm{R},2} - t_{\mathrm{R},1}}{2 \cdot (\sigma_{\mathrm{R},1} + \sigma_{\mathrm{R},2})} \tag{2.5}$$

mit $t_{\mathrm{R},1/2}$ den Retentionszeiten beider Probenkomponenten. In der praktischen Anwendung wird $R_\mathrm{S} = 1$ als eine ausreichende Trennung der Signale erachtet und $R_\mathrm{S} > 1.5$ bedeutet eine vollständige Trennung. Bei kleineren Auflösungen laufen die Glockenkurven ineinander und werden von der Säule nicht getrennt.
Um den chromatographischen Vorgang besser zu beschreiben, wurde die Theorie der Böden aus der Destillation genutzt. Die theoretische Bodenzahl N ist definiert als[1]:

$$N = 16 \left(\frac{t_\mathrm{R}}{4 \cdot \sigma_\mathrm{R}} \right)^2 = \left(\frac{t_\mathrm{R}}{\sigma_\mathrm{R}} \right)^2 \tag{2.6}$$

Die Bodenzahl entspricht der Anzahl von Mischelementen in der Säule und ist mit dem Auflösungsvermögen korreliert. Eine theoretische Betrachtung zeigt, dass das Auflösungsvermögen

[1] häufig in der Literatur: $4 \cdot \sigma = w_\mathrm{b}$ die Basisbreite

zweier Signale mit der Bodenhöhe des zweiten Signals N_2 und einen Faktor A gegeben ist zu:

$$R_\mathrm{S} = \frac{\sqrt{N_2}}{4} \cdot A \tag{2.7}$$

Der Faktor A ist abhängig von der Totzeit und den beiden Retentionszeiten der Signale.
Um die Abhängigkeit der Bodenzahl von der Länge der Säule L zu eliminieren, führt man die theoretische Bodenhöhe H ein (*HETP*: Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens, engl. height equivalent to a theoretical plate).

$$H = \frac{L}{N} = \frac{L \cdot \sigma^2}{t_\mathrm{R}^2} \tag{2.8}$$

Je geringer die Bodenhöhe einer Säule ist, um so höher ist ihre Effizienz pro Längeneinheit, wodurch die Analytkomponenten besser getrennt werden. Diese Kenngröße ist von der Ofentemperatur und der mittleren Flussgeschwindigkeit $\bar{u}$ des Trägergases abhängig. Van Deemter fand, zur Beschreibung der Abhängigkeit, die Gleichung [2]:

$$H = A + \frac{B}{\bar{u}} + C_\mathrm{G} \cdot \bar{u} + C_\mathrm{L} \cdot \bar{u} \tag{2.9}$$

A beschreibt die inhomogene Verteilung der Partikel, der stationären Phase, in der gepackten Säule und beträgt für Kapillarsäulen null, denn diese enthalten kein Packungsmaterial.
Aufgrund der gaußförmigen Konzentrationsverteilung innerhalb der Säule, diffundieren die Stoffe aus dem Zentrum der Verteilung nach außen. Dies hat eine Verbreiterung der Verteilung zur Folge und wird durch den B-Term ausgedrückt. Abhängig ist der Term von dem Diffusionskoeffizienten D_G des Probenstoffes in der Gasphase. Zusätzlich steigt der Term mit zunehmender Zeit an, die die Stoffe in der Säule verbringen. Durch einen erhöhten Trägergasfluss sinkt der Einfluss des Terms somit ab, da sich der Analyt einen kürzeren Zeitraum in der Säule aufhält.
Der C_G-Term der Gleichung berücksichtigt den verzögerten Massentransport zwischen mobiler und stationärer Phase. Bei Kapillarsäulen ist C_G abhängig von dem Gasdiffusionskoeffizienten D_G und dem Radius r der Kapillaren:

$$C_\mathrm{G} \propto \frac{r^2}{D_\mathrm{G}} \tag{2.10}$$

Bei schnellem Transport des Analyten in der Säule verbreitert sich die Verteilung durch langsame Diffusion in der stationären Phase. Ist die Filmdicke d der stationären Phase dünner, so reduziert sich dieser Effekt nach:

$$C_\mathrm{L} \propto \frac{d^2}{D_\mathrm{L}} \tag{2.11}$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D_L in der stationären Phase.
Abbildung 2.4 zeigt die van Deemter Funktion inklusive ihrer einzelnen Terme für eine Kapillarsäule. Es existiert ein idealer Trägergasfluss, bei dem die höchste Effizienz der Säule genutzt wird. Man versucht diesen Fluss zu verwenden, um das größtmögliche Auflösungsvermögen zu erreichen.
Mit den Gleichungen (2.7) und (2.8) kann man einen Zusammenhang zwischen Bodenhöhe und Auflösungsvermögen herleiten:

$$R_\mathrm{S} = \sqrt{\frac{L}{16 \cdot H_2}} \cdot A \tag{2.12}$$

Beide Größen lassen sich aus den Chromatogrammen gewinnen indem Gaußkurven der Form:

$$f(x) = \frac{A}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-0.5 \cdot \frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2}\right) \tag{2.13}$$

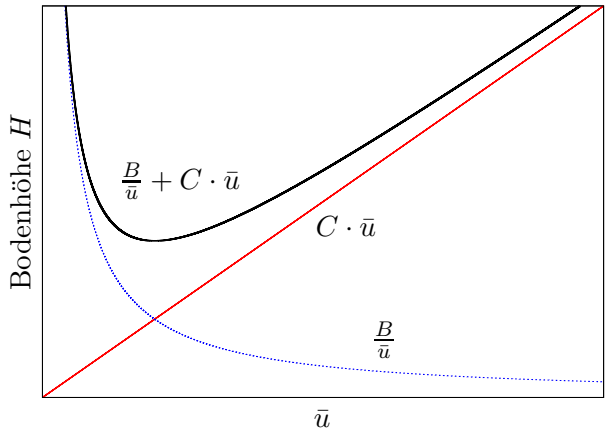


Abbildung 2.4: Van Deemter Funktion inklusive der einzelnen Terme für eine Kapillarsäule

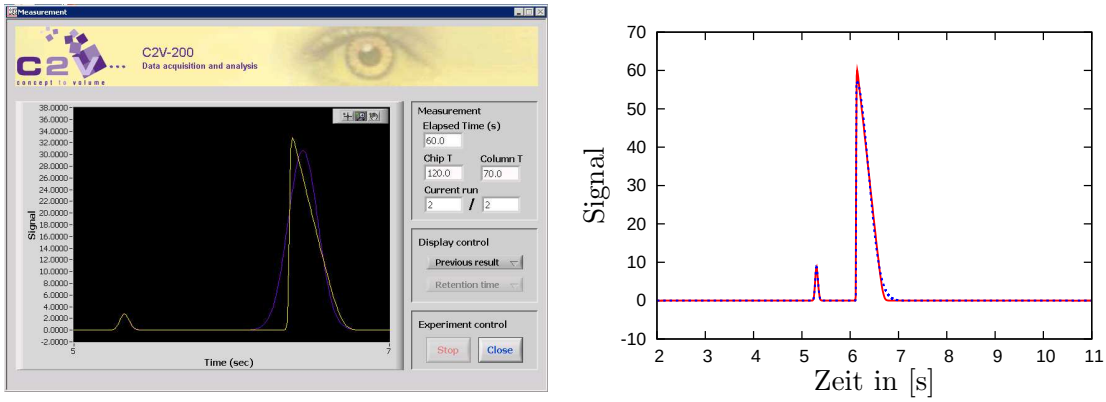
an die Messdaten angenähert werden und so die Standardabweichungen und Retentionszeiten der Signalspitzen gewonnen werden. Beide Größen sind wichtige Hinweise auf die Güte der Messungen und des Gaschromatographen und werden benötigt um den optimalen Arbeitspunkt des Gerätes zu finden.

3 Der Gaschromatograph

Abbildung 3.1: Der C2V-200 micro GC Gaschromatographen

Der verwendete Gaschromatograph stammt von der Firma C2V und besitzt die Bezeichnung "C2V-200 micro GC". Er ist ein als "System on a Chip" entwickelter Gaschromatograph, bei dem die Säule und die Ventile in mehreren Postprocessing Schritten direkt auf den Mikrochip integriert werden. Dies ermöglicht sehr schnelle Analysezeiten des Gaschromatographen und eine geringe Größe. Für den Gaschromatographen existieren mehrere Säulenmodule, welche für verschiedene Gasgemische Verwendung finden. Zwei der Module werden für diese Arbeit verwendet. Die Gcc1010 Säule ist eine PLOT-Säule, deren stationäre Phase aus Divenylbenzol besteht. Sie ist zur Trennung von einigen Permanentgasen (z.B. Sauerstoff, Stickstoff, Argon) und leichten Hydrocarbonen (z.B. Methan, Ethan) geeignet. Die Säule ist 5 m lang, der Innendurchmesser beträgt 0.25 mm und die Schichtdicke der stationären Phase beträgt 8 µm.
Die stationäre Phase der Gcc1030 Säule ist ein Molekularsieb, bestehend aus einem Zeolith[2]. Sie stellt auch eine PLOT-Säule dar. Das Molekularsieb ist in der Lage Stoffe anhand ihrer Größe zu filtern. Es werden nur kleine Moleküle in der Säule getrennt, da große Moleküle nicht in die Siebstruktur gelangen können und dadurch nicht mit der Säule wechselwirken. Die Gcc1030 Säule findet vor allem bei der Trennung von Permanentgasen Verwendung. Bei dieser Säule stimmen die Länge 5 m und der Innendurchmesser 0.25 mm mit der vorherigen Säule überein, die Schichtdicke der stationären Phase beträgt jedoch 30 µm.
Ein Wärmeleitfähigkeitssensor bildet den Detektor des Gerätes, welcher als Mikroelement direkt auf dem Chip realisiert ist. Der Injektor des Gaschromatographen ist ebenfalls ein Mikrosystem auf dem Chip und wird durch dasselbe Heizelement, wie der Detektor, erwärmt. Durch den Injektor fließt ein kontinuierlicher Fluss der Probe. So wird ein Stau des Probengases vor dem Detektor verhindert.
Der Gaschromatograph benötigt zum Betrieb einen Antriebsdruck von ca. 5 bar, relativ zum Atmosphärendruck. Der Antriebsdruck wird zur Schaltung der Ventile genutzt. Dafür wird das Trägergas (Helium) verwendet, welches über einen externen Druckminderer zusätzlich an die Säule angeschlossen wird. Neben der Stromversorgung des Chromatographen muss noch eine USB-Verbindung zu einem Computer gewährleistet sein.

[2]Zeolithe sind kristalline Strukturen aus Silikat, die teilweise eine poröse Struktur ausbilden. Die Porengröße kann dabei in der Größenordnung von Molekülen liegen und diese adsorbieren. Diese Kristalle können somit als Sieb genutzt werden.



(a) Software (b) Analyse

Abbildung 3.2: Darstellung der Analyseergebnisse für die Gerätesoftware (a) und die manuelle Analyse (b)

Die Firma C2V liefert mit dem Gerät eine Auslese- und Analysesoftware. Abbildung 3.2(a) zeigt einen Ausschnitt aus einem mit der Software gemessenen Chromatogramm. Die gelbe Linie entspricht dem Ausgangssignal des Detektors. Die violette Linie ist eine durch das Analyseprogramm entstandene Näherung des Verlaufs der Messung. Die Software geht von einem Grundlinienverlauf von Null aus und nähert Gaußkurven an die Signale an. Man kann erkennen, dass der genäherte Verlauf, vor allem bei dem zweiten Signal, stark von den Messwerten abweicht. Besonders bei asymmetrischen Signalen und von der Nulllinie abweichenden Grundlinien erhält man mit der Analysesoftware falsche Werte. Alle Signalspitzen weisen eine Asymmetrie auf, da der hintere Teil der Signale mehr Mischiterationen (siehe Kapitel 2.3.1) durchläuft und somit breiter ausfällt. Daher wird die Analyse der Signale mit selbst geschriebenen Skripten durchgeführt. Dabei werden zwei unterschiedliche Analysemethoden genutzt:
Die erste Analysemethode ist die des Abzählens. Die Retentionszeiten der Signale werden gewonnen, indem man die Zeit benutzt, zu der die höchsten Detektorsignale vorliegen. Die Fläche der Signalspitzen wird aus einer Summation der Signale der Detektorabtastungen, multipliziert mit der Abtastzeit, gewonnen. Durch diese Binningmethode erhält man eine sehr genaue Messung der Parameter. Mittels eines Geradenfits an den Untergrund der Messung wird diese Methode noch erweitert und verbessert. Jedoch liegt bei einer guten Konfiguration des Gaschromatographen die Grundlinie stabil vor und die Geradenkorrektur der Fläche liegt unter einem Promille. Dies ist geringer als der Fehler der Messung und kann vernachlässigt werden.
Falls zwei Signale nicht vollständig voneinander getrennt sind, kann die Fläche der Signale nicht mit Abzählen vermessen werden. Stattdessen muss dann die zweite implementierte Methode genutzt werden, um ein Ergebnis zu erhalten.
Bei der zweiten Methode werden die Signalspitzen der Messung, wie bei der Softwareanalyse, mit Gaußkurven genähert. Da die Signalspitzen eine Asymmetrie aufweisen, werden zwei halbseitige Gaußkurven mit unterschiedlichen Breiten genutzt (siehe Abb. 3.2(b)). Das Programm Gnuplot nähert diese beiden halbseitigen Gaußfunktionen an die Daten an. Somit lassen sich auch zwei ineinander laufende Signale vermessen.
Die Tabelle 3.1 zeigt die aus den drei Analysen gewonnenen Werte für die Retentionszeit und die Signalflächen von den in Abb. 3.2 gezeigten Chromatogrammen. Man kann erkennen, dass die Ergebnisse der Software vor allem bei der Retentionszeit von Kohlenstoffdioxid am stärksten abweichen, was an der deutlich zu erkennbaren Asymmetrie liegt. Die Fläche, die die Software ausgibt, beträgt einen guten Wert für Kohlenstoffdioxid, obwohl Abb. 3.2(a) eine große Ungenauigkeit des Fits zeigt.

Aufgrund der Genauigkeit der Ergebnisse der Abzählmethode wird diese Methode zur Auswertung verwendet. Nur für ineinander laufende Signale wird die asymmetrische Gaußmethode als Analysemethode genutzt.

	Signalflächen			Retentionszeiten [s]		
Stoff	Software Fit	Abzählen	Manueller Fit	Software Fit	Abzählen	Manueller Fit
Ar	0,619	0,619	0,620±0,042	5,305	5.305	5,301±0,003
CO_2	17,809	17,859	17,837±0,071	6,276	6.145	6,139±0,004

Tabelle 3.1: Messwerte für die Retentionszeiten und die Signalflächen eines Chromatogramm mittels der drei Analysemethoden

4 Messungen und Analysen

4.1 Messung des Einflusses der Einstellgrößen

Um den optimalen Arbeitspunkt des Chromatographen zu finden, muss zunächst der Einfluss der Einstellparameter kontrolliert werden. Einzustellende Größen sind der Trägergasdruck, die Injektor-/Detektortemperatur, die Säulentemperatur, der Injektorfluss und die Injektionszeit.
Über die Injektionszeit, der Dauer einer einzelnen Probeninjektion, kann das Volumen des in die Säule injizierten Messgases gesteuert werden. Durch eine höhere Konzentration der Stoffe in der Säule werden Diffusionseffekte verstärkt. Somit ist bei längerer Injektionszeit eine größere Fläche und eine Verbreiterung der Signale zu erwartet. Das Auflösungsvermögen des Gaschromatographen sinkt bei höheren Injektionszeiten. Abbildung 4.1 zeigt die Änderung der Signalflächen mit steigender Injektionszeit. Bei einer Injektionszeit von 100 ms erreichen die Werte eine Sättigung. Bei dieser Injektionszeit wird das maximale Probenvolumen in die Säule injiziert, wodurch eine größere Injektionszeit die Messung nicht mehr verändert.

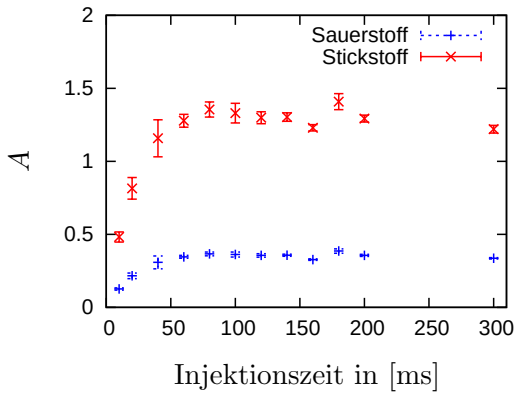


Abbildung 4.1: Verlauf der Signalflächen für Sauerstoff (blau) und Stickstoff (rot) bei Variation der Injektionszeit in der Gcc1030 Säule. Probengas: Luft; Trägergasdruck: 1.9 bar; Injektortemperatur: 120° C; Säulentemperatur: 100° C

Der Gaschromatograph wird mit Windows XP gesteuert. Dieses Betriebssystem kann Zeiten jedoch nur auf 1 ms genau steuern. Wenn kurze Injektionszeiten gewählt werden, entstehen bei der Flächenmessung der Chromatogramme zwei Bänder von Messdaten. Diese Bänder stellen einen systematischen Fehler dar (z.B. in Abbildung 4.9). Um diesen Fehler zu verringern, müssen sehr lange Injektionszeiten gewählt werden. Das ist nur bei stark verschiedenen Retentionszeiten der Stoffe möglich, da die Signale sonst überlappen und nicht mehr trennbar sind. Für spätere Messungen wird eine Standardkonfiguration von 20 ms für die Injektionszeit gewählt.
Das Gassystem bietet die Möglichkeit den Fluss zur Zeitprojektionskammer zu variieren. Der Gaschromatograph liegt hinter der Kammer und ist parallel zu dem Abgassystem der Kammer angeschlossen. Der Fluss des Messgases zum Gaschromatographen wird vom Gaschromatographen selbst gesteuert. Deswegen sollte die Flussgeschwindigkeit des Gassystems zu der Kammer keinen Einfluss auf die Messung besitzen. Die Abbildung 4.2 zeigt das konstante Verhältnis der Signalflächen von Kohlenstoffdioxid und Argon bei variierendem Gasfluss und dadurch die Unabhängigkeit der Messung von dem Gasfluss im Gassystem.
Die Injektor-/Detektortemperatur soll nach Anleitung zwischen 100° C und 150° C betragen. Dies ist notwendig um den Detektor in seinem linearen Arbeitsbereich zu halten, bei dem die Temperatur keinen Einfluss auf die Messung besitzt. Außerdem sollte die Probe vollständig in den gasförmigen Zustand überführt sein, was durch eine höhere Injektortemperatur für mehr Stoffe gewährleistet ist. Die Abbildungen 4.3(a) und 4.3(b) zeigen, dass die Werte für die Flächen

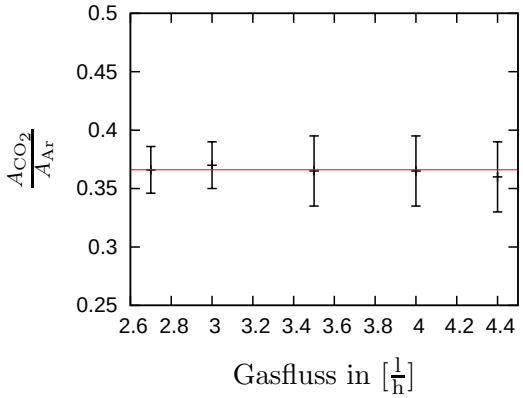
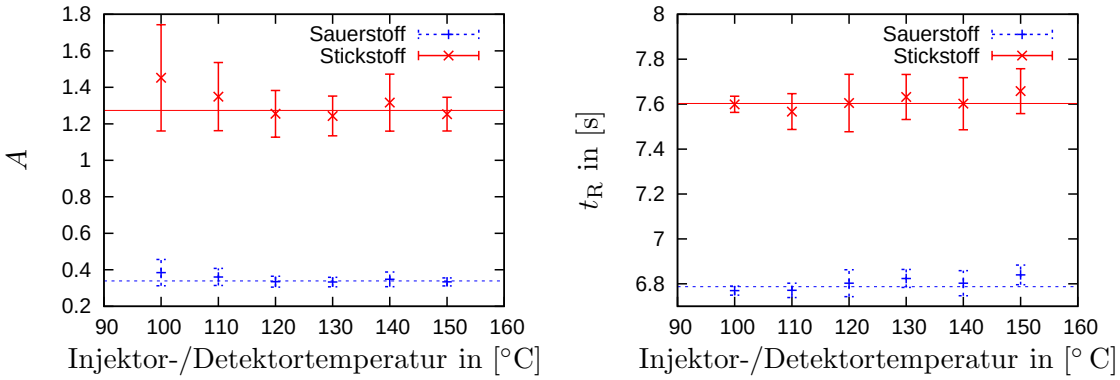


Abbildung 4.2: Verhältnis der Signalflächen von Kohlenstoffdioxid (25%) und Argon (75%) bei Variation des Gasflusses des Gassystems in der Gcc1010 Säule. Trägergasdruck: 1.4 bar; Injektortemperatur: 120° C; Säulentemperatur: 70° C



(a) Signalfläche (b) Retentionszeit

Abbildung 4.3: Signalflächen (a) und Retentionszeiten (b) von Sauerstoff (blau) und Stickstoff (rot) bei Variation der Injektor-/Detektortemperatur in der Gcc1030 Säule. Probengas: Luft; Trägergasdruck: 1.4 bar; Injektortemperatur: 120° C; Säulentemperatur: 70° C

und Retentionszeiten von Sauerstoff und Stickstoff in der Gcc1030 Säule innerhalb ihrer Fehler konstant bleiben. Für weitere Messungen wird der Wert von 120° C gewählt.
Die beiden wichtigsten Einstellgrößen der Gaschromatographen sind der Trägergasdruck und die Säulentemperatur. Deshalb werden diese in den nächsten beiden Unterkapiteln genauer betrachtet.

4.2 Temperaturverhalten der Gaschromatographen

Bei erhöhter Temperatur der Säule verändern sich die Wechselwirkungsraten zwischen den Probenkomponenten und der stationären Phase. Daraus folgt eine Änderung der Retentionszeiten und des Auflösungsvermögens der Säule. Deswegen wird das Verhalten von verschiedenen Gasen in der Säule bei Variation der Säulentemperatur getestet.

4.2.1 Gcc1010 Säule (Divenylbenzol)

Bei Veränderung der Säulentemperatur wird das Verhalten von Argon, Kohlenstoffdioxid und Methan aus dem Gassystem der Zeitprojektionskammer vermessen. In Abbildung 4.4(a) werden die Werte der Bodenhöhe der drei Stoffe gegen die Säulentemperatur aufgetragen. Alle Stoffe zeigen zunächst einen Abfall der Bodenhöhe, die dann für unterschiedliche Temperaturen in eine leichte Steigung übergeht. Nach diesen Erkenntnissen sollte die Säule bei einer relativ hohen Temperatur von etwa 140° C betrieben werden. Jedoch fallen bei diesen Temperaturen die Signale übereinander. Um eine gute Trennung der Stoffe in der Säule zu erreichen, muss eine möglichst geringe Temperatur gewählt werden. Vor allem die Retentionszeiten von Methan und Argon liegen nahe beieinander. Abbildung 4.4(b) zeigt das Auflösungsvermögen der Gcc1010 Säule zwischen Methan und Argon. Liegt die Säulentemperatur über 100°C, werden die beiden Stoffe nicht mehr getrennt. Um die beiden Stoffe separieren zu können, muss die Säule bei 70° C betrieben werden. Diese Temperatur dient auch für spätere Messungen als Standardkonfiguration.

4.2.2 Gcc1030 Säule (Molekularsieb)

Diese Säule wird mit Luft auf ihr Verhalten bei Temperaturänderung getestet. Sie zeigt bei der Bestimmung der Bodenhöhe ein ähnliches Verhalten wie die Gcc1010 Säule (siehe Abbildung 4.5(a)). Das Auflösungsvermögen zwischen Stickstoff und Sauerstoff sinkt bei zunehmender Temperatur, liegt aber für alle Temperaturen in einem ausreichenden Bereich (siehe Abbildung 4.5(b)). Diese Säule könnte mit hoher Temperatur betrieben werden, um die bestmögliche Konfiguration zu nutzen. Diese Ergebnisse sind jedoch mit der zweiten Säule dieser Art entstanden, nachdem die Erste wegen eines elektrischen Defekts ausgetauscht werden musste. Deswegen werden andere Messungen dieser Säule mit einer Temperatur von 70° C durchgeführt. Dies ermöglicht die Nutzung der Säule für die gewünschten Zwecke bei einer Konfiguration, die auch von der anderen Säule verwendet wird.

4.3 Verhalten bei Variation des Trägergasdruckes

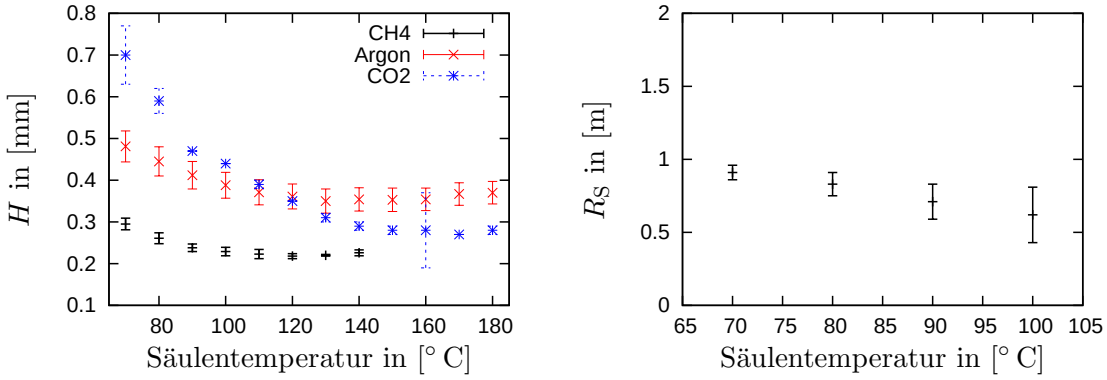
Der Trägergasdruck p ist mit der Trägergasgeschwindigkeit u korreliert. Nach den Gesetzen der Hydrodynamik gilt für die Korrelation zwischen den beiden Größen:

$$p = \frac{1}{2}\rho u^2 \tag{4.1}$$

mit ρ der Dichte des Mediums. Für beide Säulen werden, bei Trägergasdrücken von 1 bar bis 3 bar über dem Atmosphärendruck, Chromatogramme aufgenommen.

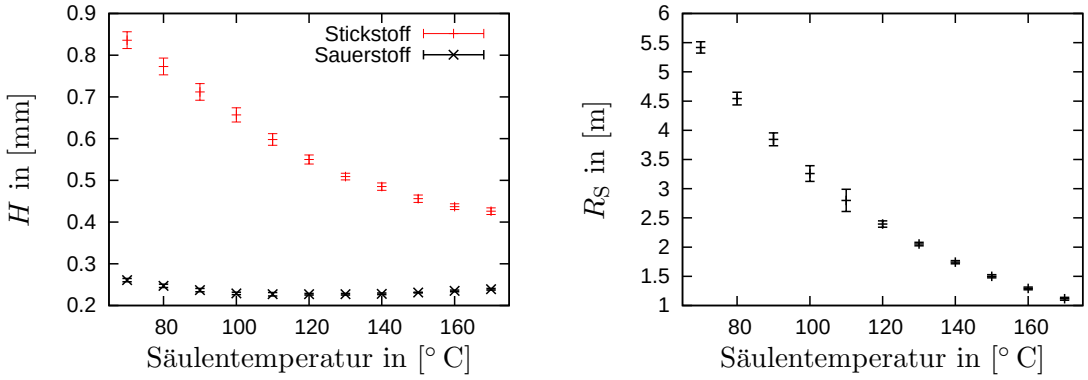
4.3.1 Gcc1030 Säule

Mit Luft als Messgas wird die Säule auf ihr Verhalten gegenüber Trägergasdruckvariation getestet. Gemessen wird die Bodenhöhe H und das Auflösungsvermögen R_S der Säule.
Der Verlauf der Bodenhöhe gegen die Wurzel des Trägergasdruckes sollte der theoretischen van



(a) Bodenhöhe (b) Auflösungsvermögen

Abbildung 4.4: Bodenhöhe H von Methan (schwarz), Kohlenstoffdioxid (blau) und Argon (rot) der Gcc1010 Säule bei Variation der Säulentemperatur (a) und das Auflösungsvermögen R_S zwischen Argon und Methan der Gcc1010 Säule bei Variation der Säulentemperatur (b). Trägergasdruck: 1.4 bar; Injektortemperatur: 120° C



(a) Bodenhoehe (b) Auflösungsvermögen

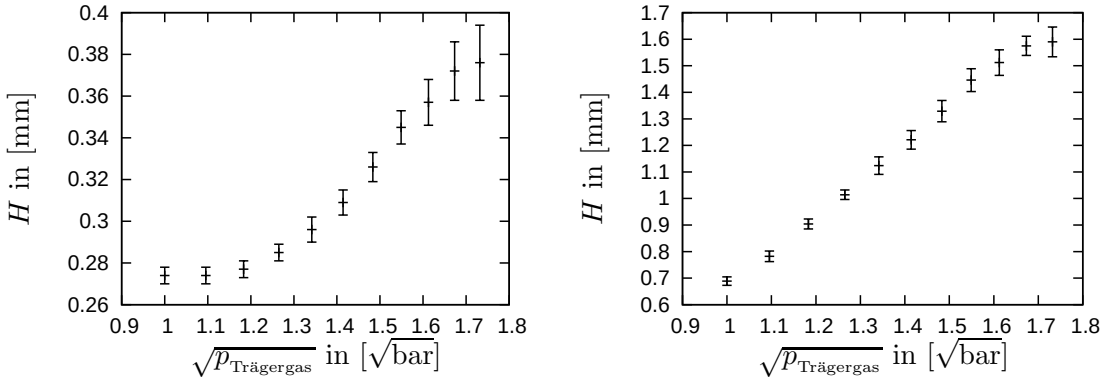
Abbildung 4.5: Bodenhöhe H von Sauerstoff (schwarz) und Stickstoff (rot) bei Variation der Säulentemperatur (a) und Auflösung R_S von Sauerstoff und Stickstoff (b) der Gcc1030 Säule. Trägergasdruck: 1.4 bar; Injektortemperatur: 120° C

Deemter Gleichung (Gleichung (2.9)) folgen. Um die Säule optimal zu nutzen, muss sie bei minimaler Bodenhöhe konfiguriert sein. Die Abbildungen 4.6(a) und 4.6(b) zeigen die Bodenhöhe von Sauerstoff und Stickstoff, aufgetragen gegen die Wurzel des Trägergasdruckes. Man kann sehen, dass sich die Säule bei Stickstoff (Abb. 4.6(b)) im linearen Bereich der van Deemter Gleichung befindet. Bei Sauerstoff hingegen wird der Übergang von dem $\frac{1}{x}$-Verlauf zu dem linearen Bereich noch deutlich. Die Säule sollte mit möglichst geringem Druck des Trägergases gefahren werden, um eine minimale Bodenhöhe zu erreichen. Weiterhin zeigt das Auflösungsvermögen einen fallenden Verlauf bei steigendem Trägergasdruck (siehe Abbildung 4.7(a)). Die Trennung der beiden Signale ist zwar für alle Einstellungen gegeben ($R > 1.5$), jedoch ist es trotzdem sinnvoll die höchste Auflösung der Säule zu nutzen.
Nach den vorangegangenen Ergebnissen sollte die Säule bei dem geringst möglichen Druck von 1 bar betrieben werden. Leider zeigen sich einige Probleme für die beiden niedrigsten Druckkonfigurationen. Zum Einen ist das Verhalten der Grundlinie nicht immer stabil um den Nullpunkt gegeben. Die Grundlinie läuft linear steigend oder fallend vom Nullpunkt weg. Zum anderen kann die Software des Gerätes einen Fehler ausgeben, da der Mindestüberdruck 1 bar beträgt.

Das Gerät misst, ob der Mindestüberdruck angeschlossen ist. Bei Schwankungen dieses Messwertes kann die Betriebsbereitschaft unterbrochen werden. Um ein gutes Auflösungsvermögen bei möglichst stabiler Konfiguration zu erhalten, wird die Gcc1030 Säule standardmäßig bei 1.4 bar Überdruck betrieben.
Die Abbildung 4.7(b) zeigt den Verlauf der Sauerstofffläche mit steigendem Trägergasdruck. Das Absinken der Fläche ist zu erwarten, da der Wärmetransport im Detektor Zeit benötigt. Bei hohen Gasflüssen kann der Gleichgewichtspunkt der Temperaturverteilung nicht erreicht werden. Der Ausschlag des Detektors wird somit geringer mit steigendem Gasfluss, obwohl dieselbe Stoffkonzentration gemessen wird.

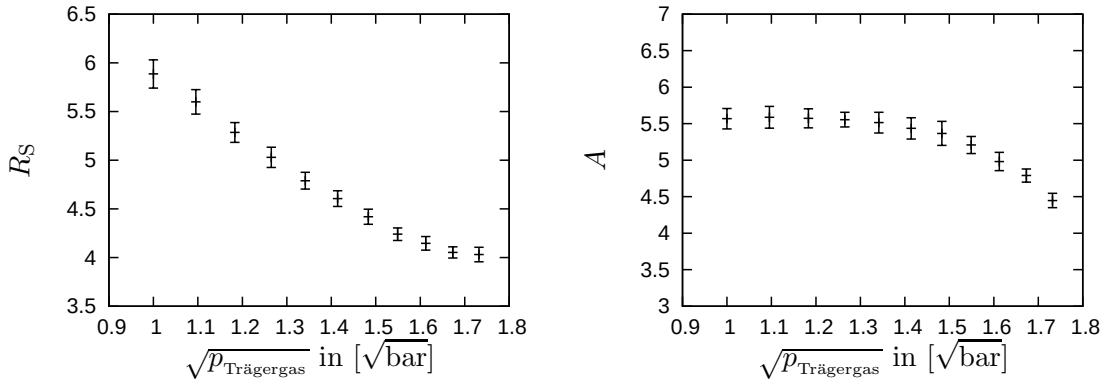
4.3.2 Gcc1010 Säule

Die Säule wird mit Kohlenstoffdioxid auf ihr Verhalten gegenüber Trägergasdruckvariation getestet. Gemessen wird die Bodenhöhe H der Säule. Wie in Abbildung 4.8(a) zu erkennen ist, zeigt die erste Hälfte der Messwerte einen linearen Verlauf, der auch von der van Deemter Gleichung vorausgesagt wird. Der zweite Teil der Messung besitzt jedoch einen deutlichen Versatz. Auch eine erneute Messung liefert den gleichen Verlauf der Kurve. Erkennbar ist diese Schwankung in der Messung sehr stark an den Signalflächen (Abbildung 4.8(b)). Bei der anderen Säule sinken die Signalflächen nur langsam ab und die Kurve ist kontinuierlich. Für die Gcc1010 Säule ist ein sprunghafter Anstieg der Signalflächen zu erkennen und später ein starker Abfall. Diese Verhalten wird mit einer identischen Messreihe bestätigt. Da die Messungen einer Messreihe schnell hintereinander durchgeführt werden, kann man äußere Einflüsse ausschließen. Jedoch können durch die zweite Messungen auch Messfehler ausgeschlossen werden und der Auslöser dieses Verhalten bleibt ungeklärt.
Auch diese Säule wird im weiteren Verlauf der Messungen bei 1.4 bar betrieben.



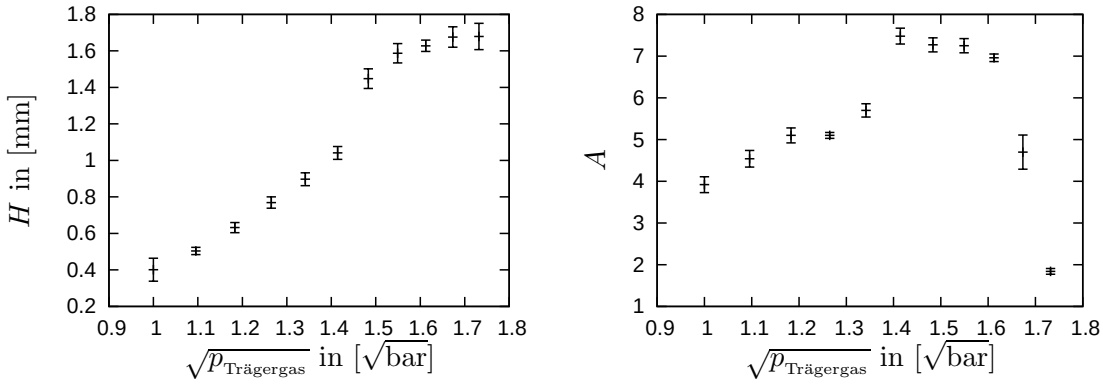
(a) Sauerstoff (b) Stickstoff

Abbildung 4.6: Bodenhöhe H von Sauerstoff (a) und Stickstoff (b) gegen die Wurzel des Trägergasdruckes aufgetragen für die Gcc1030 Säule. Säulentemperatur 70° C; Injektortemperatur: 120° C



(a) Auflösung (b) Signalflächen

Abbildung 4.7: Auflösung von Sauerstoff und Stickstoff (a) und die Fläche von dem Sauerstoffsignal (b) gegen die Wurzel des Trägergasdruckes aufgetragen für die Gcc1030 Säule. Säulentemperatur 70° C; Injektortemperatur: 120° C



(a) Bodenhöhe (b) Signalfläche

Abbildung 4.8: Bodenhöhe (a) und Signalfläche (b) von Kohlenstoffdioxid gegen die Wurzel des Trägergasdruckes aufgetragen für die Gcc1010 Säule. Säulentemperatur 70° C; Injektortemperatur: 120° C

4.4 Retentionszeiten

Um unbekannte Stoffe zu identifizieren, muss man die Retentionszeiten der Stoffe kennen. Da die Retentionszeit stark mit den verschiedenen Einstellparameter schwankt, muss eine Standardkonfiguration genutzt werden. Die gewählte Standardkonfiguration beträgt:

- Säulentemperatur 70° C
- Injektor-/Detektortemperatur 120° C
- Trägergasdruck 1.4 bar
- Injektionszeit 20 ms
- Messdauer 60 s
- Trägergas: Helium
- Antriebsdruck 5 bar

Weiterhin müssen mehrere Messungen gemacht werden, damit aufgestautes Gas abgebaut wird, welches die erste Messung verfälscht.
Mit dem Gassystem lassen sich verschiedene Mischungsverhältnisse von Kohlenstoffdioxid, Methan und Argon oder Helium herstellen. Helium fungiert als Trägergas und wechselwirkt mit keiner der beiden Säulen. Dadurch ist es in der Probe nicht feststellbar. Die anderen Gase werden als reine Gase vermessen. Damit kann man bestimmten Retentionszeiten die passenden Stoffe zuordnen. Außerdem wird Luft als Probe genutzt, um die Sauerstoff- und Stickstoff-Signale den Retentionszeiten zuweisen zu können.
Bei Messungen mit der Gcc1010 Säule zeigt sich ein vergleichsweise spät eluierender Stoff. Anhand einer Probenmessung bei der der Wassergehalt des Messgases mit einer Waschflasche künstlich gesteigert wird, kann dem Signal eindeutig Wasser zugeordnet werden (siehe Anhang Abb. 6.1). Alle Retentionszeiten befinden sich in Tabelle 4.2. Die Fehler der Retentionszeiten bei einer Messung liegen unter einem Promille. Durch Verunreinigungen der Säule kann jedoch ein systematischer Fehler der Retentionszeiten auftreten. Dieser macht die Identifikation der Signalspitzen schwierig. Bei den früh eluierenden Stoffen beträgt der Fehler ca. 0.2 s, falls auf eine ausreichend saubere Säule geachtet wird. Das Wasser-Signal jedoch variiert um bis zu 8 s. Da das Wassersignal sehr leicht identifizierbar ist, kann anhand der Retentionszeit von Wasser der Grad der Verunreinigung der Säule abgeschätzt werden. Liegt das Wasser-Signal nahe an dem beschriebenen Wert für die Retentionszeit, so ist die Messung ausreichend gut um andere Signale zu identifizieren.
Falls die Retentionszeiten stark von den hier angegebenen Werten abweichen, muss die Säule

gcc1010 Säule		gcc1030 Säule	
Retentionszeit [s]	Stoff	Retentionszeit[s]	Stoff
5.36	Argon	6.94	Sauerstoff
5.41	Methan	8.72	Stickstoff
7.12	Kohlenstoffdioxid		
38.673	Wasser		

Tabelle 4.2: Retentionszeiten für verschiedene Stoffe für die beiden Säulenmodule

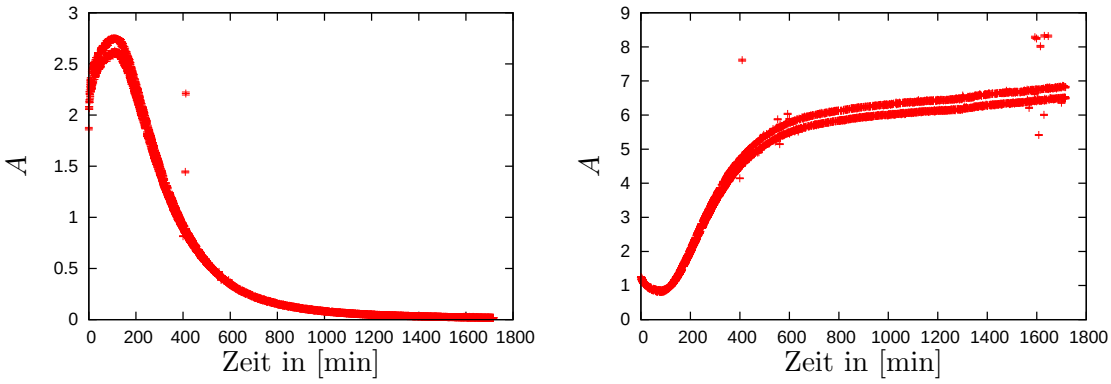
längere Zeit mit einer hohen Temperatur geheizt werden (ca. 170° C). Dadurch werden Bindungen von Probenstoffe mit der stationären Phase gebrochen. Dies ist sehr wichtig für die Vermessung von Stoffen mit ähnlichen Retentionszeiten (z.B. Methan und Argon in der Gcc1010 Säule).

4.5 Spülung der Zeitprojektionskammer

Der Gaschromatograph wurde zur Kontrolle der Gase in einer Zeitprojektionskammer erworben. Um die notwendige Spüldauer bei einem Gaswechsel in der Zeitprojektionskammer zu bestimmen, wird während zweier Gasgemischwechsel die Konzentrationsverteilungen des Gasgemisches hinter der Kammer beobachtet. Nachteilig beim Gaswechsel sind einige kurze, ungespülte Rohrstücke im Gassystem, durch die Fremdgase noch beigemischt werden, obwohl sie ausgeschaltet sein sollten. Bei dem ersten Messdurchgang wird das Gasgemisch von 70% Argon und 30% Kohlenstoffdioxid auf 5% Isobutan und 95% Argon umgestellt. Die Abbildungen 4.9(a) und 4.9(b) zeigen den Verlauf der Signalflächen von Argon und Kohlenstoffdioxid gegen die Zeit. Die Graphen verhalten sich am Anfang der Messung entgegen dem erwarteten Verlauf. Dies ist auf den Wechsel von vorgemischtem Prüfgas zu dem Gassystem zurückzuführen. Dafür müssen einige Leitungen geöffnet werden und Luft gelangt in die Kammer. Somit fällt der Gehalt an Argon in der Säule und der Stickstoffgehalt steigt an. Da Stickstoff dieselbe Retentionszeit besitzt wie Kohlenstoffdioxid in der Gcc1010 Säule, steigt auch die Fläche des Kohlenstoffdioxid-Signals an. Weiterhin kann man die schon in Kapitel 4.1 erwähnten zwei Bänder der Messwerte erkennen, welche durch die Zeitungenauigkeit von Windows entstehen. Das Gasvolumen der Kammer beträgt etwa 16 l, gespült wird sie mit einem Fluss von $5\,\frac{\mathrm{l}}{\mathrm{h}}$. Nach etwa 29 Stunden hat sich eine relativ stabile Gasmischung eingestellt. Am Ende der Messung ist Kohlenstoffdioxid nur noch zu fünf Promille in der Kammer vorhanden. Nach Ablauf dieser Zeit wurde bereits ein Gasvolumen von etwa dem neunfachen Kammervolumen zum Spülen genutzt, weswegen zu empfehlen ist, mindestens das zehnfache Kammervolumen zu spülen.
Für die zweite Messung wird ein Gaswechsel von 95% Argon und 5% Kohlenstoffdioxid auf 70% Argon und 30% Kohlenstoffdioxid vorgenommen mit einem Gasfluss von $5\,\frac{\mathrm{l}}{\mathrm{h}}$ (Abb. 4.10). Diese Messung bestätigt die Ergebnisse der vorherigen. Da bei diesem Gaswechsel nur das Gassystem umgestellt wird, entstehen keine fehlerhaften Anfangsmessungen. Das Plateau am Anfang der Messung rührt von dem Probenanschluss des Gaschromatographen her. Die Probe im Gaschromatographen fließt zwar kontinuierlich durch diesen, der Gasfluss ist aber sehr klein und der relativ lange Anschlussschlauch benötigt Zeit um vollständig gespült zu werden. Aus der Messung ist erkennbar, das dieser Vorgang zwei Stunden dauert. Danach zeigen die Messungen die Änderung von Argon und Kohlenstoffdioxid in der Kammer. Leider ist vor allem bei der Kohlenstoffmessung ein zusätzliches Plateau zu erkennen, welches nicht durch die Theorie erklärt werden kann. Nach ungefähr 24 Stunden ist wieder eine relativ stabile Verteilung in der Kammer zu erkennen.

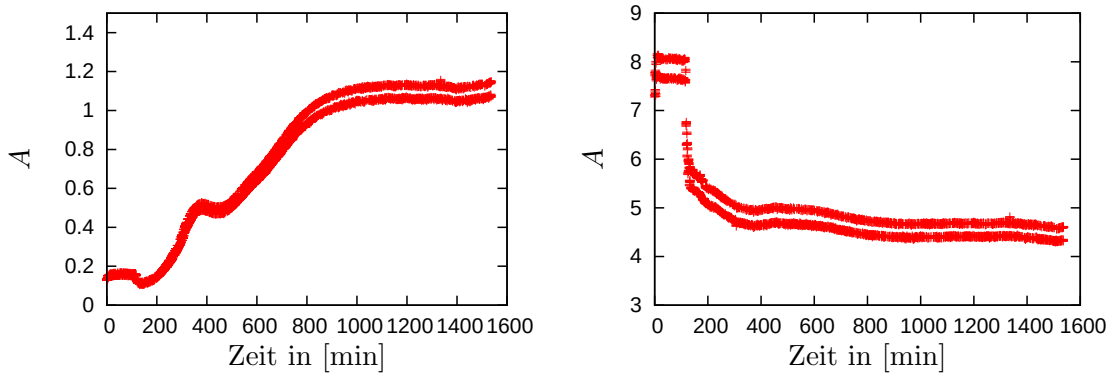
4.6 Flächenverhalten

Bei der Untersuchung der Gasgemische ist nicht nur die Stoffart von Interesse, sondern auch die Konzentration der Stoffe. Wie bereits erklärt (Kapitel 2.3), ist es besser die Signalflächen der Stoffe zur Berechnung der Konzentrationen zu nutzen als die Signalhöhen. Mit den Gassystem werden mehrere verschiedene Konzentrationsverteilungen von Argon, Methan und Kohlenstoffdioxid eingestellt und die Flächen der einzelnen Signale vermessen. Das gemessene Verhältnis zweier Signalflächen wird dann gegen das eingestellte Konzentrationsverhältnis graphisch in den Abbildungen 4.11(a), 4.11(b) und 4.12 dargestellt. An die Werte werden Geraden der Form $y = m \cdot x + n$ angenähert, welche die Datenverteilungen gut beschreiben.



(a) Kohlenstoffdioxid (b) Argon

Abbildung 4.9: Veränderung der Signalflächen von Kohlenstoffdioxid (a) und Argon (b) bei Wechsel des Gasgemisches in der Zeitprojektionskammer von 70% Argon und 30% Kohlenstoffdioxid auf 5% Isobutan und 95% Argon. Trägergasdruck 1.4 bar; Säulentemperatur 70° C; Injektortemperatur: 120° C



(a) Kohlenstoffdioxid (b) Argon

Abbildung 4.10: Veränderung der Signalflächen von Kohlenstoffdioxid (a) und Argon (b) bei Wechsel des Gasgemisches in der Zeitprojektionskammer von 95% Argon und 5% Kohlenstoffdioxid auf 70% Argon und 30% Kohlenstoffdioxid. Trägergasdruck 1.4 bar; Säulentemperatur 70° C; Injektortemperatur: 120° C

Zu erwarten sind Geraden ohne einen Offset mit einer Steigung von eins. Durch die verschiedenen Wärmeleitfähigkeiten der Stoffe ist die Signalhöhe des Detektors nicht nur konzentrationsabhängig, sondern auch stoffabhängig. Die Steigung der Geraden wird somit durch die Wärmeleitfähigkeit der Stoffe korrigiert. Nur bei Stoffen mit einer ähnlichen Wärmeleitfähigkeit ist es möglich, ohne eine Eichkurve Aussagen über die Konzentrationsverteilungen zu machen. Das Verhalten lässt sich nicht theoretisch herleiten, da die Wärmeleitfähigkeit alleine nicht den Wärmetransport in dem Detektor erklärt. Um diesen zu bestimmen, müsste man detaillierte Baupläne des Detektors besitzen und das Strömungsverhalten des Gases kennen um einen Wärmetransport zu simulieren.
Erhalten werden folgende Werte für die Geraden:

- Verhältnis von Methan zu Argon

$$\left(\frac{A_{\mathrm{CH4}}}{A_{\mathrm{Ar}}}\right)_{\mathrm{gem}} = (0.769 \pm 0.049) \cdot \left(\frac{c_{\mathrm{CH4}}}{c_{\mathrm{Ar}}}\right)_{\mathrm{eing}} + (0.002 \pm 0.011) \tag{4.2}$$

$$\frac{\chi^2}{ndf} = 4.96058 \tag{4.3}$$

- Verhältnis von Methan zu Kohlenstoffdioxid

$$\left(\frac{A_{\mathrm{CH4}}}{A_{\mathrm{CO_2}}}\right)_{\mathrm{gem}} = (1.328 \pm 0.076) \cdot \left(\frac{c_{\mathrm{CH4}}}{c_{\mathrm{CO_2}}}\right)_{\mathrm{eing}} + (0.071 \pm 0.067) \tag{4.4}$$

$$\frac{\chi^2}{ndf} = 5.46438 \tag{4.5}$$

- Verhältnis von Kohlenstoffdioxid zu Argon

$$\left(\frac{A_{\mathrm{CO_2}}}{A_{\mathrm{Ar}}}\right)_{\mathrm{gem}} = (1.133 \pm 0.024) \left(\cdot \frac{c_{\mathrm{CO_2}}}{c_{\mathrm{Ar}}}\right)_{\mathrm{eing}} + (0.0018 \pm 0.0017) \tag{4.6}$$

$$\frac{\chi^2}{ndf} = 2.23515 \tag{4.7}$$

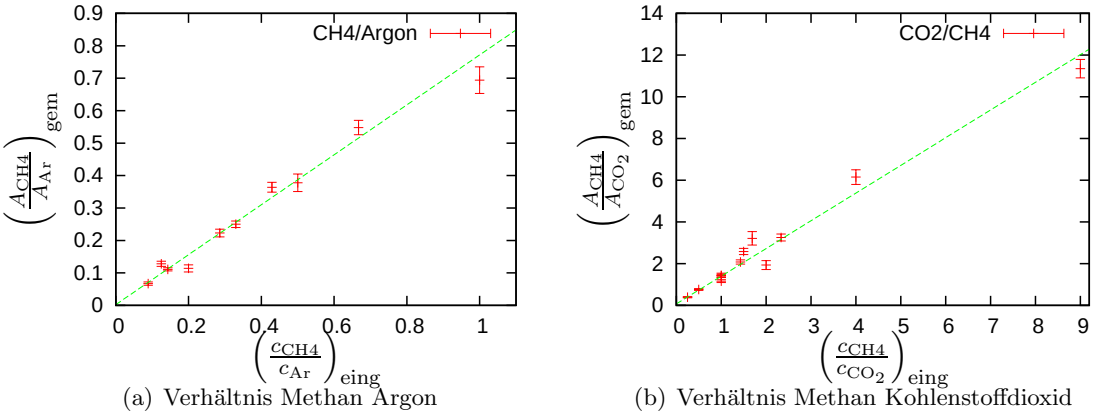
Man kann deutlich erkennen, dass die Werte nicht alle auf der Geraden liegen. Leider unterliegt das Gerät Schwankungen, die eine genaue Bestimmung der Konzentrationen erschweren. Zum anderen existiert weiterhin das Problem mit der 1 ms Zeitunsicherheit von Windows, die eine große Standardabweichung bei der Mittelung einer Messreihe verursacht.

4.7 Wasser

Da Wasser einen Einfluss auf die Messung der Zeitprojektionskammer besitzt, ist von Interesse, wie die Fläche des Wassers mit der Konzentration zusammenhängt. Dazu ist angenommen, dass bei einer Konzentration von Null auch keine Signalspitze messbar ist. Um nun eine Gerade abschätzen zu können, muss ein zweiter Messpunkt bekannt sein. Da jedoch keine direkte Möglichkeit existierte den Wassergehalt der Probe zu bestimmen, wird eine Waschflasche benutzt. Durch diese Waschflasche wird reines Argon geleitet um die relative Luftfeuchtigkeit auf 100% zu erhöhen. Um sicher zu gehen, dass das Argon vollständig gesättigt ist, werden mehrere Flussgeschwindigkeiten von Argon verwendet. Bei allen Flüssen wird dasselbe Verhalten des Gaschromatographen beobachtet (Tabelle 4.3), weswegen von einer vollständigen Sättigung ausgegangen wird. Bei einer einhundertprozentigen relativen Luftfeuchtigkeit entspricht der Dampf-

Flussgeschwindigkeit $[\frac{\mathrm{l}}{\mathrm{h}}]$	A_{Ar}	ΔA_{Ar}	$A_{\mathrm{H_2O}}$	$\Delta A_{\mathrm{H_2O}}$	$\frac{A_{\mathrm{Ar}}}{A_{\mathrm{H_2O}}}$	$\Delta \frac{A_{\mathrm{Ar}}}{A_{\mathrm{H_2O}}}$
20	23,89	0,22	0,41	0,01	58,27	1,52
10	23,95	0,05	0,4	0,01	59,88	1,5
5	23,91	0,05	0,4	0,02	59,78	2,99
1	23,78	0,07	0,41	0,02	58	2,83

Tabelle 4.3: Messungen von Argon und Wasser mit einer Waschflasche bei verschiedenen Flussgeschwindigkeiten von Argon für die Gcc1010 Säule. Trägergasdruck 1.4 bar; Säulentemperatur 70° C; Injektortemperatur: 120° C



(a) Verhältnis Methan Argon (b) Verhältnis Methan Kohlenstoffdioxid

Abbildung 4.11: Gemessenes Verhältnis der Signalflächen von Methan und Argon (a) und Methan und Kohlenstoffdioxid (b) gegen das eingestellte Konzentrationsverhältnis aufgetragen für die Gcc1010 Säle. Trägergasdruck 1.4 bar; Säulentemperatur 70° C; Injektortemperatur: 120° C

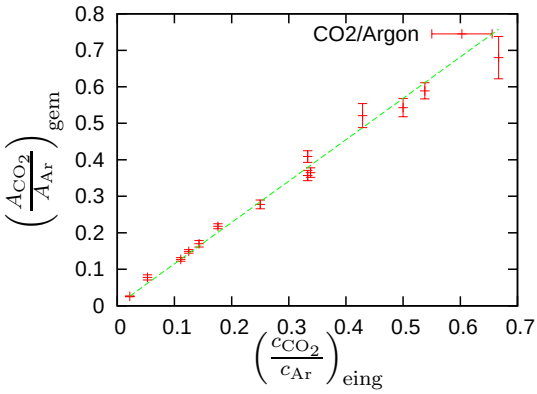


Abbildung 4.12: Gemessenes Verhältnis der Signalflächen von Kohlenstoffdioxid und Argon gegen das eingestellte Konzentrationsverhältnis aufgetragen für die Gcc1010 Säle. Trägergasdruck 1.4 bar; Säulentemperatur 70° C; Injektortemperatur: 120° C

druck dem Sättigungsdampfdruck e. Dieser lässt sich mit der Goff-Gleichung näherungsweise bestimmen [5]:

$$\log e = -7.90298\left(\frac{T_{st}}{T}-1\right) + 5.02808\cdot\log\left(\frac{T_{st}}{T}\right) - 1.3816\cdot 10^{-7}\left(10^{11.344(1-T/T_{st})}-1\right) + 8.1328\cdot 10^{-3}\left(10^{-3.49149(T_{st}/T-1)}-1\right) + \log p \tag{4.8}$$

mit p dem Luftdruck, T_{st} dem Siedepunkt des Stoffes und T der Umgebungstemperatur. Bei der Messung existierte ein Luftdruck von $p = 1019$ mbar und eine Umgebungstemperatur von $T = 23°$ C. Damit ergibt sich der Sättigungsdampfdruck zu $e = 29.11$ mbar. Mit einer Umstellung der allgemeinen Gasgleichung:

$$\rho_i = \frac{e}{R_i \cdot T} \tag{4.9}$$

mit ρ_i der Dampfdichte und $R_i = 461.52$ der spezifischen Gaskonstanten von Wasserdampf. Die Dampfdichte beträgt demnach $\rho_i = 0.0213$. Durch Division der Dampfdichte von Argon

($\rho_{\mathrm{Ar}} = 1.645$) mit der Dampfdichte von Wasser ergibt sich ein Verhältnis von:

$$\left(\frac{c_{\mathrm{Ar}}}{c_{\mathrm{H_2O}}}\right)_{\mathrm{eing}} = 77.24 \tag{4.10}$$

bei einem gemessenen Flächenverhältnis von $\left(\frac{A_{\mathrm{Ar}}}{A_{\mathrm{H_2O}}}\right)_{\mathrm{gem}} = 58.98$. Mit diesen zwei Punkten lässt sich eine Gerade für ein Verhältnis zwischen dem Argon-Signal und dem Wasser-Signal erstellen:

$$\left(\frac{A_{\mathrm{Ar}}}{A_{\mathrm{H_2O}}}\right)_{\mathrm{gem}} = 0.764 \cdot \left(\frac{c_{\mathrm{Ar}}}{c_{\mathrm{H_2O}}}\right)_{\mathrm{eing}} \tag{4.11}$$

Diese Funktion dient nur zur groben Abschätzung der Konzentration von Wasser in dem Gaschromatographen, daher werden keine Fehler angegeben.
Der Wassergehalt bei maximaler Sättigung beträgt also ca. 1.3%. Mit einer Messung, die am Ende eines Spülvorgangs der Zeitprojektionskammer durchgeführt wird, kann die Konzentration von Wasser während dem normalen Betrieb der Kammer abgeschätzt werden.
Die Signalfläche für Wasser ist gemessen zu $A_{\mathrm{H_2O}} = 0.0385$ und die für Argon zu $A_{\mathrm{Ar}} = 4.322$. Dies kann man in die Gleichung (4.11) einsetzen und erhält:

$$\left(\frac{c_{\mathrm{Ar}}}{c_{\mathrm{H_2O}}}\right)_{\mathrm{eing}} = 146.94 \tag{4.12}$$

Die eingestellte Konzentration von Argon beträgt 70%, woraus sich ein Konzentration von Wasser ergibt:

$$c_{\mathrm{H_2O}} = 0.48\% \tag{4.13}$$

Dieser Wert dient nur zur Abschätzung der Konzentrationen und ist an nur einer Messung beispielhaft gerechnet worden, weswegen keine Fehler in der Rechnung angegeben werden.

4.8 Spurenanalyse

Der Hersteller gibt ein theoretisches Auflösungsvermögen von 10 ppm für die genutzten PLOT-Säulen an. Die Messungen mit den Säulen zeigen jedoch, dass dieses Auflösungsvermögen nicht erreicht werden kann. Die vom Hersteller genutzte Software kann nur Signalspitzen erkennen, deren Fläche 0.001 a.u. überschreitet[3]. Bei reinen Gasen betragen die Signalflächen etwa $A \approx 10$ a.u., womit ein theoretisches Auflösungslimit der Software bei 100 ppm liegt. Im Laufe der Messungen können jedoch kaum Auflösungen der Software von unter einem Promille beobachtet werden. Mit einer manuellen Betrachtung des Chromatogramms können zusätzliche Stoffe identifiziert werden. Eine genaue Analyse der Chromatogramme ergibt ein Auflösungslimit von etwa 100 ppm.
Um das Signal auflösen zu können, muss er höher sein als das zweifache Rauschen der Messelektronik. Da später eluierende Signalspitzen breiter und auch niedriger sind als Signale mit einer kurzen Retentionszeit, ist deren Auflösungsvermögen dementsprechend schlechter.
Das Auflösungsvermögen des Herstellers ist nicht erreichbar mit dem Gaschromatographen, jedoch kann mit einer manuellen Analyse die Auflösung verbessert werden. Eine Spurengasanalyse ist aber nur schwer möglich.

[3] *a.u.* (*arbitrary units*) willkürliche Einheiten

5 Zusammenfassung

Der Gaschromatograph C2V-200 micro GC der Firma C2V kann zur Analyse des Gassystems der Zeitprojektionskammer genutzt werden. Der Einfluss der Einstellgrößen auf die Messungen des Gaschromatographen wurde untersucht und die wichtigsten Zusammenhänge herausgestellt. Dabei wurde erkannt, dass immer auf eine sorgfältige Einhaltung der Standardkonfiguration der Messparameter geachtet werden muss. Ebenso muss nach längerer Nutzung der Säule oder nach längeren Messpausen die Säule einige Zeit zur Reinigung ausgebrannt werden, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten

Vor allem der Trägergasdruck und die Säulentemperatur verändern die Ergebnisse der Messung entscheidend. Mittels Trägergasdruckvariation konnte gezeigt werden, dass die Säule sich verhält, wie von der theoretischen van Deemter Gleichung vorhergesagt und der optimale Arbeitspunkt des Gerätes wurde ermittelt. Auch der Einfluss der Säulentemperatur auf die Messung wurde genau untersucht und die bestmögliche Einstellung für den Gaschromatographen gefunden.

Mit zwei verschiedenen Analysemethoden gelang es die Analysegenauigkeit der mitgeflieferten Software zu übertreffen, selbst bei ineinandergelaufenen Signalspitzen. Dabei beträgt das minimale Auflösungsvermögen des Gaschromatographen 100ppm, jedoch nur bei einer manuellen Betrachtung der Chromatogramme. Spurengase können bis zu dieser Konzentration detektiert und gefunden werden.

Mit den Gasen aus dem Gassystem der Zeitprojektionskammer konnte das Verhalten der Gaskonzentrationen auf die Signalflächen untersucht werden. Durch Ausgleichsgeraden können mit einer Messung des Gaschromatographen Rückschlüsse auf die, in der Kammer befindlichen, Gaskonzentrationen gezogen werden. Dies ist für alle Gase des Gassystem mit der Gcc1010 Säule möglich. Wasser konnte mit dieser Säule ebenfalls identifiziert werden. Durch eine Messung mit einer Probe bei maximaler Wassersättigung konnte auch für Wasser eine Ausgleichsgerade zur Abschätzung der Wasserkonzentration in der Zeitprojektionskammer gefunden werden. Die Messungen zeigten eine Wasserkonzentration in der Kammer von ca. 5‰ bei der Verwendung des Gassystems.

Die andere Säule ist zur Analyse von Sauerstoff und Stickstoff geeignet und kann somit Lecks im Gassystem entdecken.

6 Anhang

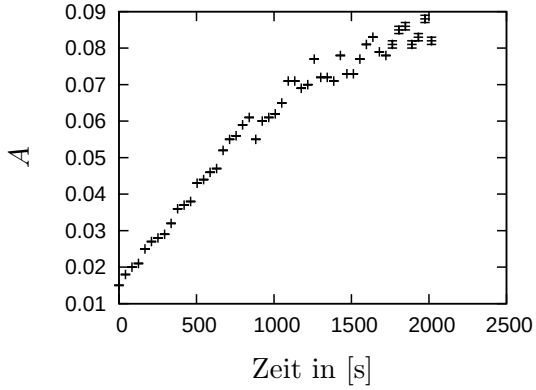


Abbildung 6.1: Flächenverhalten des spät eluierenden Stoffes für die Gcc1010 Säule nach Installation einer Waschflasche.

Danksagung

Ohne die Hilfe von einigen Personen wäre es nicht möglich gewesen dieses Projekt zu erarbeiten und diese Bachelorarbeit zu schreiben. Diesen Personen möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen.
Herrn Professor Klaus Desch möchte ich für die Möglichkeit danken, mein Projekt für die Bachelorarbeit in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können. Für die Übernahme des Koreferats möchte ich mich bei Doktor Fabian Hügging bedanken. Weiterhin danke ich Christoph Brezina und der LC-TPC Arbeitsgruppe für die gute Unterstützung. Meiner Freundin Sarah Refai danke ich für das Korrekturlesen meiner Arbeit und ihre unendliche Geduld mit mir.
Ich danke meiner Schwester Jana Müller für das Korrekturlesen und meinen Eltern für die finanzielle und moralische Unterstützung.
Der Firma C2V möchte ich für den phantastischen Service und Support danken.

Quellen

[1] P.J. Baugh; *"Gaschromatographie - Eine anwenderorientierte Darstellung"*, **Vieweg 1997**

[2] J.J. Deemter, F.J. van Zuiderweg, A. Klinkenberg: *"Chem. Eng. Sci."* **1956, 5**, 271.

[3] E. Nürnberg, P. Surmann: *"Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis - 2 Methoden"*, **Springer Verlag 1995**

[4] C2V; *"C2V-200 - Fast micro GC user manual"*, **2007**

[5] J.A. Goff, S. Gratch; *"Low-pressure properties of water from* -150 *to* $212\ \circ\mathrm{F}$*"*, **ASHVE 1946**

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate kenntlich gemacht habe.

Bonn, den 18. August 2009 Unterschrift .....