

# **Supramolekulare Sensoren und Anreicherung von biogenen Geruchsstoffen für die elektronische Olfaktometrie**

Von der Fakultät für Chemie und Physik  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg  
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Johannes Nieß

geboren am 10. November 1972 in Bonn

Gutachter:

Prof. Dr. rer. nat. habil. Edwin Weber, Freiberg

Prof. Dr.-Ing. Peter Schulze Lammers, Bonn

Prof. Dr. rer. nat. habil. Matthias Otto, Freiberg

Tag der Verleihung: 28. Mai 2004



Für meine Eltern



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>8</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>11</b>
1.1 Thematische Einordnung . . . . .	11
1.2 Das Projekt Biomon . . . . .	12
1.3 Zielsetzung . . . . .	13
<b>2 Stand der Forschung</b>	<b>16</b>
2.1 Entstehung und Zusammensetzung biogener Gerüche . . . . .	16
2.2 Künstliche Geruchsmischungen . . . . .	18
2.3 Analyse von Gerüchen . . . . .	19
2.3.1 Die menschliche Geruchswahrnehmung . . . . .	19
2.3.2 Technische Geruchsmessung . . . . .	20
2.3.3 Flammenionisationsdetektor . . . . .	20
2.3.4 Quarzmikrowaage . . . . .	23
2.3.5 Schlußfolgerungen für diese Arbeit . . . . .	23
2.4 Wirt-Gast-Systeme als selektive Beschichtungsmaterialien . . . . .	24
2.5 Anreicherung . . . . .	25
<b>3 Geräte und Methoden</b>	<b>27</b>
3.1 Aufbau der Anlage . . . . .	27
3.2 Gasmischanlage . . . . .	27
3.2.1 Massenflußregler . . . . .	27
3.2.2 Analytgas-Erzeugung . . . . .	28
3.2.3 Drucklose mehrstufige Verdünnung . . . . .	31
3.2.4 Verdünnung unter Druck . . . . .	32
3.3 Referenzanalytik . . . . .	33
3.3.1 Grundprinzip der Chromatografie . . . . .	33
3.3.2 Flammen-Ionisations-Detektor . . . . .	35
3.3.3 Allgemeine Spezifikation des Gaschromatografen . . . . .	35
3.3.4 Überprüfung der Detektorlinearität . . . . .	36
3.3.5 Überprüfung des Analyttransports . . . . .	37
3.4 Anreicherung . . . . .	39

3.5	Adsorbentien . . . . .	40
3.6	Methoden zur Bestimmung der Adsorbenskapazität . . . . .	41
3.6.1	Peakmethode . . . . .	41
3.6.2	Kontinuierliche Methode . . . . .	43
3.7	Steuerung und Datenerfassung . . . . .	45
3.8	Quarzmikrowaage . . . . .	47
3.8.1	Piezoelektrischer Effekt . . . . .	47
3.8.2	Das Gesetz von Sauerbrey . . . . .	48
3.8.3	Beschichtungsverfahren . . . . .	49
3.8.4	Elektronik . . . . .	51
3.8.5	Mustererkennung . . . . .	51
3.9	12-fach-Meßkammer . . . . .	51
3.10	Screening-Anlage Freiberg . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Ergebnisse des Screenings von QMB-Beschichtungen</b>	<b>53</b>
4.1	Vorgehensweise . . . . .	53
4.2	Pyridinhaltige Koordinationspolymere . . . . .	54
4.2.1	Ag-I-1 . . . . .	55
4.2.2	Cu-I-1 . . . . .	56
4.2.3	Cu-I-2 . . . . .	58
4.2.4	Ag-I-3 . . . . .	59
4.2.5	Ag-II-5 . . . . .	59
4.2.6	Ligand II-6 . . . . .	60
4.2.7	Ag-II-6 . . . . .	60
4.2.8	Cu-III-7 . . . . .	61
4.2.9	Ligand III-8 . . . . .	62
4.2.10	Cu-III-8 . . . . .	62
4.2.11	Cu-III-9 . . . . .	63
4.3	Hydrazone . . . . .	63
4.3.1	3-[(3,5-Dimethylphenyl)hydrazono]pentan-2,4-dion . . . . .	68
4.3.2	3-[(2-Nitro-6-methylphenyl)hydrazono]pentan-2,4-dion . . . . .	68
4.3.3	Kupfer-Komplex von 3-[(2-Nitro-6-methylphenyl)hydrazono]pentan-2,4-dion . . . . .	69
4.3.4	Kupfer-Acetat . . . . .	69
4.4	Diskussion . . . . .	70
<b>5</b>	<b>Ergebnisse zur Anreicherung</b>	<b>71</b>
5.1	Vorgehensweise . . . . .	71
5.2	Vergleich verschiedener Thermodesorptionseinheiten . . . . .	73
5.3	Einflüsse auf die Adsorption . . . . .	76
5.3.1	Einfluß des Analyten . . . . .	76
5.3.2	Einfluß des Adsorbens . . . . .	77
5.3.3	Volumenstrom-Abhängigkeit . . . . .	80

5.3.4	Konzentrationsabhängigkeit . . . . .	85
5.3.5	Temperaturabhängigkeit . . . . .	87
5.3.6	Einfluß des Wassergehaltes . . . . .	88
5.4	Desorption . . . . .	90
5.4.1	Temperaturstabilität der Adsorbentien . . . . .	90
5.4.2	Oxidationsempfindlichkeit der Analyten . . . . .	92
5.4.3	Einfluß der Heizspannung . . . . .	93
5.4.4	Temperatur der Rohrwände . . . . .	95
5.4.5	Einfluß des Analyten . . . . .	97
5.4.6	Einfluß des Adsorbens . . . . .	97
5.4.7	Einfluß des Volumenstroms . . . . .	98
5.4.8	Einfluß der Analytmasse . . . . .	99
5.4.9	Einfluß der Adsorptionszeit . . . . .	102
5.4.10	Anreicherung bis zur 90%-Zeit . . . . .	102
5.5	Koppelung Thermodesorptionseinheit und QMB-Sensor . . . . .	105
5.6	Diskussion . . . . .	105
<b>6</b>	<b>Ausblick</b>	<b>109</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>111</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>115</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Untersuchte pyridinhaltige Koordinationspolymere . . . . .	14
1.2	Untersuchte Hydrazone . . . . .	15
2.1	Aufbau eines Chemischen Sensors . . . . .	21
2.2	Schema der Wirt-Gast-Wechselwirkung und -Erkennung . . . . .	24
3.1	Blockschaltbild des Gesamtaufbaus . . . . .	27
3.2	Aufbau eines Massenflußreglers . . . . .	28
3.3	Analytgas-Erzeugung mit kleinem Volumenstrom . . . . .	29
3.4	Überprüfung des Bubblers mit Limonen . . . . .	29
3.5	Überprüfung des Bubblers mit 1-Butanol . . . . .	30
3.6	Aufbau der mehrstufigen Verdünnung . . . . .	31
3.7	Aufbau der Verdünnung unter Druck . . . . .	32
3.8	Flammen-Ionisations-Detektor . . . . .	35
3.9	Linearitätsüberprüfung des empfindlichsten Meßbereiches . . . . .	36
3.10	Linearität im mittleren Meßbereich . . . . .	37
3.11	Sättigungsverhalten im unempfindlichen Meßbereich . . . . .	38
3.12	Transportverhalten des Gasweges . . . . .	38
3.13	Definition des Anreicherungsfaktors . . . . .	40
3.14	Peakmethode zur Bestimmung der Adsorbenskapazität . . . . .	42
3.15	Kontinuierliche Methode zur Bestimmung der Adsorbenskapazität . . . . .	44
3.16	Analytverlust . . . . .	45
3.17	Labview-Programmcode zur Addition zweier Zahlen . . . . .	46
3.18	Labview-Benutzeroberfläche zur Addition zweier Zahlen . . . . .	46
3.19	Aufbau der Quarzmikrowaage . . . . .	47
3.20	Beispielmessung einer Quarzmikrowaage . . . . .	49
3.21	Allgemeine Form der Kennlinie einer Quarzmikrowaage . . . . .	50
3.22	Aufbau der Screeninganlage in Freiberg . . . . .	52
4.1	Liganden der pyridinhaltigen Koordinationspolymere . . . . .	54
4.3	Ag-I-1 . . . . .	55
4.2	Übersicht des Screenings der pyridinhaltigen Koordinationspolymere nach Analyten . . . . .	56
4.4	Cu-I-1 . . . . .	56



4.5	Packungsstruktur von Cu-I-1 . . . . .	57
4.6	Kanäle in Cu-I-1 . . . . .	57
4.7	Cu-I-2 . . . . .	58
4.8	Ag-I-3 . . . . .	59
4.9	Ag-II-5 . . . . .	59
4.10	Ligand II-6 . . . . .	60
4.11	Ag-II-6 . . . . .	60
4.12	Cu-III-7 . . . . .	61
4.13	Ligand III-8 . . . . .	62
4.14	Cu-III-8 . . . . .	62
4.15	Cu-III-9 . . . . .	63
4.16	Tautomerie der Hydrazone . . . . .	64
4.17	Anstieg der Grundfrequenzen . . . . .	65
4.18	Übersicht des Screenings der Hydrazone . . . . .	67
4.19	3-[(3,5-Dimethyl-phenyl)-hydrazono]-pentan-2,4-dion . . . . .	68
4.20	3-[(2-Nitro-6-Methyl-phenyl)-hydrazono]-pentan-2,4-dion . . . . .	68
4.21	Kupferkomplex von 3-[(2-Nitro-6-Methyl-phenyl)-hydrazono]-pentan-2,4-dion . . . . .	69
4.22	Kupfer-Acetat . . . . .	69
5.1	Thermodesorptionseinheit nach Rechenbach . . . . .	74
5.2	Neue Thermodesorptionseinheit . . . . .	75
5.3	Desorptionsspeaks von alter und neuer Thermodesorptionseinheit . . . . .	75
5.4	Durchbruchskurven auf Tenax TA bei 90 ml/min . . . . .	76
5.5	Durchbruchskurven für 2-Butanon . . . . .	78
5.6	Durchbruchskurven für 1-Butanol . . . . .	79
5.7	Durchbruchskurven für Limonen . . . . .	79
5.8	Volumenstrom-Abhängigkeit der Adsorption . . . . .	80
5.9	Volumenstrom-Abhängigkeit des Durchbruchvolumens . . . . .	81
5.10	Druckänderungen bei hohen Adsorptionsvolumenströmen . . . . .	82
5.11	Adsorptionsvolumen von 1-Butanol . . . . .	83
5.12	Adsorbierte Masse an 1-Butanol . . . . .	83
5.13	Adsorptionsvolumen von Limonen . . . . .	84
5.14	adsorbierte Masse an Limonen . . . . .	84
5.15	Konzentrationsabhängigkeit für Ethylacetat . . . . .	85
5.16	Konzentrationsabhängigkeit für 1-Butanol . . . . .	86
5.17	Konzentrationsabhängigkeit für Limonen . . . . .	86
5.18	Temperaturabhängigkeit des Durchbruchvolumens von 2-Butanon . . . . .	87
5.19	Temperaturabhängigkeit des Durchbruchvolumens für Limonen . . . . .	88
5.20	Einfluß des Wassergehaltes auf das Durchbruchs-Verhalten . . . . .	89
5.21	Thermogravimetrische Messungen . . . . .	91
5.22	Gaschromatogramme von Limonen . . . . .	92
5.23	Heizkurven bei verschiedenen Spannungen . . . . .	93

## Abbildungsverzeichnis

5.24	Desorptionspeaks bei verschiedenen Heizspannungen . . . . .	94
5.25	Temperaturen in der Desorptionsphase . . . . .	96
5.26	FID-Signale bei heißem und kaltem GC-Ofen . . . . .	96
5.27	Desorptionspeaks von 1-Butanol und Limonen auf Tenax TA . . . . .	97
5.28	Desorption von Limonen von Tenax TA und Carbopack C . . . . .	98
5.29	Desorptionspeaks bei unterschiedlichen Gasflüssen . . . . .	100
5.30	Umrechnung auf Konzentration und Volumen . . . . .	100
5.31	Peakvolumina aus Abbildung 5.29 bei halber Höhe . . . . .	101
5.32	Linearität zwischen Adsorptionskonzentration und Peakmaximum . . . . .	101
5.33	Einfluß der Analytmasse auf den Zeitpunkt des Peakmaximums . . . . .	102
5.34	Zeitabhängigkeit der Peakfläche bei 1-Butanol . . . . .	103
5.35	Zeitabhängigkeit der Peakfläche bei Limonen . . . . .	103
5.36	Anreicherung bis zur 90%-Zeit . . . . .	104
5.37	Desorptionspeak gemessen mit einer Quarzmikrowaage . . . . .	105
5.38	Anpassungen einer Durchbruchskurve . . . . .	107
6.1	Verbesserung der Nachweisgrenzen von Einzelstoffen . . . . .	109
6.2	Praxismessungen an einer Papierfabrik . . . . .	110
7.1	Sensitive Beschichtungsmaterialien . . . . .	112

# 1 Einleitung

## 1.1 Thematische Einordnung

Der Einsatz von biologischen Verfahren hat gegenüber konventionellen chemischen Methoden einige Vorteile. Als Vorteile sind geringer Energieeinsatz, niedrige Kosten und geringer Wartungsaufwand zu nennen. Andererseits sind die komplexen Vorgänge schwer zu kontrollieren und führen oft zu Geruchsbelästigungen in der Nachbarschaft.

Die olfaktometrische Messung von Geruchsbelastungen ist aufwendig und kostenintensiv. Hinzu kommt die Interpretation von Geruchswahrnehmungen durch das Gehirn, was große Unterschiede zur Konzentrationsmessungen von Einzelsubstanzen hervorruft. Außerdem sind klassische olfaktometrische Messungen mit Testpersonen nicht zur Onlinemessung geeignet. Damit entfällt die Möglichkeit einer Regelung des Verfahrens über die Geruchswerte.

Die Messung von biologischen Prozeßgasen stellt hohe Anforderungen an das Meßgerät. Insbesondere der hohe Wassergehalt und variable, hohe Anteile von geruchlosen Substanzen neben geringen Konzentrationen der geruchverursachenden Komponenten erfordern eine niedrige Querempfindlichkeit und eine niedrige Nachweisgrenze des Meßsystems.

Die nötige Selektivität kann durch die Kombination von Wirt-Gast-Komplexen als Beschichtung einer Quarzmikrowaage erreicht werden. Durch die Wahl geeigneter Beschichtungsmaterialien der Quarzmikrowaage kann die Empfindlichkeit für die gesuchten Analyte gesteuert werden. Dabei kommt der Wirt-Gast-Chemie eine besondere Stellung zu. Geeignete Hohlräume erlauben den Einschluß und Nachweis des gesuchten Analyten, während störende ähnliche Moleküle nicht eingeschlossen werden. Allerdings ist die Nachweisgrenze einer Quarzmikrowaage für viele Geruchsstoffe nicht niedrig genug.

Ein Anreicherungssystem macht die Erfüllung dieser Anforderungen einfacher. Es sammelt die Analyten aus einem Gasstrom, während viele Störkomponenten wie Wasser, Methan und Ammoniak nicht aus dem Gasstrom entfernt werden. Auf diese Weise wird die Querempfindlichkeit des Systems verringert. Anschließend werden die gesammelten Analyten wieder in eine kleine Menge Trägergas überführt und dem Sensor zugeführt. Bezogen auf die ursprüngliche Konzentration vor der Anreicherung ist so die Konzentration erhöht worden und die Nachweisgrenze wurde gesenkt.

Um korrekte analytische Ergebnisse zu erhalten, darf die Aufnahmekapazität

## 1 Einleitung

des Adsorbens nicht überschritten werden. Deshalb müssen die Einflüsse der Parameter wie Analytkonzentrationen, Volumenströme, Temperaturen und Heizraten auf die Kapazität bekannt sein.

## 1.2 Das Projekt Biomon

Das Forschungsprojekt "Prozessmonitoring biologischer Leitkomponenten" widmet sich der Entwicklung eines Meßgerätes für Emissionen biologischer Prozesse. Es sollen online Langzeitüberwachungen von Geruchsquellen durchgeführt werden. Die Empfindlichkeit des Meßgerätes soll für die Hauptkomponenten die Geruchsschwelle des Menschen erreichen und unterschreiten. Die gewonnenen Daten sollen zur effizienten Regelung von Abluftreinigungsanlagen (insbesondere Biofilter) genutzt werden.

An dem Projekt sind folgende Partner beteiligt:

- *REINLUFT Umwelttechnik Ingenieurgesellschaft mbH, Immenhofer Str. 22, 70180 Stuttgart* bietet seit 1991 Systeme zur Reinigung stark belasteter Abluftströme aus industriellen und biologischen Prozessen an.
- Die *ECOMA Emissionsmesstechnik und Consult Mannebeck GmbH, Havighorster Weg 12 D-24211 Honigsee* konstruiert, baut und vertreibt Systeme und Geräte für die Geruchsmessung. Außerdem bietet diese Firma Gutachten und Beratung zu Emissionen und Immissionen von Geruch an.
- *HKR Sensorsysteme GmbH, Frauenstr. 22, 80469 München* entwickelt und vertreibt analytische Systeme zur Messung komplexer Mischungen flüchtiger Stoffe, insbesondere Geruchsstoffe. Die Systeme basieren auf Chemosensoren und Massenspektrometern.
- *M&C Products Analysentechnik GmbH, Rehhecke 79, 40885 Ratingen* stellt Geräte her zur Prozeß- und Analysentechnik von Gasen.
- *Quintenz Hybridtechnik, Eichenstraße 15, D-82061 Neuried* hat sich spezialisiert auf die Konstruktion und Fertigung miniaturisierter Elemente der Hochfrequenztechnik und Schwingquarze.
- Das *Institut für Organische Chemie der Bergakademie Freiberg, Leipziger Str. 29, 09596 Freiberg* forscht auf dem Gebiet der Wirt-Gast-Verbindungen.
- Das *Institut für Landtechnik der Universität Bonn, Nussallee 5, 53115 Bonn* ist als Systemintegrator für das Zusammenspiel der Einzelkomponenten und für Praxismessungen verantwortlich.
- Der Träger des Projektes ist die *VDI/VDE-Technologiezentrum Informationstechnik GmbH, Rheinstr. 10, B D-14513 Teltow*

- Das *Bundesministerium für Bildung und Forschung, Heinemannstr. 2, 53175 Bonn- Bad Godesberg* fördert dieses Projekt unter dem Förderkennzeichen 16SV 1311.

## 1.3 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit soll durch Grundlagenuntersuchungen zur Entwicklung einer Kombination aus Anreicherungseinheit und Quarzmikrowaage beigetragen werden.

In der Arbeitsgruppe synthetisierte Wirtverbindungen aus den Klassen der pyridinhaltigen Koordinationspolymere [1] (Abbildung 1.1) und der Hydrazone [2] (Abbildung 1.2) sollen auf ihre Einschlußfähigkeit für relevante Gastmoleküle untersucht werden. Fernziel ist der Einsatz der Wirtverbindungen als sensitive Schichten von Quarzmikrowaagen für das Meßgerät.

Mit anwendungsbezogenen und trotzdem allgemeingültigen Messungen soll das Verhalten der Anreicherungseinheit charakterisiert und verbessert werden [3–5].

# 1 Einleitung

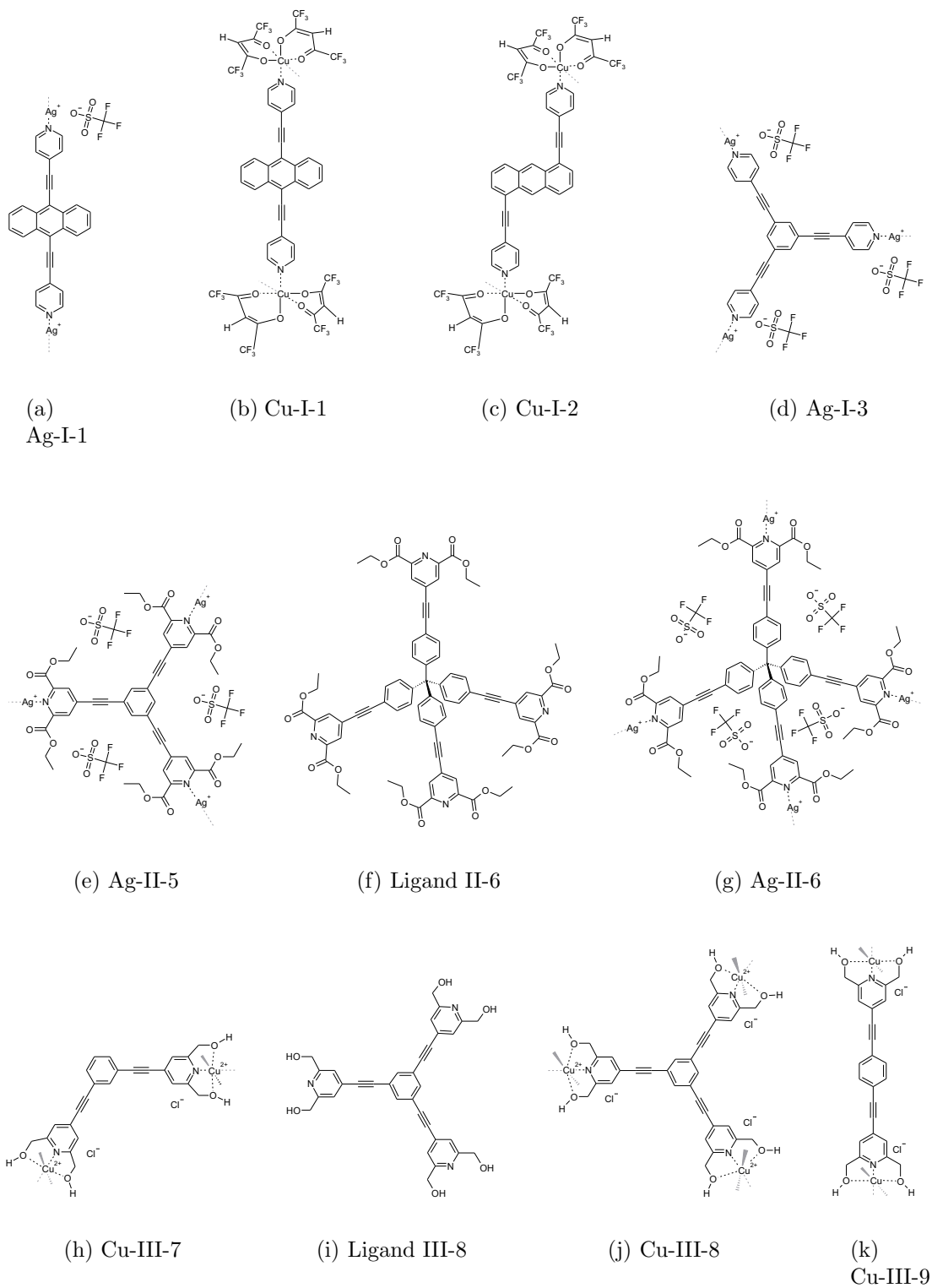


Abbildung 1.1: Untersuchte pyridinhaltige Koordinationspolymere

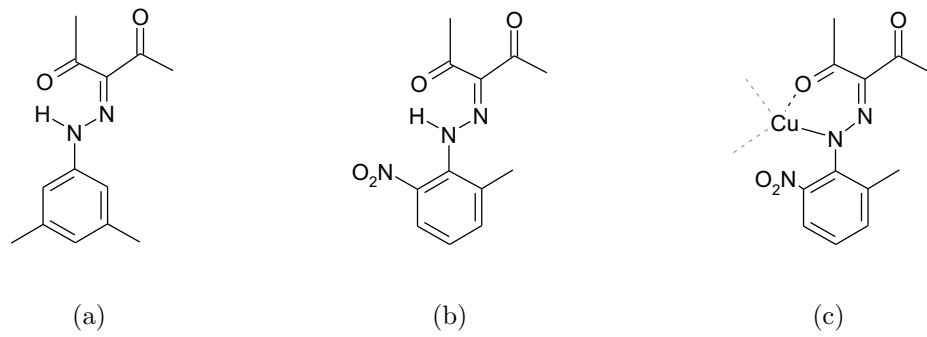


Abbildung 1.2: Untersuchte Hydrazone

## 2 Stand der Forschung

Dieses Kapitel zeigt den Entwicklungsstand in themenbezogenen Forschungsgebieten. Es werden kapitelweise die Schlußfolgerungen für das methodische Vorgehen in dieser Arbeit gezogen.

### 2.1 Entstehung und Zusammensetzung biogener Gerüche

Bei vielen technischen Prozessen werden organische Verbindungen gasförmig freigesetzt. Wenn die Zusammensetzung der Ausgangsstoffe bekannt und konstant ist, kann durch eine Konzentrationsmessung z.B. mittels FID auf die Geruchswirkung umgerechnet werden. Ein Beispiel für diese Prozesse ist das Lackieren [6].

Die komplexen Reaktionswege der Biochemie führen dagegen zu einer großen Variabilität in der Anzahl und Konzentration der gasförmig nachweisbaren Verbindungen aus mikrobiologischen Prozessen. Es wird von bis zu 52 Einzelstoffen berichtet [7–9]. Die Korrelation zwischen klassischen Analysenmethoden wie z.B. FID- oder GC/MS-Messungen und der Olfaktometrie als Referenzmethode mit menschlichen Probanden ist nur selten gegeben. Eine Quelle für diese biogenen Gerüche ist die Kompostgewinnung aus den Abfällen der “grünen Mülltonne”.

Aus der Vielzahl der Einzelstoffe lassen sich einige wichtige Stoffklassen von geruchsaktiven Substanzen herausheben:

- Ester  
Diese Verbindungen von Carbonsäuren und Alkoholen sind Hauptkomponenten vieler Fruchtaromen (z. B. Erdbeere und Vanille).
- Terpene  
Aus Isopreneinheiten aufgebaute Kohlenwasserstoffe sind ebenfalls meist pflanzlicher Herkunft. Sie kommen beispielsweise in ätherischen Ölen und Baumharz vor. Das Terpen Limonen ist ein Bestandteil des Öls aus Orangenschalen.
- Lösemittel  
Sie stellen keine chemisch einheitliche Stoffklasse dar. Gemeinsam ist ihnen ein hoher Dampfdruck, die großtechnische Herstellung und die weite Verbreitung beispielsweise in Farben und Klebstoffen.



## 2.1 Entstehung und Zusammensetzung biogener Gerüche

Die oben genannten Stoffklassen sind für die Lebensmittelindustrie und die Chemie von großer Bedeutung. Über ihre Biosynthese, Gefahrenpotential und Emissionskontrolle ist sehr viel bekannt [10,11].

Für diese Arbeit sind dagegen hauptsächlich Stoffklassen mit meist mikrobiellem Ursprung wichtig:

- **Amine**  
Diese organischen Derivate des Ammoniaks entstehen als Nebenprodukte des Abbaus von Proteinen zu Harnstoff. Typisch für Amine ist ihr Geruch nach verdorbenem Fisch. Trimethylamin ist mit einer Geruchsschwelle (Definition siehe Kapitel 2.3.1) von 0,2 ppbv [12] noch in sehr geringen Konzentrationen wahrnehmbar. Die im Rahmen des „Multigas-Projektes“ [4] synthetisierten und für Ammoniak erprobten sensitiven Substanzen erleichtern die Analyse dieser Stoffklasse.
- **Schwefelverbindungen**  
Sie entstehen hauptsächlich beim mikrobiellen Abbau der schwefelhaltigen Aminosäuren Cystin und Methionin. Durch ihre geringe Geruchsschwelle und ihren Geruch nach faulen Eiern sind große Anstrengungen zur Emissionsminderung notwendig.
- **Carbonsäuren**  
Diese auch als Fettsäuren bezeichnete Substanzklasse umfaßt in ihrer homologen Reihe die bekannten Anfangsglieder Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure usw. bis zu den Bestandteilen der Fette (u. a. Linolensäure, Ölsäure, Palmitinsäure). Durch Fermentation erzeugte Essig- und Propionsäure sind traditionelle Konservierungsmittel (Essig, Sauerkraut, Silage). Bei nicht ordnungsgemäß verlaufender Fermentation entsteht die nach ranziger Butter riechende Buttersäure.
- **Alkohole**  
bilden zusammen mit
- **Carbonylverbindungen (Aldehyde und Ketone)**  
Zwischenverbindungen des Stoffwechsels. Ein bekanntes Beispiel ist die Alkoholproduktion von Hefen. Typisch ist das durch den Stoffwechsel bedingte Vorherrschen von 2- und 4-Kohlenstoffatom-Gerüsten. Die Geruchsschwelle dieser Substanzen ist meist relativ hoch, durch die hohen Konzentrationen [5,8] erreichen Sie aber doch ein signifikantes Minderungspotential.

Die meisten Geruchstoffe verfügen über einige Gemeinsamkeiten. Eine Molmasse zwischen 30 und 300 g/mol führt zu einem meßbaren Dampfdruck bei Raumtemperatur. Weiterhin spielt die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Molekülen eine Rolle. Moleküle mit mehr als zwei polaren Gruppen sind nicht ausreichend flüchtig [13].

Im Rahmen des Biomon-Projektes wurden mittels Thermodesorption-Gaschromatographie-Massenspektrometrie vor und hinter einem Biofilter 22 Vertreter der oben genannten Stoffklassen nachgewiesen [14, 15]. Amine und Schwefelverbindungen wurden an Biofiltern nicht nachgewiesen [8].

Um die komplexen Vorgänge in Laborversuchen handhabbar zu machen, werden in dieser Arbeit Reinstoffe als Modellsubstanzen für wichtige Stoffklassen ausgewählt: 2-Butanon als Vertreter der Ketone, Ethylacetat als Ester, 1-Butanol als wichtiger Alkohol und Limonen als Beispiel für ein Terpen.

Im Rahmen weiterer Forschungen des Biomon-Projektes werden die Ergebnisse der Laborversuche dieser Arbeit an biologischen Prozessen aus der Praxis angewendet [5]. Damit wird die Funktionsweise des Gesamtsystems aus Anreicherung und Sensor mit komplexen Mischungen getestet.

## 2.2 Künstliche Geruchsmischungen

Bedingt durch die komplexe und veränderliche Zusammensetzung eignen sich natürliche biogene Gerüche nicht für reproduzierbare Messungen im Labor. Yasuhara hat daher versucht, die in einem spezifischen Anwendungsfall geruchsbestimmenden Substanzen zu identifizieren, zu quantifizieren [16] und in einer geeigneten Mischung anstatt des natürlichen Geruchs zu verwenden.


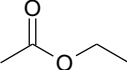
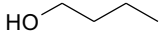
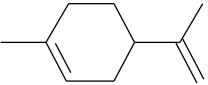
Er führte außerdem einen olfaktometrischen Vergleich zwischen natürlichem Schweinemist und vier empirisch zusammengestellten Mischungen durch. Die beste Bewertung einer künstlichen Mischung aus 11 Komponenten durch ein untrainiertes Panel war "fairly similar" [17].

Die rechnerische Bestimmung von Geruchsmischungen ist aus verschiedenen Gründen schwierig und die Nutzung unpraktikabel:

- Das Lösemittel muß die Geruchsstoffe in ausreichendem Maß lösen und darf selbst nur über einen vernachlässigbaren Dampfdruck verfügen. Es kommen daher nur polymere Lösungsmittel wie Polyethylenglykol in Frage.
- Über die Verteilungskoeffizienten der Geruchsstoffe in polymeren Lösemitteln liegen keine Daten vor.
- Leichter flüchtige Geruchsstoffe werden zuerst aus der Mischung entfernt. Bei langen Messungen ändern sich die Konzentrationen der Geruchsstoffe mit der Zeit.
- Jede Geruchsmischung führt zu einem festen Konzentrationsverhältnis der Geruchsstoffe. Für eine Verhältnisänderung muß eine andere Mischung verwendet werden. Dies macht die Automatisierung von Messungen sehr aufwendig.

Daher wird in dieser Arbeit ein anderer Ansatz zur Erzeugung der Gaskonzentrationen verfolgt: Reinstoffe mit bekannten physikalischen Daten (siehe Tabelle 2.1) werden einzeln mit Luft verdünnt und gegebenenfalls erst in der Gasphase gemischt. Diese Methode ist berechenbar und automatisierbar (siehe Kapitel 3.2).

Tabelle 2.1: Physikalisch-Chemische Daten der Modellsubstanzen [18–20]

Name	Strukturformel	Siedepunkt [°C]	Dampfdruck [hPa]	Geruchsschwelle [mg/m <sup>3</sup> ]
2-Butanon		83	105	0,74 – 148
Ethylacetat		77	100	0,02 – 665
1-Butanol		117	6,7	0,36 – 150
Limonen		178	1,8	3,0

## 2.3 Analyse von Gerüchen

### 2.3.1 Die menschliche Geruchswahrnehmung

Die menschliche Nase ist die Referenz für die Kalibrierung von Geruchsanalytik. Als ein entwicklungsgeschichtlich sehr früher Sinn besteht eine untrennbare Beziehung zwischen der Erzeugung von Nervensignalen und deren Auswertung im Gehirn. Aus diesem Grund ergeben sich wichtige Unterschiede zwischen den Konzentrationsangaben einer Referenzanalytik (z. B. GC-FID, Kapitel 3.3.1), einem mehrdimensionalen Sensorarray (Kapitel 3.8) und der menschlichen Nase [21–24]:

- Referenzanalytik und Sensoren reagieren weitgehend linear auf eine Änderung der Konzentration eines Reinstoffes. Dagegen ist die menschliche Geruchswahrnehmung wie viele andere Sinne mit einer logarithmischen Empfindlichkeit ausgestattet, d. h. erst eine Verdoppelung der Konzentration ist spürbar. Damit erreicht die menschliche Nase einen hohen Dynamikumfang.
- Geruch ist eine mehrdimensionale Größe. Es ist zu unterscheiden zwischen Detektierbarkeit, Intensität, Qualität und Hedonik.
- Unterhalb der so genannten Geruchsschwelle ist ein Stoff für die Nase nicht wahrnehmbar, gleichgültig wie hoch die Konzentration ist. Dadurch wird die Unterscheidung zwischen wichtigen und unwichtigen Geruchseindrücken

erleichtert. Amine und Sulfide zeigen Verderb von Lebensmitteln an und haben auf Grund dieser wichtigen Information eine niedrige Geruchsschwelle.

- Mit der Konzentration eines Stoffes kann sich neben der Intensität einer Wahrnehmung auch der Charakter verändern.
- Die Geruchsempfindung ist von vielen weiteren Faktoren wie tageszeitlich schwankender Bewertung und kulturellen Bedingungen abhängig.

Die Olfaktometrie benutzt ein Probandenkollektiv zur objektivierten und statistisch abgesicherten Messung von Geruchs-Stärken und -Eindrücken [22,25–28].

### 2.3.2 Technische Geruchsmessung

Da Gerüche meist aus komplexe Mischungen verschiedenster Substanzen bestehen, ist vor der Analyse eine Auftrennung in Einzelstoffe notwendig. Das wichtigste Verfahren hierzu ist die Gaschromatographie, deren Wirkungsweise im Kapitel 3.3.1 erklärt wird. Das „mathematische Trennverfahren“ der Mustererkennung (Kapitel 3.8.5) wird im Nachhinein angewandt in Zusammenhang mit mehreren, gleichzeitig messenden Sensoren.

Nach der Trennung in Reinstoffe können diese einzeln nachgewiesen werden. Als Detektoren werden verwendet die menschliche Nase (Olfaktometrie, Sniffing-GC), Flammen-Ionisations-Detektor (GC-FID), Massenspektroskopie (GC-MS) und verschiedene Sensoren (Metalloxid-Sensoren, elektrisch leitende Polymere, Oberflächen-Wellen-Sensoren, Quarzmikrowaage).

Beim Vergleich zwischen Referenzanalytik (Olfaktometrie, Sniffing-GC, GC-FID, GC-MS) und Sensoren sind die unterschiedlichen Eigenschaften und Anforderungen aus Tabelle 2.2 zu beachten.

Eine Übersicht über die verschiedenen Sensoren geben Göpel und Cattrall [29, 30]. Übersichten über den Einsatz von Sensoren in verschiedenen Anwendungsfeldern finden sich in [31–34]. Alle chemischen Sensoren haben einen prinzipiell ähnlichen Aufbau (siehe Abbildung 2.1). Der Analyt tritt in Wechselwirkung mit einer sensitiven Schicht, die dadurch ihre physikalischen Eigenschaften ändert. Durch den Transducer werden die Änderungen in eine elektrisch meßbare Größe umgesetzt. Anschließend führt eine Elektronik die Verstärkung, Linearisierung und Umrechnung der gemessenen Größe in eine Konzentration durch.

Sensoren und Methoden der Referenzanalytik lassen sich so in Tabelle 2.3 zusammenfassen.

### 2.3.3 Flammenionisationsdetektor

Der Flammenionisationsdetektor ist ein nichtselektiver Sensor, der den Massestrom an Kohlenstoff in einer Gasprobe mißt. Daher eignet er sich nicht direkt

Tabelle 2.2: Anforderungen an Referenzanalytik und Sensoren

	Referenzanalytik	Sensoren
Nachweisgrenze	sehr gering	gering
Genauigkeit	sehr hoch	ausreichend (ca. 20%)
Komplexität	hoch	möglichst einfach
Meßgeschwindigkeit	geringe Bedeutung	hoch (Online-Steuerungen)
Wartungsaufwand	geringe Bedeutung	sehr gering
Benutzer	geschult	ungeschult
Preis	nicht sehr wichtig	möglichst preiswert
Umgebungsbedingungen	kontrolliertes Labor	extreme Bedingungen

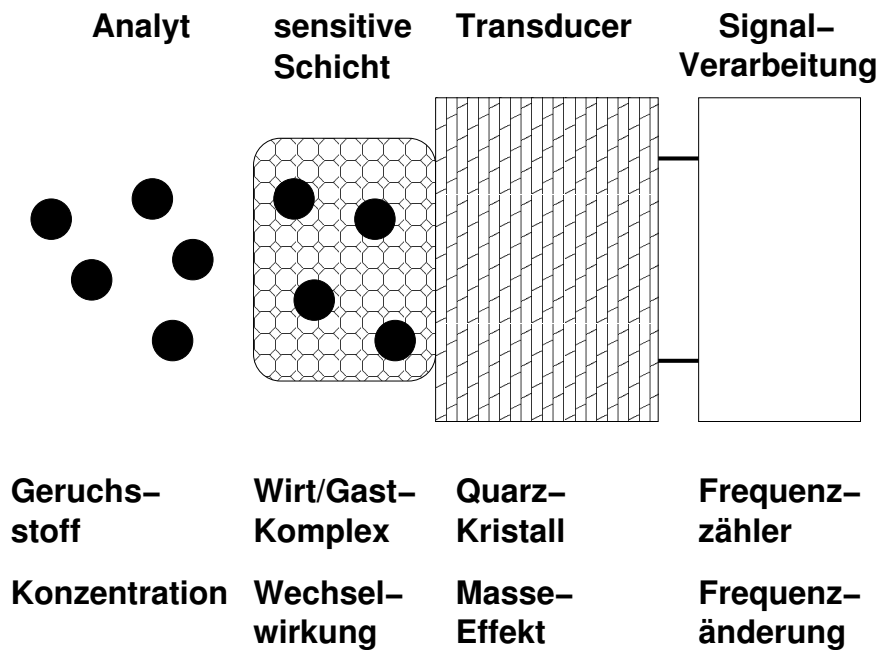


Abbildung 2.1: Aufbau eines chemischen Sensors mit der Quarzmikrowaage als Beispiel

Tabelle 2.3: Bausteine der Nachweis-Systeme

Methode	sensitive Schicht	Transducer-Bauteil	geänderte Eigenschaft	Auswertung
Olfaktometrie	Rezeptorprotein	Nervenzelle	Spannung	Gehirn
Sniffing-GC	Chromatografiesäule	Nase	Sinneseindruck	Sinneseindruck zu einer Retentionszeit
GC-FID	Chromatografiesäule	Flamme	Leitfähigkeit	Retentionszeit und Peakfläche
GC-MS	Chromatografiesäule und Massenspektrometer	Massenspektrometer	Ionenanzahl	Retentionszeit, Peakfläche und Ionenmasse
Metalloxid-Sensoren	Katalysator	Keramik	Widerstand	$R/R_0$ , Mustererkennung
leitfähige Polymere	Dotierung des Polymers	Polymer	Leitfähigkeit	$R/R_0$ , Mustererkennung
Quarzmikrowaage	Quarzbeschichtung	Quarzkristall	Frequenz	$f - f_0$ , Mustererkennung
Oberflächenwellen	Beschichtung	Verzögerungsstrecke	Phasenlage	$\Delta\phi$

zur Messung von Gerüchen. Seine Vorteile sind die hohe Sensitivität, hohe Datenrate und die universelle Einsetzbarkeit. In Kombination mit der Auftrennung einer komplexen Probe durch Gaschromatographie ist er eine weit verbreitete Standardmethode. Bei bekannten, reinen Analyten wie sie in Laborversuchen vorliegen, erlaubt er eine relative Messung der Analytkonzentration. Durch Kalibration mit bekannten Konzentrationen aus der Gasmischanlage erhält man absolute Konzentrationen. Durch die Kombination mit der Software eines Gaschromatographen entsteht ein weitgehend automatisiertes Detektionssystem.

Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode wird in Kapitel 3.3.1 gegeben. Eine Einführung in dieses Gebiet findet sich in der Literatur [35].

### 2.3.4 Quarzmikrowaage

Das Wirkungsprinzip dieser Sensorart wird ausführlich in Kapitel 3.8 beschrieben.

In vielen Arbeitsgruppen werden kommerziell erhältliche Einzelquarze mit 10 MHz Grundfrequenz eingesetzt. Eine wesentlich kompaktere Bauform stellen Arrays dar, die mehrere schwingende Zonen auf einem Substrat vereinigen [4] (Kapitel 3.8). Als Beschichtungsverfahren werden hauptsächlich Drop-Coating, Airbrush und CVD (Chemical Vapor Deposition) eingesetzt. Die Entwicklung des Elektrospray-Verfahrens [36, 37] erlaubt die Erzeugung gleichmäßiger Schichten unter effizienter Verwendung der oft nur im mg-Maßstab synthetisierbaren Substanzen.

Nachteilig an diesem Sensorprinzip ist die Temperaturabhängigkeit des Meßsignals, die eine Temperierung des Sensors erforderlich macht. Eine Detektion von Geruchsstoffen unterhalb ihrer Geruchsschwelle ist im allgemeinen nicht möglich. Nur bei hoher Geruchsschwelle (wie z. B. bei vielen Lösungsmitteln) ist eine direkte Detektion möglich. Die Vorschaltung einer Anreicherungseinheit sollte den Nachweis vieler Einzelanalyte unterhalb ihrer Geruchsschwelle erlauben.

Neben den Vorteilen hoher Selektivität und Kompaktheit sind besonders zu nennen die geringe Anfälligkeit gegen Sensorgifte, der geringe Leistungsbedarf und eine einfache Anwendungsanpassung durch die Wahl der sensitiven Schichten.

### 2.3.5 Schlußfolgerungen für diese Arbeit

Auf Grund der einfachen Handhabung und schneller Reaktionszeit bei der raschen Desorption wird ein FID als Referenzgerät eingesetzt, dem bei Bedarf eine gaschromatografische Trennung vorgeschaltet wird. Da in den Laborversuchen mit bekannten Einzelsubstanzen gearbeitet wird, ist eine Stofftrennung normalerweise nicht notwendig.

Als Sensorsystem wird ein Array von Quarzmikrowaagen verwendet, bei dem zielgerichtet synthetisierte Wirt-Gast-Komplexe die Selektivität und Sensitivität verbessern sollen.

## 2.4 Wirt-Gast-Systeme als selektive Beschichtungsmaterialien

Wechselwirkungen zwischen Molekülen sind der Forschungsschwerpunkt der Wirt-Gast-Chemie [38]. Durch gezielte Synthese von Molekülen mit bekannten Wechselwirkungen untereinander versucht man, ihre Struktur möglichst offenporig zu gestalten. In die so entstandenen Hohlräume der Wirtstruktur sollen kleine Gastmoleküle selektiv gebunden werden können. Abbildung 2.2 zeigt beispielhaft eine Struktur aus U-förmigen Molekülen (Weiß). In die Hohlräume können passende, achteckige Gast-Moleküle (Dunkelgrau) eingelagert werden, weil Molekülgröße und Bindungsstellen zur Wirtstruktur passen und als solche erkannt werden („Molekulare Erkennung“ [39]) Andere Moleküle (Hellgrau) können auf Grund ihrer Größe oder Struktur nicht oder nicht so fest eingelagert werden. Eine detaillierte Einführung in dieses Thema gibt die Literatur [40, 41].

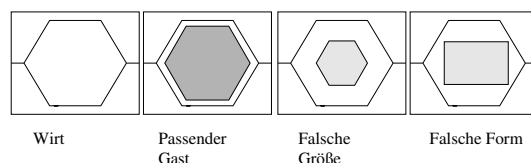


Abbildung 2.2: Schema der Wirt-Gast-Wechselwirkung und -Erkennung

Bei den meisten Synthesen von Wirt-Gast-Systemen wird der Schritt der Synthese der Wirtstruktur mit dem Gastmolekül als Lösungsmittel durchgeführt. Dies sichert ein sehr hohe Belegungsverhältnis der Bindungsplätze. Zum Einsatz als sensitive Schicht einer Quarzmikrowaage sind aber leere Bindungsplätze erforderlich. Eine Herausforderung für die Syntheseplanung ist es daher, das Zusammenfallen der leeren Hohlräume zu vermeiden. Eine kompaktere Struktur ohne Hohlräume hat die Möglichkeit zu verstärkten Wechselwirkungen und damit thermodynamischer Bevorzugung dieser Struktur in der Entstehungsphase [42].

Als sensitive Schichten werden eine Vielzahl von Materialien eingesetzt: Fullereene [43], PVC-Derivate [44], Porphyrinkomplexe [45], Aminosäuren [46], Kronenether [47], Clathrate [48] und andere Wirt-Gast-Systeme [1, 49, 50]. In der kommerziellen Anwendung befinden sich auch weniger selektive Beschichtungsmaterialien, die eine Unterscheidung nach Polarität des Analyten ermöglichen. Ein Beispiel hierzu [51] sind Silikone, wie sie auch als Säulenmaterial in der Gaschromatografie eingesetzt werden.

Die hohe mögliche Selektivität von Wirt-Gast-Systemen wurde am Beispiel Ammoniak/Wasser demonstriert [3, 4, 37, 52]. Andere Einsatzgebiete sind Lösemittel [50, 53], andere Schadgase [54] und elektronische Nasen in der Nahrungsmittelindustrie [51].



Im Rahmen des Biomon-Projektes wurden neue Konzepte für Einschlußverbindungen erprobt. Dabei bilden verschiedene organische Liganden Brücken zwischen Übergangsmetallen, die über ihre Koordinationsgeometrie die Struktur des Gesamtkomplexes mitbestimmen. Die Liganden können unterteilt werden in Pyridinderivate [1] und Hydrazone [2]. Als Übergangsmetalle werden Silber und Kupfer eingesetzt. Eine Auflistung der im Rahmen dieser Arbeit auf Eignung als sensitive Schicht einer Quarzmikrowaage überprüften Substanzen findet sich in Kapitel 4.

## 2.5 Anreicherung

Die Nachweisgrenzen von Sensoren liegt oft um mehrere Größenordnungen über den Geruchsschwellen vieler Einzelstoffe [15]. Deshalb ist eine Anreicherung der Geruchsstoffe notwendig, um so die Konzentration der Geruchsstoffe über die Nachweisgrenze des verwendeten Sensors anzuheben.

Seit etwa 1985 wird die „Purge and Trap“-Methode eingesetzt [55]. Dabei werden die gasförmigen Analyten aus der Matrix ausgetrieben (engl. „purge“) und vom Adsorbens gebunden („trap“ engl. festhalten). Anschließend wird das Thermodesorptionsröhrchen in die Desorptionseinheit eingesetzt und erhitzt. Dabei geht der gebundene Analyt wieder in die Gasphase über. Mit einem inerten Trägergas (meist Stickstoff) wird der Analyt weitertransportiert. Es erfolgt eine erneute Kondensation in eine Kältefalle, die auf schnelle Heizraten optimiert ist und so den Analyten in einer hohen Konzentration freisetzen kann. Anschließend wird ein Gaschromatograph zur Auftrennung und Quantifizierung benutzt.

Als Adsorbens wird hauptsächlich Tenax TA eingesetzt [56–58]. Es ist ein 2,6-Diphenylen-oxid-Polymer.

Mittlerweile existieren zahlreiche zertifizierte und standardisierte Methoden zur Bestimmung von Wohnraumgiften [59–61]. Auch in der Lebensmittelindustrie wird das Verfahren zur Qualitätsüberwachung benutzt.

Sensoren werden selten als Detektoren nach einer erfolgten Anreicherung eingesetzt [3, 62, 63]. Für die Adsorption von leicht flüchtigen Geruchsstoffen liegen keine Erfahrungen vor. Die Desorption in Luft und die Oxidationsempfindlichkeit der Analyten wird nur selten allgemein untersucht [57, 64]. Üblich sind Methodenvalidierungen über die Wiederfindungsrate [65]. Von einem gelungenen Feldeinsatz einer technisch einfachen Anreicherungseinheit mit Sensoren wird ebenfalls nicht berichtet.

Im Rahmen dieser Arbeit kommen als Adsorbens alle gängigen Substanzen in Betracht. Es muß ein geeignetes Adsorbens ausgewählt werden (Kapitel 5.3).

Ein wichtiges Kriterium für die Verwendbarkeit eines Adsorbens ist neben der Adsorptionskapazität die Bindungsenergie. Durch die thermische Zuführung der Bindungsenergie zur Desorption führt eine hohe Bindungsenergie zu hohen Desorptionstemperaturen und zur verstärkten Oxidation von Adsorbens und

## *2 Stand der Forschung*

Analyt im Luftstrom. Ein wichtiger Teil der Arbeit ist daher die Ermittlung von optimalen Betriebsparametern der Anreicherungseinheit (Kapitel 5).

# 3 Geräte und Methoden

## 3.1 Aufbau der Anlage

Die wichtigen Komponenten des Aufbaus sind die Gaserzeugung (Kapitel 3.2), die Thermodesorptionseinheit (Kapitel 5.2) und die Detektion mit Referenzanalytik (Kapitel 3.3.2) bzw. Quarzmikrowaage (Kapitel 3.8).

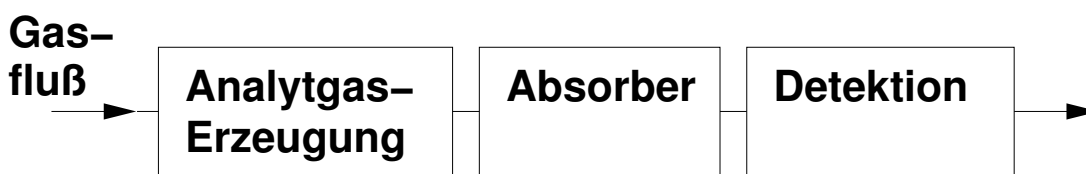


Abbildung 3.1: Blockschaltbild des Gesamtaufbaus

## 3.2 Gasmischanlage

Nach Durchsicht der Literatur ergab sich die Notwendigkeit, sehr niedrige Geruchsstoffkonzentrationen aus den reinen Ausgangsstoffen herzustellen. Dazu wird der Analytgaserzeugung (Kapitel 3.2.2) mit hoher Konzentration eine Verdünnung um ca. 5 Größeneinheiten nachgeschaltet, was hohe technische Anforderungen stellt. Dazu wurden zwei Konzepte erprobt. Die drucklose mehrstufige Verdünnung (Kapitel 3.2.3) mußte durch die Verdünnung unter Druck (Kapitel 3.2.4) ersetzt werden. Wichtigstes Element beider Konzepte sind Massenflußregler.

### 3.2.1 Massenflußregler

Zur Durchführung von langen Meßreihen ist eine automatische Steuerung der gesamten Gasmischanlage erforderlich. Durch die Verwendung von digitalen Massenflußreglern kann der Aufwand in der Regelungstechnik reduziert werden.

Die Geräte der Firma Brooks (Veenedaal, Niederlande, Baureihe 5850S) arbeiten nach dem Wärmeleitfähigkeitsprinzip (Abbildung 3.2): Fühler 1 mißt die Temperatur des Gases am Eingang des Bypass. Durch die Heizwendel wird das Gas erwärmt, was an Fühler 2 gemessen wird. Die Temperaturdifferenz ist proportional der Ist-Strömungsgeschwindigkeit und der spezifischen Wärmekapazität des Gases sowie unabhängig vom Druck [19]. Ein Regelkreis führt laufend den

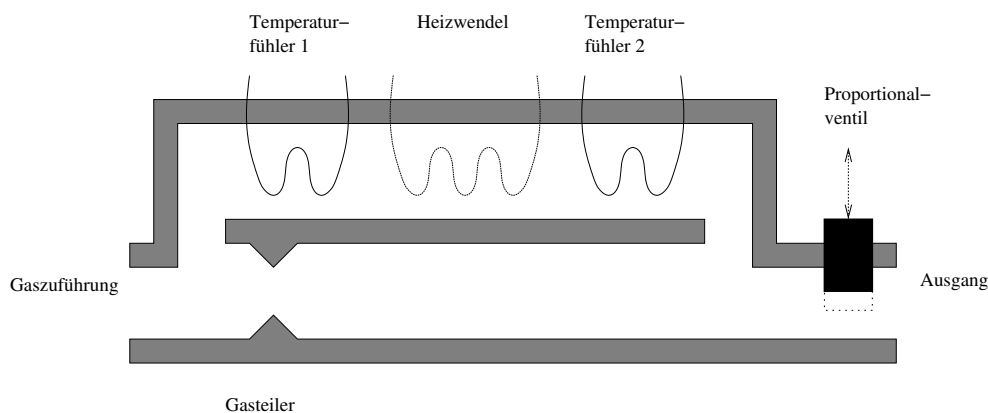


Abbildung 3.2: Aufbau eines Massenflußreglers

Abgleich zwischen vom Rechner per RS485-Schnittstelle vorgegebenem Sollwert und dem Istwert durch. Als Aktor steuert ein Proportionalventil den Gasstrom.

Es stehen Geräte mit Regelbereichen von 0,06 bis 3; 30; 300 und 3000 mL/min zur Verfügung. Im weiteren erfolgt die Größenangabe z. B. als MFC3 für einen Maximalvolumenstrom von 3 mL/min. Die Regelgenauigkeit ist mit 0,7 % des eingestellten Wertes sehr hoch. Besonders der weite Regelbereich von 1:50 ermöglicht Gaskonzentrationen im Bereich von 1,5 Größenordnungen mit den selben Geräten. Die Regelgeschwindigkeit ist schnell (0,5 s bis 98 % des Sollwertes). Deshalb werden alle anderen Geräte mit den Gasmischungen dieser Anlage kalibriert.

#### 3.2.2 Analytgas-Erzeugung

Voraussetzung für die Erzeugung einer bekannten Analytgas-Konzentration im ppm-Bereich ist eine bekannte Ausgangskonzentration des Analyten. Auf Grund der folgenden Verdünnung und des niedrigen benötigten Endvolumenstroms von nominal 30 mL/min ist ein möglichst geringer Volumenstrom hoch konzentrierten Analytgases zu erzeugen. Übliche Gaswaschflaschen sind dazu nicht geeignet.

Abbildung 3.3 zeigt im Prinzip eine Gaswaschflasche, die für kleine Volumenströme ausgelegt ist. Eine Spritzenadel aus der Gaschromatografie (Hamilton N726S, 4970 Energy Way Reno, Nevada 89502, U.S.A.) erlaubt mit ihrem Innendurchmesser von 0,26 mm die Erzeugung feinsten Gasblasen. Das geringe Totvolumen von ca. 10 mL führt zu einer raschen Einstellung des Gleichgewichts. Edelstahl als Material widersteht auch aggressiven flüssigen Analyten wie Carbonsäuren und Aminen. Ein gekürztes Reagenzglas wird als wechselbares Analytreservoir verwendet. In der Verdünnung unter Druck (Kapitel 3.2.4) wird die Druckfestigkeit der Konstruktion ausgenutzt. Im weiteren wird diese Konstruktion "Bubbler" genannt.

Wichtig für die korrekte Funktion des Bubbler ist die Einstellung des Dampf-

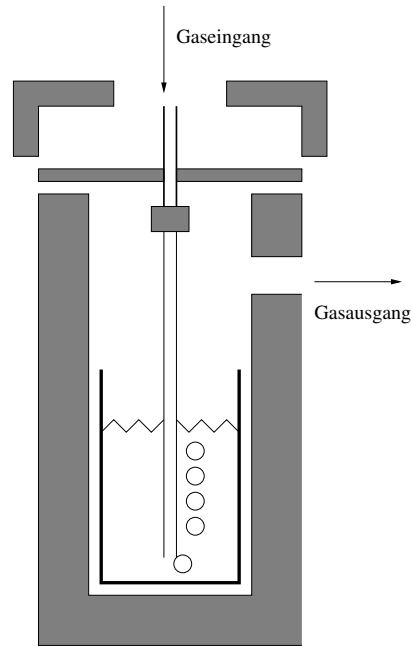


Abbildung 3.3: Analytgas-Erzeugung mit kleinem Volumenstrom

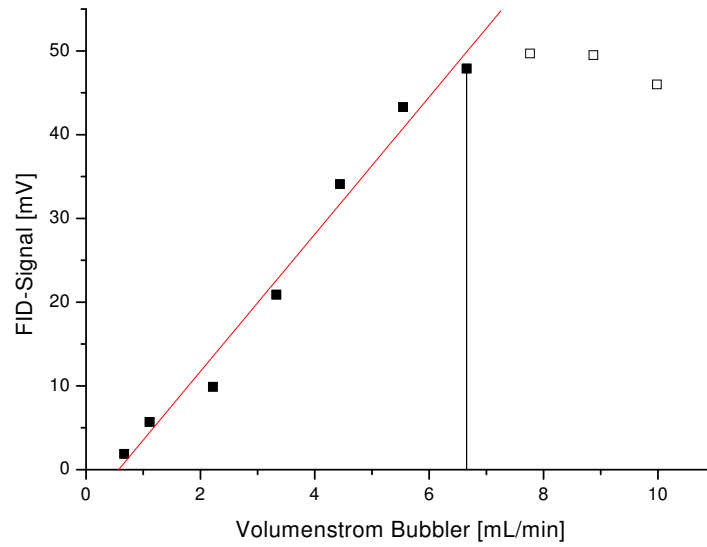


Abbildung 3.4: Überprüfung des Bubbler mit 10 ppm Limonen,  $R = 0,99$  für die gefüllten Datenpunkte

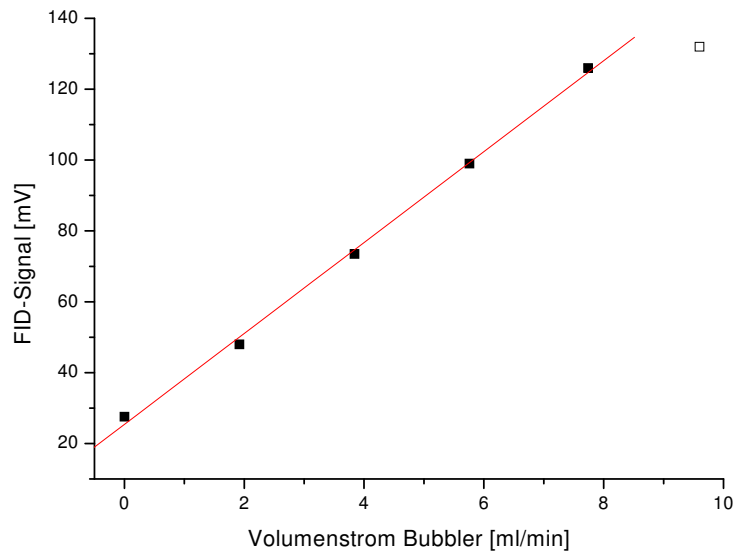


Abbildung 3.5: Überprüfung des Bubbler mit 10 ppm 1-Butanol,  $R = 0,99$  für die gefüllten Datenpunkte

druck-Gleichgewichtes in den Gasblasen. Wird der Volumenstrom zu hoch eingestellt, ist die Kontaktzeit der Gasblasen mit dem flüssigen Analyten zu gering und die Konzentration des Analyten ist geringer als berechnet. In Abbildung 3.4 wird der Volumenstrom durch den mit Limonen gefüllten Bubbler gesteigert. Der FID sollte bei konstanter Konzentration ein dem Volumenstrom durch den Bubbler proportionales Signal ausgeben. Oberhalb von 6,6 mL/min verdampft nicht genügend Limonen, um das einströmende Gas zu sättigen. Damit ist der erzielbare Volumenstrom von 10 ppm Limonen auf ein Maximum von 600 mL/min begrenzt, wenn die Verdünnung unter Druck aus Kapitel 3.2.4 verwendet wird. In der Mehrzahl der Versuche wird vor dem Bubbler ein Massenflußregler mit einem Maximalfluß von 3 mL/min verwendet. Damit ist eine Einstellung des Dampfdruck-Gleichgewichtes sichergestellt. Auf Grund des höheren Dampfdruckes der anderen Analyten sind höhere Maximal-Volumenströme zu erwarten. So kann 1-Butanol mit Volumenströmen von 10 mL/min erzeugt werden. Dies ist eine technische Grenze für die Gaserzeugung nach dem Prinzip der Verdünnung unter Druck (Kapitel 3.2.4). Lediglich bei sehr kleinen Volumenströmen des Ergänzungs-Massenflußregler entstehen kleine Abweichungen (Abbildung 3.5).

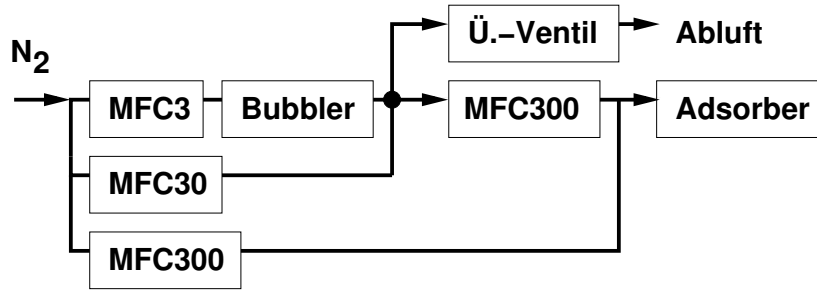


Abbildung 3.6: Aufbau der mehrstufigen Verdünnung

### 3.2.3 Drucklose mehrstufige Verdünnung

Das Grundprinzip dieses Konzeptes der Gasmischanlage ist die zweistufige Mischung (Abbildung 3.6). Dabei wird in der ersten Stufe ein möglichst hohes Verhältnis der Volumenströme  $\dot{V}_{\text{Träger 1}}/\dot{V}_{\text{Geruch}}$  eingestellt. Nur ein kleiner Anteil des Gases wird in die zweite Stufe übernommen; der Rest wird durch ein Überstromventil abgeblasen.

Das Überstromventil (Fa. Parker Hannifin, Cleveland, Ohio, USA) ist federbelastet. Dadurch ist der freie Querschnitt abhängig vom Vordruck, was besonders bei kleinen Überschuß-Gasflüssen den regelbaren Bereich erhöht, da ein Überdruck in der ersten Stufe aufrecht erhalten werden kann.

Zur Erzeugung der Geruchsmischungen wird das Volumenprinzip verwendet [66, 67]. Dabei wird ein Trägergas (Index T) mit einem gasförmigen Geruchsstoff (Index G) gemischt. Konzentration und Volumenstrom des Geruchsstoffes ergeben sich aus

$$x_{G,nachher} = x_{G,vorher} \frac{\dot{V}_G}{\dot{V}_T + \dot{V}_G} \quad (3.1)$$

$$\dot{V}_{nachher} = \dot{V}_T + \dot{V}_G \quad (3.2)$$

Wenn von dem so vorgemischten Gas ein definierter Anteil abgenommen wird und nochmals verdünnt wird, so multipliziert sich der Effekt für  $n$  Stufen

$$x_{G,n+1} = \prod_1^n x_{G,n} \frac{\dot{V}_{G,n}}{\dot{V}_{T,n} + \dot{V}_{G,n}} \quad (3.3)$$

$$\dot{V}_{n+1} = \dot{V}_{T,n} + \dot{V}_{G,n} \quad (3.4)$$

Die nicht benötigten Volumenströme (Index A, Stufe  $n$ ) müssen als unvermeidbares Abgas entsorgt werden.

$$\sum \dot{V}_A = \sum_1^n \dot{V}_{T,n} + \dot{V}_{G,n} - \dot{V}_{G,n+1} \quad (3.5)$$

Auf Grund der Hintereinanderschaltung der Massenflußregler kam es zu nicht beherrschbaren Regelproblemen. Ein weiterer Effekt wurde erst in diesem Aufbau deutlich: Wird die Thermodesorptionseinheit aufgeheizt, so wird auch das durchströmende Trägergas erwärmt. Auf Grund der gesteigerten Wechselwirkungen zwischen Gasmolekülen erhöht sich die Viskosität, was zu einem Anstieg des Druckverlustes über der Füllung der Thermodesorptionseinheit führt. Dies beeinflußt die Analytgas-Erzeugung, was sich besonders in der Abkühlphase zeigt. Der erhöhte Druck vor der Thermodesorptionseinheit wird schnell abgebaut, und eine nur schwer kontrollierbare Analytmenge gelangt aus der Analytgas-Erzeugung durch die Thermodesorptionseinheit auf den Detektor.

### 3.2.4 Verdünnung unter Druck

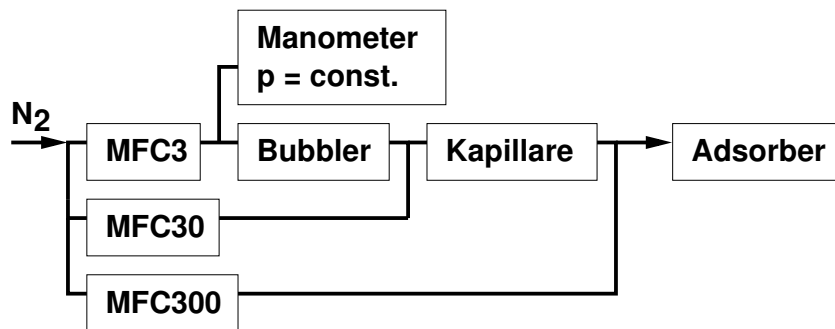


Abbildung 3.7: Aufbau der Verdünnung unter Druck

Mit einem modifizierten Aufbau (Abbildung 3.7) konnten die Probleme überwunden werden. Dazu wird der Druckeinfluß auf den Analytzerzeugungs-Teil ausgeschaltet. Dies wird durch eine Kapillare erreicht, die mit einem konstanten Volumenstrom aus Massenflußreglern 1 (Analyt) und 2 (Ergänzung auf 10 mL/min) beschickt wird. Dadurch stellt sich im Bubbler ein konstanter Druck von ca. 2 bar ein. Massenflußregler 3 dient der weiteren Verdünnung und Kontrolle des Gesamtvolumenstroms. Die Magnetventile erlauben eine sofortige Einstellung der richtigen Konzentration ohne Einschwingvorgänge der Massenflußregler. So ist eine hohe Präzision in Zeit und Konzentration von Volumen- und Analyt-Strom gewährleistet.

Eine erste Verdünnung findet statt durch den erhöhten Gesamtdruck  $p$  auf den Bubbler, wodurch der Partialdruck des Analyten von Normaldruck  $p_{D_{p0}}$  auf  $p_{D_{ampf}}$  reduziert wird:

$$p_{D_{ampf}} = \frac{p_{D_{p0}}}{p} \quad (3.6)$$

Bei Analyten mit hohem Dampfdruck muß der gesteigerte Volumenstrom nach dem Bubbler berücksichtigt werden:



$$V_{aus} = V_{ein} + V_{ein} \frac{p_{Dampf}}{P_0} \quad (3.7)$$

Die Verdünnung durch den Ausgleich-Massenflußregler (MFC30) ergibt

$$x_{Kapillare} = \frac{x_{GWFl.}}{V_{AusgangGWFl.} + V_{Ausgleich}} \quad (3.8)$$

Diese Gleichung wird auch auf die Verdünnung durch Massenflußregler 3000 angewendet.

## 3.3 Referenzanalytik

### 3.3.1 Grundprinzip der Chromatografie

Die Gaschromatografie [35] nutzt die unterschiedlichen Lösungseigenschaften von Analyten in einer festen und einer mobilen Phase zur zeitlichen und räumlichen Trennung in einer von Gas durchströmten Säule aus. Das Modell der linearen und idealen Gaschromatografie geht davon aus, daß die Verteilungsisotherme zwischen den Phasen eine Gerade ist (Henry'sches und Raoult'sches Gesetz) und daß dieses Verteilungsgleichgewicht sich sofort vollständig einstellt. In diesem Modell wird die Diffusion als Transportmechanismus vernachlässigt.

Indem man sich die Säule in kleine Abschnitte („Böden“ analog einer Destillationskolonne) zerlegt vorstellt, kann man eine Vorstellung über die Abläufe gewinnen. Geht man davon aus, daß sich für einen gegebenen Stoff in einem Boden stets 10% der Gesamtmasse in der Gasphase befinden und nach jedem Verteilungsschritt die Gasphase eines Bodens auf den nächsten Boden transportiert wird, so ergibt sich folgendes Bild:

1. Injektion von 100 Einheiten Analyt auf die Gasphase des ersten Bodens der Säule
 

Gasphase	100	0	0
Feste Phase	0	0	0
  
2. Einstellung des Gleichgewichtes
 

10	0	0
90	0	0
  
3. Transport der Gasphase
 

0	10	0
90	0	0
  
4. Einstellung des Gleichgewichtes
 

9	1	0
81	9	0

### 3 Geräte und Methoden

#### 5. Transport der Gasphase

0 9 1  
81 9 0

#### 6. usw.

Führt man diese Rechnung mit vielen Böden weiter, so erhält man am anderen Ende der Säule einen Konzentrationsverlauf des Analyten über der Zahl der Iterationsschritte, der einer Gauß'schen Glockenkurve entspricht.

Ein anderer Stoff mit einer besseren Löslichkeit in der festen Phase (z. B. nur 5% der Analytmasse pro Boden in der Gasphase) wandert langsamer durch die Säule. Es findet also eine Trennung verschiedener Stoffe nach der Löslichkeit in der festen Phase statt.

Bei diesem einfachen Modell ist die Konzentration des Analyten nicht wichtig für die Wanderungsgeschwindigkeit. Eine Abhängigkeit vom Volumenstrom des Trärgases besteht ebenfalls nicht. Zum Transport des Analyten wird vielmehr ein konstantes Volumen an Trärgas benötigt. Dieses Modell wird vorausgesetzt bei der Bestimmung von Adsorptionskapazitäten nach der Peakmethode (Kapitel 3.6.1).

Gibt man sehr hohe Analytkonzentrationen auf, so flacht die Verteilungsisotherme zwischen den Phasen ab, d. h. es befindet sich überproportional viel Analyt in der Gasphase. Dies führt zu einer Unsymmetrie des Konzentrationsverlaufes: Im Vergleich zur Gauß'schen Glockenkurve wird das Maximum des Konzentrationsverlaufs früher erreicht.

Erweitert man das Modell um Diffusionseffekte, so ergibt sich nach der van-Deemter-Gleichung [68] eine Abhängigkeit der Länge  $h$  eines Bodens vom Gasfluß  $u$ :

$$h = A + \frac{B}{u} + Cu \quad (3.9)$$

Dabei beschreibt  $A$  den Einfluß einer ungleichmäßigen Säulenfüllung und ist bei Kapillarsäulen zu vernachlässigen.  $B$  enthält die Diffusion des Gaspaketes und wird weitgehend von der Diffusionskonstanten des Trärgases bestimmt.  $C$  beschreibt die Verwirbelungen bei hohen Gasgeschwindigkeiten. Im Minimum dieser Kurve ist die Trennwirkung einer Säule am besten.

Ähnliche Vorgänge finden statt bei der Adsorption und Desorption in einer Anreicherungseinheit. Wesentlicher Unterschied ist der zeitliche Verlauf der Eingangskonzentration. In der Gaschromatografie wird kurzzeitig eine hohe Konzentration Analyt aufgegeben. Während der Adsorption in einer Anreicherungseinheit liegt für die gesamte Phase eine niedrige Analytkonzentration an.

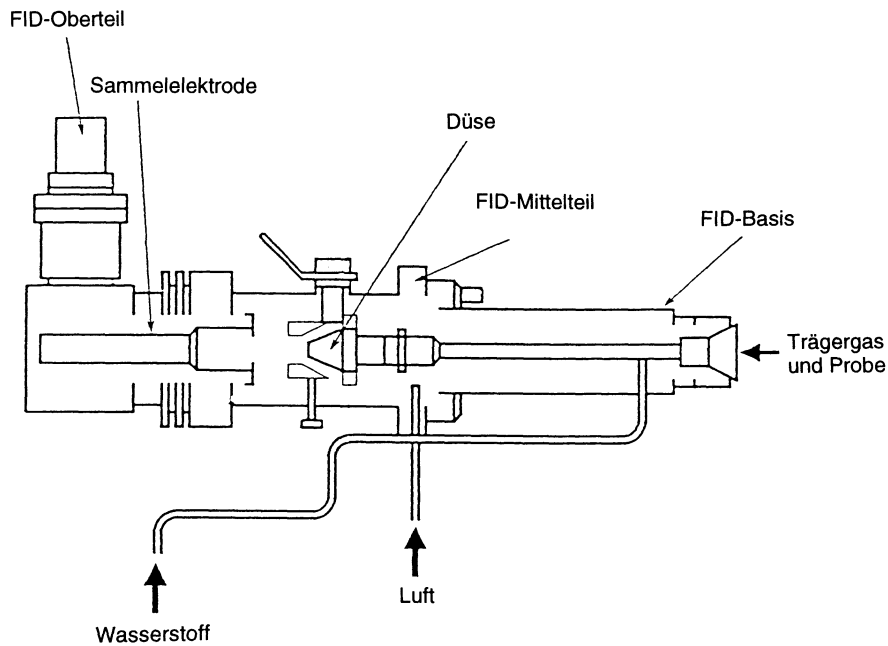


Abbildung 3.8: Flammen-Ionisations-Detektor [35]

### 3.3.2 Flammen-Ionisations-Detektor

Nach der Auftrennung der Stoffe mittels der Gaschromatografie schließt sich ein Nachweis mit einem Flammen-Ionisations-Detektor [35] an (Abbildung 3.8). Dabei wird das aus der Chromatographiesäule austretende Gas in einer Wasserstoffflamme verbrannt. Zu einem geringen Anteil (ca. 0,001%) werden dabei Kohlenstoffatome ionisiert und damit die Leitfähigkeit der Flamme erhöht. Eine elektrische Spannung zwischen Düse und Sammelelektrode erzeugt einen Stromfluß, der proportional dem Massenfluß von Kohlenstoffatomen ist. Dieses Signal wird verstärkt und aufgezeichnet.

Dabei ist zu beachten, daß der Massenfluß an Kohlenstoffatomen sowohl durch die Konzentration als auch durch den Volumenstrom beeinflusst wird. Der Hersteller spezifiziert einen Volumenstrom zwischen 15 und 30 mL/min. Messungen bis 120 mL/min sind möglich, bevor die Flamme ausgeblasen wird. Die fehlende Linearität im oberen Flußbereich kann durch die Kalibrierung mit Vergleichskonzentrationen ausgeglichen werden.

### 3.3.3 Allgemeine Spezifikation des Gaschromatografen

Verwendet wird ein Gaschromatograph Typ 8610C der Firma SRI, Torrance, Kalifornien, USA. Als Trägergas kommen Stickstoff 5.0 aus Gasflaschen oder Wasserstoff aus dem Wasserstoffgenerator des Gaschromatografen zum Einsatz. Mit dem Wasserstoffgenerator wird auch das Brenngas des FID erzeugt. Die Brenn-

### 3 Geräte und Methoden

luft des FID wird ungefiltert durch einen eingebauten Kompressor der Flamme zugeführt. Als Säule wird ein Typ MTX-15 der Firma SRI eingesetzt.

Tabelle 3.1: Spezifikation der GC-Säule

Länge	15 m
Innendurchmesser	0,53 mm
Schichtdicke	5 $\mu\text{m}$
Substanz	Dimethylsiloxan

Bei vielen Fragestellungen werden nur Reinstoffe auf die Thermodesorptionseinheit gegeben. Deshalb wird dort der gesamte Gasstrom aus der Thermodesorptionseinheit über einen kurzen (ca. 30 cm) PEEK-Schlauch (PolyEthylEsterKeton) direkt dem FID zugeführt.

#### 3.3.4 Überprüfung der Detektorlinearität

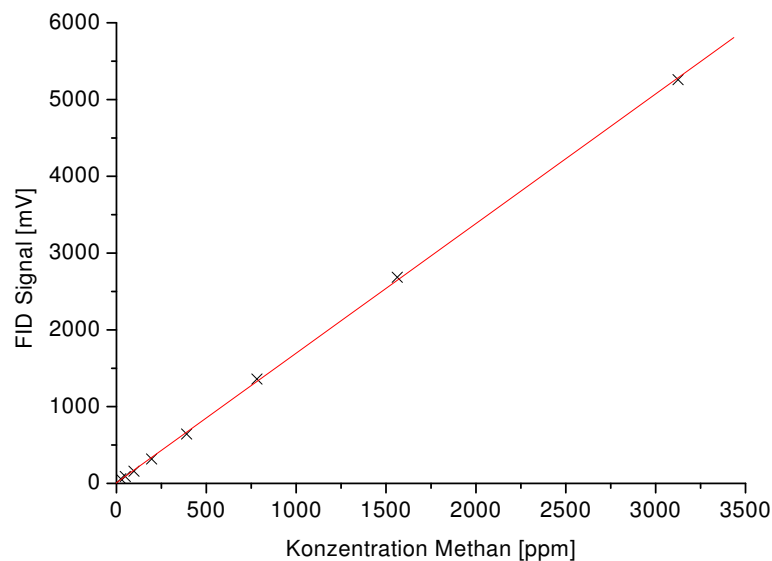


Abbildung 3.9: Linearitätsüberprüfung des empfindlichsten Meßbereiches

Zur Überprüfung der Linearität des FID's wird Methan in Stickstoff verdünnt und dem Gaschromatografen mit einem Volumenstrom von 30 mL/min zugeführt. Der empfindlichste Meßbereich wird in den meisten Versuchen verwendet und ist hoch linear ( $R=0,9999$ ; Abbildung 3.9).

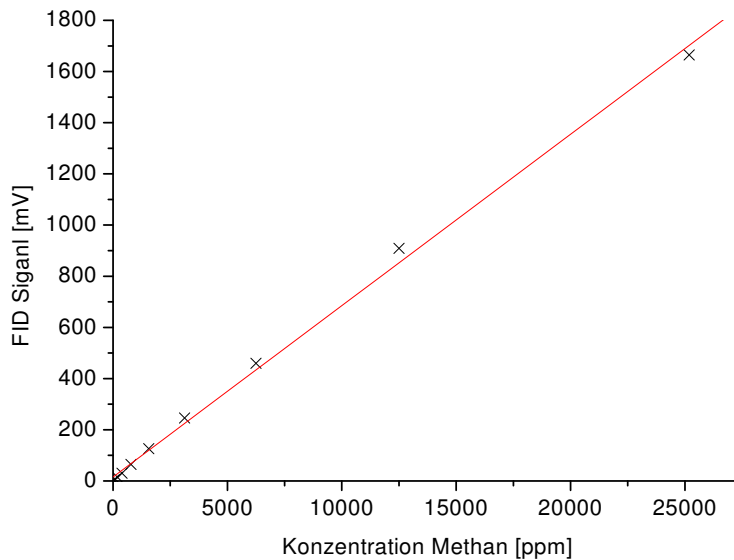


Abbildung 3.10: Linearität im mittleren Meßbereich

Mit steigender Methankonzentration wird die Linearität des Detektors prinzipbedingt schlechter. Der mittlere Meßbereich kann oberhalb von 25 000 ppm nicht mehr mit einer linearen Kalibrationskurve benutzt werden (Abbildung 3.10).

Im Meßbereich mit der niedrigsten Empfindlichkeit wird ein Sättigungsverhalten des Adsorbens deutlich (Abbildung 3.11): Bei der Maximalkonzentration von 250 000 ppm ist jedes vierte Gasmolekül ein Methanmolekül, was zu Wechselwirkungen im FID-Plasma führt.

### 3.3.5 Überprüfung des Analyttransports

Das fluiddynamische Zeitverhalten der Gesamtanlage ist für die Genauigkeit von Adsorptionsmessungen wichtig. Durch Schläuche zwischen der Gasmischung und dem Detektor tritt eine Transportverzögerung ein. Schlecht durchmischte Totvolumina im Gasweg können die Steilheit von aufgegebenen Analytpeaks vermindern. Eine hohe zeitliche Auflösung des FID's von 10 Hz erlaubt die genaue Erfassung auch kurzer Desorptionspeaks.

In Abbildung 3.12 ist der zeitliche Verlauf des FID-Signals im mittleren Meßbereich bei einem Volumenstrom von 30 mL/min dargestellt. Zur Zeit  $t=0$  s wird mittels Magnetventilen von reinem Stickstoff auf 3 300 ppm Methan in Stickstoff umgeschaltet. Die Verzögerung beträgt 6,5 s und die Anstiegszeit 1 s. Mit diesen Werten ist eine genaue Messung des Verhaltens einer Thermodesorptionseinheit möglich.

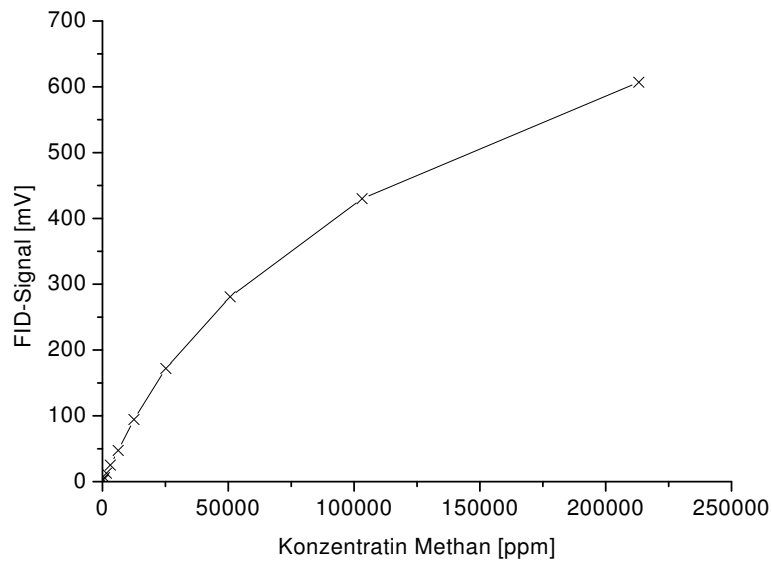


Abbildung 3.11: Sättigungsverhalten im unempfindlichen Meßbereich

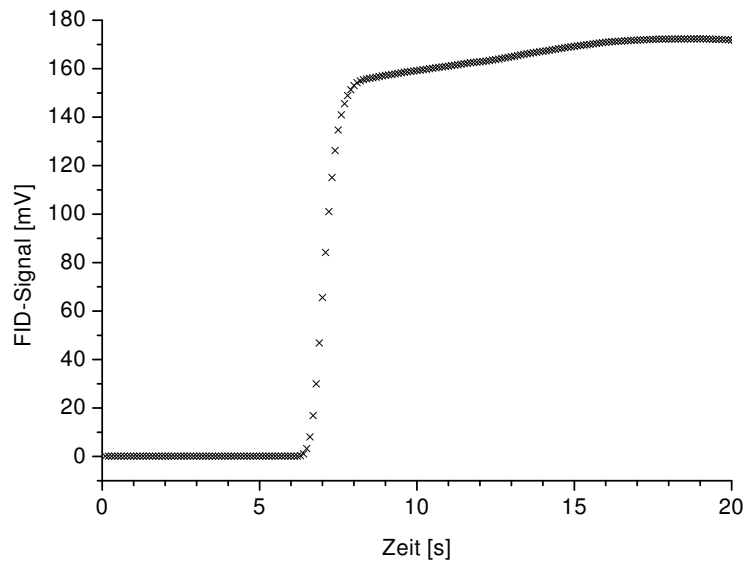


Abbildung 3.12: Transportverhalten des Gasweges

### 3.4 Anreicherung

Trotz der hohen Massenempfindlichkeit der Quarzmikrowaage ist die menschliche Nase für viele Stoffe empfindlicher. Die Nachweisgrenze der Quarzmikrowaage kann durch das Prinzip der Anreicherung um mehrere Größenordnungen verbessert werden.

Anreicherung basiert auf der Minimierung des Trägergasvolumens für eine gegebene Analytmasse. In der Adsorptionsphase (Index  $A$ ) wird Analyt in einer vorgegebenen Konzentration ( $m_A/V_A$ ) für einige Minuten ( $t_A$ ) mit hohem Gasfluß ( $dV_A/dt_A$ ) auf dem Adsorbens gesammelt.

In der Desorptionsphase wird der Analyt wieder freigesetzt durch eine rasche Temperaturerhöhung. Die Desorptionszeit ( $t_D$ ) des Peaks ist unter anderem eine Funktion des Temperaturprofils, welches hauptsächlich durch die Konstruktion der Thermodesorptionseinheit bestimmt wird.

Gute Konstruktionen von Thermodesorptionseinheiten zeichnen sich aus durch eine hohe Analytkonzentration ( $m_D/V_D$ ) während der Desorptionsphase. Eine Verdünnung durch Trägergas wird durch Verringerung des Volumenstroms ( $dV_D/dt_D$ ) verhindert. Dies kann aber andere unerwünschte Effekte zur Folge haben. Einige davon werden im Kapitel 5.4 beschrieben.

Die Massenbilanz der Adsorption ist

$$t_A \frac{m_A}{V_A} \frac{dV_A}{dt_A} = t_D \frac{m_D}{V_D} \frac{dV_D}{dt_D} \quad (3.10)$$

Der Anreicherungsfaktor  $F$  ist gegeben als Verhältnis der maximalen Konzentration des Desorptionspeaks und der Eingangskonzentration (Abbildung 3.13). Praktisch erreichbare Werte liegen darunter, da durch das Totvolumen des Detektors eine Mittelung und Verdünnung der Konzentration erfolgt. Theoretisch läßt er sich aus Gleichung 3.11 berechnen. Dies setzt voraus, daß zwischen Adsorption und Desorption kein Analyt verloren geht.

$$F = \frac{\frac{m_D}{V_D} \max}{\frac{m_A}{V_A}} = \frac{t_A}{t_D} \frac{\frac{dV_A}{dt_A}}{\frac{dV_D}{dt_D}} \quad (3.11)$$

Durch die geeignete Wahl der 3 direkt kontrollierbaren Parameter ( $t_A$ ,  $\frac{dV_A}{dt_A}$ ,  $\frac{dV_D}{dt_D}$ ) kann der Anreicherungsfaktor in weiten Grenzen der Anwendung angepaßt werden. Zum Vergleich verschiedener Anreicherungseinheiten sind deshalb identische Bedingungen notwendig.

Als alternatives Qualitätskriterium dient die zeitliche Breite des Desorptionspeaks auf halber Höhe. Diese ist nur von der Desorptionszeit  $t_D$  begrenzt.

Die verwendeten Anreicherungseinheiten werden in Kapitel 5.2 vorgestellt und ihre unterschiedlichen Eigenschaften diskutiert.

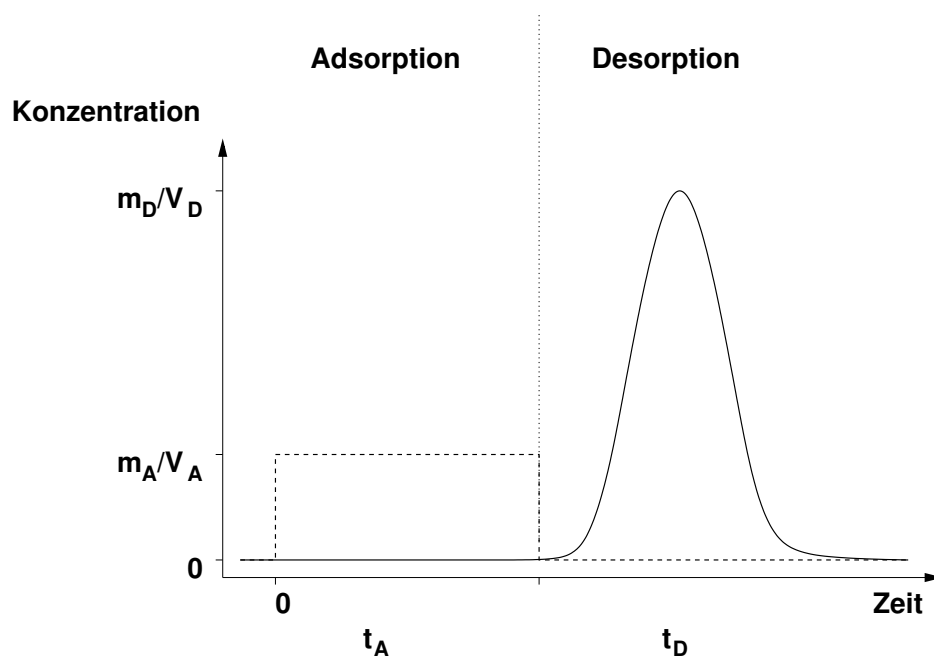


Abbildung 3.13: Definition des Anreicherungsfaktors

### 3.5 Adsorbentien

Tenax TA ist ein 2,6-Diphenylen-Oxid-Polymer. Hersteller und Besitzer des Warenzeichens ist *Buchem bv, Minden 60, 7327 AW Apeldoorn, Niederlande*. Distributor für Deutschland ist die *MS Wil GmbH, Postfach 4, CH-9501 Wil, Schweiz*.

Tenax GR besteht aus Tenax TA und 30% Graphit. Es kann von *Alltech Associates, Inc; 2051 Waukegan Road; Deerfield, IL 60015; USA* bezogen werden.

Carbosieve SIII ist ein sphärisches Kohlenstoff-Molekularsieb mit einer Oberfläche von ca.  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  und Poren von 1,5 bis 4 nm. Es eignet sich zur Anreicherung kleiner Moleküle. Für die Modellanalyte dieser Arbeit ist es nicht geeignet. Auf Grund der starken Bindungskräfte ist eine Desorption der Modellanalyte nicht möglich. Hersteller ist *Supelco, Supelco Park, Belafonte, PA 16823-0048, USA*.

Carbopack C ist eine Aktivkohle, die sich nach Herstellerangaben für Analyte im Bereich von  $C_5$  bis zu mittel siedenden Komponenten eignet. Es wird ebenfalls von Supelco hergestellt.

Bei allen Adsorbentien wird eine Korngröße von 60 bis 80 mesh verwendet. Durch die variierende Dichte der Adsorbentien und ein konstantes Schüttungsvolumen resultieren die verwendeten Massen der Adsorbentien aus Tabelle 3.2.



Tabelle 3.2: Verwendete Massen der Adsorbentien

Tenax TA	33 mg
Tenax GR	56 mg
Carbosieve SIII	118 mg
Carbopack C	110 mg

## 3.6 Methoden zur Bestimmung der Adsorbenkapazität

Um die Anreicherung effektiv und analytisch korrekt zu gestalten, muß die maximale Kapazität des Adsorbens bekannt sein. Sie ist von verschiedenen Faktoren abhängig. In Kapitel 5.3 werden eigene Messungen dazu vorgestellt. Dazu muß ein Kriterium für die maximal ausnutzbare Kapazität gefunden werden.

### 3.6.1 Peakmethode

Bei dieser Methode wird die Thermodesorptionseinheit als gepackte Chromatografiesäule betrachtet und die Retentionszeit bzw. das Retentionsvolumen  $V_R$  des Analyten bestimmt (Abbildung 3.14). Dazu wird in einen Gaschromatografen der Analyt zur Zeit  $t=0$  in einem kurzen Peak injiziert. Das Trägergas transportiert den Analyten durch die mit Adsorbens gefüllte Säule. Der Detektor registriert zum Zeitpunkt  $t_{max}$  das Maximum eines verbreiterten Peaks. Über den Volumenstrom wird aus der Retentionszeit das Retentionsvolumen  $V_{Trägergas}$  bestimmt. Die Kapazität eines Adsorbens wird angegeben als  $\frac{V_{Trägergas}}{m_{Adsorbens}}$ .

Um aussagekräftige Werte zu erhalten, muß bei schwerflüchtigen Verbindungen die Retentionszeit künstlich verringert werden. Ansonsten führt Diffusion zu breiten Peaks. Neben der Steigerung des Volumenstroms ist oft die Erhöhung des Analytdampfdruckes in der mobilen Phase notwendig. Dies geschieht durch Temperaturerhöhung und führt zu einer Verkürzung der Retentionszeiten.

Das spezifische Retentionsvolumen  $V_g$  (und damit auch die Kapazität einer Adsorbenschüttung) ist temperaturabhängig [35]:

$$\ln V_g = \frac{\Delta H_v}{RT} + \text{const} \quad (3.12)$$

$V_g$	spez. Retentionsvolumen $\left[\frac{\text{m}^3 \text{ Analytgas}}{\text{g Adsorbens}}\right]$ bei 0 °C
$\Delta H_v$	molare Verdampfungsenthalpie des Analyten [J/mol]
$R$	Gaskonstante: 8,31 J/Kmol
$T$	Temperatur [K]

Um das erhaltene Durchbruchvolumen nicht zu überschätzen, wird eine Ausnutzung von nur 50% der Kapazität empfohlen [69]. Vorteil dieser Methode ist

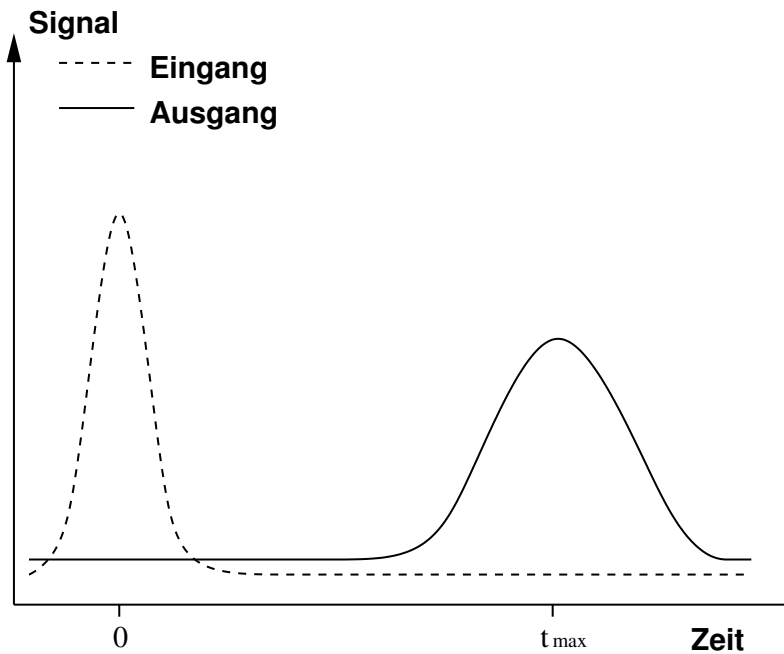


Abbildung 3.14: Peakmethode zur Bestimmung der Adsorbenskapazität

die leichte Durchführbarkeit. Die notwendigen Mittel sind in jedem Labor vorhanden, das Anreicherungsverfahren einsetzt. Diese Methode hat aber auch eine Reihe von Nachteilen:

- Die kontinuierliche Analytbeladung wird nicht nachgebildet. Deshalb können Effekte nicht beobachtet werden, die durch die bewußte Sättigung der Adsorbens- bzw. Säulen-Kapazität entstehen. Folge ist eine Überschätzung der Kapazität durch das „Überspringen“ vollständig gesättigter Abschnitte der Adsorbensfüllung (vgl. Kapitel 3.3.1 und eigene Messungen in Kapitel 5.4.10).
- Die Erhöhung des Volumenstroms setzt eine Proportionalität voraus zwischen Volumenstrom und Retentionszeit. Es ist vorstellbar, daß bei zu geringer Kontaktzeit zwischen Analyt und Adsorbens keine Wechselwirkung stattfinden kann und kein Analyt adsorbiert wird. Auch eine ungleichmäßige Packung des Adsorbens mit großen „Kanälen“ verfälscht die Messung.
- Des weiteren steigt der Druck in der Thermodesorptionseinheit mit steigendem Volumenstrom. Dies führt zu einer Steigerung der Adsorbenskapazität. Weitere denkbare dynamische Faktoren der Volumenstromabhängigkeit der Adsorbenskapazität sind Diffusionsgradienten zwischen freier Gasphase und äußerer bzw. innerer Adsorbens-Oberfläche. Mit der Peakmethode können diese dynamischen Effekte nicht erfaßt werden.

- Die Gültigkeit der umgekehrt proportionalen Abhängigkeit der Retentionszeit von der Temperatur wird über einen weiten Temperaturbereich vorausgesetzt. Eigene Messungen haben ein anderes Verhalten nachgewiesen (Kapitel 5.3.5). Grund hierfür könnte die relative Bevorzugung von Analytplätzen mit niedriger Bindungsenergie sein, wenn die Temperatur erhöht wird, da die Adsorption ein exothermer Vorgang ist.
- Der Verlauf der Durchbruchkurve kann nicht ermittelt werden. Die Peakmethode führt idealerweise zu einer Gauß'schen Glockenkurve in der Verteilung der Retentionszeiten einzelner Analytmoleküle. Eine anwendungsbezogene Definition der Kapazität und der erlaubten Analytverluste in der Adsorptionsphase ist so nicht möglich.

Um die Effektivität verschiedener Konstruktionen von Thermodesorptionseinheiten und Einflüsse von Parameteränderungen bestimmen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine realistischere Methode entwickelt.

#### 3.6.2 Kontinuierliche Methode

Der technische Fortschritt in der Dosierung kleinster Gasmengen erlaubt die korrekte Nachbildung der Praxissituation im Labor. Dazu wird das Analytgas kontinuierlich über das Adsorbens geleitet und direkt und kontinuierlich die Ausgangskonzentration aufgezeichnet. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus findet sich in Kapitel 3.2.

Der Vergleich der Durchbruchkurven verschiedener Kombinationen aus Analyt und Adsorbens unter gleichen Bedingungen in Kapitel 5 ergab, daß zwar empirisch ermittelte Funktionen die Durchbruchkurven einer Kombination aus Adsorbens und Analyt beschreiben können, aber keine allgemeingültige empirische Gesetzmäßigkeit abgeleitet werden kann. Ein Grund hierfür ist die Vielzahl der Parameter. Analyt, Adsorbens, Volumenstrom, Temperatur und Konzentration des Analyten beeinflussen die Adsorptionskurve. Zusätzlich treten in der Praxis meist Analytgemische auf.

Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit eine rein empirische Beschreibung der Retentionskurven gewählt. Die Zeiten zum Erreichen von 10 bzw. 90% der Eingangskonzentration wurden als charakteristische Eigenschaften ausgewählt und im Folgenden als 10% bzw. 90%-Zeit ( $t_{10\%}$  bzw.  $t_{90\%}$ ) bezeichnet. Aus den vollständig erhaltenen Durchbruchkurven können andere Definitionen der charakteristischen Eigenschaften gewählt werden, ohne Messungen wiederholen zu müssen. Die beste Entsprechung zur Peakmethode würde sich durch  $t_{50\%}$  ergeben. Allerdings ist dies nicht der einzige benötigte Parameter: Bei einer geringen Steigung der Durchbruchkurve in  $t_{50\%}$  ist schon viel Analyt vorher verlorengegangen. Bei hoher Steigung der Durchbruchkurve führt schon eine geringe Überschreitung dieses Punktes zu hohen Analytverlusten. Die Aussagekraft des  $t_{50\%}$ -Wertes ist deshalb begrenzt (siehe Abbildung 3.16).

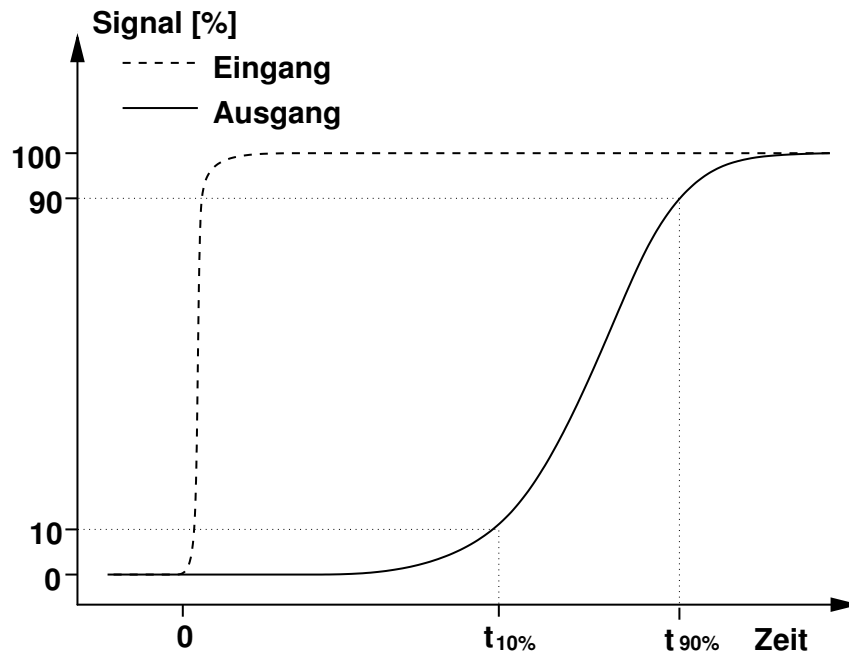


Abbildung 3.15: Kontinuierliche Methode zur Bestimmung der Adsorbenskapazität

$t_{10\%}$  entspricht einem maximalen Analytverlust von 10%. Die Ungenauigkeit ist in vielen Anwendungsgebieten von Sensoren noch hinnehmbar. Dies ergibt direkt einen praxisgerechten Wert der Adsorbenskapazität. Die VDI-Norm für analytische Referenzmessungen [70] arbeitet mit 5%.

Die 90%-Zeit beschreibt angenähert die Kapazität in einem anderen Nutzungsmodus der Thermodesorptionseinheit: Anstatt die quantitative Adsorption des Analyten vorauszusetzen, kann Einstellung des Gleichgewichtes zwischen fester und mobiler Phase bewußt abgewartet werden. Dies entspricht dem völligen Durchbruch. Nach der Desorption und Detektion der Analytmenge kann über die Isotherme auf die Ausgangskonzentration des Analyten zurück geschlossen werden (siehe Kapitel 5.4.10).

Zusammen erlauben  $t_{10\%}$  und  $t_{90\%}$  die Annäherung der Durchbruchkurve durch eine Rampenfunktion (siehe Abbildung 3.16). Dazu sind 2 Parameter erforderlich. Eine flachere Rampenfunktion (Index A) führt zu relativ hohen Analytverlusten am Anfang (hellgraue Fläche). Andererseits ist das Überschreiten der 50%-Zeit mit weniger Verlust verbunden (mittelgraue Fläche) als bei einer steileren Rampenfunktion (Index B). Eine ähnliche Methode mit  $t_{5\%}$  ist als VDI-Norm beschrieben [70]. Die Peakmethode liefert dagegen nur eine 50%-Zeit ohne Angabe der Rampensteilheit.

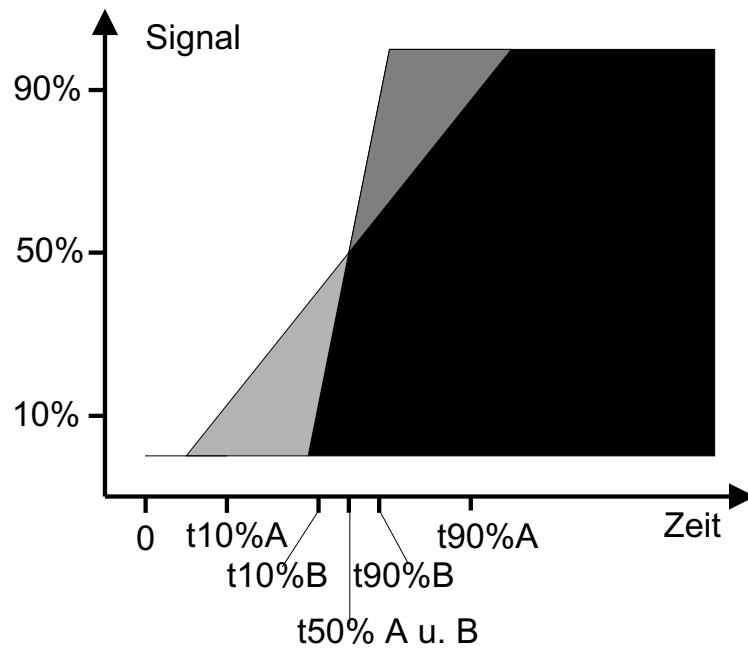


Abbildung 3.16: Analytverlust bei verschiedener Rampensteigung

### 3.7 Steuerung und Datenerfassung

Der komplexe Aufbau stellt hohe Anforderungen an die Steuer- und Regel-Software:

- Es sind 9 Komponenten (3 Massenflußregler, Magnetventile, Gaschromatograph, regelbare Spannungsversorgung, Quarzmikrowaage, Temperaturmessung und Druckmeßgerät ) mit 6 Steuerungsprotokollen beteiligt. Die „Intelligenz“ der Einzelkomponenten ist sehr unterschiedlich und reicht vom Relais bis zum Computer des Gaschromatographen.
- Je nach Fragestellung muß die Steuerung und Datenerfassung von Einzelkomponenten an- und abschaltbar sein.
- Der Übersichtlichkeit halber sollen alle Meßdaten der Einzelgeräte in einer Datei gespeichert werden.
- Zur optimalen Ausnutzung der Meßzeiten ist ein Betrieb über mehrere Tage ohne manuellen Programmeingriff zu gewährleisten.
- Die Benutzeroberfläche muß nach geringer Einarbeitungszeit für Anwender bedienbar sein.
- Eine Weiterentwicklung in nachfolgenden Projekten durch andere Programmierer sollte möglich sein.

### 3 Geräte und Methoden

- Die Entwicklungszeit muß begrenzt bleiben.
- Das System soll unabhängig von Rechnerarchitektur und Betriebssystem sein.

Als Programmiersprache wird Labview (National Instruments, Austin, Texas, USA) verwendet. Diese graphische Programmiersprache zeichnet sich durch die Analogie zu elektronischen Schaltkreisen aus. Ein einfaches Beispiel zur Addition einer Variablen  $x$  (Datentyp "DBL", "Double", 4 Byte) und einer Konstanten  $y$  ist in Abbildung 3.17 dargestellt. Automatisch wird dazu eine graphische Benutzeroberfläche generiert (Abbildung 3.18). Im Gegensatz zu konventionellen Programmiersprachen wie C, Pascal oder Basic wird die Reihenfolge der Befehlsausführung nicht durch die Reihenfolge der Befehle im Programmcode, sondern durch den Datenfluß bestimmt: Ein Programmelement kann ausgeführt werden, wenn alle Eingangsdaten feststehen. Dies sichert die Möglichkeit der pseudo-parallelen Abarbeitung von Befehlen. Damit wird die maximale Datenaufnahme-Rate nicht wie bei konventionellen Programmen durch die Summe der Ein/Ausgabezeiten sondern nur durch das angesteuerte Gerät selbst bestimmt. Labview ist für eine Vielzahl von Rechnerarchitekturen (Intel, Apple, Sun, HP) und Betriebssystemen (Microsoft Windows 98, Microsoft Windows NT, Linux, Apple OS, Unixvarianten) erhältlich.

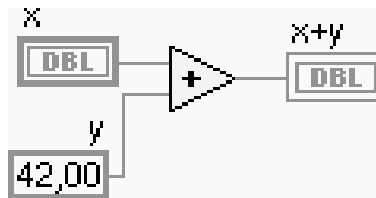


Abbildung 3.17: Labview-Programmcode zur Addition zweier Zahlen

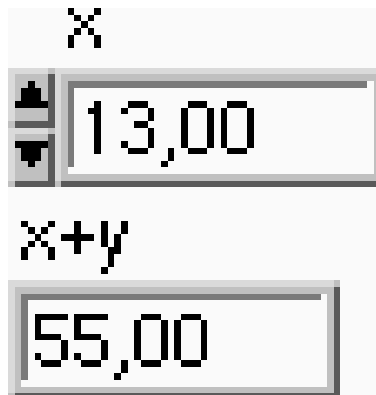


Abbildung 3.18: Labview-Benutzeroberfläche zur Addition zweier Zahlen

## 3.8 Quarzmikrowaage

Dieser Sensortyp basiert auf dem Prinzip der Schwingquarzwage. Seine besonderen Eigenschaften treten in Zusammenhang mit der Kopplung zwischen Thermodesorptionseinheit und Sensor in Erscheinung. Der Aufbau dieses Sensortyps (Abbildung 3.19) lässt sich unterteilen in Bestandteile eines normalen Schwingquarzes (Quarzsubstrat und Elektroden, Oszillator) und die Modifikationen zur Quarzmikrowaage (selektive Deckschicht, Analytgas). Diese Zweiteilung findet sich auch beim Funktionsprinzip des Sensors wieder.

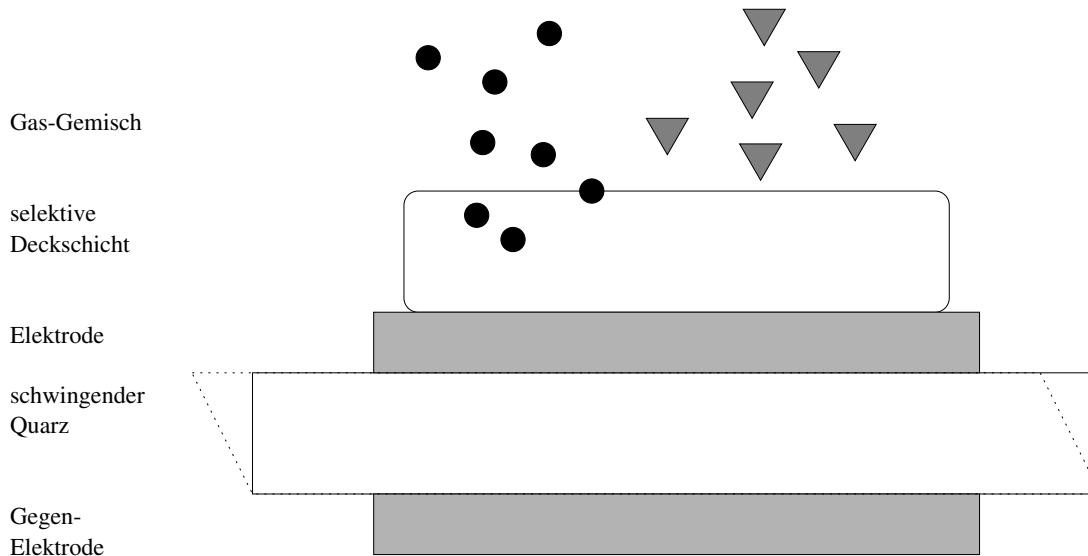


Abbildung 3.19: Aufbau der Quarzmikrowaage

### 3.8.1 Piezoelektrischer Effekt

In vielen kristallinen Festkörpern gibt es innerhalb der Elementarzelle Atome mit positiver und negativer Partiaalladung. Wird von außen Druck ausgeübt, so verschieben sich die Partiaalladungen gegeneinander, und es resultiert ein elektrisches Feld. Dieser Effekt wurde schon 1880 von Pierre und Paul-Jacques Curie entdeckt [71, 72].

In den meisten Materialien wird der Effekt jedoch durch die Symmetrie der Elementarzelle aufgehoben, da an anderer Stelle eine Verschiebung der Ladungen in die Gegenrichtung eintritt. Materialien mit geeigneter Asymmetrie der Elementarzelle zeigen den piezoelektrischen Effekt und bauen bei Druckbelastung eine elektrische Spannung zwischen den Materialoberflächen auf. Umgekehrt kann durch Anlegen eines elektrischen Feldes eine Deformation des Materials erreicht werden. Quarz ist das bekannteste Material mit piezoelektrischen Eigenschaften.

Wird die an einen Quarz angelegte Spannung mit der Resonanzfrequenz geändert, so beginnt der Quarz mit hoher Frequenzstabilität in der Resonanzfrequenz zu schwingen.

In der Quarzmikrowaage wird die Spannung durch die Elektroden zugeführt. Durch die Dicke der Quarzschicht wird die Resonanzfrequenz bestimmt. Es wird eine Resonanzfrequenz von 10 MHz verwendet. Durch die relative Lage der Schnitte, mit denen die Quarzscheibe aus dem Einkristall gewonnen wird, können Schwingungsart (Oberflächen-, Scher- oder Biege-Schwinger) und Temperaturverhalten beeinflusst werden. Im Sensor werden Quarze mit AT-Schnitt verwendet, der zu Scherschwingungen führt. Dieser Schnitt wird überwiegend angewandt und zeichnet sich durch hohe Frequenz- und Temperatur-Stabilität aus. Die hier verwendeten Einzelquarze wurden von der Firma FOQ (Bad Rappenau, Deutschland) hergestellt und zeichnen sich durch hohe Frequenzkonstanz aus.

### 3.8.2 Das Gesetz von Sauerbrey

Die Resonanzfrequenz des Quarzes wird auch durch die schwingende Masse beeinflusst [73]. Die Masse wird durch Adsorption in der Deckschicht verändert. Da Frequenzen mit hoher Genauigkeit (1 Hz von 10 MHz) gemessen werden können, ist der Nachweis von wenigen ng Substanz möglich. Es gilt:

$$\Delta f = -\frac{2}{\sqrt{\rho_Q \mu_Q}} \frac{\Delta m}{A} f_0^2 \quad (3.13)$$

$\Delta f$	Sensorsignal [Hz]
$f_0$	Grundfrequenz des Schwingkreises [Hz]
$\Delta m$	Masse der zusätzlichen Schicht [kg]
$\rho_Q$	Dichte von Quarz: 2,65 g/cm <sup>3</sup>
$\mu_Q$	Schermodul von Quarz: $2,947 \times 10^{11} \frac{\text{g}}{\text{cm s}^2}$
$A$	Fläche der Quarzplatte [m <sup>2</sup> ]
$d$	Dicke der Quarzplatte [m]

Eine Beispielrechnung soll die hohe Empfindlichkeit der Quarzmikrowaage erläutern: Ausgehend von einem Analyten mit einer Molmasse von 100 g/mol und einem Flächenbedarf von 1 nm<sup>2</sup> pro Molekül in einer dichten Monolage ergibt sich eine Flächenbelegung  $\frac{\Delta m}{A}$  von  $1,668 \times 10^{-7}$  kg/m<sup>2</sup>. Mit der Empfindlichkeit von  $0,228 \times 10^8$  Hz/kg bei 10 MHz Grundfrequenz ergibt sich ein Sensorsignal von 3,3 Hz. Dies ist gerade noch nachweisbar.

Abbildung 3.20 zeigt eine Beispielmessung. Dabei wird in den ersten 900 Sekunden Nullgas über die Quarzmikrowaage geleitet. In der nächsten Phase ist der Quarz mit Analyt beaufschlagt. Dieser Zyklus wird wiederholt. Zur Auswertung wird die Differenz zwischen nahezu konstanten Teilen am Ende der jeweiligen Phase gebildet. Für eine übersichtlichere Darstellung wird das Vorzeichen so gewählt, daß ein Absinken der Absolutfrequenz einem positiven  $\Delta f$  entspricht.



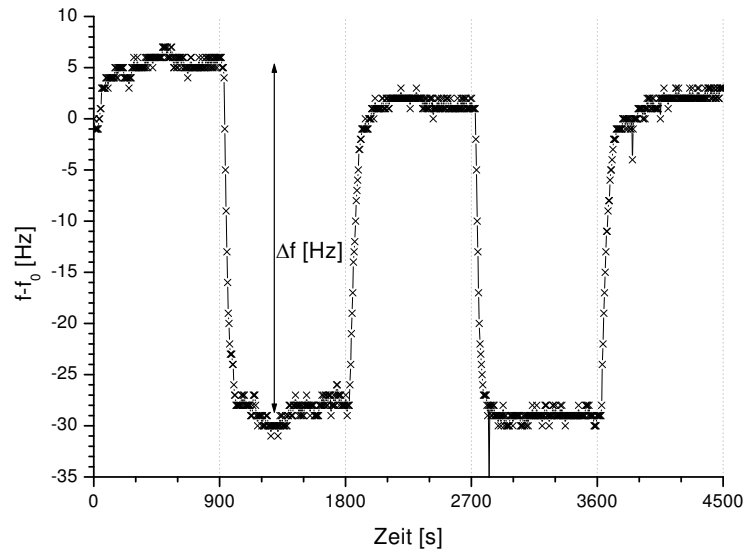


Abbildung 3.20: Beispielmessung einer Quarzmikrowaage

Durch Variation der Analytkonzentration erhält man die Sensitivitäts-Kennlinie einer Quarzmikrowaage. Im Allgemeinen sind die Kennlinien gekennzeichnet durch einen fast linearen Teil bei niedrigen Konzentrationen, der aber in eine Sättigung bei hohen Konzentrationen übergeht (Abbildung 3.21).

Das Screening von Sensorschichten wird bei hohen Konzentrationen durchgeführt, um möglichst viele Wirt-Gast-Wechselwirkungen erfassen zu können. Eine „Ein-Punkt-Kalibration“ ist wegen der gekrümmten Kennlinie nicht zulässig (Abbildung 3.21). Aus der Verwendung der hohen Konzentration  $c_2$  würde eine geringe Geradensteigung und damit eine niedrige Sensitivität  $S_2$  berechnet. Bei der niedrigeren Konzentration  $c_1$  resultiert eine höhere Sensitivität  $S_1$ , aber eine geringere Signalthöhe.

Für eine Abschätzung der Signalthöhe bei niedrigeren Konzentrationen ergibt sich so nur eine Untergrenze der Signalthöhe. Andererseits sind bei hohen Konzentrationen nicht reagierende Schichten nicht zum Einsatz bei niedrigeren Konzentrationen geeignet.

### 3.8.3 Beschichtungsverfahren

Für das Aufbringen der sensitiven Schichten auf den Quarz stehen verschiedene Methoden zur Verfügung [4, 36]:

Ein einfaches Verfahren ist das Drop-Coating. Dabei wird die Beschichtungssubstanz in einem Lösemittel gelöst und tropfenweise direkt auf dem Quarz ab-

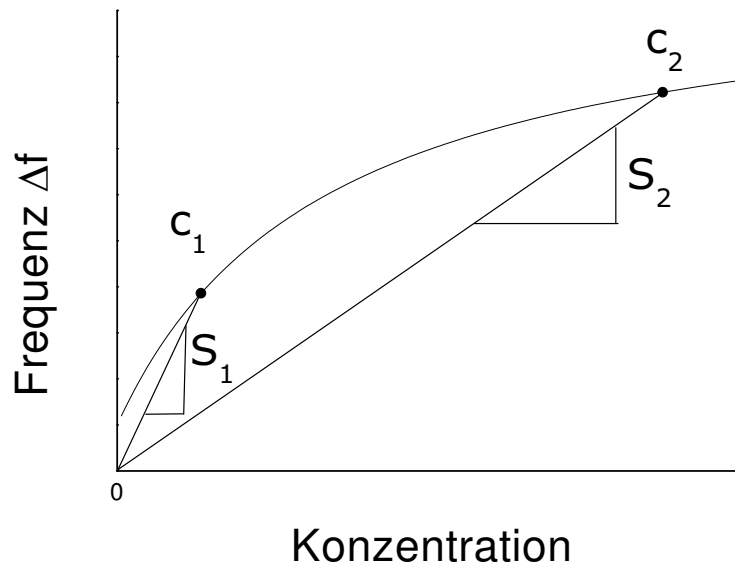


Abbildung 3.21: Allgemeine Form der Kennlinie einer Quarzmikrowaage

gelegt. Nach Verdunsten des Lösemittels bildet sich eine Schicht, die durch Kapillarkräfte an den Rändern dicker ist. Die in dieser Arbeit verwendeten Metallkomplexe sind teilweise unlöslich. Durch Ultraschall werden die Kristallite soweit zerkleinert, daß sie mit Lösemittel eine Suspension bilden, die per Drop-Coating auf den Quarz aufgebracht werden kann.

Das Airbrush-Verfahren verwendet eine Spritzpistole, um die gelösten Beschichtungssubstanzen mit einem Druckluftstrom zu vernebeln und auf dem Quarz aufzubringen. Vorteile dieser Methode sind die gleichmäßige Beschichtung und die Schnelligkeit des Verfahrens. Die Vernebelung führt allerdings zu einem hohen Verbrauch an Beschichtungssubstanz.

Beim Elektrospray-Verfahren wird in einem Lösungsmittel die Beschichtungssubstanz gelöst und in eine Mikroliter-Spritze aufgezogen. Zwischen die Kapillare der Spritze und die Quarzelektrode wird Hochspannung angelegt. Dadurch zerstäubt die Lösung und wird entlang der Feldlinien auf den Quarz beschleunigt. Dort verdampft das Lösungsmittel, und es bilden sich extrem kleine Kristallite mit großer Oberfläche.

Ein reproduzierbares Beschichtungsverfahren vereinfacht wesentlich den nötigen Kalibrierungsaufwand. Ansonsten muß jeder Sensor einzeln mit vielen Gasgemischungen kalibriert werden [74].

### 3.8.4 Elektronik

Die Beschichtung des Quarzes verändert die elektrischen Eigenschaften des Quarzes. Übliche Schwingkreis-Schaltungen, wie sie z. B. in Quarzuhren und Radioempfängern eingesetzt werden, sind auf die geringe Dämpfung und hohe Güte des Quarzes angewiesen und können bei beschichteten Quarzen nicht eingesetzt werden. Durch die Beschichtung wird die mechanische Schwingung des Quarzes bedämpft und so Energie abgeführt. Im Rahmen des Multigas-Projektes wurde deshalb von der Firma FOQ eine Schaltung entwickelt, die dem Quarz genügend Energie zufügen kann, um ihn am Schwingen zu halten [37].

Die Zählung der Quarzschwingungen erfolgt durch Vergleich mit einem Referenzquarz. Die Torzeit des Zählers hat ein Maximum von 5 s, was einer Meßgenauigkeit von  $\pm 0,2$  Hz entspricht. Über eine RS232-Schnittstelle kann die Frequenz aller 6 Quarze ausgelesen werden. Diese Schaltung wird ebenfalls in den kommerziell erhältlichen Quarzmikrowaagen der Firma HKR (München, Deutschland) eingesetzt.

Neben der Frequenzverringern durch den Sauerbrey-Effekt (Kapitel 3.8.2) sind Effekte möglich, die in die andere Richtung wirken [75, 76]. Die Einlagerung eines Analyten in die Schicht kann die Viskosität erhöhen und damit die Dämpfung verringern. Das Resultat dieses Effektes ist eine *Erhöhung* der Resonanzfrequenz bei Einlagerung eines Analyten in die sensitive Schicht.

### 3.8.5 Mustererkennung

In eine Sensorbeschichtung können meist mehrere Analyte eingelagert werden. Die unterschiedliche Sensitivität mehrerer Sensorschichten ergibt ein für diesen Analyten charakteristisches Muster. Aus dem Verhältnis der Amplituden der Sensorsignale kann man mit Hilfe der Mustererkennung (u. a. Hauptkomponentenanalyse, neuronale Netze) die Zusammensetzung des Gasgemisches bestimmen. Die Computerprogramme dazu werden von der Firma HKR entwickelt [4, 77].

In dieser Arbeit wird ausschließlich das Verhalten einzelner Sensorschichten untersucht. In einem weiteren Schritt können dann geeignete Sensorschichten in einem Sensorarray kombiniert werden, um eine gute Grundlage für die Mustererkennung zu bilden.

## 3.9 12-fach-Meßkammer

Dieses Gerät dient der Überprüfung sensitiver Schichten auf Reaktion mit verschiedenen Analyten. Dazu enthält es 12 Oszillatoren, die mit beschichteten Einzelquarzen 12 Schwingquarzwaaagen ergeben. Details finden sich in [36].

### 3.10 Screening-Anlage Freiberg

Zur Evaluierung neu synthetisierter Sensorsubstanzen wurde in Freiberg eine stark vereinfachte Gasmischanlage mit einem umfunktionierten Schwingquartz-array-Modul aufgebaut. Diese Quarzmikrowaagen soll zur schnellen Übersichts-Messung neu synthetisierter Substanzen eingesetzt werden. Der Aufbau ist in Abbildung 3.22 dargestellt.

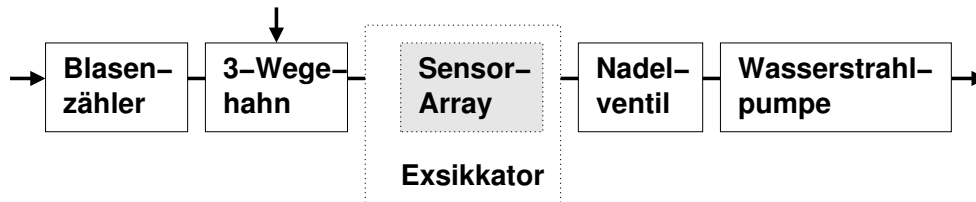


Abbildung 3.22: Aufbau der Screeninganlage in Freiberg

Als Trägergas wird Raumluft verwendet, die mit einer Wasserstrahlpumpe durch die Apparatur gesaugt wird. Die Regulierung des Gasstromes geschieht durch ein vor der Wasserstrahlpumpe angeordnetes Nadelventil. Abgesehen von dem Strömungswiderstand der Leitungen steht dadurch die Arraykammer im Meßbetrieb unter Normaldruck. Zur Regeneration der Sensoren kann das Dreiwege-Ventil hinter der Gaswaschflasche geschlossen werden, wodurch die Arraykammer unter Vakuum (ca. 20 mbar) gesetzt wird. Durch die Absenkung des Gesamtdruckes wird die Analytkonzentration pro Gesamtvolumen in der Gasphase herabgesetzt und das Phasengleichgewicht Gasphase/sensitive Schicht der Quarzmikrowaage zu Gunsten der Gasphase verschoben. Dies bedeutet, daß Analyt aus der sensitiven Schicht desorbieren muß, was einer Regeneration des Sensors entspricht.

Zur Erzeugung von Gaskonzentrationen in der Nähe des Sättigungsdampfdrucks wird ein Blasen-zähler benutzt. Die ebenfalls getestete offene Verdampfung aus einem Glasschiffchen in den Gasstrom erzeugte nicht die notwendigen Konzentrationen.

Als Arraykammer dient ein Exsikkator mit ca. 3 l Inhalt. Die Arrayelektronik entspricht der Hauptanlage (Kapitel 3.8.4). An Stelle des ursprünglichen 6-fach-Arrays wird eine Aufsatzplatine verwendet, auf der Einzelquarze durch beidseitig beschichtetes Platinmaterial gegen Störeinstrahlungen benachbarter Quarze abgeschirmt sind.

# 4 Ergebnisse des Screenings von QMB-Beschichtungen

## 4.1 Vorgehensweise

Mit den Screeningversuchen werden zwei Ziele verfolgt.

Zum einen soll die praktische Anwendbarkeit der Designmethoden von Wirt-Gast-Komplexen gezeigt werden. Dabei wird der gasförmige Analyt als Gastmolekül der sensitiven Wirtschicht auf der Quarzmikrowaage angeboten. Eine Sensorreaktion weist auf eine Wirt-Gast-Wechselwirkung hin. Eine hohe Genauigkeit der Messung ist dazu nicht erforderlich. Diese Fragestellung ist nicht an hohe Sensitivitäten für Geruchsmoleküle gekoppelt. Auch eine schnelle Sensorreaktion ist nicht nötig. Aus diesem Grund werden hohe Analytkonzentrationen verwendet, und die Polarität der Analyten variiert vom unpolaren Hexan bis zu sehr polaren Carbonsäuren. Sensorsignale unterhalb von ca. 20 Hz können durch Nebeneffekte der hohen Analytkonzentrationen verursacht werden. Eine Oberflächenadsorption kann bei hohen Konzentrationen auf allen Materialien erfolgen. Zusätzlich ändern hohe Analytkonzentrationen Dichte und Viskosität des Gases. Dadurch können die Dämpfungseigenschaften des Schwingkreises und so seine Frequenz beeinflusst werden. Unterhalb von 20 Hz sind deshalb Sensorsignale aus dem Screening nicht auf niedrige Konzentrationen übertragbar.

Als zweites Ziel sollen geeignete Substanzen zur Detektion von Gerüchen gefunden werden. Hierbei ist Wert zu legen auf praxisrelevante Bedingungen des Screenings. Das wird erreicht durch den Wechsel zwischen Analyt und Spülgas alle 900 s (15 Minuten). Langsamere Sensorreaktionen können nicht in der Praxis genutzt werden. Die (Quer-)Empfindlichkeit für Wasser ist ebenfalls praxisrelevant.

Die Varianz zwischen verschiedenen Schichten der selben Substanz erfordert mindestens eine 2-fach-Bestimmung der Signale.

Ob die Frequenzänderung irreversibel oder sehr langsam ist, kann mit dieser Versuchsanordnung nicht bestimmt werden. Die hohen Schichtdicken auf den Quarzen führen zwar zu hohen Sensitivitäten, bedingen aber auch lange Diffusionswege des Analyten in der Schicht und damit langsame Dynamik [78, 79].

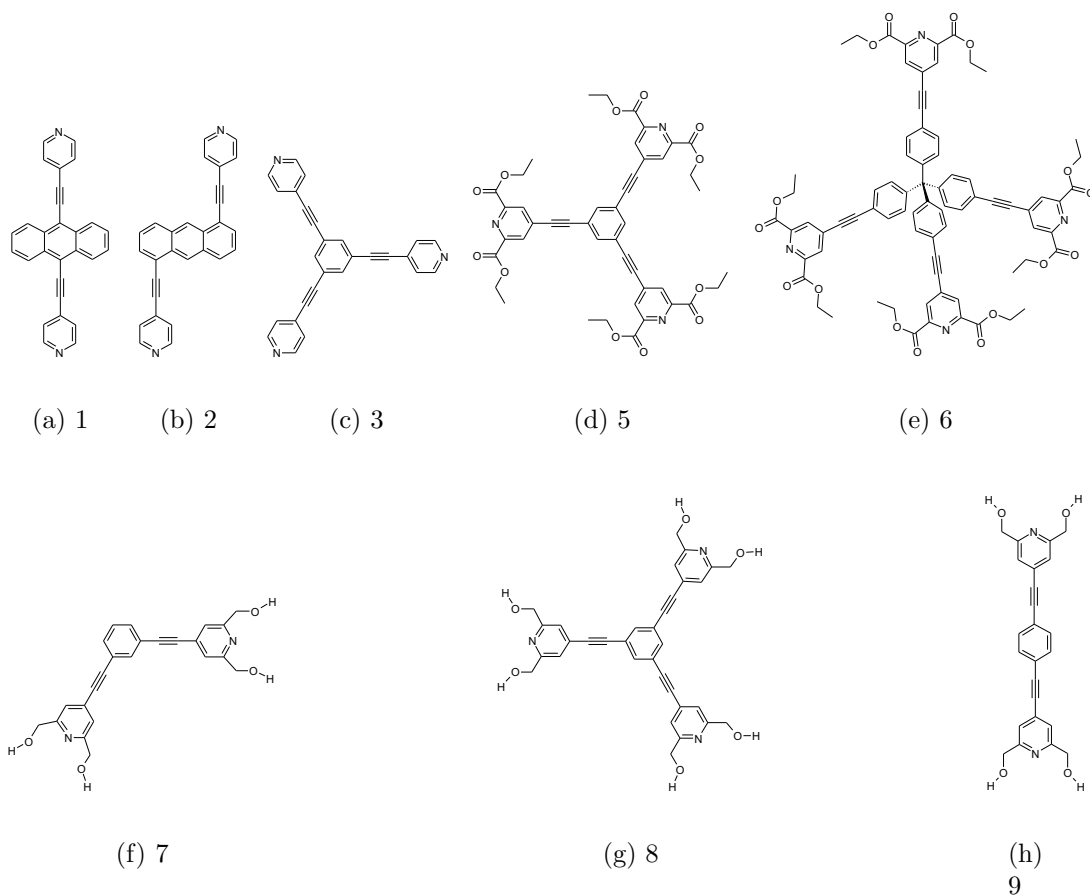


Abbildung 4.1: Liganden der pyridinhaltigen Koordinationspolymere

## 4.2 Pyridinhaltige Koordinationspolymere

Im Rahmen des Biomon-Projektes wurden Vertreter dieser Substanzklasse von Silke Winter [1] synthetisiert und strukturell charakterisiert. Auf Grund der Schwerlöslichkeit der Komplexe mußte eine modifizierte Beschichtungstechnik angewendet werden. Die festen Komplexe werden mittels Ultraschall in Aceton suspendiert und mittels Drop-Coating auf den Quarz aufgebracht.

Die verwendeten Liganden (Abbildung 4.1) lassen sich nach den koordinativen Einheiten in 3 Typen einteilen, die mit römischen Zahlen bezeichnet werden. Typ I umfaßt die reinen Pyridinderivate. Typ II umfaßt die Diesterderivate, während Typ III Hydroxymethylderivate bezeichnet.

Tabelle 4.1 faßt die Ergebnisse des Screenings in der 12-fach-Meßkammer zusammen. Abbildung 4.2 zeigt eine grafische Übersicht nach Analyten. Besonders auffällig ist die sehr starke Reaktion einiger Substanzen auf Wasser.

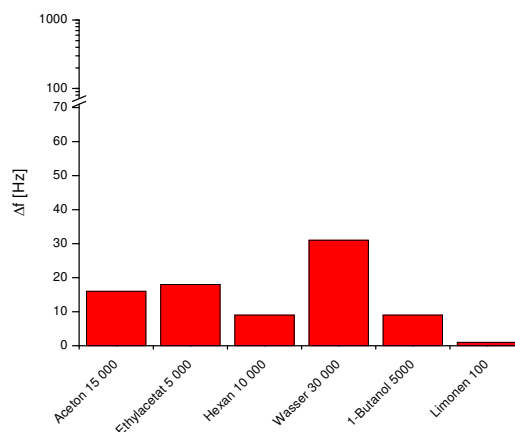
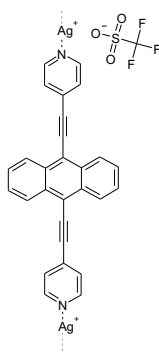
Für die Darstellung nach Beschichtungssubstanzen in einer Grafik mußte im

Tabelle 4.1: Frequenzhübe der pyridinhaltigen Koordinationspolymere

Substanz	Aceton	Ethylacetat	Hexan	Wasser	1-Butanol	Limonen
Konz. [ppm]	15 000	500	10 000	30 000	5 000	100
Ag-I-1	16	18	9	31	9	0
Cu-I-1	-48	0	-17	-4	-10	0
Cu-I-2	17	30	28	7	4	0
Ag-I-3	35	35	11	258	12	0
Ag-II-5	36	37	17	16	15	0
Ligand III-6	35	41	8	43	11	0
Ag-II-6	64	49	4	145	15	0
Cu-III-7	0	12	9	271	6	0
Ligand III-8	0	0	0	816	0	0
Cu-III-8	14	12	21	141	7	11
Cu-III-9	55	10	8	90	65	47
leer	2	2	0	12	0	2

oberen Teil der Grafiken auf eine logarithmische Skala gewechselt werden. Diese Skala wird auch in der Diskussion der Ergebnisse sortiert nach Substanzen beibehalten, um eine leichte optische Vergleichbarkeit zu erreichen.

### 4.2.1 Ag-I-1



Diese Substanz sollte koordinationspolymere Strukturen in Form von linearen Ketten bilden, die wenig Hohlräume erwarten lassen.

Fehlende Einschlußreaktionen scheinen dies zu bestätigen.

## 4 Ergebnisse des Screenings von QMB-Beschichtungen

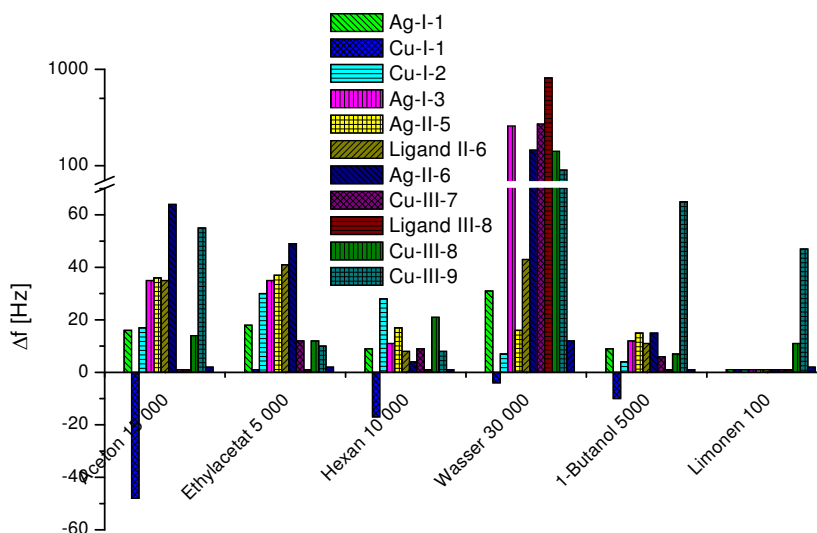
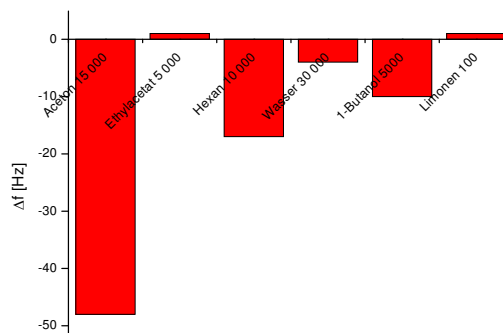
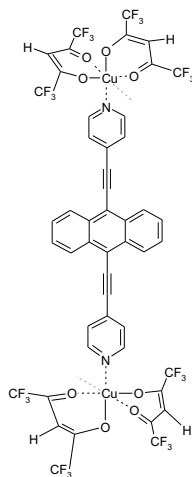


Abbildung 4.2: Übersicht des Screenings der pyridinhaltigen Koordinationspolymere nach Analyten

### 4.2.2 Cu-I-1



Von dieser Substanz konnte Silke Winter [1] eine Röntgenkristallstrukturanalyse durchführen. Charakteristisch ist eine Zickzack-Struktur des Koordinationspolymers, in der sich hydrophile und hydrophobe Bereiche abwechseln (Abbildung 4.5). Die Polymerstränge verlaufen kreuzweise und bilden so Kanäle mit einem rechteckigen Querschnitt von  $490 \times 550$  pm. Aus einem anderen Blickwinkel entlang der a-Achse werden diese Kanäle sichtbar (Abbildung 4.6).

Auffallend an den Screeningergebnissen ist die inverse Reaktion: Die Absolut-



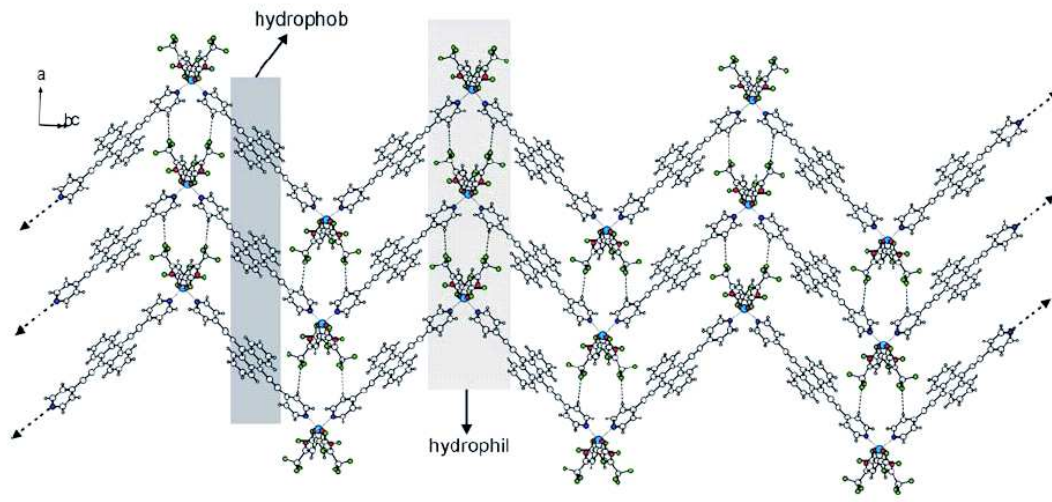


Abbildung 4.5: Packungsstruktur von Cu-I-1 [1]

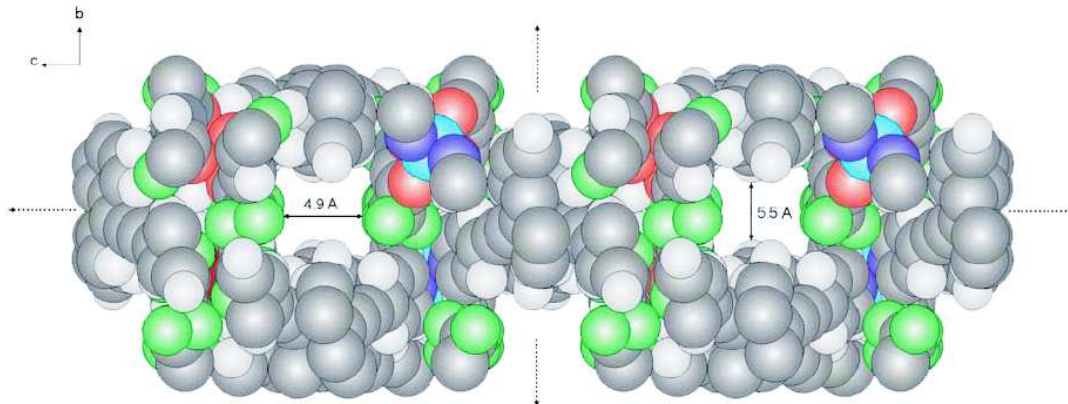


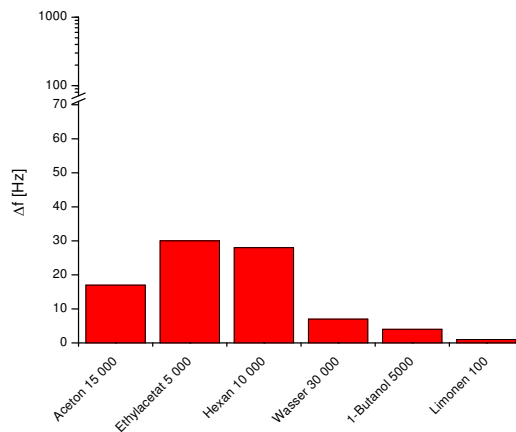
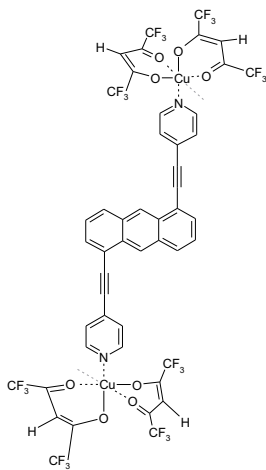
Abbildung 4.6: Kanäle in Cu-I-1 [1]

## 4 Ergebnisse des Screenings von QMB-Beschichtungen

frequenz des Quarzes *steigt* bei Einlagerung. Grund hierfür ist oft eine Versteifung der Schicht, die die Dämpfung des Quarzes reduziert und den reinen Masseneffekt nach Sauerbrey übersteigt [75]. Dies deutet auf eine echte Wechselwirkung des Analyten mit den Wänden des Kanals hin. Folge davon ist eine Versteifung der Schicht.

Aus den Kovalenzradien der beteiligten Atome kann man die maximale Ausdehnung des Acetonmoleküls mit 400 pm abschätzen. Demnach könnte sich Aceton frei in den Kanälen bewegen. Bei Hexan beträgt die maximale Ausdehnung ca. 600 pm und die minimale Ausdehnung ca. 100 pm. Demnach ist nur eine begrenzte Beweglichkeit in den Kanälen gegeben. Die fehlende Sensorreaktion auf Ethylacetat kann so nicht erklärt werden.

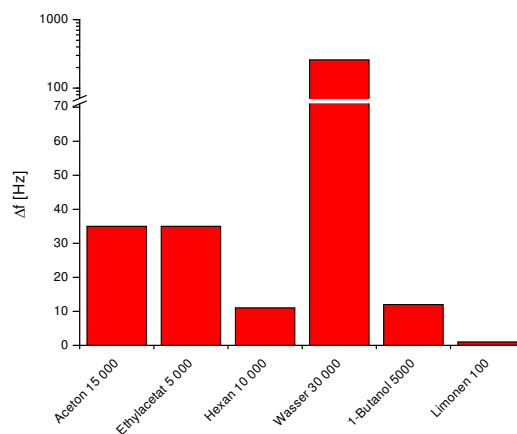
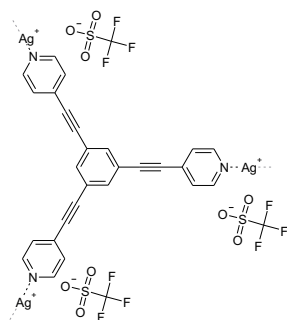
### 4.2.3 Cu-I-2



Für Cu-I-2 [1] wird eine Durchdringungsstruktur ohne Hohlräume vorgeschlagen.

Dies wird durch fehlende deutliche Sensorreaktionen unterstützt.

## 4.2.4 Ag-I-3

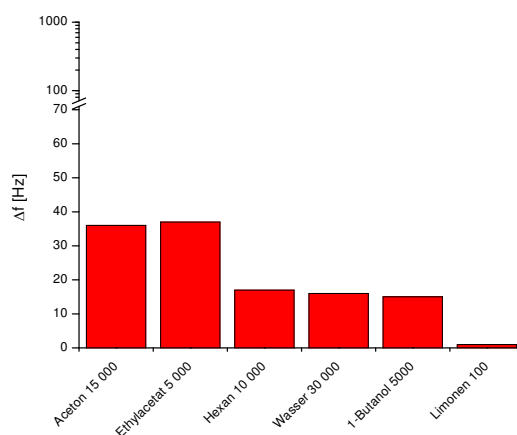
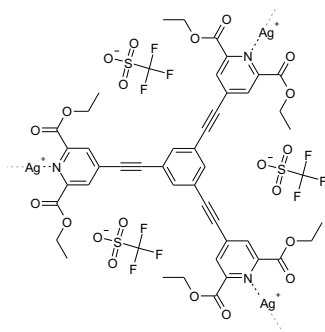


Die Verknüpfungsgeometrie dieser Verbindung läßt eine wabenähnliche Struktur zu, in deren Lücken die  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ -Anionen angeordnet sind.

Diese Substanz zeigt eine deutliche Reaktion auf Wasser. Dies ist konform mit den Ergebnissen aus [1], wo Sensitivität auf Alkohole festgestellt wird. Als Bindungsstelle kommt das sehr polare  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ -Anion in Betracht. Dafür spricht auch die schwache Reaktion auf andere polare Gäste wie Aceton und Ethylacetat, die keinen Hydroxy-Teil einer Wasserstoff-Brückenbindung zur Verfügung stellen können.

Für die fehlende Sensitivität auf 1-Butanol gibt es keine plausible Erklärung. Ein zu großer Moleküldurchmesser könnte eine Diffusion in das Volumen verhindern. Dagegen spricht allerdings die Reaktion auf Ethylacetat, welches eine vergleichbare Größe aufweist.

## 4.2.5 Ag-II-5



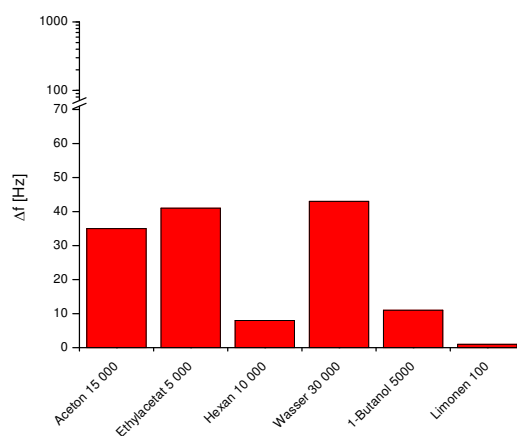
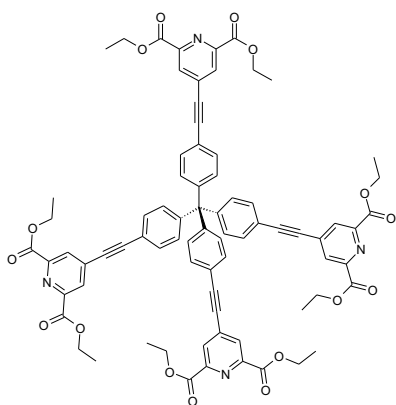
Kennzeichen dieser Substanz ist ein großer Durchmesser der peripheren Ligand-Gruppen. Treten diese untereinander bzw. mit dem Metallion in Wechselwirkung,

## 4 Ergebnisse des Screenings von QMB-Beschichtungen

ist eine kugelige Umgebung des Metallions zu erwarten. Dagegen ist der Spacer-Baustein 1,3,5-Triethinyl-Benzol eben aufgebaut. Daraus kann eine ebene Struktur aus Sechseck-Waben entstehen. In der Art einer dichten Kugelpackung könnten mehrere dieser Ebenen in einer Schichtung Liganden-Spacer-Liganden gestapelt sein. Die nach außen weisenden Ethoxy-Sauerstoff-Atome der Estergruppe könnten hier die Bindung zwischen den Schichten noch verstärken.

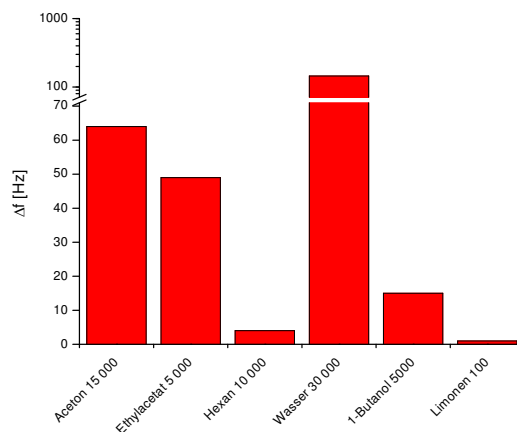
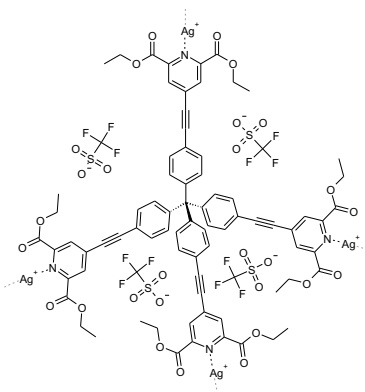
In dieser dicht gepackten Struktur können kaum Lücken zur Eindiffusion gasförmiger Analyten entstehen. Fehlende deutliche Sensorreaktionen weisen ebenfalls in diese Richtung.

### 4.2.6 Ligand II-6



Dieser diskrete Ligand mit seinen tetraedrischen Grundeinheiten zeigt schwache Effekte auf Aceton und Ethylacetat. Dies trifft auch auf den dazugehörigen Silberkomplex Ag-II-6 zu.

### 4.2.7 Ag-II-6



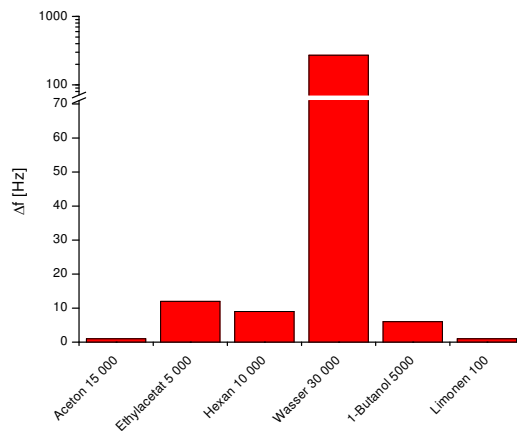
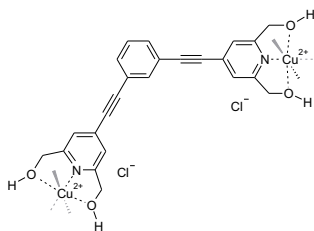
Für diese Substanz wird in [1] eine dreidimensionale zeolith-artige Struktur mit großen Hohlräumen vorhergesagt.

Die Substanz zeigt Effekte auf Aceton und Ethylacetat, was die Struktur-Hypothese bestärkt. Im Vergleich mit dem reinen Liganden II-6 erhöht sich die Empfindlichkeit, während es nicht zu einer deutlichen Musteränderung kommt.

Nur die Sensitivität auf Wasser nimmt im Vergleich mit dem diskreten Liganden II-6 zu. Vermutlich ist dies jedoch auf das  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ -Anion zurückzuführen.

Eine direkte Beteiligung des Silberions an der Bindung der Analyten gilt eher als unwahrscheinlich.

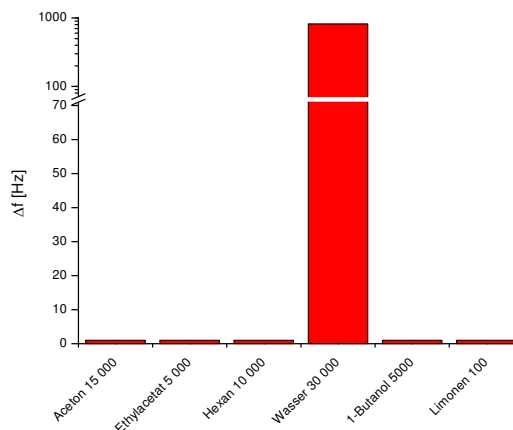
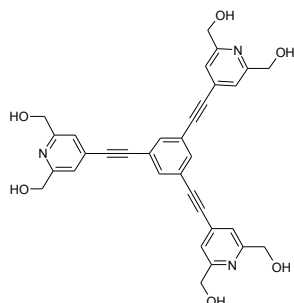
### 4.2.8 Cu-III-7



Die Reaktion auf Wasser könnte durch eine Wechselwirkung mit den Hydroxygruppen erklärt werden. Trotz des gewinkelten Molekülbaus ist eine eindimensionale Komplexierung wahrscheinlich. Dadurch kann eine dichte Packung ohne Hohlräume für größere, unpolare Gastsubstanzen entstehen.

Die fehlenden Sensitivitäten auf der Quarzmikrowaage bestärken diese Hypothese.

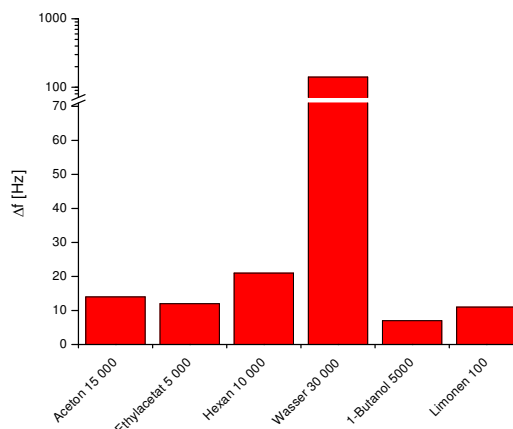
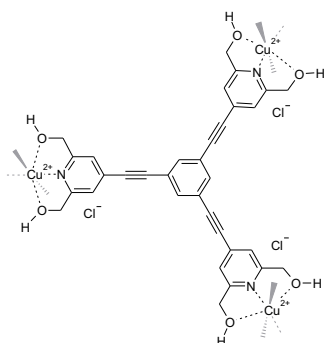
### 4.2.9 Ligand III-8



Für diesen Liganden wird eine schichtenartige Festkörperstruktur erwartet. Zwischen den Schichten können ausreichend kleine Moleküle diffundieren.

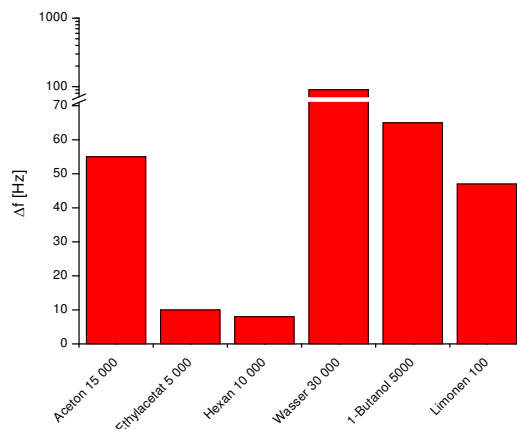
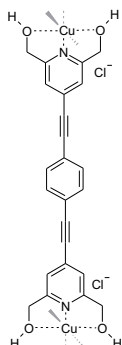
Die Bindung des eingelagerten Wassers dürfte über die Hydroxygruppen erfolgen.

### 4.2.10 Cu-III-8



Im Vergleich zum diskreten Liganden III-8 weist der Kupferkomplex eine niedrigere Sensitivität für Wasser auf. Der starke Rückgang der Wassersensitivität könnte durch den Anstieg der Molmasse durch das schwere Kupferkation mit Anion bedingt sein. Da die Beschichtung der Quarzmikrowaage immer mit der selben Masse erfolgt, nimmt die absolute Zahl der Bindungsplätze mit steigender Molmasse ab. Die Reaktionen auf die anderen Analyten sind vernachlässigbar.

## 4.2.11 Cu-III-9



In [1] wird eine lineare Verknüpfung erwartet. Auffällig ist die Ähnlichkeit zu Cu-I-1. Der Abstand der Metallzentren ist als gleich anzunehmen. Der Austausch des zentralen Aromaten von Anthracen nach Benzol läßt weiterhin  $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen zu. Die Umgebung des Kupferions dürfte ebenfalls ähnlich sein. Eine zu Cu-I-1 analoge Struktur kann auch die Messungen mit der Quarzmikrowaage erklären.

Diese Substanz zeigt Reaktionen auf Aceton, Wasser, 1-Butanol und Limonen. Im Gegensatz zu Cu-I-1 kann an den sehr polaren Hydroxy-Gruppen mit Wasser eine Wasserstoffbrückenbindung gebildet werden. Dies dürfte die Sensitivität auf Wasser und die gesteigerte Sensitivität auf 1-Butanol erklären. Eine Ursache für die Sensitivität auf Limonen ist dagegen schwer zu finden. Vielleicht hängt dies mit der Verkleinerung des zentralen Aromatenkerns zusammen, wodurch die Hohlräume größer werden.

Aus den Messungen mit der Quarzmikrowaage ist deshalb zu erwarten, daß in dieser Struktur relativ große Hohlräume vorliegen.

## 4.3 Hydrazone

Synthesen und Strukturaufklärung dieser Substanzklasse wurden von Jan Marten [2] durchgeführt. Diese Substanzklasse zeichnet sich aus durch ihre Variabilität in der Position eines Protons (Abbildung 4.16). Die Azoketon-Form deutet den Schlüsselschritt der Ligandsynthese an. Er besteht aus der Azokupplung des aromatischen Diazonium-Salzes mit Pentan-2,4-dion. In den Röntgenstrukturen der Liganden wird die Hydrazone-Form gefunden, die durch die Umlagerung eines Protons entsteht. Bei der Komplexierung eines Metallions (z. B. Kupfer) findet ein Austausch des Protons statt. Dabei wird das Metallion von zwei Liganden komplexiert, so daß das Metallion zwei Proton-Equivalente darstellt. Die Bindung zum Sauerstoff hat nur koordinativen Charakter.

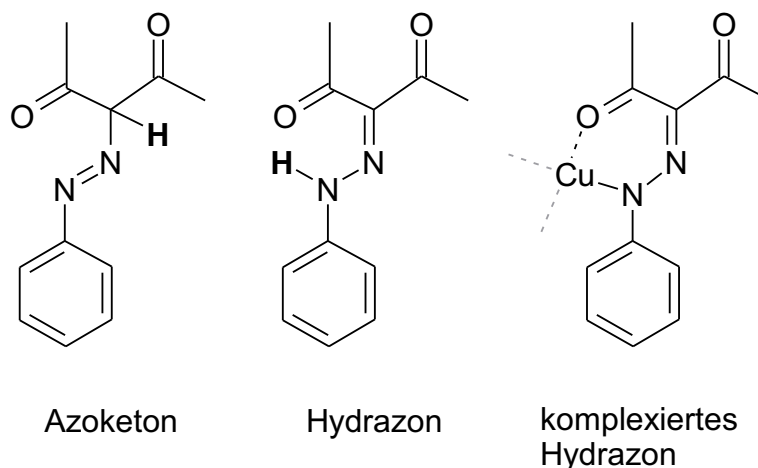


Abbildung 4.16: Tautomerie der Hydrazone; Zur besseren Übersichtlichkeit sind die aromatischen Substituenten nicht eingezeichnet.

Dies Verbindungen dieser Substanzklasse sind in Aceton löslich, so daß mit dem Airbrush-Verfahren eine gleichmäßige Beschichtung des Quarzes erhalten werden kann.

Kupferacetat wird im Komplettierungsschritt eingesetzt und als mögliche Verunreinigung mit untersucht. Es wurde in Wasser gelöst und mit der Dropcoating-Methode auf den Quarz aufgebracht.

Bei den untersuchten diskreten Liganden 3-[(3,5-Dimethylphenyl)hydrazono]pentan-2,4-dion (Struktur in Kapitel 4.3.1) und 3-[(2-Nitro-6-methylphenyl)hydrazono]pentan-2,4-dion (Struktur in Kapitel 4.3.2) ist ein langsamer Anstieg der Grundfrequenz zu beobachten (Abbildung 4.17).

Schreibt man dies alleine dem Sauerbrey-Effekt (Kapitel 3.8.2) zu, so verbleiben von der aufgetragenen Schichtdicke von 20 kHz bei 3-[(3,5-Dimethylphenyl)hydrazono]pentan-2,4-dion nach 4 Tagen weniger als 50% der aufgetragenen Masse. Bei 3-[(2-Nitro-6-methylphenyl)hydrazono]pentan-2,4-dion ist dieser Effekt langsamer. Bemerkenswert ist der fast lineare Anstieg, bis ein konstantes Niveau erreicht wird. Die eingetragenen Datenpunkte entsprechen den Meßzeitpunkten der Analyten.

Eine langsame Verflüchtigung von Acetonresten aus dem Beschichtungsprozeß kann nicht die Ursache sein. Dazu ist die Größenordnung des Effektes viel zu hoch. Zusätzlich wird jeder Quarz vor der Vermessung im Vakuum (50 Pa) über Nacht getrocknet und mindestens 24 h vor der ersten Messung in die 12-fach-Meßkammer eingesetzt, die mit Nullgas gespült wird.

Auffällig ist die hohe Geschwindigkeit der Abbaureaktion von 3-[(3,5-Dimethylphenyl)hydrazono]pentan-2,4-dion. Die beiden Methylgruppen des Aromaten beeinflussen die Stabilität der 1-ständigen Hydrazono-Gruppe offenbar kaum. Bei 3-



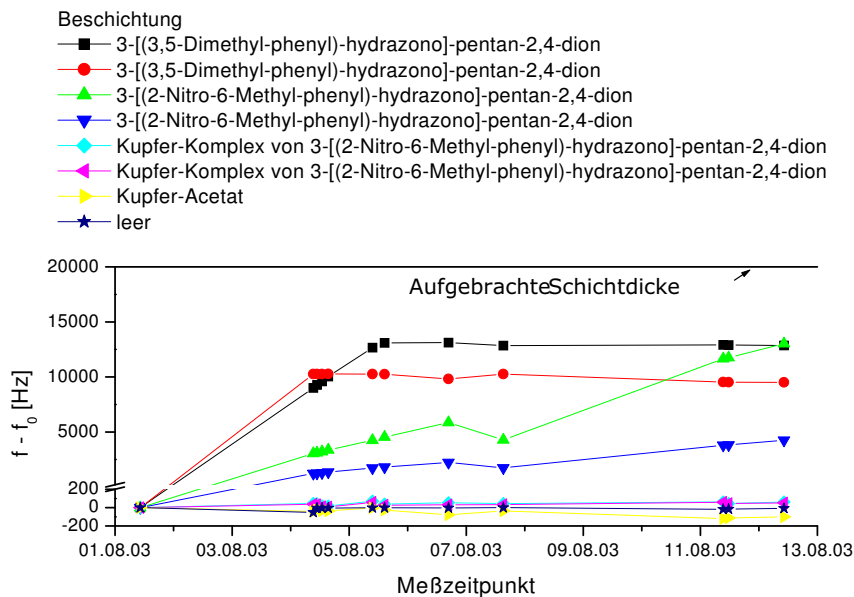


Abbildung 4.17: Anstieg der Grundfrequenzen

[(2-Nitro-6-Methylphenyl)hydrazono]pentan-2,4-dion hingegen könnte die Nitro-Gruppe die 1-Position der Hydrazon-Form stabilisieren, wodurch eine Abbaureaktion verlangsamt wird.

Dieses Verhalten wäre vereinbar mit einer oxidativen Zersetzung der Hydrazon-Gruppe an der Oberfläche der sensitiven Schicht durch Luftsauerstoff.

Auch aus der Betrachtung der Hydrazon-Form als Stickstoff-Analogen des nicht existierenden Pentan-2,3,4-trion lassen sich Zerfallsprozesse ableiten.

Im Komplex stabilisiert das Metall-Atom die Struktur. Mit der Quarzmikrowaage meßbare Abbaureaktionen finden nicht mehr statt.

Allerdings bleibt die Struktur der potentiellen Zersetzungsprodukte unbekannt, so daß die Erklärung spekulativen Charakter hat. Vermutlich sind diese Zersetzungsprodukte aber für die gesamte Sensitivität der Beschichtungen verantwortlich.

Neben den Messungen aus Grafik 4.18 wurden weitere 131 Messungen von Analyt-Schicht-Kombinationen durchgeführt, bei denen in Nachhinein die Struktur der Beschichtungssubstanzen nicht bestätigt werden konnte. Hier können ebenfalls Abbaureaktionen zwischen Synthese und Analyse bzw. Screening involviert sein.

Aus den von Jan Marten [2] aufgenommenen Röntgenkristallstrukturen ergibt sich kein Hinweis auf eine poröse Struktur. Maximale Molekülabstände liegen im Bereich von 350 bis 420 pm (ca. 3 C-C-Bindungslängen). Dies ist nicht ausreichend für eine Feststoff-Diffusion organischer Analyte in das Volumen einer

#### 4 Ergebnisse des Screenings von QMB-Beschichtungen

Tabelle 4.2: Frequenzhübe der Hydrazone

	Konz. [ppm]	3-[(3,5- Dimethyl- phenyl)- hydrazono]- pentan- 2,4-dion	3-[(2- Nitro-6- methyl- phenyl)- hydrazono]- pentan- 2,4-dion	Kupfer- Komplex von 3-[(2- Nitro-6- Methyl- phenyl)- hydrazono]- pentan- 2,4-dion	Kupfer- Acetat	leer
Hexan	10000	6	3	6	11	4
Aceton	15000	11	4	13	20	3
Ethylacetat	5000	9	1	6	30	2
1-Butanol	1000	8	1	2	15	2
2-Butanol	1000	12	1	6	8	1
Methanol	1875	3	1	1	30	2
Wasser	30000	150	25	36	217	9
i-Butylamin	1000	4	2	4	18	3
Diisopropylamin	1000	1	1	1	7	1
Ameisensäure	1000	2	5	2	3	1
Essigsäure	1000	73	1	21	6	4
Propionsäure	100	20	4	6	6	2

sensitiven Schicht. Das Fehlen deutlicher Sensorreaktionen für nicht stark polare Analyte kann so begründet werden.

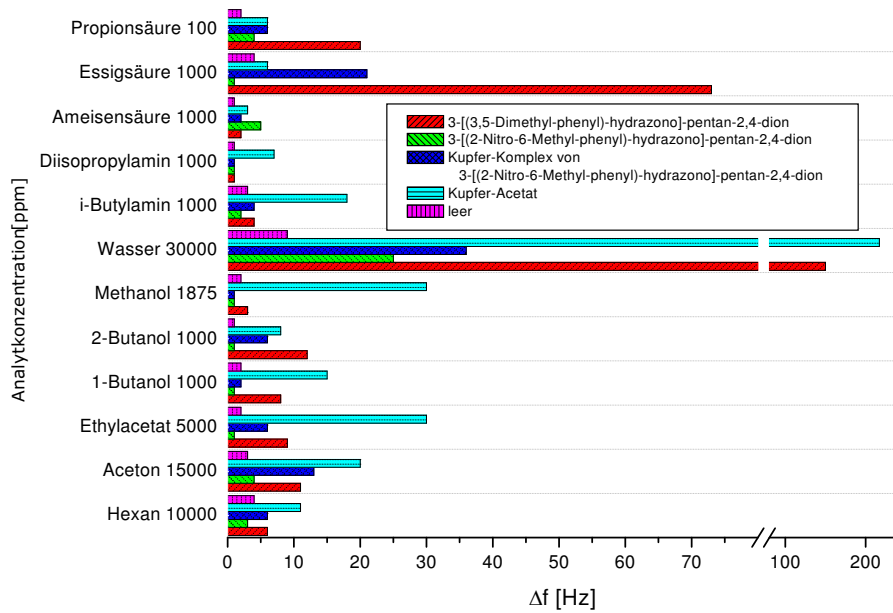
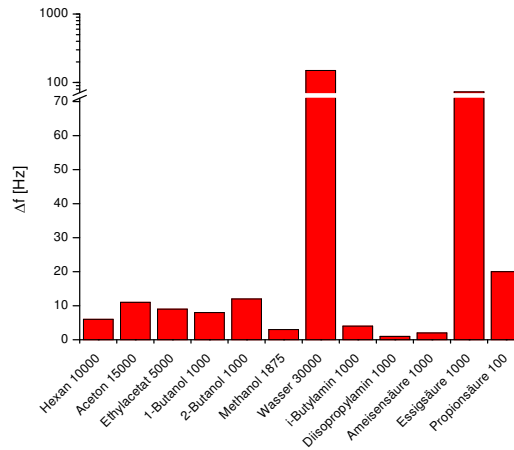
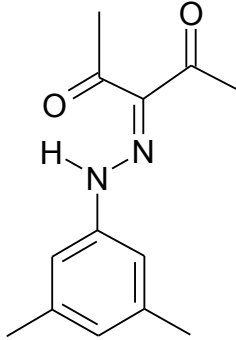


Abbildung 4.18: Übersicht des Screenings der Hydrazone

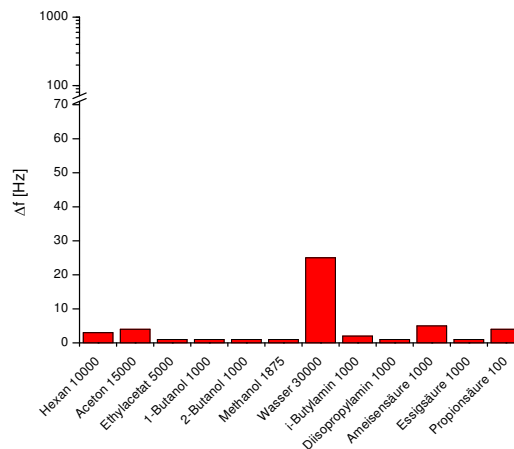
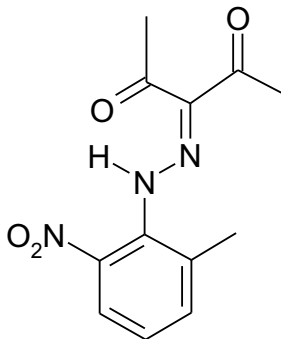
### 4.3.1 3-[(3,5-Dimethylphenyl)hydrazono]pentan-2,4-dion



Diese Substanz bzw. ihr Abbauprodukt zeigt nur auf die sehr polaren Analyte Wasser, Essigsäure und Propionsäure signifikante Sensitivitäten. Bemerkenswert ist das Fehlen eines deutlichen Signals für Ameisensäure.

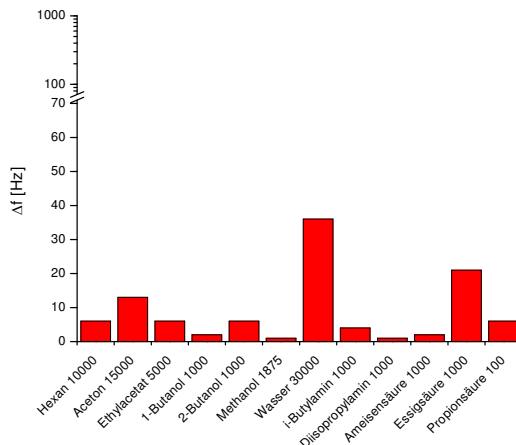
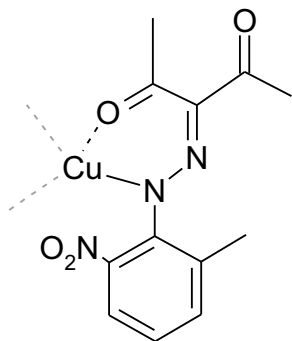
Angesichts der unbekannteten Struktur der Abbauprodukte dieser Substanz ist eine Erklärung für das Verhalten schwierig.

### 4.3.2 3-[(2-Nitro-6-methylphenyl)hydrazono]pentan-2,4-dion



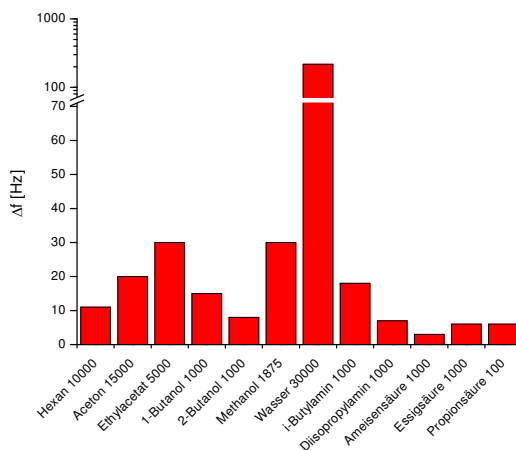
Bei dieser Substanz bzw. ihren Abbau-Produkten sind keine nutzbaren Sensitivitäten feststellbar. Auf Grund der Verwendung unterschiedlicher Massenflußregler ist auch das Signal auf Wasser mit 25 Hz nicht signifikant.

### 4.3.3 Kupfer-Komplex von 3-[(2-Nitro-6-methylphenyl)hydrazono]pentan-2,4-dion



Die Komplexierung führt nicht zu einer nutzbaren Änderung der Sensitivität. Signale unterhalb von 20 Hz können auf sekundäre Effekte wie reine Oberflächen-Adsorption oder Änderung der Gas-Viskosität verursacht werden.

### 4.3.4 Kupfer-Acetat



Kupferacetat bildet eine dimere Struktur, in der über vier Acetatgruppen 2 Kupferkationen verbrückt werden. Durch zwei Moleküle Kristallwasser entsteht eine hexagonale Struktur.

Die Sensitivität von Kupfer-Acetat auf Wasser ist verständlich. Unter den trocknenden Bedingungen der Nullgas-Phasen kann vorhandenes Kristallwasser entzogen werden, was bei Wasserdampf-Zugabe wieder eingelagert wird.

Zu einem geringen Anteil könnte dieser Effekt auch bei Methanol eingetreten sein, welches ebenfalls eine sehr kleinen Molküldurchmesser besitzt.

## 4.4 Diskussion

Neben der Reaktion auf Wasser haben nur wenige Substanzen Potential zur Verwendung in einer Quarzmikrowaage. Aus der Gruppe der Pyridinderivate sind der Ligand II-6 und Cu-III-9 erwähnenswert. Allerdings führt die Unlöslichkeit der Komplexe zu Problemen bei der Beschichtungstechnik. Bei den Hydrazonen wurde keine geeignete stabile Substanz gefunden.

Eine mögliche Ursache für die geringe Anzahl der gefundenen Wirt-Gast-Wechselwirkungen ist thermodynamischer Art. Üblicherweise erfolgt die Darstellung von Einschlußverbindungen als Kristallisation mit dem Gastmolekül als Lösungsmittel. Hierbei kann sofort der energetisch günstigste Gesamtzustand eingenommen werden, in dem alle Wechselwirkungen (Wirt-Wirt und Wirt-Gast) maximiert werden. Dagegen müssen vor dem Einschluß gasförmiger Gastmoleküle in die Wirtstruktur leere Bindungsplätze vorhanden sein. Eine Wechselwirkung in der leeren Wirtstruktur ist über diese Lücke nicht möglich. Oft bilden sich ohne vorhandenen Gast schon in der Kristallisationsphase der Wirt-Verbindung verschränkte Strukturen, in denen ein Teilgitter Wechselwirkungen ausbildet, die durch die Lücken des anderen Gitters hindurch reichen. Dies sättigt die Bindungsmöglichkeiten ab und verhindert im Einsatz in einer Quarzmikrowaage die Diffusion der Gastmoleküle.

Andere Strategien zu Erstellung sensitiver Schichten berücksichtigen diesen Effekt. So wird z. B. bei der "Template-Strategie" [80] ein Zielanalyt in eine Flüssigkristall-Phase eingebracht, die Beschichtung durchgeführt, und die Matrix des Zielanalyten wieder entfernt. So bleibt ein für den Zielanalyt passender Hohlraum zurück.

Ein Vergleich der untersuchten Substanzen mit den kommerziellen Silikonen aus der Gaschromatografie ist problematisch. Durch die deutlich niedrigere Polarität der Silikone ist deren Sensitivität für die polaren Zielanalyten dieser Arbeit gering. Außerdem werden Schichtdicken von nur ca. 5 kHz eingesetzt, um die zeitliche Dynamik des Sensors zu beschleunigen. Die Diffusion in das Volumen der untersuchten Substanzen wird als deutlich langsamer als bei den Silikonen erwartet.

Insbesondere in Kombination mit der Anreicherung ist jedoch ein schnelles Ansprechverhalten notwendig. Durch die kurzen Konzentrationspulse der Desorptionsphase kann nur wenig Analyt in die sensitive Schicht eingelagert werden und das Sensorsignal fällt gering aus. Das große Totvolumen der 12-fach-Meßkammer läßt die Kombination mit einer Anreicherung nicht zu.

Die Unterschiede zwischen dem Nachweis von Einschlußverbindungen bei hohen Konzentrationen und der Nutzbarkeit als Sensorsubstanz bei geringen Konzentrationen sind groß. Eine Vorausberechnung mit Methoden der theoretischen Chemie (Molecular Modeling) ist wegen der Vielzahl der beteiligten Atome bisher nicht möglich. Es wird also weiterhin ein systematisches Ausprobieren mit theoretischen Ansätzen notwendig sein.

# 5 Ergebnisse zur Anreicherung

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen zur Anreicherung der Analyte vorgestellt. Kapitel 5.1 erläutert die Vorgehensweise. Kapitel 5.2 zeigt die Einflüsse konstruktiver Verbesserungen auf. Die untersuchten Parameter lassen sich unterteilen in kontinuierliche Parameter (Volumenströme, Konzentrationen, Heizspannung bzw. Temperaturverlauf, Zeiten) und diskontinuierliche Parameter (Analyt, Adsorbens, Konstruktion). Dabei wird zwischen Einflüssen auf die Adsorptions- und Desorptions-Phase unterschieden. Abschließend werden in Kapitel 5.5 die Ergebnisse der Kombination aus Anreicherung und Quarzmikrowaage vorgestellt.

## 5.1 Vorgehensweise

In Kapitel 2.1 wurde eine große Bandbreite von praxisrelevanten Geruchsstoffen festgestellt. Durch die Verwendung von Modellsubstanzen sollen die Randbereiche der Eigenschafts-Bandbreite potentieller Zielanalyten erfaßt werden, um so auch die Anreicherung unbekannter Stoffgemische zu ermöglichen.

Für die gleichzeitige Variation aller Parameter ergibt sich eine exponentielle Steigerung der benötigten Messungen. Unter Berücksichtigung der 5 Parameter der Adsorption (Analyt, Adsorbens, Volumenstrom, Konzentration und Temperatur) sind z. B. für je 5 Werte jeden Parameters  $5^5 = 3125$  Messungen notwendig. Mit Messungen für die Desorptions-Untersuchungen verdoppelt sich diese Zahl. In Praxis-Messungen kommen weitere Parameter wie Feuchtigkeitsgehalt des Gases und komplexe Analytgemische hinzu.

Auf Grund der stark unterschiedlichen Eigenschaften der Analyte müssen die Werte der einzelnen Parameter so breit gestreut werden, daß nicht gleichzeitig die wesentlichen Effekte aller Analyte beobachtet werden können. Man würde z. B. für 2-Butanon einen Einfluß des Volumenstroms auf die 10%- und 90%-Zeiten untersuchen können. Für Limonen wird mit diesen Werten des Volumenstroms die 10%-Zeit nicht erreicht und man erhält keine verwertbaren Ergebnisse. Nutzt man für Limonen sinnvolle Werte, ist schon für den niedrigsten Volumenstrom bei 2-Butanon ein schneller Durchbruch erfolgt.

Mit den folgenden Annahmen kann die Zahl der benötigten Messungen reduziert werden:

- Es existiert ein gemeinsames Erklärungsmodell für alle Versuche. Unterschiede sind auf andere Zahlenwerte von Modell-Parametern (z. B. Bindungsenergie eines Analyten auf einem Adsorbens) zurückzuführen. Damit ist es im Prinzip immer möglich, die gleichen Effekte (z. B. 90%-Zeit) zu beobachten. Lediglich die dazu notwendigen Bedingungen (z. B. sehr lange Adsorptionszeiten für Limonen) ändern sich. Gleichzeitige Änderungen an mehreren Parametern können notwendig werden. So beschränkt der Dampfdruck von Limonen die Maximalkonzentration, während der minimal regelbare Volumenstrom die Minimalkonzentration von 2-Butanon begrenzt. Daher überschneiden sich die einstellbaren Konzentrationsbereiche beider Analyten nicht.
- Die untersuchten Parameter sind voneinander unabhängig. Eine Steigerung der Adsorptionstemperatur wird deshalb immer zu einer Verringerung der Adsorbens-Kapazität führen. Andererseits eignet sich z. B. der Massenstrom an Analyt nicht für die Beschreibung der Adsorption, da er durch Konzentration und Volumenstrom geändert wird.
- Ethylacetat verhält sich wie 2-Butanon. Für das Adsorbens Tenax TA gibt der Hersteller Retentionsvolumina von 35 L/g (2-Butanon) und 40 L/g (Ethylacetat) bei 20 °C an. Auch Dampfdruck und Siedepunkt (aus Tabelle 2.1) sind ähnlich. Auf die gesonderte Untersuchung von Ethylacetat wird daher verzichtet.
- Praktisch nutzbare Ergebnisse stehen im Vordergrund. So ist eine 10%-Zeit von mehr als 15 min als verlustfreie Adsorption aufzufassen. Längere Adsorptionszeiten sind wegen zu geringer Datenrate am Detektor nicht praktisch nutzbar. Wichtiger als die Bestimmung der langen 10%-Zeit ist in diesem Fall die maximal mögliche Erhöhung des Volumenstroms, um die Adsorptionszeit zu verkürzen.
- In einer feststehenden Anwendung ist der Parameterraum kleiner. Mit der Identifikation der Leitkomponente eines Gasgemisches kann die Anreicherung für einen Analyten optimiert werden. Die Auswahl des Adsorbens hängt ebenfalls vom Analyten ab. Der zu messende Konzentrationsbereich des Analyten wird nach unten durch die Größenordnung der Geruchsschwelle des Menschen begrenzt. Eine obere Begrenzung ergibt sich aus dem Überschreiten einer tolerierbaren Geruchsintensität. Aus Nachweisgrenze und Sensitivität des Detektors ergibt sich der nötige Anreicherungsfaktor. Mit der notwendigen Datenrate am Detektor liegt über die



## 5.2 Vergleich verschiedener Thermodesorptionseinheiten

zu adsorbierende Analytmasse auch der Volumenstrom fest. Eine Untersuchung des eingeschränkten Parameterraumes ist mit den in dieser Arbeit entwickelten Methoden leicht durchzuführen.

Aus diesen Gründen werden die meisten Untersuchungen dieser Arbeit mit Standardbedingungen durchgeführt. Lediglich entlang jeder einzelnen Parameterachse wird variiert. „Gemischte“ Effekte von z. B. Volumenstrom *und* Konzentration werden nicht ausführlich untersucht. Als Standard-Analyt wird 2-Butanon ausgewählt, da er die kürzesten 10%-Zeiten aller Modellanalyte hat. Unter diesen Bedingungen sind die anderen Analyte ebenfalls quantitativ adsorbierbar. Die Verwendung einer hohen Konzentration (400 ppm) dient dem selben Zweck. Ein Volumenstrom von 60 mL/min sorgt für hohe Massenflüsse und kurze Versuchszeiten. Durch die Adsorption bei Raumtemperatur (20 °C) kann der technische Aufwand für eine Adsorberkühlung vermieden werden. Um die unterschiedliche Empfindlichkeit des FID's bei verschiedenen Analyten und Volumenströmen auszugleichen, werden die Signale auf die Konzentration direkt aus der Gasmischanlage unter Umgehung des Adsorbers skaliert. Ein Verhältnis FID-Signal zu Referenz von 0,1 entspricht so dem y-Wert der 10%-Zeit.

In der Desorptionsphase wird eine Heizspannung von 3 V verwendet. Dies entspricht dem maximalen Belastbarkeit der Materialien. Ein Wechsel des Analyten zu 1-Butanol berücksichtigt die Schwierigkeit, schwerflüchtige Analyte zu desorbieren. 2-Butanon desorbiert auf Grund der schwachen Wechselwirkung mit den Adsorbentien immer in kurzen und steilen Peaks. Ein Volumenstrom von 30 mL/min wird sowohl in der vorhergehenden Adsorptionsphase als auch in der untersuchten Desorptionsphase gewählt. Damit wird eine Erhöhung des Anreicherungsfaktors durch den Wechsel des Volumenstroms vermieden und gleichzeitig eine effektive Adsorption ermöglicht.

Praxismessungen werden mit Volumenströmen von 500 bis 750 mL/min in der Adsorptionsphase durchgeführt. In der Desorptionsphase wird ein Volumenstrom von 10 bis 25 mL/min eingestellt. Die Zusammensetzung des Analytgemisches ist unbekannt. Tenax TA wird als Adsorbens verwendet. Die Adsorptionstemperatur beträgt 10 °C. Durch die Verwendung einer Weiterentwicklung der Thermodesorptionseinheit [5] übertreffen die Werte aus Abbildung 6.2 die Anreicherungsfaktoren, die in dieser Arbeit mit der Thermodesorptionseinheit aus Abbildung 5.2 erzielt werden.

## 5.2 Vergleich verschiedener Thermodesorptionseinheiten

Im Laufe des Biomon-Projektes wurde die Konstruktion der Thermodesorptionseinheit weiter entwickelt. Ausgangspunkt war die Konstruktion von Rechenbach [4](Abbildung 5.1). Durch das lange Glasrohr mit 4 mm Innendurchmesser

## 5 Ergebnisse zur Anreicherung

und ebenso dicken Schläuchen wird der Desorptionspeak mit Gas aus dem Totvolumen des Schlauches vermischt und verdünnt. Es resultiert ein breiter, nicht sehr hoher Desorptionspeak (Abbildung 5.3). Insbesondere beim schwer flüchtigen Limonen erweist sich das Schlauchmaterial PFA (PerFluorAlkoxy) als ungeeignet, da es Limonen adsorbieren kann.

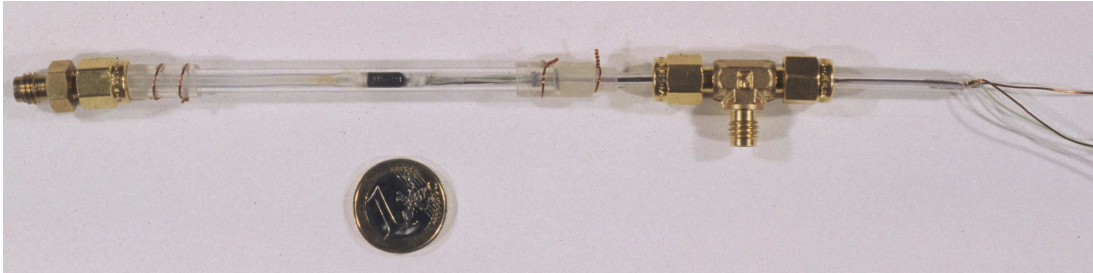


Abbildung 5.1: Thermodesorptionseinheit nach Rechenbach [4]

Aus diesen Erfahrungen heraus wurde das Totvolumen der neuen Konstruktion radikal reduziert und geeignete Materialien verwendet [5,81]. Präzisionsgefertigte Teflonstopfen verbinden die Zuleitungen aus Edelstahl ( $\frac{1}{16}$  Zoll Außendurchmesser, ca. 1,6 mm) mit dem Glasrohr (4 mm Innen-, 6 mm Außen-Durchmesser). Wie in der Konstruktion von Rechenbach wird eine Innenheizung aus einer Drahtwicklung (Fa. Kanthal, Schweden) verwendet. Diese erlaubt bei niedriger Leistung (4,5 V; 0,7 A; 3,15 W) schnelle Heizraten (ca. 100 °C/min), da die zu beheizende Masse und deren Gesamt-Wärmekapazität gering ist. Ein Thermoelement im Adsorbens ermöglicht schnelle und genaue Messungen (Meßrate 2 Hz;  $\pm 0,1$  °C). Die Zuleitungen für Heizung und Thermoelement werden durch Bohrungen der Teflonstopfen geführt und mit Epoxydkleber abgedichtet. Ein feines Drahtnetz am inneren Ende der Teflonstopfen hält das Adsorbens zurück. Der Desorptionspeak dieser Konstruktion ist kürzer und damit höher (Abbildung 5.3). Dies entspricht einer Verbesserung der Anreicherung um den Faktor 15.

Durch die Verwendung eines Peltierkühlers konnte die Abkühlzeit und damit die Dauer des gesamten Zyklus wesentlich reduziert werden [5,82].

## 5.2 Vergleich verschiedener Thermodesorptionseinheiten



Abbildung 5.2: Neue Thermodesorptionseinheit

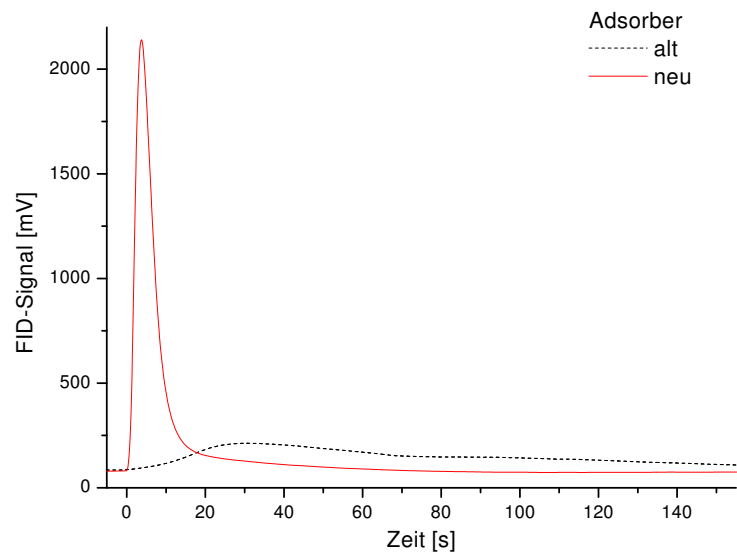


Abbildung 5.3: Desorptionspeaks von alter und neuer Thermodesorptionseinheit

## 5.3 Einflüsse auf die Adsorption

In der Adsorptionsphase wird die Analytmenge vorgegeben, die nachher in der Desorptionsphase wieder freigesetzt werden kann. Dabei ist in der praktischen Anwendung ein Kompromiß zwischen ausreichender Analytmenge und Spielraum für Schwankungen der Eingangskonzentration nötig. Die Ermittlung von Einflußgrößen auf die Aufnahmekapazität der Adsorbentien liefert Entscheidungsgrundlagen zur Auswahl geeigneter Parameter. Die Bauart der Thermodesorptionseinheit ist in dieser Phase von untergeordneter Bedeutung, da nur eine gleichmäßige Umströmung des Adsorbens sichergestellt werden muß.

### 5.3.1 Einfluß des Analyten

Die Wechselwirkung zwischen Analyt und Adsorbens bestimmt wesentlich die Parameter der Anreicherung. Bei allen Untersuchungen ist die Reihung der Analyte in Bezug auf die Adsorbenskapazität gleich. In Abbildung 5.4 wird der Einfluß von Siedepunkt und Polarität des Analyten sichtbar. Verglichen mit polarem und leichtflüchtigem 2-Butanol führt niedriger Dampfdruck wie bei 1-Butanol zur Erhöhung des Retentionsvolumens. Unpolare Analyte wie Limonen mit niedrigem Dampfdruck führen zu noch längeren Retentionszeiten. In Abbildung 5.4 wird für Limonen die Kapazität des Adsorbens nicht ausgenutzt.

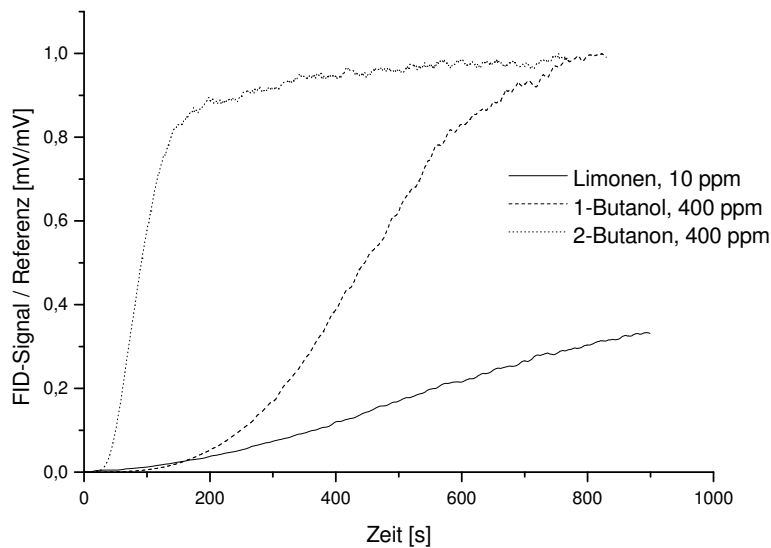


Abbildung 5.4: Durchbruchkurven auf Tenax TA bei 90 ml/min

### 5.3.2 Einfluß des Adsorbens

In Anwendungen mit unbekanntem Geruchsstoffen ist die universelle Verwendbarkeit des Adsorbens wichtig. Hierzu sollten auch leichtflüchtige Stoffe auf dem Adsorbens zurückgehalten werden können. Dazu ist eine starke Wechselwirkung zwischen leichtflüchtigem Analyt und Adsorbens notwendig. Andererseits kann die Wechselwirkung zwischen schwerflüchtigem Analyt und diesem Adsorbens so stark werden, daß eine Desorption erschwert wird.

In Abbildung 5.5 werden die Adsorbentien mit 2-Butanon als Analyt charakterisiert. Dabei weist Carbopack C eine geringe Rückhalte-Fähigkeit auf, die zu einem sofortigen Durchbruch führt. Geringere Bindungskräfte erlauben andererseits eine schnellere Desorption bei niedrigeren Temperaturen.

1-Butanol als Analyt zeigt die selbe Tendenz (Abbildung 5.6).

Abbildung 5.7 zeigt für Limonen sehr hohe Kapazitäten. Die negative Steigung am Anfang des Graphen für Tenax TA ist durch Restanalyt aus einem vorhergehenden Versuch bedingt. Innerhalb von 15 min wird die 10%-Zeit nicht erreicht. Der Literaturwert des Herstellers ist 24000 L/g für Tenax TA. Für Tenax GR beträgt das Retentionsvolumen aus der Literatur 100 L/g. Für Carbopack C liegen keine Herstellerangaben vor. Für das von Polarität und Dampfdruck vergleichbare Nonan beträgt der Literaturwert 200 L/g auf Carbopack C. Aus den experimentell ermittelten Anfangssteigungen ergibt sich für Tenax TA eine 50%-Zeit von 57,9 Tagen, während aus dem Literaturwert eine 50%-Zeit von 185 Tagen resultiert. Bei diesen hohen Kapazitäten des Adsorbens ist eine schnellere Anreicherung durch eine Erhöhung des Volumenstroms möglich. Die Auswirkungen der nötigen Extrapolation bei Verwendung der Peakmethode zeigen sich hier besonders deutlich. Im Gegensatz zur Literatur ergibt sich aus den Steigungen der Graphen eine andere Reihenfolge der Adsorbentien. Nach den Literaturwerten sollte die Kapazität in der Reihenfolge Tenax GR < Carbopack C  $\ll$  Tenax TA zunehmen, während Abbildung 5.7 die Reihung Tenax TA < Tenax GR  $\ll$  Carbopack C nahelegt.

Carbosieve SIII ist nach Herstellerangaben für sehr leichtflüchtige Analyten wie Propan und Chloroform geeignet. Für den leichtest flüchtigen Modellanalyten dieser Arbeit (2-Butanon) hat Carbosieve SIII eine hohe Kapazität. Allerdings ist eine Desorption nicht mehr möglich, selbst wenn die Maximaltemperatur der Heizung erreicht wird. Aus diesem Grund kann Carbosieve SIII nicht für die Anreicherung der Modellanalyte eingesetzt werden. Dieses Adsorbens wird daher von den weiteren Untersuchungen ausgenommen.

Polare Adsorbentien wie Kieselgel erreichen hohe Kapazitäten für polare Analyten. Dazu zählt auch Wasser, das in allen biogenen Emissionen vorhanden ist. In der Desorptionsphase kommt es zur Kondensation an den Rohrwänden zwischen Thermodesorptionseinheit und Detektor [3]. Die bei kleinen Rohrdurchmessern entstehenden Wasserpfropfen können zur Zerstörung des Detektors bzw. der Quarzmikrowaage führen. Aus diesem Grund wird Kieselgel nicht untersucht.

## 5 Ergebnisse zur Anreicherung

Je nach Anwendungszweck kann durch die Wahl eines geeigneten Adsorbens ein Optimum zwischen hoher Kapazität und schneller Desorption gefunden werden (vgl. entsprechendes Desorptionskapitel 5.4.6).

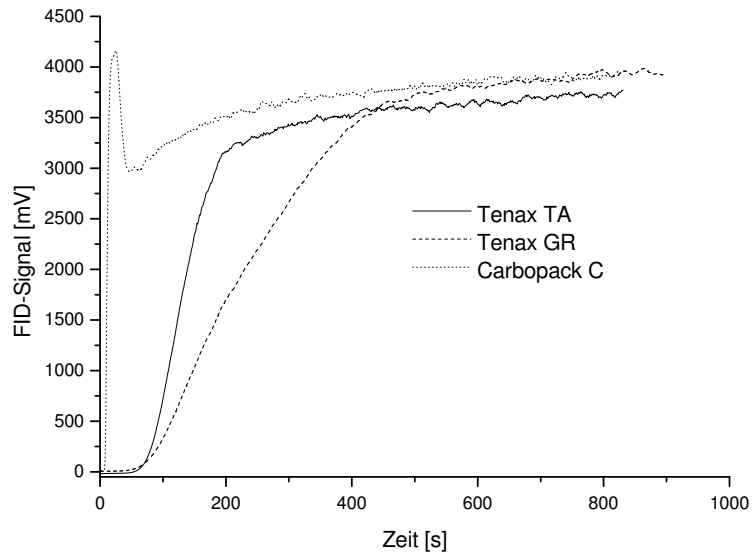


Abbildung 5.5: Durchbruchkurven für 2-Butanon bei 400 ppm und 60 mL/min

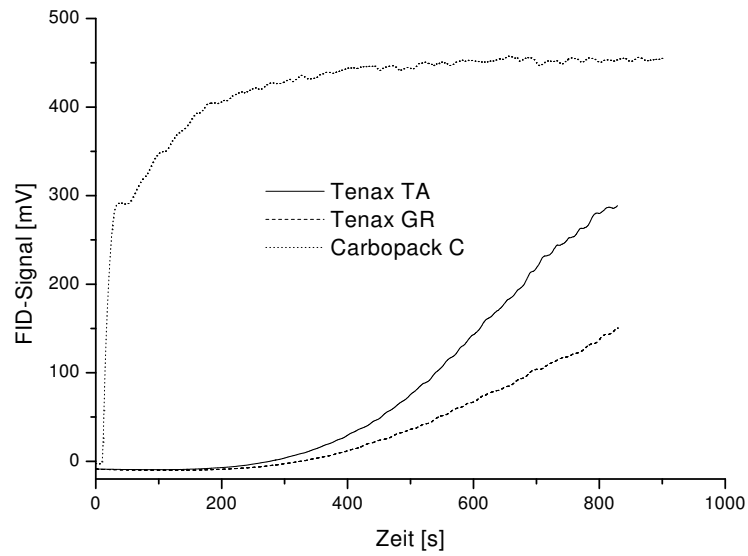


Abbildung 5.6: Durchbruchkurven für 1-Butanol bei 400 ppm und 60 mL/min

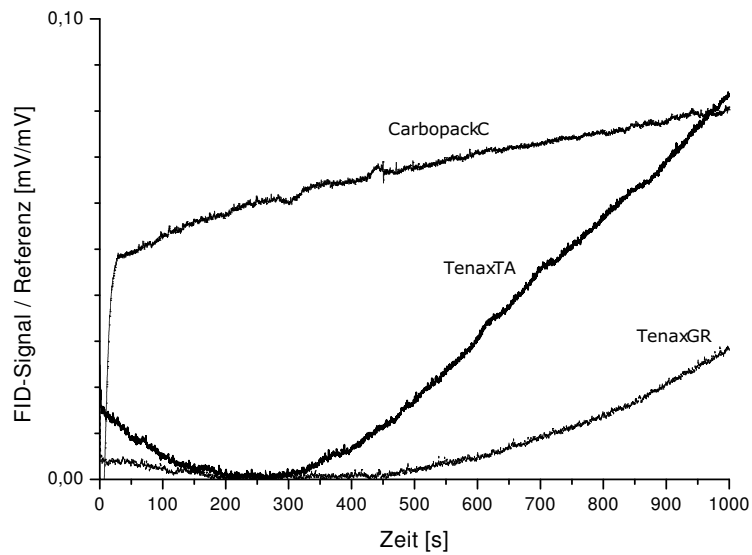


Abbildung 5.7: Durchbruchkurven für Limonen bei 10 ppm und 60 mL/min; Wegen sehr hoher Adsorptionskapazität wurde kein Durchbruch erreicht und die Skalierung der y-Achse angepaßt.

### 5.3.3 Volumenstrom-Abhängigkeit

In der Praxis bietet ein hoher Volumenstrom während der Anreicherung eine einfache Möglichkeit, um schnell viel Analyt auf das Adsorbens zu bringen. Bei konstanter Konzentration  $\frac{m}{V}$  ist der Massenstrom proportional zum Volumenstrom  $\frac{dV}{dt}$ . Die Zeit zum Transport einer vorgegebenen Masse  $m$  ist damit umgekehrt proportional zum Volumenstrom:

$$\frac{m}{V} \frac{dV}{dt} \propto \frac{1}{t} \quad (5.1)$$

Man beobachtet demnach in Abbildung 5.8 eine umgekehrte Proportionalität zwischen Volumenstrom und 10%-Zeit bzw. 90%-Zeit.

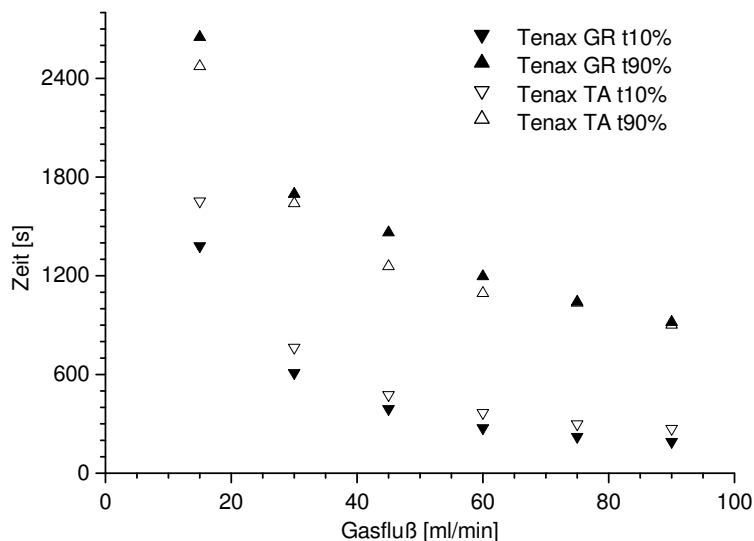


Abbildung 5.8: Volumenstrom-Abhängigkeit der Adsorption, 400 ppm 2-Butanon

In Abbildung 5.9 ist aus Durchbruchzeit und Volumenstrom das Gesamtvolumen bis zur 10% bzw. 90%-Zeit errechnet worden. Die 10%-Zeiten zeigen keine Abhängigkeit, was mit dem Modell der Thermodesorptionseinheit als Chromatografiesäule vereinbar ist. Dagegen zeigen die 90%-Zeiten eine lineare Abhängigkeit, die nicht mit einem Verhalten als Chromatografiesäule vereinbar ist. Bei höheren Volumenströmen sinkt die Kontaktzeit eines Analytmoleküls mit dem Adsorbens. Dadurch ergibt sich eine verringerte Adsorptionswahrscheinlichkeit pro Schüttungslänge und damit eine breitere Übergangszone zwischen vollständig belegtem Adsorbens am Anfang und unbelegtem Adsorbens am Ende. Die Differenz zwischen den Volumina zu den 10%- und 90%-Zeiten ist ein Maß für die Breite der Übergangszone.



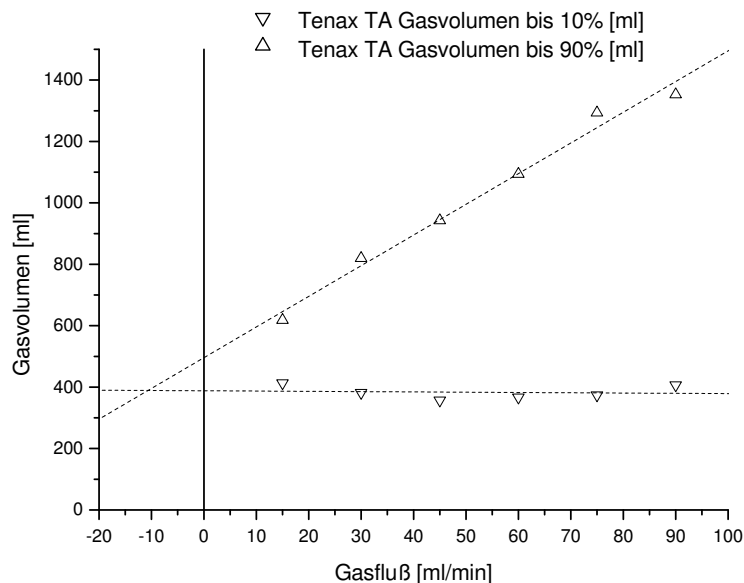


Abbildung 5.9: Volumenstrom-Abhängigkeit des Durchbruchvolumens, 400 ppm 2-Butanon auf Tenax TA

Für den praktischen Einsatz ergibt sich bei einer 2-Butanon-Konzentration von 400 ppm ein maximal adsorbierbares Gasvolumen von 400 mL. Untersuchungen an diesem Analyten bei höheren Gasflüssen sind auf Grund der kurzen Durchbruchzeiten nicht sinnvoll, da der relative zeitliche Fehler stark zunimmt.

In der Praxis werden höhere Volumenströme bis zu 1000 mL/min eingesetzt. Unter diesen Bedingungen macht sich der Strömungswiderstand der Thermodesorptionseinheit bemerkbar. In Abbildung 5.10 ist der Druck relativ zur Umgebung angegeben. „vor Ads - offen“ steht für die Druckmessung vor der Thermodesorptionseinheit und offenem Ausgang der Thermodesorptionseinheit. „vor Ads - Split“ steht für die Druckmessung vor der Thermodesorptionseinheit bei Zwischenschaltung eines Gasteilers zwischen Thermodesorptionseinheit und FID. „nach Ads - Split“ steht für den Druck zwischen Thermodesorptionseinheit und Gasteiler. Der Gasteiler erlaubt hohe Volumenströme durch die Thermodesorptionseinheit, ohne den FID mit unzulässig hohen Volumenströmen zu belasten.

Es entstehen Drücke von bis zu 658 mbar. Daraus resultiert eine Erhöhung des Partialdrucks des Analyten. Nimmt man einen konstanten Verteilungskoeffizienten zwischen Gasphase Adsorbens an, führt der Druckanstieg zu einer indirekten Steigerung der Adsorbenskapazität um bis zu 65,8% mit zunehmendem Volumenstrom.

Die Effekte aus den Abbildungen 5.11 und 5.12 können so teilweise erklärt werden. Bei den 10%-Zeiten und den daraus errechneten Volumina an Trägergas

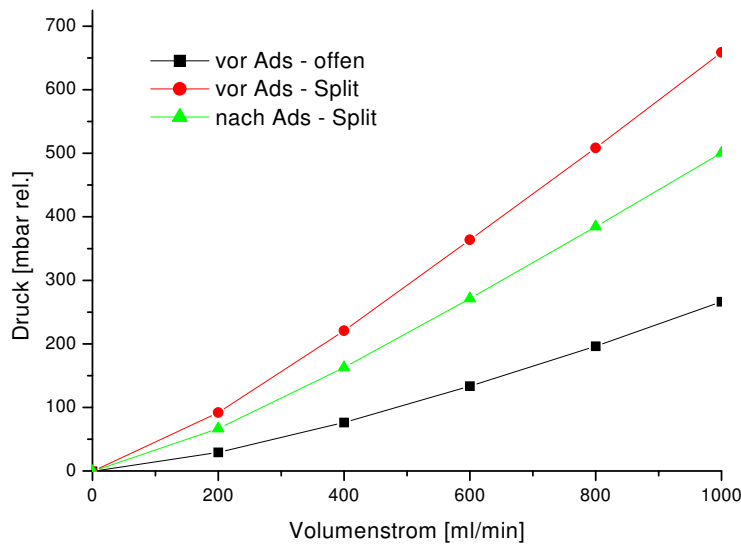


Abbildung 5.10: Druckänderungen bei hohen Adsorptionsvolumenströmen

ist bei hohen Konzentrationen keine Abhängigkeit vom Volumenstrom festzustellen. Bei niedrigen Konzentrationen (2 und 5 ppm) ergibt sich eine Steigerung der Adsorbenskapazität mit dem Volumenstrom, die nicht nur mit der Druckänderung erklärt werden kann. Auch bei den 70%-Zeiten verschwindet die Volumenstromabhängigkeit bei hohen Konzentrationen. 90%-Zeiten konnten wegen zu flachem Verlauf der Durchbruchskurve und damit hohem zeitlichem Ablesefehler nicht verwendet werden.

Berechnet man aus den adsorbierten Volumina und der Konzentration die Masse an 1-Butanol (bzw. das Volumen reinen, dampfförmigen Butanols), so ergeben sich die Daten aus Abbildung 5.11. Auffällig ist hier die Flußabhängigkeit der 70%-Zeiten.

Für Limonen zeigen die entsprechenden Messungen aus den Abbildungen 5.13 und 5.14 einen deutlich geringeren Einfluß des Volumenstroms. Fehlende Werte in  $V_{70\%}$  und  $m_{70\%}$  (insbesondere bei niedrigen Konzentrationen und Volumenströmen) sind durch Versuchsabbruch wegen zu hohem Zeitbedarf bedingt. Bei der Interpretation der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, daß für Limonen trotz scheinbarem Erreichen der Asymptote weiterhin eine Adsorption stattfindet (Kapitel 5.4.9). Im Unterschied zu 1-Butanol ist die Kapazität für Limonen weit von der Sättigung entfernt und die Adsorption verläuft langsam. Bereits ohne Berücksichtigung des Druckeffektes kann eine vollständigere Adsorption stattfinden, so daß der Druckeffekt bei gesteigertem Volumenstrom nicht zum Tragen kommt.

### 5.3 Einflüsse auf die Adsorption

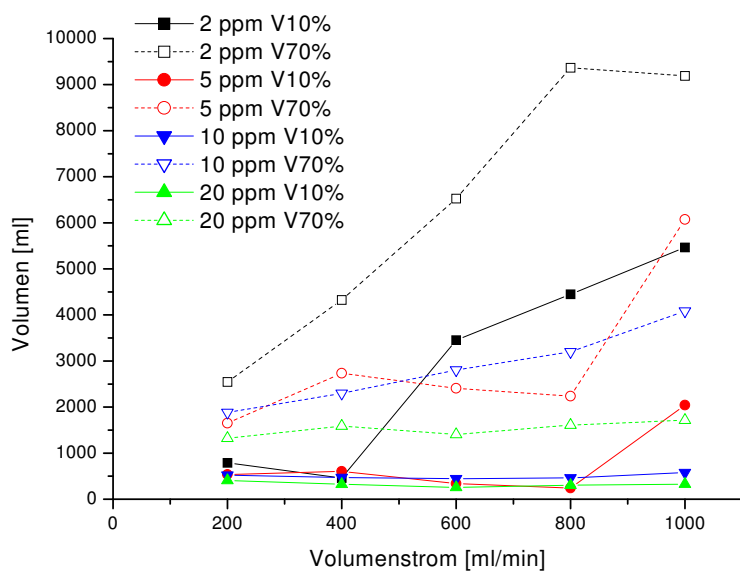


Abbildung 5.11: Einfluß von Volumenstrom und Konzentration auf das Adsorptionsvolumen von 1-Butanol auf Tenax TA (35 mg Adsorbens)

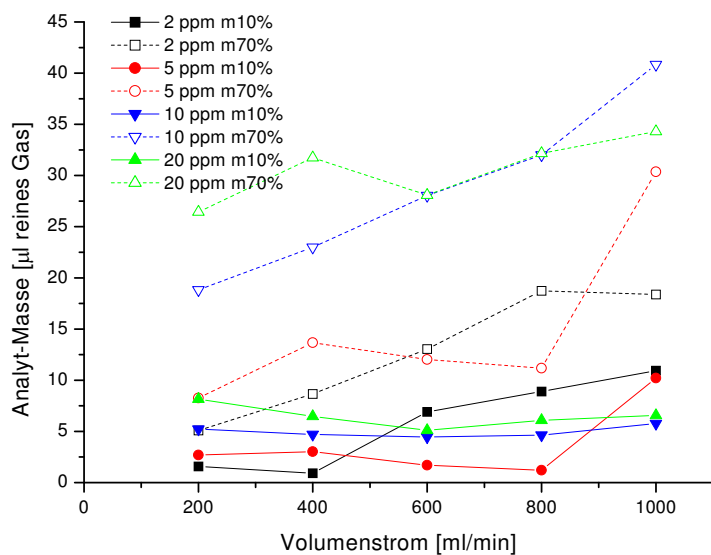


Abbildung 5.12: Einfluß von Volumenstrom und Konzentration auf die Analyt-masse von 1-Butanol auf Tenax TA (35 mg Adsorbens)

## 5 Ergebnisse zur Anreicherung

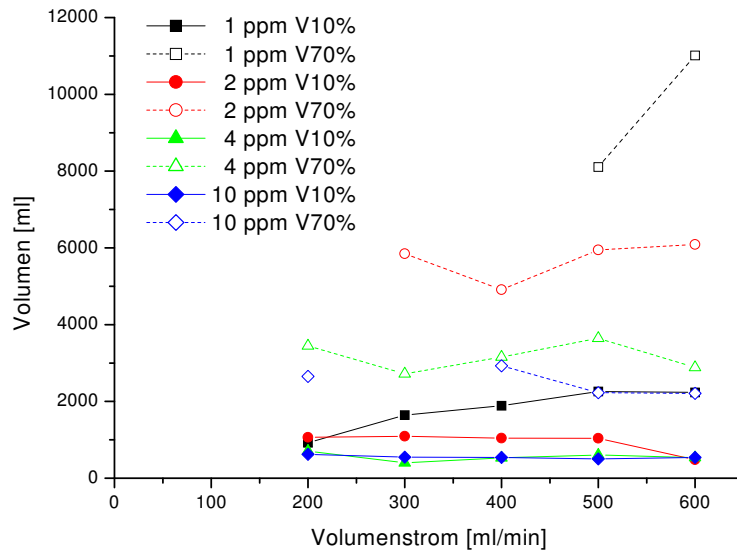


Abbildung 5.13: Einfluß von Volumenstrom und Konzentration auf das Adsorptionsvolumen von Limonen auf Tenax TA (35 mg Adsorbens)

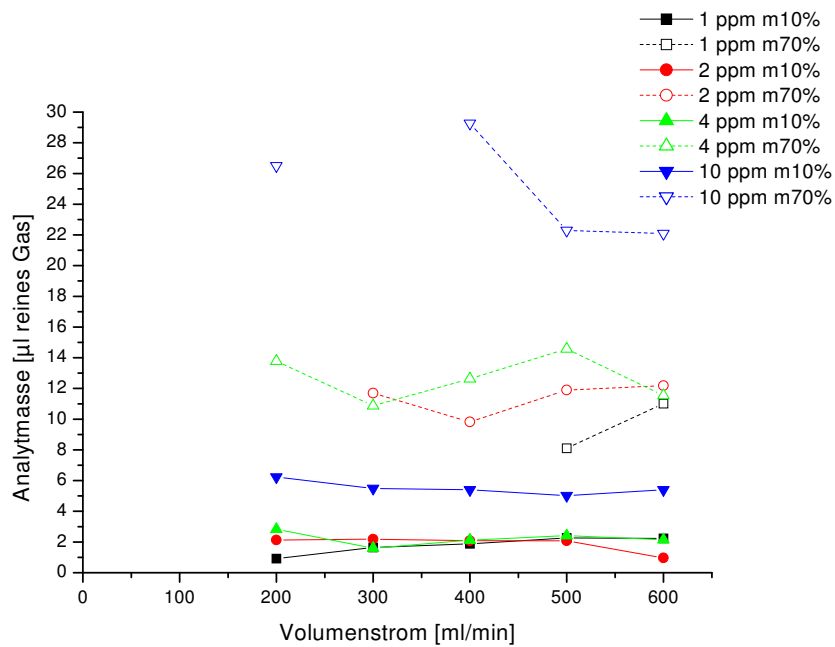


Abbildung 5.14: Einfluß von Volumenstrom und Konzentration auf die Analytmass von Limonen auf Tenax TA (35 mg Adsorbens)

### 5.3.4 Konzentrationsabhängigkeit

In der Praxis ist die Eingangskonzentration der Thermodesorptionseinheit die unbekannte, zu bestimmende Größe. Zusammen mit dem Volumenstrom und der Adsorptionszeit bestimmt sie theoretisch nach Gleichung 3.10 die aufgenommene Analytmenge. Im Labor kann diese Hypothese überprüft werden.

In Abbildung 5.15 nimmt die 10%-Zeit mit steigender Konzentration ab. Aus der mit steigender Konzentration abnehmenden Differenz zwischen 10%- und 90%-Zeiten folgt eine Zunahme in der Steigung der Durchbruchskurve. Die einfache Theorie der Thermodesorptionseinheit als gepackte Chromatografiesäule sagt eine konstante Durchbruchzeit voraus und legt eine lineare Isotherme zugrunde. Erweitert man die Theorie um eine gekrümmte Isotherme mit Sättigung bei hohen Konzentrationen, so lassen sich die Effekte erklären. Bei hohen Konzentrationen kann das Adsorbens nur noch einen geringeren Anteil Analyt aufnehmen. Die Konzentration in der Gasphase ist größer. Analog der Gaschromatografie resultiert daraus eine höhere Wanderungsgeschwindigkeit der Analytmoleküle und die Durchbruchzeiten nehmen ab. Insbesondere bei den 90%-Zeiten ist dieser Effekt deutlich, da hier die Kapazität des Adsorbens auf der gesamten Schüttungslänge ausgenutzt wird.

Für hohe Volumenströme ergibt sich bei 1-Butanol (Abbildung 5.16) und Limonen (Abbildung 5.17) ein prinzipiell gleiches Verhalten.

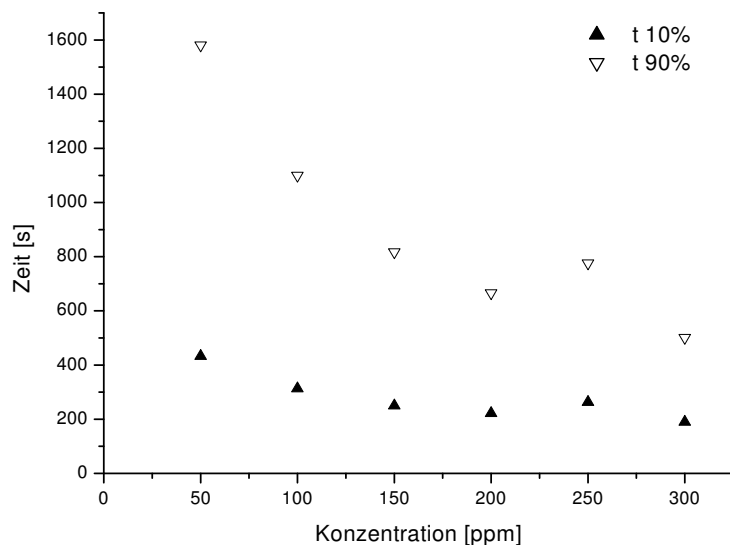


Abbildung 5.15: Konzentrationsabhängigkeit der Durchbruchzeit für Ethylacetat bei 60 mL/min auf Tenax TA

## 5 Ergebnisse zur Anreicherung

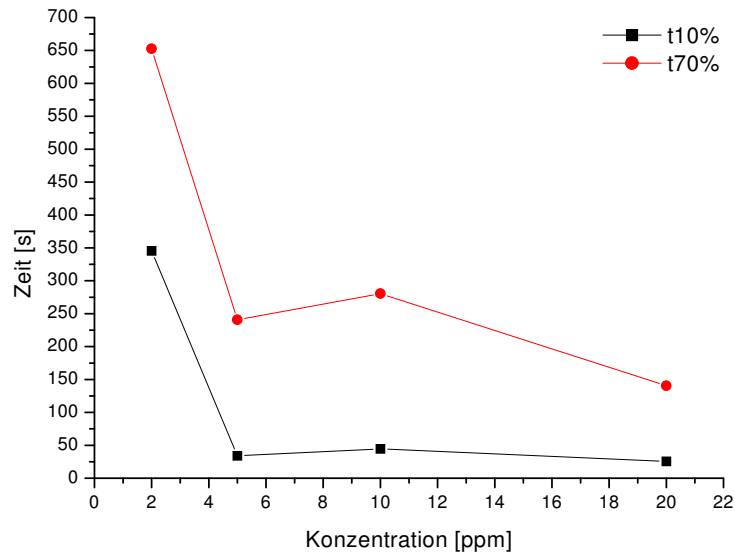


Abbildung 5.16: Konzentrationsabhängigkeit der Durchbruchzeit für 1-Butanol bei 600 mL/min auf Tenax TA

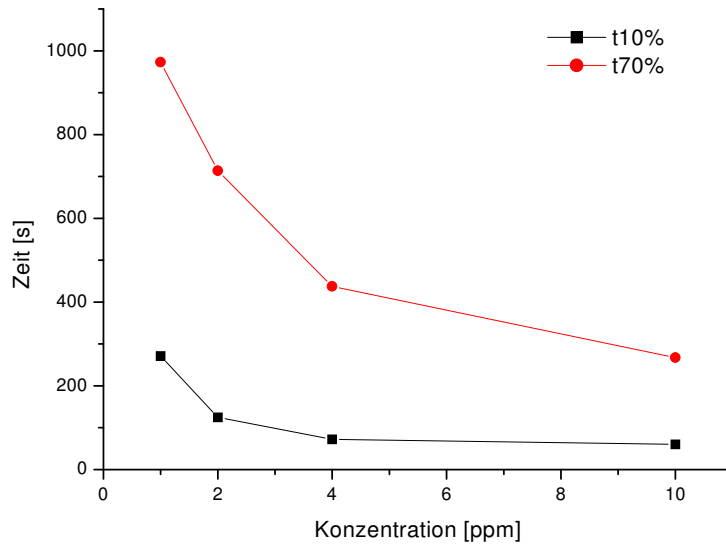


Abbildung 5.17: Konzentrationsabhängigkeit der Durchbruchzeit für Limonen bei 500 mL/min auf Tenax TA

### 5.3.5 Temperaturabhängigkeit

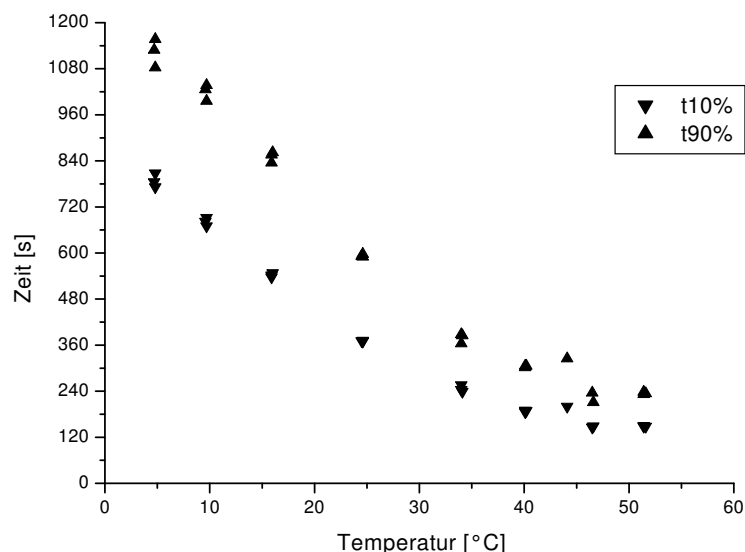


Abbildung 5.18: Temperaturabhängigkeit des Durchbruchvolumens für 400 ppm 2-Butanon bei 30 mL/min auf Tenax TA

Die Abnahme der Adsorbenskapazität mit steigender Temperatur bildet die Grundlage der Anreicherung. Die Ermittlung der Desorptionstemperatur eines Stoffes ist zur Planung der Heizrate, Endtemperatur und Dauer der Desorption wichtig. Die variablen Bedingungen in der Praxis führen zu verschiedenen Umgebungstemperaturen, die Einfluß auf das Adsorptionsverhalten haben.

Für diese Untersuchungen wurde der Meßaufbau modifiziert. Das Glasrohr der Thermodesorptionseinheit wird von Alubacken umgeben, die fest auf 5 °C temperiert werden. Zusätzliche Drahtwicklungen um das Glasrohr dienen als elektrische Heizung. Durch Variation der Heizleistung kann die Temperatur in der Adsorptionsphase eingestellt werden.

Mit steigender Temperatur sinkt die Kapazität und die Durchbruchskurve wird steiler, was in Abbildung 5.18 für 2-Butanon an der geringer werdenden Differenz zwischen 10% und 90%-Zeiten sichtbar ist.

Die Kapazität des Adsorbens kann unter diesen Bedingungen verdoppelt werden, wenn man anstatt bei 20 °C bei 5 °C adsorbiert. Ab ca. 40 °C nimmt Tenax TA kein 2-Butanon auf. Diese Temperatur kann schon zur Desorption eingesetzt werden.

Die Verringerung der Kapazität ist durch die Erhöhung des Dampfdrucks des Analyten erklärbar. Neben diesem thermodynamischen Effekt kann die steilere

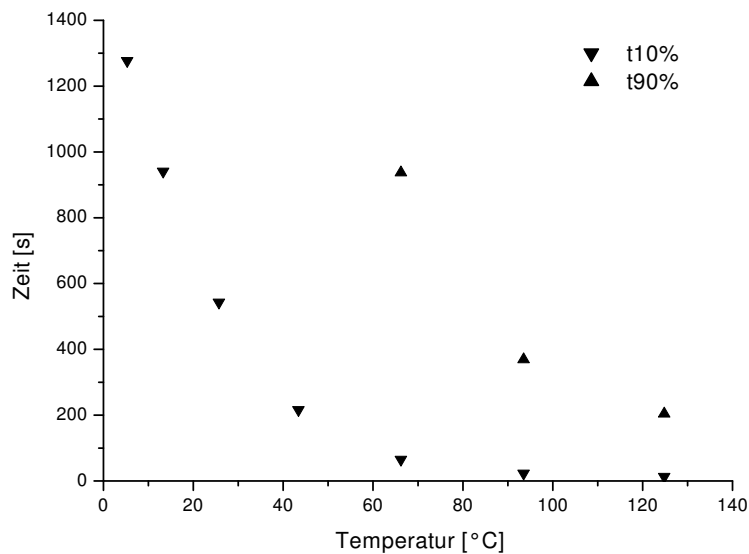


Abbildung 5.19: Temperaturabhängigkeit des Durchbruchvolumens für 100 ppm Limonen bei 30 mL/min auf Tenax TA

Durchbruchskurve kinetisch erklärt werden: Mit steigender Temperatur erfolgt die Einstellung des Gleichgewichtes schneller.

Limonen zeigt in Abbildung 5.19 ein tendenziell ähnliches Verhalten. Bei Temperaturen über 60 °C findet keine nutzbare Adsorption mehr statt. In den Durchbruchskurven äußert sich das in einem sofortigen, fast senkrechten Anstieg des FID-Signals bei Analytzugabe, dem ein normaler Verlauf folgt. Eine ähnliche Messung für Pinen auf Tenax TA findet sich in [58].

### 5.3.6 Einfluß des Wassergehaltes

Die in biogenen Prozessen arbeitenden Bakterien benötigen einen Wasserfilm zum Überleben. Durch ihren Stoffwechsel steigt ihre Umgebungstemperatur deutlich über Raumtemperatur. Daraus folgt eine erhöhte Konzentration von Wasserdampf in der Prozeßluft. Bei 30 °C können in Wasser ca. 41000 ppm Wasser enthalten sein. Durch diese hohe Konzentration (im Vergleich zu ca. 10 ppm Geruchsstoffen) kann das Meßergebnis leicht verfälscht werden.

Im Wesentlichen entscheiden die Polarität und der Siedepunkt des Analyten über die Kapazität eines Adsorbens für diesen Analyten. Dabei ist nicht immer die maximale Kapazität gesucht. Störkomponenten wie z. B. Wasser sollten nicht angereichert werden. Auf Grund der außerordentlich hohen Polarität von Wasser ist die Wechselwirkung von unpolaren Adsorbentien mit Wasser sehr gering. Benutzt



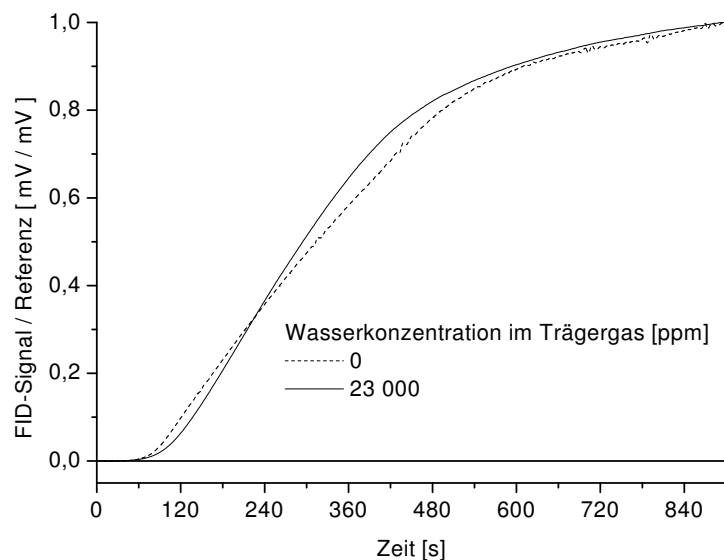


Abbildung 5.20: Einfluß des Wassergehaltes auf das Durchbruchs-Verhalten (400 ppm 2-Butanon bei 60 mL/min Gasfluß auf Tenax TA)

man die Angaben des Herstellers von Tenax TA, so ist die Kapazität von Wasser 0,065 L/g bei 20 °C, während für die relevanten Analyten zwischen Ethylacetat und Limonen Kapazitäten von 34 bis 12000 L/g angegeben werden. Auf Grund der erwarteten sehr geringen Retentionszeiten (unter Verwendung der Herstellerangaben und 30 mL/min Volumenstrom über 36 mg Tenax TA: 4,7 sec) und nicht schnell genug reagierender Meßgeräte-Ausstattung ist eine direkte Messung der Wasser-Retentionszeiten nicht möglich.

Der Vergleich von Durchbruchskurven von 2-Butanon auf Tenax TA mit trockener Luft und sehr feuchter Luft (Taupunkt 20°C) in Abbildung 5.20 ergibt keinen relevanten Unterschied. Bei Praxismessungen wird außerdem der Taupunkt des Gases auf 5 °C fest eingestellt. Damit ist ein konstanter Wassergehalt des Gases vor der Anreicherungseinheit von 8600 ppm sichergestellt.

## 5.4 Desorption

Nachdem in der Adsorptionsphase genügend Analyt auf dem Adsorbens gesammelt wurde, soll nun in der Desorptionsphase der Analyt wieder hoch konzentriert freigesetzt werden.

Dazu werden in Kapiteln 5.4.1 und 5.4.2 zunächst die Temperaturstabilität der Adsorbentien und die Stabilität der Analyte überprüft. Analog zur Adsorption werden dann in Kapiteln 5.4.3 bis 5.4.8 die Einflüsse verschiedener Parameter überprüft.

### 5.4.1 Temperaturstabilität der Adsorbentien

Eine obere Grenze der Desorptionstemperatur kann durch die Stabilität der Adsorbentien gegeben sein. Dazu wurden im Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Bergakademie Freiberg thermogravimetrische Messungen durchgeführt (Abbildung 5.21). Demnach sind Tenax TA und Tenax GR bis 400 °C stabil. Für das graphitbasierte Carbosieve SIII beginnt ein Abbau des Materials auch bei 400 °C. Die Verbrennung ist bei 600 °C aber noch nicht abgeschlossen.

Aus diesen Messungen kann nicht auf die Langzeitstabilität über viele Temperaturzyklen geschlossen werden. Praxismessungen mit Luft als Trägergas zeigen über 6 Wochen Dauerbetrieb mit ca. 12000 Zyklen keine meßbare Änderung des Anreicherungs-faktors.

Bei Konstruktionen von Thermodesorptionseinheiten mit Innenheizung ist der Heizdraht als wärmeerzeugendes Element die heißeste Stelle. Bei Endtemperaturen von mehr als 200 °C ist bei Tenax TA ein mechanisches Verbacken des Materials festzustellen. Ab ca. 300 °C Endtemperatur ist nach mehreren Heizzyklen eine Schwarzfärbung im Inneren der Verbackungen zu beobachten.

Bei den anderen Adsorbentien ist auf Grund der schwarzen Grundfarbe eine solche optische Beobachtung nicht möglich.

Bei allen Versuchen dieser Arbeit wurde die Temperatur von unten her gesteigert. Damit ist die Validität dieser Messungen unterhalb einer eventuellen Stabilitätsgrenze sichergestellt.

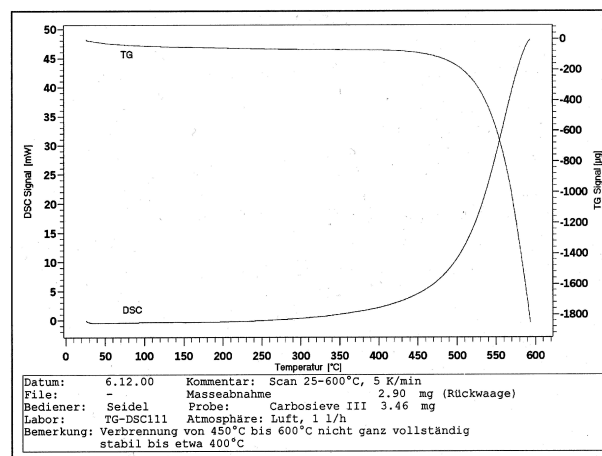
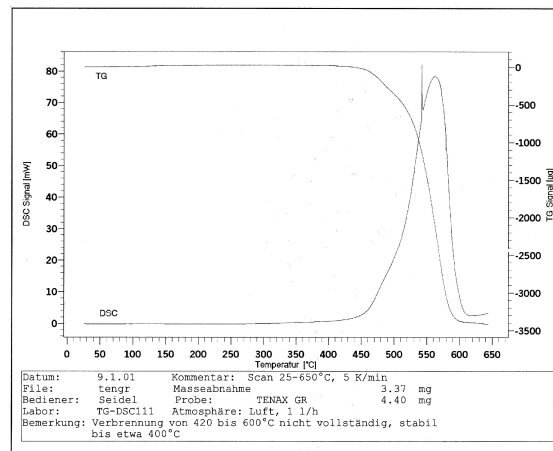
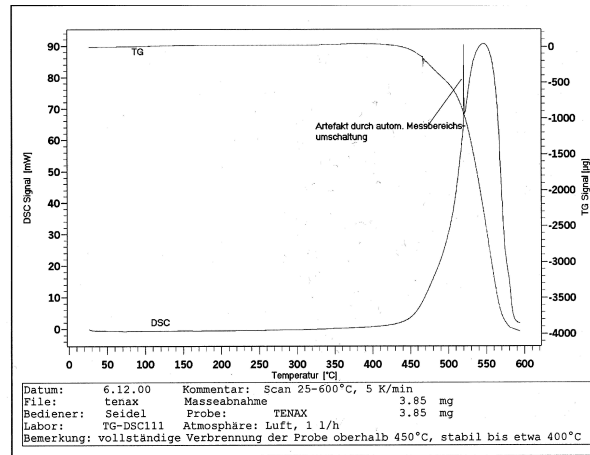


Abbildung 5.21: Thermogravimetrische Messungen

### 5.4.2 Oxidationsempfindlichkeit der Analyten

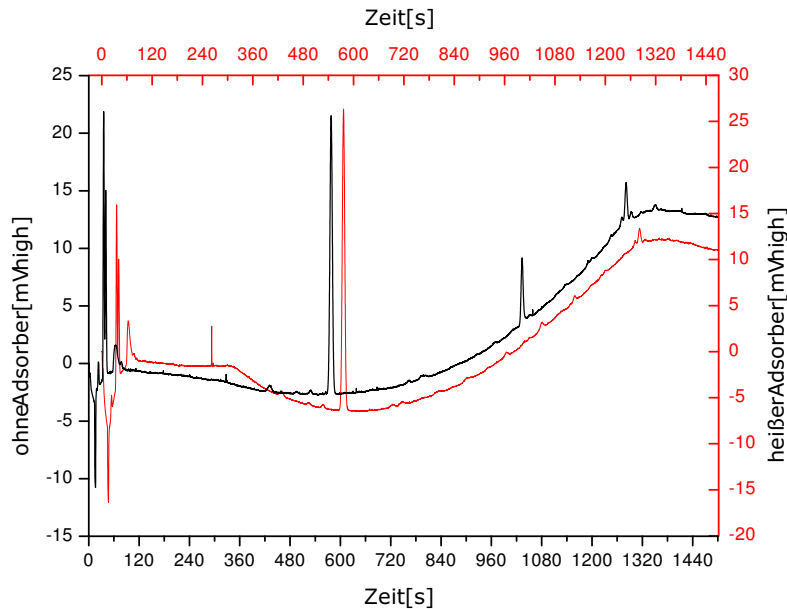


Abbildung 5.22: Gaschromatogramme von Limonen

Die Labormessungen wurden mit Stickstoff als Trägergas durchgeführt. Im Praxiseinsatz wird Luft verwendet. Der Sauerstoff-Gehalt kann zur Oxidation des Analyten führen. Am Beispiel des oxidationsempfindlichen Limonens wurden dies untersucht.

Abbildung 5.22 zeigt Gaschromatogramme von 10 ppm Limonen in technischer Luft ohne Adsorbens (dünne Linie) und erhitztem Limonen (dicke Linie), welches mit 60 mL/min über das auf 200 °C erhitzten Adsorbens geleitet wurde. Das GC-Chromatogram (dicke Linie) weist einen zusätzlichen Peak bei 1033 s auf. Mit vorhandenen Mitteln ist eine Identifizierung dieser Komponente nicht möglich. Aus den Integralen beider Limonenpeaks (bei 576 s) kann auf einen 28%igen Abbau geschlossen werden. Dabei ist nicht bekannt, ob die Reaktion auf der Oberfläche der Adsorbentien oder am Innenheizdraht stattfindet. In [64] wird von einer 50%-igen Umsetzung von Limonen nach 24 h bei 120 °C berichtet.

Im normalen Betriebsmodus der Thermodesorption ist die Temperaturbelastung des Analyten sehr viel geringer, da Desorption bei niedrigeren Temperaturen eintritt und durch den Desorptions-Gasfluß der Analyt sofort von der Wärmequelle getrennt wird. Bedingt durch die geringe Wärmekapazität der Gase und die geringen Schlauchdurchmesser ist außerdem mit einer schnellen Abkühlung des Analytgas zu rechnen.

Für den praktischen Einsatz ist die Ermittlung der Wiederfindungsrate (Verhält-

nis von adsorbierter und desorbierter Analytmass) nach der Thermodesorption für wichtige Leitkomponenten sinnvoll.

### 5.4.3 Einfluß der Heizspannung

Eine Erhöhung der Heizspannung (Abbildung 5.23) führt zu zwei Effekten:

1. Erhöhung der Endtemperatur  
Damit wird der Dampfdruck des Analyten erhöht und die Retentionszeit des Analyten drastisch verkürzt. Dieser Effekt ist thermodynamischer Natur und damit unabhängig von der
2. Erhöhung der Heizrate  
Abbildung 5.24 zeigt, daß durch schnelle Heizraten die kritischen Desorptionstemperatur-Bereiche unterhalb ca. 120 °C schneller durchlaufen werden und dies unter ansonsten konstanten Bedingungen zu einer Konzentrationserhöhung und damit Verbesserung der Anreicherung führt.

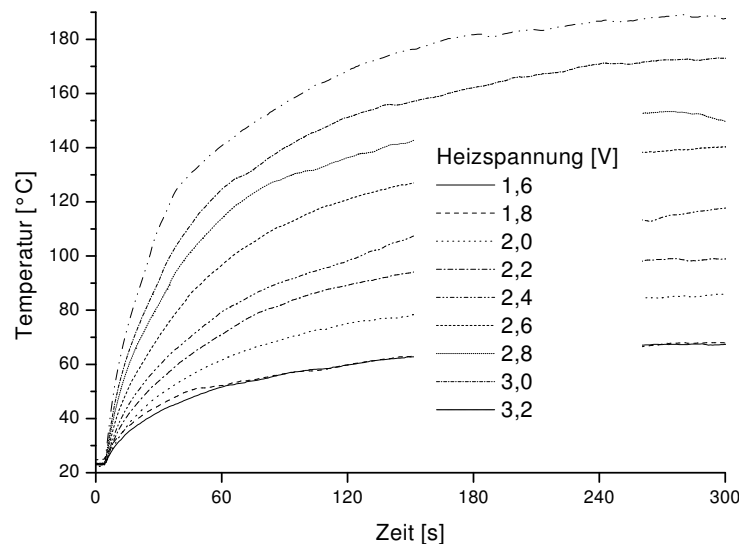


Abbildung 5.23: Heizkurven bei verschiedenen Spannungen

Alle Temperaturkurven haben einen exponentiellen Verlauf. Im unteren Temperaturbereich ist der fast lineare Teil auf die konstante Heizleistung zurückzuführen. Bei konstanter Wärmekapazität resultiert ein linearer Temperaturanstieg. Erst bei höheren Temperaturen machen sich Verlustleistungen bemerkbar, die proportional der Temperaturdifferenz zwischen Innen und Außen sind. Die

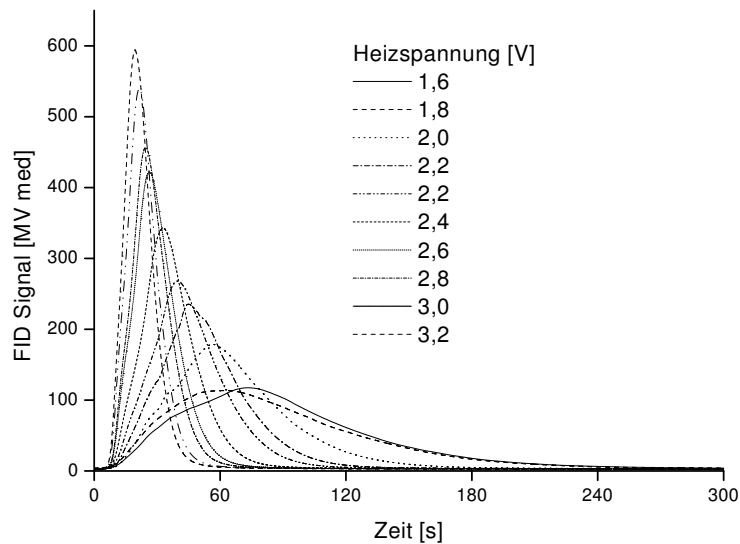


Abbildung 5.24: Desorptionspeaks bei verschiedenen Heizspannungen; Adsorption: 100 ppm 1-Butanol für 2 min bei 30 mL/min auf 28 mg Tenax TA; Desorption bei 30 mL/min

Endtemperatur wird erreicht, wenn alle eingebrachte Leistung an die Umgebung abgegeben wird.

Grundlage dieses Effektes ist die Variation der Bindungsenergien zwischen Analyt und Adsorbens. Bei niedrigen Belegungen des Adsorbens werden Bindungsplätze mit hoher Bindungsenergie belegt. Bei hohen Belegungen müssen auch Plätze mit niedriger Bindungsenergie belegt werden. Die zur Desorption nötige Energie wird von der Heizwicklung als Wärmeenergie freigesetzt. Mit steigender Heizrate wird der Bereich der Bindungsenergien schneller durchlaufen.

Der asymptotische Temperaturverlauf führt dazu, daß wegen der langsameren Heizrate spätere Peaks breiter werden. Auch die Asymmetrie vieler Peaks mit ihrer flacheren fallenden Flanke kann so erklärt werden.

Je nach verwendetem Material des Heizdrahtes kommt die bei Metallen übliche Widerstandserhöhung mit der Temperatur mehr oder weniger stark zum Tragen. Bei dem verwendeten Material beträgt der Widerstandsunterschied zwischen 35 und 245 °C nur 0,8%. Prinzipiell kann dies zur Messung und Regelung der Temperatur genutzt werden. In Anpassung an die anwendungsspezifische Anforderung einer kostengünstigen und einfachen Konstruktion der Thermodesorptionseinheit wurde auf eine PID-Regelung der Desorptionstemperatur verzichtet. Damit wäre eine getrennte Einstellung von Endtemperatur und Heizrate möglich gewesen. Alternativ ist über die zeitliche Steuerung der Heizspannung die Erzielung von vorgegebenen Temperaturprofilen möglich.

#### 5.4.4 Temperatur der Rohrwände

Die maximal mögliche Konzentration des Analyten in der Desorptionsphase wird durch den Dampfdruck bei der Temperatur der Rohrwände gegeben. Wird dieser Dampfdruck überschritten, kondensiert der Analyt. Es resultiert ein oben abgeflachter, breiter Peak. Insbesondere bei Analyten mit niedrigem Dampfdruck aber trotzdem schneller Desorption kann dieser Effekt auftreten. Als Gegenmaßnahme kann die Verrohrung zwischen Thermodesorptionseinheit und Detektor auf höhere Temperaturen gebracht werden.

Zur Überprüfung dieser Gegenmaßnahme wird die Thermodesorptionseinheit im Ofen des zum FID-Detektor gehörenden Gaschromatographen betrieben. Durch die Änderung der Ofentemperatur während der Desorption (Abbildung 5.25) kann so die Rohrwand erwärmt werden, ohne eine aufwendige externe Heizung einsetzen zu müssen. Abbildung 5.26 zeigt die Desorptionspeaks bei kaltem (30 °C) und heißem Ofen. Da die Ofentemperatur erst mit Beginn der Desorptionsphase erhöht werden kann, wurde das Einschalten der Thermodesorptionsheizung um 15 s verzögert. Dies entspricht einer Temperatur im GC-Ofen und der Rohrwände von ca. 60 °C, während die Solltemperatur des Ofens 200 °C beträgt.

Bei kaltem GC-Ofen ist der Desorptionspeak wie erwartet breit und oben abgeflacht. Im flachen Teil des Peaks ist die Gasphase mit der kondensierten Phase des Analyten im Gleichgewicht. Es resultiert eine konstante Konzentration, die sich erst mit dem vollständigen Wiederverdampfen des Analyten erniedrigt. Bei erwärmten Rohrwänden wird die Kondensation verhindert und man erhält eine normale Peakform.

Bedingt durch die Temperierung der Quarzmikrowaage auf 40 °C ist die Temperierung der Rohrwände in der Praxis nicht sinnvoll einsetzbar. Es würde zu einer Analytkondensation in der Sensorkammer kommen. Vielmehr empfiehlt sich eine Verringerung der adsorbierten Analytmasse.

## 5 Ergebnisse zur Anreicherung

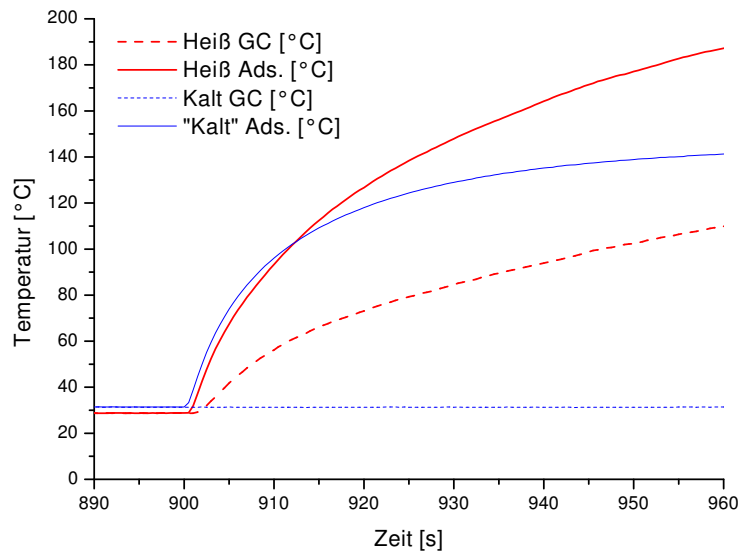


Abbildung 5.25: Temperaturen in der Desorptionsphase

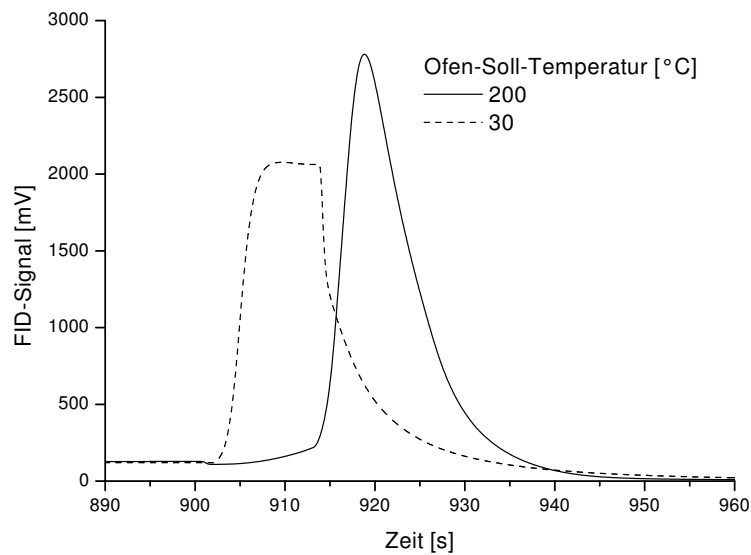


Abbildung 5.26: FID-Signale bei heißem und kaltem GC-Ofen; Adsorption: 200 ppm 1-Butanol auf 32 mg Tenax TA, 30 mL/min; Desorption: 20 mL/min, Heizspannung 3,5 V



### 5.4.5 Einfluß des Analyten

Analyte mit hohem Dampfdruck und niedrigem Siedepunkt haben niedrige Desorptionstemperaturen. Da bei niedrigen Temperaturen die Heizrate der Thermodesorptionseinheit hoch ist, ergeben sich so scharfe Peaks. Mit höherer Desorptionstemperatur wird naturgemäß das Peakmaximum bei späteren Zeiten erwartet. Wegen der langsameren Heizrate werden spätere Peaks außerdem breiter.

Limonen hat einen höheren Siedepunkt als 1-Butanol und damit ein späteres Peakmaximum (Abbildung 5.27).

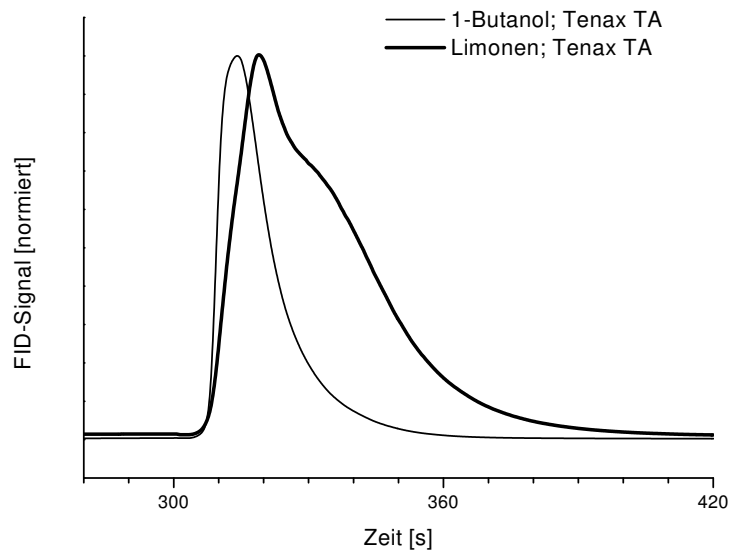


Abbildung 5.27: Desorptionspeaks von 1-Butanol und Limonen auf Tenax TA

### 5.4.6 Einfluß des Adsorbens

Die Wechselwirkung zwischen Analyt und Adsorbens kann durch die Wahl des Adsorbens beeinflusst werden. Tenax TA zeigt für viele Analyte ähnliche Desorptionspeaks und ist damit vielseitig einsetzbar. Ist in einer Anwendung die Anreicherung von niedrig siedenden Komponenten zu verhindern und es sind nur hoch siedende, unpolare Komponenten interessant, so bietet sich Carbopack C an, das durch seine unpolare Graphitoberfläche das ebenfalls unpolare Limonen gut binden kann. Abbildung 5.28 zeigt eine Zeitdifferenz von 53 s. Die Desorptionstemperaturen betragen ungefähr 206 °C für Carbopack C bzw. 99 °C für Tenax TA. Carbosieve SIII ist nicht geeignet, da die Wechselwirkung aller Modellanalyte mit dem Adsorbens zu stark ist und eine Desorption nicht mehr möglich ist.

Bei Limonen sind Verunreinigungen im Analyten zu erkennen, die mit Carbo-pack C als Adsorbens als einzelne Peaks sichtbar werden (Abbildung 5.28). Auf Tenax TA sind die Desorptionstemperaturen der Verunreinigungen geringer und sind deshalb nur als "Schulter" bei ca. 330 s in einem gemeinsamen Peak mit Limonen sichtbar.

Ein "Chromatografie-Effekt" mit dem Adsorbens als Säule kann nicht die Ursache der Zeitverschiebung des Peakmaximums sein. Die Durchbruchzeiten auf Tenax TA sind höher als auf Carbo-pack C.

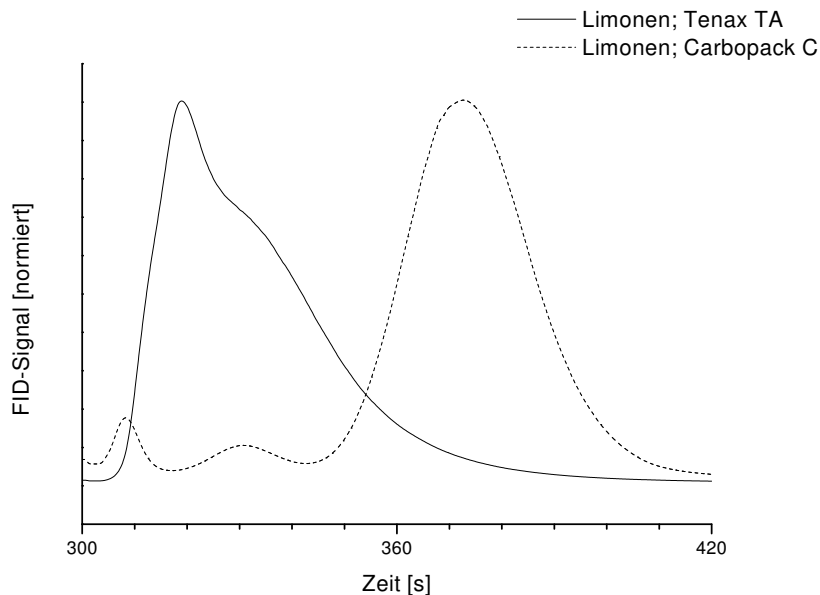


Abbildung 5.28: Desorption von Limonen von Tenax TA und Carbo-pack C

### 5.4.7 Einfluß des Volumenstroms

Nach der Massebilanz-Gleichung führt ein erhöhter Volumenstrom zu einer Verdünnung des Analyten. Der Massestrom wird dadurch nicht beeinflusst und massestrom-sensitive Sensoren wie der verwendete FID zeigen keine Änderung der Signalhöhe (Abbildung 5.29). Durch die erhöhte Lineargeschwindigkeit des Gases bei gesteigertem Volumenstrom werden die Peaks zusätzlich zeitlich früher detektiert, während das Integral (entsprechend der Analytmasse) konstant bleibt. Bei 60 mL/min ist der Linearitätsbereich des FID überschritten (vgl. Kapitel 3.3.4).

In Abbildung 5.30 werden diese Effekte durch Normierung der Achsen ausgeglichen. Die Y-Achse ergibt sich aus der Konzentrationskalibration des FID's. Die X-Achse ergibt sich aus der Umrechnung von der Zeit auf das Gesamtvolumen, das den Detektor durchflossen hat. Man erhält so das Signal eines nur konzentrationsabhängigen Sensors, wie es z. B. die Quarzmikrowaage ist. Bei einem

Volumenstrom von 10 mL/min wurde ein Anreicherungsfaktor von 18 erreicht. Dieser niedrige Wert ist hauptsächlich durch die hohe Konzentration und kurze Zeitdauer der Adsorptionsphase bedingt. Eine weitere Verringerung des Desorptionsvolumenstroms (und damit ein höherer Anreicherungsfaktor) ist technisch möglich, dabei wird aber der spezifizierte Bereich des FID-Detektors noch weiter verlassen.

Als alternatives Qualitätskriterium dient die Breite des Desorptionspeaks auf halber Höhe. Nutzt man die zeitliche Breite, so ist diese nur von der erzielbaren Heizrate begrenzt. Dagegen ist der Anreicherungsfaktor von 4 weiteren Faktoren (Adsorptions-Zeit, -Konzentration, -Volumenstrom, Desorptions-Volumenstrom) abhängig. Grafik 5.31 zeigt die zeitliche Peakbreite bei halber Peakhöhe und das damit über den Volumenstrom ermittelte Volumen. Zwischen Volumenstrom und Peakvolumen besteht eine enge Korrelation. Nur die konstant gehaltene Heizspannung und das so konstante zeitliche und räumliche Temperaturprofil beeinflussen die Peakbreite.

Der Offset des Peakvolumens bei 0 mL/min ist ein Maß für die Peakverbreiterung auf dem Transport zwischen Thermodesorptionseinheit und Detektor. Wesentliche Faktoren sind Diffusion (bedingt durch den hohen Konzentrationsgradienten zwischen Analytpeak und Trägergas) und Konvektion (bedingt durch Verdünnung durch das Totvolumen zwischen dem Eingang der Thermodesorptionseinheit und dem Detektor). Bei einem idealen Aufbau ist dieser Offset nicht vorhanden, d. h. die gesamte Analytmasse kann in einer minimalen Menge Gas transportiert werden.

Eine theoretische Obergrenze für das Peakvolumen (und damit den Anreicherungsfaktor) ist die Sättigungskonzentration des Analyten.

### 5.4.8 Einfluß der Analytmasse

Im praktischen Einsatz wird die Thermodesorptionseinheit als "Signalverstärker" zum Messen unterschiedlicher Analytkonzentrationen eingesetzt. Bei konstanten Adsorptionsbedingungen resultiert so eine unterschiedliche Massenbeladung des Adsorbens. Diese soll am Sensor in ein zur Adsorptionskonzentration möglichst lineares Signal umgesetzt werden. Daher ist zu prüfen, ob durch die Anreicherung nichtlineare Effekte entstehen.

Abbildung 5.32 zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen Peakhöhe und Eingangskonzentration.

Bei hoher Beladung des Adsorbens verschiebt sich das Maximum des Desorptionspeaks zu früheren Zeiten. Dies läßt sich durch die Energieminimierung in der Adsorptionsphase erklären. Zuerst werden Adsorptionsplätze mit hoher Bindungsenergie besetzt. Nur bei hohen Beladungen werden Adsorptionsplätze mit niedriger Bindungsenergie besetzt. Dies entspricht einer niedrigen Desorptionstemperatur, die beim Aufheizen früher erreicht wird (Abbildung 5.33).

## 5 Ergebnisse zur Anreicherung

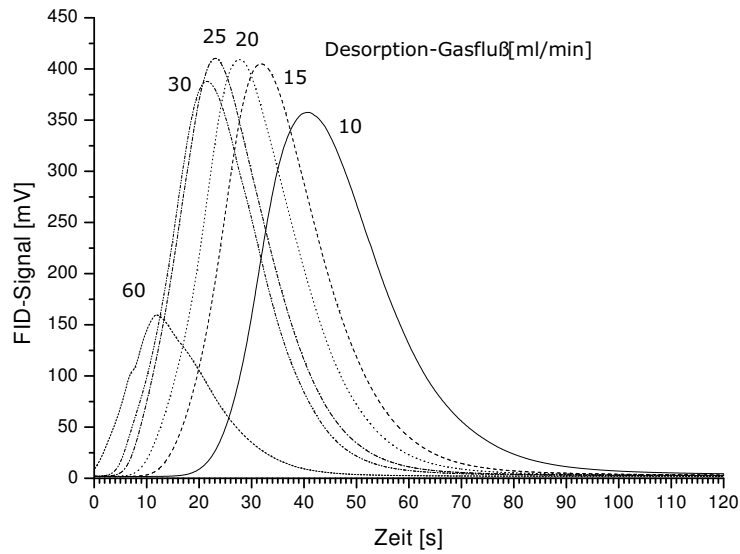


Abbildung 5.29: Desorptionspeaks bei verschiedenen Gasflüssen; Adsorption auf Tenax TA: 100 ppm 1-Butanol bei 30 mL/min für 2 Minuten; Desorption: Heizspannung 3 Volt

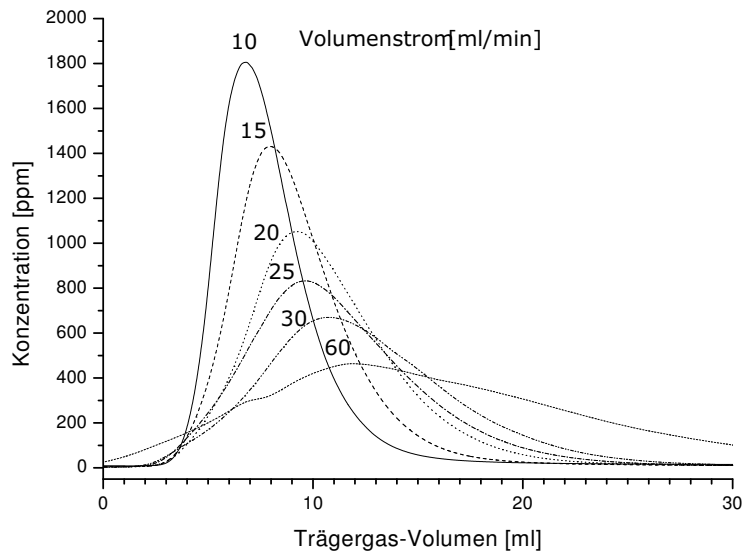


Abbildung 5.30: Umrechnung auf Konzentration und Volumen

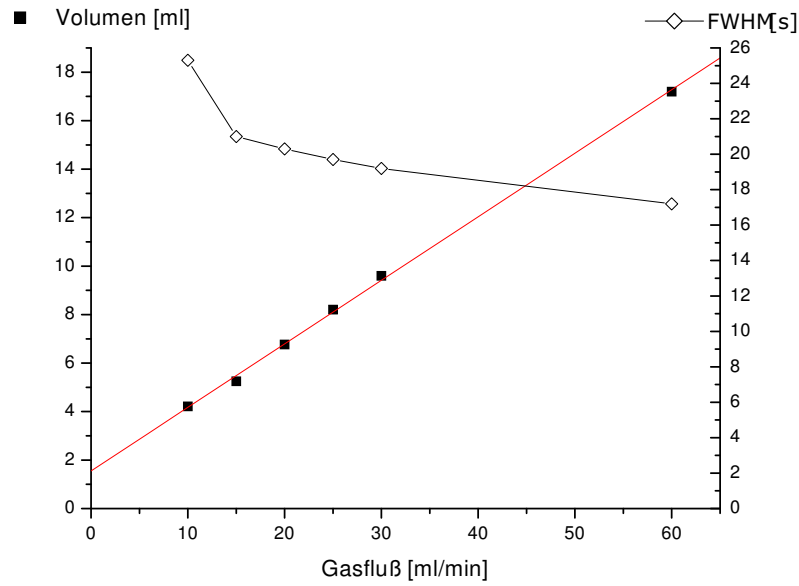


Abbildung 5.31: Peakvolumina aus Abbildung 5.29 bei halber Höhe (Full Width at Half Maximum)

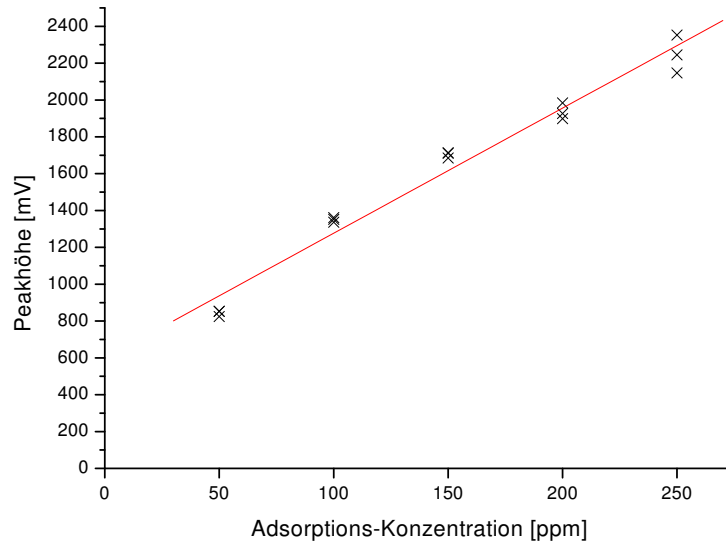


Abbildung 5.32: Linearität zwischen Adsorptionskonzentration und Peakhöhe; Adsorption von 1-Butanol auf Tenax TA für 5 Minuten bei 30 mL/min; Desorption bei 3 V Heizspannung und 30 mL/min

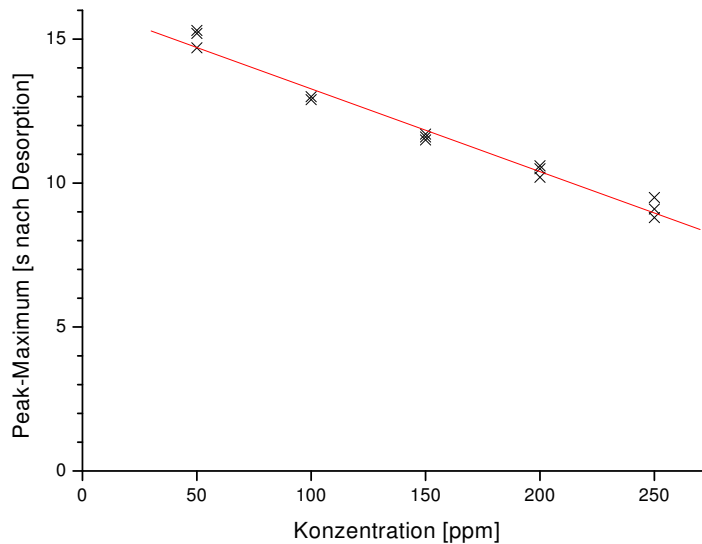


Abbildung 5.33: Einfluß der Analytmasse auf den Zeitpunkt des Peakmaximums

### 5.4.9 Einfluß der Adsorptionszeit

Nachdem die 90%-Zeit der Durchbruchskurve überschritten ist, wird in der kontinuierlichen Methode die Adsorption als abgeschlossen betrachtet. Eine weitere Steigerung der Adsorptionszeit sollte die Peakfläche als Maß für die wieder freigesetzte Analytmenge nicht erhöhen. In Abbildung 5.34 ist dies für 1-Butanol der Fall.

Dagegen ist in Abbildung 5.35 für Limonen auch auf dem asymptotischen Teil der Durchbruchskurve eine weitere, zeitproportionale Steigerung der Peakfläche festzustellen. Ein Erklärungsansatz ist eine niedrige Adsorptionsgeschwindigkeit für Limonen. Bei dem verwendeten hohen Volumenstrom ist die leicht zugängliche Oberfläche des Adsorbens schnell belegt. Dagegen ist die Diffusion in die großen inneren Hohlräume der Adsorbens-Körner langsam und dauert länger. Es resultiert eine Asymptote in der Durchbruchskurve, die aber nicht ganz der völligen Sättigung entspricht. Für den Nachweis dieses Effektes reicht die Meßgenauigkeit nicht aus.

### 5.4.10 Anreicherung bis zur 90%-Zeit

In diesem alternativen Arbeitsmodus der Anreicherung nimmt man bewußt Analytverluste in der Adsorptionsphase in Kauf. Das Adsorbens wird so lange mit Analyt beladen, bis die Kapazität erschöpft ist. Eine gute Näherung für die erforderlichen Parameter der Adsorptionsphase liefert die 90%-Zeit (siehe Kapi-

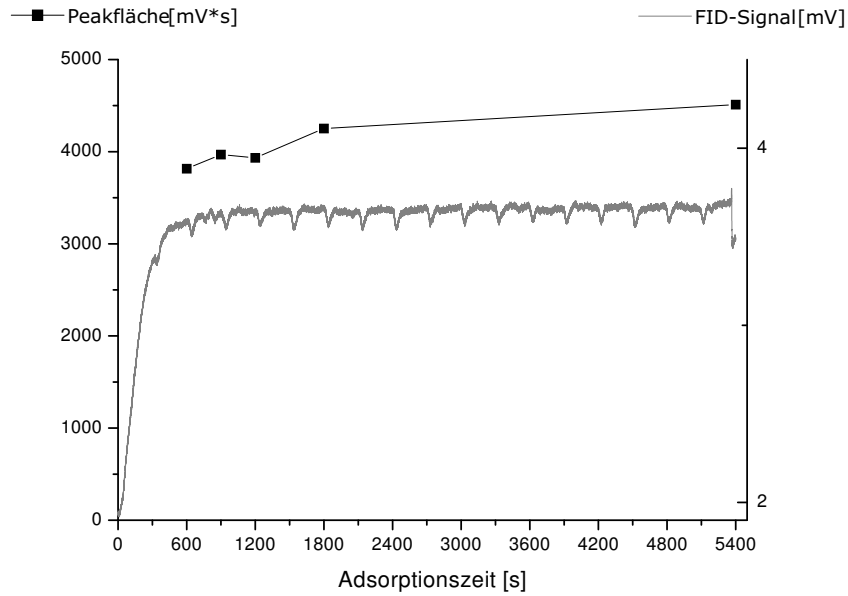


Abbildung 5.34: Zeitabhängigkeit der Peakfläche bei Butanol, Tenax TA, 600 mL/min bei 10 ppm

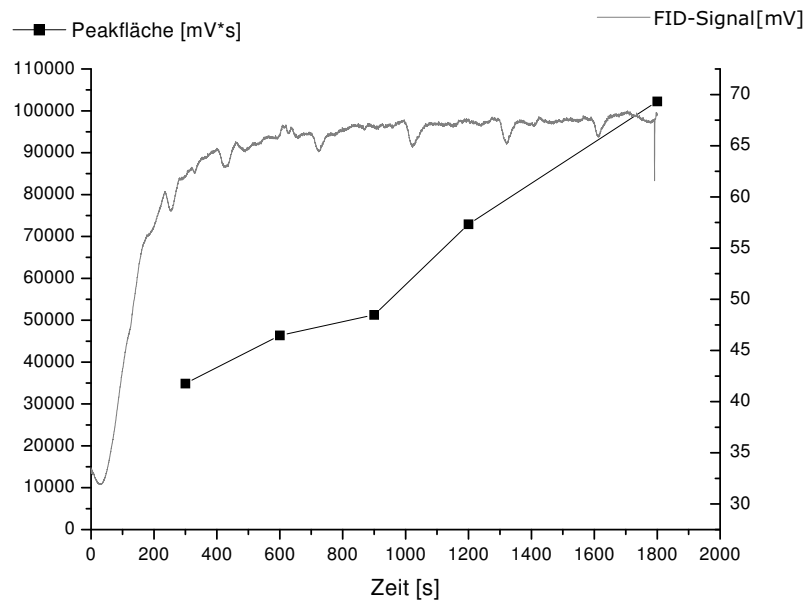


Abbildung 5.35: Zeitabhängigkeit der Peakfläche bei Limonen, Tenax TA, 600 mL/min bei 10 ppm

## 5 Ergebnisse zur Anreicherung

tel 3.6.2). Dieser Arbeitsmodus unterscheidet sich deutlich vom normalen Modus.

Das Gleichgewicht zwischen Analyt in der Gasphase und adsorbiertem Analyt ist vollständig eingestellt. Deshalb ist in die Kinetik der Adsorption nicht mehr relevant.

Die adsorbierte Analytmasse läßt sich nicht mehr nach Gleichung 3.10 aus Konzentration, Volumenstrom und Zeit errechnen. Vielmehr besteht über die Isotherme eine einfachere Beziehung zwischen Analytkonzentration und Kapazität.

Das konventionelle Modell der Adsorbenskapazität aus Kapitel 3.6.1 verwendet eine linearen Isotherme nach Henry. In Abbildung 5.36 zeigt jedoch das Integral des Desorptionspeaks (und damit die Adsorbenskapazität) eine stark Krümmung der Isotherme. Das entspricht einer Modellvorstellung, in der bereits adsorbierte Analytmoleküle die Anlagerung weiterer Moleküle behindern.

Eine Konsequenz der gekrümmten Isotherme ist die starke Abnahme des Anreicherungs-faktors mit steigender Analytkonzentration. So reicht ein kleinerer Meßbereichsumfang des Sensors aus, um eine weiten Konzentrationsbereich anzuzeigen. Viele menschliche Sinne arbeiten deshalb mit einer logarithmischen Empfindlichkeit (siehe Kapitel 2.3.1). In Anwendungsfällen, in denen viel Analytgas niedriger Konzentration zur Verfügung steht, können so auch Adsorbentien mit (nach Peakmethode) niedriger Kapazität eingesetzt werden.

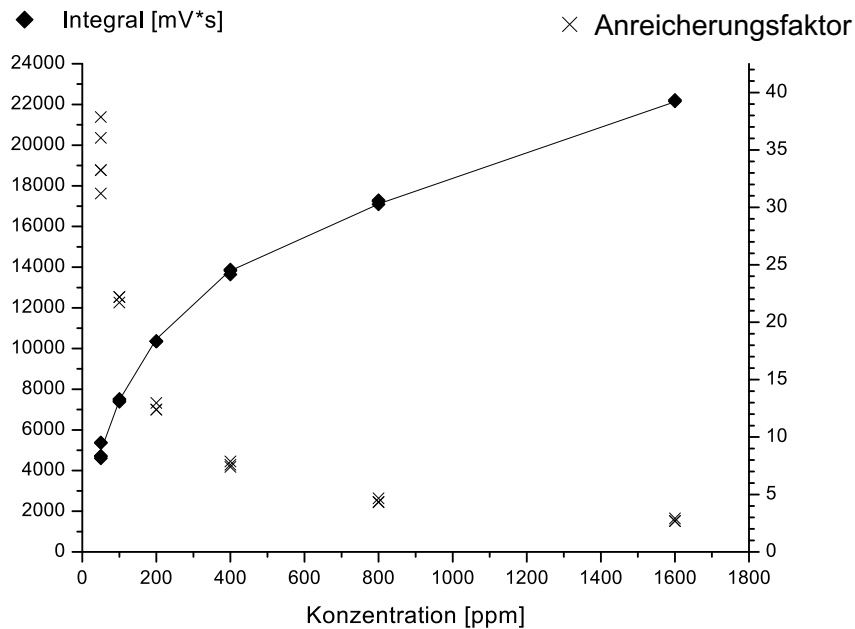


Abbildung 5.36: Adsorbierte Analytmasse und Anreicherungs-faktoren (Analyt 2-Butanon; Adsorbens 28 mg Tenax TA; Anreicherung bei 60 mL/min, 15 min; 23 °C; Desorption bei 60 mL/min, 5 min)



## 5.5 Koppelung Thermodesorptionseinheit und QMB-Sensor

In Vorbereitung der Praxisversuche [15, 83–85] wurde im Labor das Zusammenspiel der Thermodesorptionseinheit mit der Quarzmikrowaage getestet. Nach der Optimierung der Parameter konnte eine Signalverstärkung um den Faktor 300 erreicht werden. Abbildung 5.37 zeigt beispielhaft das Signal einer Quarzmikrowaage mit Silikon-Beschichtung auf einen Desorptionspeak von 1-Butanol. Die Erhöhung der adsorbierten Analytmasse durch höhere Anreicherungs-Volumenströme und -Zeiten kann zu noch höheren Anreicherungs-faktoren führen. Andere Bedingungen praktischer Messungen begrenzen die Nützlichkeit hoher Anreicherungs-faktoren.

Die Optimierung des Zusammenspiels von Anreicherungs-einheit und Quarzmikrowaage ist ein weiteres Teilprojekt des Forschungsprojektes „Biomon“.

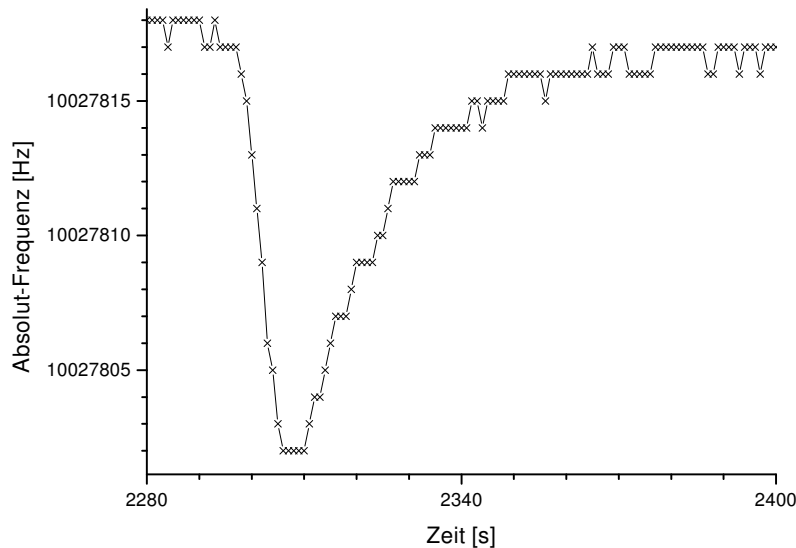


Abbildung 5.37: Desorptionspeak gemessen mit einer Quarzmikrowaage

## 5.6 Diskussion

Bei den Parametern Konzentration und Volumenstrom der Adsorption zeigt sich für die 10%-Zeiten eine teilweise Übereinstimmung mit dem Modell der gepackten Chromatographiesäule. Durch die am Anfang der Adsorptionsfront geringe Analyt-

konzentration in der Gasphase können die Näherungen der linearen und idealen Gaschromatografie angewendet werden.

Für die 90%-Zeiten gelten dagegen andere Bedingungen. Nach Durchlaufen der Konzentrationsfront kann der Adsorber als eine Einheit mit gleichmäßigen Eigenschaften angesehen werden. Die Auswirkungen einer gekrümmten Isotherme, wie z. die Konzentrationsabhängigkeit der Adsorbenskapazität treten verstärkt auf, da ein Ausgleich durch unbelegtes Adsorbens nicht mehr möglich ist.

Die mittels der Peakmethode (Kapitel 3.6.1) gewonnenen  $t_{50\%}$ -Zeiten stellen eine Mischform aus beiden Bedingungen dar. Die Aussagekraft der so gewonnenen Werte ist beschränkt, da viele Voraussetzungen erfüllt sein müssen. Eine Extrapolation auf andere Anreicherungsbedingungen ist nicht sinnvoll. Dies erklärt auch die großen Unterschiede zwischen eigenen Messungen nach der kontinuierlichen Methode und Literaturwerten nach der Peakmethode. Indirekte Effekte wie der Druckanstieg bei hohem Volumenstrom können mit der Peakmethode ebenfalls nicht erfaßt werden.

Die Ergebnisse der Parametereinflüsse auf die Adsorbenskapazität konnten mit den vorhandenen Möglichkeiten nicht mit einem numerischen Ansatz erfaßt werden. Grund hierfür ist die Vielzahl der in der Praxis wichtigen Parameter. Dies läßt keine Verallgemeinerung eines Modells zu, bei dem die verwendeten Parameter theoretisch begründet sind. Die nichtideale Isotherme vieler Analyt-Adsorbens-Kombinationen (Kapitel 5.4.10) ist Ursache für das praktische Scheitern des Modells der gepackten Chromatografie-Säule. Die Einflüsse auf die 90%-Zeit aus Kapitel 5.3 können so erklärt werden. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf in der Physikalischen Chemie, deren bisherige theoretische Modelle unter wohldefinierten Bedingungen (z. B. nur Partialdampfdruck des Analyten, definierte Kristalloberflächen, thermodynamisches Gleichgewicht) so nicht auf die Praxis einer Thermodesorptionseinheit übertragen werden können. Eine numerische Simulation theoretischer Böden könnte mit den 10%- und 90%-Zeiten kalibriert werden und so ein einheitliches Modell schaffen. Für thermodynamische Gleichgewichts-Bedingungen, Adsorbentien mit nur einer Art von Bindungsplätzen und einem einzelnen Reinstoff als Analyt verringert sich die Zahl der Modellparameter [86].

Die Beschreibung über Durchbruchzeiten ist nicht auf diese Annahmen angewiesen. Die empirische Messung von  $t_{10\%}$  und  $t_{90\%}$  unter realen Einsatzbedingungen kann verlässliche Vorhersagen der Adsorbenskapazität liefern. Insbesondere bei Vielstoff-Gemischen aus praktischen Anwendungen ist die empirische Einstellung der Parameter vor Ort ein alternativer Weg. Ohne die Vorkenntnis der Einzelkonzentrationen im Gemisch ist eine vorbereitende Labormessung nicht möglich. Die Übertragbarkeit solcher Messungen auf andere biologische Prozesse ist selten gegeben, da hier mit hoher Wahrscheinlichkeit andere Analytgemische gemessen werden müssen.

Ebenso variabel in vielen Parametern wie die Adsorption ist die Desorption. Daher sind Anreicherungs-faktoren nur unter ähnlichen Bedingungen vergleichbar.

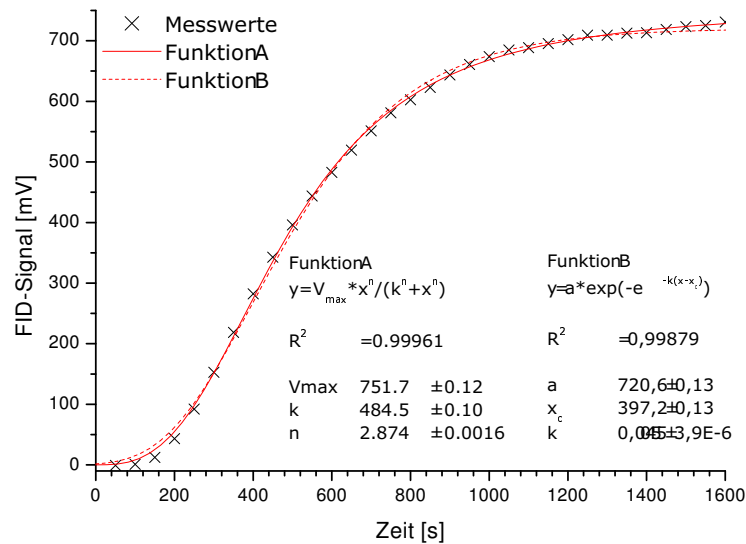


Abbildung 5.38: Anpassungen einer Durchbruchkurve von 10 ppm Ethylacetat auf Tenax TA bei 30 mL/min; Darstellung von 1/1000stel der Meßpunkte

Das minimale Peakvolumen erhält man bei einem extrapolierten Volumenstrom von 0 mL/min. Es ist ein Qualitätsparameter zum Vergleich der fluiddynamischen Eigenschaften verschiedener Konstruktionen von Thermodesorptionseinheiten. Für einen Vergleich von Desorptionsbedingungen eignet sich die zeitliche Peakbreite.

Aus dem Einsatz einer Quarzmikrowaage als Detektor hinter der Anreicherungseinheit ergeben sich einige Unterschiede zur "klassischen" Detektionsmethode GC/FID.

- Die Wiederfindungsrate eines Einzelstoffes ist auf Grund der multidimensionalen Auswertung des Sensorarrays nur eingeschränkt aussagefähig. Eine Kalibration muß vielmehr über das Gesamtsystem aus Anreicherung und Quarzmikrowaage erfolgen. Dabei ist weniger Wert zu legen auf die Absoluthöhe des Signals als auf die Auswertung der Signalmusters aus allen Sensoren.
- Insbesondere bei schwerflüchtigen Stoffen kann der erzielbare Anreicherungsfaktor durch Kondensation begrenzt sein. Wegen der niedrigen Betriebstemperaturen der Quarzmikrowaage scheiden beheizte Leitungen aus. Eine Erhöhung der Betriebstemperatur ist mit einem Rückgang der Signalhöhe und verstärkter Temperaturabhängigkeit des Signals verbunden.

## 5 Ergebnisse zur Anreicherung

- Auf Grund der notwendigen Diffusionsprozesse ist die zeitliche Dynamik einer Quarzmikrowaage begrenzt. Eine zu kurze Halbwertsbreite und damit eine hohe Maximalkonzentration eines Peaks führt deshalb nicht zum vollen Signalausschlag der Quarzmikrowaagen. Die “Stop-Flow-Methode”, bei der der Desorptionspeak in der Sensorkammer für längere Zeit eingefangen wird, ist technisch schwierig.

Aus dem Aufbau der Thermodesorptionseinheit mit Innenheizung ergeben sich einige Besonderheiten. Als heißeste Stelle der Konstruktion können an den Drahtwicklungen Zersetzungsprozesse stattfinden. Eine Reduzierung der Heizleistung führt zwar zu einer Verringerung der Temperaturdifferenz zwischen Draht und Adsorbens, ist aber auch mit einer langsameren Heizrate und damit niedrigeren Anreicherungs-faktoren verbunden. Eine PID-Regelung der Temperatur ist anzustreben. Die mechanische Fertigung der Heizwendel ist diffizil. Insbesondere die geringen Biegeradien und der geringe Abstand der Wicklungslagen untereinander können zum Kurzschluß einzelner Windungen führen. Die Verringerung des Totvolumens ergab neben der Steigerung der Heizleistung die größten Effekte.

Messungen über den Zeitraum mehrerer Monate und damit die Eignung in einem Produkt liegen bis jetzt nicht in ausreichender Zahl vor. Dazu muß ebenfalls das Gesamtsystem in eine robuste und tragbare Form gebracht werden [87].

## 6 Ausblick

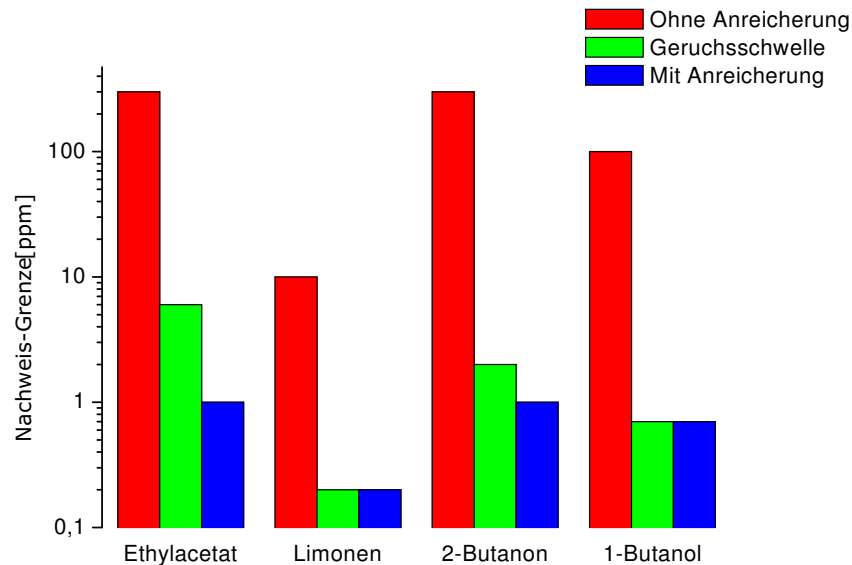


Abbildung 6.1: Verbesserung der Nachweisgrenzen von Einzelstoffen [81]

Mit den Ergebnissen der Grundlagen-Untersuchungen zur Adsorption (Kapitel 5) kann die Nachweisgrenze der Kombination aus Thermodesorptionseinheit und Sensor für viele Einzelstoffe unter die Geruchsschwelle gesenkt werden (Abbildung 6.1) [82, 88]. Eine weitere Verbesserung der Nachweisgrenze ist möglich.

Aufbauend auf diesen Untersuchungen wurden Messungen an zahlreichen biologischen Prozessen durchgeführt. Praxismessungen ermöglichen die Kontrolle der Effektivität von Biofiltern [15, 82–85].

Langzeit-Messungen an verschiedenen Quellen sind möglich (Abbildung 6.2).

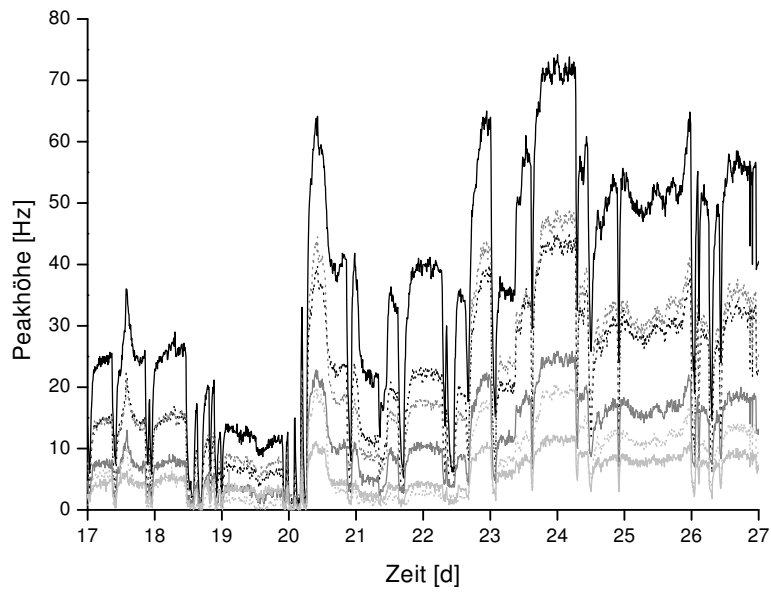


Abbildung 6.2: Praxismessungen an einer Papierfabrik [87]

## 7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Grundlagenuntersuchungen zu einem Meßsystem für Gerüche vorgestellt. Das chemische Sensor-System besteht aus einem Array aus sechs Quarzmikrowaagen, denen eine Anreicherungseinheit vorgeschaltet ist.

Nach einer Einführung in die Entstehung von Gerüchen wird die Problematik und Technik der Geruchsmessung vorgestellt. Das Prinzip der Wirt-Gast-Chemie wird kurz erläutert. Dieses bildet die Grundlage der Geruchsunterscheidung durch die Quarzmikrowaage.

Es werden zwei Methoden zur Erzeugung sehr kleiner Konzentrationen von flüssigen Reinstoffen in Luft aufgezeigt. Die verwendete Referenzanalytik eines Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor wird beschrieben. Das Prinzip der Quarzmikrowaage wird erläutert. Ein kritischer Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung des maximal erlaubten Füllgrads von Anreicherungseinheiten beendet den methodischen Teil.

Als chemische Sensormaterialien werden zwei Klassen von Metallkomplexen auf ihre Anwendbarkeit als sensitive Schicht von Quarzmikrowaagen für Gerüche untersucht. Erklärungsansätze für ihr Einschlußverhalten ergeben sich aus theoretischer bzw. mittels Röntgenbeugung bestimmter Struktur.

Abbildung 7.1 faßt die erwähnenswerten Sensormaterialien zusammen. Bei den Pyridinderivaten sind die Substanzen Ag-I-3, Ligand III-8 und Cu-III-7 empfindlich auf Wasser. Cu-III-9 zeigt Signale auf ein breites Spektrum von angebotenen Gastmolekülen.

Aus der Reihe der Hydrazone zeigt der diskrete Ligand 3-[(3,5-Dimethylphenyl)hydrazono]pentan-2,4-dion (Abbildung 7.1(e)) Empfindlichkeit auf Wasser und Essigsäure. Ebenso wie bei dem diskreten Liganden 3-[(2-Nitro-6-Methylphenyl)hydrazono]pentan-2,4-dion (Abbildung 7.1(f)) tritt innerhalb weniger Tage eine noch nicht ausreichend erklärbare Massenabnahme von 50% der sensitiven Schicht auf.

Eine mögliche Ursache für die relativ geringe Anzahl der gefundenen Wirt-Gast-Wechselwirkungen ist thermodynamischer Art. Bei der Bildung von Einschlußverbindungen durch Kristallisation aus dem Gastlösemittel kann sofort der energetisch günstigste Gesamtzustand eingenommen werden, in dem alle Wechselwirkungen maximiert werden. Vor dem Einschluß gasförmiger Gastmoleküle müssen in der Wirtstruktur leere Bindungsplätze vorhanden sein. Eine Wechselwirkung in der Wirtstruktur ist über diese Lücke nicht möglich. Oft findet man deshalb verschränkte Strukturen, in denen ein Teilgitter Wechselwirkungen ausbildet, die durch die Lücken des anderen Gitters hindurch reichen.

## 7 Zusammenfassung

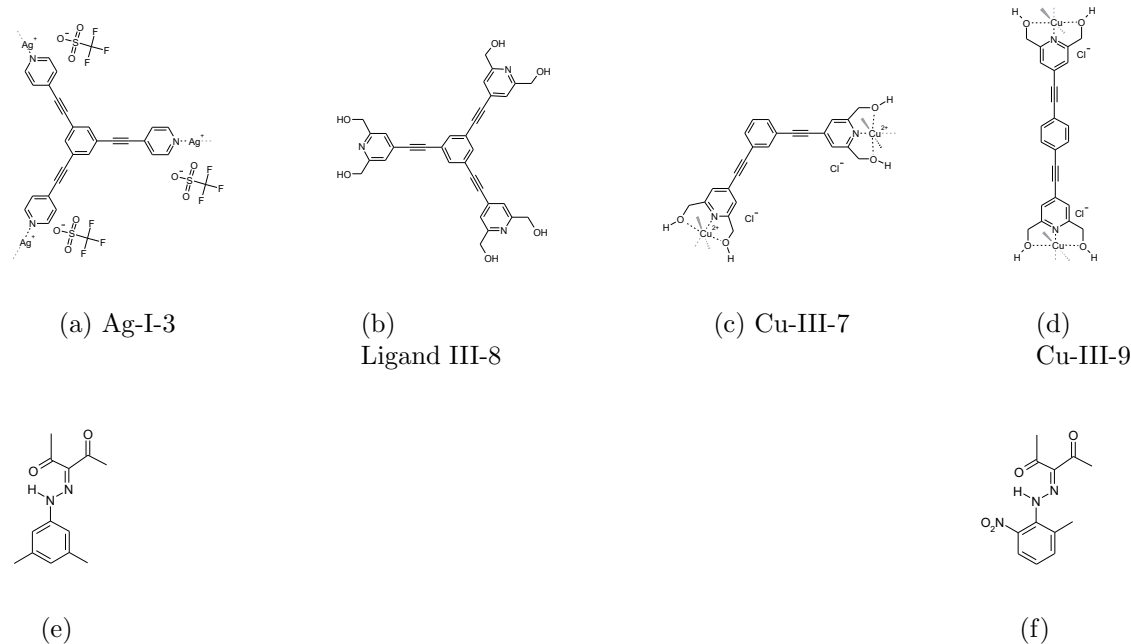


Abbildung 7.1: Sensitive Beschichtungsmaterialien

Neben der Empfindlichkeit der sensitiven Schichten ist im Zusammenhang mit der Anreicherung und ihren kurzen und hoch konzentrierten Analytpulsen eine kurze Ansprechzeit notwendig.

Bei der Konstruktion von Anreicherungseinheiten ist besonders Wert zu legen auf ein geringes Totvolumen zwischen Anreicherungseinheit und Detektor. Ansonsten führt eine Vermischung und Verzögerung des Analytpeaks zu sehr geringen Anreicherungsfaktoren.

Die Grundlagenuntersuchungen zur Anreicherung verwenden eine empirische Beschreibung über die Durchbruchzeit. Die Zeit bis zum Erreichen von 10% der Eingangskonzentration (10%-Zeit) beschreibt die Adsorbenskapazität ohne Analytverlust. Zusammen mit der 90%-Zeit wird die Durchbruchkurve als Rampefunktion angenähert. Damit kann der Einfluß aller Parameter aus dem praktischen Einsatz beschrieben werden, ohne an die Voraussetzungen eines theoretischen Ansatzes gebunden zu sein.

In der Adsorptionsphase hat erwartungsgemäß die Kombination von Analyt und Adsorbens den größten Einfluß auf die Durchbruchzeit. Tenax TA und Tenax GR eignen sich für ein breites Spektrum von Analyten. Carbo-pack C kann zur selektiven Anreicherung unpolarer, schwerflüchtiger Stoffe eingesetzt werden.

Aus der Betrachtung der Anreicherungseinheit als gepackte Chromatographiesäule ergibt sich eine oft benutzte Theorie der Anreicherung. Für die Volumenstromabhängigkeit konnte diese Theorie für die 10%-Zeit bestätigt werden. Für die 90%-Zeit er-



gibt sich bei kleinen Flüssen ein linearer Zusammenhang mit dem Volumenstrom. Bei hohen Flüssen ist dies nicht mehr gegeben.

Die schwache Abhängigkeit der 10%-Zeit von der Analytkonzentration wird ebenfalls von dieser Theorie vorhergesagt. Auch hier verhält sich die 90%-Zeit anders. Aus den rein thermodynamischen Bedingungen ergibt sich eine typische Isotherme.

Die Temperatur ist ein weiterer wichtiger Einflussfaktor für die Anreicherung. Eine aktive Kühlung stellt reproduzierbare Temperaturen ein und ermöglicht eine Steigerung der Adsorbenskapazität. Bei leichtflüchtigen Analyten wie z. B. Butanon sinkt die 10%-Zeit von 5 °C bei 40 °C auf ein Drittel. Außerdem wird die Dauer der Abkühlphase zwischen Desorption und erneuter Adsorption verringert.

Wasser als Bestandteil vieler Meßgase beeinflusst die Kapazität der Adsorbentien nicht signifikant.

Aus der bewußten Sättigung des Adsorbers bis zur 90%-Zeit ergibt sich ein alternativer Arbeitsmodus mit nichtlinearer Kennlinie aber großem Einsatzbereich.

Eine Obergrenze für Temperaturen in der Desorptionsphase bildet die Temperaturstabilität der Adsorbentien. Tenax TA ist bis 300 °C stabil, Tenax GR bis 350 °C.

Limonen ist der temperaturempfindlichste Modellanalyt. Auf Tenax TA findet bei 200 °C ein Abbau von 28% des Limonens statt. Unter normalen Anreicherungsbedingungen sollte der Verlust geringer ausfallen, da keine so hohen Temperaturen erreicht werden.

Die Heizung der Anreicherung benutzt eine konstante elektrische Spannung. Eine hohe Heizspannung führt zu schnellen Heizraten und damit hohen Anreicherungsfaktoren. Nachteilig ist die hohe Endtemperatur, die das Adsorbens stark thermisch belastet. Eine Regelung der Temperatur ist in der Praxis ratsam.

Bei hochsiedenden Analyten kann ein zu hoher Anreicherungsfaktor zur Kondensation des Analyten an den Rohrwänden zwischen Anreicherung und Detektor führen. Wegen der konstanten und niedrigen Temperatur der Sensorkammer ist eine Beheizung der Rohrwände nicht sinnvoll. In diesem Fall empfiehlt sich eine Verringerung der adsorbierten Analytmasse.

Analyte mit tiefem Siedepunkt führen wegen der schnelleren Heizrate in diesem Bereich zu kurzen, hohen und symmetrischen Desorptionspeaks. Hochsiedende und schwerflüchtige Komponenten zeigen breite, flache und langsam abfallende Peaks.

Das Adsorbens kann die Peakform bei schwerflüchtigen Komponenten beeinflussen. Eine starke Bindung des Analyten in der Adsorptionsphase führt zwar zu hohen Kapazitäten, erfordert in der Desorptionsphase aber hohe Temperaturen. Es resultieren niedrige Heizraten in diesem Bereich. Damit werden nur geringe Anreicherungsfaktoren erreicht. Abhilfe bringt ein Adsorbens mit schwacher Bindung des Analyten, z. B. Carbopack C.

Der Volumenstrom des Trägergases soll in der Desorptionsphase möglichst gering sein, um Verdünnung des Analyten zu vermeiden. Andererseits sind lange

Transportzeiten zum Detektor zu vermeiden, da Diffusion den Anreicherungsfaktor reduziert. Das Peakvolumen ist als Qualitätsparameter einer Anreicherung besser geeignet als der Anreicherungsfaktor, weil es von weniger Parametern abhängig ist.

Es besteht eine lineare Korrelation zwischen Peakhöhe und adsorbierter Analytmasse. Das Peakmaximum verschiebt sich bei hohen Konzentrationen zu früheren Zeiten.

Ein alternativer Arbeitsmodus der Anreicherung ergibt sich aus der vollständigen Belegung des Adsorbens bis zur 90%-Zeit. Dabei ist der Anreicherungsfaktor durch die Adsorptionisotherme begrenzt, aber die Erfassung eines größeren Konzentrationsbereiches ist möglich.

Die Koppelung von Anreicherungseinheit und Quarzmikrowaage ist möglich, erfordert aber weitere Optimierung.

Auf Grund der zu geringen Sensitivität der untersuchten Wirt-Gast-Verbindungen werden diese bis jetzt nicht eingesetzt. Die Nachweisgrenze der Silikonbeschichtungen konnte für viele Einzelstoffe unter die Geruchschwelle des Menschen gesenkt werden. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse konnten erfolgreich für die Optimierung der Anreicherung im praktischen Einsatz genutzt werden.

# Literaturverzeichnis

- [1] S. Winter, *Koordinationspolymere auf der Basis neuer oligofunktioneller Pyridinliganden – Synthese, Charakterisierung und Anwendungspotenzial*, Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Deutschland (2003)
- [2] J. Marten, *Diplomarbeit in Bearbeitung*, Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg (2004), Institut für Org. Chemie
- [3] J. Nieß, *Entwicklung und Charakterisierung eines Adsorbers zur Anreicherung von Ammoniak für die Sensorik*, Diplomarbeit, Universität Bonn (1999)
- [4] T. Rechenbach, *Grundlagen zur Entwicklung eines Sensor-Arrays auf Schwingquarzbasis für biogene Gase*, Dissertation, Universität Bonn (2000)
- [5] T. Hamacher, J. Nieß, P. Schulze Lammers, B. Diekmann, P. Boeker, Online odour measurement close to the odour threshold with a QMB sensor system with integrated preconcentration unit, *Sensors and Actuators B* (2003), **95**, 39–45
- [6] S. Prechel, A. Koks, F. Sabo, Einsatz modularer Hochleistungsbiofilter zur Abluftreinigung bei Lackieranlagen, *Wasser, Luft und Boden* (2001), **3**
- [7] E. Cotsaris, A. Bruchet, J. Mallevalle, D. B. Bursil, The Identification of Odorous Metabolites Produced from Algal Monocultures, *Water Science and Technology* (1995), **31**, 251–258
- [8] U. Gudladt, *Emissionsminderungspotentiale prozessintegrierter Maßnahmen bei der Kompostierung von Bioabfall*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Deutschland (2001)
- [9] T. Herold, W. Biedermann, A. Hensel, Einfluss verschiedener Filtermaterialien auf den Wirkungsgrad von Biofiltern zur Reinigung von Rotteabluft einer Kompostierungsanlage, *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* (April 2002), **62**, 147–153

- [10] L. Gao, T. C. Kerner, L. Zhuang, K. F. Siddiqui, A technical and economic comparison of biofiltration and wet chemical oxidation (scrubbing) for odor control at wastewater treatment plants, *Environmental Engineering Policy* (2001), **2**, 203–212
- [11] P. Kraft, J. A. Bajgrowicz, C. Denis, G. Fráter, Allerlei Trends: die neuesten Entwicklungen in der Riechstoffchemie, *Angewandte Chemie* (2000), **112**, 3106–3138
- [12] Länderausschuß für Immissionsschutz, *Geruchs-Immissions-Richtlinie*, Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft NRW, Düsseldorf, Deutschland
- [13] J. W. Gardner, P. N. Bartlett, *Electronic Noses: Principles and Applications*, Oxford University Press, Oxford, England (1999)
- [14] HKR Sensorsysteme München, TD-GC-MS-Messung an einem Biofilter, Persönliche Mitteilung
- [15] A. Yuwono, *Odour Pollution in the Environment: Detection fo Biogenic Odour Emmissions Using a QCM Sensor Array-Based Instrument*, Dissertation, Universität Bonn (2003)
- [16] A. Yashuhara, K. Fuwa, Isolation and Analysis of Odorous Compounds in Swine Manure, *Journal of Chromatography* (1993), **281**, 225–236
- [17] A. Yashuhara, Relation between Odor and Odorous Components in Solid Swine Manure, *Chemosphere* (1980), **9**, 587–592
- [18] M. Rychlik, P. Shieberle, W. Grosch, *Compilation of Odor Thresholds, Odor Qualities and Retention Indices of Key Food Odorants*, Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie und Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Universität München, Deutschland (1998), ISBN 3-9803426-5-4
- [19] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim (1990)
- [20] R. C. Weast, Herausgeber, *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA (1984)
- [21] T. C. Pearce, S. S. Schiffman, H. T. Nagle, J. W. Gardner, Herausgeber, *Handbook of Machine Olfaction: Electronic Nose Technology*, Wiley-VCH, Weinheim (2002)
- [22] K. H. Plattig, *Spürnasen und Feinschmecker*, Springer-Verlag, Berlin, Deutschland (1995)

- [23] *Odour Impacts and odour emissions control measures for intensive agriculture*, European Community European Regional Development Fund & United States Environmental Protection Agency (2001), R&D Report Series
- [24] H. J. Rafson, Herausgeber, *Odor and VOC Control Handbook*, McGraw Hill, New York, USA (1998)
- [25] DIN EN 13725, Beuth Verlag, Berlin, Deutschland, Luftbeschaffenheit - Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration mit dynamischer Olfaktometrie
- [26] H. J. Ochs, Die Diskrepanz bei den Geruchsschwellenwerten, *Wasser, Luft und Boden* (1999), **5**, 54–55
- [27] R. C. Oberthür, Alternative Betrachtungen zur Bewertung von Geruchsstoffemissionen und -immisionen, *Staub — Reinhaltung der Luft* (1993), **53**, 59–65
- [28] R. Oberthür, Ein logarithmischer Maßstab mit dB-Einheiten zur Darstellung des Geruchstoffpegels, *Staub — Reinhaltung der Luft* (1990), **50**, 175–183
- [29] W. Göpel, J. Hesse, J. Zemel, Herausgeber, *Sensors: A Comprehensive Survey*, VCH, Weinheim, Deutschland (2000)
- [30] R. W. Cattrall, *Chemical Sensors*, Oxford University Press, Oxford, England (1997)
- [31] R. E. Lacey, G. S. Osborne, Application of Electronic Noses in Measuring Biological Systems, in *ASAE Conference*, American Society of Agricultural Engineers, 2950 Niles Rd., St. Joseph, MI 49085-9659 USA, 1998 Seiten 1–17, Paper No. 98 6116
- [32] T. Meyer-Jens, G. Matz, H. Märkl, On-Line Measurement of Dissolved and Gaseous Hydrogen Sulphide in Anaerobic Biogas Reactors, *Applied Microbiology and Biotechnology* (1995), **43**, 341–345
- [33] K. Rieblinger, F. Welle, T. Huber, Einsatz von Gassensoren zur Qualitätssicherung von Lebensmitteln und Verpackungen, *GIT* (2000), **3**, 222–226
- [34] Sicherheits-, Überwachungs- und Kontrollsysteme mit elektronischen Nasen, *GIT* (2000), Volume 3
- [35] P. J. Baugh, Herausgeber, *Gaschromatografie*, Vieweg, Braunschweig (1997)
- [36] U. Schramm, *Entwicklung eines Prototypen zur Ammoniaküberwachung in feuchter Luft für den Einsatz innerhalb eines Multigassensors*, Dissertation, Universität Bonn (1999)

- [37] T. Rechenbach, Abschlußbericht Forschungsvorhaben Multigas, Technischer Bericht, Bundesministerium für Bildung und Forschung (2000)
- [38] F. Vögtle, E. Weber, Herausgeber, *Host Guest Complex Chemistry - Macrocycles*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1985)
- [39] E. Weber, in J. I. Kroschwitz, Herausgeber, *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York, vierte Auflage, 1998 Seiten 352–396, Suppl.
- [40] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, B. G. Teubner-Verlag, Stuttgart (1989)
- [41] H.-J. Schneider, A. Yatsimirsky, *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester (2000)
- [42] F. L. Dickert, M. Reif, R. Sikorski, Chemical sensors for solvent vapors: Enthalpic and entropic contributions to host-guest interactions, *Journal of Molecular Modelling* (2000), **6**, 128–132
- [43] F. L. Dickert, M. E. Zenkel, W.-E. Bulst, G. Fischerauer, U. Knauer, Fullere-ne/liquid crystal mixtures as QMB- and SAW-coatings – detection of diesel and solvent-vapours, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* (1997), **357**, 27–31
- [44] Z. Cao, H. G. Lin, B. F. Wang, D. Xu, R. Q. Yu, A perfume odour-sensing system using an array of piezoelectric crystal sensors with plasticized PVC coatings, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* (1996), **355**, 194–199
- [45] C. D. Natale, R. Paolesse, A. Macagnano, A. Mantini, A. D’Aminco, Selectivity Tailoring in Porphyrins-based QMB Sensors for Volatile Compounds, in *Euroensors XII Book of Abstracts*, 1999 Seiten 107–108
- [46] I. Sugimoto, M. Nakamura, T. Katoh, M. Seyama, Discriminating optical isomers by using quartz crystal resonators coated with amino acid films prepared by plasma-film techniques, in *Euroensors XII Book of Abstracts*, 1999 Seiten 487–488
- [47] O. Sumarna, *Physikalisch-chemische Charakterisierung von ausgewählten supramolekularen Kristalleinschlussverbindungen*, Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Deutschland (2002)
- [48] K. Buhlmann, J. Reinhold, K. Cammann, A. A. Shul’ga, C. Sundermeier, M. Knoll, A. Wierig, E. Weber, Chlathrates as coating materials for dielectric transducers with regard to organic solvent vapour sensors, *Sensors and Actuators B* (1995), **26–27**, 158–161

- [49] E. Weber, R. Haase, R. Pollex, M. Czugler, Preorganized Macrocyclic Receptors Featuring endo-Carboxylic Acid Groups. Host Synthesis and Inclusion Compounds with Alcohol and Amine Guests, *Journal für praktische Chemie* (1999), **341**, 274–283
- [50] J. Reinhold, K. Cammann, E. Weber, T. Hens, C. Reutel, Roof-Shaped Clathrate Compounds as Novel Coating Materials for the detection of Organic Solvent Vapours: A Study Focussed on Thickness Shear Mode Resonators as Mass-Sensitive Transducers, *Journal für praktische Chemie* (1999), **341**, 252–263
- [51] Chemosensorsystem, GIT (2000), Volume 3
- [52] U. Schramm, C. E. O. Roesky, S. Winter, T. Rechenbach, P. Boeker, P. Schulze Lammers, E. Weber, J. Bargon, Temperature dependence of an ammonia sensor in humid air based on a cryptophane-coated quartz microbalance, *Sensors and Actuators B* (1999), **57**, 233–237
- [53] D. Meinhold, W. Seichter, K. Köhnke, J. Seidel, E. Weber, Structural Chemistry and Guest Inclusion of a New Supramolecular Material Showing Sensitivity to Organic Solvent Vapors, *Advanced Materials* (1997), **9**, 958–960
- [54] M. T. S. R. Gomez, P. S. T. Nogueira, A. C. Duarte, J. A. B. P. Oliveira, Development of a methodology for the determination of carbon monoxide using a quartz crystal microbalance, *The Analyst* (1999), **124**, 1449–1453
- [55] M. Harper, Critical tests of volatile organic sampling methods, in G. Leslie, R. Perry, Herausgeber, *Volatile organic compounds in the environment*, Lonsdale Press Ltd, London, England, 1993
- [56] M. P. Baya, P. A. Siskos, Evaluation of Adsorb CMS and Comparison with Tenax TA for the Sampling of Volatile Organic Compounds in Indoor and Outdoor Air by Breakthrough Measurements, *Analyst* (1996), **121**, 303
- [57] P. A. Clausen, P. Wolkoff, Degredation Products of Tenax TA Formed During Sampling and Thermal Desorption Analysis: Indicators of Reactive Species Indoors, *Atmospheric Environment* (1996), **31**, 715–725
- [58] V. Simon, M. L. Riba, L. Torres, Breakthrough Volume of Monoterpenes on Tenax TA: Influence of Temperature and Concentration for  $\alpha$ -Pinene, *Journal of Chromatography* (1995), **16**, 465
- [59] A. P. Bianchi, T. K. Joyner, Determination of Toluene-2,4-Diisocyanate in Environmental and Workplace Air by Sampling Onto Tenax TA Followed by Thermal Desorption and Capillary Gas Chromatography Using Flame Ionization and Ion-Trap Detection, *Journal of Chromatography A* (1997), **771**, 233

- [60] S. F. Patil, S. T. Lonkar, Evaluation of Tenax TA for the Determination of Chlorobenzene and Chloronitrobenzenes in Air Using Capillary Gas Chromatography and Thermal Desorption, *Journal of Chromatography* (1995), **684**, 133
- [61] A. Gelecenser, G. Kiss, E. W. B. de Leer, The Evaluation of a Tenax GR Diffusive Sampler for the Determination of Benzene and Other Volatile Aromatics in Outdoor Air, *Talanta* (1994), **41**, 1095
- [62] G. Matz, T. Hunte, Gas-Sensoren-Array mit integrierter Anreicherungseinheit, in *Tagungsband Sensor 1997*, Band 3, Nürnberg, 1997 Seiten 199–204
- [63] L. Dori, S. Nicoletti, G. C. Cardinali, S. Guerri, R. Sharma, A. R. Mastrogiacomo, L. Sampaolo, E. Pierini, E. Comini, A Gas Chromatographic-like System for the Separation and Monitoring of BTX Compounds at the ppb Level using Solid State Metal Oxide Gas Sensors, in *Euroensors XII Book of Abstracts*, 1999 Seiten 125–126
- [64] G. W. McGraw, R. W. Hemmingway, L. L. I. Jr., C. S. Canady, W. B. M. Graw, Thermal Degradation of Terpenes: Camphene,  $\Delta^3$ -Carene, Limonene and  $\alpha$ -Pinene, *Environmental Science and Technology* (1999), **33**, 4029–4033
- [65] M. Otto, *Analytische Chemie*, VCH, Weinheim (2000)
- [66] J. Pichelmaier, Kalibriertechnik für Gassensoren, *Technisches Messen* (1990), **57**, 419–423
- [67] H.-E. Endres, L. D. Mickle, C. Kösslinger, D. Drost, A Test System for Gas Sensors, *Sensors and Actuators B* (1995), **23**, 163–172
- [68] J. J. van Deemter, F. J. van Zuiderweg, A. Klinkenberg, *Chemical Engineering Science* (1956), **5**, 271
- [69] J. J. Namura, Selection and Use Of Adsorbent Resins For Purge and Trap Thermal Desorption Applications, Scientific Instrument Services, 1027 Old York Rd., Ringoes, NJ 08551, USA, Application Note 32, <http://www.sisweb.com/referenc/applnote/app-32.htm>
- [70] VDI Richtlinie 2100, Blatt 3, Beuth Verlag, Berlin, Deutschland (2002), Messen gasförmiger Verbindungen in der Außenluft; Messen von Innenraumluftverunreinigungen; Gaschromatographische Bestimmung organischer Verbindungen; Aktive Probenahme durch Anreicherung auf Sorbentien; Thermo-desorption
- [71] W. G. Cady, *Piezoelectricity*, Dover Publications Inc., New York, USA (1964)



- [72] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner, Stuttgart, Deutschland (1996)
- [73] G. Sauerbrey, Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, *Zeitschrift für Physik* (1959), **155**, 206–222
- [74] C. K. O. Sullivan, G. G. Guilbault, Review commercial quartz crystal microbalances – theory and applications, *Biosensors & Bioelectronics* (1999), **14**, 663–670
- [75] R. Lucklum, P. Hauptmann, The Generalized Acoustic Load Concept for QCM - Mass Sensitivity, Viscoelasticity and Other Phenomena, in *The 16th European Conference on Solid-State Transducers*, Band 1, Prag, Tschechische Republik, 2002 Seiten 7–9, Paper M2A1
- [76] R. Lucklum, C. Behling, P. Hauptmann, Role of Mass Accumulation and Viscoelastic Film Properties for the Response of Acoustic-Wave-Based Chemical Sensors, *Analytical Chemistry* (1999), **71**, 2488–2496
- [77] P. Boeker, Die Objektivierung des Geruchseindrucks, Universität Bonn (2003), Habilitationsschrift
- [78] P. Boeker, O. Wallenfang, G. Horner, Mechanistic model of diffusion and reaction in thin sensor layers – the DIRMAS model, *Sensors and Actuators B* (2002), **83**, 202–208
- [79] F. L. Dickert, A. Hauschild, V. Kuschow, M. Reif, H. Stathopoulos, Mass sensitive detection of solvent vapors. Mechanistic studies on host-guest sensor principles by FT-IR spectroscopy and BET adsorption analysis, *Analytical Chemistry* (1996), **69**, 1058–1061
- [80] E. T. Zellers, M. Oborny, R. Thomas, A. Ricco, G. C. Frye-Manson, G.-Z. Zhang, C. Pugh, Shape-Selectivity with Liquid Crystal and Side-chain Liquid Crystalline Polymer SAW Sensor Interfaces, in *Euroensors XIII Book of Abstracts*, Delft University of Technology; Electronic Instrumentation Laboratory; Mekelweg 4 2628 CD Delft; The Netherlands, 1999 Seiten 73–74, Paper 4P22
- [81] J. Nieß, T. Hamacher, P. Schulze Lammers, E. Weber, P. Boeker, A miniaturized thermal desorption unit for chemical sensing below odor threshold, *Sensors and Actuators B* (2003), **95**, 1–5
- [82] T. Hamacher, J. Nieß, P. Schulze Lammers, B. Diekmann, P. Boeker, Online odour measurement close to the odour threshold with a QMB sensor system with integrated preconcentration unit, in *The 16th European Conference on Solid-State Transducers*, Band 1, Czech Technical University; Faculty

- of Electrical Engineering; Department of Measurement; Trhnicka 2, Prague 6-Devjvice, Czech Republik, Prague, 2002 Seiten 15–16, ISBN 80-01-02576-4
- [83] A. S. Yuwono, P. Boeker, P. Schulze Lammers, Detection of odour emmissions from a composting facility using a QCM sensor array, *Analytical and bioanalytical Chemistry* (2003), **375**, 1045–1048
- [84] A. S. Yuwono, T. Hamacher, J. Nieß, P. Boeker, P. Schulze Lammers, Odour measuring system using a mass sensitive sensor array ant its performance improvement, in *The Second World Engineering Congress*, Kuching, Sarawak, Malaysia, 2002
- [85] A. S. Yuwono, T. Hamacher, P. Boeker, P. Schulze Lammers, Odour Pollution in the environment: Development of a measuring system, in *International Conference on Tropical Agriculture*, Bonn, 2001 Seite 56
- [86] K. Blömeke, *Anreicherung von Methylisothiocyanat für den Nachweis mit der Quarz-Mikro-Waage*, Diplomarbeit, Institut für Theoretische und Physikalische Chemie, Universität Bonn, Deutschland (2001)
- [87] P. Boeker, T. Hamacher, D. Mannebeck, P. Wimmer, G. Horner, Methodik und Technik der Online-Geruchsmessung, *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* (2003), **63**, 283–289
- [88] J. Nieß, T. Hamacher, P. Schulze Lammers, E. Weber, P. Boeker, A miniaturized thermal desorption unit for chemical sensing below odor threshold, in *The 16th European Conference on Solid-State Transducers*, Band 3, Czech Technical University; Faculty of Electrical Engineering; Department of Measurement; Trhnicka 2, Prague 6-Devjvice, Czech Republik, Prague, 2002 Seiten 581–582, ISBN 80-01-02576-4

# Veröffentlichungen

J. Nieß, T. Hamacher, P. Schulze Lammers, E. Weber, P. Boeker, A miniaturized thermal desorption unit for chemical sensing below odor threshold, *The 16th European Conference on Solid-State Transducers*, Prag 2002

J. Nieß, T. Hamacher, P. Schulze Lammers, E. Weber, P. Boeker, A miniaturized thermal desorption unit for chemical sensing below odor threshold, *Sensors and Actuators B*, (2003), 95 (1–3), 1–5

T. Hamacher, J. Nieß, P. Schulze Lammers, B. Diekmann, P. Boeker, Online odour measurement close to the odour threshold with a QMB sensor system with integrated preconcentration unit, *The 16th European Conference on Solid-State Transducers*, Prag 2002

T. Hamacher, J. Nieß, P. Schulze Lammers, B. Diekmann, P. Boeker, Online odour measurement close to the odour threshold with a QMB sensor system with integrated preconcentration unit, *Sensors and Actuators B*, (2003), 95 (1–3), 39–45

J. Nieß, T. Hamacher, P. Boeker, E. Weber, Desorption phenomena of a gas enrichment unit for using sensors below odor threshold, *The 17th European Conference on Solid-State Transducers*, Guimarães (Portugal) 2003

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Johannes Nieß  
Brunnenstr. 48  
D-53123 Bonn  
geb. am 10.11.1972 in Bonn

## Studium

Aug. 1982 - Jul. 1991 Gymnasium "Collegium Josephinum" in Bonn  
Okt. 1992 - Jan. 1999 Studium der Chemie an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Nebenfächer Physik und Technische Chemie  
Apr. 1998 - Jan. 1999 Diplomarbeit "Entwicklung und Charakterisierung eines Adsorbers zur Anreicherung von Ammoniak für die Sensorik", Arbeitsgruppen Prof. Bargon (Physikalische Chemie) und Prof. Schulze Lammers (Landtechnik)  
seit Okt. 1999 Dissertation "Supramolekulare Sensoren und Anreicherung von biogenen Geruchsstoffen für die elektronische Olfaktometrie" am Inst. f. Org. Chemie der TU Bergakademie Freiberg unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. E. Weber, Herrn Prof. Dr.-Ing. Schulze Lammers und Dr. Boeker (beide Universität Bonn)

## Praktika

Aug. 1992 - Sep. 1992 Qualitätssicherungs-Labor der Dynamit Nobel AG, Troisdorf  
Apr. 1993 - Mai 1993 Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt der Landwirtschafts-Kammer Rheinland  
Feb. 1999 - Mai 1999 Texas A&M University, College Station, Texas, USA: Forschungs-Aufenthalt auf dem Gebiet der Gas-Sensorik

# Danksagung

Herrn Prof. Dr. E. Weber danke ich für die interessante Aufgabenstellung und die auch aus der Ferne stets gute Betreuung.

Herrn Prof. Dr.-Ing. P. Schulze Lammers danke ich für die Übernahme des Gutachtens, die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und der sonstigen Infrastruktur in Bonn.

Für die das dritte Gutachten danke ich Prof. Dr. M. Otto.

Herrn Dr. rer. nat. habil. P. Boeker danke ich für die Betreuung in Bonn und viele wissenschaftliche Diskussionen.

Dr. Silke Winter danke ich für die vielen Synthesen der pyridinhaltigen Komplexe und ihr Einverständnis zur Übernahme der Grafiken zu den Röntgenkristallstrukturen.

Jan Marten gilt mein Dank für die Synthese der Hydrazone und die Diskussionen zu ihrer Struktur.

Für die thermogravimetrische Untersuchung der Adsorbentien möchte ich mich bei Dr. J. Seidel bedanken.

Bei T. Hamacher und und A. S. Yuwono bedanke ich mich für die stets gute Zusammenarbeit und Diskussion in Labor und Büro. Auch die Messungen zur Kopplung von Adsorber und Quarzmikrowaage, sowie die das Beispiel des Praxisversuches wären ohne sie nicht so einfach zustande gekommen.

Der Werkstatt des Instituts für Landtechnik in Bonn gilt mein Dank für die Herstellung vieler Teile der Thermodesorptionseinheit und des Bubblers.