

Detektion flüchtiger organischer Verbindungen mittels Ionenmobilitätsspektrometrie und deren Kopplung mit Multi-Kapillar-Gas-Chromatographie

Vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

von

Diplom-Chemikerin Stefanie Sielemann

Dortmund 1999

Referent:

Prof. Dr. D. Klockow

Korreferent:

Prof. Dr. T.N. Mitchell

Tag der mündlichen Prüfung:

11. November 1999

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelle Grundlagen	5
2.1	Ionenmobilitätsspektrometrie	5
2.1.1	Allgemeines Prinzip	5
2.1.2	Funktion und Komponenten	5
2.1.3	Ionenmobilität in Gasen	7
2.1.4	Ionisationsmethoden	10
2.1.4.1	Ionisation mittels radioaktiver Strahlungsquellen	10
2.1.4.2	Ionisation mittels UV-Strahlungsquellen	13
2.2	Gas-Chromatographische Trennungen	14
2.2.1	Der Kovats-Index	16
2.2.2	Kopplung von Gas-Chromatographie und Ionenmobilitätsspektrometrie	17
2.2.3	Multi-Kapillarsäulen	17
2.3	Testgase und ihre Herstellung	19
2.3.1	Statische Verfahren	20
2.3.2	Dynamische Verfahren	21
2.3.2.1	Exponentielle Verdünnung	21
2.3.2.2	Permeation	21
2.4	Abtrennung flüchtiger organischer Verbindungen aus verschiedenen Medien	22
3	Experimenteller Aufbau	23
3.1	Testgaserzeugung	23
3.1.1	Testgasflasche	23
3.1.2	Flasche zur Exponentiellen Verdünnung	23
3.1.3	Permeationsstand	24
3.2	Abtrenneinheit	25
3.3	Ionenmobilitätsspektrometer	26
3.3.1	ISAS-Ionenmobilitätsspektrometer	26
3.3.2	AVM	28
3.3.3	Kopplung von Multi-Kapillarsäulen mit den Ionenmobilitäts-spektrometern	29
3.3.3.1	ISAS-Ionenmobilitätsspektrometer	29
3.3.3.2	AVM	31
4	Material und Methode	32
4.1	Chemikalien	32
4.2	Geräte	33

4.3	Bestimmung der Säulenparameter der MCC N5	33
4.3.1	Kovats-Indices	33
4.3.2	Trennstufenhöhe	34
4.4	Durchführung der qualitativen und quantitativen Bestimmungen	34
4.4.1	⁶³ Ni-IMS	34
4.4.2	UV-IMS	34
4.4.3	MCC-UV-IMS	35
4.4.4	AVM	36
4.4.5	MCC-AVM	36
4.4.6	Abtrennung von VOC aus wäßriger Matrix	37
4.4.7	Datenerfassung und Auswertung	37
5	Ergebnisse und Diskussion	39
5.1	Testgase flüchtiger organischer Verbindungen	39
5.1.1	Testgasflasche	39
5.1.2	Exponentielle Verdünnung	40
5.1.3	Permeationsraten	42
5.2	Messung einzelner VOC mittels IMS	49
5.2.1	Reproduzierbarkeit der Ionenmobilitätsspektren	49
5.2.2	Auswahl der zu vermessenden Substanzen	51
5.2.3	IMS mit radioaktiven Strahlungsquellen	53
5.2.3.1	Alkane	53
5.2.3.2	Alkohole	55
5.2.3.3	Aromaten	58
5.2.3.4	Chlorierte Verbindungen	60
5.2.3.5	Pyridine	63
5.2.3.6	Phenolische Verbindungen	65
5.2.3.7	Ketone	70
5.2.4	IMS mit UV-Strahlungsquellen	71
5.2.4.1	Alkane	71
5.2.4.2	Alkohole	72
5.2.4.3	Aromaten	74
5.2.4.4	Chlorierte Verbindungen	76
5.2.4.5	Pyridine	77
5.2.5	Vergleich der mittels IMS mit unterschiedlichen Ionisationsquellen bestimmten reduzierten Mobilitäten der VOC	78
5.2.5.1	Alkane	78

5.2.5.2	Alkohole.....	78
5.2.5.3	Aromaten.....	78
5.2.5.4	Chlorierte Verbindungen.....	79
5.2.5.5	Pyridine	79
5.3	Parameter der Multi-Kapillarsäulen	79
5.3.1	Trennstufenhöhe.....	80
5.3.2	Kovats-Indices	82
5.4	Multi-Kapillarsäulen zur Trennung von Testgasgemischen	83
5.4.1	Detektion mittels UV-IMS ^[PID] und UV-IMS	86
5.4.1.1	Alkane	86
5.4.1.2	Chlorierte Alkene.....	87
5.4.1.3	Aromaten.....	88
5.4.1.4	Komplexere Gemische mit Substanzen unterschiedlicher Substanzklassen.....	89
5.4.2	Detektion mittels AVM.....	90
5.5	Kalibrierungsergebnisse mit VOC-Testgasen.....	92
5.5.1	Kalibrierung von UV-IMS.....	92
5.5.1.1	UV-IMS mit einer Driftstrecke von 6 cm.....	93
5.5.1.2	UV-IMS mit einer Driftstrecke von 12 cm.....	97
5.5.2	Kalibrierung von MCC-UV-IMS ^[PID]	99
5.5.2.1	Einzelverbindungen	99
5.5.2.2	Gasgemische	101
5.5.3	Kalibrierung von MCC-UV-IMS	104
5.5.3.1	Einzelverbindungen	104
5.5.3.2	Gasgemische	106
5.6	Anwendung des Meßsystems MCC-UV-IMS zur Analyse eines industriellen Prozeßabwassers.....	108
6	Zusammenfassung.....	115
7	Ausblick	118
8	Literatur.....	120
9	Abkürzungsverzeichnis	132

1 Einleitung

Flüchtige organische Verbindungen (VOC), die in Böden, Luft sowie in Oberflächen- und im Grundwasser vorkommen, können in bestimmten Fällen für den Menschen und die Umwelt ein besonderes Risiko darstellen.

Der Eintrag von VOC in die verschiedenen Umweltkompartimente kann beispielsweise über Lösungsmittel (z.B. zur Metallentfettung), den Kraftfahrzeugverkehr (z.B. unverbrannter Kraftstoff im Abgas sowie Verluste beim Abfüllen, Lagern und Transport) und Industrieprozesse (z.B. Raffinerien) erfolgen ^[1]. Einige VOC sind toxisch und darüber hinaus karzinogen (z.B. Benzol) und weisen eine relativ schwere biologische Abbaubarkeit auf ^[2]. Hinsichtlich des chemischen Abbaus besonders langlebig sind vollhalogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe. Deren Langlebigkeit führt dazu, daß sie von ihrem Emissionsort bis in die Stratosphäre transportiert werden können und dort zum signifikanten Abbau von Ozon führen. Flüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Benzol und Toluol, werden bereits in der Troposphäre Photochemisch konvertiert, und zwar zu Phenolen^[3,4,5].

Aufgrund ihrer Flüchtigkeit und nicht zu vernachlässigenden Wasserlöslichkeit findet ein schneller Übergang von VOC zwischen Atmo-, Pedo- und Hydrosphäre statt, so daß diese Stoffe über die Erdoberfläche bis in das Grundwasser gelangen können ^[6,7]. Treten hier hohe Konzentrationen auf, können die Selbstreinigungsprozesse der Umwelt aber auch versorgungstechnisch relevante Prozesse, wie die Trinkwasseraufbereitung, beeinträchtigt werden. Beispielsweise konnten in belastetem Trinkwasser Benzol, Dichlorethen, Styrol und Toluol nachgewiesen werden ^[3,8].

Aufgrund des breiten Spektrums an unterschiedlichen Medien (Boden, Wasser, Luft), in denen die Kenntnis möglicher Kontaminationen mit VOC von besonderer Bedeutung ist, spielt die Verfügbarkeit von schnellen und kostengünstigen Verfahren zur Bestimmung der Konzentrationen bzw. ständigen Kontrolle dieser Verbindungen eine wichtige Rolle ^[9].

Die zur Bestimmung der VOC überwiegend eingesetzte Technik ist die Kopplung eines gas-chromatographischen Systems mit unterschiedlichen Detektoren: Elektro-neneinfang-, Flammenionisations- oder Photoionisationsdetektoren werden zur quantitativen Bestimmung, Massenspektrometer und IR-Spektrometer darüber hinaus auch zur Identifizierung der untersuchten Substanzen genutzt ^[10-14]. In einigen

Fällen ist aufgrund zu geringer Konzentrationen von VOC eine vorherige Voranreicherung durch geeignete Verfahren nötig^[15].

Die verwendeten Techniken sind oftmals sehr kostenintensiv und nur im Labor einsetzbar. Sie weisen zudem den Nachteil auf, daß bei der Probenahme durch Artefakte systematische Fehler eingeschleppt werden und somit nicht die reale vor-Ort-Konzentration bestimmt werden kann.

Eine Technik, die das Potential für ein schnelles „Screening“ gasförmiger Verbindungen ohne aufwendige Probenvorbereitung hat, ist die Ionenmobilitätsspektrometrie^[16,17]. Die hierzu eingesetzten Ionenmobilitätsspektrometer (IMS) sind zumeist relativ kleine und leichte sowie kostengünstige Analysengeräte, die bei Umgebungstemperatur und -druck betrieben werden. Sie erlauben die sichere Detektion gasförmiger organischer Verbindungen im unteren $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -Bereich und zeichnen sich durch kurze Analysenzeiten und die Möglichkeit für kontinuierliche vor-Ort-Messungen aus^[18].

Trotz der Einführung der Ionenmobilitätsspektrometrie durch Cohen und Karasek^[16] bereits im Jahre 1970 ist die Präsenz der IMS in den Laboratorien und damit die Anzahl der Applikationen zur Zeit noch gering. Die meisten Anwendungen lagen zunächst im militärischen und forensischen Bereich, hierbei im besonderen bei der Detektion chemischer Kampfstoffe^[19], Sprengstoffe^[20,21] und Anästhetika^[22]. Instrumentelle Weiterentwicklungen und die Möglichkeit, IMS für Prozeßüberwachungen und on-line-Messungen vor-Ort einzusetzen, ließ das Interesse an der Verwendung von IMS zur Detektion unterschiedlicher chemischer Substanzklassen - Nikotin^[23], Alkane^[24], Alkohole^[25], halogenierte aliphatische und aromatische Verbindungen^[26,27], Nitrosamine^[28] und Nitroaromaten^[29], Ammonium^[30], Polymere^[31] - wachsen. Die Anwendung der Ionenmobilitätsspektrometrie in Produktionsprozessen beinhaltet z.B. die Detektion von Bakterien in Nahrungsmitteln^[32], des Ausgasens von Polymeren in der Halbleiterindustrie^[33], von Ethanol in Bier und der Hefegärung^[34] und die Charakterisierung frischer Kräuter und handelsüblicher Gewürzmischungen^[35]. Zur Detektion von Sprengstoff^[36] bei der Gepäckkontrolle an Flughäfen und zum Aufspüren von Drogen^[37,38] werden ebenfalls IMS eingesetzt.

Als Ionisationsquellen werden in den meisten kommerziell erhältlichen IMS radioaktive Strahlungsquellen (z.B. ^{63}Ni , ^3H) eingesetzt. Diese bieten die Vorteile, daß es sich

bei ihnen um sowohl mechanisch als auch physikalisch sehr stabile Ionisationsquellen handelt, keine zusätzliche Spannungsversorgung benötigt wird und sowohl positive als auch negative Ionen detektiert werden können. Nachteile zeigen sich jedoch hinsichtlich der Regularien beim Umgang mit radioaktiven Materialien, der in einigen Fällen auftretenden Überlagerungen von Analytionenpeaks durch Peaks der Reaktionen und des durch die Anzahl der Reaktionen begrenzten linearen Teil des Arbeitsbereiches, der eine, in einigen Fällen zwei Größenordnungen beträgt. Bis heute sind nur wenige Daten über quantitative Bestimmungen mittels IMS verfügbar. Die Nachweisgrenzen von IMS mit radioaktiven Strahlungsquellen liegen z.B. für halogenierte organische Verbindungen absolut bei 100 pg bis 1 ng^[17] und relativ bei Konzentrationen bis herunter zu 100 ppt_v^[39]. Kommerziell erhältliche IMS weisen dabei relative Standardabweichungen zwischen 5 und 15 % auf^[17].

Als Alternative hierzu wurden IMS mit UV-Lampen (UV-IMS) als Ionisationsquelle eingesetzt, die einen wesentlich höheren linearen Arbeitsbereich aufweisen und genehmigungsfreie Messungen vor-Ort erlauben^[40]. Die bisherigen Untersuchungen mittels UV-IMS beschränken sich jedoch zumeist auf die Bestimmungen aromatischer Verbindungen^[40]. Die Nachweisgrenzen liegen im Bereich von ca. 10 ppb_v (z.B. bei 12 ppb_v für p-Xylol in Stickstoff).

In der hier vorgestellten Arbeit wird der Einsatz von am Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS) entwickelten und aufgebauten IMS für die Messung unterschiedlicher VOC, die im Rahmen eines von der europäischen Union geförderten Projektes ausgewählt wurden, beschrieben.

Um VOC mittels IMS qualitativ detektieren und quantitativ bestimmen zu können, ist es notwendig, über Testgase der ausgewählten Substanzen zu verfügen. Hierzu sollten geeignete Testgasquellen aufgebaut und auf ihre Funktion hin überprüft werden. Die ausgewählten Verfahren sollten es ermöglichen, variable Konzentrationen von VOC bis in den unteren ppb_v Bereich reproduzierbar und mit möglichst hoher Genauigkeit zu erzeugen.

Ein Ziel der Arbeit war es, zunächst mittels IMS mit verschiedenen Ionisationsquellen (UV-Strahlungsquellen, radioaktive Strahlungsquellen) qualitative Untersuchungen an unterschiedlichen, einzelnen VOC vorzunehmen, um dadurch Kenntnisse über die reduzierten Mobilitäten der hierbei erzeugten Ionen in Abhängigkeit von ihrer chemi-

schen Substanzklasse zu gewinnen. Die ermittelten Ergebnisse sollten mit Literaturdaten und mit denen verglichen werden, die mit Hilfe eines kommerziellen IMS mit radioaktiver Strahlungsquelle erhalten wurden.

Das UV-IMS sollte ebenfalls für die Messung von Gemischen eingesetzt werden. Da es aufgrund von oftmals auftretenden Ionen-Ionen-Wechselwirkungen und Überlappungen der Peaks durch eine unzureichende Auflösung nicht möglich ist, einzelne Substanzen im Gemisch zu bestimmen, ist in diesen Fällen eine Vortrennung notwendig. Um Trennungen in einer sehr kurzen Zeit (von einigen Sekunden bis zu wenigen Minuten) bei Umgebungstemperatur realisieren zu können, sollten Multi-Kapillarsäulen (MCC) mit den UV-IMS gekoppelt werden (MCC-UV-IMS).

Für MCC, die hinsichtlich Polaritäten der stationären Phasen sowie optimaler Trägergasflußraten unbekannt waren, sollte zuvor eine Charakterisierung mittels eines hierzu am ISAS aufgebauten Photoionisationsdetektors (ISAS-PID) durchgeführt werden.

Um sowohl den linearen Arbeitsbereich als auch die Nachweisgrenzen für Messungen mit den UV-IMS bestimmen zu können, sollte das Meßsystem für einzelne VOC mittels der zur Verfügung stehenden Testgase kalibriert werden. Die quantitative Bestimmung von einzelnen VOC sowie von VOC in Gemischen sollte ebenfalls mittels MCC-UV-IMS durchgeführt werden.

Abschließend sollte das hier für die Detektion von VOC entwickelte Meßsystem für die Analyse kontaminierter Wässer eingesetzt werden. Zur Detektion und Bestimmung der gelösten VOC war es zuvor notwendig, eine geeignete Methode zur Abtrennung der Analyten aus dem Gasraum zu entwickeln und apparativ aufzubauen.

2 Experimentelle Grundlagen

2.1 Ionenmobilitätsspektrometrie

2.1.1 Allgemeines Prinzip

Die Ionenmobilitätsspektrometrie, die erstmals 1970 unter dem Namen Plasma-Chromatographie bekannt geworden ist ^[16], zeichnet sich durch niedrige Nachweisgrenzen (unterer ppb_v-Bereich), kurze Analysenzeiten und die Detektierbarkeit unterschiedlicher chemischer Substanzklassen bei Umgebungsdruck aus.

In der Ionenmobilitätsspektrometrie werden in einem Trägergas vorliegende Analytmoleküle durch geeignete Ionisationsquellen (z.B. radioaktive Strahlungsquellen, UV-Strahlungsquellen, Teilentladungen) bei Umgebungsdruck ionisiert. Durch ein sich periodisch öffnendes Gitter gelangen Schwärme der erzeugten Ionen in die Driftstrecke des IMS, in der ein äußeres, möglichst homogenes elektrisches Feld etabliert wird. Die Ionen wandern entlang der Feldlinien entgegen der Strömungsrichtung eines Gases, dem sogenannten Driftgas, in Richtung einer Elektrode und erzeugen dort beim Auftreffen ein elektrisches Signal, welches verstärkt wird und zu dem Ionenmobilitätsspektrum führt. Die mittlere Zeit, die die Ionen benötigen, um eine bestimmte Wegstrecke zurückzulegen, ist durch die Anzahl der ständigen Zusammenstöße mit den neutralen Driftgasmolekülen bestimmt. Ionen gleicher Ladung aber unterschiedlicher Masse und/oder Struktur erreichen dabei unterschiedliche Geschwindigkeiten und werden somit getrennt.

2.1.2 Funktion und Komponenten

Zu den Hauptkomponenten eines IMS gehören der Ionisationsraum, in dem die Ionen erzeugt werden, die Driftstrecke zu ihrer Trennung und die Faraday-Platte zur Aufnahme der Ladung der Ionen (Abb. 1). Wesentliche weitere Elemente sind das Probeneinlaßsystem, das Schaltgitter sowie das Aperturgitter.

Das Probeneinlaßsystem dient der kontrollierten Zuführung der zu untersuchenden Analyten in den Ionisationsraum des IMS. Je nach Analysenproblem gehören hierzu Systeme mit Septen zur Spritzeninjektion ^[41], kontinuierlicher Zuführung nach exponentieller Verdünnung ^[42], Permeation oder Diffusion ^[43,44], sowie Einlaßsysteme, die die thermische Desorption ^[45] oder die Desorption mittels Laser ^[31,46,47] nutzen. Trag-

bare Spektrometer, die direkt die Umgebungsluft ansaugen, verfügen zumeist über ein Membraneinlaßsystem, um zu vermeiden, daß Partikel und Feuchtigkeit ins IMS gelangen ^[48].

Die im Ionisationsraum erzeugten Ionenschwärme (in Abb. 1 die Ionen A^+ , B^+ und C^+) gelangen durch das sich periodisch öffnende Schaltgitter in die Driftstrecke. Hierfür wird entweder ein Bradbury-Nielsen-Gitter ^[49], bei dem sich die Gitterdrähte in einer Ebene befinden, oder eine Anordnung nach Tyndall ^[50] eingesetzt. Das Tyndall-System besteht aus zwei Gittern mit parallelen Drähten, die in einem Abstand von ca. 1 mm angeordnet sind. Das Gitter ist geschlossen, wenn zwischen den Gitterdrähten ein elektrisches Feld errichtet wird, welches senkrecht zu dem in der Driftstrecke anliegenden Feld gerichtet ist.

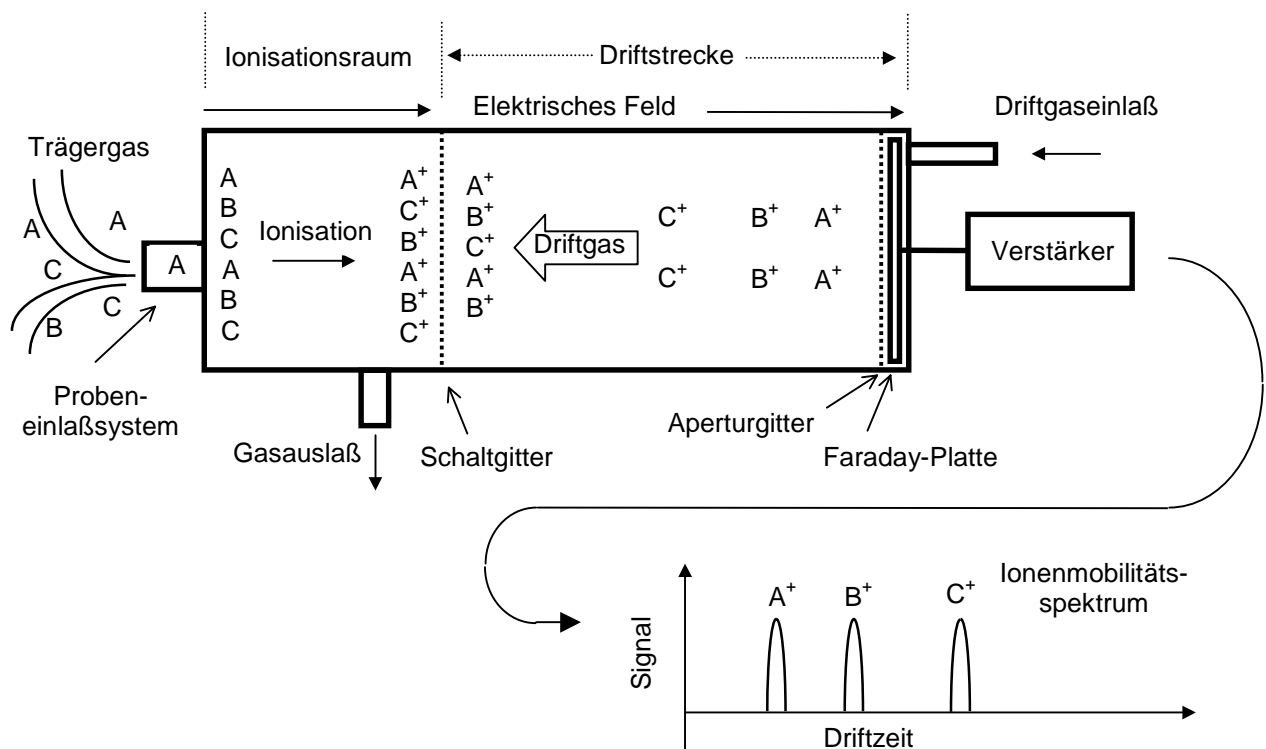


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Ionenmobilitätsspektrometers

Die Ionenschwärme wandern unter dem Einfluß des in der einige cm bis einige 10 cm langen Driftstrecke erzeugten elektrischen Feldes von typischerweise zwischen 200 und 500 V/cm in Richtung einer Elektrode, der sogenannten Faraday-Platte ^[51]. Die Driftstrecke besteht zumeist aus Schichten von Metall- und Isolatorringen (Glas, Keramik, Teflon), wobei die Homogenität des elektrischen Feldes durch

das Verhältnis des Radius der Metallringe zu ihrem Abstand bestimmt wird ^[16,18]. Der durch das Auftreffen der Ionen auf die Faraday-Platte erzeugte Strom, welcher mittels eines Strom/Spannungswandlers verstärkt wird, bildet das Meßsignal. Vor der Faraday-Platte befindet sich ein Aperturgitter, welches zu einer kapazitiven Entkopplung der Ionen in der Driftstrecke und der Faraday-Platte führt.

Die Einleitung des Driftgases kann auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen: Bei der unidirektionalen Driftgasführung wird es entgegen der Wanderungsrichtung der driftenden Ionen über einen Einlaß an der Faraday-Platte in die Driftstrecke eingeleitet und im Ionisationsraum nach außen geführt. Strömt es zusätzlich aus Richtung des Einlaßsystems zum Schaltgitter wird von bidirektionaler Driftgasführung gesprochen ^[52].

2.1.3 Ionenmobilität in Gasen

Die mittlere Geschwindigkeit v_d der Ionen wird von der Anzahl der Zusammenstöße der Ionen mit den neutralen Molekülen des Driftgases bei Umgebungsdruck bestimmt und ist, vorausgesetzt das in der Driftstrecke erzeugte elektrische Feld E_d ist nicht zu groß, direkt proportional zu E_d ^[51,53-56].

$$v_d = K * E_d . \quad (1)$$

Der Proportionalitätskoeffizient K bezeichnet die Mobilität der Ionen. Aus der Länge l_d der Driftstrecke, der Zeit t_d , die die Ionen zum Erreichen der Faraday-Platte benötigen, und dem elektrischen Feld E_d läßt sich gemäß (2) die Mobilität K der gebildeten Ionen bestimmen:

$$K = \frac{l_d}{t_d * E_d} . \quad (2)$$

Die Mobilität K ist umgekehrt proportional zur Moleküldichte N des Driftgases. Eine Änderung der Temperatur T bei konstantem Druck p führt nach dem idealen Gasgesetz zu einer Änderung der Moleküldichte N . Bei einer Erhöhung der Temperatur nimmt N ab, wodurch die Geschwindigkeit v_d und damit die Mobilität K der Ionen zunimmt ^[57,58]. Eine bessere Vergleichbarkeit von Meßergebnissen gewährleistet daher die reduzierte Mobilität K_0 , die zusätzlich die Einflüsse der Temperatur T und des Druckes p in der Driftstrecke berücksichtigt:

$$K_0 = K \left(\frac{p}{p_0} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right). \quad (3)$$

mit $p_0 = 101,3 \text{ kPa}$ und $T_0 = 273 \text{ K}$. Aus der von Revercomb und Mason ^[54] entwickelten Gleichung lässt sich auf der Basis der gaskinetischen Gesetze die Mobilität der Ionen wie folgt berechnen:

$$K = \frac{3}{16} \frac{q}{N} \left(\frac{m + M_m}{m M_m} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{k_B T_{eff}} \right)^{1/2} \frac{(1 + \gamma)}{\Omega_d(T_{eff})}. \quad (4)$$

Dabei kennzeichnet q die Ladung des Ions, m die Ionenmasse, M_m die Masse der neutralen Driftgasmoleküle, k_B die Boltzmann-Konstante, T_{eff} die Temperatur des Gases, γ einen Korrekturfaktor, der für $m > M_m$ kleiner 0.02 ist, und $\Omega_d(T_{eff})$ den Stoßquerschnitt zwischen Ion und Gasmolekül, welcher von der Temperatur abhängt.

Nach Gleichung (4) ist die Mobilität also abhängig von der Masse und umgekehrt proportional zu der Größe der Ionen und es gilt ^[54]:

$$K^{-1} \propto \mu^{1/2} * \Omega_d, \quad (5)$$

wobei die Masse durch die reduzierte Masse μ ($\mu = \frac{m M_m}{m + M_m}$) und die Größe durch

Ω_d wiedergegeben wird. Für atomare Ionen ist Ω_d nahezu konstant und die Mobilität wird nur von der reduzierten Masse μ kontrolliert. Bei schweren Ionen (Molekülionen) ist μ nahezu konstant ($\mu \approx M_m$, wenn $m \gg M_m$) und die Mobilität wird durch Ω_d bestimmt. Nimmt bei Molekülionen der Stoßquerschnitt zu, führt dies zu einer Abnahme der Geschwindigkeit der Ionen und damit zu einer Abnahme der Mobilität. Als Folge unterschiedlicher Stoßquerschnitte isomerer organischer Verbindungen ist es daher möglich, solche Verbindungen mittels Ionenmobilitätsspektrometrie voneinander zu unterscheiden. So demonstrierten Kane und Karasek ^[59] die Trennung von Isomeren am Beispiel von 3-Bromnitrobenzol und 4-Bromnitrobenzol, während Carr ^[60] diese Möglichkeit am Beispiel dihalogener Benzole zeigte.

Die für unterschiedliche Ionenarten spezifische Driftzeit wird weiterhin durch die Diffusion beeinflusst, und es kommt bei gleichartigen Ionen an Stelle einer diskreten Driftzeit zu einer Driftzeitverteilung. Das Verhältnis zwischen der Diffusion und der

Mobilität K kann durch die Nernst-Townsend-Einstein Beziehung (6) beschrieben werden:

$$K = qD / k_B T , \quad (6)$$

wobei D den Diffusionskoeffizienten kennzeichnet. Die Nernst-Townsend-Einstein Beziehung gilt für Gase und Flüssigkeiten und hier alle Systeme, in denen sowohl der elektrische Feld- als auch der Konzentrationsgradient gering ist und sich das System somit nahezu im Gleichgewicht befindet ^[54].

Gelangt ein Ionenschwarm durch das Gitter in die Driftstrecke führt die Diffusion zu einer gaußförmigen Verteilung der Ionen. Die Ionenkonzentration n_I an einem Ort x in der Driftstrecke und nach einer Zeit t kann mit folgender Gleichung (7) beschrieben werden:

$$n_I(x, t) = \frac{n_0}{2(\pi Dt)^{1/2}} e^{-(x-x_d)^2 / 4Dt} . \quad (7)$$

Hierbei ist $x_d = v_d * t$ die Position des Peakmaximums, also die mittlere von den Ionen zurückgelegte Driftstrecke, und n_0 die maximale Ionendichte des in die Driftstrecke gelangten Ionenschwarms.

Neben der Diffusion hat auch die Art des Driftgases und die durch Ionen-Molekül-Reaktionen bedingte Bildung von Clusterionen Einfluß auf die Driftzeit der Ionen. Es zeigte sich, daß sich die reduzierte Mobilität K_0 in Abhängigkeit von der Polarisierbarkeit des Driftgases ändert ^[54]. Bei Driftgasen mit einer hohen Polarisierbarkeit, wie z.B. Kohlendioxid (CO_2), nehmen die elektrostatischen Kräfte zwischen den Analyt-Ionen und dem induzierten Dipolmoment der Moleküle des Driftgases zu. Dies führt zu einer Zunahme der Stöße und zu einer Zunahme der Geschwindigkeit der Ionen. Dieser bei der Verwendung von CO_2 als Driftgas zu beobachtende Effekt ist jedoch nicht nur auf eine erhöhte Anzahl von Stößen in der Driftstrecke, sondern auch auf die Bildung von Clusterionen erhöhter Masse zurückzuführen ^[61]. Ein ähnlicher Effekt resultiert aus der Anlagerung von im Driftgas vorhandenen Wassermolekülen an die Analyt-Ionen, welcher zu einer Verschiebung der Driftzeiten zu höheren Werten führt. Dieser Einfluß kann durch eine Reduzierung der Feuchtigkeit des verwendeten Driftgases mit geeigneten Trockenmitteln oder auch durch eine höhere Betriebstemperatur der IMS verringert werden. Entscheidend ist jedoch, daß die Zusammensetzung

des Driftgases während der Messungen konstant gehalten werden muß, damit reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden können.

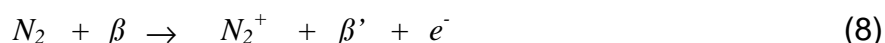
2.1.4 Ionisationsmethoden

Die in IMS zumeist verwendete Ionisationsmethode ist die mittels einer radioaktiven Strahlungsquelle. Um die Verwendung solcher Quellen zu vermeiden, wurden seit Anfang der 80er Jahre alternative Ionisationsmethoden eingeführt (UV-Strahlungsquellen ^[40,62,63], Elektrospray ^[64-67], Laser ^[68-71], Teilentladungen ^[72]).

Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit wurden zur Ionisation der ausgewählten organischen Verbindungen IMS mit radioaktiven Strahlungsquellen und IMS mit UV-Strahlungsquellen, die sich besonders für die Detektion ungesättigter und aromatischer Verbindungen eignen, verwendet. Die jeweils ablaufenden Ionisationsprozesse werden im folgenden näher betrachtet.

2.1.4.1 Ionisation mittels radioaktiver Strahlungsquellen

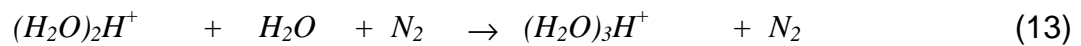
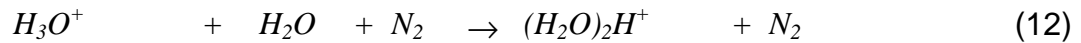
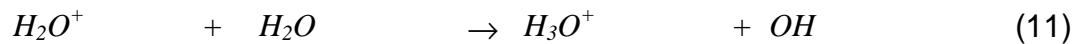
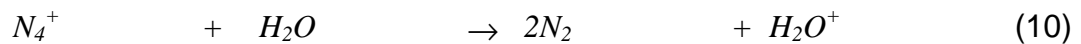
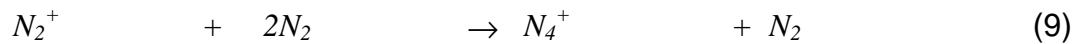
Bei der Ionisation mittels einer ⁶³Ni-Strahlungsquelle werden β -Teilchen mit einer maximalen Energie von 67 keV (bei ³H 18 keV) emittiert, die bei der Kollision mit Gasmolekülen zu deren Ionisation führen. Wird Stickstoff als Träger- bzw. Driftgas verwendet, wird für die Bildung eines Ionenpaares durchschnittlich eine Energie von 35 eV benötigt. Die Ionisationsgrenze von N₂ liegt zwar bei 15.58 eV, doch wird ein großer Teil der Energie der β -Teilchen in kinetische Energie der gebildeten Ionen (Elektronen) umgewandelt ^[73]:



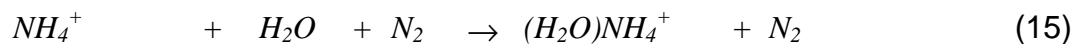
wobei β' einem β -Teilchen mit reduzierter Energie entspricht.

Der ionisierte Stickstoff initiiert mit den im Träger- bzw. Driftgas vorhandenen Spuren von Wassermolekülen eine Serie von Reaktionen, wobei hauptsächlich Ionen der Art $(H_2O)_xH^+$, $(H_2O)_yNO^+$ und $(H_2O)_zNH_4^+$ entstehen ^[21].

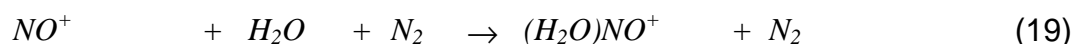
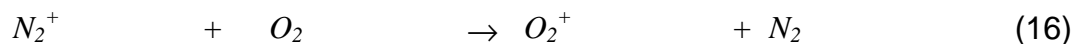
Das Ion $(H_2O)_xH^+$ entsteht vorwiegend in Stickstoff als Träger- bzw. Driftgas. Seine Bildung konnte massenspektrometrisch ^[74] aufgeklärt werden, und die einzelnen Schritte wurden wie folgt postuliert:



Ionen der Art $(H_2O)_zNH_4^+$, wobei $z = 0$ oder 1 ist, entstehen durch Protonentransfer zwischen den Ionen $(H_2O)_3H^+$ und Spuren von Ammoniak (z.B. aus Verunreinigungen):



Wird Luft als Träger- bzw. Driftgas verwendet, werden auch Ionen der Art $(H_2O)_yNO^+$ gebildet, wobei $y = 0$ oder 1 ist:



Die Erzeugung negativer Ionen erfolgt simultan zur Bildung der positiven Ionen und ist ebenfalls abhängig vom verwendeten Träger- bzw. Driftgas. In Stickstoff als Träger- und Driftgas handelt es sich bei den negativen Ladungsträgern um thermische Elektronen. Wird Stickstoff als Driftgas und Luft als Trägergas verwendet, finden sich negative Ionen der Art CNO^- und $O(H_2O)_2^-$ ^[75]. In Luft als Träger- und Driftgas werden überwiegend O_2^- -Ionen^[75] und in feuchter Luft Ionen der Art $(H_2O)_nO_2^-$ gebildet^[76]. Weiterhin konnten $(H_2O)OH^-$, Cl^- , NO_2^- , CO_4^- und CN^- nachgewiesen werden^[75].

Die wichtigsten positiven und negativen Ladungsträger $(H_2O)_xH^+$ und e^- dienen zur Ionisation der Analytmoleküle durch Ionen-Molekül-Reaktionen und werden deshalb auch als Reaktionsionen bezeichnet. Deren Ladung entsprechend können die gebildeten Analytionen positiv oder negativ geladen sein.

Positive Analytionen

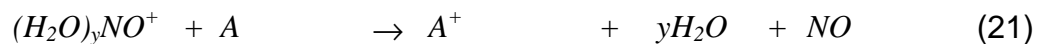
Die Bildung von positiven Analytionen kann im wesentlichen durch vier Ionen-Molekül-Reaktionen zwischen den Reaktionsionen und den neutralen Analytmolekülen beschrieben werden:

1. Protonentransfer (wenn die Protonenaffinität der Analytmoleküle größer als die der Reaktionsionen ist):

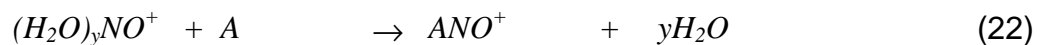


Das protonierte Wasser überträgt sein Proton auf die meisten organischen Verbindungen (hier A) mit funktionellen Gruppen, wie z.B. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, Ester, Thiole, Sulfide, Nitrile und Amine.

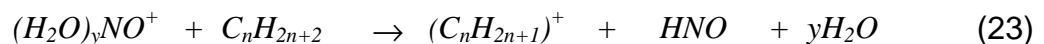
2. Ladungstransfer (vorwiegend zwischen $(H_2O)_yNO^+$ und den Derivaten von Benzol):



3. Nukleophile Anlagerung (A als Nukleophil):



4. Hydrid- oder Hydroxyd-Abstraktion:



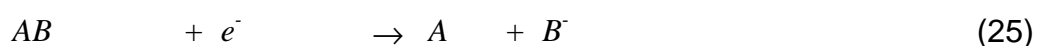
Negative Analytionen

Die Bildung negativer Analytionen kann durch Ionen-Molekül-Reaktionen von Analytmolekülen (hier AB) mit hoher Elektronenaffinität mit Ionen der Art $(H_2O)_nO_2^-$ sowie thermischen Elektronen erfolgen. Es lassen sich drei verschiedene Wege beschreiben:

1. Assoziativer Elektroneneinfang:

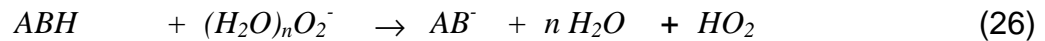


2. Dissoziativer Elektroneneinfang:



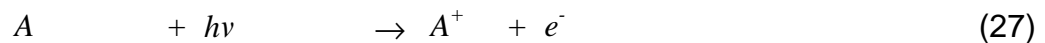
Halogenierte Benzole werden durch dissoziativen Elektroneneinfang ionisiert. Befinden sich am Aromaten mehrere Halogen-Substituenten, dissoziiert das Halogen, mit der schwächsten Bindung zum Kohlenstoffatom in der Reihenfolge $I > Br > Cl$.

3. Protonenabstraktion:



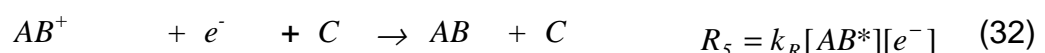
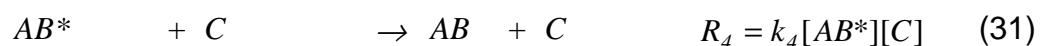
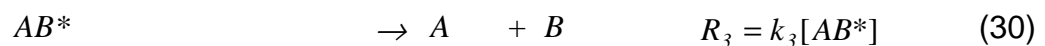
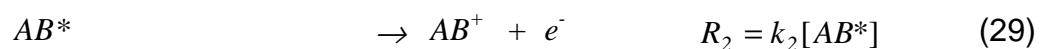
2.1.4.2 Ionisation mittels UV-Strahlungsquellen

Wird ein Molekül A mit UV-Licht bestrahlt, wird es dann ionisiert, wenn die Energie $E_{ph}=h\nu$ der emittierten Lichtquanten größer ist als das Ionisationspotential des Moleküls A :



Maximale Photonenenergien kommerziell erhältlicher UV-Lampen liegen bei 9.6, 10.0, 10.2, 10.6 oder 11.8 eV, so daß durch die Wahl der geeigneten Lampe Analytmoleküle selektiv ionisiert werden können.

Folgende Prozesse können bei der Bestrahlung der Analytmoleküle mit UV-Lampe stattfinden. Demnach wird das Molekül AB zunächst angeregt (28). Die angeregten Analytmoleküle können nach Gleichung (29) in Ionen übergehen, in neutrale Fragmente dissoziieren (30) oder durch Kollisionen mit Träger- oder Driftgasmolekülen 'gequencht' werden (31). Zudem können die gebildeten Ionen rekombinieren (32) [51,77].



wobei AB ein Analytmolekül, AB^* einen angeregten Zustand desselben, $[AB]$ die Konzentration der Analytmoleküle AB , C ein Trägergasmolekül, $[C]$ die Konzentration der Trägergasmoleküle C , I^0 und I die pro Sekunde einfallenden bzw. transmittierten

Photonen, $I^0 - I$ die Anzahl der absorbierten Photonen pro Sekunde, k Geschwindigkeitskonstanten und R Reaktionsgeschwindigkeiten kennzeichnet.

Die Möglichkeit, ein Photon zu absorbieren, ist abhängig vom Absorptionsquerschnitt s des Moleküls AB und wird durch das Lambert-Beersche-Gesetz gemäß (33) beschrieben:

$$I = I^0 \exp(-sN_0[AB]L) \quad (33)$$

Hierbei kennzeichnet L die Länge des Ionisationsraumes und N_0 die Avogadro'sche Zahl.

Die Wahrscheinlichkeit der Ionisation (Gleichung (29)) läßt sich durch die sog. Photoionisationseffizienz η ausdrücken:

$$\eta = \frac{k_2}{k_2 + k_3 + k_4} \quad (34)$$

Sie ist durch das Verhältnis der Anzahl der ionisierten Analytmoleküle durch die Gesamtzahl der angeregten Analytmoleküle gekennzeichnet (letztere s. Gleichungen (29) bis (31)). Wird die Rekombination der gebildeten Ionen durch ein entsprechend hohes elektrisches Feld behindert, kann der an der Faraday-Platte erzeugte Strom i wie folgt beschrieben werden:

$$i = I^0 \eta s N_0 F L [AB], \quad (35)$$

wobei F der Faraday-Konstante entspricht. Der erzeugte Strom i ist damit proportional zur Ionisationseffizienz, zum Absorptionsquerschnitt und zur Konzentration der Analytmoleküle AB . Das Produkt ηs bezeichnet man als Photoionisationsquerschnitt; er beschreibt die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül ein Photon absorbiert und als Folge davon ionisiert wird.

2.2 Gas-Chromatographische Trennungen

Bei der Gas-Chromatographie (GC) ist der zugrundeliegende Vorgang die Trennung durch multiplikative Verteilung der Analytmoleküle zwischen der gasförmigen mobilen Phase und der flüssigen bzw. festen stationären Phase. Verteilung ^[78] bedeutet unterschiedliche Löslichkeit eines Stoffes in zwei miteinander nicht mischbaren Phasen. Es gilt das Nernst'sche Verteilungsgesetz:

$$K_V = \frac{C_s}{C_m}. \quad (36)$$

Dabei ist C_s die Konzentration der Analytmoleküle in der stationären Phase, C_m die Konzentration in der mobilen Phase und K_V bezeichnet den Verteilungskoeffizienten. Zur chromatographischen Trennung von Analytgemischen müssen die Verteilungskoeffizienten der Komponenten der Gemische ausreichend unterschiedlich voneinander sein.

Die Geschwindigkeit des Transports der Analytmoleküle durch die Säule wird u.a. von der linearen Strömungsgeschwindigkeit u des Trägergases bestimmt. In der dynamischen Theorie zur Chromatographie wird die Größe u mit dem aus der Kolonnendestillation stammenden Begriff der Trennstufenhöhe h_T zu der sog. van Deemter-Gleichung verknüpft ^[79,80]. Sie lautet in ihrer einfachsten Form:

$$h_T = A_D + \frac{B_D}{u} + C_D * u \quad (37)$$

wobei A_D die Diffusion quer und B_D die Diffusion längst zur Strömungsrichtung der mobilen Phase berücksichtigt und C_D den Übergang vom gasförmigen in das stationäre System (Querkonstante) beschreibt. Der Verlauf der van Deemter-Gleichung ist exemplarisch in Abbildung 2 graphisch dargestellt.

In der Praxis wird zur Optimierung der Trennungen die van Deemter-Kurve ermittelt, indem bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten u die Trennstufenhöhen h_T gemäß Gleichung (38) berechnet werden:

$$h_T = \frac{L_s}{n} \quad (38)$$

Die Anzahl der Trennstufen n ergibt sich aus folgender Beziehung ^[79]:

$$n = 5,54 * \left(\frac{t_s}{b_{0,5}} \right)^2 \quad (39)$$

Dabei bezeichnet L_s die Gesamtlänge der Trennstrecke, t_s die Nettoretentionszeit und $b_{0,5}$ die Breite des Detektorsignals („Peak“) in halber Höhe. Die günstigste Strömungsgeschwindigkeit liegt im Minimum der Kurve, in dem die Trennstufenhöhe h_T ihren minimalen und die Anzahl der Trennstufen n somit ihren maximalen Wert erreicht.

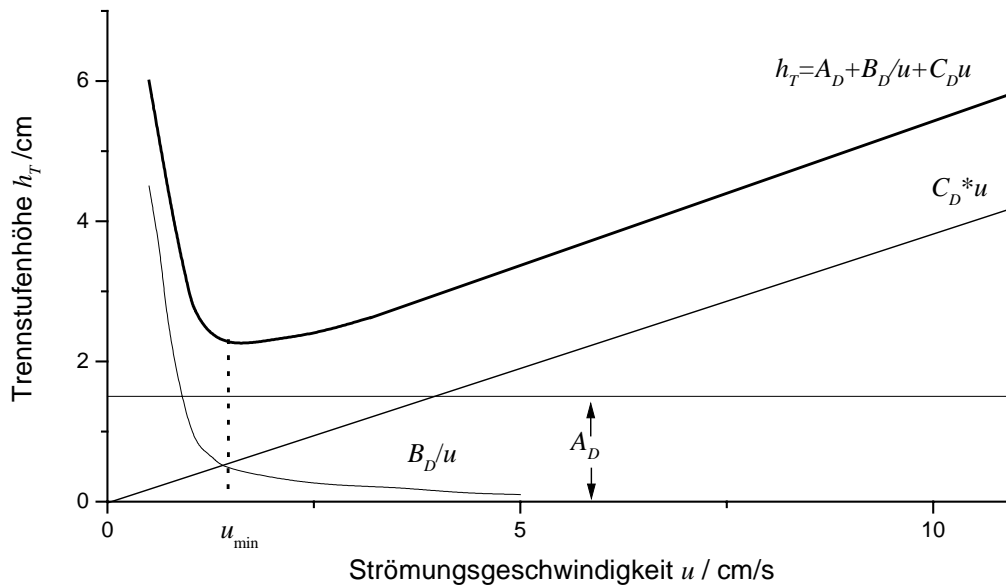


Abbildung 2: Graphische Darstellung der van Deemter-Gleichung

2.2.1 Der Kovats-Index

Die Selektivität der stationären Phase wird durch das Ausmaß bestimmt, mit welchem ein polares Analytmolekül retardiert wird. Zur Ermittlung der zunächst unbekanntem Polarität einer stationären Phase kann das Retentionsindex-System von Kovats angewandt werden. Es beruht auf der Verwendung der Reihe der homologen n-Alkane als Standardverbindungen [81,82]. Die Retention des Analytmoleküls z , das zwischen zwei n-Alkanen mit den Kohlenstoffzahlen y und $y+1$ eluiert wird, kann nach folgender Beziehung als Kovats-Index l_T standardisiert werden:

$$(l_T) = 100 * y + 100 \frac{\log(t_s)_z - \log(t_s)_y}{\log(t_s)_{y+1} - \log(t_s)_y}, \quad (40)$$

wobei l_T den Kovats-Index bei konstanter Temperatur, z ein Analytmolekül, $(t_s)_z$ die Nettoretentionszeit des Analyten z , y die Anzahl der Kohlenstoffatome des n-Alkans, das vor dem Analytmolekül eluiert, $(t_s)_y$ die Nettoretentionszeit des n-Alkans mit y -Kohlenstoffatomen und $(t_s)_{y+1}$ die Nettoretentionszeit des n-Alkans mit $y+1$ -Kohlenstoffatomen kennzeichnet.

Ist der Unterschied in der Anzahl der Kohlenstoffatome der n-Alkane größer als 1, muß der Bruch anstatt mit 100 mit dem analogen Vielfachen multipliziert werden. Nach der Definition von Kovats hat Methan den Index 100, Ethan den Index 200, Propan den Index 300 usw. Diejenigen n-Alkane, die nur Kohlenstoff- und Wasser-

stoffatome enthalten, werden als unpolar angesehen. Alle anderen Verbindungen sind als polar zu bezeichnen und weisen entsprechend ihrer stärkeren Wechselwirkung mit der stationären Phase bei gleicher Kohlenstoffatomzahl gegenüber den n-Alkanen eine charakteristische Verschiebung zu höheren Indexwerten auf. Polare Substanzen zeigen bei Verwendung von Säulen mit einer polaren stationären Phase im Vergleich zu einer Säule mit einer unpolaren stationären Phase eine stärkere Verschiebung zu höheren Indexwerten. Werden die Kovats-Indices von Substanzen unterschiedlicher Polarität mittels Säulen mit stationären Phasen unterschiedlicher Polarität bestimmt, erlaubt der Vergleich der Werte für t_T eine Einordnung der Polarität der stationären Phase einer bestimmten Säule.

2.2.2 Kopplung von Gas-Chromatographie und Ionenmobilitätsspektrometrie

Bei der Detektion von Gemischen flüchtiger organischer Verbindungen mittels IMS können über eine Vortrennung durch Kopplung von chromatographischen Säulen mit IMS unerwünschte Reaktionen wie z.B. Ladungstransfer, Clusterbildungen und auch Peaküberlappungen vermieden werden. Die Identifizierung der dann einzeln nacheinander in den Ionisationsraum des IMS eingebrachten Substanzen kann dadurch zusätzlich zu den Driftzeiten anhand der Retentionszeiten erfolgen.

Kurz nach der Einführung der Ionenmobilitätsspektrometrie wurde für die Analyse von Moschus Ambrette von Karasek und Keller ein Interface zur GC/IMS Kopplung vorgestellt ^[83]. Probleme durch Säulenbluten ^[84] und große Verweilzeiten im Ionisationsraum führten zu zusätzlichen Ionen-Molekül-Reaktionen ^[85]. Diese konnten jedoch durch eine unidirektionale Gasführung, eine seitliche Probengaszuführung zwischen Ionenquelle und Schaltgitter und einer Verkleinerung des Ionisationsraumes weitgehend vermieden werden. Alternativ zur Vortrennung mittels gepackter Säulen oder Kapillarsäulen wurde 1994 der Einsatz von Multi-Kapillarsäulen (engl. Multi-Capillary Column, MCC) für die Trennung von Sprengstoffen vorgestellt ^[86].

2.2.3 Multi-Kapillarsäulen

Die herkömmliche Gas-Chromatographie kann für praktische Anwendungen häufig zu zeitaufwendig sein. Eine interessante neue Möglichkeit, Substanzen schnell vortrennen, ist die Verwendung von Multi-Kapillarsäulen.

Mitte der 70er Jahre ^[87] wurde durch einen Kommentar Golays reges Interesse an MCC ausgelöst und eine Diskussion über die theoretischen Aspekte sowie die praktischen Probleme bei der Herstellung von Bündeln von Glaskapillaren in Gang gesetzt ^[88-91]. Weitere Studien wurden jedoch aufgrund der Schwierigkeiten, identische stationäre Phasen in hunderten von parallelen Kapillaren zu erzeugen, aufgegeben, da Ungleichheiten der Phasendicke zu Peakverbreiterungen führen müßten.

Zudem war die Frage der Herstellung der Multi-Kapillarbündel zunächst nicht gelöst. Diese Problematik konnte jedoch kurze Zeit später im Rahmen eines bis zum Anfang der 90er Jahre nicht bekannten Projektes in dem heutigen Institut für angewandte Physik in Novosibirsk, Rußland, ^[92] bewältigt werden, so daß heute bis zu 1 m lange, spiralförmige Multi-Kapillarsäulen mit unterschiedlichen stationären Phasen (z.B. 5% oder 10%-Phenylmethylsilikon, Trifluorpropylsilicon) kommerziell erhältlich geworden sind ^[93,94].

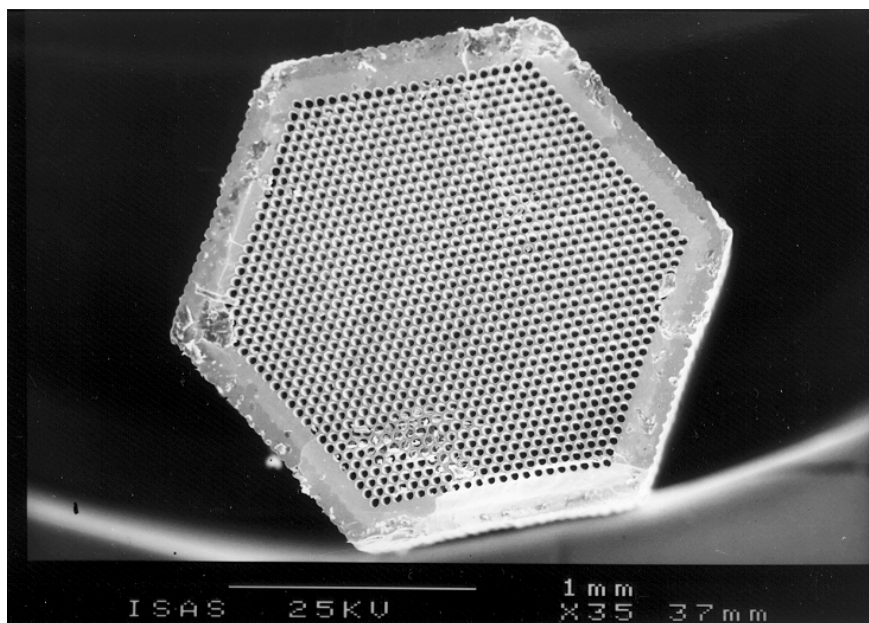


Abbildung 3: Querschnitt durch eine Multi-Kapillarsäule (MCC)

Bei Multi-Kapillarsäulen werden ca. 1000 gleichartige Kapillaren, die parallel nebeneinander angeordnet sind und einen Innendurchmesser von je 43 μm haben, zu einer einzigen Glassäule kombiniert. In Abbildung 3 ist der Querschnitt einer solchen MCC dargestellt. Ihre Länge beträgt bis zu 30 cm für stabförmige und bis zu 1 m für spiralförmige MCC. Derartige Säulen ermöglichen Trennungen innerhalb von Sekunden

bis zu einigen Minuten bei Raumtemperatur, können aber auch bei Temperaturen bis zu 250 °C betrieben werden.

Während bei Kapillarsäulen die optimalen Trägerflüsse nur ca. 0.4 bis 1.5 mL/min betragen, zeigen die MCC einen weiten idealen Flußbereich von 5 bis über 300 mL/min und können damit hervorragend an die in der Ionenmobilitätsspektrometrie üblicherweise verwendeten Gasflüssen zur Einleitung der Proben angepaßt werden^[51]. Zudem haben Flußschwankungen des Trägergases nur einen geringeren Einfluß auf die Retentionszeiten, so daß gerade bei tragbaren Instrumentierungen auf aufwendige Druckregulierungen verzichtet werden kann. Die wesentlichen Betriebsparameter sind in Tabelle 1 zusammengefaßt^[95].

Tabelle 1: Wesentliche Betriebsparameter der Multi-Kapillarsäulen

Eigenschaften	Angaben des Herstellers ^[95]
Temperaturbereich	max. 250°C
Trägergasfluß	5-300 mL/min
Säulenlänge	bis 100 cm
Bodenzahl / m	5000
Anzahl der gebündelten Kapillaren	900-1200
Innendurchmesser der Kapillaren	43 µm
Säulendurchmesser	3 mm
Polarität	unpolar / polar
Filmdicke	200 nm

2.3 Testgase und ihre Herstellung

Für die Evaluierung und Kalibration gasanalytischer Verfahren, wie z.B. der Ionenmobilitätsspektrometrie oder auch der Gas-Chromatographie, ist es notwendig, über gasförmige Standards mit genau bekannten und reproduzierbaren Konzentrationen zu verfügen. Die Erzeugung von Testgasen ist im Vergleich zur Erstellung von standardisierten Lösungen schwieriger, da die Wägung von Gasen mit mehr Aufwand verbunden ist, Volumina sich während der Handhabung ändern können und die Temperatur und der Druck stärker kontrolliert werden müssen.

Methoden, mit denen Testgase mit ausreichender Genauigkeit hergestellt werden können, werden entweder als statisch oder als dynamisch klassifiziert^[96]. Bei der statischen Methode erfolgt die Erzeugung und Aufbewahrung des Testgases in ei-

nem Gefäß, wie z.B. in einer Edelstahl- bzw. Glasflasche oder in einem Plastikbeutel (z.B. Tedlar[®]-Bag). Da dadurch lediglich ein begrenztes Volumen des Testgases zur Verfügung steht, eignet sich diese Methode nur, wenn kleine Volumina mit relativ hohen Konzentrationen benötigt werden. Bei dieser Art der Testgasherstellung kann es darüber hinaus zu Adsorptionen an den Wänden des Gefäßes und damit zu Veränderungen im Analytgehalt der Mischung kommen ^[96]. Dynamische Methoden hingegen erzeugen einen kontinuierlichen Testgasstrom ohne Volumenbegrenzung. Hierbei sind nur geringe Analytverluste durch Adsorption zu erwarten, da sich ein Gleichgewicht zwischen den Wänden des Systems und dem Trägergasstrom einstellt.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Testgase sowohl nach der statischen als auch nach der dynamischen Methode, hier speziell über Permeation und exponentielle Verdünnung, erzeugt. Die Methode der Permeation ermöglicht es, in einem großen Zeitbereich über einen Testgasstrom mit konstanter Konzentration zu verfügen. Der Vorteil der exponentiellen Verdünnung besteht darin, auf einfachem Wege Testgase im Bereich von einigen ppm_v- bis in den ppt_v-Bereich zu erzeugen. Wird ein solches Testgas abnehmender Konzentration kontinuierlich in ein IMS eingeleitet, können somit auf einfache Weise sowohl der lineare Bereich als auch die Nachweisgrenze des Detektors bestimmt werden.

2.3.1 Statische Verfahren

Testgase von Einzelsubstanzen oder auch Gemischen lassen sich leicht herstellen, indem die zu untersuchenden Substanzen als Flüssigkeiten mittels einer Spritze durch ein Septum hindurch in eine Laborglasflasche, im folgenden als Testgasflasche bezeichnet, injiziert werden ^[96]. Die flüssige Substanz verdampft und gemäß Gleichung (41) kann anschließend die Konzentration der Analyten im Gasraum der Flasche berechnet werden:

$$c = \frac{V_{inj} * \rho * 22.4}{M * V_F} , \quad (41)$$

wobei c die Konzentration des Analyten im Gasraum als Mischungsverhältnis, ρ die Dichte der Flüssigkeit, M die Molmasse, V_F Volumen der Laborglasflasche und V_{inj} das injizierte Volumen kennzeichnet. Durch Auflösen der Gleichung (41) nach V_{inj}

kann bei einer vorgegebenen Konzentrationsangabe das zu injizierende Volumen berechnet werden.

2.3.2 Dynamische Verfahren

2.3.2.1 Exponentielle Verdünnung

Erstmals von Lovelock ^[97,98] beschrieben, ist die exponentielle Verdünnung eine häufig verwendete Methode zur Kalibration von Gasdetektoren ^[41,99]. Der zu kalibrierende Detektor wird direkt mit dem Verdünnungsgefäß (engl. Exponential Dilution Flask, EDF) verbunden. Durch das Gefäß strömt ein Trägergas mit konstanter Flußrate r . Die Technik beruht auf der Annahme, daß die anfängliche Konzentration c_0 mit der Zeit t exponentiell nach folgender Gleichung

$$c(t) = c_0 * e^{-\varepsilon t} \quad (42)$$

abnimmt. Dabei ist ε der Quotient aus r/V_F , wobei V_F das Volumen der Flasche bezeichnet. Mit Hilfe der Gleichung (42) kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt t die Konzentration $c(t)$ in der Flasche und somit auch im Detektor berechnet werden.

2.3.2.2 Permeation

Eine weitere dynamische Methode zur Herstellung eines Testgases beruht auf der Permeation von Analyten durch Membranen ^[100-107]. Hierzu wird die flüssige Substanz oder das gelöste Gas in ein Behältnis (Permeationspatrone) gegeben, welches mit einer Membran verschlossen wird. Die Substanz hat die Möglichkeit, sich in der Membran zu lösen und anschließend bei konstanter Temperatur durch die Membran reproduzierbar und mit einer konstanten Rate zu permeieren. Liegen die zu dosierenden Substanzen in den Patronen in reiner Form vor, lassen sich die Permeationsraten dadurch bestimmen, daß die Massendifferenzen der Permeationspatronen in einem bestimmten Zeitintervall durch Wägung ermittelt werden. Hieraus kann bei bekanntem und konstantem Trägergasfluß über die Permeationspatronen und bei fixierter Temperatur die mittlere Konzentration im Testgas zwischen den Wägungen berechnet werden ^[108].

2.4 Abtrennung flüchtiger organischer Verbindungen aus verschiedenen Medien

Zur Untersuchung von VOC müssen diese häufig aus unterschiedlichen Medien (gasförmig, flüssig oder fest) isoliert werden. Eine einfache, effektive und kostengünstige Methode ist das von Blanchard und Hardy^[109] vorgestellte Verfahren. Das Prinzip beruht darauf, daß die VOC durch eine Membran (z.B. Polydimethylsiloxan, Polycarbonat) aus dem zu untersuchenden Medium in ein inertes Trägergas permeieren (Abb. 4)^[110-117]. Befindet sich die Membran dabei über einem zu untersuchenden kondensierten Medium, wird dies als 'Headspace'-Technik bezeichnet. Mit dem durch die schlauchförmige Membran strömenden Trägergas werden die Analyten zum Meßsystem transportiert.

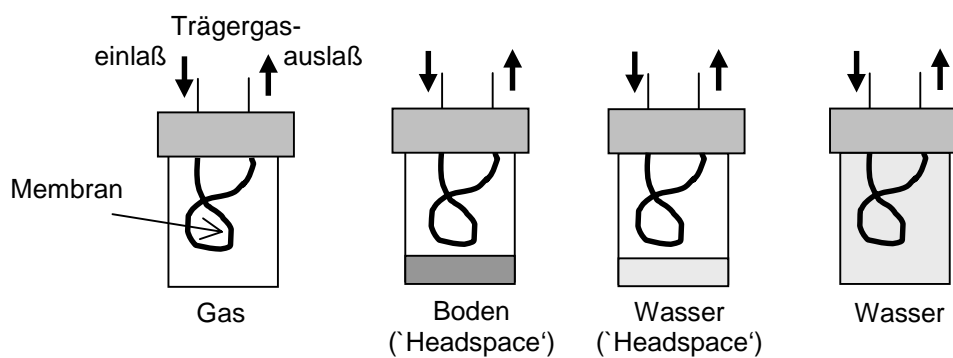


Abbildung 4: Isolierung der VOC mittels einer schlauchförmigen Membran aus gasförmigen, festen und flüssigen Medien

3 Experimenteller Aufbau

3.1 Testgaserzeugung

3.1.1 Testgasflasche

Als Testgasflasche zur Herstellung eines gasförmigen Standards diente eine 5,8 L Glasflasche mit einem Plastikschraubverschluss, in dem sich eine Edelstahl-Schottverschraubung befand. Über ein Septum in der Verschraubung wurde zunächst die flüssige Substanz in die Flasche injiziert. Durch das gleiche Septum hindurch konnte nach dem vollständigen Verdampfen der Substanzen eine gasförmige Probe mittels einer gasdichten Spritze entnommen werden.

3.1.2 Flasche zur Exponentiellen Verdünnung

Der Aufbau der hier entwickelten und eingesetzten Testgasflasche zur exponentiellen Verdünnung ist in Abbildung 5 schematisch dargestellt.

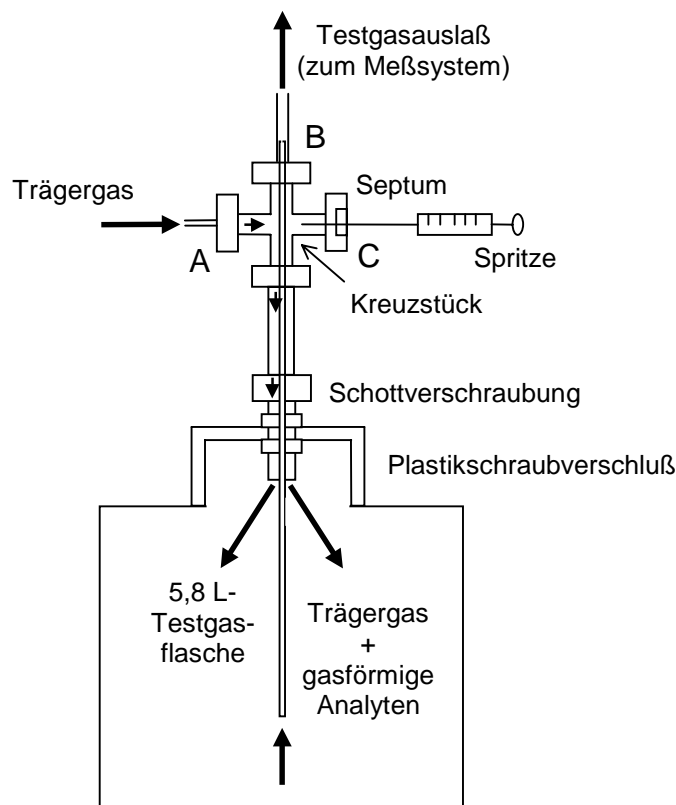


Abbildung 5: Versuchsaufbau zur exponentiellen Verdünnung (EDF)

Auf dem Plastikschaubverschluss der 5.8 L-Testgasflasche wurde mittels einer Edelstahl-Schottverschraubung ein Edelstahl-Kreuzstück angebracht.

Am Einlaß A des Kreuzstücks erfolgte die Zuführung des Trägergases und am Auslaß B wurde das System mit dem zu kalibrierenden Detektor verbunden. Über ein Septum (C) bestand die Möglichkeit, die zu untersuchende Substanz flüssig oder gasförmig einzuspritzen, wobei es sich im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit jedoch in allen Fällen um Flüssigkeiten handelte. Die mittels einer Mikroliterspritze in die Glasflasche injizierten Volumina betragen zwischen 1 und 250 μL . Der ausgewählte konstante Fluß des Trägergases von 91 mL/min (Stickstoff 5.0 (99.999%)) entspricht den üblicherweise in der Ionenmobilitätsspektrometrie verwendeten Gasflüssen zur Einleitung der Proben.

3.1.3 Permeationsstand

Der aufgebaute Permeationsstand sowie eine Permeationspatrone sind in Abbildung 6 schematisch gezeigt.

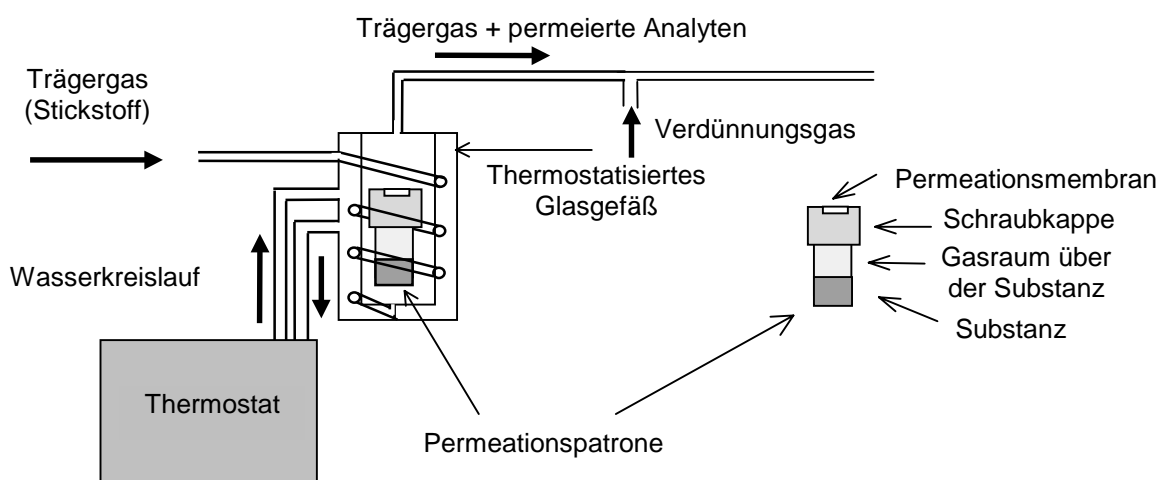


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Permeationsstands und einer Permeationspatrone

Der Permeationsstand bestand im wesentlichen aus einem Glasgefäß, das mittels eines Thermostaten temperiert wurde. In dem Glasgefäß befanden sich die befüllbaren Permeationspatronen (1 mL Glasfläschchen; CS-Chromatographie Service GmbH, Langerwehe), verschlossen mit einer Schraubkappe mit Öffnung (Durchmesser der Öffnung: 2 mm). Als Permeationsmembran wurde Polydimethylsiloxan (Dik-

ke: 1 mm; Reichelt Chemietechnik GmbH + Co., Heidelberg) verwendet, da es eine gute Durchlässigkeit für VOC aufweist^[116]. Die Permeationspatronen wurden mit der reinen, flüssigen Testsubstanz befüllt. Zur Abfuhr der durch die Membran permeierenden Substanz strömte durch das Glasgefäß ein konstanter und kontinuierlicher Trägergasfluß, der über einen Teflon-Schlauch zum Meßsystem geführt wurde. Die Erzeugung unterschiedlicher Konzentrationen erfolgte durch die Zumischung von Stickstoff.

3.2 Abtrenneinheit

Zur Isolierung der VOC aus einem gasförmigen oder flüssigen Medium wurde die in Abbildung 7 dargestellte Einheit entworfen und aufgebaut.

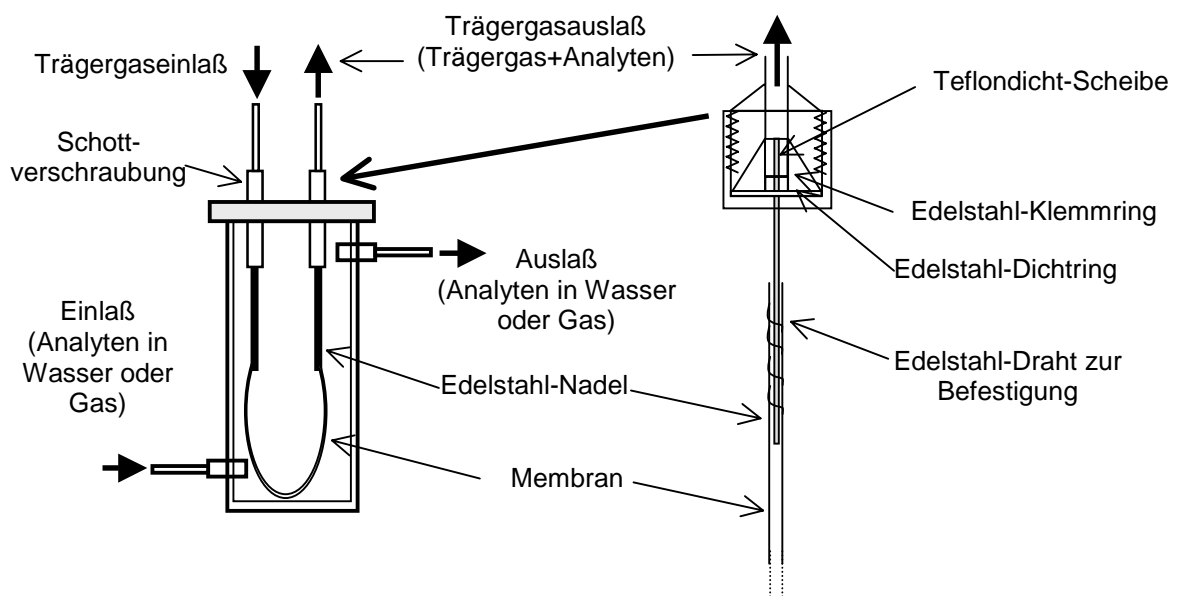


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Abtrenneinheit

Die Kammer, durch die das zu untersuchende Medium geleitet wird, besteht aus Edelstahl und ist mit einem Edelstahl-Deckel mit Dichtring gasdicht verschlossen. In dem Edelstahl-Deckel befinden sich zwei 1/8“ Schottverschraubungen mit zwei Edelstahl-Nadeln (Außendurchmesser: 0.7 mm; Hamilton Deutschland GmbH, Darmstadt). Als Membran dient ein Silikon-Hochtemperatur-Chemieschlauch (Länge: 18 cm; Innendurchmesser: 0.3 mm; Außendurchmesser: 0.7 mm; Reichelt Chemietechnik, Heidelberg), der sich gut zur Permeationsabtrennung flüchtiger organischer Verbindungen eignet^[110,114]. Die Edelstahl-Nadeln sind in die Membran hinein geschoben^[110]. Zur zusätzlichen Halterung dient ein Draht, der um die Edelstahl-Nadel

mit der Membran gewickelt ist (s. auch die detaillierte Darstellung in Abbildung 7). Die Edelstahl-Kammer ist nicht nur zum Durchleiten von gasförmigen oder flüssigen Proben geeignet. Es besteht auch die Möglichkeit, die Anschlüsse zu verschließen, die Kammer mit einer flüssigen oder festen (z.B. Boden) Probe zu befüllen und die VOC aus dem Gasraum über der Probe abzuführen (‘Headspace’-Technik, s. Abschn. 2.3.2.3).

3.3 Ionenmobilitätsspektrometer

3.3.1 ISAS-Ionenmobilitätsspektrometer

Die zur Detektion der VOC am ISAS entwickelten und gebauten IMS (ISAS-IMS) sind in Abbildung 8 schematisch dargestellt.

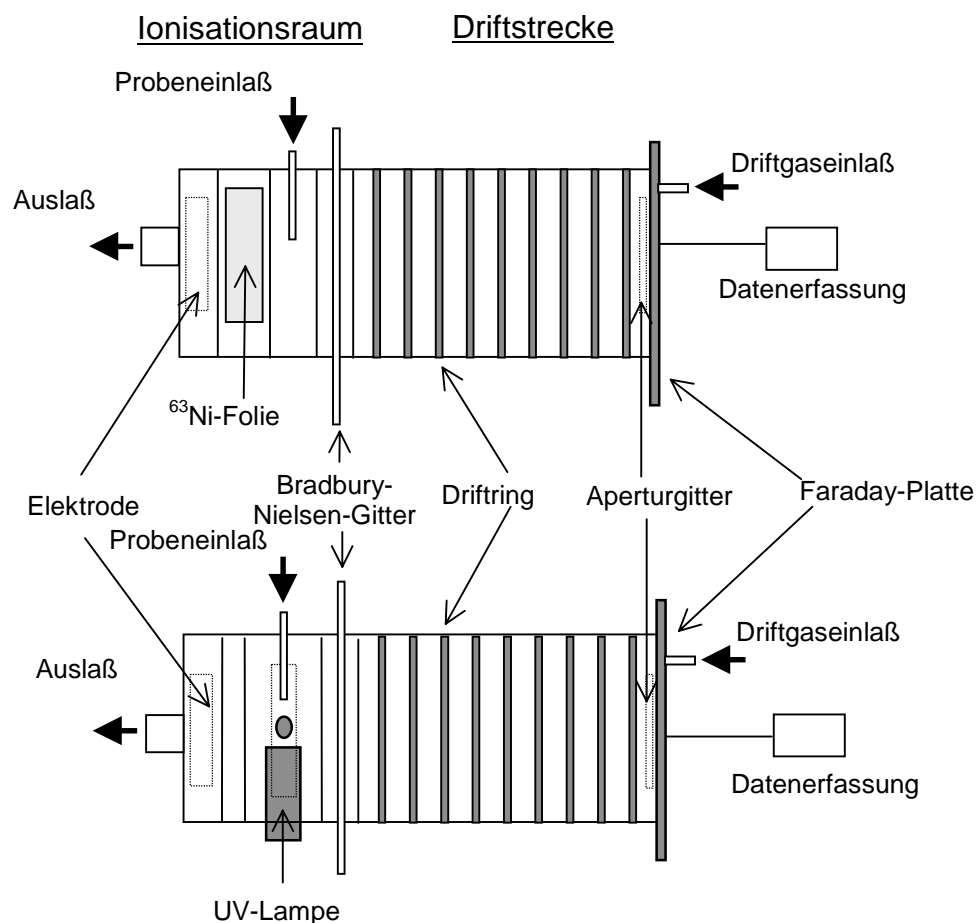


Abbildung 8: Schematischer Aufbau der ISAS-Ionenmobilitätsspektrometer mit ^{63}Ni -Strahlungsquelle (oben) und mit UV-Lampe (unten)

Die Abbildung zeigt ein IMS mit einer ^{63}Ni -Strahlungsquelle, im folgenden als ^{63}Ni -IMS bezeichnet, und ein IMS mit einer 10.6 eV UV-Lampe, im folgenden als

UV-IMS bezeichnet, mit einer jeweils 6 cm langen, nicht-segmentierten Driftstrecke. Zur Verbesserung der Auflösung wurde neben dem UV-IMS mit der 6 cm langen Driftstrecke (UV-IMS^[6 cm]) ein UV-IMS mit einer 12 cm langen Driftstrecke (UV-IMS^[12 cm]) aufgebaut. Zum Einlaß der im Ionisationsraum erzeugten Ionen-schwärme in die Driftstrecke dient ein Bradbury-Nielsen-Gitter. Am Ende der Driftstrecke befindet sich die Faraday-Platte, die die dort auftreffende Ladung registriert. Um die Faraday-Platte vor der Influenz der sich nähernden Ladung abzusichern, befindet sich in einem Abstand von 500 µm vor dieser das Aperturgitter. Zur Reduzierung von Peakverbreiterungen wird am Ende der Driftstrecke das Driftgas (aus einer Druckflasche) eingeleitet, welches der sich der Faraday-Platte nähernden Ladung entgegenströmt und zudem verhindert, daß neutrale Analytmoleküle in die Driftstrecke gelangen und mit den Ionen Cluster bilden (unidirektionale Driftgasführung). Zur kontrollierten Probenezuführung befindet sich im Ionisationsraum der IMS eine Einschraubung aus Teflon, durch die die gasförmigen Proben mit dem Trägergasstrom direkt der Ionisation im IMS zugeführt werden können.

Tabelle 2: Parameter der ISAS-IMS

Parameter	⁶³ Ni-IMS	UV-IMS ^[6 cm]	UV-IMS ^[12 cm]
Ionisationsquelle	⁶³ Ni (510 MBq)	UV-Lampe (10.6 eV)	UV-Lampe (10.6 eV)
Elektrisches Feld	370 V/cm	375 V/cm	317 V/cm
Länge der Driftstrecke	60 mm		120 mm
Durchmesser der Driftstrecke	15 mm		
Länge des Ionisationsraumes	15 mm		
Gitteröffnungszeit	10 - 1000 µs		
Gitterimpulsfolge	20, 100 ms		
Driftgas	Stickstoff 5.0 (99.999%)		
Driftgasfluß	100-800 mL/min		
Temperatur	24 °C		
Druck	101 kPa		

Die Steuerung der IMS erfolgt über eine am ISAS entwickelte und gebaute Versorgungseinheit, die es ermöglicht, einen Gitterimpuls von 20 oder 100 ms sowie eine Gitteröffnungszeit zwischen 10 µs und 1 ms auszuwählen und die Driftspannung im Bereich von 0 bis 5 kV variabel einzustellen. Da bei der Ionisation mittels radioaktiver

Strahlungsquelle sowohl positive als auch negative Ionen entstehen können, kann durch einen Wechsel der Polarität der Driftspannung zwischen der Detektion der positiven oder der negativen Ionen gewählt werden. Bei der Ionisation mittels UV-Strahlungsquellen entstehen primär nur positive Analytionen, so daß die UV-IMS nur mit positiver Driftspannung betrieben werden. Die wesentlichen Parameter der ISAS-IMS sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Wird das UV-IMS mit MCC gekoppelt (Abschn. 3.3), kann zur Aufnahme der Chromatogramme das Gitter ausgeschaltet und das IMS als Photoionisationsdetektor betrieben werden (im folgenden als MCC-UV-IMS^[PID] bezeichnet).

Der modulare Aufbau der IMS ermöglichte den Aufbau eines im folgenden als ISAS-PID bezeichneten Photoionisationsdetektors zur Charakterisierung der Säuleneigenschaften der MCC. Hierzu wurden das Bradbury-Nielsen-Gitter und das Aperturgitter des UV-IMS entfernt. In dieser Anordnung betrug der Driftgasfluß 110 mL/min.

3.3.2 AVM

Zusätzlich zu den am ISAS entwickelten und aufgebauten IMS wurden Messungen mittels eines tragbaren kommerziellen IMS mit radioaktiver Strahlungsquelle durchgeführt (Airborne Vapor Monitor, AVM, Graseby Ionics, Ltd, Watford, UK). Die Parameter des AVM^[118] sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3: Ausgewählte Parameter des AVM

Parameter	AVM ^[118]
Ionisationsquelle	⁶³ Ni (360 MBq)
Elektrisches Feld	244 V/cm
Länge der Driftstrecke	39 mm
Länge des Ionisationsraumes	12 mm
Durchmesser der Driftstrecke	12 mm
Gitteröffnungszeit	180 µs
Driftgas	Umgebungsluft
Driftgasfluß	200 mL/min
Temperatur	24 °C
Druck	101 kPa
Saugfluß am Ansaugstutzen (s. Abb. 9)	500 mL/min

Die Gasflüsse, die Gitteröffnungszeit, der Gitterimpuls sowie das elektrische Feld waren nicht variabel einstellbar, sondern durch den Hersteller fest vorgegeben ^[118]. Eine Prinzipskizze der wesentlichen Elemente des Graseby-IMS ist in Abbildung 9 gezeigt.

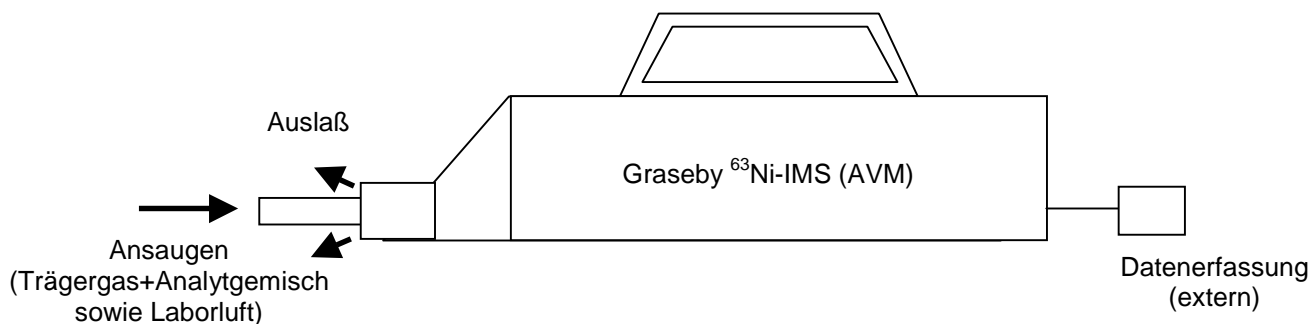


Abbildung 9: Prinzipskizze des AVM

3.3.3 Kopplung von Multi-Kapillarsäulen mit den Ionenmobilitätsspektrometern

Zur Detektion von Gemischen wurden die in den vorherigen Abschnitten vorgestellten IMS mit MCC gekoppelt. Da die Säulenparameter der MCC zunächst nicht bekannt waren, wurde zur Bestimmung der Kovats-Indices und des optimalen Trägergasflußbereiches die MCC mit dem ISAS-PID gekoppelt.

3.3.3.1 ISAS-Ionenmobilitätsspektrometer

Die stabförmige MCC wurde entsprechend der in Abbildung 10 dargestellten Verbindung mit dem UV-IMS bzw. dem ISAS-PID gekoppelt. Durch die Einschraubung aus Teflon hindurch wurde die MCC direkt in den Ionisationsraum eingeführt. Als Anschluß an die Trägergasleitung bzw. das 6-Wege-Ventil (Supelco, Deisenhofen) diente ein Edelstahl-Verbindungsstück, auf der Seite der MCC mit einem Teflon-Klemmring versehen. Alternativ hierzu konnte auch ein Injektionsblock an die MCC angeschlossen werden (Abb. 10 a).

Bei der Kopplung der spiralförmigen MCC mit den IMS wurden die Edelstahl-Leitungen, die an den Enden dieser MCC mittels gasdichter Übergangsstücke befestigt sind, mit der Trägergasleitung und dem Ionisationsraum verbunden. Der An-

schluß erfolgte jeweils über Verbindungsstücke, in denen sich zur Abdichtung Septen befanden (Abb. 11).

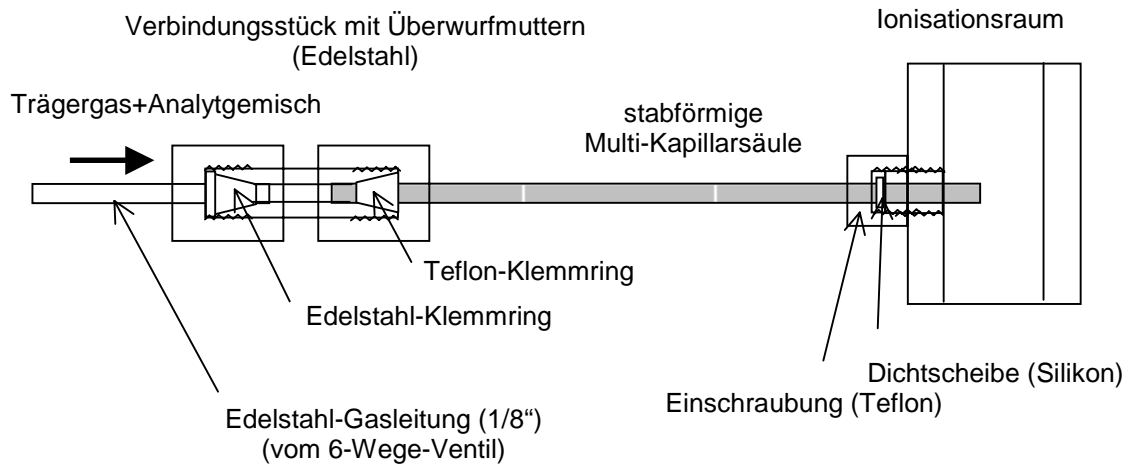


Abbildung 10: Kopplung der stabförmigen MCC mit dem ISAS-IMS bzw. ISAS- PID

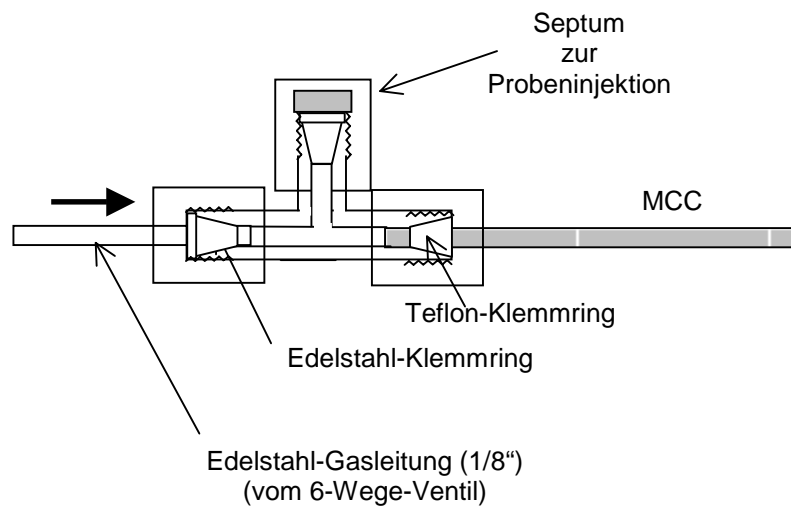


Abbildung 10a: Injektionsblock

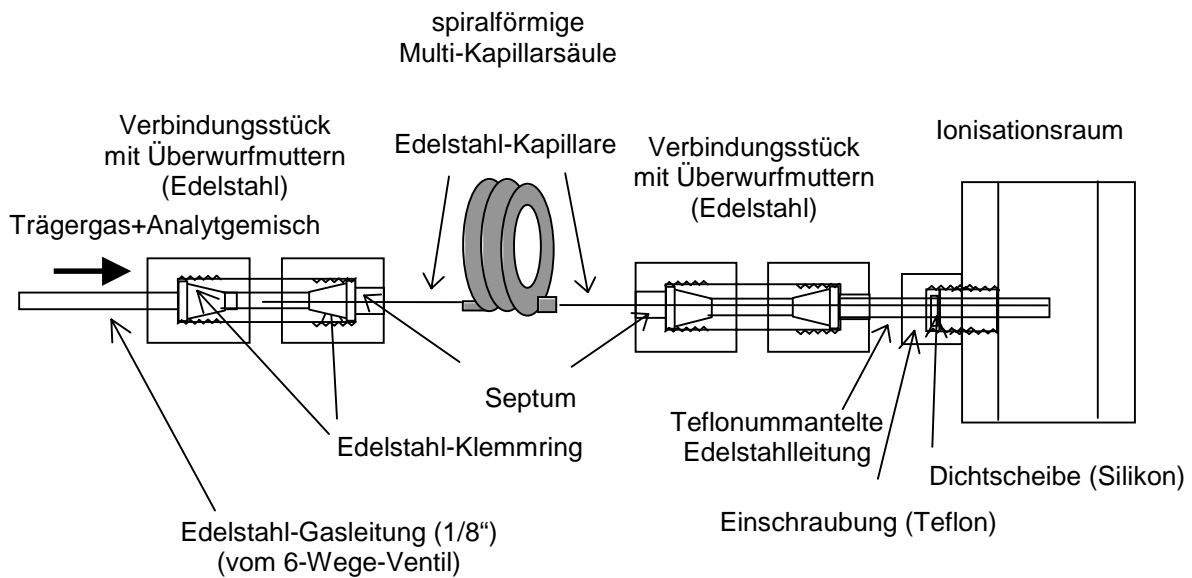


Abbildung 11: Kopplung der spiralförmigen MCC mit dem ISAS-IMS

3.3.3.2 AVM

Bei der Kopplung des Graseby-Gerätes mit einer MCC endete diese direkt im Ansaugstutzen des AVM. Eine gasdichte Verbindung zwischen der MCC und dem Ansaugstutzen des IMS war nicht herzustellen, da andernfalls der Saugfluß des AVM die Substanzen mit einem zu hohen Fluß über die Multi-Kapillarsäule transportiert hätte und der Trägergasfluß nicht mehr zu regulieren gewesen wäre. Vor der MCC befindet sich ebenso wie bei den ISAS-IMS ein Injektionsblock mit einem Septum. Abbildung 12 zeigt schematisch die Verbindung zwischen einer stabförmigen MCC und dem AVM.

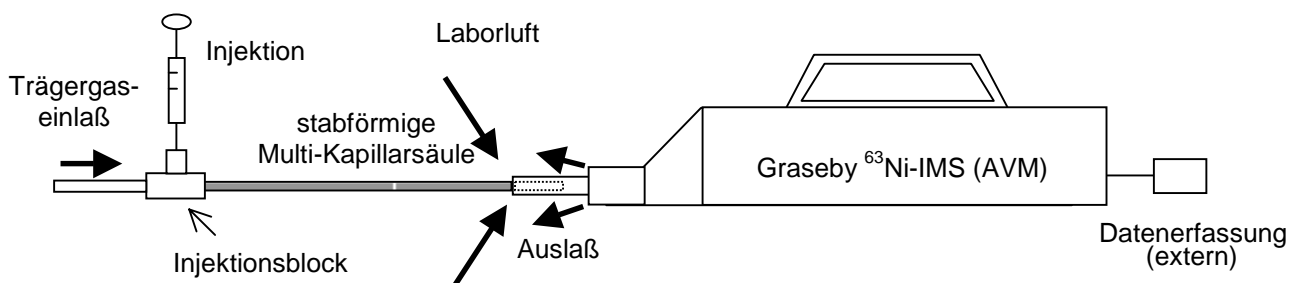


Abbildung 12: Kopplung zwischen der stabförmigen MCC und dem AVM

4 Material und Methode

4.1 Chemikalien

Aceton, bidest., puriss. p.a., Fluka, Deisenhofen,
Benzol, p.a., 99.7 %, Merck, Darmstadt,
Butanol, puriss. p.a., 99.5 %, Fluka, Deisenhofen,
2-Chlorphenol, purum, 97 %, Fluka, Deisenhofen,
cis-1,2-Dichlorethen, Acros, Nidderau,
1,1-Dichlorethan, 99 %, Merck, Darmstadt,
1,2-Dichlorethan, puriss. p.a., 99.5 %, Fluka, Deisenhofen,
Dichlormethan, p.a., 99.5 %, Merck, Darmstadt,
2,4-Dichlorphenol, EGA Chemie, Steinheim,
2,5-Dichlorphenol, pract., 98 %, Fluka, Deisenhofen,
Ethanol, p.a., Merck, Darmstadt,
Ethylbenzol, z.S., 99 %, Merck-Suchard, Darmstadt,
n-Heptan, für UV-Spektroskopie, Fluka, Deisenhofen,
n-Hexan, Fisons, Mainz-Kastel,
iso-Butanol, puriss. p.a., 99.5 %, Fluka, Deisenhofen,
iso-Propanol, p.a., Merck, Darmstadt,
Methanol, purge and trap, 99.9 %, Promochem, Wesel,
2-Methylphenol, puriss. p.a., Fluka, Deisenhofen,
3-Methylphenol, pract., 98 %, Fluka, Deisenhofen,
4-Methylphenol, puriss., 99 %, Fluka, Deisenhofen,
n-Octan, puriss. p.a., 99.5 %, Fluka, Deisenhofen,
n-Pentan, 99 %, Fluka, Deisenhofen,
3-Pentanol, puriss., 99.5 %, Fluka, Deisenhofen,
Phenol, z.S., Merck, Darmstadt,
Propanol, puriss. p.a., 99 %, Aldrich, Deisenhofen,
Pyridin, puriss. p.a., 99.8 %, Fluka, Deisenhofen,
Stickstoff, 5.0 (99.999 %), Messer-Griesheim, Dortmund,
Styrol (Vinylbenzol), puriss., 99.5 %, Fluka, Deisenhofen,
Tetrachlorethen, für IR-Spektroskopie, Fluka, Deisenhofen,
2,3,4,5-Tetrachlorphenol, m.p., 95-98 %, EGA Chemie, Steinheim,
2,3,5,6-Tetrachlorphenol, Riedel-de Haen, Seelze,
Tetrachlormethan, p.a., 99.8 %, Merck, Darmstadt,
Toluol, puriss. absolut, Fluka, Deisenhofen,
1,1,1-Trichlorethan, 99 %, Aldrich, Deisenhofen,
1,1,2-Trichlorethan, Aldrich, Deisenhofen,

trans-1,2-Dichlorethen, 95 %, Fluka, Deisenhofen,
Trichlormethan, 99 %, Aldrich, Deisenhofen,
Trichlorethen, puriss. p.a., Fluka, Deisenhofen,
Undecan, puriss. p.a., 99.8 %, Fluka, Deisenhofen,
m-Xylol, wasserfrei, 99 %, Aldrich, Deisenhofen,
o-Xylol, 99 %, Fluka, Deisenhofen,
p-Xylol, 99 %, Aldrich, Deisenhofen.

4.2 Geräte

Über die bereits in Kapitel 3 beschriebenen Geräte hinaus wurden folgende Geräte und Materialien verwendet:

- Gas-Chromatograph: HP-5890A (Hewlett-Packard (HP) Co., Waldbronn), ausgestattet mit einem Photoionisationsdetektor Modell 4430 PID (O.I.-Analytical, College Station, TX) mit einer 10.2 eV UV-Lampe
- Thermostat: Julabo V (Julabo Labortechnik GmbH, Seelbach)
- Spritzen: 1-250 μ L gasdichte Mikroliterspritzen der Fa. Hamilton (Hamilton Deutschland GmbH, Darmstadt)
- Edelstahl-Verbindungsstücke: Swagelok (BEST, Dortmund)

4.3 Bestimmung der Säulenparameter der MCC N5

4.3.1 Kovats-Indices

Zur Bestimmung der Polarität der unbekanntenen stationären Phasen der MCC wurden am Beispiel der MCC N5 die Kovats-Indices I_T einiger speziell ausgesuchter Verbindungen, nämlich Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Undecan, Ethanol, Propanol, Butanol, 3-Pentanol, Trichlorethen, Tetrachlorethen, Benzol, Toluol, p-Xylol und Aceton bestimmt und mit den mit Hilfe des Gas-Chromatographen HP-5890A bestimmten Kovats-Indices einer 289 cm langen Kapillarsäule des Typs HP-5 (Innendurchmesser 0.32 mm, Phasendicke 1.05 μ m) verglichen. Hierzu wurde die MCC N5 mit dem ISAS-PID gekoppelt. Die für die Bestimmungen optimierten Parameter sind in Tabelle 4 angegeben. Die gasförmigen Proben wurden mittels einer gasdichten

Spritze aus dem Dampfraum der zu untersuchenden Substanz entnommen und über den Injektionsblock auf die MCC bzw. über den beheizten Injektor des HP-5890A auf die HP-5 aufgegeben.

Tabelle 4: Parameter der MCC bei der Kopplung mit dem ISAS-PID

Säulenbezeichnung	Säulenart	Säulenlänge / cm	Trägergasfluß / mL/min	Säulentemperatur/ °C
MCC N5	stabförmige MCC	16	11	24
HP-5	Kapillarsäule	298	6	41

4.3.2 Trennstufenhöhe

Zur Ermittlung der Trennstufenhöhe h_T der MCC N5 und der HP-5 wurden Testgasgemische aus Benzol, Toluol und Xylol (Isomergemisch) bzw. Pentan, Hexan, Heptan und Octan bei Flußraten zwischen 1 und 100 mL/min auf die beiden Säulen aufgegeben und die Halbwertsbreiten der Peaks in den Chromatogrammen bestimmt. Die notwendigen Testgase wurden statisch mit Hilfe der Testgasflasche erzeugt.

4.4 Durchführung der qualitativen und quantitativen Bestimmungen

4.4.1 ^{63}Ni -IMS

Die gasförmigen Analyten wurden mittels einer gasdichten Spritze aus dem Dampfraum über den zu untersuchenden Substanzen entnommen und durch ein Septum hindurch in den Trägergasfluß, der kontinuierlich in den Ionisationsraum des IMS strömte, injiziert. Die Zuleitung vom Injektionsblock zum IMS erfolgte mittels eines Teflon-Schlauchs, der direkt im Ionisationsraum des IMS endete.

4.4.2 UV-IMS

Zur Aufnahme der Ionenmobilitätsspektren der zu untersuchenden VOC wurde das UV-IMS direkt mittels eines Teflon-Schlauchs mit dem Permeationsstand verbunden und das erzeugte Testgas kontinuierlich durch den Ionisationsraum des UV-IMS geleitet.

Zur Erstellung der Kalibrationskurven für kontinuierlich eingeleitete, einzelne VOC wurden die UV-IMS mit der Testgasflasche zur exponentiellen Verdünnung gekoppelt. Um Peakverbreiterungen in Grenzen zu halten, betrug der Driftgasfluß beim UV-IMS^[6 cm] 500 mL/min an Stickstoff 5.0 (99.999 %), beim UV-IMS^[12 cm] genügte bereits ein Driftgasfluß von 200 mL/min.

4.4.3 MCC-UV-IMS

Bei den Untersuchungen zur Trennung von Analyten in Testgasgemischen mittels MCC und zur Ermittlung der Kalibrationskurven speziell ausgewählter einzelner VOC unterschiedlicher chemischer Substanzklassen sowie von Analytgemischen wurden jeweils 250 µL der mittels exponentieller Verdünnung erzeugten Testgase mit Hilfe einer gasdichten Edelstahlschleife des 6-Wege-Ventils auf die MCC aufgegeben.

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gemische wurden unterschiedliche Multi-Kapillarsäulen eingesetzt. Die für die verschiedenen Gemische optimierten Trägergasflüsse sowie die Säulenarten und -längen sind in Tabelle 5 angegeben. Alle Trennungen wurden bei Umgebungstemperatur durchgeführt, da es nicht möglich war, die Multi-Kapillarsäulen zu thermostatieren.

Kalibrationskurven wurden für Propanol, Ethylmethylketon Trichlorethen, Benzol, Toluol, Trichlorethen und Pyridin und für Gemische bestehend aus Benzol, Toluol und m-Xylol sowie Di-, Tri- und Tetrachlorethen erstellt. Beim Messen von Einzelverbindungen wurden zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit Dreifachbestimmungen durchgeführt. Dies erschien ausreichend, da bei den Meßwerten von einer t-Verteilung^[119] ausgegangen wurde. Aufgrund der hierbei erhaltenen guten Reproduzierbarkeiten der Ergebnisse wurden bei den Gemischen nur Einfachbestimmungen ausgeführt.

Der Driftgasfluß betrug bei der Kopplung des UV-IMS^[6 cm] mit den MCC bei stabförmigen Multi-Kapillarsäulen 500 mL/min und wurde bei Trennungen mittels einer spiralförmigen MCC auf 800 mL/min erhöht, um bei Trennungen komplexerer Gemische die eluierenden Analyten möglichst schnell aus dem Ionisationsraum zu entfernen.

Tabelle 5: Parameter bei der Kopplung der MCC mit dem UV-IMS

Substanz	Multi-Kapillarsäule (MCC)			
	Phase	Säulenart	Säulenlänge / cm	Trägergasfluß / mL/min
<i>Einzelsubstanzen</i>				
Propanol	5 %-Phenyl-Methylsilikon	stabförmig	21.5	91
Ethylmethylketon				
Benzol				
Toluol				
Trichlorethen				
Pyridin				
<i>Substanzgemische</i>				
Pentan, Hexan, Heptan, Octan	5 %-Phenyl-Methylsilikon	stabförmig	21.5	120
1,2-Dichlorethen, Trichlorethen, Tetrachlorethen	5 %-Phenyl-Methylsilikon	stabförmig	21.5	120
	SE-30	spiralförmig	70	200
Benzol, Toluol, Xylol	SE-30	spiralförmig	70	300
Pentan, Propanol, Ethylmethylketon, Trichlorethen, Pyridin, Toluol, Tetrachlorethen	SE-30	spiralförmig	70	12

4.4.4 AVM

Zur Aufnahme der Spektren der unterschiedlichen VOC wurde der Ansaugstutzen des Graseby-IMS in den Gasraum getaucht, in dem sich die zu vermessenden gasförmigen Verbindungen befanden, z.B. in den Dampfraum über der jeweiligen Flüssigkeit. Die gasförmigen Analyten wurden in den Ionisationsraum gesaugt.

4.4.5 MCC-AVM

Die Aufgabe des Testgases bei Kopplung mit dem Graseby-IMS erfolgte durch die Injektion der Analyten mittels einer gasdichten Spritze in den Injektionsblock vor der

MCC (s. Abb. 12). Die Herstellung der Testgase erfolgte statisch nach der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Methode in der Testgasflasche. Die Säulenparameter zur Trennung des hier ausgewählten Gemisches aus Trichlormethan, Tetrachlormethan und 1,1,2-Trichlorethan sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6: Parameter bei der Kopplung der MCC mit dem AVM

Substanzgemisch	Multi-Kapillarsäule (MCC)			
	Polarität	Säulenart	Säulenlänge / cm	Trägergasfluß / mL/min
Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,1,2-Trichlorethan	5 % Phenylmethylsilikon	stabförmig	20	20

4.4.6 Abtrennung von VOC aus wäßriger Matrix

Zur Analyse von industriellem Prozeßabwasser wurde eine unbehandelte Probe von 20 mL in die Abtrenneinheit (s. Abb. 7) eingefüllt. Die Isolierung der Analyten erfolgte mittels der schlauchförmigen Silikon-Membran aus dem Gasraum über der wäßrigen Probe ('Headspace'-Technik). Das mit einem Fluß von 45 mL/min durch den Silikon-schlauch strömende Trägergas (Stickstoff 5.0, 99.999 %) transportierte die durch die Membran permeierten Analyten über einen Teflon-Schlauch zum UV-IMS^[12] bzw. MCC-UV-IMS^[12] (Trägergasfluß zur Trennung: 30 mL/min). Das als Referenz vermessene Testgas wurde kontinuierlich durch die Edelstahl-Kammer der Abtrenneinheit geleitet.

4.4.7 Datenerfassung und Auswertung

Zur Auswertung muß das an der Faraday-Platte erzeugte Signal verstärkt und erfaßt werden. Hierzu wurde ein als Strom/Spannungswandler betriebener Verstärker verwendet. Die üblichen Verstärkungsfaktoren lagen im Bereich von 10^9 - 10^{11} V/A. Die benötigte Mindestbandbreite des Verstärkers ist umgekehrt proportional zur Halbwertsbreite der die Peaks im Ionenmobilitätsspektrum repräsentierenden Gaußkurven^[120,121].

Die Datenerfassung erfolgte durch ein mit Hilfe des Programmes Test Point (Capital Equipment Co., Burlington, MA, USA) erstellten Datenaufnahmeprogrammes. Als

A/D-Wandler-Karte wurde eine Keithley-Karte (Keithley-Metrabyte Corporation, Taunton, MA) eingesetzt.

Zur Auswertung der Daten wurde das Programm Origin (Version 4.0 und 5.0, Microcal, USA) verwendet. Die Bestimmung der Driftzeiten der einzelnen Ionenschwärme, d.h. der Lage der Peakmaxima in den Spektren, erfolgte durch Unterlegung von Gaußkurven. Dies war jedoch in einigen Fällen nicht möglich, da die Peaks keine gaußförmige Verteilung aufwiesen, so daß die Peakmaxima manuell ermittelt werden mußten.

Die Peakflächen wurden durch Integration bestimmt, wobei zur Kalibration über alle im Spektrum vorhandenen Signale integriert wurde. Zuvor wurde eine Nulllinienkorrektur durchgeführt. Bei der Auswertung der Peakflächen wurde die Konzentration, bei der das Signal/Rauschverhältnis (S/R) gerade noch 2:1 bis 3:1 betrug, Nachweisgrenze, diejenige, bei der S/R 5:1 war, pragmatisch Bestimmungsgrenze genannt ^[122].

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Testgase flüchtiger organischer Verbindungen

Testgase wurden mittels statischer (Testgasflasche) und dynamischer (exponentielle Verdünnung, Permeation) Verfahren erzeugt. Sie müssen mehrere Anforderungen erfüllen:

- In der Testgasflasche hergestellte Mischungen unterschiedlicher Analyt-Konzentrationen sollten stabil sein und keine Analyten etwa durch Wandadsorptionen verlieren,
- die mittels exponentieller Verdünnung erzeugten Testgase sollten eine gute Übereinstimmung der berechneten Verdünnungsfunktion mit dem exponentiellen Abfall der experimentell bestimmten Peakflächen aufweisen und reproduzierbar herzustellen sein und
- die Permeationsraten der Permeationspatronen sollten konstant sein.

5.1.1 Testgasflasche

In der Testgasflasche wurden Testgase in unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt und die jeweiligen Chromatogramme mittels MCC-UV-IMS^[PID] aufgenommen.

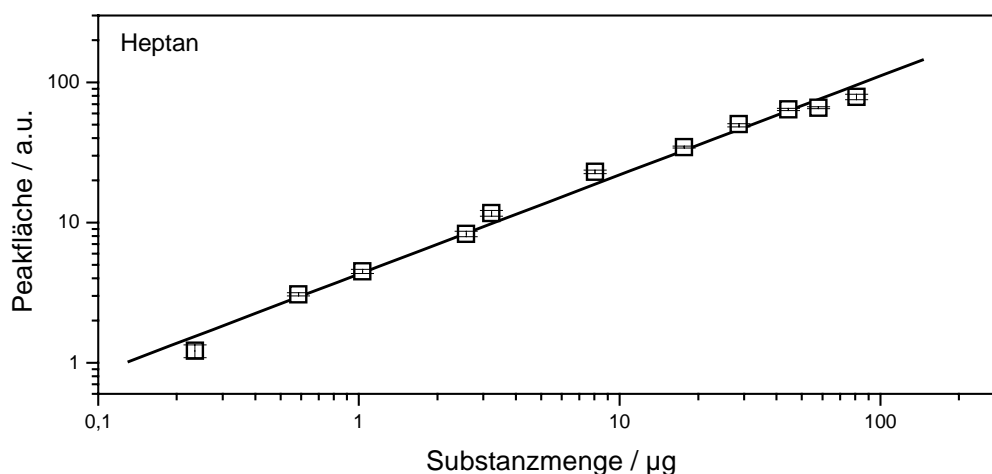


Abbildung 13: Kalibrationskurve für Heptan (MCC-UV-IMS^[PID])

Die für Heptan erhaltene Kalibrationskurve ist beispielhaft in Abbildung 13 wiedergegeben. Für die lineare Ausgleichsgerade wurde ein Korrelationskoeffizient von 0.995 ermittelt. Danach war es möglich, mittels Testgasflasche Testgase unterschiedlicher

Konzentrationen zu erzeugen, ohne nennenswerte Mengen an Analyten durch Wandadsorptionen zu verlieren. Die durch Dreifachbestimmungen ermittelten prozentualen Standardabweichungen liegen zwischen 0,5 und 17 %, woraus insgesamt eine gute Reproduzierbarkeit der Injektionen mittels gasdichter Spritzen abgeleitet werden kann. Aus diesen Untersuchungen folgt, daß sich die Testgasflasche zur statischen Erzeugung von Gasgemischen unterschiedlicher Konzentrationen eignet.

5.1.2 Exponentielle Verdünnung

Zur Validierung der mittels exponentieller Verdünnung erzeugten Testgase wurden die aus injizierter Substanzmenge und Trägergasfluß berechneten Konzentrationen mit den mittels MCC-UV-IMS^[PID] gemessenen Signalen als Funktion der Zeit aufgetragen und die erhaltenen Kurven einander bestmöglich angepaßt.

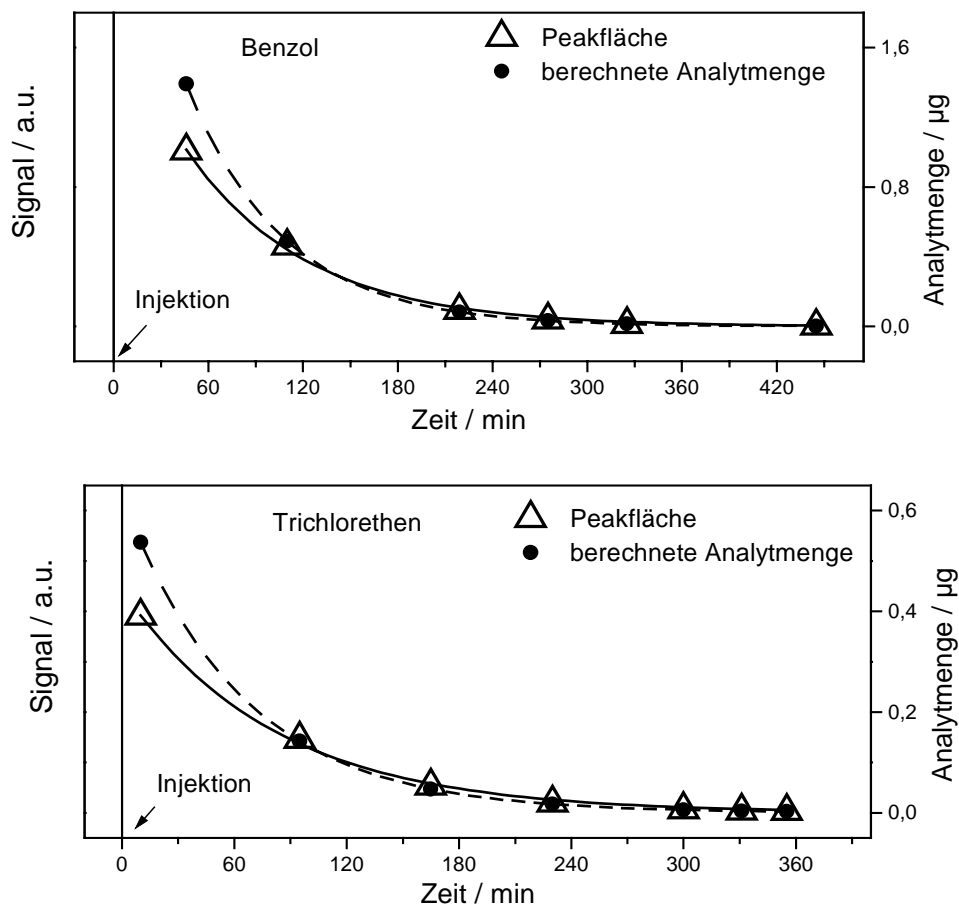


Abbildung 14: Gemessene Peakflächen und berechnete Analytmengen als Funktion der Zeit für Benzol und Trichlorethen

Abbildung 14 zeigt im Vergleich die berechneten Analytmengen und die mittels Integration bestimmten Peakflächen zu unterschiedlichen Zeitpunkten am Beispiel der

Verbindungen Benzol bzw. Trichlorethen. Die Funktionen des exponentiellen Abfalls und die daraus berechneten Exponentialkoeffizienten ε (s. Gleichung 42) sind in Tabelle 7 aufgeführt. Bei Berücksichtigung aller Meßwerte zeigt sich für Benzol eine prozentuale Abweichung der gemessenen von den berechneten Werten von ε in Höhe von 25 % und für Trichlorethen von 28 %. Die ersten, nach der Injektion der flüssigen Substanz gemessenen Werte für die Peakflächen (hier als Anfangswerte bezeichnet) liegen deutlich zu niedrig, was auf eine noch nicht vollständige Durchmischung in der Testgasflasche (s. Abb. 5) zurückzuführen ist. Diese Abweichung zeigt sich ebenfalls bei den Werten für die anfänglichen Konzentrationen c_0 (s. Tabelle 7). Werden die Meßwerte bis zu einem Zeitpunkt von ca. 100 min nach der Injektion der Probe vernachlässigt und mit den verbleibenden Daten erneut die exponentielle Regression durchgeführt, zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Exponentialkoeffizienten. Die prozentuale Abweichung für ε beträgt dann für Benzol lediglich 3.8 % und für Trichlorethen nun nur noch 6.8 %. Auch bei einem Vergleich der Anfangswerte c_0 ist jetzt eine gute Übereinstimmung festzustellen, wobei die prozentuale Abweichung für Benzol 6.5 % und für Trichlorethen 3.4 % beträgt.

Tabelle 7: Vergleich der exponentiellen Regressionen für die berechneten Analytmengen und die gemessenen Peakflächen für Benzol und Trichlorethen

	Berechnete Werte	ε	Gemessene Werte	ε
<i>Benzol</i>				
einschließlich Anfangswert	$c(t)=14e^{(-t/61)}$	0.0163	$c(t)=10e^{(-t/77)}$	0.0130
ohne Anfangswert	$c(t)=4.9e^{(-t/61)}$	0.0163	$c(t)=4.6e^{(-t/66)}$	0.0157
<i>Trichlorethen</i>				
einschließlich Anfangswert	$c(t)=628e^{(-t/64)}$	0.0157	$c(t)=444e^{(-t/81)}$	0.0123
ohne Anfangswert	$c(t)=141e^{(-t/64)}$	0.0157	$c(t)=146e^{(-t/68)}$	0.0147

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der mittels exponentieller Verdünnung hergestellten Testgase wurde mehrfach ein Testgas des Analyten Benzol im Bereich von 100 ppb_v bis 28.2 ppm_v erzeugt und kontinuierlich in das UV-IMS eingeleitet. Abbildung 15 zeigt die aus neun Messungen gemittelte Kalibrationskurve und die daraus berechneten absoluten Standardabweichungen der Peakflächen. Die prozentualen Standardabweichungen der einzelnen Meßpunkte liegen im Konzentrationsbereich von 28.2 bis 0.26 ppm_v zwischen 5.2 und 8.3 % und steigen erst bei kleinen Konzentrationen (im Bereich von 160 und 100 ppb_v) auf bis zu 26.4 % an, was auf die Abnahme des Signal/Rauschverhältnisses zurückzuführen ist.

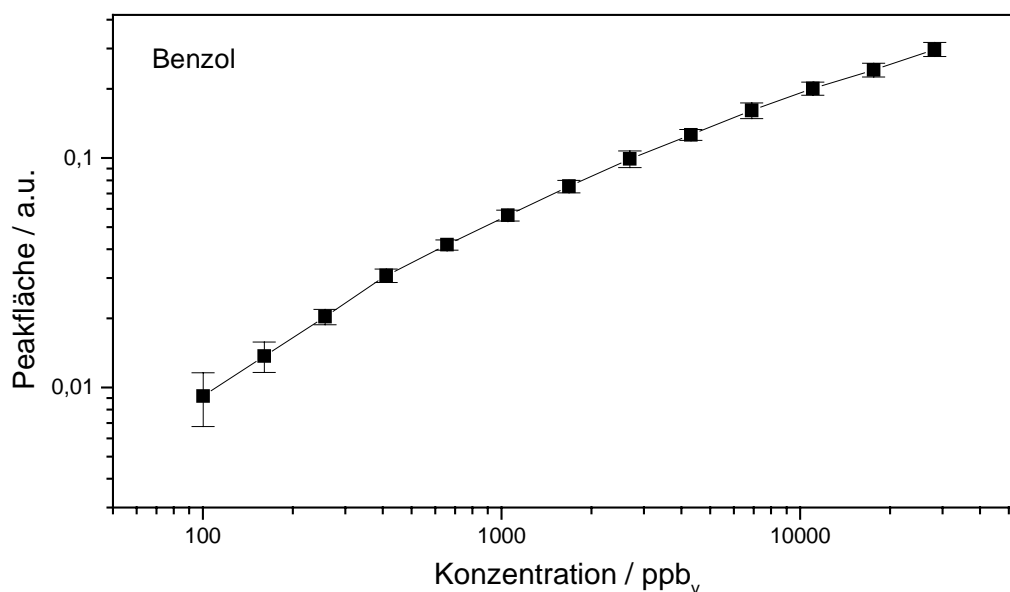


Abbildung 15: Kalibrationskurve für Benzol, erstellt mit einem durch exponentielle Verdünnung erzeugten Testgas (Mittelwert aus 9 Kalibrationen)

Es zeigt sich zusammenfassend, daß die exponentielle Verdünnung eine einfache und reproduzierbare Methode zur Erzeugung von Testgasen unterschiedlicher Konzentrationen darstellt und sich damit zur Kalibration sowie zur Bestimmung der linearen Arbeitsbereiche der IMS gut eignet.

5.1.3 Permeationsraten

Um die Konstanz der Permeationsraten einzelner ausgewählter Substanzen zu überprüfen, wurde deren Beeinflussung durch Parameter wie Temperatur, Trägergasfluß und Membrandicke untersucht. Dies ermöglichte auch, eventuelle Fehler-

quellen zu erkennen und zu eliminieren. Als Trägergas wurde Stickstoff 5.0 (99.999%) verwendet.

Temperaturabhängigkeit: Für ausgewählte Substanzen (Trichlorethen, Benzol, Toluol und Propanol) wurde die Temperaturabhängigkeit der Permeationsraten in einem Bereich zwischen 30 und 50 °C bestimmt (Abb 16).

Es ergibt sich in allen Fällen eine streng lineare Abhängigkeit zwischen der Permeationsrate und der Temperatur. Die Korrelationskoeffizienten der Ausgleichsgeraden liegen zwischen 0.98 und 0.99. Durch eine Temperaturerhöhung konnte innerhalb bestimmter Grenzen eine Erhöhung der Permeationsraten erreicht werden, die zeigt, in welchen Bereichen hiermit Testgaskonzentrationen variiert werden können. Zudem zeigen die Messungen, welchen Einfluß Temperaturschwankungen auf die Permeationsrate und damit auf die Fehler bei der Zusammensetzung der Testgase haben können, so daß für die Reproduzierbarkeit von Messungen die Konstanz der Temperatur ein wichtiger Faktor ist.

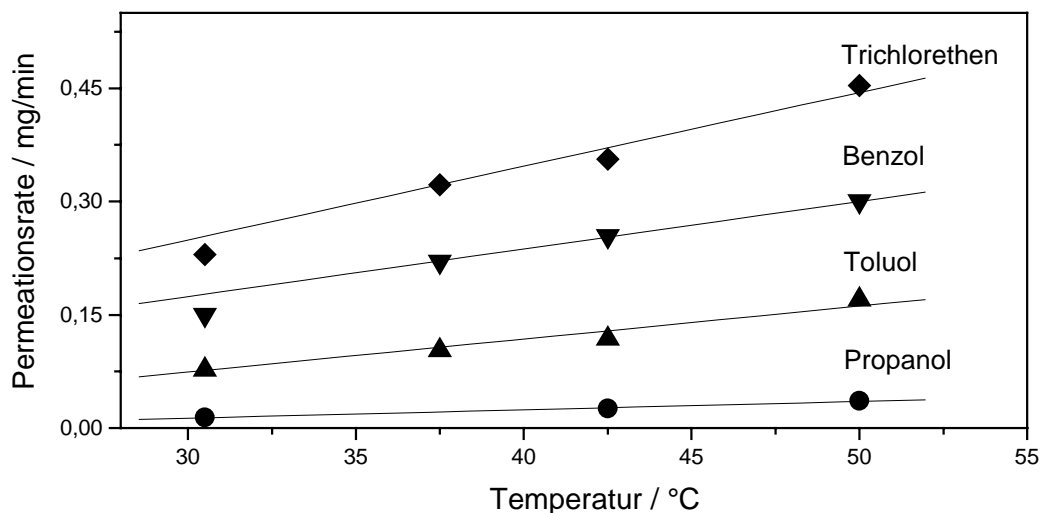


Abbildung 16: Zusammenhang zwischen Permeationsrate und Temperatur (Membrandicke 1 mm, Trägergasfluß 55 mL/min)

Tagesverlauf: In Abbildung 17 ist der zeitliche Verlauf der Permeationsraten am Beispiel von 1,2-Dichlorethen, Dichlormethan, Tetrachlormethan und 1,2-Dichlorethan während einer Versuchsdauer von 330 h dargestellt. Zunächst zeigt sich, daß die Permeationsraten von 1,2-Dichlorethen über Dichlormethan und Tetrachlormethan zu 1,2-Dichlorethan hin abnehmen und die ausgewählte Membran

damit signifikant unterschiedliche Durchlässigkeiten für die 4 Halogenkohlenwasserstoffe aufweist.

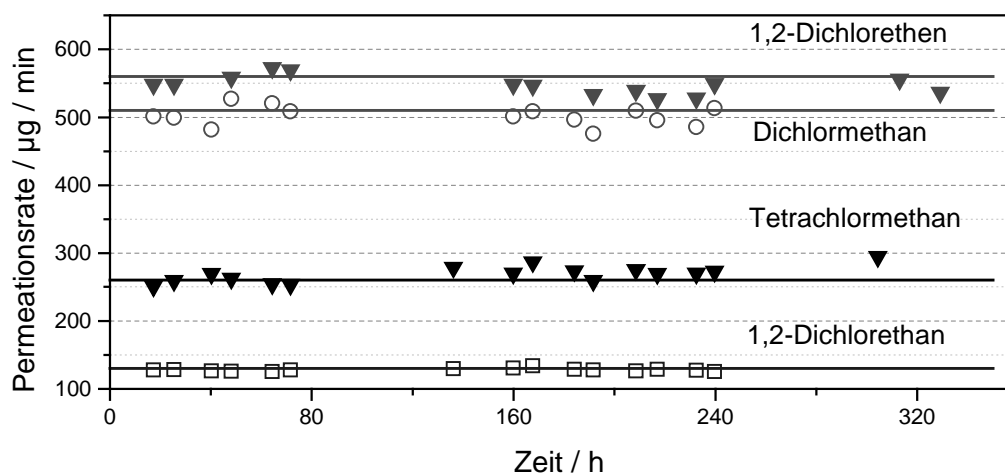


Abbildung 17: Zeitlicher Verlauf der Permeationsraten am Beispiel von 1,2-Dichlorethen, Dichlormethan, Tetrachlormethan und 1,2-Dichlorethan (Membrandicke 1 mm, Trägergasfluß 55 mL/min, Temperatur 30.5 °C)

Die mittleren Permeationsraten wurden zunächst durch eine lineare Regression bestimmt. Der y-Achsenabschnitt entspricht der mittleren Permeationsrate und die Steigung der Geraden ist ein Maß für die Konstanz derselben. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 8 angegeben.

Die Steigungen sind bei allen Geraden sehr gering, so daß die Permeationsraten der untersuchten Substanzen als konstant angesehen werden können.

Tabelle 8: Durch lineare Regression bestimmte Permeationsraten

Substanz	Permeationsrate		
	µg/min	sd / %	Steigung µg/min*h
1,2-Dichlorethen	560	2.2	$-1 \cdot 10^{-3}$
Dichlormethan	510	2.8	$-1 \cdot 10^{-3}$
Tetrachlormethan	260	3.2	$1 \cdot 10^{-3}$
Dichlorethan	130	2.3	$9 \cdot 10^{-5}$

Die mittleren Permeationsraten konnten auch dadurch berechnet werden, daß die Summe aller ermittelten Permeationsraten durch die Anzahl der Bestimmungen dividiert wurde. Diese Mittelwerte sowie ihre prozentualen Standardabweichungen sind

in Tabelle 9 zusammengefaßt. Letztere liegen zwischen 1.7 und 7.1 % und die so berechneten Permeationsraten können ebenfalls als konstant betrachtet werden.

Ein Vergleich der mittels linearer Regression bestimmten mittleren Permeationsraten mit den Werten, die bei der Mittelwertbildung erhalten worden sind, zeigt, daß beide mit einer prozentualen Abweichung zwischen 1 und 2 % sehr gut übereinstimmen, so daß die Permeationsraten auch durch Mittelwertbildung errechnet werden können.

Tabelle 9: Durch Mittelwertbildung bestimmte Permeationsraten (Membrandicke 1 mm, Trägergasfluß 55 mL/min, Temperatur 30.5 °C)

Substanz	Permeationsrate	
	µg/min	sd / %
1,2-Dichlorethen	550	2.5
Dichlormethan	500	2.9
Tetrachlormethan	260	7.1
Dichlorethan	130	1.7

Flußabhängigkeit: Neben dem Einfluß der Temperatur wurde der Einfluß des Trägergasflusses auf die Permeationsraten ermittelt.

Tabelle 10: Vergleich der Permeationsraten bei zwei verschiedenen Trägergasflüssen (Membrandicke 1 mm, Temperatur 30.5 °C)

Substanz	Permeationsrate / µg/min	
	9 mL/min	55 mL/min
1,2-Dichlorethen	550	550
Dichlormethan	520	500
Trichlormethan	410	410
Tetrachlormethan	280	260
Hexan	230	230
Trichlorethen	220	230
Benzol	160	150
Dichlorethan	130	130
Tetrachlorethen	80	88
Toluol	67	77
Octan	42	41
p-Xylol	30	35
Propanol	14	14

Der Trägergasfluß wurde von 55 mL/min auf 9 mL/min reduziert und für beide Fälle die jeweilige Permeationsrate ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefaßt. Ihr Vergleich zeigt, daß eine Veränderung des Trägergasstroms keinen signifikanten Einfluß auf die Permeationsraten der Substanzen hat. Durch die Variation des Trägergasvolumenstromes können somit auf einfache Weise unterschiedliche Spurengaskonzentrationen erzeugt werden.

Membrandickenabhängigkeit: Um die hohen Permeationsraten einiger Substanzen, wie z.B. die von 1,2-Dichlorethen, reduzieren zu können, wurde der Einfluß der Membrandicke untersucht. Diese wurde erhöht, indem die Glasfläschchen statt mit einer mit zwei Membranen abgedeckt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Tabelle 11: Vergleich der Permeationsraten bei unterschiedlicher Dicke der Membran (Trägergasfluß 55 mL/min, Temperatur 30.5 °C)

Substanz	Permeationsrate				Prozentuale Abnahme der Permeationsrate %
	Membrandicke				
	1 mm		2 mm		
	µg/min	sd	µg/min	sd	
1,2-Dichlorethen	550	2.5 %	300	2.8 %	31
Trichlormethan	410	5.0 %	300	10 %	26
Hexan	230	6.0 %	160	4.6 %	30

Die Werte für die Permeationsraten zeigen, daß durch eine Verdopplung der Dicke der Permeationsmembran die Permeationsraten im Mittel um etwa 30 % reduziert werden konnten. Die prozentualen Standardabweichungen veränderten sich währenddessen nur unwesentlich. Bei Trichlormethan stieg die Standardabweichung auf 10 % an, was jedoch nicht auf die doppelte Membran, sondern auf Fehlerquellen zurückzuführen ist, die am Ende dieses Abschnitts zusammengefaßt werden.

Reproduzierbarkeit: Um die Konzentration einer Substanz bei konstantem Trägergasstrom zu erhöhen, kann z.B. die Anzahl der Permeationspatronen in dem thermostatisierten Glasgefäß erhöht werden. Um zu überprüfen, ob die Permeationsraten für alle Permeationspatronen gleich sind, wurden die Substanzen in drei identi-

sche Glasfläschchen mit Schraubverschluß und einer 1 mm dicken Polydimethylsiloxan-Membran gegeben und die jeweiligen Permeationsraten bestimmt.

Für jede einzelne befüllte Permeationspatrone wurde die mittlere Permeationsrate und deren prozentuale Standardabweichung bestimmt. Aus den gemittelten Permeationsraten ließen sich anschließend der Mittelwert und die Standardabweichungen für alle drei Permeationspatronen zusammen errechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 aufgelistet. Die Standardabweichungen der mittleren Permeationsraten einzelner Permeationspatronen liegen zwischen 3.0 % (Toluol) und 12.0 % (Propanol, Octan). Die relativ hohen Standardabweichungen von 12 % bei Propanol bzw. Octan erklären sich durch die kleinen Permeationsraten von 11 µg/min bzw. 82 µg/min, wodurch Wägungenauigkeiten stärker ins Gewicht fallen. Die prozentualen Standardabweichungen für die mittleren Permeationsraten der drei identischen Permeationspatronen betragen zwischen 0 und 5.7 %. Standardabweichungen von 5 % könnten eine Folge der Verformung der Membranen beim Zuschrauben der Schraubkappen sein, wodurch sich die zur Verfügung stehende Membranfläche verändert haben könnte. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse wurden im folgenden die Permeationsraten aller Patronen mit ein und derselben Substanz als gleich betrachtet.

Tabelle 12: Permeationsraten bei Dreifachbestimmungen

Substanz	Permeationsrate							
	Patrone 1		Patrone 2		Patrone 3		Mittelwert	
	µg/min	sd / %	µg/min	sd / %	µg/min	sd / %	µg/min	sd / %
Trichlormethan	456	5.4	434	8.5	434	7.4	440	2.3
Trichlorethen	231	3.6	231	4.3	215	5.1	226	3.1
Tetrachlorethen	88	6.9	83	3.9	83	4.2	83	1.6
Propanol	11	7.3	11	12	11	11	11	2.9
Benzol	154	3.3	154	4.5	154	3.1	154	0
Toluol	77	3.0	77	4.3	77	5.1	77	0
Octan	41	7.6	46	12	46	6.6	42	5.7

Zusammenhang zwischen Permeationsrate und Dampfdruck: Wie sich bereits in Abbildung 17 zeigte, sind die Permeationsraten abhängig von den physikalischen Eigenschaften der Substanzen, insbesondere vom Dampfdruck. Um den Zusam-

menhang der Permeationsrate einer Substanz bei den hier gewählten experimentellen Bedingungen mit ihrem Dampfdruck zu illustrieren, wird in Abbildung 18 dieser Zusammenhang am Beispiel von Benzol, Toluol und p-Xylol graphisch dargestellt. Bei einer Temperatur von 30.5 °C hat Benzol einen Dampfdruck von 18 kPa, Toluol einen von 5.7 kPa und p-Xylol einen von 1.9 kPa ^[123]. Es zeigt sich, daß die Substanz mit dem höheren Dampfdruck auch die höhere Permeationsrate aufweist.

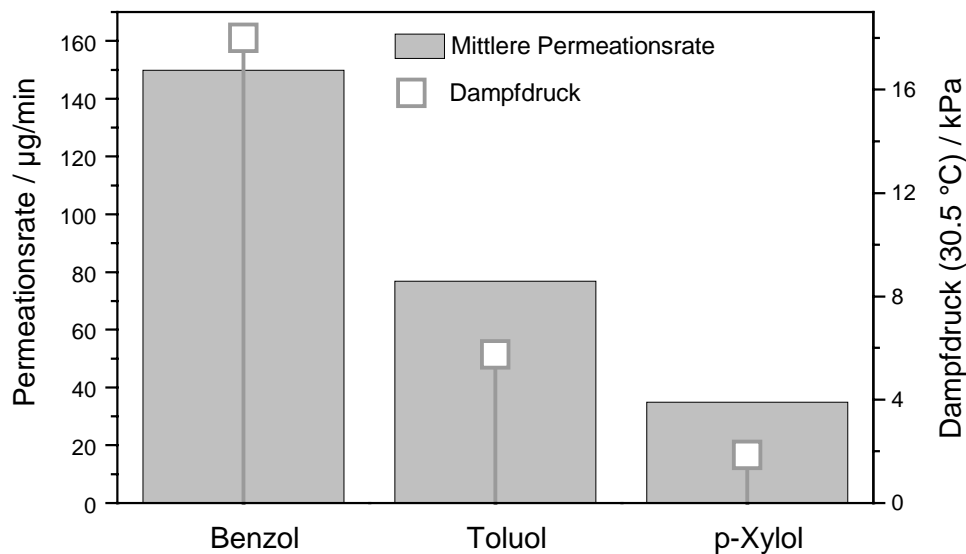


Abbildung 18: Zusammenhang zwischen Dampfdruck und mittlerer Permeationsrate bei Benzol, Toluol und p-Xylol

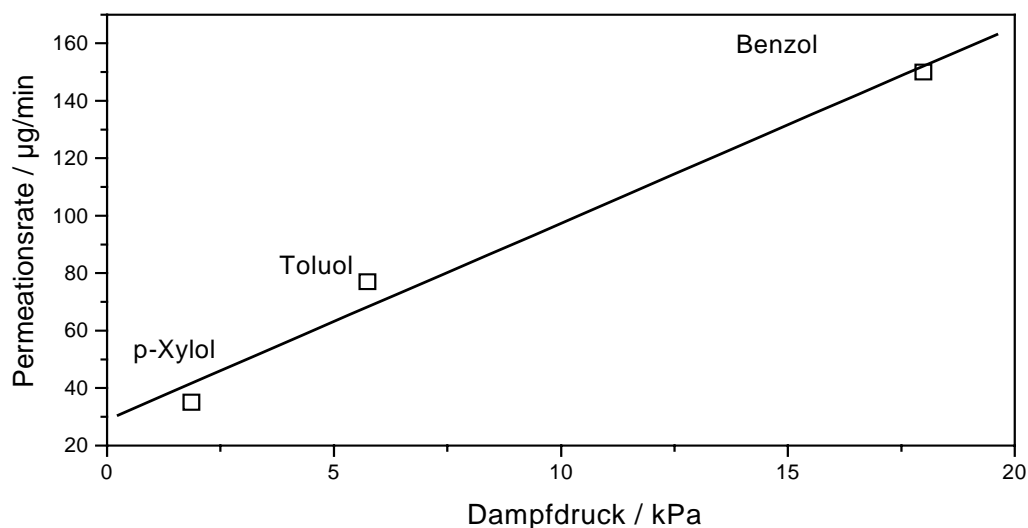


Abbildung 19: Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Permeationsrate

Wie Abbildung 19 dargestellt, ist dieser Zusammenhang, wie aufgrund bekannter Gesetzmäßigkeiten ^[44] zu erwarten, linear (Korrelationskoeffizient: 0.998).

Fehlerquellen: Fehler bei der Bestimmung von Permeationsraten können von Wägungenauigkeiten, Störungen des Temperaturngleichgewichts des Systems durch das Herausnehmen der Permeationspatronen aus dem thermostatisierten Gefäß zur Bestimmung der Massendifferenz, Schwankungen der Temperatur des Thermostaten selbst (Abb. 16) und von der durch die Verformung der Membran bedingten Veränderung der zur Verfügung stehenden Membranfläche herrühren.

5.2 Messung einzelner VOC mittels IMS

Die Spektren ausgewählter Substanzen verschiedener chemischer Substanzklassen wurden mittels der im ISAS entwickelten Ionenmobilitätsspektrometer aufgenommen, aus den gemessenen Peaks die Driftzeiten bestimmt und daraus die reduzierten Mobilitäten K_0 berechnet. Aufgrund der Nähe der experimentellen Bedingungen wurden die berechneten Werte für K_0 mit den Ergebnissen von Eiceman et al. ^[124] verglichen. Am Beispiel der Aromaten Benzol und Toluol wurde ein ausführlicher Vergleich mit weiteren Literaturdaten durchgeführt.

5.2.1 Reproduzierbarkeit der Ionenmobilitätsspektren

Einflüsse wie die Änderung des Feuchtigkeitsgehaltes des verwendeten Driftgases (Stickstoff) oder Schwankungen der Umgebungstemperatur können neben einer veränderten Peakfläche sowie Peakform zu einer Verschiebung der Lage der Peakmaxima in den Ionenmobilitätsspektren führen. Um die reduzierten Mobilitäten der zu untersuchenden Substanzen verlässlich und reproduzierbar bestimmen zu können, ist es notwendig, in regelmäßigen Abständen die aus der Lage der Peakmaxima ermittelten Driftzeiten zu überprüfen.

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Driftzeiten der mittels AVM erhaltenen Spektren wurden zeitnah zu den Messungen der VOC die Driftzeiten des positiven und beider negativer Reaktionsionenpeaks in Luft ermittelt. In Abbildung 20 und 21 sind diese in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Für die positiven Reaktionsionen wurde eine prozentuale Standardabweichung von 0.8 % und für die beiden negativen eine solche von jeweils 1 % vom Mittelwert berechnet. Die ermittelten Ergebnisse zeigen, daß die Lage der Reaktionsionenpeaks zu einer guten Reproduzierbarkeit der Driftzeiten führt, womit auch eine gute Reproduzierbarkeit für Driftzeiten der ausgesuchten VOC angenommen werden kann.

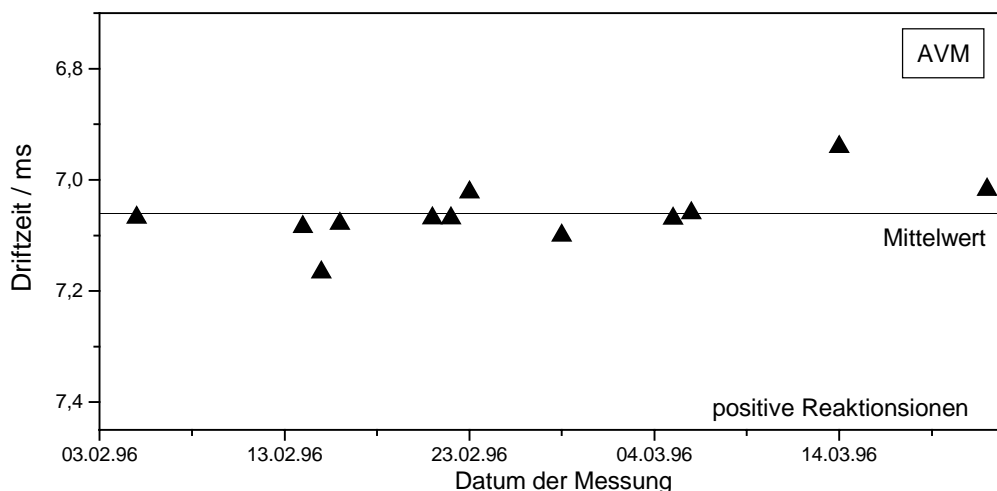


Abbildung 20: Driftzeiten der positiven Reaktionsionen in einem Zeitraum von zwei Monaten (AVM); Meßbedingungen s. Tabelle 3

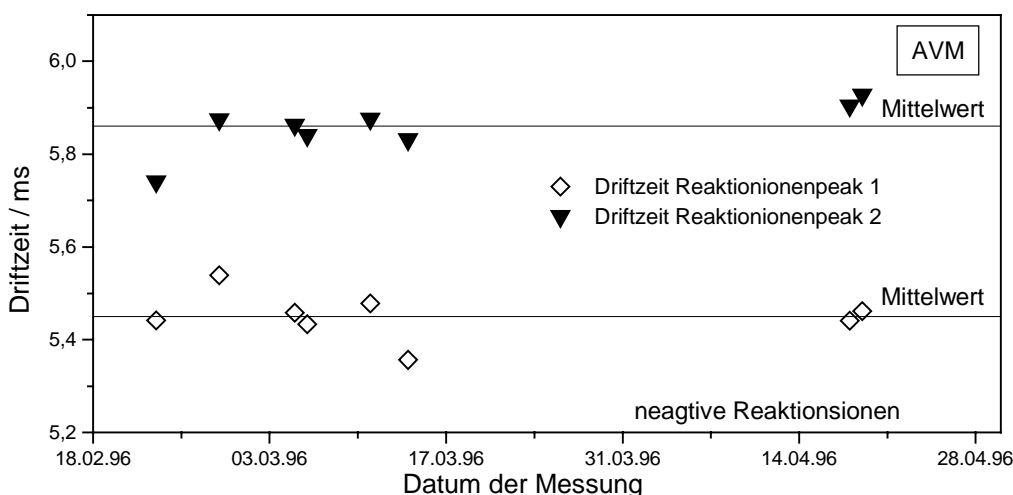


Abbildung 21: Driftzeiten der beiden negativen Reaktionsionen in einem Zeitraum von zwei Monaten (AVM); Meßbedingungen s. Tabelle 3

Da für die Spektren der UV-IMS im Vergleich zu IMS mit radioaktiven Strahlungsquellen keine Reaktionsionenpeaks zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Driftzeiten zur Verfügung stehen, wurden Spektren für Benzol als Testsubstanz aufgenommen und die Lagen der jeweiligen Peakmaxima bestimmt. Hierzu wurde das Testgas kontinuierlich in das IMS geleitet. In Abbildung 22 sind die Driftzeiten der positiven Benzolionen in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. Die prozentuale Abweichung vom Mittelwert der Peaklage (relative Standardabweichung) ist entsprechend der Ergebnisse mittels AVM mit 1.5 % gering, und die berechneten K_0 -Werte können ebenfalls als verlässlich und reproduzierbar betrachtet werden.

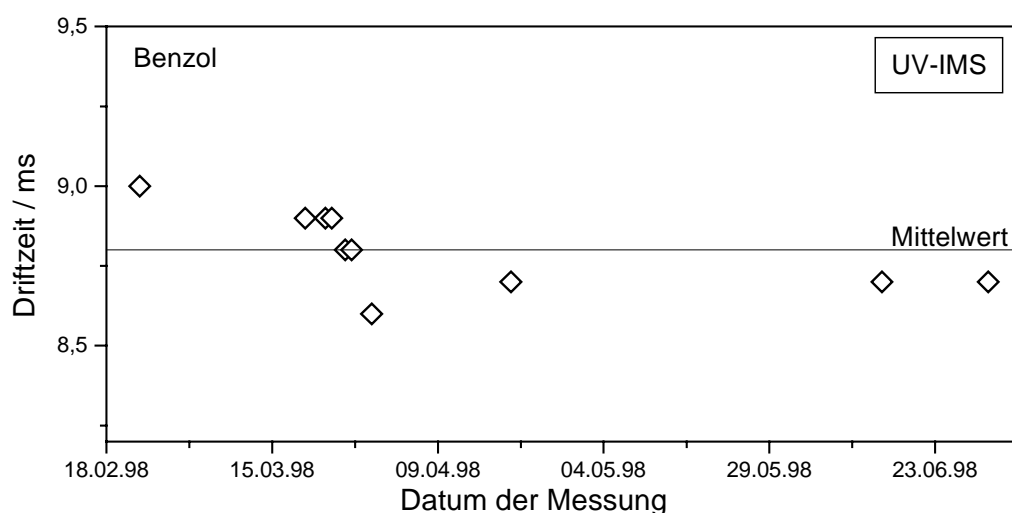


Abbildung 22: Driftzeiten der positiven Ionen von Benzol (UV-IMS)

5.2.2 Auswahl der zu vermessenden Substanzen

Es wurden unterschiedliche Alkane, Alkohole, Aromaten, chlorierte Verbindungen, Pyridine, Phenole und Ketone ausgewählt, um eine repräsentative Zusammenstellung verschiedener chemischer Substanzklassen zu erhalten.

Tabelle 13 gibt einen Überblick über die mittels der unterschiedlichen IMS vermessenen Substanzen.

Tabelle 13: Übersicht über die mittels unterschiedlicher IMS vermessenen Substanzen

Substanz	MCC UV-IMS	UV-IMS	⁶³ Ni-IMS		Graseby AVM	
Driftgas/Trägergas	N ₂ /N ₂	N ₂ /N ₂	N ₂ /N ₂		Luft/Luft	
Polarität	positiv	positiv	positiv	negativ	positiv	negativ
Alkane						
Pentan	X	X	X	X	X	k.P.
Hexan	X	X	X	X	X	k.P.
Heptan	X	X	X	X	X	k.P.
Octan	X	X	X	X	X	k.P.
Alkohole						
Methanol	-	k.P.	X	X	X	X
Ethanol	-	X	X	X	X	X
Propanol	X	X	X	X	X	X

Substanz	MCC UV-IMS	UV-IMS	⁶³ Ni-IMS		Graseby AVM	
Driftgas/Trägergas	N ₂ /N ₂	N ₂ /N ₂	N ₂ /N ₂		Luft/Luft	
Polarität	positiv	positiv	positiv	negativ	positiv	negativ
Iso-Propanol	-	X	X	X	X	-
Butanol	-	X	X	X	X	X
Iso-Butanol	-	X	X	X	X	X
5-Pentanol	-	-	X	X	X	-
Aromaten						
Benzol	X	X	X	X	X	k.P.
Toluol	X	X	X	X	X	k.P.
o-Xylol	-	X	X	X	X	k.P.
m-Xylol	X	X	X	X	X	k.P.
p-Xylol	-	X	X	X	X	k.P.
Ethylbenzol	-	X	X	X	-	k.P.
Styrol	-	X	X	X	X	k.P.
Chlorierte Verbindungen						
Trichlormethan	-	k.P.	X	X	X	X
Tetrachlormethan	-	k.P.	X	X	X	X
Trichlorethen	X	X	X	X	k.P.	X
Tetrachlorethen	X	X	X	X	k.P.	X
1,1,1-Trichlorethan	-	k.P.	X	X	X	X
1,1,2-Trichlorethan	-	k.P.	X	X	X	X
Pyridine						
Pyridin	X	X	X	X	X	k.P.
2,4-Dimethylpyridin	-	X	X	X	X	k.P.
Phenole						
Phenol	-	-	-	-	X	X
2-Methylphenol	-	-	-	-	X	X
3-Methylphenol	-	-	-	-	X	X
4-Methylphenol	-	-	-	-	X	X
2-Chlorphenol	-	-	-	-	k.P.	X
2,4-Dichlorphenol	-	-	-	-	X	X
2,5-Dichlorphenol	-	-	-	-	X	X
2,3,4,5-Tetrachlorphenol	-	-	-	-	k.P.	X

Substanz	MCC UV-IMS	UV-IMS	⁶³ Ni-IMS		Graseby AVM	
Driftgas/Trägergas	N ₂ /N ₂	N ₂ /N ₂	N ₂ /N ₂		Luft/Luft	
Polarität	positiv	positiv	positiv	negativ	positiv	negativ
2,3,5,6-Tetrachlorphenol	-	-	-	-	X	X
Ketone						
Ethylmethylketon	X	X	X	-	X	-

Legende: X = vermessen
 - = im Rahmen dieser Arbeit nicht vermessen
 k.P. = kein Peak zu beobachten
 Konzentrations- bzw. Mengbereiche: UV-IMS ~ 100 ppm_v, MCC-UV-IMS ~ 10 ng,
⁶³Ni-IMS ~ 10 ng, AVM ~ 100 ppm_v

5.2.3 IMS mit radioaktiven Strahlungsquellen

Die folgenden Ergebnisse wurden bei den in den Abschnitten 3.3.1 und 3.3.2 beschriebenen Meßbedingungen und den im Abschnitt 4.4 erläuterten Methoden durchgeführt.

5.2.3.1 Alkane

Beim AVM zeigen sich im Spektrum der Alkane gewöhnlich zwei Peaks (Tabelle 14), wobei die Mobilitäten beider Peaks mit zunehmender Masse abnehmen.

Tabelle 14: Reduzierte Mobilitäten K_0 der positiven Ionen der Alkane

Alkane	AVM		⁶³ Ni-IMS		EVM ^[124]	
	$K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$		$K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$		$K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$	
	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2
Pentan	2.05	1.59	1.78		2.05	
Hexan	2.00	1.53	1.85	1.62	2.03	
Heptan	2.04	1.46	1.65	1.52	1.91	
Octan	1.96	1.42	1.51		1.81	
Trägergas/ Driftgas	Luft/Luft		Stickstoff /Stickstoff		Stickstoff /Luft	

Auch im ⁶³Ni-IMS, mit N₂ als Driftgas betrieben, bildet sich bei den Substanzen Hexan und Heptan ein zweiter Peak bei höheren Driftzeiten. Die Mobilitäten beider Peaks nehmen ebenfalls von Pentan zu Octan hin ab. Für die zwei Peaks im Spek-

trum von Heptan wurden Mobilitäten von 1.65 und 1.52 cm²/Vs berechnet. Es fällt auf, daß die Mobilität des zweiten Peaks von 1.52 cm²/Vs nahezu der Mobilität des Peaks im Spektrum von Octan entspricht. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine Fragmentierung der Alkane in Alkylfragmentationen der Art (C_nH_{2n+1})⁺. Es wird daher vermutet, daß es sich bei dem 2. Peak von Heptan und dem von Octan um (C₇H₁₅)⁺ und bei dem Peak bei 1.65 cm²/Vs vermutlich um die Ionen (C₆H₁₃)⁺ handelt. Die reduzierte Mobilität von Ionen findet sich auch im Spektrum von Hexan wieder (1.62 cm²/Vs). Zusätzlich zeigt sich hier ein Peak bei 1.85 cm²/Vs. Da ausgehend von den erzielten Ergebnissen die Massenzunahme eines Moleküls um ein Kohlenstoffatom zu einer Abnahme der reduzierten Mobilität um etwa 0.1 cm²/Vs führt, handelt es sich wahrscheinlich um das Alkylfragmentation (C₄H₉)⁺. Die Mobilität des Peaks bei Pentan würde dann der des Alkylfragmentations (C₅H₁₁)⁺ entsprechen. Ein Vergleich mit den von Karasek ^[24] 1972 mittels eines BETA-VI IMS ermittelten Werten für K₀ stützt diese Annahme.

Tabelle 15: Vergleich der mit verschiedenen IMS ermittelten K₀-Werte der Alkane (⁶³Ni-IMS und BETA-VI)

K ₀ / cm ² /Vs					
⁶³ Ni-IMS					
Fragmente	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
Pentan		1.78			
Hexan	1.85		1.62		
Heptan			1.65	1.52	
Octan				1.52	
BETA-VI (Karasek et al. ^[24])					
Pentan		2.18			
Hexan			2.05		
Heptan	2.33			1.92	
Octan			2.06		1.83

In Tabelle 15 werden die von Karasek berechneten Mobilitäten mit den durch das ⁶³Ni-IMS ermittelten verglichen. Auch bei Karasek zeigen die einzelnen Alkylionen charakteristische Mobilitäten, welche jedoch um 0.4 cm²/Vs größer sind und eher den von Eiceman ^[124] ermittelten reduzierten Mobilitäten entsprechen, was wegen des ähnlichen Aufbaus beider IMS nicht weiter überrascht.

Beim EVM^[124] weisen die Spektren jeweils nur einen Peak auf. Die aus den Peaklagen berechneten reduzierten Mobilitäten der Ionen nehmen jedoch ebenfalls mit zunehmender Molmasse der Analyten ab.

Offensichtlich hat die Art des Träger- bzw. Driftgases einen signifikanten Einfluß auf die Ionenbildung und damit auf die Driftzeiten und auf K_0 . Beim ⁶³Ni-IMS und beim BETA VI wurde jeweils Stickstoff, bei den Graseby IMS vom Typ AVM und EVM Luft verwendet. Ein Vergleich der Datensätze wäre nur möglich, wenn das ⁶³Ni-IMS für die gleichen Messungen mit Luft statt mit Stickstoff betrieben würde. Dies war im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht vorgesehen, so daß die Gründe für den beobachteten Einfluß nicht näher untersucht werden konnten.

Die Messung der Spektren der negativen Ionen der Alkane konnte nur mittels ⁶³Ni-IMS durchgeführt werden. Mit AVM wurden keine Peaks beobachtet. In Tabelle 16 sind die Werte für K_0 zusammengefaßt. Die Ionen der Alkane bildeten zwei Peaks, wobei der erste unabhängig von der Art des Alkans zu einer konstanten Mobilität von 2.39 cm²/Vs führt, während die aus der Lage des zweiten Peaks ermittelte Mobilität mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoffatomen im Molekül abnimmt. Es war zu beobachten, daß bei den vermessenen Alkoholen (Abschn. 5.2.3.2) ebenfalls ein Peak bei gleichbleibender Lage von 2.43 cm²/Vs erhalten wurde, was auf die gleichen Analytionen hinweisen könnte.

Tabelle 16: Reduzierte Mobilität K_0 der negativen Ionen der Alkane

Alkane	⁶³ Ni-IMS $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$	
	Peak 1	Peak 2
Pentan	2.39	2.22
Hexan	2.39	2.19
Heptan	2.39	2.17
Octan	2.39	2.12
Trägergas/ Driftgas	Stickstoff/ Stickstoff	

5.2.3.2 Alkohole

Mittels ⁶³Ni-IMS, AVM und EVM wurden die Spektren der positiven Ionen von ausgewählten primären und sekundären Alkoholen gemessen. Die berechneten redu-

zierten Mobilitäten der Peaks weisen eine relativ gute Übereinstimmung unabhängig vom verwendeten Spektrometer oder Driftgas auf. Bei Messungen mit dem AVM zeigen sich bei allen untersuchten Alkoholen zwei Peaks. In den Spektren des ^{63}Ni -IMS und des EVM ist erst mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoffatomen (ab C_3) bei einer höheren reduzierten Mobilität ein zweiter Peak (Peak 1) mit kleinerer Peakfläche zu beobachten (Tabelle 17).

Tabelle 17: Reduzierte Mobilitäten K_0 der positiven Ionen primärer und sekundärer Alkohole

Alkohole	^{63}Ni -IMS $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$		AVM $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$		EVM ^[124] $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$	
	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2
Methanol		2.06	2.03	-		2.08
Ethanol		1.99	1.99	1.79		1.90
Propanol	2.01	1.77	-	-	1.93	1.71
Iso-Propanol	2.07	1.83	-	-	1.98	1.75
Butanol	1.90	1.59	1.82	1.64	1.82	1.54
Iso-Butanol	1.93	1.64	1.84	1.64	1.83	1.58
3-Pentanol	1.88	1.59	1.92	1.56	1.78	1.48
Trägergas/ Driftgas	Stickstoff/ Stickstoff		Luft/ Luft		Stickstoff/ Luft	

Die Werte für K_0 nehmen für beide Peaks bei allen verwendeten Spektrometern mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoffatomen im Molekül erwartungsgemäß ab, da die gebildeten Ionen aufgrund der höheren Molmasse eine längere Driftzeit benötigen. In Abbildung 23 ist dieser Zusammenhang für das ^{63}Ni -IMS und das EVM für die „Hauptpeaks“ (= Peaks 2) graphisch dargestellt. Hier ist auch zu erkennen, daß im Vergleich zu den Alkoholen mit primären OH-Gruppen die jeweiligen konstitutionsisomeren sekundären Alkohole einen höheren Wert für K_0 und damit eine kleinere Driftzeit aufweisen (Ausnahme: Butanol und iso-Butanol im AVM). Durch unterschiedlich große Stoßquerschnitte infolge struktureller Unterschiede ist es somit möglich, konstitutionsisomere Alkohole mit gleicher Masse aufgrund unterschiedlicher Mobilitäten mittels Ionenmobilitätsspektrometrischer Untersuchungen voneinander zu unterscheiden.

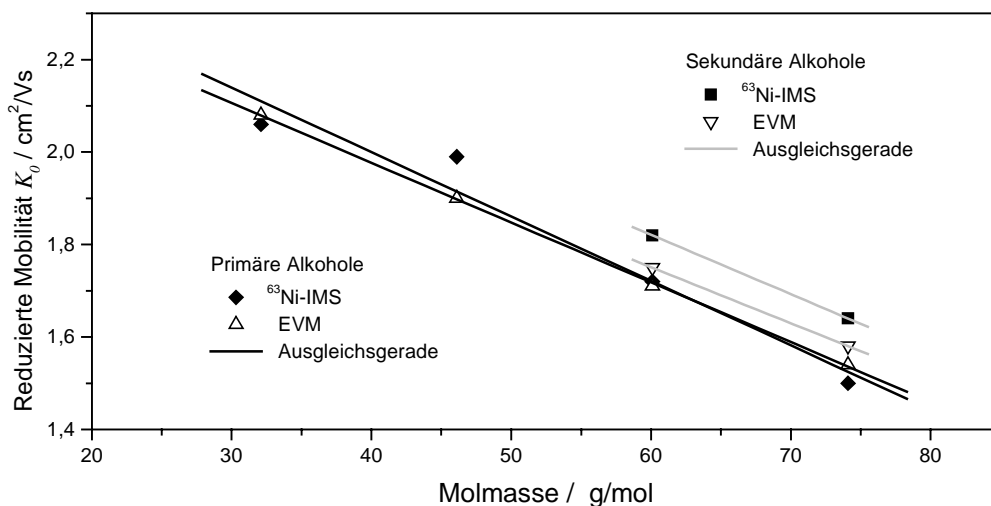


Abbildung 23: Abhängigkeit der reduzierten Mobilität positiver Ionen von der Molmasse der Alkohole (jeweils Peak 2)

Im folgenden sollen die Differenzen der Werte für K_0 zwischen den Peaks 1 und 2 der Alkohole bei den drei Spektrometern betrachtet werden. Sind die Differenzen in etwa gleich, kann eine gleichartige Fragmentierung bzw. Clusterionenbildung der Alkohole angenommen werden. Die Differenz beträgt beim ^{63}Ni -IMS im Mittel $0,28 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, beim AVM für Ethanol und iso-Butanol jeweils $0,20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, für Butanol $0,18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und für 3-Pentanol $0,26 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Ähnliche Ergebnisse zeigen sich auch bei den Untersuchungen mittels EVM bei Eiceman^[124]. Die Unterschiede der Mobilitäten liegen hier im Bereich zwischen $0,22$ und $0,30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Dies deutet darauf hin, daß bei allen IMS unabhängig vom verwendeten Träger- bzw. Driftgas ähnliche Prozesse zur Ionenbildung im Ionisationsraum erfolgt sind und sich in allen IMS die gleichen Analytionen gebildet haben. Karasek schlug Analytionen der Zusammensetzung $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_x\text{H}^+$ vor^[25].

Die Messung der negativen Ionen der Alkohole führte das ^{63}Ni -IMS und das AVM zu den in Tabelle 18 zusammengefaßten reduzierten Mobilitäten.

Die mit dem ^{63}Ni -IMS vermessenen Alkohole zeigen alle einen Peak bei einer reduzierten Mobilität im Bereich zwischen $2,39$ und $2,44 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Propanol und iso-Propanol weisen im Spektrum zusätzlich einen Peak auf, der einer reduzierten Mobilität von $2,20$ bzw. $2,24 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ entspricht. Im AVM werden für Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol zwei Peaks bei reduzierten Mobilitäten von $2,48$ und $2,16 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erhalten. Unabhängig von der Instrumentierung zeigen sich auch im ne-

gativen Modus relativ gute Übereinstimmungen der Werte für K_0 , jedoch gibt es Unterschiede im Auftreten des 2. Peaks.

Tabelle 18: Reduzierte Mobilitäten K_0 der negativen Ionen der Alkohole

Alkohole	⁶³ Ni-IMS $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$		AVM $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$	
	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2
Methanol	2.39		2.48	2.16
Ethanol	2.43		2.48	2.16
Propanol	2.43	2.20	2.48	2.16
Iso-Propanol	2.41	2.24		
Butanol	2.41		2.48	2.16
Iso-Butanol	2.44			
3-Pentanol	2.43			
Trägergas/ Driftgas	Stickstoff/ Stickstoff		Luft/ Luft	

5.2.3.3 Aromaten

Eine Zusammenstellung der Mobilitäten der mit ⁶³Ni-IMS, AVM und EVM^[124] gemessenen positiven Ionen der Aromaten ist in Tabelle 19 gezeigt.

Die mittels ⁶³Ni-IMS erhaltenen Spektren weisen für Toluol und Styrol zwei Peaks, für Benzol und o-Xylol einen Peak auf. O-Xylol und Toluol zeigen kaum einen Unterschied in den K_0 -Werten für Peak 1, wohingegen die Peaks für Styrol zu höheren Driftzeiten und damit einer kleineren reduzierten Mobilitäten verschoben sind, was möglicherweise auf Polymerisation zurückzuführen ist.

Die Spektren, die mit dem AVM erhalten wurden, zeigen für Ethylbenzol und für o- und p-Xylol zwei Peaks, in den anderen Fällen nur einen Peak. Auffällig ist, daß unterschiedliche Peaks in den Spektren der Isomere der Xylole auftreten und es so zu unterschiedlichen Fragmentierungen gekommen zu sein scheint. Styrol zeigt in den mittels AVM ermittelten Spektren im Vergleich zu den mit dem ⁶³Ni-IMS gemessenen einen deutlich kleineren Wert für die reduzierte Mobilität.

Tabelle 19: Reduzierte Mobilitäten K_0 der positiven Ionen der Aromaten

Aromaten	$^{63}\text{Ni-IMS}$ $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$		AVM $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$		EVM ^[1] $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$	
	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2
Benzol	2.35		2.19		1.96	
Toluol	2.00	1.83	2.16		1.88	
o-Xylol	2.01		1.87	1.54	1.97	1.83
m-Xylol	-		2.13		1.97	1.82
p-Xylol	-		2.18	1.72	1.97	1.82
Ethylbenzol	-		1.73	1.51	1.98	1.81
Styrol	1.59	1.30	1.32		2.03	1.48
Trägergas/ Driftgas	Stickstoff/ Stickstoff		Luft/ Luft		Stickstoff/ Luft	

Die mit EVM ^[124] gemessenen Spektren zeigen für Benzol und Toluol einen Peak, für Styrol, Ethylbenzol und die Isomeren des Xylols jeweils zwei. Die Differenzen zwischen den beiden Peaks für die Isomeren des Xylols und für Ethylbenzol betragen jeweils $0.15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, so daß es sich vermutlich bei allen Aromaten um ähnliche Fragmentierungen bzw. Ionenbildungen handelt. Der bei Styrol aus Peak 2 abgeleitete deutlich geringere Wert für K_0 deutet auch hier auf eine Polymerisation hin.

Im folgenden soll ein Vergleich der reduzierten Mobilitäten für Benzol und Toluol mit Literaturwerten durchgeführt werden, um zu demonstrieren, daß die mittels verschiedener IMS bestimmten K_0 -Werte, in Abhängigkeit von der Temperatur und dem verwendeten Träger bzw. Driftgas, starke Unterschiede aufweisen. In allen Fällen wurden IMS mit ^{63}Ni -Strahlungsquellen verwendet. In Tabelle 20 sind die Literaturwerte zusammengestellt.

Bei Lubman ^[125] bewirkte eine Temperaturdifferenz von 135 K einen Anstieg von K_0 um $0.16 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für Benzol und um $0.07 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für Toluol, obwohl die Temperatur bei der Berechnung der reduzierten Mobilität berücksichtigt wurde (s. Gleichung (3) in Abschn. 2.1.3). Die höheren reduzierten Mobilitäten sind eventuell darauf zurückzuführen, sich daß bei erhöhter Temperatur die Anzahl der Wassermoleküle in den von den Analyten gebildeten Clusterionen verringert und damit die Masse der Ionen abnimmt ^[126].

Das Driftgas hat ebenfalls einen erheblichen Einfluß auf den K_0 -Wert, was am Beispiel der Werte von Kolaitis ^[69], der neben Stickstoff auch Kohlendioxid verwendete, deutlich zu erkennen ist. Der Grund für die geringe Mobilität in Kohlendioxid ist auf eine Clusterbildung des stark polarisierbaren CO_2 ^[59,61] mit den Analytionen zurückzuführen, die, wie aus der Literatur ^[69] zu entnehmen ist, ihrerseits eine starke Temperaturabhängigkeit zeigt.

Tabelle 20: K_0 -Werte (Literaturdaten) von Benzol und Toluol; positive Ionen

	Reduzierte Mobilität $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$		Träger-/ Driftgas	Temperatur / °C
	Benzol	Toluol		
Lubman 1984 ^[125]	2.10	2.10	N_2/N_2	85
Lubman 1984 ^[125]	2.26	2.17	N_2/N_2	220
Karasek 1978 ^[127]	2.22	2.00	N_2/N_2	50
Karasek 1978 ^[127]	2.27	-	N_2/N_2	207
Kolaitis 1986 ^[69]	2.33	2.20	N_2/N_2	200
Kolaitis 1986 ^[69]	2.30	2.17	Luft/ N_2	200
Kolaitis 1986 ^[69]	1.16	1.25	CO_2/N_2	200

Der Vergleich der reduzierten Mobilitäten am Beispiel von Benzol und Toluol soll zeigen, daß es vor allem durch Unterschiede in den experimentellen Bedingungen und Instrumentierungen oftmals zu starken Abweichungen der jeweiligen Werte für K_0 voneinander kommen kann. Da es in vielen Fällen nicht möglich ist, ausführliche Vergleiche mit Literaturdaten durchzuführen, weil diese zumeist nicht zur Verfügung stehen, besteht auch in Zukunft Interesse an der Kenntnis und Verfügbarkeit von K_0 -Werten unterschiedlicher chemischer Substanzklassen. Dies konnte neuerdings durch den Aufbau einer Datenbank für Ionenmobilitätsspektren realisiert werden ^[128].

5.2.3.4 Chlorierte Verbindungen

Die Spektren ausgewählter chlorierter Alkane wurden mittels ^{63}Ni -IMS und AVM aufgenommen und die reduzierten Mobilitäten der gebildeten Ionen berechnet. Im folgenden sollen die im negativen und positiven Modus erhaltenen Ergebnisse miteinander verglichen werden.

Die mit ^{63}Ni -IMS gemessenen Spektren (Tabelle 21) zeigen im positiven Modus für alle Substanzen außer Tetrachlormethan einen Peak entsprechend einer mittleren reduzierten Mobilität von $2.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Für Tetrachlormethan und zusätzlich für die Isomeren des Trichlorethans werden Peak beobachtet, die geringeren Mobilitäten entsprechen. Auch im negativen Modus existiert ein Peak, der für alle Substanzen in etwa die gleiche Lage hat (Mobilitäten zwischen 2.69 und $2.74 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Weitere Signale, die zu geringeren Mobilitäten führen, sind bei Trichlormethan und den Trichlorethanen zu beobachten.

Unabhängig von der Anzahl der Chloratome im Molekül und unabhängig von der Molekülmasse scheinen alle chlorierten Verbindungen im positiven als auch im negativen Modus jeweils gleichartige Ionen zu bilden.

Tabelle 21: Reduzierte Mobilitäten der positiven und negativen Ionen ausgewählter chlorierter Verbindungen (^{63}Ni -IMS)

Halogenierte Verbindungen	^{63}Ni -IMS $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$			
	Positive Ionen		Negative Ionen	
	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2
Trichlormethan	1.99		2.69	1.88
Tetrachlormethan		1.78	2.65	
Trichlorethen	2.03		2.74	
Tetrachlorethen	2.02		2.74	
1,1,2-Trichlorethan	2.00	1.89	2.70	1.86
1,1,1-Trichlorethan	2.03	1.93	2.69	1.92
Trägergas/Driftgas	Stickstoff /Stickstoff			

Die Ergebnisse der Messungen mit dem AVM sind in Tabelle 22 aufgeführt.

Auffällig ist, daß die Spektren der positiven Ionen im Vergleich mehr Peaks aufweisen als die entsprechenden ^{63}Ni -IMS-Spektren. Die zugehörigen K_0 -Werte lassen sich in unterschiedliche Gruppen unterteilen, an denen Tendenzen aufgezeigt werden können. So zeigen alle Verbindungen ein K_0 bei etwa 1.84 und/oder $1.65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Im negativen Arbeitsmodus sind für die meisten Verbindungen Ionen mit einer Mobilität von ca. $2.91 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ zu beobachten. Tetrachlorethen und

1,1,2-Trichlorethan bilden negative Ionen mit einer reduzierten Mobilität von 2.22 bzw. 2.23 cm^2/Vs .

Bei den negativen Ionen der untersuchten chlorierten Verbindungen mit reduzierten Mobilitäten von ca. 2.70 cm^2/Vs (^{63}Ni -IMS) bzw. ca. 2.90 cm^2/Vs (AVM) handelt es sich vermutlich um durch dissoziativen Elektroneneinfang gebildete Chloridionen (s. Gleichung (25) in Abschn. 2.1.4.1).

Tabelle 22: Reduzierte Mobilitäten K_0 der positiven und negativen Ionen ausgewählter chlorierter Verbindungen (AVM)

Halogenierte Verbindungen	AVM $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$						
	Positive Ionen					Negative Ionen	
	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	Peak 1	Peak 2
Trichlormethan	2.00	1.84	1.71	1.43		2.48	
Tetrachlormethan	2.05	1.84	1.65			2.82	
Trichlorethen		1.87	1.67			2.92	
Tetrachlorethen		1.77				2.94	2.23
1,1,1-Trichlorethan			1.65	1.50	1.36	2.95	
1,1,2-Trichlorethan			1.62			2.36	2.22
Trägergas/Driftgas	Luft/Luft						

Vergleichende Messungen wurden am Institut für Umwelttechnologien (I.U.T.) in Berlin mittels eines IMS mit ^3H -Strahlungsquelle durchgeführt. Da das I.U.T-IMS im folgenden keine Erwähnung mehr findet, soll nur auf seine wesentlichen Parameter eingegangen werden. Die Länge der Driftstrecke betrug hier 12 cm, die angelegte Driftspannung 7.5 kV. Als Driftgas wurde Luft mit einer Flußrate von 450 mL/min verwendet. Es zeigte sich ebenfalls in allen Spektren der vermessenen chlorierten Verbindungen jeweils nur ein einziger Peak bei einer Driftzeit von 5.83 ms (die Berechnung der Werte für K_0 war in diesem Fall nicht möglich, da die Temperatur der Driftstrecke während der Messungen nicht konstant war). Die weiterhin durchgeführten Untersuchungen bromierter Verbindungen ergaben Spektren, die wie zuvor einen einzigen Peak aufwiesen, der jedoch wegen der größeren Masse der Bromidionen im Vergleich zu den Chloridionen bei einer höheren Driftzeit von 6.27 ms auftrat. Dies stützt die Vermutung, daß chlorierte Verbindungen Chlorid-, bromierte Ver-

bindungen Bromidionen abspalten. Das Spektrum von Bromochloromethan zeigt nur einen Peak bei einer Driftzeit von 6.27 ms. Da Brom im Vergleich zu Chlor eine geringere Bindungsenergie zum benachbarten Kohlenstoffatom aufweist, dissoziiert das Bromid- vor dem Chloridion.

Eine zusätzliche Verifizierung der vorgestellten Ergebnisse ist durch einen Vergleich mit Literaturdaten möglich. So wurden für die negativen Ionen der primären Chloralkane ^[129] Mobilitäten von 2.90 cm²/Vs berechnet, wobei es sich hierbei um Chloridionen handelte. Dieser K_0 -Wert wird auch von Simpson et al. ^[130] bestätigt, die im negativen Modus für den Analytitionenpeak von Vinylchlorid eine reduzierte Mobilität von 2.92 cm²/Vs ermittelten. Für die positiven Ionen des Vinylchlorids (Molmasse 62.5 g/mol) erhielten Simpson et al. ^[130] einen K_0 -Wert von 2.00 cm²/Vs. Ein von ihnen durchgeführter Vergleich mit Literaturwerten zeigte, daß andere Analytitionen mit einer ähnlichen Mobilität Molmassen in einem weiten Bereich von 31 bis 146 g/mol aufwiesen ^[130]. Sie vermuten daher, daß es sich bei den positiven Ionen um ein (M-H)⁺ (M = Vinylchlorid) handeln könnte.

Im Fall der halogenierten Verbindungen hatte die Art des Träger- bzw. Driftgases sowie die Instrumentierung der IMS nahezu keinen Einfluß auf die Art der Ionenbildung.

5.2.3.5 Pyridine

Die für die positiven Ionen von Pyridin und 2,4-Dimethylpyridin, einer in der Ionenmobilitätsspektrometrie als Standardsubstanz diskutierten Verbindung ^[131,132], berechneten reduzierten Mobilitäten sind in Tabelle 23 zusammengestellt.

Tabelle 23: Reduzierte Mobilitäten K_0 der positiven Ionen der Pyridine

Pyridine	⁶³ Ni-IMS $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$		AVM $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$		EVM ^[124] $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$	
	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2
Pyridin	1.81		1.95	1.90		1.69
2,4-Dimethylpyridin	1.53		1.85	1.61	1.95	1.43
Trägergas/ Driftgas	Stickstoff/ Stickstoff		Luft/ Luft		Stickstoff/ Luft	

Während im ^{63}Ni -IMS nur ein Peak erhalten wurde, zeigt das mittels AVM aufgenommene Spektrum zwei Peaks. Mittels EVM wurden ein Peak für Pyridin und zwei Peaks für 2,4-Dimethylpyridin beobachtet.

Um zu überprüfen, ob es sich bei Peak 2 beim AVM und EVM eventuell um dimere Ionen der Art M_2H^+ handelt, wurde der Zusammenhang zwischen den reduzierten Mobilitäten und den Molmassen betrachtet (Abb. 24). Das dimere Pyridinium besitzt eine Molmasse von 159.2 g/mol, das dimere 2,4-Dimethylpyridinium eine von 215.4 g/mol. Es zeigt sich für beide IMS eine lineare Korrelation der Mobilitäten mit der Molmasse (Korrelationskoeffizienten der Ausgleichsgeraden von 1 bzw. 0.996), so daß mit einer großer Wahrscheinlichkeit sowohl im AVM als auch im EVM monomere Ionen (Peak 1) und dimere Ionen (Peak 2) gebildet haben. Fraglich ist allerdings, ob Peak 2 für Pyridin im AVM-Spektrum ein dimeres Pyridinium darstellt, da hierfür die reduzierte Mobilität viel zu hoch ist.

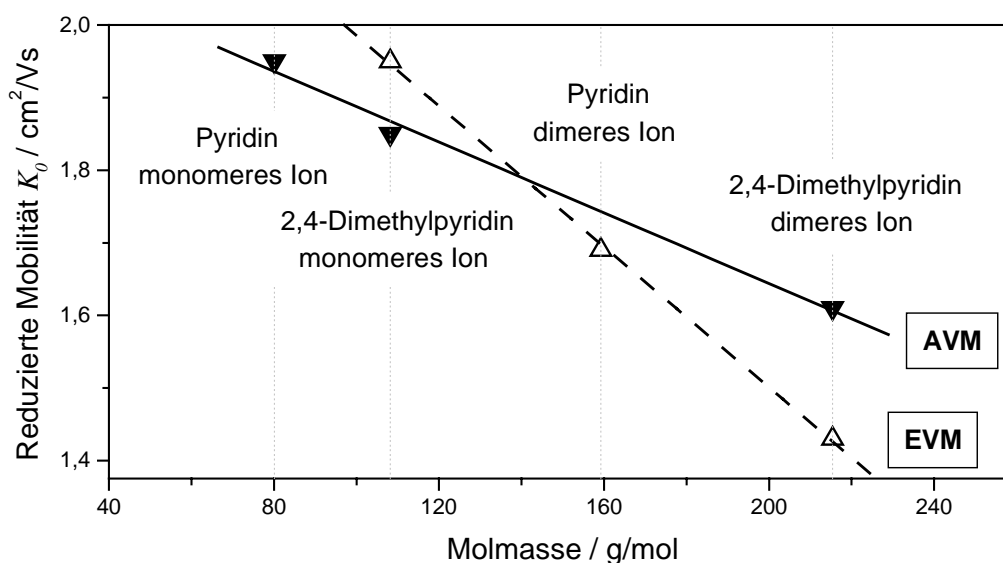


Abbildung 24: Zusammenhang zwischen der reduzierten Mobilität K_0 und der Molmasse der positiven Ionen von Pyridin und 2,4-Dimethylpyridin

Am Beispiel der mit dem AVM gemessenen Spektren von Pyridin oder 2,4-Dimethylpyridin, deren Analytionen zu scharfen Peaks führen, kann das Gleichgewicht, das zwischen den Reaktionsionen und den Analytionen besteht, beispielhaft veranschaulicht werden (Abb. 25).

Bei hoher Konzentration zeigt sich für Pyridin ein Analytionenpeak mit einer Mobilität von $1.90 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, während sich der Reaktionsionenpeak zurückbildet. Liegt das

Gleichgewicht komplett auf der Seite der Analytionen, ist eine Quantifizierung nicht möglich, da keine Reaktionsionen mehr zur Verfügung stehen und das IMS gesättigt ist. Beim Spülen mit Luft, also einer Abnahme der Konzentration im IMS, bildet sich bei niedrigerer Driftzeit ein zweiter Analytionenpeak ($K_0 = 1.95 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) aus. Wird die Konzentration weiter erniedrigt, nimmt die Höhe des Reaktionsionenpeaks wieder zu, und die beiden Peaks der Analytionen bilden sich zurück, wobei zunächst der Peak mit der höheren Driftzeit kleiner wird.

Die Durchführung der Messungen muß daher in einen Konzentrationsbereich erfolgen, in dem ein Gleichgewicht zwischen möglichst vielen Ionenarten besteht, um für sie die Driftzeiten und damit die K_0 -Werte bestimmen zu können.

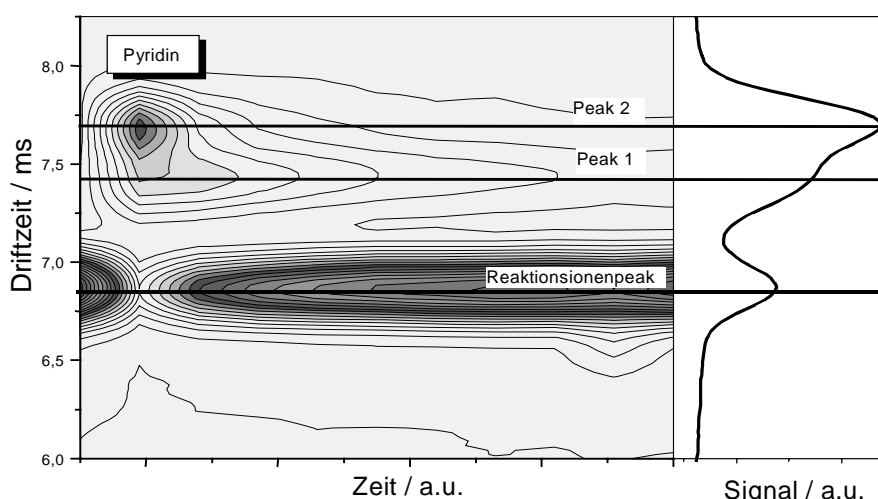


Abbildung 25: Demonstration des Gleichgewichts zwischen dem Peak der positiven Reaktionsionen und den beiden Peaks der Analytionen (AVM)

5.2.3.6 Phenolische Verbindungen

Phenol sowie ausgewählte chlorierte Phenole und die Isomeren des Methylphenols wurden nur mittels AVM vermessen. Die aus den Spektren berechneten reduzierten Mobilitäten der negativen Ionen sind in Tabelle 24 angegeben.

Diese Verbindungen konnten nicht mit dem ^{63}Ni -IMS untersucht werden, da die Substanzmengen, die beim Injizieren mittels der gasdichten Spritze in das IMS gelangte, nicht ausreichten, um auswertbare Signale zu erzeugen. Höhere Konzentrationen hätten möglicherweise zu Kondensationen und damit Verunreinigungen im IMS geführt, da das ^{63}Ni -IMS bei Raumtemperatur betrieben wurde. Im AVM dagegen wurde

ein kontinuierlicher Trägergasstrom, beladen mit den Phenolen, angesaugt, so daß dadurch höhere Substanzmengen im Ionisationsraum zur Verfügung standen.

In den Ionenmobilitätsspektren der negativen Ionen von Phenol und den chlorierten Phenolen zeigen sich neben den Peaks der Reaktionsionen noch einige weitere Peaks. Bei den Verbindungen 2,5-Dichlorphenol und 2,3,4,5-Tetrachlorphenol (Abb. 26) sind im Spektrum jeweils vier Analytionenpeaks zu erkennen.

Bei den übrigen vermessenen phenolischen Verbindungen sind lediglich 2 oder 3 Peaks zu beobachten, was damit zu erklären ist, daß die Auflösung nicht ausreicht, um eng nebeneinander liegende Peaks voneinander zu trennen (Abb. 27).

Beim Vergleich der Mobilitäten wäre z.B. für Phenol ein weiterer Peak (Peak 3) bei ca. 9.3 ms ($1.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) zu erwarten. Das Spektrum zeigt bei dieser Driftzeit zwar eine Erhöhung der Grundlinie, jedoch kann kein definierter Peak festgestellt werden.

Tabelle 24: Reduzierte Mobilitäten K_0 der negativen Ionen der Phenole

Halogenierte Phenole	Molmasse / g/mol	AVM negative Ionen $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$			
		Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4
Phenol	93.6	2.05	1.95	-	1.55
2-Chlorphenol	128.6	1.94	1.89	-	1.51
2,4-Dichlorphenol	163.0	1.84	-	-	1.38
2,5-Dichlorphenol	163.0	1.84	1.77	1.46	1.39
2,3,4,5-Tetrachlorphenol	233.0	1.77	1.68	1.26	1.21
2,3,5,6-Tetrachlorphenol	233.0	1.79	1.68	-	1.14
Trägergas/Driftgas	Luft/Luft				

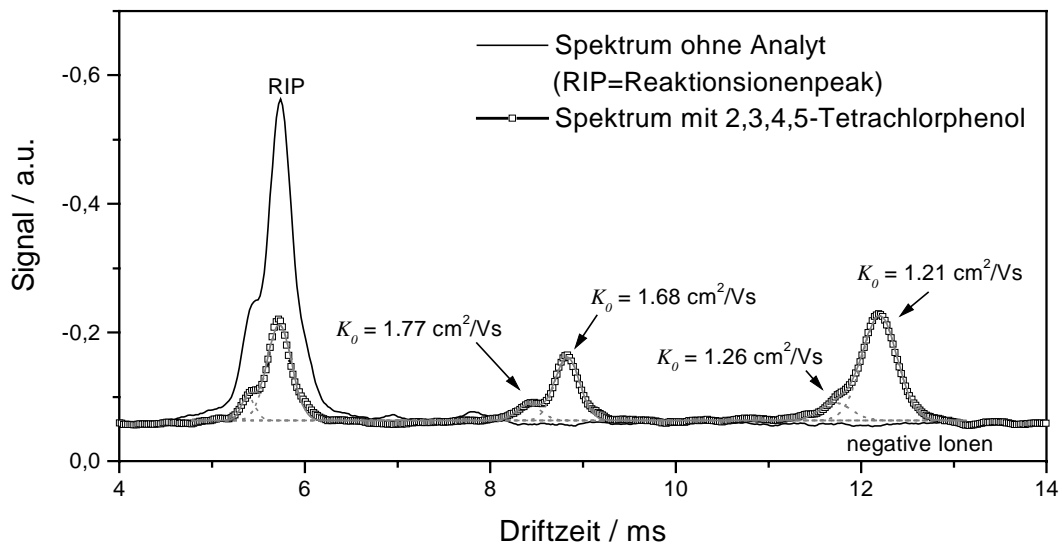


Abbildung 26: Ionenmobilitätsspektrum der negativen Ionen von 2,3,4,5-Tetrachlorphenol (AVM)

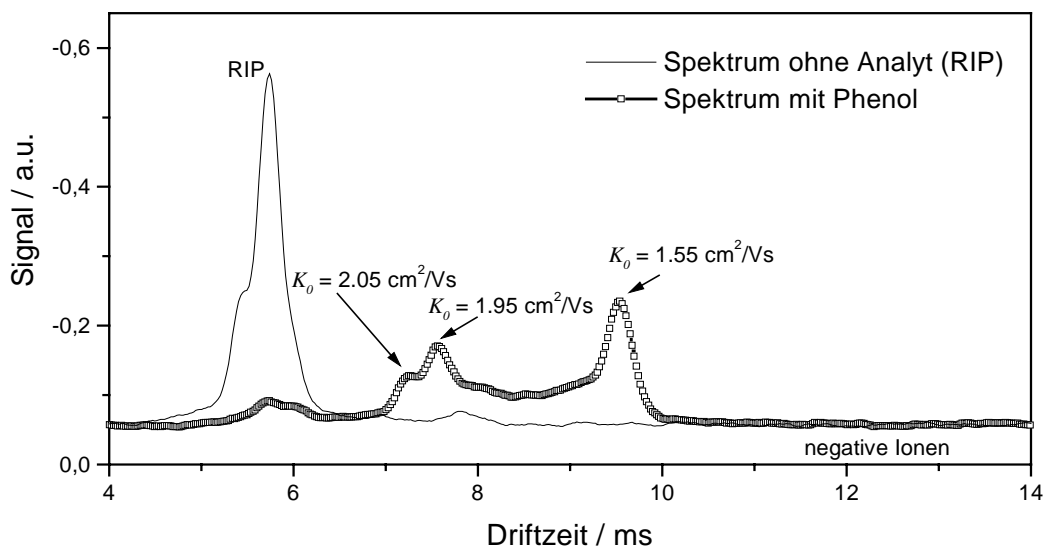


Abbildung 27: Ionenmobilitätsspektrum der negativen von Phenol (AVM)

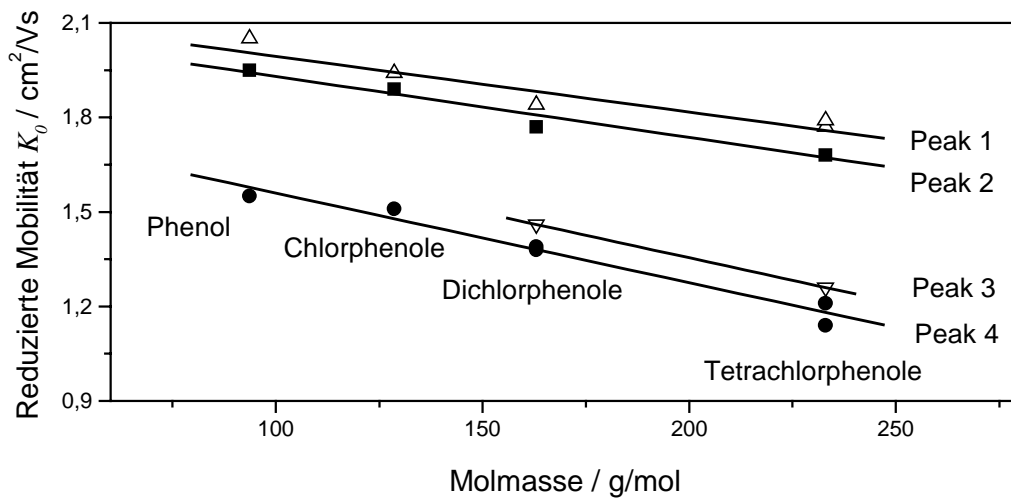


Abbildung 28: Zusammenhang zwischen der Molmasse und der reduzierten Mobilität für die negativen Ionen verschiedener Phenole

In Abbildung 28 ist der Zusammenhang zwischen den reduzierten Mobilitäten und den Molmassen der phenolischen Verbindungen graphisch dargestellt. Die Ausgleichsgeraden haben Korrelationskoeffizienten zwischen 0.94 und 0.98 . Bemerkenswert ist, daß die Geraden des ersten und zweiten Peaks mit Steigungen von $-1.8 \cdot 10^{-3}$ bzw. $-1.9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mol/Vsg}$ sowie die des dritten und vierten Peaks mit einer identischen Steigung von $-2.9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mol/Vsg}$ vergleichsweise parallel verlaufen, was darauf hindeutet, daß es jeweils zur Bildung von analogen Analytionen gekommen ist.

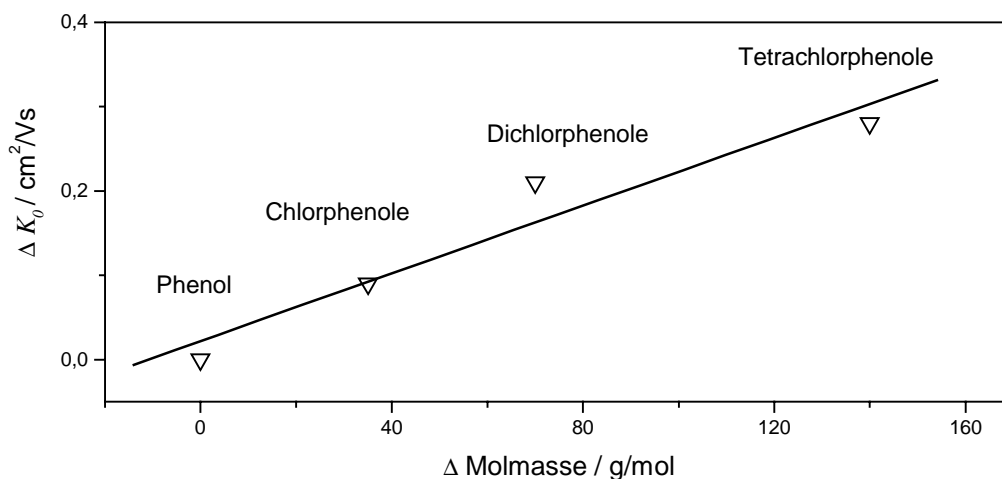


Abbildung 29: Zusammenhang zwischen der Molmassendifferenz der unterschiedlichen Phenole und der Differenz der K_0 -Werte

Mit zunehmender Molmasse benötigen die gebildeten Ionen eine längere Driftzeit und die Verschiebung zu größeren Driftzeiten ist proportional zur Zunahme der Molmasse. In Abbildung 29 wird dieser Zusammenhang wiedergegeben, wobei die Molmasse von Phenol als Ausgangsbasis verwendet wurde.

Ebenso wie bei Phenol und den chlorierten Phenolen sind auch bei den Isomeren des Methylphenols drei bis vier Peaks im Spektrum zu erkennen (Tabelle 25), was auf eine ähnliche Ionenbildung aus den Molekülen hindeutet.

Tabelle 25: Reduzierte Mobilitäten K_0 der negativen Ionen von Phenol und den Methylphenolen

Phenolische Verbindungen	Molmasse / g/mol	AVM negative Ionen $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$			
		Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4
Phenol	93.6	2.05	1.95	-	1.55
2-Methylphenol	108.1	1.91	1.84	1.48	1.42
3-Methylphenol	108.1	1.91	1.83	1.48	1.40
4-Methylphenol	108.1	1.91	1.84	1.47	1.41

Ein Vergleich der K_0 -Werte der negativen Ionen von Phenol mit denen der Methylphenole verdeutlicht ebenfalls, daß Phenolionen mit einer Mobilität von ca. $1.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gebildet werden müßten, da die Differenz zwischen den jeweils einander entsprechenden Peaks von Phenol und den Methylphenolen 0.11 bis $0.14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ beträgt.

Entgegen der ursprünglichen Annahme lassen sich die Isomere des Methylphenols mittels AVM nicht voneinander unterscheiden, da die Auflösung zu gering ist.

Ein Vergleich der Mobilitäten der Ionen in Bezug auf die Molmassen von Phenol, 2-Methylphenol und 2-Chlorphenol (Tabelle 26) zeigt, daß die K_0 -Werte für Methylphenol nicht zwischen denen für Phenol und 2-Chlorphenol, wie es aufgrund der Molmasse zu vermuten wäre, sondern noch unterhalb der Mobilitäten von 2-Chlorphenol liegen.

Es konnte somit am Beispiel der Methyl- und Chlorphenole gezeigt werden, daß innerhalb einer chemischen Substanzklasse die Abnahme der K_0 -Werte im wesentli-

chen nur auf die Zunahme der Molmasse zurückzuführen ist. Durch die Änderung der Substituenten muß bei der Betrachtung der Mobilitäten zusätzlich zur veränderten Molmasse auch der Einfluß des dadurch veränderten Stoßquerschnitts der Ionen berücksichtigt werden.

Tabelle 26: Reduzierte Mobilitäten K_0 der negativen Ionen von Phenol, 2-Methylphenol und 2-Chlorphenol im Vergleich

Phenolische Verbindungen	Molmasse / g/mol	AVM Negative Ionen $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$			
		Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4
Phenol	93.6	2.05	1.95	-	1.55
2-Methylphenol	108.1	1.91	1.84	1.48	1.42
2-Chlorphenol	128.1	1.94	1.89	-	1.51

5.2.3.7 Ketone

Beispielhaft für Ketone wurden jeweils mittels ^{63}Ni -IMS und AVM die Spektren von Ethylmethylketon aufgenommen und die in Tabelle 27 angegebenen Mobilitäten der Ionen berechnet.

Ethylmethylketon weist in beiden Fällen jeweils nur einen Peak im Spektrum auf, wobei die zugehörigen reduzierten Mobilitäten der Peaks keine Übereinstimmung zeigen, was vermutlich auch auf die unterschiedlichen Driftgase (Stickstoff bzw. Luft) zurückzuführen ist.

Tabelle 27: Reduzierte Mobilitäten K_0 der positiven Ionen von Ethylmethylketon

Ketone	^{63}Ni -IMS $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$	AVM $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$
	Peak 1	Peak 1
Ethylmethylketon	1.70	2.08
Trägergas/Driftgas	Stickstoff/ Stickstoff	Luft/Luft

5.2.4 IMS mit UV-Strahlungsquellen

5.2.4.1 Alkane

Die mittels UV-IMS erhaltenen Spektren der ausgewählten Alkane (Pentan, Hexan, Heptan und Octan) sind in Abbildung 30 dargestellt. Sie weisen jeweils einen scharfen „Hauptpeak“ (Peak 2) und einen „Nebenpeak“ (Peak 1 bzw. Peak 3) mit deutlich geringerer Peakfläche auf.

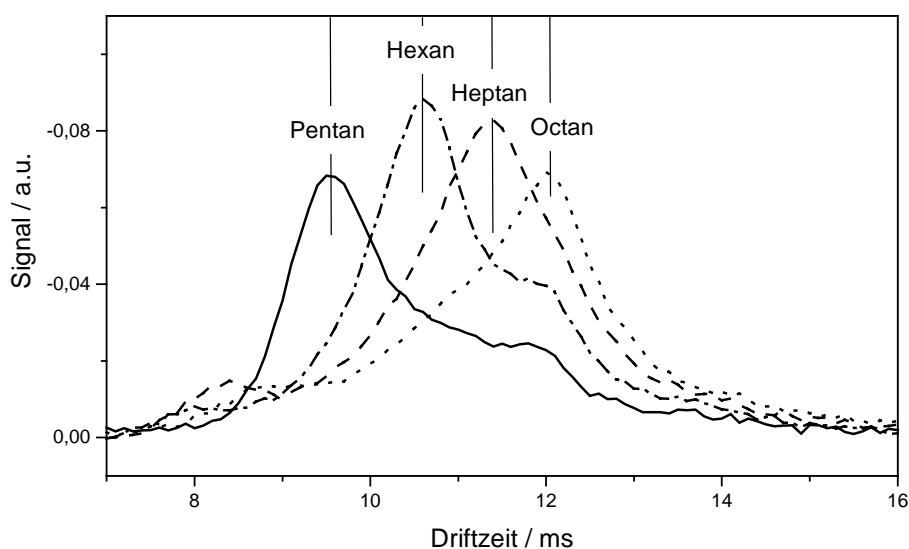


Abbildung 30: Ionenmobilitätsspektren (überinandergelagert) von Pentan, Hexan, Heptan und Octan (UV-IMS)

Die „Nebenpeaks“ für Pentan und Hexan bilden sich bei einer größeren Driftzeit als der „Hauptpeak“, was auf die Bildung von Clusterionen zurückzuführen sein kann, während die „Nebenpeaks“ von Heptan und Octan eine kleinere Driftzeit aufweisen, was auf eine Alkylfragmentationbildung hinweist. Die aus den Driftzeiten der Peaks berechneten reduzierten Mobilitäten der Alkane sind in Tabelle 28 angegeben.

Tabelle 28: Reduzierte Mobilitäten K_0 der positiven Ionen der Alkane

Alkane	$K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$		
	Peak 1	Peak 2	Peak 3
Pentan		1.67	1.45
Hexan		1.51	1.31
Heptan	1.81	1.38	
Octan	1.68	1.32	

In Abbildung 31 ist der Zusammenhang zwischen den reduzierten Mobilitäten der „Haupt- und Nebenpeaks“ und der Molmasse der Alkane graphisch dargestellt. Entsprechend der Theorie nehmen die Werte für K_0 mit zunehmender Molmasse ab.

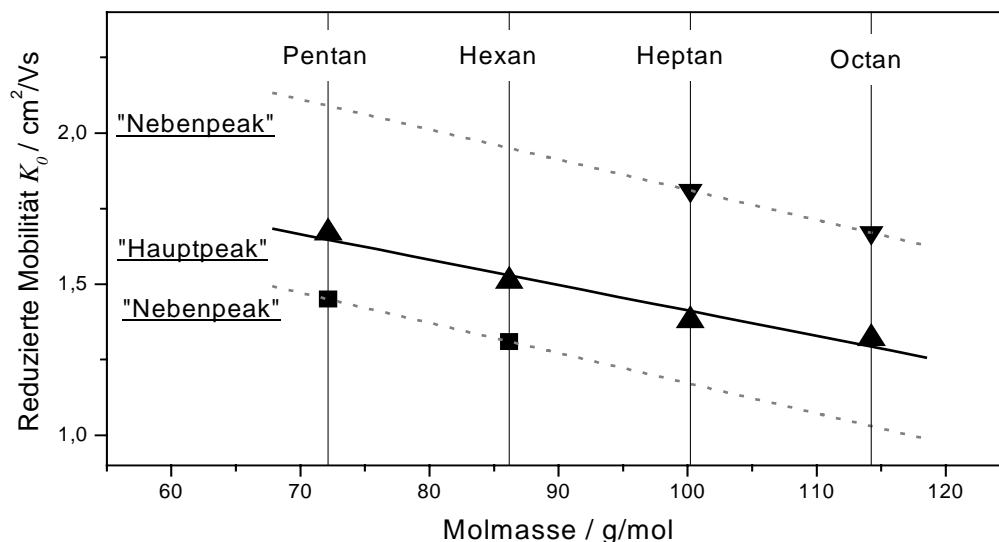


Abbildung 31: Abhängigkeit der reduzierten Mobilität der Alkane von der Molmasse

Die Geraden der beiden kleineren „Nebenpeaks“ verlaufen mit einer Steigung von $-0,01 \text{ cm}^2\text{mol/Vsg}$ parallel. Auch die Gerade des „Hauptpeaks“ verläuft mit einer Steigung von $-8,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\text{mol/Vsg}$ nahezu parallel zu den beiden anderen Geraden, was auf die Bildung ähnlicher Ionenarten (Clusterionen bzw. Alkylfragmentationen) hinweist. Hierbei ist zu bedenken, daß die beiden Geraden der „Nebenpeaks“ jeweils nur durch 2 Meßpunkte charakterisiert sind.

5.2.4.2 Alkohole

Die mit UV-IMS gemessenen Spektren der ausgewählten Alkohole Ethanol, Propanol und Butanol (Abb. 32) zeigen alle einen „Hauptpeak“ (Peak 2). Die Spektren von Ethanol und Butanol weisen zusätzlich einen „Nebenpeak“ bei einer niedrigeren bzw. höheren Driftzeit als der entsprechende „Hauptpeak“ auf (Peak 1 und 3). Methanol kann im Spektrum kein Signal erzeugen, da die Ionisationsenergie $10,83 \text{ eV}$ beträgt^[133] und die hier verwendete UV-Lampe mit einer Energie von $10,6 \text{ eV}$ zur Ionisation nicht ausreichte. Die Driftzeiten nehmen von Ethanol über Propanol bis zum Butanol hin zu und somit kann mit UV-IMS deutlich zwischen den verschiedenen Alkoholen unterschieden werden.

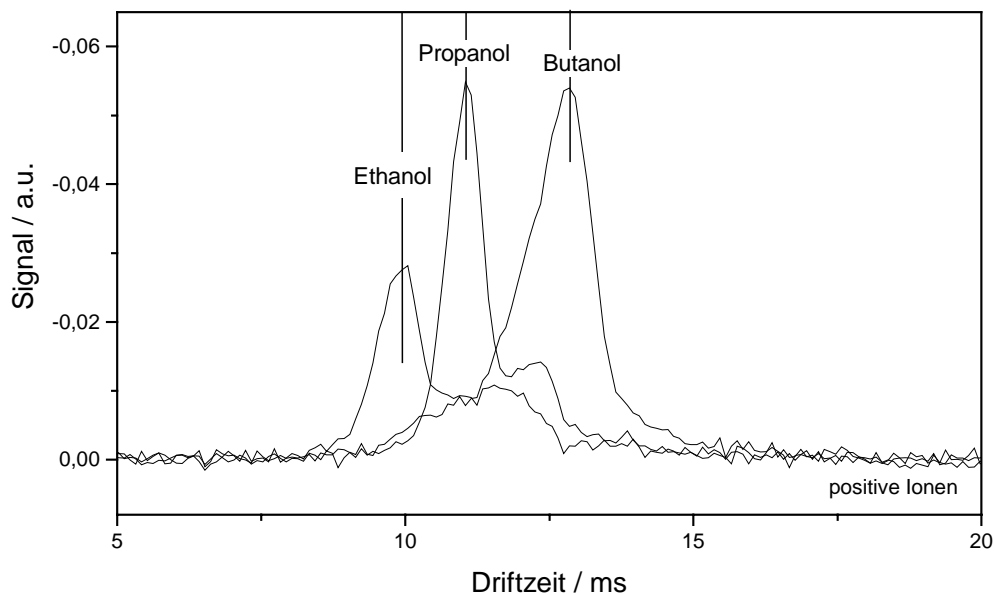


Abbildung 32: Ionenmobilitätsspektren (überinandergelagert) von Ethanol, Propanol und Butanol (UV-IMS)

Nicht nur zwischen Alkoholen unterschiedlicher Molmassen kann differenziert werden. Wie anhand der in Abbildung 33 dargestellten Spektren von Propanol, iso-Propanol, Butanol und iso-Butanol verdeutlicht wird, können konstitutionsisomere Alkohole aufgrund verschiedener Stoßquerschnitte in der Driftstrecke mittels UV-IMS voneinander unterschieden werden (s. Gleichung (5) in Abschn. 2.1.3).

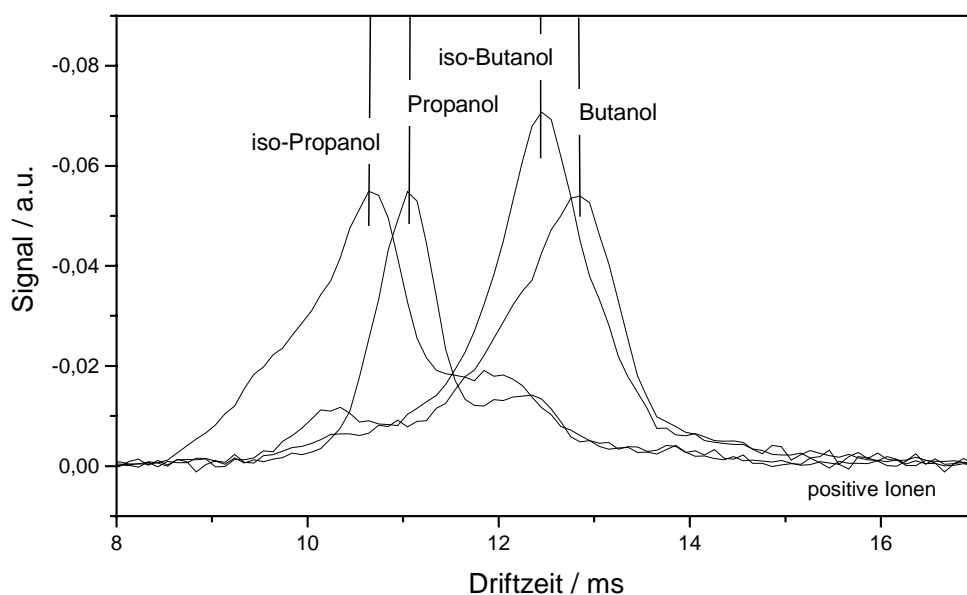


Abbildung 33: Ionenmobilitätsspektren (überinandergelagert) von iso-Propanol, Propanol, iso-Butanol und Butanol (UV-IMS)

Es zeigte sich, daß die beiden sekundären Alkohole eine niedrigere Driftzeit als die entsprechenden primären Alkohole aufweisen.

Die aus den Driftzeiten berechneten reduzierten Mobilitäten der Ionen der primären und sekundären Alkohole sind in Tabelle 29 aufgelistet.

Tabelle 29: Reduzierte Mobilitäten K_0 der positiven Ionen der Alkohole

Alkohole	UV-IMS $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$		
	Peak 1	Peak 2	Peak 3
Ethanol		1.60	1.37
Propanol		1.44	1.28
iso-Propanol	1.59	1.48	1.35
Butanol		1.23	
iso-Butanol	1.49	1.26	

In Abbildung 34 ist der Zusammenhang der Werte für K_0 der „Hauptpeaks“ und der Molmassen der Alkohole dargestellt. Die K_0 -Werte nehmen mit zunehmender Kettenlänge für die primären Alkohole um 0.16 bzw. 0.21 cm^2/Vs , für die sekundären Alkohole um 0.22 cm^2/Vs ab.

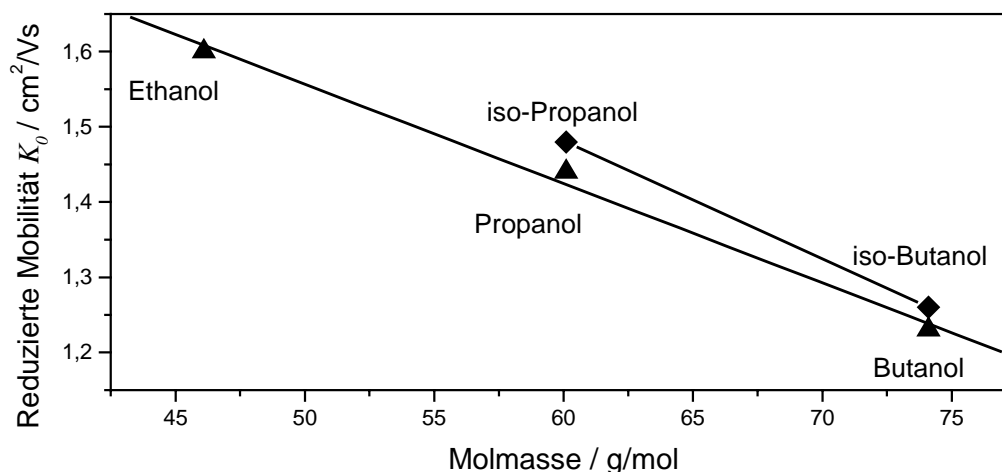


Abbildung 34: Zusammenhang zwischen reduzierter Mobilität K_0 der „Hauptpeaks“ und der Molmasse der Alkohole (UV-IMS)

5.2.4.3 Aromaten

Aufgrund niedriger Ionisationsenergien aromatischer Verbindungen eignen sich UV-IMS, ebenso wie ein PID in der Gas-Chromatographie, besonders zur Detektion

von solchen Verbindungen, wie z.B. Benzol, Toluol, den Xylenen, Ethylbenzol und Styrol.

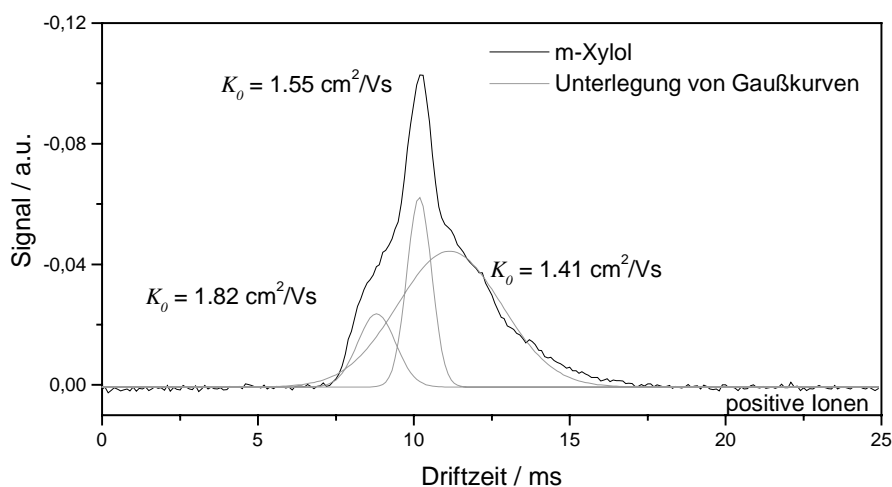


Abbildung 35: Ionenmobilitätsspektrum von *m*-Xylol (UV-IMS)

In allen Fällen scheinen die Aromaten mehrere Ionenarten zu bilden, was daran zu erkennen ist, daß die Spektren verschiedene Peaks zeigen. Hierbei handelt es sich zumeist um einen „Hauptpeak“ mit mehreren „Nebenpeaks“, die allerdings nicht voneinander getrennt werden. Beispielhaft sei an dieser Stelle das Spektrum von *m*-Xylol wiedergegeben (Abb. 35). In diesem Fall konnte die Peaklage erfolgreich durch die Unterlegung von Gaußkurven ermittelt werden (s. Abschn. 4.4.7). Der Hauptpeak ist der Peak bei einer Driftzeit von 10,2 ms ($K_0 = 1,55 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Die aus allen beobachteten Signalen berechneten reduzierten Mobilitäten der untersuchten Aromaten sind in Tabelle 30 zusammengefaßt.

Tabelle 30: Reduzierte Mobilitäten K_0 der positiven Ionen der Aromaten

Aromaten	UV-IMS $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$				
	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5
Benzol	1.77	1.62	1.54	1.41	
Toluol	2.01	1.55	1.29	1.08	
o-Xylol		1.6	1.46		
<i>m</i> -Xylol	1.82	1.55	1.41		
<i>p</i> -Xylol	1.96	1.66	1.46		
Styrol	1.88	1.54	1.28	1.11	0.95
Ethylbenzol	1.88	1.52	1.35	1.27	

5.2.4.4 Chlorierte Verbindungen

Da die meisten chlorierten Verbindungen Ionisationsenergien besitzen, die höher als 10.6 eV liegen, ließen sich nur wenige Vertreter dieser Gruppe ionisieren. Detektierbar sind olefinische Verbindungen, wie z.B. Dichlorethen, Trichlorethen und Tetrachlorethen.

Auch hier weisen alle Substanzen in den Spektren einen „Hauptpeak“ und zusätzlich mehrere „Nebenpeaks“ auf. Ebenso wie bei den Aromaten reicht die Auflösung des verwendeten UV-IMS jedoch nicht aus, um sie voneinander zu trennen. Im vorliegenden Fall konnten die Driftzeiten der „Nebenpeaks“ und damit die zugehörigen reduzierten Mobilitäten nicht bestimmt werden (Abb. 36). Die aus der Lage der „Hauptpeaks“ berechneten reduzierten Mobilitäten sind in Tabelle 31 zusammengefaßt. Es zeigen sich nahezu keine Unterschiede, weshalb es nicht möglich ist, die Substanzen mittels der verwendeten UV-IMS voneinander zu unterscheiden.

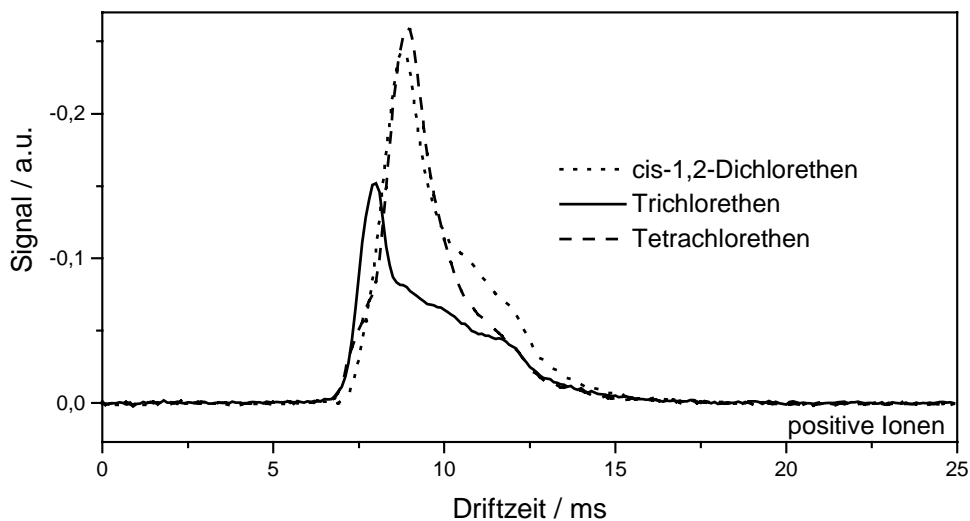


Abbildung 36: Ionenmobilitätsspektren (überinandergelegt) von cis-1,2-Dichlorethen, Trichlorethen und Tetrachlorethen (UV-IMS)

Tabelle 31: Reduzierte Mobilitäten K_0 der positiven Ionen der halogenierten Alkene

Halogenierte Alkene	UV-IMS $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$	
	Peak 1	Peak 2
cis-1,2-Dichlorethen		1.84
Trichlorethen		1.82
Tetrachlorethen	2.07	

5.2.4.5 Pyridine

Wie bereits in Abschnitt 5.2.3.5 dargestellt, wird 2,4-Dimethylpyridin in der Ionenmobilitätsspektrometrie als Standardsubstanz diskutiert ^[131,132] und weist ebenso wie Pyridin eine Ionisationsenergie unterhalb von 10.6 eV auf, so daß beide Substanzen mittels UV-IMS vermessen werden konnten.

Tabelle 32: Reduzierte Mobilitäten der positiven Ionen der Pyridine

Pyridine	UV-IMS $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$
Pyridin	1.74
2,4-Dimethylpyridin	1.49

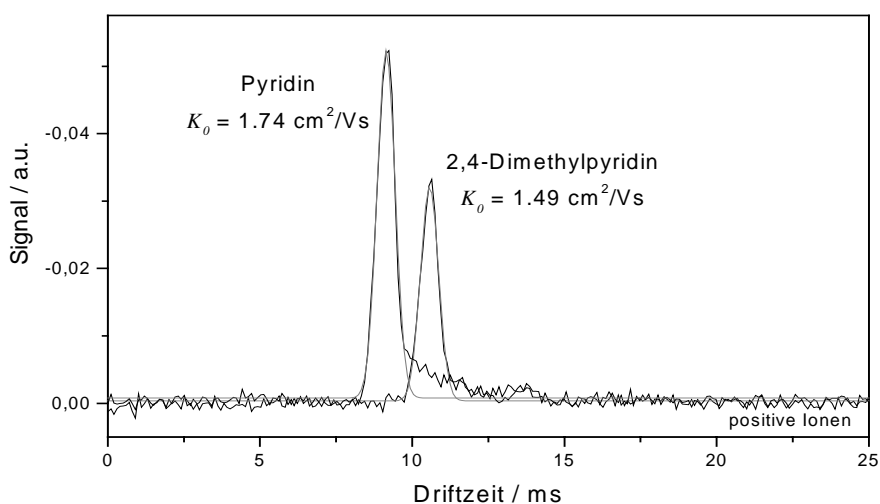


Abbildung 37: Ionenmobilitätsspektren (übereinandergelegt) von Pyridin und 2,4-Dimethylpyridin (UV-IMS)

Sowohl für Pyridin als auch für 2,4-Dimethylpyridin ist im Spektrum ein sehr scharfer Peak zu beobachten (Abb. 37). Erst bei einer höheren Konzentration ab etwa 1 ppm_v kann für Pyridin ein weiterer, ebenfalls scharfer Peak bei einer Driftzeit von 11.3 ms (Abb. 54 in Abschn. 5.5.1.1) beobachtet werden. Der berechnete Wert für K_0 ist wegen der höheren Molmasse für 2,4-Dimethylpyridin kleiner als für Pyridin (Tabelle 32).

Im Vergleich zu den Spektren der Alkane, Alkohole, Aromaten und chlorierten Alkene zeigen die Spektren für beide Substanzen scharfe Peaks. Bei den anderen Substanzen bildet sich zumeist ein „Hauptpeak“ und mehrere „Nebenpeaks“, die bei kleinerer

Driftzeit auf Fragmentionen, bei größerer Driftzeit auf Clusterionen hindeuten. Bildet sich ein einziger scharfer Peak, weist dies auf die alleinige Bildung eines Molekülions der Art M^+ ($M = \text{Pyridin bzw. 2,4-Dimethylpyridin}$) hin. Um welche Ionen es sich tatsächlich handelt, ließe sich nur durch Kopplung des IMS mit einem Massenspektrometer feststellen.

5.2.5 Vergleich der mittels IMS mit unterschiedlichen Ionisationsquellen bestimmten reduzierten Mobilitäten der VOC

5.2.5.1 Alkane

Die Werte für K_0 der mittels IMS mit radioaktiver Strahlungsquelle und UV-IMS vermessenen Alkane nehmen mit zunehmender Molmasse um einen nahezu konstanten Wert ab. Während allerdings die K_0 -Werte im Falle des ^{63}Ni -IMS bestimmten Alkylfragmentionen zugeordnet werden konnten, war dies beim UV-IMS nicht möglich.

5.2.5.2 Alkohole

Bei den IMS mit radioaktiven Strahlungsquellen weisen die Spektren der Alkohole zumeist zwei Peaks, beim UV-IMS einen „Hauptpeak“ und einen oder mehrere „Nebenpeaks“ mit kleineren oder größeren reduzierten Mobilitäten der gebildeten Ionen auf. Die reduzierten Mobilitäten der Ionen nehmen bei allen IMS mit zunehmender Masse der Alkohole ab. Weiterhin kann sowohl mit dem UV-IMS als auch mit den IMS mit radioaktiven Strahlungsquellen zwischen primären und sekundären Alkoholen unterschieden werden, da die Ionen der letzteren eine höhere reduzierte Mobilität als die der primären Alkohole aufweisen.

5.2.5.3 Aromaten

Während bei den IMS mit einer radioaktiven Strahlungsquelle für die Aromaten zwei Peaks in den Spektren zu beobachten sind, zeigen sich bei den Spektren des UV-IMS zumeist mehrere Peaks, was vermutlich auf Clusterbildungen zurückzuführen ist. Styrol weist im Vergleich zu den anderen Aromaten niedrigere K_0 -Werte auf, was vermutlich auf partielle Polymerisation zurückzuführen ist.

5.2.5.4 Chlorierte Verbindungen

Sowohl im ^{63}Ni -IMS wie auch im AVM weisen die chlorierten Verbindungen unabhängig vom verwendeten Spektrometer und Driftgas nahezu die gleichen reduzierten Mobilitäten einerseits für die gebildeten negativen und andererseits für positiven Ionen auf. Bei den negativen Ionen handelt es sich um durch dissoziativen Elektroneneinfang gebildete Chloridionen. Demzufolge kann nicht zwischen den verschiedenen Substanzen unterschieden werden. Dies gilt auch für die Untersuchungen mit dem UV-IMS.

5.2.5.5 Pyridine

Die reduzierten Mobilitäten der Ionen der Pyridine, die mit dem ^{63}Ni -IMS und dem baugleichen UV-IMS ermittelt wurden, stimmen sowohl für Pyridin als auch für 2,4-Dimethylpyridin gut überein. Die Spektren weisen bei kleineren Konzentrationen (unterhalb von etwa 1 ppm_v) jeweils nur einen einzigen Peak mit einer geringen Halbwertsbreite und gaußförmiger Signalverteilung auf. Daher ist davon auszugehen, daß es zu keiner Clusterbildung bzw. Fragmentierung gekommen ist. Da in beiden IMS Stickstoff als Drift- bzw. Trägergas verwendet wurde, ist anzunehmen, daß sich in beiden Spektrometern die gleichen Analytionen bilden, so daß sich sowohl Pyridin als auch 2,4-Dimethylpyridin sehr gut als Bezugssubstanzen für diese IMS eignen würden. Bei den mittels AVM und EVM gemessenen Spektren sind meist jeweils zwei Peaks zu beobachten, wobei der zweite Peak wohl auf die Bildung dimerer Ionen zurückzuführen ist.

5.3 Parameter der Multi-Kapillarsäulen

Die zunächst völlig unbekannt Parameter von MCC sollten ermittelt werden, indem der optimale Trägergasflußbereich sowie die Polaritäten der stationären Phasen der Säulen bestimmt wurden. Im folgenden sollen die Ergebnisse am Beispiel der MCC N5 vorgestellt und mit den Ergebnissen einer 289 cm langen HP-5 Kapillarsäule verglichen werden. Als Detektor wurde zur Bestimmung der Parameter der MCC der in Abschnitt 3.3.1 beschriebene ISAS-PID eingesetzt.

5.3.1 Trennstufenhöhe

Zur Bestimmung des optimalen Trägergasflußbereichs der MCC N5 und der 289 cm langen HP-5 Kapillarsäule wurden die Werte für die Trennstufenhöhe h_T für Benzol, Toluol, Xylol (Isomere), Pentan, Hexan, Heptan und Octan in Abhängigkeit vom Trägergasfluß berechnet. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 38 in den Graphen A und B dargestellt.

Der optimale Trägergasflußbereich der MCC N5 (Graph) beträgt 10 mL/min und mehr und liegt zwischen Trägergasflußraten von 10 und 30 mL/min für die Alkane und zwischen 10 und 80 mL/min für die Aromaten. Dies entspricht linearen Geschwindigkeiten von 12 bis 36 cm/s bzw. 12 bis 96 cm/s.

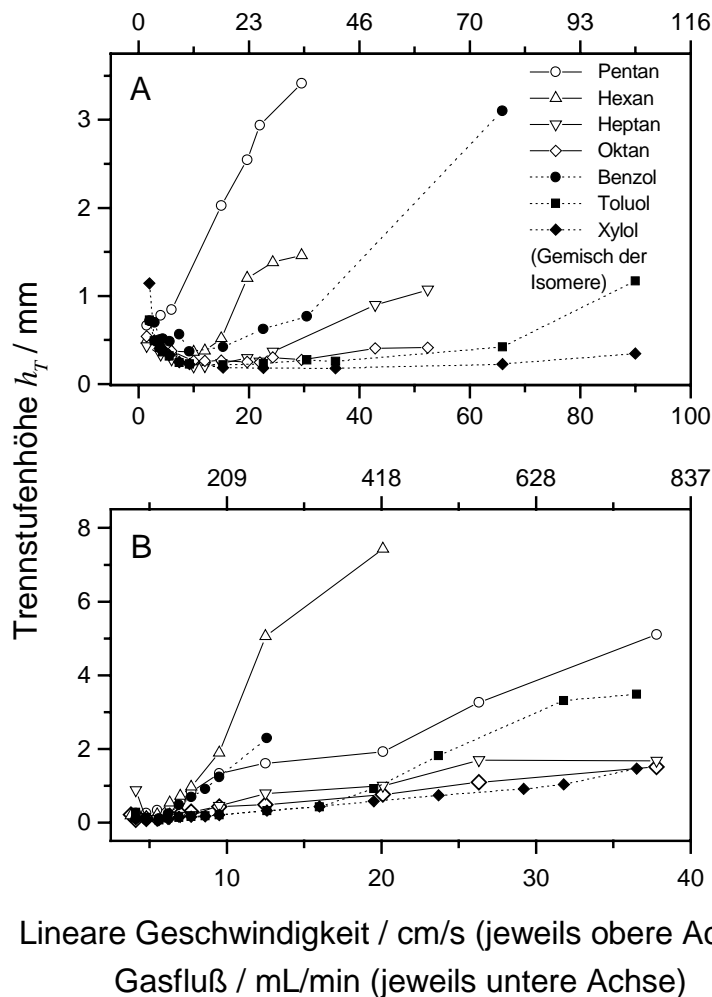


Abbildung 38: Van Deemter-Kurven von Pentan (136 ng), Hexan (114 ng), Heptan (118 ng), Octan (112 ng), Benzol (75 ng), Toluol (75 ng) und Xylol (74 ng, Gemisch der Isomere) für die MCC N5 (A) und die HP-5 (B)

Die im Rahmen dieser Messungen bei unterschiedlichen Flußraten für die MCC N5 erhaltenen Chromatogramme für die Alkane Pentan, Hexan, Heptan und Octan sind in Abbildung 39 dargestellt. Die vollständige Trennung der Alkane wurde in ca. 100 s bei einem Trägergasfluß von 29 mL/min erreicht. Bei einem Trägergasfluß von 39 mL/min nimmt die Auflösung zwischen den Peaks für Pentan und Hexan ab (s. auch Abb. 39), für Heptan und Octan ist sie jedoch noch genügend groß. Bei einem Trägergasfluß von 70 mL/min reicht die Trennleistung der MCC N5 nicht mehr aus, um Pentan und Hexan voneinander zu trennen. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit dem zuvor bestimmten optimalen Trägergasflußbereich.

Die Ergebnisse mit der zum Vergleich verwendeten HP-5 Kapillarsäule sind in Abbildung 38 im Graphen B wiedergegeben. Die Werte für h_T weisen für alle Substanzen in einem Trägergasflußbereich von 2 bis 5 mL/min ihr Minimum auf und steigen anschließend an. Wie bei der MCC N5 ist auch im Fall der HP-5 das Kurvenminimum für die Aromaten breiter als für die Alkane.

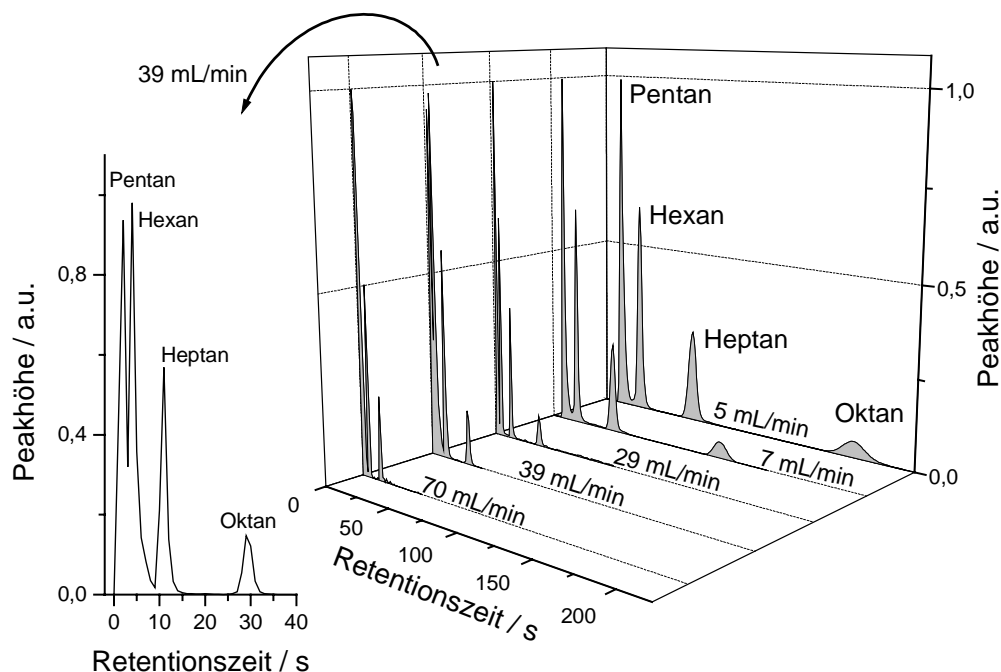


Abbildung 39: MCC-Chromatogramme des Gemisches aus Pentan, Hexan, Heptan und Octan bei verschiedenen Trägergasflüssen (Peakhöhe für Pentan normiert auf 1); ISAS-PID

Die Ergebnisse zeigen, daß bei einer MCC Schwankungen des Trägergasflusses weniger Einfluß auf die Trennleistung haben als bei einer herkömmlichen Kapillarsäule und daß die MCC bei Trägergasflüssen verwendet werden kann, die den in der Ionenmobilitätsspektrometrie üblicherweise verwendeten Trägergasflüssen entsprechen.

5.3.2 Kovats-Indices

Um die Polarität der stationären Phase der MCC N5 einordnen zu können, wurden die Kovats-Indices l_T der MCC N5 und der HP-5 miteinander verglichen. Die nach Gleichung (40) in Abschnitt 2.2.1 berechneten Indices sind in Tabelle 33 zusammengefaßt. Beispielhaft soll die durchgeführte Berechnung von l_T im folgenden für Propanol ($t_s = 8.65$ s) für die MCC N5 vorgestellt werden, welches zwischen den n-Alkanen Pentan ($t_s = 4.78$ s) und Hexan ($t_s = 10.2$ s) eluiert wurde:

$$(l_T) = 100 * 5 + 100 \frac{\log 8.65 - \log 4.78}{\log 10.2 - \log 4.78} = 579$$

Tabelle 33: Kovats-Indices der MCC N5 und der HP-5

Alkane	Kovats-Indices	Substanzen	Kovats-Indices	
			MCC N5	HP-5
Butan	400	Ethanol	499	419
Pentan	500	Propanol	579	552
Hexan	600	Butanol	681	674
Heptan	700	Trichlorethen	698	699
Octan	800	Tetrachlorethen	814	819
Undecan	1100	Benzol	658	658
		Toluol	761	761
		p-Xylol	854	854
		Aceton	513	513

Der Vergleich der Kovats-Indices der beiden Kapillarsäulen zeigte - bis auf die Werte für Ethanol - eine gute Übereinstimmung derselben, so daß es sich bei der stationären Phase der MCC N5 wahrscheinlich um eine 5 % Phenylmethylsilikon-Phase

handelt. Entsprechend könnte dieser Vergleich auch für die anderen MCC zur Bestimmung der unbekanntenen Polarität der stationären Phasen durchgeführt werden.

5.4 Multi-Kapillarsäulen zur Trennung von Testgasgemischen

Ionenmobilitätsspektren von Testgasgemischen zeigten, daß im Ionisationsraum des IMS zahlreiche Umsetzungen zwischen verschiedenen Reaktionsionen und neutralen Molekülen (z.B. Ladungsaustausch und Clusterbildung) erfolgen können.

Beispielhaft sollen die in Abbildung 40 dargestellten Einzelspektren der positiven Ionen von Pyridin und 2,4-Dimethylpyridin und des Gemisches beider miteinander verglichen werden. Wie bereits in Abschnitt 5.2.3.5 vorgestellt, weisen die Spektren der Einzelverbindungen - konzentrationsabhängig - jeweils bis zu zwei Peaks auf. Bei dem Spektrum des Gemischs ist jedoch deutlich ein zusätzlicher Peak zu erkennen. Ein Vergleich der entsprechenden reduzierten Mobilität mit jener der monomeren Ionen von Pyridin sowie der monomeren und dimeren Ionen von 2,4-Dimethylpyridin in Abhängigkeit von der Molmasse (s. Abb. 24 in Abschn. 5.2.3.5) deutet darauf hin, daß es sich hierbei vermutlich um ein dimeres Ion bestehend aus einer Pyridin- und einer 2,4-Dimethylpyridin-Einheit handelt. Eine Quantifizierung der einzelnen Substanzen in dem Gemisch würde durch die Bildung derartiger Ionen erschwert werden.

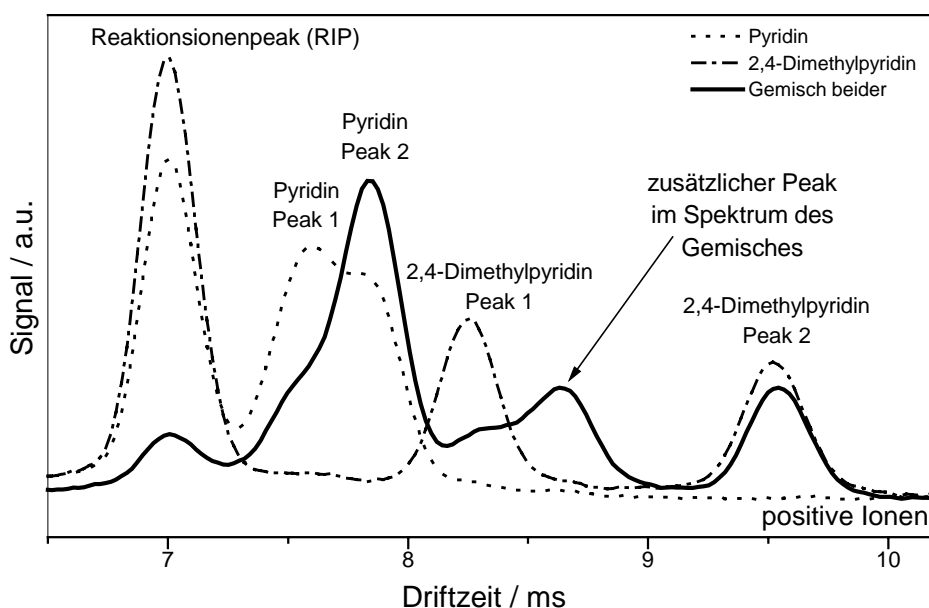


Abbildung 40: Ionenmobilitätsspektren von Pyridin, 2,4-Dimethylpyridin und dem Gemisch beider (AVM)

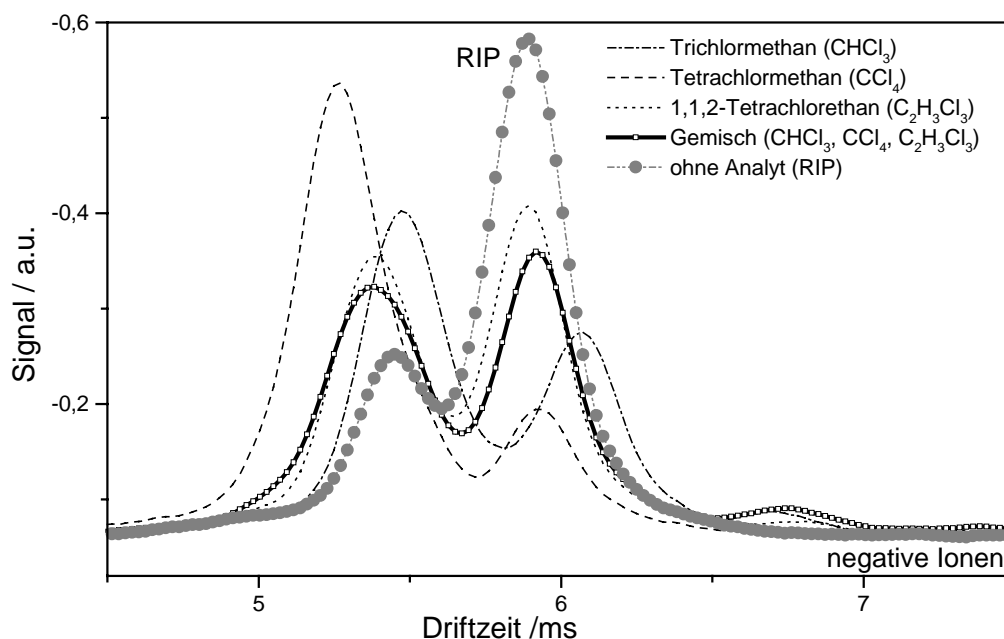


Abbildung 41: Ionenmobilitätsspektren von Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,1,2-Trichlorethan und des Gemisches der drei Substanzen (AVM)

Wie am Beispiel der in Abbildung 41 dargestellten Spektren für Trichlormethan, Tetrachlormethan und 1,1,2-Trichlorethan und für das Gemisch verdeutlicht werden kann, nimmt die Zahl dieser Wechselwirkungen noch zu, wenn Gemische mit mehr als zwei Substanzen mittels IMS detektiert werden.

Das Spektrum für das Gemisch zeigt zwei Peaks bei 5,3 und 5,9 ms, und es ist nicht möglich, anhand der Driftzeiten eine qualitative Zuordnung der Signale zu einzelnen Substanzen in dem Gemisch durchzuführen.

Eine unzureichende Auflösung kann zudem zu Überlappungen der Peaks führen, wie es etwa bei den mittels UV-IMS aufgenommenen Spektren der positiven Ionen der Alkane (Abb. 30, Abschn. 5.2.4.1) der Fall ist (Halbwertsbreiten der Peaks von über 2 ms).

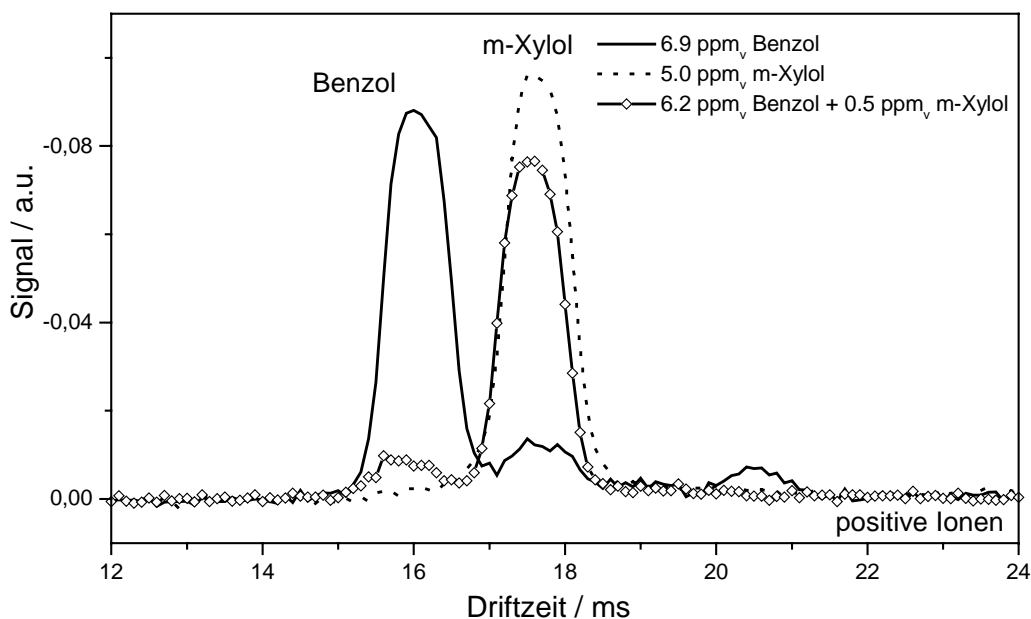


Abbildung 42: Ionenmobilitätsspektren von Benzol, m-Xylol und dem Gemisch beider Substanzen (UV-IMS^[12 cm])

Eine Verbesserung der Trennung der unterschiedlichen Ionenarten mittels IMS könnte durch die Verwendung einer längeren Driftstrecke erreicht werden. Hierzu wurde alternativ zum IMS mit einer Driftstrecke von 6 cm ein UV-IMS mit einer Driftstrecke von 12 cm aufgebaut. Wie sich anhand der Abbildung 42 erkennen lässt, ist zwar eine erhebliche Verbesserung der Auflösung des IMS erreicht worden, dennoch ist die Detektion von Benzol und Xylol in einem Gemisch nebeneinander nicht möglich. Es zeigte sich, daß in Gegenwart von Xylol die Ionenbildungsrate des Benzols ab- und die des Xylols zunimmt. Vermutlich erfolgt aufgrund einer geringeren Ionisationsenergie des Xylols ein Ladungstransfer von den Benzol- zu den Xylolionen. Ähnliche Ergebnisse waren auch bei der Detektion von Benzol in Gegenwart von Toluol und von Toluol in Gegenwart von Xylol zu beobachten.

Ausgehend von diesen Erfahrungen, war es daher notwendig, die Möglichkeiten zur Vortrennung von Substanzgemischen zu untersuchen. Hierzu wurde sowohl das UV-IMS als auch das AVM mit einer MCC gekoppelt. Im folgenden soll anhand einiger ausgewählter Beispiele die gute Trennleistung der MCC bei Umgebungstemperatur demonstriert werden. Als Detektor zur Aufnahme der Chromatogramme wurde zusätzlich ein als PID betriebenes UV-IMS verwendet (bezeichnet als UV-IMS^[PID]).

5.4.1 Detektion mittels UV-IMS^[PID] und UV-IMS

5.4.1.1 Alkane

In Abbildung 43 ist unten das mittels MCC-UV-IMS erhaltene 2D-MCC-UV-IMS-Chromatogramm und oben das mittels MCC-UV-IMS^[PID] erhaltene PID-Chromatogramm eines Testgasgemisches der Alkane Pentan, Hexan, Heptan und Octan dargestellt. Es zeigt sich, daß die vollständige Trennung der Alkane bei einem Trägergasfluß von 120 mL/min innerhalb 170 s erreicht werden konnte (Länge der MCC: 21.5 cm).

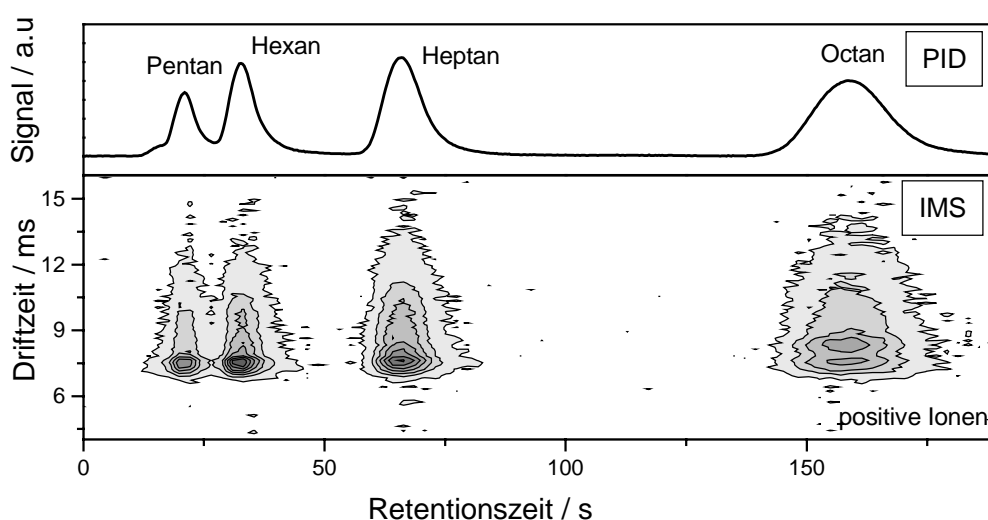


Abbildung 43: PID-Chromatogramm und 2D-MCC-UV-IMS-Chromatogramm des Gemisches aus Pentan (1.10 μg), Hexan (1.20 μg), Heptan (1.20 μg) und Octan (1.10 μg) (stabförmige MCC)

Eine Trennung in noch kürzerer Zeit war in diesem Fall nicht möglich, da bei noch höheren Durchflüssen Pentan und Hexan nicht mehr vollständig voneinander getrennt werden würden.

Eine Quantifizierung der einzelnen Alkane im Gemisch, welche ohne Vortrennung nicht möglich wäre, kann durch die Bestimmung der Volumenintegrale der IMS-Signale realisiert werden. Zudem erlaubt das zunächst mittels MCC-UV-IMS^[PID] aufgenommene Chromatogramm aufgrund eines einfacheren Auswerteverfahrens des Datensatzes die schnelle Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten.

5.4.1.2 Chlorierte Alkene

Wie in Abbildung 36 in Abschnitt 5.2.4.4 gezeigt wurde, weisen die Peaks der chlorierten Alkene trans-1,2-Dichlorethen, Trichlorethen und Tetrachlorethen starke Überlagerungen auf und es wäre nicht möglich, die einzelnen Komponenten in einem Gasgemisch qualitativ zu detektieren und quantitativ zu bestimmen.

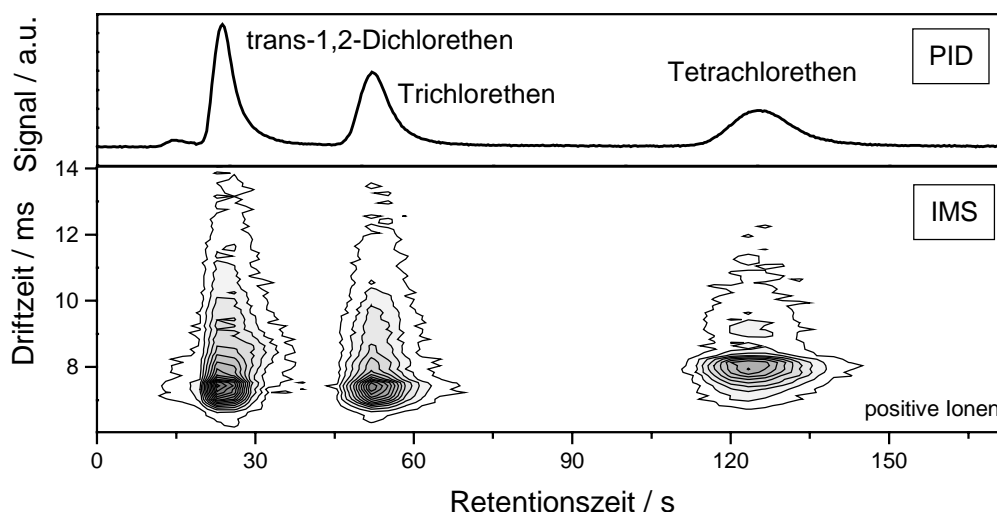


Abbildung 44: PID-Chromatogramm und 2D-MCC-UV-IMS-Chromatogramm des Gemisches aus trans-1,2-Dichlorethen (330 ng), Trichlorethen (390 ng) und Tetrachlorethen (430 ng) (stabförmige MCC)

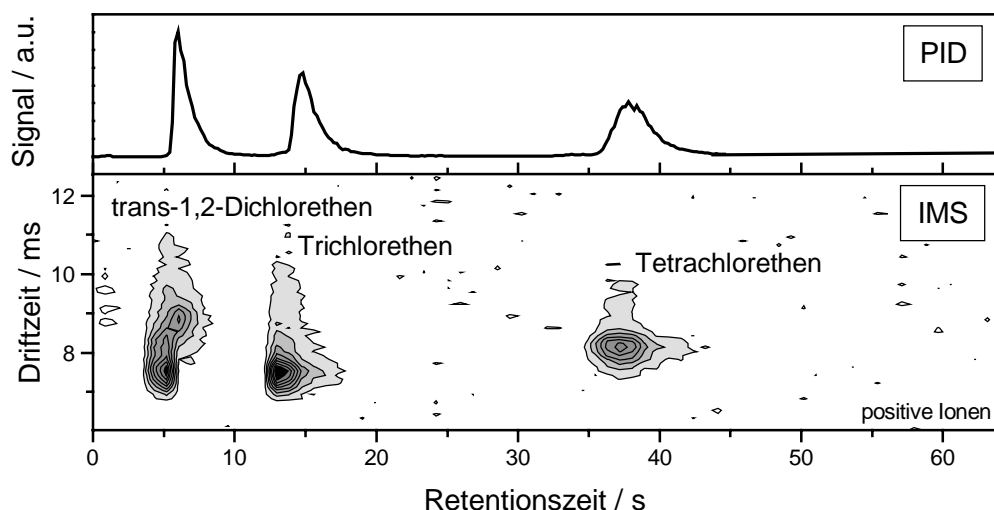


Abbildung 45: PID-Chromatogramm und 2D-MCC-UV-IMS-Chromatogramm des Gemisches aus trans-1,2-Dichlorethen (740 ng), Trichlorethen (640 ng) und Tetrachlorethen (530 ng) (spiralförmige MCC)

Die zur Trennung der Alkene verwendete MCC wurde daher auch zur Analyse eines Gemisches von trans-1,2-Dichlorethen, Trichlorethen und Tetrachlorethen einge-

setzt. Bei einem Trägergasfluß von 120 mL/min wurde eine vollständige Trennung der drei Substanzen bereits innerhalb von 130 s erreicht. Das für die chlorierten Alkene erhaltene 2D-MCC-UV-IMS-Chromatogramm sowie das PID-Chromatogramm sind in Abbildung 44 dargestellt.

Um die Trennung in einer kürzeren Zeit mit einer gleich guten Auflösung realisieren zu können, wurde auch eine 70 cm lange, spiralförmige MCC eingesetzt. Die Zeit für die Trennung der Substanzen konnte von 130 s auf 35 s reduziert werden, wobei der Trägergasfluß von 120 mL/min auf 200 mL/min erhöht werden mußte. In Abbildung 45 sind das zugehörige 2D-MCC-UV-IMS-Chromatogramm und das PID-Chromatogramm dargestellt.

5.4.1.3 Aromaten

Wie anhand des in Abbildung 42 dargestellten Gemischspektrums von Benzol und m-Xylol gezeigt wurde, ist es nicht möglich, eine Quantifizierung der Substanzen nebeneinander durchzuführen, da vermutlich eine Ladungsübertragung von den Benzol- zu den Xylolionen erfolgt.

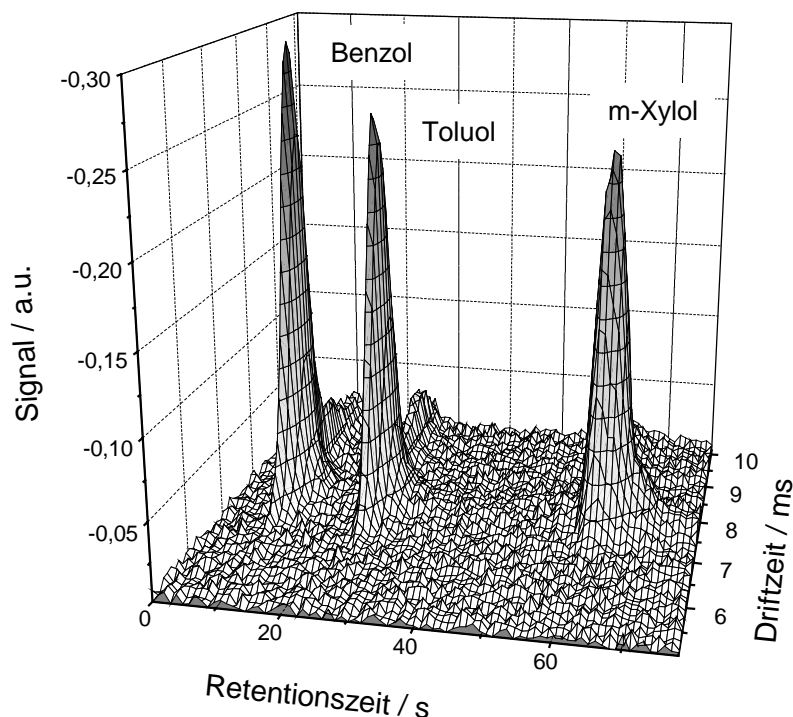


Abbildung 46: 3D-MCC-UV-IMS-Chromatogramm eines Gemisches aus Benzol (1.60 ng), Toluol (1.60 ng) und m-Xylol (1.60 ng) (spiralförmige MCC)

Um Benzol, Toluol oder Xylol auch in einem Gemisch quantitativ mittels UV-IMS bestimmen zu können, ist eine Trennung unumgänglich. Durch die Kopplung des UV-IMS mit der bereits zur Trennung der chlorierten Alkene verwendeten MCC wurde, wie in Abbildung 46 anhand des 3D-MCC-IMS-Chromatogramms dargestellt ist, bei einem Trägergasfluß von 300 mL/min bereits innerhalb von nur 1 min eine vollständige Trennung der Aromaten Benzol, Toluol und m-Xylol erreicht.

5.4.1.4 Komplexere Gemische mit Substanzen unterschiedlicher Substanzklassen

Wie in Abschnitt 5.4.1.2 und 5.4.1.3 gezeigt werden konnte, eignen sich die spiralförmigen MCC trotz ihrer Länge von ca. 1 m besonders für die schnelle Trennung von komplexeren Gemischen. Zur Optimierung der Trennleistung für das hier beispielhaft betrachtete Gemisch aus Pentan, Propanol, Ethylmethylketon, Butanol, Trichlorethen, Pyridin, Toluol und Tetrachlorethen wurde das MCC-UV-IMS zunächst als PID betrieben. Wie das in Abbildung 47 dargestellte Chromatogramm zeigt, wurde eine nahezu vollständige Trennung innerhalb einer Zeit von nur 110 s bei einem Trägergasfluß von 12 mL/min erreicht.

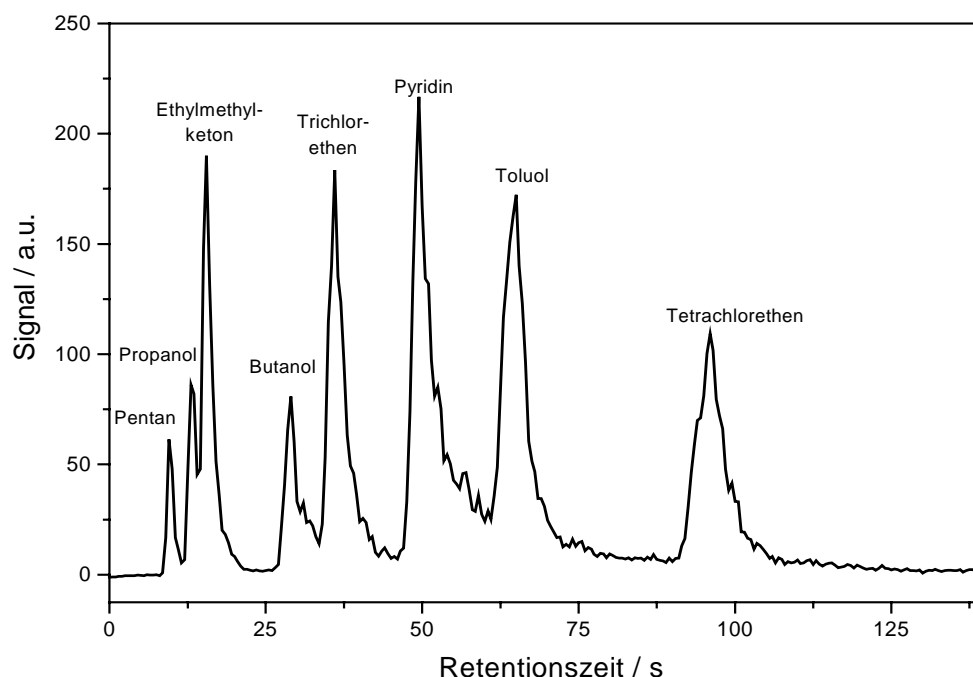


Abbildung 47: PID-Chromatogramm eines Gemisches aus Pentan, Propanol, Ethylmethylketon, Butanol, Trichlorethen, Pyridin, Toluol und Tetrachlorethen (spiralförmige MCC)

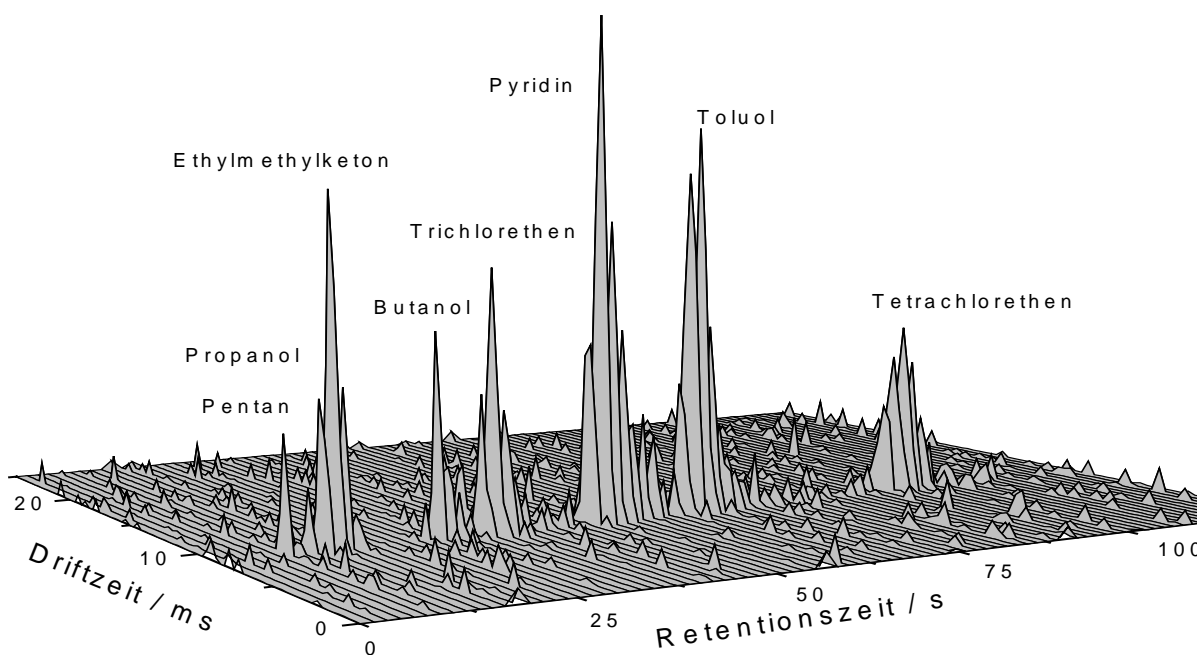


Abbildung 48: 3D-MCC-UV-IMS-Chromatogramm eines Gemisches aus Pentan (650 ng), Propanol (860 ng), Ethylmethyleton (910 ng), Butanol (790 ng), Trichlorethen (530 ng), Pyridin (400 ng), Toluol (260 ng) und Tetrachlorethen (500 ng) (spiralförmige MCC)

Die in Abbildung 48 wiedergegebene 3D-Graphik zeigt das MCC-IMS-UV-Chromatogramm des komplexen Gemisches. Durch die Vortrennung des Gemisches war es möglich, die einzelnen Substanzen den Signalen zuzuordnen. Wenn zu einem späteren Zeitpunkt die MCC bei einer höheren Temperatur zu betreiben sein wird, kann vermutlich die Zeit für die Trennung von Gemischen noch reduziert werden. Es wäre dann zudem möglich, Gemische mit Verbindungen mit Siedepunkten oberhalb ca. 80 °C ebenfalls vorzutrennen (z.B. Chlorphenole, chlorierte Benzole oder polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)).

5.4.2 Detektion mittels AVM

Da die selektive Erfassung von Trichlormethan, Tetrachlormethan und 1,1,2-Trichlormethan in einem Gemisch mittels AVM nicht möglich ist (s. auch Abb. 41), wurde auch das AVM auf die in Abbildung 12 in Abschnitt 3.3.2 dargestellte Weise mit einer MCC gekoppelt. In Abbildung 49 sind das hierbei erhaltene 2D-MCC-IMS-Chromatogramm des Gemisches und die Spektren der Einzelverbindungen dargestellt.

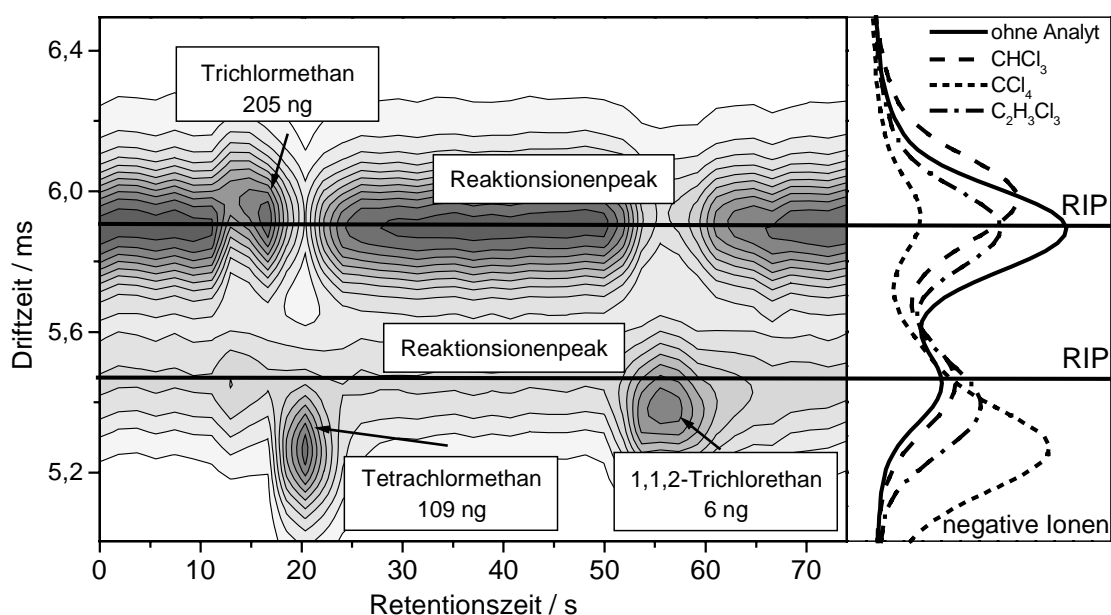


Abbildung 49: 2D-MCC-IMS-Chromatogramm einer Mischung aus Trichlormethan (210 ng), Tetrachlormethan (110 ng) und 1,1,2-Trichlorethan (6 ng) (stabförmige MCC)

Nach etwa 16 s eluierten Trichlormethan, nach etwa 20 bzw. 56 s Tetrachlorethan und 1,1,2-Trichlorethan von der stabförmigen MCC, und der Reaktionsionenpeak bildete sich zugunsten Peaks der negativen Analytionen zurück. Der lineare Bereich des AVM war überschritten, was daran zu erkennen ist, daß sich der Reaktionsionenpeak komplett zurückbildete und das Gleichgewicht vollständig auf der Seite der Analytionen lag. Die Gesamtionenmenge (Summe der Signalfächen von Analyt- und Reaktionsionen) war bei allen Spektren, wie zu erwarten, konstant.

Die Zuordnung der Peaks erfolgte nicht nur über die Retentionszeit sondern auch anhand der in Abbildung 49 rechts dargestellten Spektren der Einzelverbindungen: Der Peak der Analytionen von Trichlormethan liegt bei einer größeren Driftzeit ($K_0 = 2.50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) als die Peaks der beiden anderen Verbindungen und konnte dadurch leicht von den Analytionen des Trichlormethans unterschieden werden. Bei den beiden anderen IMS-Signalen war die Differenz zwar gering, doch da es sich um relativ scharfe Peaks mit geringer Halbwertsbreite handelt, konnte dennoch auch hier klar zwischen Tetrachlormethan und 1,1,2-Trichlorethan unterschieden werden.

Da es nicht möglich war, eine gasdichte Verbindung zwischen der MCC und dem AVM herzustellen, kann nur die mittels Spritze absolut injizierte Substanzmenge an-

gegeben, aber nicht ermittelt werden, welcher Anteil davon tatsächlich ins IMS gelangte.

Testgasgemische der Aromaten, Alkane oder Alkohole konnten mittels AVM nicht vermessen werden, da das Nachweisvermögen für die in den Ionisationsraum eingebrachten Analytmengen nicht ausreichte.

5.5 Kalibrierungsergebnisse mit VOC-Testgasen

Mit aus unterschiedlichen chemischen Substanzklassen ausgewählten VOC erfolgten die Kalibrationen von UV-IMS und MCC-UV-IMS bzw. MCC-UV-IMS^[PID], zunächst für Einzelverbindungen, aber auch für Gemische. Die Ergebnisse sollen im folgenden vorgestellt werden. Die Erzeugung der Testgase erfolgte mittels exponentieller Verdünnung.

5.5.1 Kalibrierung von UV-IMS

Die mit Hilfe der bereitgestellten Testgase durchgeführte Kalibration erfolgte innerhalb eines Zeitraumes von maximal 23 h. Daher war es notwendig, die Kurzzeitstabilität und damit die Konstanz der Ionenbildungsraten des UV-IMS in diesem Zeitintervall zu überprüfen.

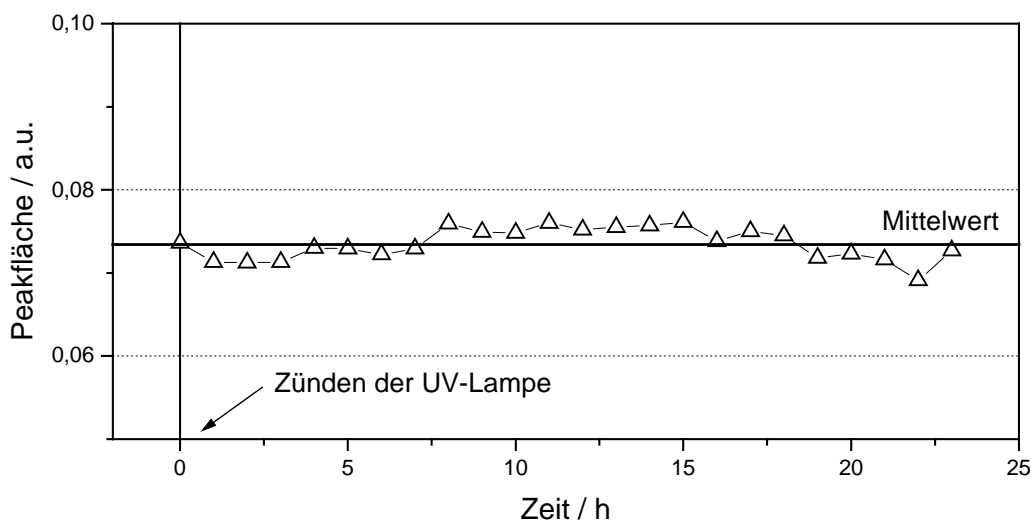


Abbildung 50: Peakflächen der Analytionen von kontinuierlich ins UV-IMS eingeleitetem Propanol (200 ng/mL) als Funktion der Zeit

Hierzu wurde aus dem Permeationsstand ein konstanter Testgasstrom von Propanol, innerhalb eines Zeitraumes von 23 h kontinuierlich in den Ionisationsraum des UV-IMS eingeleitet. Die ermittelten Peakflächen sind in Abhängigkeit von der Zeit in

Abbildung 50 dargestellt. Ausgehend von der erzielten Standardabweichung von 2.6 % konnte die Ionenbildungsrate des UV-IMS für die nachfolgenden Untersuchungen als gleichbleibend betrachtet werden.

5.5.1.1 UV-IMS mit einer Driftstrecke von 6 cm

In Abbildung 51 sind die Kalibrationskurven für Benzol dargestellt. Die Messungen wurden im Konzentrationsbereich von 43 ppb_v bis 326 ppm_v durchgeführt. Die nacheinander aufgenommenen Kalibrationskurven verlaufen mit einer nahezu identischen Steigung und gleichem Achsenabschnitt, was u.a. auf die gute Reproduzierbarkeit der Erzeugung des gasförmigen Standards mittels exponentieller Verdünnung zurückzuführen ist (s. auch Abb 15 in Abschn. 5.1.2). Bei den Messungen wurde ein linearer Kalibrierbereich von vier Größenordnungen überdeckt. Nachfolgende Messungen wurden bei maximalen Konzentrationen bis zu 100 ppm_v durchgeführt, da noch höhere Konzentrationen auch für spätere Arbeiten nicht interessant waren.

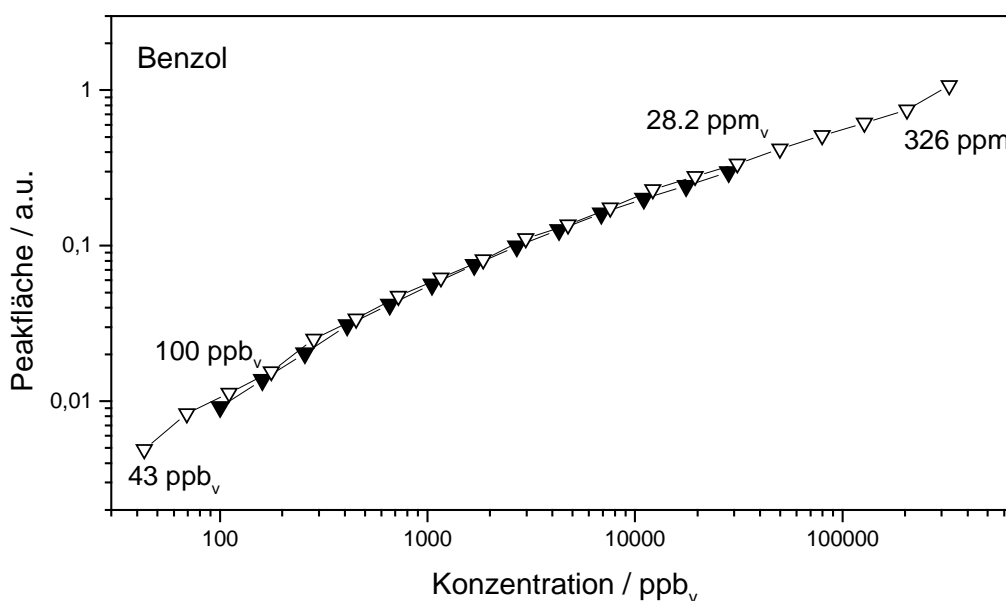


Abbildung 51: Kalibrationskurven für Benzol mit UV-IMS^[6 cm]

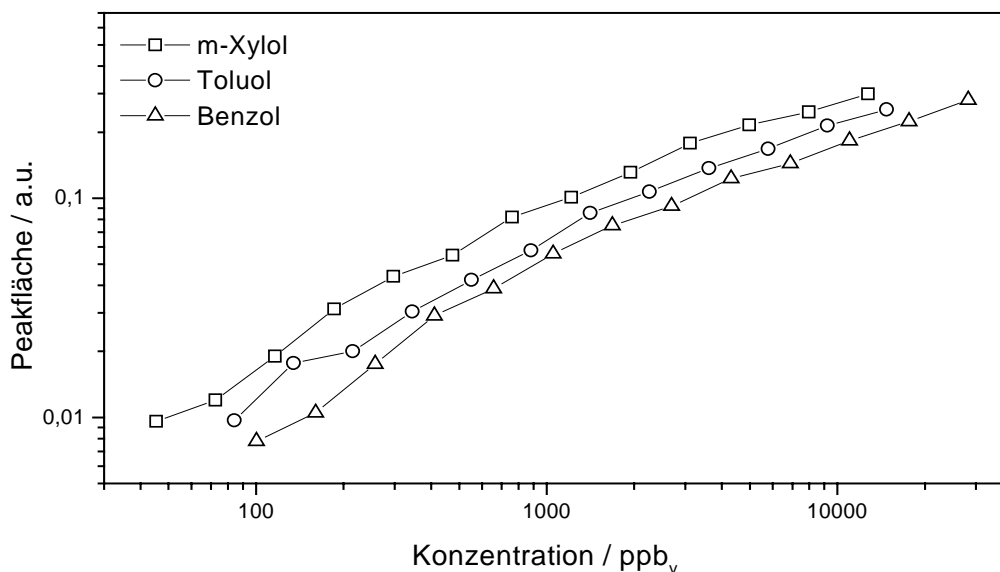


Abbildung 52: Kalibrationskurven für Benzol, Toluol und m-Xylol mit UV-IMS^[6 cm]

Der Vergleich der Kalibrationskurven für Benzol mit denen der Aromaten Toluol und m-Xylol (Abb. 52) zeigt, daß sie eine nahezu gleiche Steigung, jedoch unterschiedliche Ordinatenabschnitte aufweisen, welche von Benzol über Toluol bis zu m-Xylol zunehmen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Ionenbildungsrate in der Reihenfolge Xylol, Toluol, Benzol absinkt. Die Nachweisgrenzen betragen für Benzol 100 ppb_v, für Toluol 80 ppb_v und für m-Xylol 50 ppb_v.

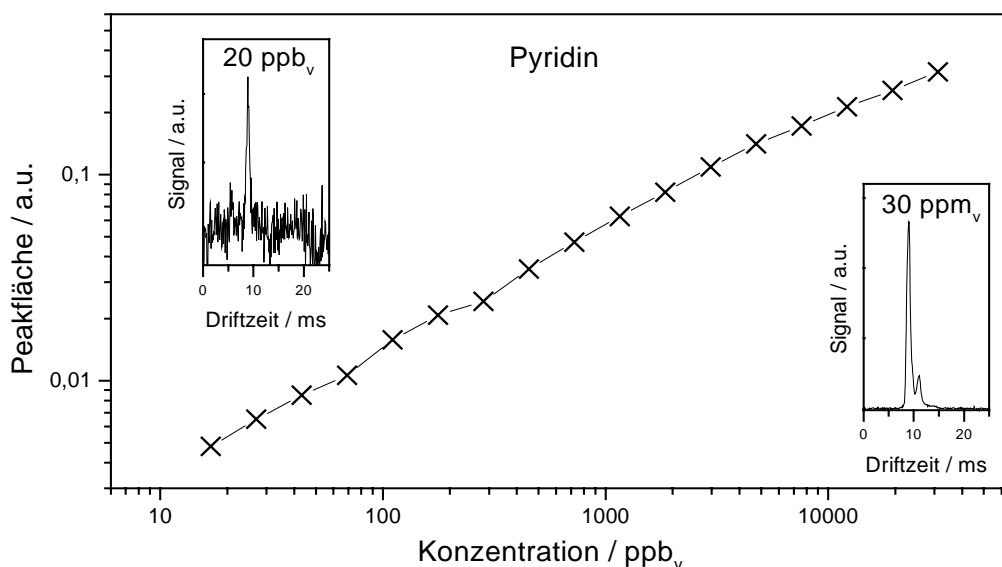


Abbildung 53: Kalibrationskurve für Pyridin und Spektren für die Konzentrationen von 20 ppb_v und 30 ppm_v an Pyridin mit UV-IMS^[6 cm]

Eine noch niedrigere Nachweisgrenze von nur 20 ppb_v ließ sich für Pyridin erreichen, dessen Kalibrationskurve in Abbildung 53 dargestellt ist.

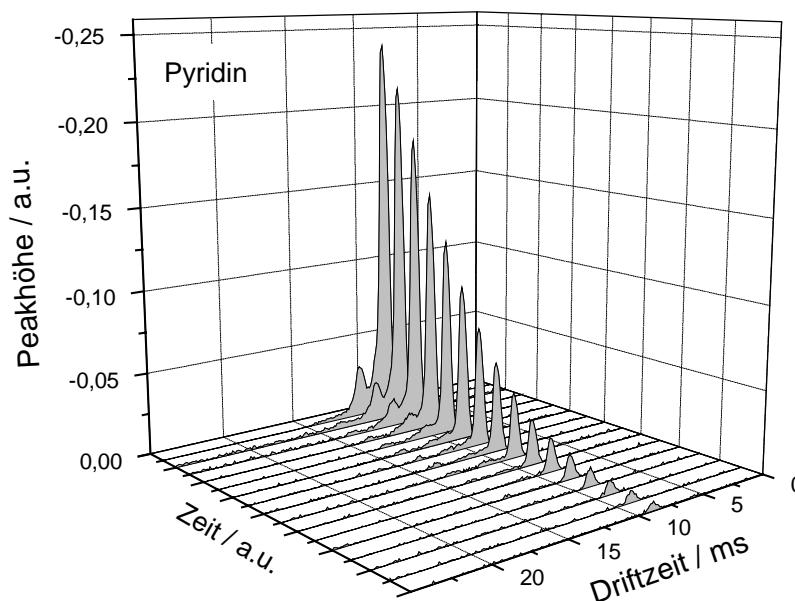


Abbildung 54: Ionenmobilitätsspektren von Pyridin im Konzentrationsbereich von 20 ppb_v bis 30 ppm_v (UV-IMS^[6 cm])

Die im Konzentrationsbereich von 20 ppb_v bis 30 ppm_v gemessenen Spektren sind in Abbildung 54 dargestellt. Die niedrige Nachweisgrenze ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß im Falle von Pyridin keine Cluster- oder Fragmentationenbildung erfolgt und daher die Spektren der positiven Ionen von Pyridin ein, oder bei hohen Konzentrationen zwei (s. auch Abschn. 5.2.4.5), sehr scharfe Peaks mit geringen Halbwertsbreiten aufweisen. Die Peakhöhe nimmt für beide Peaks exponentiell ab.

Neben den Kalibrationen für Benzol, Toluol, Xylol sowie für Pyridin wurden mittels UV-IMS die in Abbildung 55 dargestellten Kalibrationskurven für Hexan, Octan, Ethanol, Propanol, Trichlorethen und Tetrachlorethen erstellt. Es zeigte sich, daß bei gleicher Konzentration die Peakflächen von Trichlorethen über Tetrachlorethen, Octan, Hexan und Propanol zum Ethanol hin abnehmen. Das Nachweisvermögen des UV-IMS für n-Alkane und primäre Alkohole nimmt also mit zunehmender Molmasse zu.

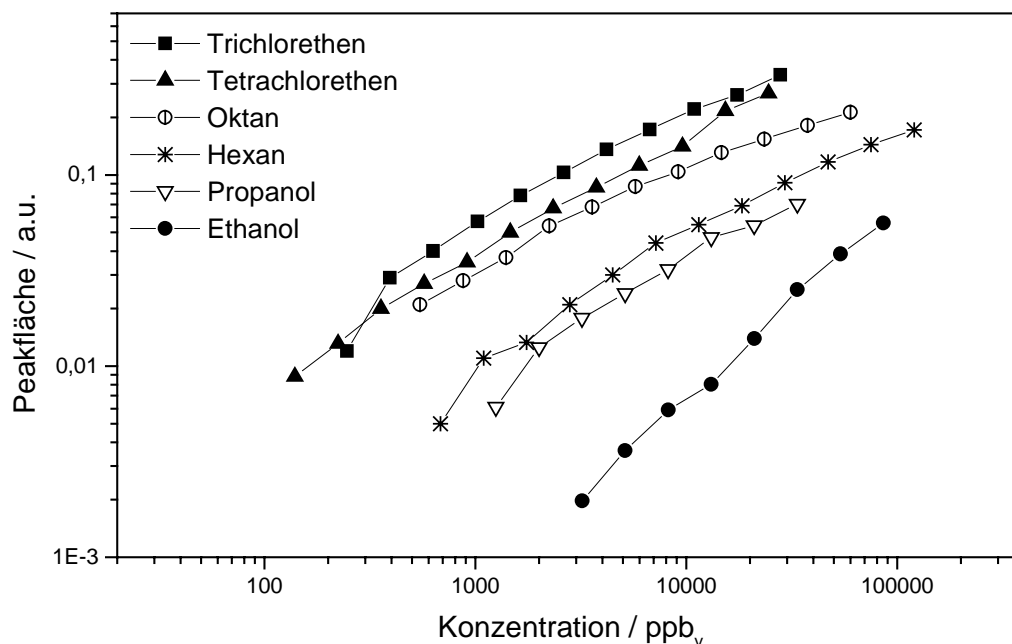


Abbildung 55: Kalibrationskurven für Hexan, Octan, Ethanol, Propanol, Trichlorethen und Tetrachlorethen mit UV-IMS^[6 cm]

In Tabelle 34 sind die ermittelten Nachweisgrenzen zusammengefaßt. Der Vergleich der unterschiedlichen chemischen Substanzklassen zeigt, daß die Nachweisgrenzen für die untersuchten Alkohole im Bereich weniger ppm_v und für die Alkane bei 550 bzw. 1100 ppb_v liegen. Niedrigere Nachweisgrenzen werden für Benzol, Toluol, m-Xylol, Tri- und Tetrachlorethen sowie Pyridin erreicht.

Tabelle 34: Nachweisgrenzen für Benzol, Toluol, m-Xylol, Trichlorethen, Tetrachlorethen, Octan, Hexan, Ethanol, Propanol und Pyridin: UV-IMS^[6 cm]

Substanz	Nachweisgrenze / ppb _v	Substanz	Nachweisgrenze / ppb _v
Benzol	100	Octan	550
Toluol	80	Hexan	680
m-Xylol	50	Ethanol	3200
Trichlorethen	250	Propanol	1200
Tetrachlorethen	140	Pyridin	20

5.5.1.2 UV-IMS mit einer Driftstrecke von 12 cm

Wie bereits anhand der in Abbildung 42 dargestellten Spektren von Benzol und Xylol verdeutlicht werden konnte, kann durch die Verwendung einer 12 cm langen Driftstrecke anstatt einer 6 cm langen die Auflösung eines IMS verbessert werden. Die mit einem UV-IMS^[12 cm] erstellten Kalibrationskurven für Benzol, Toluol, Xylol, Pyridin, Trichlorethen, Tetrachlorethen, Octan, Hexan, Propanol und Ethanol sind in Abbildung 56 dargestellt.

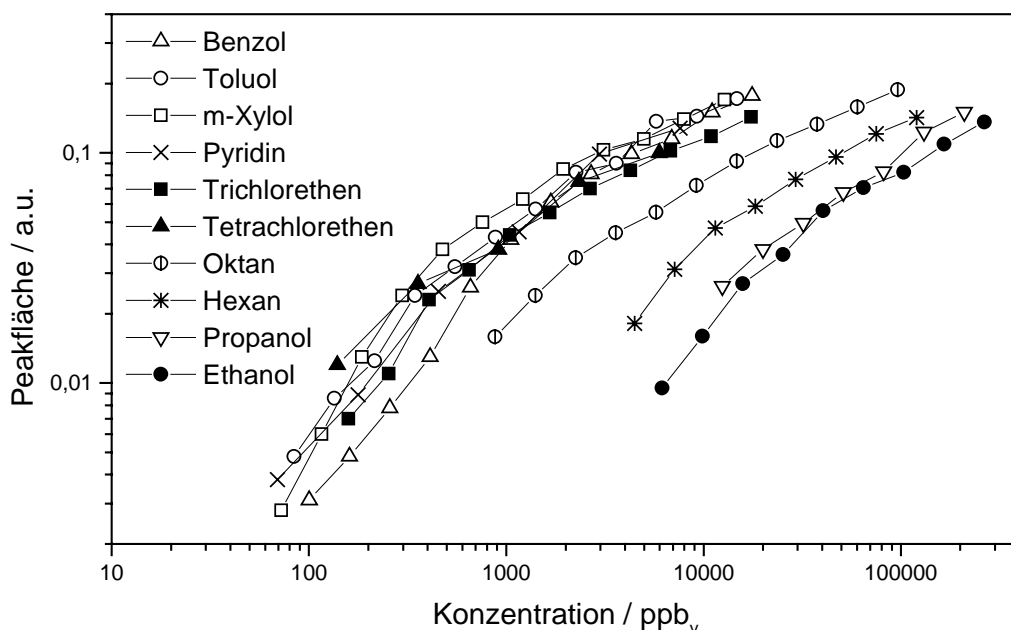


Abbildung 56: Kalibrationskurven für Benzol, Toluol, m-Xylol, Pyridin, Trichlorethen, Tetrachlorethen, Octan, Hexan, Propanol, Ethanol mit UV-IMS^[12 cm]

Tabelle 35: Nachweisgrenzen für Benzol, Toluol, m-Xylol, Trichlorethen, Tetrachlorethen, Hexan, Octan, Ethanol, Propanol und Pyridin: UV-IMS^[6 cm] und UV-IMS^[12 cm]

Substanz	Nachweisgrenze / ppb _v		Substanz	Nachweisgrenze / ppb _v	
	Driftstrecke			Driftstrecke	
	6 cm	12 cm		6 cm	12 cm
Benzol	100	60	Hexan	680	4500
Toluol	80	80	Octan	550	880
m-Xylol	50	70	Ethanol	3200	6200
Trichlorethen	250	160	Propanol	1200	12400
Tetrachlorethen	140	140	Pyridin	20	70

Die erzielten Nachweisgrenzen sind in Tabelle 35 den mit einem UV-IMS^[6 cm] ermittelten Nachweisgrenzen gegenübergestellt (Tabelle 35). Ähnlich wie beim UV-IMS^[6 cm] weisen die aromatischen Verbindungen Benzol, Toluol und m-Xylol sowie Trichlorethen, Tetrachlorethen und Pyridin Nachweisgrenzen im Bereich von 60 bis 150 ppb_v auf, während Octan, Hexan, Propanol und Ethanol aufgrund geringerer Ionenbildungsraten erst im Bereich mehrerer ppm_v sicher detektiert werden können.

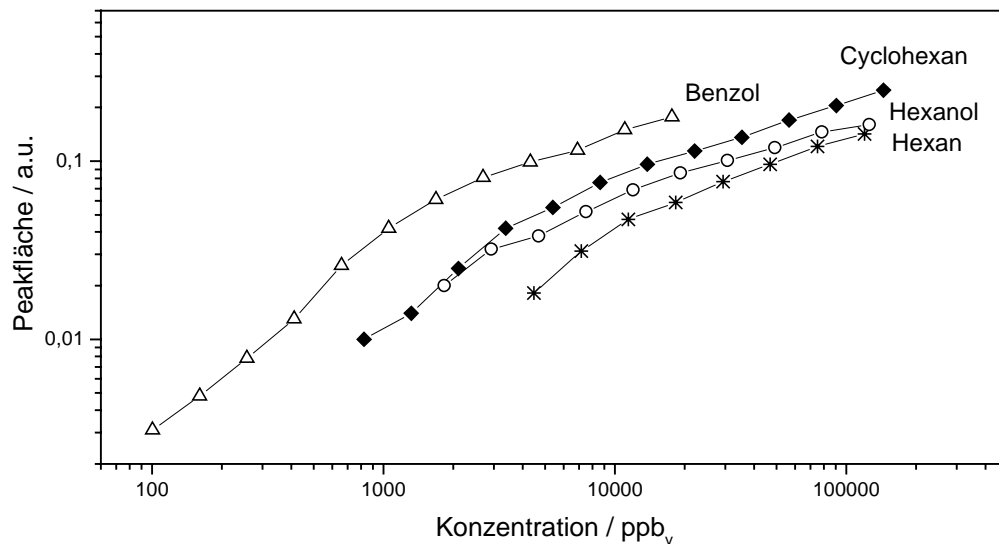


Abbildung 57: Kalibrationskurven von Benzol, Hexanol, Cyclohexan und Hexan mit UV-IMS^[12 cm]

Der Einfluß der Ionenbildungsraten wird in Abbildung 57 anhand der Kalibrationskurven der C₆-Moleküle Benzol, Hexanol, Cyclohexan und Hexan deutlich. Hier handelt es sich um Moleküle unterschiedlicher Struktur aber gleicher Kohlenstoffanzahl. Benzol zeigt bei gleicher Konzentration die höchste Peakfläche und damit die größte Ionenbildungsrate. Diese nimmt von Cyclohexan über Hexanol zu Hexan hin ab. Die Ergebnisse stimmen gut mit denen von Langhorst^[134] überein, die die relative Empfindlichkeit eines PID für unterschiedliche organische Substanzen bestimmt hat. Es zeigte sich hierbei ebenfalls, daß das Nachweisvermögen für die untersuchten Verbindungen von den Aromaten über die primären Alkohole und Cycloalkane zu den Alkanen hin absank.

Außer von den Ionenbildungsraten hängt die Nachweisgrenze auch von Zahl und Halbwertsbreite der zu vermessenen Peaks ab: Sie fällt umso geringer aus, je weniger Signale im Spektrum auftreten und je kleiner deren Halbwertsbreiten sind.

Zusammenfassend betrachtet weisen beide UV-IMS ähnliche Nachweisgrenzen im Bereich von etwa 100 ppb_v für Benzol, Toluol, Xylol, Pyridin sowie 1,2-Di-, Tri- und Tetrachlorethen und etwa 1 bis 12 ppm_v für die Alkane Hexan und Octan sowie die Alkohole Ethanol und Propanol auf. Sie eignen sich damit zur schnellen und kontinuierlichen Detektion von VOC im Spurenbereich, speziell von aromatischen und olefinischen Verbindungen. Der Arbeitsbereich erstreckt sich über mindestens drei Größenordnungen (Abb. 51). Wie am Beispiel von Benzol und Xylol gezeigt wurde (Abb. 42), besteht der Vorteil des UV-IMS^[12 cm] in einer verbesserten Auflösung.

5.5.2 Kalibrierung von MCC-UV-IMS^[PID]

5.5.2.1 Einzelverbindungen

Abbildung 58 zeigt die mit der Kombination MCC-UV-IMS^[PID] für speziell ausgewählte Substanzen unterschiedlicher chemischer Stoffklassen (Propanol, Ethylmethylketon, Benzol, Toluol, Trichlorethen, und Pyridin) ermittelten Kalibrationskurven. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden jeweils Dreifachbestimmungen durchgeführt (s. auch Abschn. 4.4.3). Die prozentualen Standardabweichungen der Peakflächen betragen bei den Messungen mittels MCC-UV-IMS^[PID] in den meisten Fällen zwischen 2 und 8 %, bei kleineren Analytmengen unterhalb etwa 10 ng bis zu 15 %.

Die bei den Messungen erzielten Nachweisgrenzen sowie die Korrelationskoeffizienten der Ausgleichsgeraden der bei doppeltlogarithmischer Auftragung linearen Kalibrationskurven für Propanol, Benzol, Toluol, Pyridin, Ethylmethylketon und Trichlorethen werden in Tabelle 36 aufgelistet.

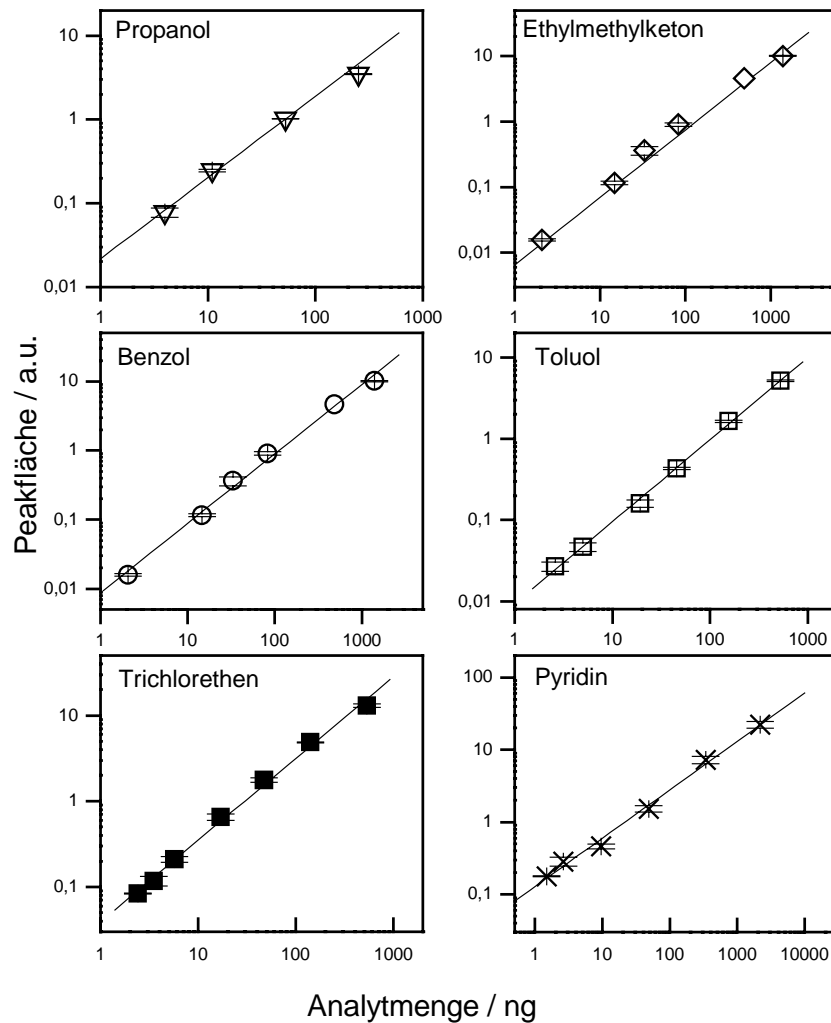


Abbildung 58: Kalibrationskurven für Propanol, Ethylmethylketon, Benzol, Toluol, Trichlorethen und Pyridin mit MCC-UV-IMS^[PID]

Tabelle 36: Nachweisgrenzen und Korrelationskoeffizienten: MCC-UV-IMS^[PID]

Substanz	Nachweisgrenze / ng	Korrelationskoeffizient
Propanol	4	0.997 ± 0.06
Ethylmethylketon	2	0.99 ± 0.16
Benzol	2	0.997 ± 0.09
Toluol	3	0.999 ± 0.04
Trichlorethen	2	0.998 ± 0.06
Pyridin	2	0.98 ± 0.15

Es werden Nachweisgrenzen zwischen 2 und 4 ng und lineare Arbeitsbereiche mit Korrelationskoeffizienten der Ausgleichsgeraden zwischen 0.98 und 0.999 bis zu vier Größenordnungen erreicht.

Im Bereich von Analytmengen über 1 μg wurden keine Spektren aufgenommen, da dieser für spätere Messungen nicht interessant war. Es ist jedoch zu erwarten, daß auch hier noch im linearen Bereich der Kalibrationskurve gearbeitet werden kann.

5.5.2.2 Gasgemische

Wie bereits in Abschnitt 5.4.1.3 dargestellt wurde, erfolgte die Trennung der Aromaten Benzol, Toluol und m-Xylol mittels MCC innerhalb von 1 min. Die in einem Konzentrationsbereich von 300 pg bis 1 μg ermittelten Kalibrationskurven sind in Abbildung 59 dargestellt.

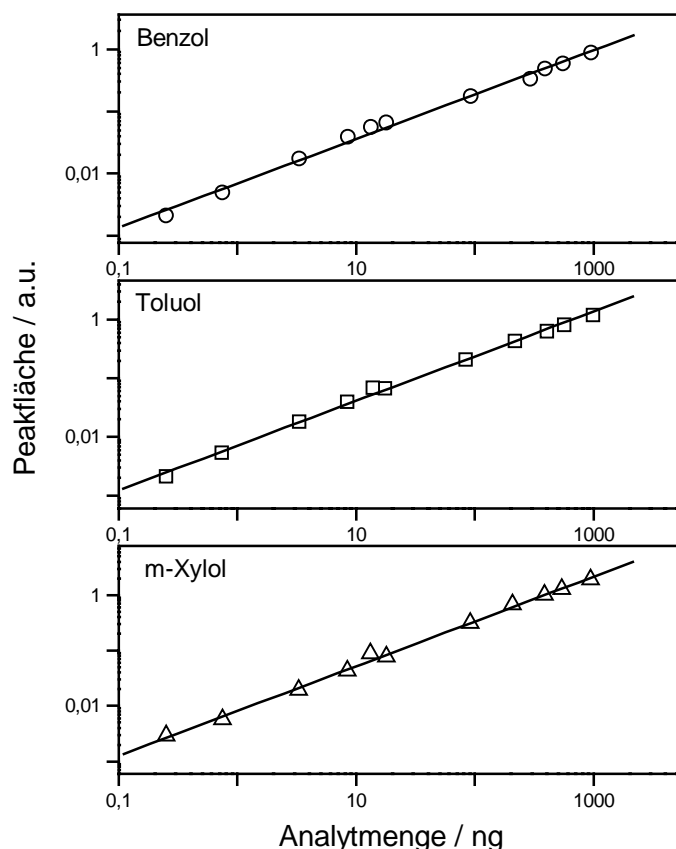


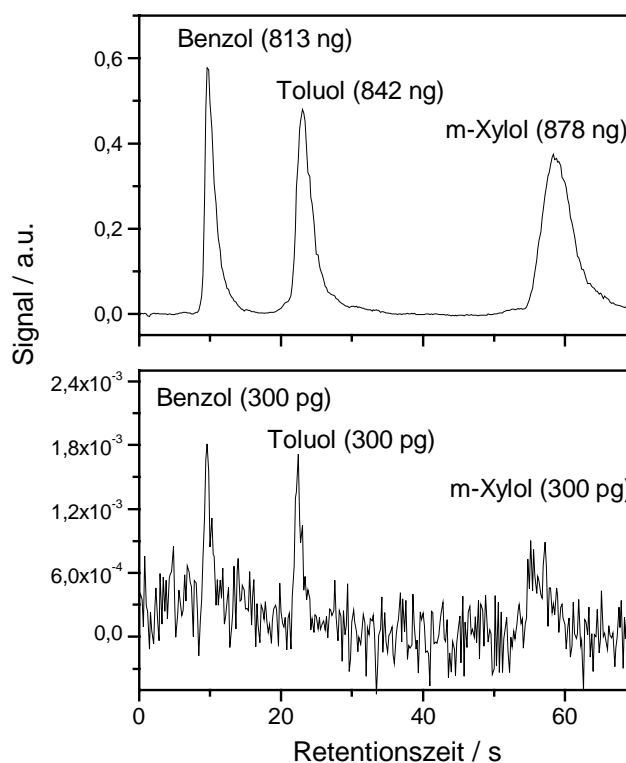
Abbildung 59: Kalibrationskurven für Gemische aus Benzol, Toluol und m-Xylol mit MCC-UV-IMS^[PID]

Tabelle 37: Nachweisgrenzen und Korrelationskoeffizienten: MCC-UV-IMS^[PID]

Substanz	Nachweisgrenze / pg	Korrelationskoeffizient
Benzol	300	0.997 ± 0.07
Toluol	300	0.998 ± 0.05
m-Xylol	300	0.998 ± 0.06

Die erreichten Nachweisgrenzen betragen 300 pg (Tabelle 37). Der lineare Bereich erstreckt sich über mindestens vier Größenordnungen mit Korrelationskoeffizienten der Ausgleichsgeraden zwischen 0.997 und 0.998.

Beispielhaft sind in Abbildung 60 die zur Kalibration aufgenommenen Chromatogramme für das mit den höchsten gewählten Konzentrationen an Benzol, Toluol und m-Xylol und dasjenige mit den gerade noch zu detektierenden Konzentrationen (Substanzmengen an der Nachweisgrenze) dargestellt.

Abbildung 60: Chromatogramme von Gemischen aus Benzol, Toluol und m-Xylol mit zwei unterschiedlichen Konzentrationen (MCC-UV-IMS^[PID])

Die Halbwertsbreiten nehmen, wie in der Chromatographie üblich, mit steigenden Retentionszeiten zu. Dies verdeutlicht, daß für Substanzen mit größeren Retentionszeiten also in diesem Fall Xylol die Peakverbreiterung eine höhere Nachweisgrenze zur Folge hätte. Wie bereits in Abschnitt 5.4.1.4 vorgeschlagen wurde, ist es für zukünftige Messungen sinnvoll, die MCC zu beheizen, um die Retentionszeiten zu verkürzen und damit die Nachweisgrenzen weiter zu erniedrigen. Peakverbreiterungen durch Zunahme der Diffusion bei erhöhter Säulentemperatur sind nicht zu erwarten.

Tabelle 38: Nachweisgrenzen und Korrelationskoeffizienten: MCC-UV-IMS^[PID]

Substanz	Nachweisgrenze / pg	Korrelationskoeffizient
trans-1,2- Dichlorethen	100	0.992 ± 0.14
Trichlorethen	100	0.995 ± 0.11
Tetrachlorethen	100	0.996 ± 0.10

Die Trennung eines Gasgemisches, bestehend aus trans-1,2-Dichlorethen, Trichlorethen und Tetrachlorethen, erfolgte bereits in 40 s (Abb. 45 in Abschn. 5.4.1.2). In Tabelle 38 sind die Nachweisgrenzen für die halogenierten Alkene aufgezeigt. Sie betragen 100 pg und sind damit noch geringer als die für Benzol, Toluol und Xylol. Dies ist damit zu erklären, daß die halogenierten Alkene in einer kürzeren Zeit von der MCC eluieren als die Aromaten und so die Peaks geringere Halbwertsbreiten aufweisen.

Tabelle 39: Retentionszeiten der Substanzen: MCC-UV-IMS^[PID]

Substanz	Retentionszeit / s	Standardabweichung / %
1,2- Dichlorethen	6.0	3.0
Trichlorethen	14.8	1.9
Tetrachlorethen	37.8	1.9
Benzol	10.1	5.6
Toluol	23.1	2.7
m-Xylol	58.3	1.8

Zusätzlich wurden die Retentionszeiten der Peaks von trans-1,2-Dichlorethen, Trichlorethen, Tetrachlorethen, Benzol, Toluol und m-Xylol bei unterschiedlichen Konzentrationen mehrfach bestimmt und miteinander verglichen. Tabelle 39 zeigt die

aus 10 Messungen gemittelten Retentionszeiten und deren prozentualen Standardabweichungen. Letztere liegen zwischen 2 und 6 %. Die prozentuale Abweichung nimmt mit zunehmender Retentionszeit ab, da Schwankungen beim manuellen Starten der Datenaufnahme weniger Einfluß auf die Retentionszeiten der als letzte eluierenden Substanzen (Tetrachlorethen, m-Xylol) haben. Die gute Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten ist darauf zurückzuführen, daß eine Multi-Kapillarsäule einen breiten Trägergasflußbereich aufweist (s. Abschn. 5.3.1), in welchem der HETP-Wert minimal ist, so daß leichte Durchflußschwankungen keinen starken Einfluß auf die Retentionszeit haben.

5.5.3 Kalibrierung von MCC-UV-IMS

5.5.3.1 Einzelverbindungen

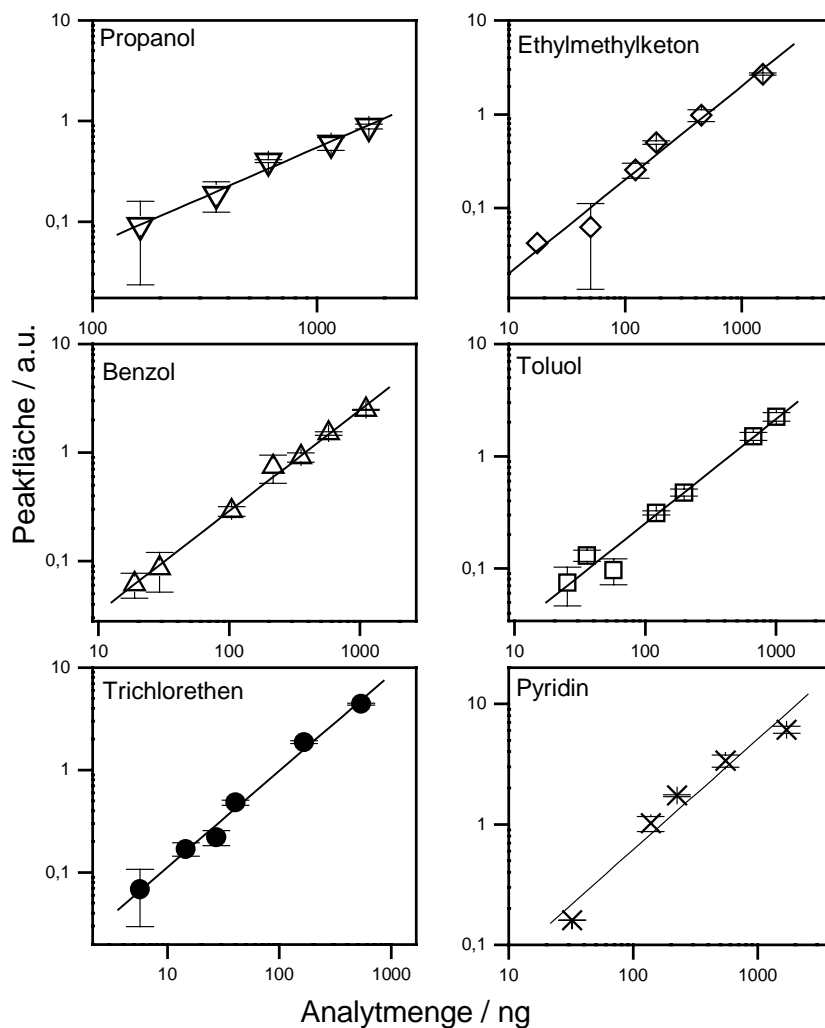
In gleicher Weise wie das MCC-UV-IMS^[PID] wurde auch die Kombination MCC-UV-IMS^[6 cm] mit Propanol, Ethylmethylketon, Benzol, Toluol, Trichlorethen und Pyridin kalibriert (Abb. 61).

In Tabelle 40 sind die Nachweisgrenzen sowie die Korrelationskoeffizienten für die Ausgleichsgerade angegeben.

Die Nachweisgrenzen für Benzol, Toluol, Ethylmethylketon, Trichlorethen und Pyridin liegen zwischen 5 und 30 ng, für Propanol mit 160 ng jedoch deutlich höher. Vergleichend betrachtet sind die Nachweisgrenzen höher als für das Meßsystem MCC-UV-IMS^[PID], da das Gitter nur alle 20 ms geöffnet wurde, während es beim Betrieb als PID während der gesamten Meßzeit geöffnet blieb. Dadurch konnte beim MCC-UV-IMS nur ein Bruchteil der gebildeten Ionen in die Driftstrecke gelangen. Der lineare Bereich beträgt etwa zwei Größenordnungen, die Korrelationskoeffizienten der Kalibrationskurven entsprechen denen für das MCC-UV-IMS^[PID]. Die prozentualen Standardabweichungen der Peakflächen betragen beim Meßsystem MCC-UV-IMS bei kleinen Konzentrationen bis zu 40 %. Dies ist hauptsächlich auf die Abnahme des Signal/Rauschverhältnisses bei kleinen Konzentrationen zurückzuführen, da aufgrund der zuvor durchgeführten Untersuchungen mittels MCC-UV-IMS^[PID] eine nicht-reproduzierbare Probenaufgabe ausgeschlossen werden kann.

Tabelle 40: Nachweisgrenzen und Korrelationskoeffizienten: MCC-UV-IMS^[6 cm]

Substanz	Nachweisgrenze / ng	Korrelationskoeffizient
Propanol	160	0.994 ± 0.05
Benzol	19	0.997 ± 0.05
Toluol	25	0.99 ± 0.10
Trichlorethen	6	0.99 ± 0.22
Pyridin	32	0.99 ± 0.77
Ethylmethylketon	18	0.99 ± 0.13

Abbildung 61: Kalibrationskurven für Propanol, Ethylmethylketon, Benzol, Toluol, Trichlorethen und Pyridin mit MCC-UV-IMS^[6 cm]

5.5.3.2 Gasgemische

Außer mit Einzelverbindungen wurden auch Kalibrationsexperimente mit Gasgemischen (Benzol, Toluol und Xylol, sowie trans-1,2-Di-, Tri- und Tetrachlorethen) durchgeführt. Die für Benzol, Toluol und m-Xylol erhaltenen Kalibrationskurven sind in Abbildung 62 dargestellt.

In den einzelnen Graphen werden zusätzlich die Ionenmobilitätsspektren an der Nachweisgrenze und am oberen Ende des Arbeitbereiches gezeigt. Für den untersuchten Substanzmengenbereich wurde ein linearer Bereich von mindestens zwei Größenordnungen erreicht. Dies gilt auch für Gemische der Substanzen 1,2-Dichlorethen, Trichlorethen und Tetrachlorethen, deren Kalibrationskurven in Abbildung 63 dargestellt sind.

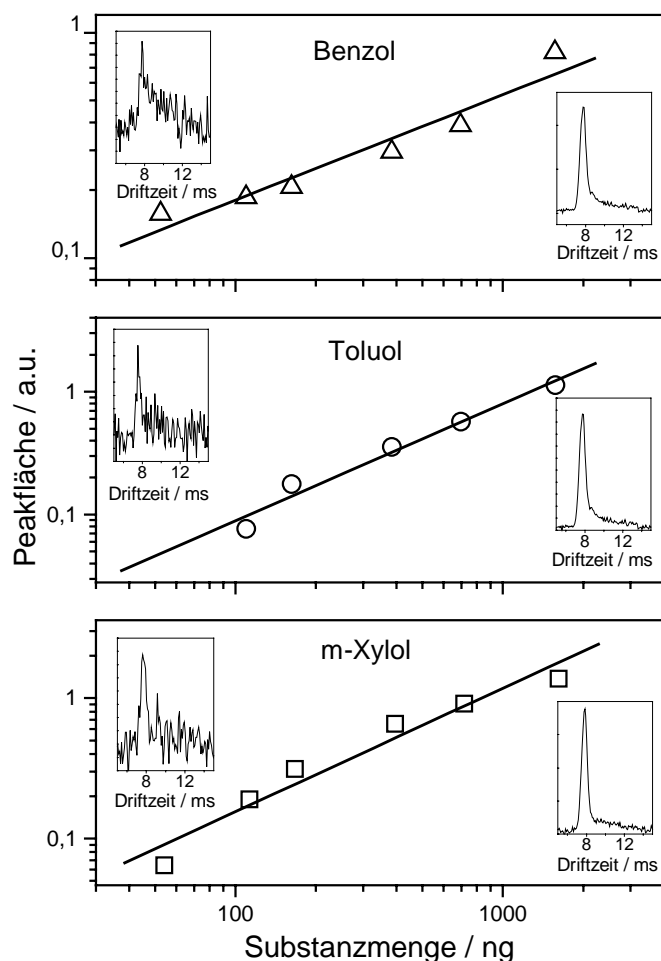


Abbildung 62: Kalibrationskurven für Gemische aus Benzol, Toluol und m-Xylol mit MCC-UV-IMS^[6 cm]

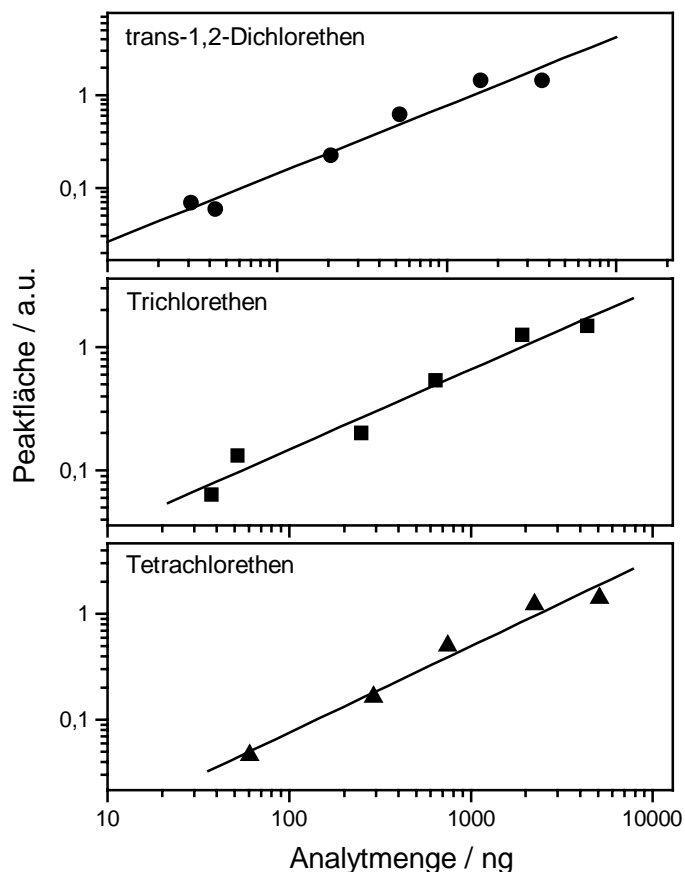


Abbildung 63: Peakflächen für Gemische aus trans-1,2-Dichlorethen, Trichlorethen und Tetrachlorethen in Abhängigkeit von der Analytmenge mit MCC-UV-IMS^[6 cm]

Tabelle 41: Nachweisgrenzen und Korrelationskoeffizienten: MCC-UV-IMS^[6 cm]

Substanz	Nachweisgrenze / ng	Korrelationskoeffizient
Benzol	51	0.97 ± 0.07
Toluol	100	0.99 ± 0.09
m-Xylol	153	0.98 ± 0.12
trans-1,2- Dichlorethen	31	0.98 ± 0.13
Trichlorethen	36	0.98 ± 0.12
Tetrachlorethen	59	0.99 ± 0.12

Die mit den Gasgemischen erzielten Nachweisgrenzen sowie die Korrelationskoeffizienten der Ausgleichsgeraden sind in Tabelle 41 aufgelistet. Wie zuvor bei den Messungen mittels MCC-UV-IMS^[PID] sind die Nachweisgrenzen für die chlorierten

Alkene um den Faktor 2 niedriger als für die Aromaten, was u.a. wiederum auch auf die längeren Retentionszeiten und die damit verbundene Peakverbreiterung bei den Aromaten zurückzuführen sein dürfte.

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, daß durch Kopplung der UV-IMS mit MCC ein leistungsfähiges Meßsystem zur quantitativen Bestimmung von VOC in Gemischen in einem Bereich bis hinab zu einigen ng aufgebaut werden konnte.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen aber auch, daß es für zukünftige Messungen sinnvoll ist, die MCC zu beheizen. Dies nicht nur, um die Retentionszeiten weiter zu verkürzen, sondern, µ auch, um die neue Meßtechnik auf die Trennung und Bestimmung schwerer flüchtiger Verbindungen anwenden zu können. Weiterhin könnte durch die Reduzierung des Volumens des Ionisationsraumes die Leistungsfähigkeit des Meßsystems MCC-UV-IMS noch gesteigert werden. Hierzu müßte der Ionisationsraum unter Berücksichtigung der elektrischen Felder neu konstruiert und angefertigt werden. Dies war im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht vorgesehen.

5.6 Anwendung des Meßsystems MCC-UV-IMS zur Analyse eines industriellen Prozeßabwassers

Zur Überprüfung der praktischen Anwendbarkeit des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Meßsystems wurde kontaminiertes Prozeßabwasser analysiert. Die wäßrige Probe sollte nach Vermutung der Betreiber der Anlage mit verschiedenen Acetylen-Verbindungen (z.B. Methylacetylen, Vinylacetylen), PAK (Inden, Naphthalin) und den Aromaten Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol und Styrol kontaminiert sein. Ausgehend von den zuvor gewonnenen Erfahrungen stand bei der Analyse mittels IMS die Bestimmung der Aromaten Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol und Styrol im Vordergrund. Die Detektion erfolgte über die Probenahme im Gasraum über der flüssigen Phase mit Hilfe der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Abtrenneinheit.

Zunächst war es notwendig, das Transferverhalten der verwendeten Permeationsmembran gegenüber den Aromaten zu untersuchen. Hierzu wurden Testgasgemische der Aromaten durch die Abtrenneinheit geleitet und die über die Membran in den Trägergasstrom diffundierten Analyten kontinuierlich direkt in den Ionisationsraum des UV-IMS^[PID] geleitet. Die erzielten Meßergebnisse sind in Abbildung 64 dargestellt.

Bereits zwei Minuten nach dem Einleiten des Testgasgemisches in die Extraktions-einheit hatte sich ein Gleichgewicht eingestellt und die Transferrate für die abgetrennten Analyten einen nahezu konstanten Wert erreicht. Nach 15 Minuten wurde statt des Testgasgemisches erneut Stickstoff durch die Abtrenneinheit geleitet und das Testgas dadurch exponentiell ausgespült. Wie in Abbildung 64 zu erkennen ist, weisen die Messungen eine hohe Reproduzierbarkeit auf.

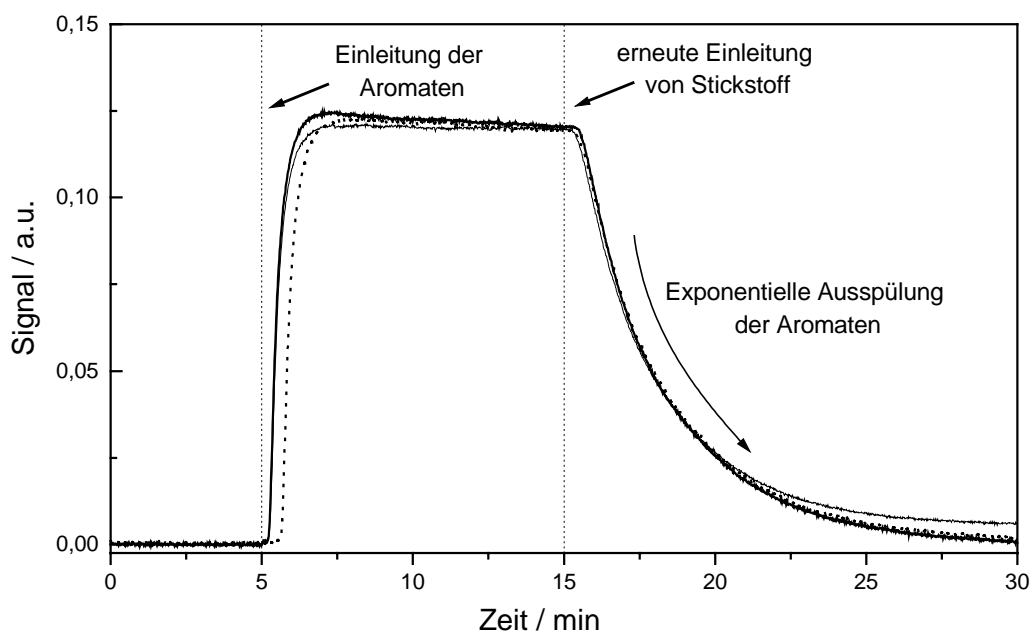


Abbildung 64: *Transferverhalten der Permeationsmembran für ein Testgasgemisch der Aromaten Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol und Styrol (UV-IMS^[PID]); 3 Meßzyklen*

Nachdem sichergestellt war, daß sich die ausgewählte Permeationsmembran gut zur Extraktion der Aromaten eignete, wurde eine unbehandelte Probe des Prozeßabwassers (20 mL) in die Abtrenneinheit gefüllt. Die anschließend aus dem Gasraum isolierten Analyten wurden ohne Vortrennung direkt in den Ionisationsraum des UV-IMS^[12 cm] eingeleitet. Es wurde, wie in Abbildung 65 dargestellt, eine unterschiedliche Anzahl von einzelnen Spektren (10, 100, 1000) gemittelt. Dabei zeigte sich, daß eine Mittelung von 1000 Einzelspektren zur Aufnahme des Ionenmobilitätsspektrums ausreichend ist, da dadurch das Rauschen genügend reduziert werden kann und die einzelnen Peaks deutlich zu erkennen sind. Eine Mittelung über mehr als 1000 Spektren führt zu keiner wesentlich verbesserten Auflösung, da sich diese, wie bereits aus der Signaltheorie bekannt ist, bei Z Messungen um den Faktor \sqrt{Z} verbessert.

Auf die oben beschriebene Weise konnte zwar die Gesamtionenmenge integral gemessen werden, jedoch konnten ohne weitere Hilfsmittel keine quantitativen Bestimmungen der Einzelverbindungen durchgeführt werden.

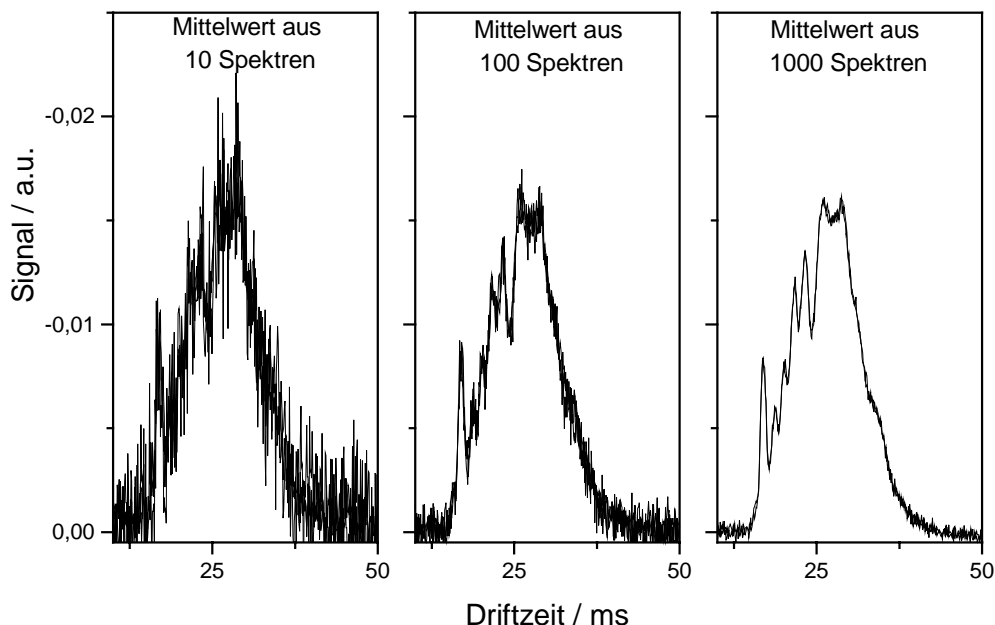


Abbildung 65: Ionenmobilitätsspektren von VOC aus einem Prozeßabwasser in Abhängigkeit von der Anzahl der gemittelten Einzelspektren (UV-IMS^[12cm])

Daher wurde, wie bereits zuvor gezeigt (Abschn. 5.4.1), das UV-IMS mit einer MCC zur Vortrennung gekoppelt. Für die Kombination einer 70 cm langen spiralförmigen MCC mit dem UV-IMS^[PID] bzw. dem UV-IMS^[12 cm] wurde zunächst der Trägergasfluß für die Trennung der ausgewählten Analyten optimiert und schließlich bei einem Trägergasfluß von 30 mL/min eine nahezu vollständige Trennung in einer Zeit von etwa fünf Minuten erreicht. Die mittels MCC-UV-IMS^[PID] gemessenen Chromatogramme der VOC aus dem Prozeßabwasser sowie die des als Referenz verwendeten Testgasgemisches der Aromaten Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol und Styrol sind in Abbildung 66 dargestellt. Ein Vergleich der Retentionszeiten zeigt, daß es sich bei den Peaks bei Retentionszeiten von 39 s, 96 s und 290 s im Chromatogramm der Prozeßabwasser-VOC um Benzol, Toluol bzw. Styrol handelt. Die Peaks von Ethylbenzol und Xylol, deren Konzentrationen in dem Abwasser eher gering sein sollten, werden im Chromatogramm vermutlich von Signalen anderer, ebenfalls bei diesen Retentionszeiten eluierender Substanzen überlagert.

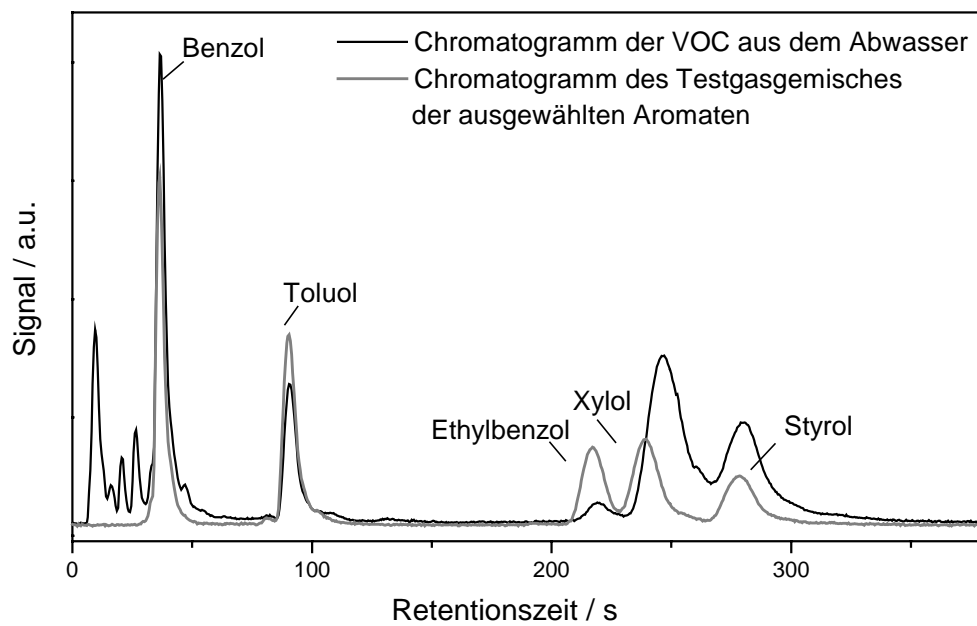


Abbildung 66: PID-Chromatogramm der VOC aus Prozeßabwasser und eines Testgasgemisches der Aromaten Benzol, Toluol, Ethylbenzol, p-Xylol und Styrol (MCC-UV-IMS^[PID])

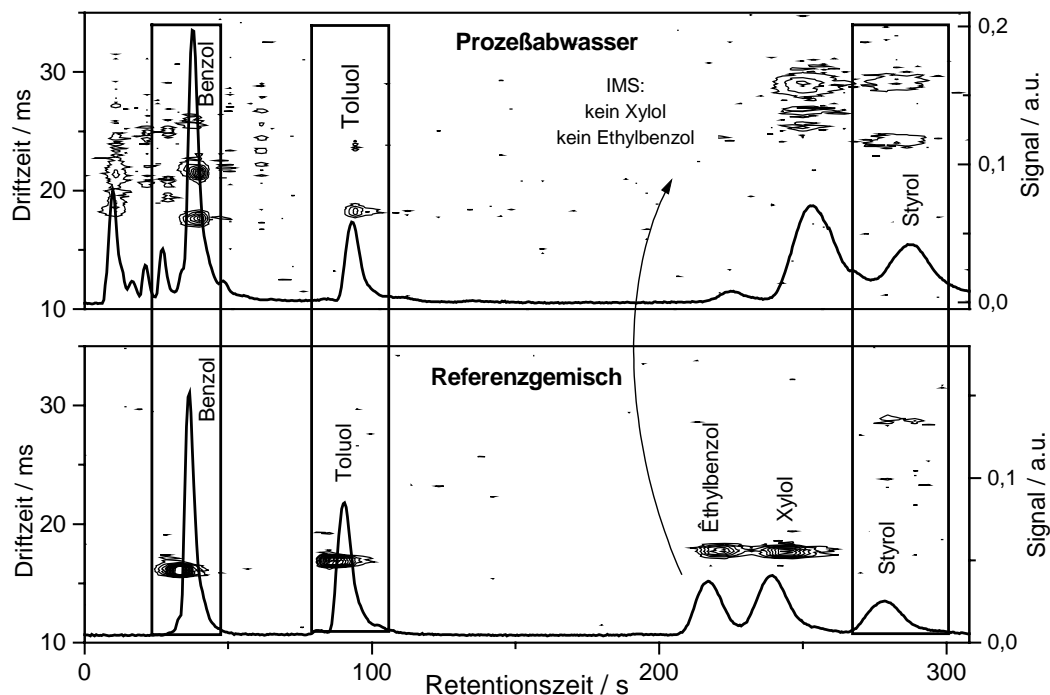


Abbildung 67: PID-Chromatogramme und 2D-MCC-UV-IMS-Chromatogramme der VOC aus dem Prozeßabwasser sowie des Referenzgemisches (MCC-UV-IMS^[PID] und MCC-UV-IMS^[12cm])

Neben der Identifizierung der Substanzen anhand der Retentionszeiten sollten zusätzlich die Driftzeiten der gebildeten Ionen betrachtet werden. Hierzu wurden die 2D-MCC-UV-IMS-Chromatogramme des Testgasgemisches und der Abwasser-VOC aufgenommen. Sie sind in Abbildung 68 zusammen mit den mittels MCC-UV-IMS^[PID] erhaltenen Chromatogrammen wiedergegeben, wodurch eine Zuordnung der Peaks zu den entsprechenden Ionenmobilitätsspektren möglich wurde.

Im 2D-MCC-UV-IMS-Chromatogramm der Abwasser-VOC waren keine Signale für Ethylbenzol und Xylol bei den entsprechenden Driftzeiten zu beobachten. Somit konnte mit Hilfe der Driftzeiten gefolgert werden, daß die beiden Verbindungen auch nicht im Prozeßabwasser zugegen waren.

Die einzelnen Ionenmobilitätsspektren von Benzol, Toluol und Styrol (Testgasgemisch) bei Retentionszeiten von 34, 87 und 284 s sind in Abbildung 68 dargestellt. Benzol und Toluol zeigen in dem Spektrum einen Peak, Styrol zeigt zwei. Die Driftzeiten nehmen von Benzol über Toluol zum Styrol hin zu.

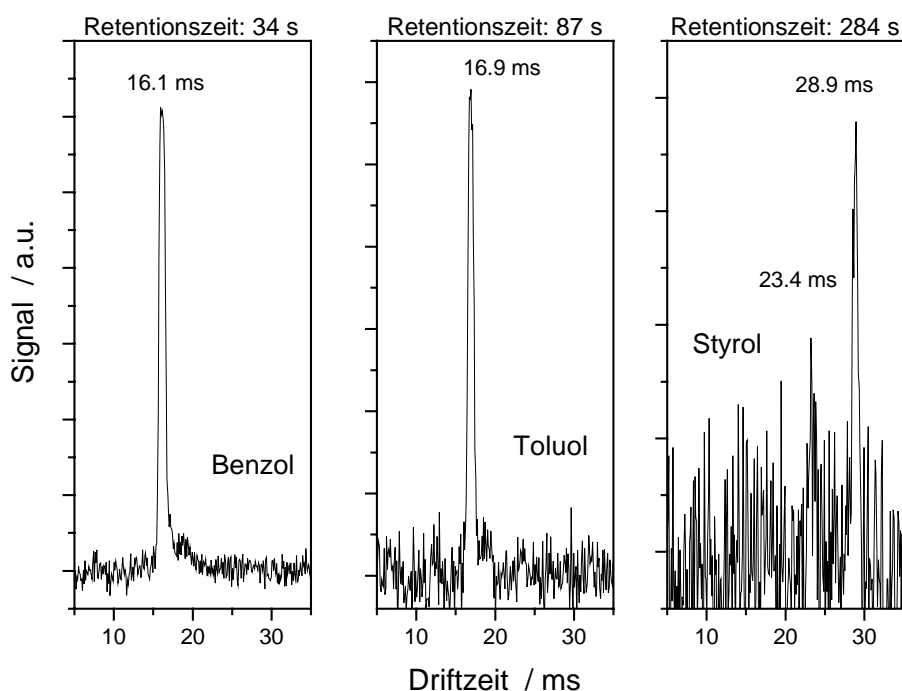


Abbildung 68: Ionenmobilitätsspektren der chromatographischen Peaks des Testgasgemisches bei Retentionszeiten von 34 s, 87 s und 284 s (Benzol, Toluol, Styrol) (MCC-UV-IMS^[12])

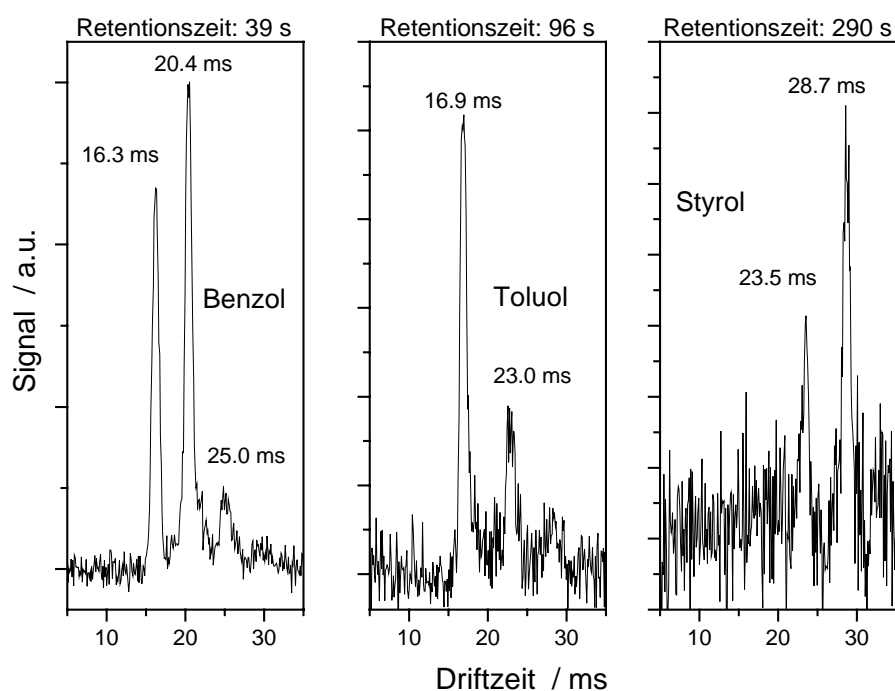


Abbildung 69: Ionenmobilitätsspektren der chromatographischen Peaks der Abwasser-VOC bei 39 s, 96 s und 290 s (MCC-UV-IMS^[12])

Vergleichend hierzu werden in Abbildung 69 die Ionenmobilitätsspektren derjenigen Peaks dargestellt, die in dem mit dem Prozeßabwasser erhaltenen Chromatogramm bei Retentionszeiten von etwa 39 s, 96 s und 290 s beobachtet wurden. Die aus den Abbildungen 68 und 69 erkennbaren Driftzeiten sowie die aus den Chromatogrammen ermittelten Retentionszeiten sind in Tabelle 42 einander gegenübergestellt.

Tabelle 42: Retentions- bzw. Driftzeiten zu den chromatographischen Peaks der Abwasser-VOC und des Testgasgemisches

	Benzol			Toluol		Styrol	
Retentionszeit / s							
Abwasser-VOC	39			96		290	
Testgasgemisch	34			87		284	
Driftzeiten / ms							
Abwasser-VOC	16.3	20.4	25.0	16.9	23.0	23.5	28.7
Testgasgemisch	16.1			16.9		23.4	28.9

Die Frage, ob die beobachteten Differenzen in den Retentionszeiten für Benzol, Toluol und Styrol ihre Ursache in Meßungenauigkeiten haben (z.B. fehlende Thermo-

statisierung der MCC) oder auf mangelnde Abtrennung von Begleitsubstanzen, die im VOC-Gemisch aus dem Prozeßabwasser vorliegen, zurückzuführen sind, läßt sich an Hand der Ionenmobilitätsspektren beantworten. Die Driftzeiten zeigen bei Benzol eine gute Übereinstimmung der Signale bei 16.3 bzw. 16.1 ms. Die Peaks bei 20.3 ms und 25.0 ms sind auf Ionen bzw. ionische Cluster von mit Benzol coelueierenden, nicht identifizierten Analyten zurückzuführen. Für Toluol zeigt sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung der ersten Peaks bei 16.9 ms, womit sicher festgestellt werden kann, daß es sich auch hier um eine über die Retentionszeiten identifizierte Verbindung, nämlich Toluol, handelt. Jedoch ist auch in diesem Fall ein zweiter Peak zu beobachten, der auf die Coelution einer weiteren Substanz hindeutet. Eine gute Übereinstimmung der Ionenmobilitätsspektren für die Peaks bei Retentionszeiten von 284 bzw. 290 s weist Styrol auf, so daß hier eine eindeutige Identifizierung erfolgen kann, die eine spätere Quantifizierung erlaubt.

Insgesamt zeigt das hier vorgestellte Anwendungsbeispiel, daß die Kombination von MCC mit UV-IMS durch die Möglichkeit zur Messung in zwei Dimensionen – nämlich Retentionszeit und Driftzeit – eine sicherere Identifizierung einzelner Stoffe im Gemisch erlaubt, als das Arbeiten mit einem unselektiven, auf bestimmte Stoffeigenschaften ansprechenden Detektor (PID, FID, WLD).

6 Zusammenfassung

Im Rahmen des von der Europäischen Union geförderten Projektes EV5VCT94-0546 „Measurement and modelling of VOC mobility in soils and groundwater for environmental risk assessment“ wurde als ein Teilvorhaben ein Verfahren auf der Grundlage der Ionenmobilitätsspektrometrie entwickelt, welches den qualitativen Nachweis und die quantitative Bestimmung von VOC ermöglicht und sowohl kontinuierliche als auch vor-Ort Messungen erlaubt.

Den Ausgangspunkt hierfür bildeten die am Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS) entwickelten und mit unterschiedlichen Ionisationsquellen ausgestatteten Ionenmobilitätsspektrometer (IMS).

Mittels exponentieller Verdünnung und eines im Labor aufgebauten Permeationsstands wurden Testgase, welche sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich in das IMS eingeleitet werden konnten, erzeugt. Die ermittelten Permeationsraten waren mit prozentualen Standardabweichungen zwischen 1,7 % (Dichlorethan) und 12% (Propanol) nahezu konstant und lagen im Bereich zwischen 14 µg/min (Propanol) und 550 µg/min (Dichlormethan). Die exponentielle Verdünnung ermöglichte die reproduzierbare Herstellung von Testgasen mit variablen Konzentrationen bis in den unteren ppb_v-Bereich.

Unter Einsatz unterschiedlicher IMS wurden die Spektren verschiedener Alkane, Alkohole, Aromaten, Phenole, Pyridine und Ketone gemessen und die reduzierten Mobilitäten ermittelt. Es wurde festgestellt, daß bei allen verwendeten IMS die K_0 -Werte der Alkane und Alkohole mit zunehmender Molmasse abnahmen. Die Ionen der sekundären Alkohole wiesen eine höhere Mobilität auf als die primären. Zudem konnte bei den Alkanen im ⁶³Ni-IMS eine Fragmentierung der Moleküle in Ionen der Art $(C_nH_{2n+1})^+$ festgestellt werden. Bei den Aromaten war besonders im UV-IMS eine starke Peakverbreiterung zu beobachten. Die Spektren der negativen und der positiven Ionen der halogenierten Verbindungen zeigten eine gute Übereinstimmung bei den beiden IMS mit radioaktiven Strahlungsquellen. Bei den negativen Ionen handelt es sich um durch dissoziativen Elektroneneinfang gebildete Chloridionen, was eine Unterscheidung der halogenierten Verbindungen im negativen Modus nicht erlaubte. Auch die mittels UV-IMS aufgenommenen Spektren erlaubten keine Unterscheidung der untersuchten Substanzen. Die phenolischen Verbindungen wurden ausschließ-

lich mittels AVM vermessen. Mit zunehmender Molmasse nahmen die K_0 -Werte innerhalb der Chlorphenole sowie der Methylphenole ab. Anhand dieser Stoffe konnte gezeigt werden, daß auch die Art des Substituenten Einfluß auf die Mobilität im elektrischen Feld hatte. Scharfe Peaks mit geringer Halbwertsbreite und gaußförmiger Verteilung wiesen Pyridin und das in der Ionenmobilitätsspektrometrie als Standardsubstanz diskutierte 2,4-Dimethylpyridin auf. Innerhalb der baugleichen ISAS-IMS wurde eine sehr gute Übereinstimmung der K_0 -Werte festgestellt.

Beide UV-IMS mit Driftstrecken von 6 cm bzw. von 12 cm wurden für Benzol, Toluol, m-Xylol, Pyridin, Trichlorethen, Tetrachlorethen, Octan, Hexan, Propanol und Ethanol kalibriert. Für das UV-IMS^[6 cm] wurden Nachweisgrenzen im Bereich zwischen 50 ppb_v (m-Xylol) und 3.2 ppm_v (Ethanol) und ein linearer Bereich von mindestens drei Größenordnungen erreicht. Vergleichbare Ergebnisse wurden auch mit dem UV-IMS^[12 cm] erzielt. Die Nachweisgrenzen beider IMS sind abhängig von der chemischen Verbindungsklasse der zu detektierenden Substanz und nahmen von Benzol, über Hexanol und Cyclohexan zum Hexan hin zu.

Zur Analyse von Gasgemischen war es notwendig, diese vorzutrennen, um Ionen-Ionen-Wechselwirkungen und Peaküberlappungen zu vermeiden. Durch die Kopplung von geraden (ca. 20 cm langen) oder spiralförmigen (ca. 1 m langen) Multi-Kapillarsäulen (MCC) mit den IMS gelang es, Substanzgemische innerhalb sehr kurzer Zeiten (von wenigen Sekunden bis zu einigen Minuten) bei Raumtemperatur zu trennen. Eine spiralförmige MCC ermöglichte die Trennung auch komplexerer Gemische bestehend aus Pentan, Propanol, Ethylmethylketon, Butanol, Trichlorethen, Pyridin, Toluol und Tetrachlorethen innerhalb von nur 110 s. Durch die Trennung der Substanzen mit einer guten Auflösung konnten sie in einem Gemisch charakterisiert werden.

Das mit einer MCC gekoppelte UV-IMS (MCC-UV-IMS) sowie das als Photoionisationsdetektor betriebene UV-IMS (MCC-UV-IMS^[PID]) wurden für Propanol, Ethylmethylketon, Benzol, Toluol, Trichlorethen und Pyridin sowie auch für Gemische der halogenierten Alkene trans-1,2-Di-, Tri- und Tetrachlorethen und der Aromaten Benzol, Toluol und m-Xylol kalibriert. Die erzielten Nachweisgrenzen für Propanol, Ethylmethylketon, Benzol, Toluol, Trichlorethen und Pyridin lagen beim Meßsystem MCC-UV-IMS^[PID] zwischen 2 ng (Benzol, Trichlorethen, Pyridin) und 8 ng (Ethylme-

thylketon) mit einem linearen Bereich über 3 bis 4 Größenordnungen. Die Nachweisgrenzen für das Meßsystem MCC-UV-IMS lagen zwischen 6 ng (Trichlorethen) und 32 ng (Pyridin) und lediglich für Propanol mit 160 ng relativ hoch. Der Linearitätsbereich war bei dieser Kombination ca. 1 Größenordnung kleiner als beim MCC-UV-IMS^[PID], lag aber immer noch um ca. 2 Größenordnungen über den mit mittels IMS mit radioaktiven Strahlungsquellen zu erreichenden, die üblicherweise von nur etwa eine Größenordnung betragen. Bei der Kalibration der Meßsysteme für Gemische betrug die Nachweisgrenze beim MCC-UV-IMS^[PID] für die Aromaten 300 pg und für die halogenierten Alkene 100 pg, beim MCC-UV-IMS zwischen 31 ng (trans-1,2-Dichlorethen) und 70 ng (m-Xylol). Die erreichten Nachweisgrenzen und Linearitätsbereiche sollten somit vor-Ort Bestimmungen mittels IMS mit einer UV-Strahlungsquelle ermöglichen.

Anhand der Analyse eines mit aromatischen Verbindungen kontaminierten Prozeßabwassers konnte gezeigt werden, daß sich das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Meßsystem für die industrielle Anwendung eignet. Es bietet den Vorteil, Substanzgemische in kurzer Zeit trennen und einzelne Substanzen sowohl anhand der Retentionszeiten als auch der Driftzeiten identifizieren zu können. Eine quantitative Bestimmung ist selbst bei Anwesenheit coeluierender Substanzen anhand der Ionenmobilitätsspektren möglich. Um dennoch Fehler bei der Quantifikation zu vermeiden, ist es notwendig, weiterführende Messungen durchzuführen, um Wechselwirkungen der Ionen coeluierender Substanzen ausschließen zu können.

7 Ausblick

Die Identifizierung der sich bei den Ionisationsprozessen in den verschiedenen Ionenmobilitätsspektrometern (IMS) gebildeten Ladungsträger konnte in einigen Fällen, wie z.B. bei den Alkanen, aufgrund von Vergleichsdaten vermutet werden, jedoch wäre es zum Verständnis der Reaktionen, wie z.B. der Fragmentierung oder der Clusterbildung, hilfreich gewesen, die IMS mit einem Massenspektrometer zu koppeln. Einige Versuche hierzu verliefen wegen der Schwierigkeiten, für Messungen ausreichende Ionenferraten beim Übergang von Atmosphärendruck in ein Hochvakuum zu erzielen, wenig erfolgreich. An diesem Problem muß verstärkt weitergearbeitet werden.

Bei den Untersuchungen von Pyridin und 2,4-Dimethylpyridin mittels der im ISAS entwickelten baugleichen UV-IMS und ^{63}Ni -IMS zeigte sich eine gute Übereinstimmung der reduzierten Mobilitäten. Um nicht nur absolute Mobilitäten sondern auch die Verschiebungen derselben in Bezug auf eine Standardsubstanz bestimmen zu können, sollte über den zukünftigen Einsatz von Pyridin oder 2,4-Dimethylpyridin als Standardsubstanzen in der Ionenmobilitätsspektrometrie entschieden werden. Dies würde eine interne Kalibration ermöglichen, da dann eine Driftzeitskala festgelegt werden könnte.

Um Clusterbildungen mit im Trägergas vorhandenen Wassermolekülen, speziell im UV-IMS, zu reduzieren, wäre es empfehlenswert, die IMS zu beheizen. Weitere Vorteile einer solchen Maßnahme wären, daß der Einfluß von Schwankungen der Umgebungstemperatur auf die Berechnung der reduzierten Mobilitäten reduziert werden könnte und auch schwerer flüchtige Substanzen, die ohne eine Beheizung infolge Kondensation zu Kontaminationen im Inneren der IMS führen würden, der Messungen durch IMS zugänglich wären.

Ebenfalls ein Vorteil wäre die Beheizung der MCC. Dadurch würde der Einfluß von Schwankungen der Umgebungstemperatur auf die Retentionszeiten der Substanzen herabgesetzt, und Substanzgemische könnten in einer kürzeren Zeit getrennt werden. Die Substanzen mit höheren Siedepunkten (z.B. PAK), die bei Umgebungstemperatur nicht von der Säule eluieren, könnten ebenfalls mittels MCC-UV-IMS untersucht werden.

Die Nachweisgrenzen des UV-IMS könnten durch eine Reduzierung des Totvolumens, insbesondere des Volumens des Ionisationsraumes, noch weiter erniedrigt werden. Dadurch würde nämlich nicht nur die Anzahl der Analytmoleküle pro Volumenanteil erhöht werden, sondern auch der Abstand der UV-Lampe zu den zu ionisierenden Molekülen würde sich verkleinern, was zu einer Erhöhung der Ionisationsrate führen würde. Eine derartige Modifizierung eines IMS würde jedoch eine Neukonstruktion des Ionisationsraumes unter Beachtung von Stärke und Homogenität der elektrischen Felder erfordern.

8 Literatur

- [1] J.H. Seinfeld, S.N. Pandis: *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1998.
- [2] G. Körner, W. Kühn, D. Leonhardt: Kontinuierliche Überwachung von Wässern mittels Prozeßchromatographie - Bestimmung der Halogenkohlenwasserstoffe, *Vom Wasser* 59, 115-128, 1982.
- [3] H. Parlar, D. Angerhöfer: *Chemische Ökotoxikologie*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1991.
- [4] A.R. Ravishankara: Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere, *Science* 276, 1058-1065, 1997.
- [5] R.G. Derwent: Reactive Hydrocarbons and photochemical air pollution, in *Reactive Hydrocarbons in the atmosphere*, C. Nicholas Hewitt (Hrsg.), Academic press, San Diego, 1999.
- [6] H. Schössner: Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe, *Forum Städte-Hygiene* 33, 281-285, 1982.
- [7] H. Kerndorff, R. Schleyer, J.-D. Arneth, T. Struppe: Vorkommen und Bedeutung halogenorganischer Verbindungen als Grundwasserkontaminanten aus Abfallablagerungen, *Schrift-Reihe Verein WaBoLu* 82, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1990.
- [8] R.M. Riggan, S.V. Lucas, G.A. Jungclaus, S. Billets: Measurement of organic halide content of aqueous and solid waste samples, *J. Test. Eval.* 12, 91-99, 1984.
- [9] D. Helmig, J.P. Greenberg: Automated in situ gas chromatographic-mass spectrometric analysis of ppt volatile organic trace gases using multistage solid-adsorbent trapping, *J. Chromatogr. A* 677, 123-132, 1994.
- [10] F.R. Lauritsen: A new membrane inlet for on-line monitoring of dissolved, volatile organic compounds with mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectr. Ion Proc.* 95, 259-268, 1990.

- [11] C. Sadowski, J. Purcell: Fully automated analysis of volatile organic compounds in water with headspace capillary gas chromatography, *Chromatogr. Newsl.* 9, 52-55, 1981.
- [12] J. Geiger, T. Hoffmann, J. Kahl, D. Klockow, E.H. Korte, W. Schrader: Using thermodesorption-GC/cryocondensation-FT-IR for the measurement of biogenic VOC emissions, *Fresenius J. Anal. Chem.* 362, 148-154, 1998.
- [13] C.J. Coester, R.E. Clement: Analysis of drinking water for trace analysis, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 24, 263-316, 1993.
- [14] G. Eklund, B. Josefsson, C. Roos: Determination of volatile halogenated hydrocarbons in tap water, seawater and industrial effluents by glass capillary gas chromatography and electron capture detection, *J. High Resolution Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 7, 34-40, 1978.
- [15] S. Skrabakova, E. Matisova, M. Onderova, I. Novak, D. Berek: The testing of carbon sorbent for preconcentration of volatile organic compounds, *Chem. Papers* 48, 169-174, 1994.
- [16] M.J. Cohen, F.W. Karasek: Plasma chromatography - a new dimension for gas chromatography and mass spectrometry, *J. Chromatogr. Sci.* 8, 330-337, 1970.
- [17] G.A. Eiceman, Z. Karpas: *Ion Mobility Spectrometry*, CRC Press Inc., Boca Raton - Ann Arbor - London - Tokyo, 1994.
- [18] G.E. Spangler, M.J. Cohen, Instrument design and description, in *Plasma chromatography*, W.T. Carr (Hrsg.), Plenum Press, New York, 1984.
- [19] J.M. Preston, F.W. Karasek, S.H. Kim: Plasma chromatography of phosphorus Esters, *Anal. Chem.* 49, 1746-1750, 1977.
- [20] M.J. Cohen, R.F. Wernlund, R.M. Stimac: The ion mobility spectrometer for high explosive vapor detection, *Nucl. Mater. Manage.* XIII, 220-240, 1984.
- [21] F.W. Karasek, D.W. Denney: Detection of 2,4,6-trinitrotoluene vapours in air using plasma chromatography, *J. Chromatogr.* 93, 141-147, 1974.
- [22] G.A. Eiceman: Advances in ion mobility spectrometry: 1980-1992, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 22, 17-36, 1991.

- [23] F. Keenman, M. Cooke: Detection of low levels of nicotine in air using a portable ion mobility spectrometer, *Anal. Proc. Anal. Chem.* 31, 27-29, 1994.
- [24] F.W. Karasek, D.W. Denney, E.H. Becker: Plasma chromatography of normal alkanes and its relationship to chemical ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.* 46, 970-973, 1974.
- [25] F.W. Karasek, D.M. Kane: Plasma chromatography of the n-alkyl alcohols, *J. Chromatogr. Sci.* 10, 673-677, 1972.
- [26] Z. Karpas, Y.-F. Wang, G.A. Eiceman: Qualitative and quantitative response characteristics of capillary gas chromatograph/ion mobility spectrometer to halogenated compounds, *Anal. Chim. Acta* 282, 19-31, 1993.
- [27] F.W. Karasek, O.S. Tatone, D.M. Kane: Study of electron capture behavior of substituted aromatics by plasma chromatography, *Anal. Chem.* 45, 1210-1214, 1973.
- [28] F.W. Karasek, D.W. Denney: Detection of aliphatic n-nitrosamine compounds by plasma chromatography, *Anal. Chem.* 46, 1312-1314, 1974.
- [29] G.E. Spangler, P.A. Lawless: Ionization of nitrotoluene compounds in negative ion plasma chromatography, *Anal. Chem.* 50, 884-892, 1978.
- [30] A.R.M. Przybylko, C.L.P. Thomas, P.J. Anstice, P.R. Fielden, J. Brokenshire, F. Irons: The determination of aqueous ammonia by ion mobility spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 311, 77-83, 1995.
- [31] M. Simpson, D.R. Anderson, C.W. McLeod, M. Cooke: Polymer characterization using laser desorption ion mobility spectrometry, *Analyst* 118, 449-451, 1993.
- [32] N.J.C. Strachan, F.J. Nicholson, I.D. Ogden: An automated sampling system using ion mobility spectrometry for the rapid detection of bacteria, *Anal. Chim. Acta* 313, 63-67, 1995.
- [33] W.J. Holzapfel, K.J. Budde: Ultratrace analysis for volatile organic compounds in semiconductor industry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 343, 769-770, 1992.
- [34] T. Kotiaho, F.R. Lauritsen, H. Degn, H. Paakkanen: Membran inlet ion mobility spectrometry for on-line measurements of ethanol in beer and in yeast fermentation, *Anal. Chim. Acta* 309, 317-325, 1995.

- [35] G. Allinson: Application of hand-held ion mobility spectrometers as sensors in manufacturing industries, *J. Autom. Chem.* 20, 1-7, 1998.
- [36] H. Sohn, J. Steinhanses: Use of ion mobility spectrometry for the preliminary evaluation of hazardous military waste sites - opportunities and limitations, *Int. J. Ion Mob. Spectr.* 1, 1-14, 1998.
- [37] S.H. Kim, G.E. Spangler: Plasma chromatography of heroin and cocaine with mass identified mobility spectra, *J. Chromatogr.* 117, 327-336, 1976.
- [38] F.W. Karasek, D.E. Karasek, S.H. Kim: Detection of lysergic acid diethylamide, delta-9-tetrahydrocannabinol and related compounds by plasma chromatography, *J. Chromatogr.* 101, 345-352, 1975.
- [39] G.A. Eiceman, D.B. Shoff, C.S. Harden, A.P. Snyder, P.M. Martinez, M.E. Fleischer, M.L. Watkins: Ion mobility spectrometry of halothane, enflurane, and isoflurane anesthetics in air and respired gases, *Anal. Chem.* 61, 1093-1099, 1989.
- [40] M.A. Baim, R.L. Eatherton: Ion mobility detector for gas chromatography with a direct photoionisation source, *Anal. Chem.* 55, 1761-1766, 1983.
- [41] M.M. Metro, R.A. Keller: Fast scan ion mobility spectra of diethyl, dipropyl, and dibutyl ethers as determined by plasma chromatography, *J. Chromatogr. Sci.* 11, 520-524, 1973.
- [42] J.J. Ritter, N.K. Adams: Exponential dilution as a calibration technique, *Anal. Chem.* 48, 612-619, 1976.
- [43] A.E. O'Keefe, G.C. Ortman: Primary Standards for trace gas analysis, *Anal. Chem.* 38, 760-763, 1966.
- [44] G.O. Nelson: *Controlled test atmospheres principles and techniques*, Ann Arbor Science Publishers, Inc. Michigan, 1971.
- [45] T.W. Carr, C.D. Needham: Analysis of organic surface contamination by plasma chromatography – mass spectroscopy, in *Surface contamination*, K.L. Mittal (Hrsg.), Plenum Press, New York, 1979.

- [46] S.D. Huang, L. Kolaitis, D.M. Lubman: Detection of explosives using laser desorption in ion mobility spectrometry/mass spectrometry, *Appl. Spectrosc.* 41, 1371-1376, 1987.
- [47] H.-G. Löbmannsröben, Th. Roch: Laserfluoreszenzspektroskopie als extraktionsfreies Nachweisverfahren für PAK und Mineralöle in Bodenproben, *Analytischer Taschenbuch* 15, 218-253, 1997.
- [48] G.E. Spangler, C.I. Collins: Reaction ions in negative ion plasma chromatography, *Anal. Chem.* 48, 393-402, 1975.
- [49] N.E. Bradbury, R.A. Nielsen: Absolute values of the electron mobility in hydrogen, *Phys. Rev.* 49, 388-393, 1936.
- [50] A.M. Tyndall: *The mobility of positive ions in gases*, University Press, Cambridge, England, 1938.
- [51] R.H. St. Louis, H.H. Hill, jr.: Ion mobility spectrometry in analytical chemistry, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 21, 321-355, 1990.
- [52] J. Stach: Ionenmobilitätsspektrometrie - Grundlagen und Applikationen, *Analytischer Taschenbuch* 16, 119-154, 1997.
- [53] G. Arnold, H.-R. Döring: Ionenbeweglichkeitsspektrometrie, *ZfI-Mitteilungen* 154, 13-16, 1990.
- [54] H.E. Revercomb, E.A. Mason: Theory of plasma chromatography/gaseous electrophoresis – A Review, *Anal. Chem.* 47, 970-982, 1975.
- [55] E.W. McDaniel, E.A. Mason: *Transport properties of ions in gases*, John Wiley & Sons, New York, 1973.
- [56] E.A. Mason: Ion mobility: its role in plasma chromatography, in *Plasma Chromatography*, T.W. Carr (Hrsg.), Plenum Press, New York, 1984.
- [57] R.A. Goubran, A.H. Lawrence: Experimental signal analysis in ion mobility spectrometry, *Int. J. Mass Spectr. Ion Proc.* 140, 163-178, 1991.
- [58] Z. Karpas, Z. Berant: Effect of driftgas on mobility of ions, *J. Phys. Chem.* 93, 3021-3025, 1989.
- [59] D.M. Kane, F.W. Karasek: Plasma chromatography of isomeric halogenated nitrobenzenes, *Anal. Chem.* 46, 780-782, 1974.

- [60] T.W. Carr: Plasma chromatography of isomeric dihalogenated benzene, *J. Chromatogr. Sci.* 15, 85-88, 1977.
- [61] S. Rokushika, H. Hatano, H.H. Hill, jr.: Ion mobility spectrometry in carbon dioxide, *Anal. Chem.* 58, 361-365, 1986.
- [62] C.S. Leasure, M.E. Fleischer, G.K. Anderson, G.A. Eiceman: Photoionisation in air with ion mobility spectrometry using a hydrogen discharge lamp, *Anal. Chem.* 58, 2142-2147, 1986.
- [63] G.A. Eiceman, V.J. Vandiver: Charge exchange in binary mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons using photoionisation - ion mobility spectrometry, *Anal. Chem.* 58, 2331-2335, 1986.
- [64] C. Shumate, H.H. Hill jr.: Coronaspray nebulization and ionization of liquid samples for ion mobility spectrometry, *Anal. Chem.* 61, 601-609, 1989.
- [65] D.G. McMinn, J.A. Kinzer, C.B. Shumate, W.F. Siems, H.H. Hill: Ion mobility detection following liquid chromatographic separation, *J. Microcolumn Sep.* 2, 188-192, 1990.
- [66] R.W. Hallen, C.B. Shumate, W.F. Siems, T. Tsuda: Preliminary investigation of ion mobility spectrometry after capillary electrophoretic introduction, *J. Chromatogr.* 480, 233-245, 1989.
- [67] D. Wittmer, B.K. Luckenbill, H.H. Hill, Y.H. Chen: Electrospray ionization ion mobility spectrometry, *Anal. Chem.* 66, 2348-2355, 1994.
- [68] D.M. Lubman, M.N. Kronick: Discrimination of isomeres of xylenes by resonance enhanced two-photon ionization, *Anal. Chem.* 54, 2289-2291, 1982.
- [69] L. Kolaitis, D.M. Lubman: Atmospheric pressure ionization mass spectrometry with laser-produced ions, *Anal. Chem.* 58, 1993-2001, 1986.
- [70] G.A. Eiceman, V.J. Vandiver, C.S. Leasure, G.K. Anderson, J.J. Tiee, W.C. Danen: Effects of laser beam parameters in laser ion mobility spectrometry, *Anal. Chem.* 58, 1690-1695, 1986.
- [71] J. Gormally, J. Phillips: The performance of ion mobility spectrometry for use with laser ionization, *Int. J. Mass Spectr. Ion Proc.* 107, 441-451, 1991.

- [72] O. Soppart, J.I. Baumbach, M. Kurrat, S.M. Alberti Segundo, D. Klockow: Ion mobility spectrometry for the characterization of SF₆-decomposition products caused by partial discharges, *9th International Symposium on High Voltage Engineering, Graz*, 28. 8. - 1.9.1995.
- [73] E.D. Pellizzari: Electron capture detection in gas chromatography, *J. Chromatogr.* 98, 323-361, 1974.
- [74] A. Good, D. Dueden, P. Kebarle: Ion-molecule reactions in pure nitrogen and nitrogen containing traces of water at total pressures 0.5-4 torr. Kinetics of clustering reactions forming H⁺(H₂O)_n, *J. Chem. Phys.* 52, 212-221, 1970.
- [75] T.W. Carr: Comparison of the negative reaction ions formed in the plasma chromatograph by nitrogen, air, sulfur hexafluoride as the drift gas and air as the carrier gas, *Anal. Chem.* 51, 705-711, 1979.
- [76] M.W. Siegel, W.L. Fite: Terminal ions in weak atmospheric pressure plasmas. Application of API to trace impurity analysis in gases, *J. Phys. Chem.* 90, 2871-2881, 1976.
- [77] A.N. Freedman: The photoionization detector - Theory, performance and application as a low-level monitor of oil vapour, *Chromatographia* 190, 263-273, 1980.
- [78] M. Schallies: Flüssigkeits- und Dünnschichtchromatographie, in *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, H. Naumer, W. Heller (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 1. Auflage, 1986.
- [79] H. Pauschmann: Gaschromatographie, in *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, H. Naumer, W. Heller (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York, 1. Auflage, 1986.
- [80] G. Schomburg: *Gaschromatographie*, VCH Verlag, Weinheim, 2. Auflage, 1987.
- [81] E. Kovats: Gaschromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen – Teil 1: Retentionsindices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone, *Helv. Chim. Acta* XLI, 1915-1932, 1958.
- [82] A. Wehrli, E. Kovats: Gaschromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen – Teil 3: Retentionsindices aliphatischer, alicyclischer und aromatischer Verbindungen, *Helv. Chim. Acta* XLII, 2709-2736, 1959.

- [83] F.W. Karasek, R.A. Keller: Gas chromatograph/plasma chromatograph interface and its performance in the detection of musk ambrette, *J. Chromatogr. Sci.* 10, 626-628, 1972.
- [84] T. Ramstad, T.J. Testrick, T.C. Tou: Studies of the effects of volatile components from gas chromatographic liquid phase on plasma chromatographic performance, *J. Chromatogr. Sci.* 16, 240-245, 1978.
- [85] M.A. Baim, H.H. Hill, jr.: Tunable selective detection for capillary gas chromatography by ion mobility monitoring, *Anal. Chem.* 54, 38-43, 1982.
- [86] A. Mercado, P. Mardson: Gas chromatography/ion mobility spectrometry as a hyphenated technique for improved explosives detection and analysis, Proceedings of the 3rd International Workshop of Ion Mobility Spectrometry, Galveston, Texas, 16.-19.10.1994.
- [87] M.J.E. Golay: Opening Adress, *Chromatographia* 8, 1975, 421.
- [88] A. Janik: Letter to the Editor, *J. Chromatogr. Sci.* 14, 589, 1976.
- [89] S.J. Hawkes: Letter to the Editor, *J. Chromatogr. Sci.* 15, 89, 1977.
- [90] A. Janik: Letter to the Editor, *J. Chromatogr. Sci.* 16, 174, 1978.
- [91] H.D. Pierce, jr., A.M. Unrau, A.C. Oehlschlager, A.M. Cutteridge, Technical Note: A technik for the preparation of glass multicapillary columns, *J. Chromatogr. Sci.* 17, 297, 1979.
- [92] B.P. Soldatov, A.I. Owetschkin, W.H. Sidelnikov, W.W. Malachow, W.W. Kusnezow, L.J. Ljubow, W.A. Utkin, O.A. Jemeljanowa: Chromatographische Säule, *Sowjetisches Patent Nr. 986181*, Priorität 21.5.1980, Erteilung 1.9.1982.
- [93] Bringing speed to gas chromatography, in *Alltech today*, Bulletin #328, Alltech Associates Inc. Laarne, Belgien, 1995.
- [94] W.S. Cooke, Multikapillar Säule, *Alltech-Applied Science Labs*, März 1996.
- [95] Sibertech, Novosibirsk, RUS, Private Information.
- [96] R.S. Barratt: A Review -The preparation of standard gas mixture, *Analyst* 106, 817-849, 1981.
- [97] J.E. Lovelock: *Gas Chromatography*, R.P.W. Scott (Hrsg.), Butterworth Inc., Washington D.C., 1960.

- [98] J.E. Lovelock: Ionization methods for the analysis of gases and vapors, *Anal. Chem.* 33, 162-178, 1961.
- [99] J.M. Sedlak, K.F. Blurton: Comments on use of exponential dilution flask in calibration of gas analysers, *Anal. Chem.* 48, 2020-2022, 1976.
- [100] U. Quaß, M. Schilling: A new test gas generator for atmospheric trace compounds, *Fresenius J. Anal. Chem.* 350, 461-466, 1994.
- [101] J. Namiesnik: Permeation Devices for the preparation of standard gaseous mixtures, *Chromatographia* 17, 47-48, 1983.
- [102] A. Teckentrup, D. Klockow: Preparation of refillable permeation tubes, *Anal. Chem.* 50, 1728, 1978.
- [103] J. Namiesnik: Generation of Standard gaseous mixtures, *J. Chromatogr.* 300, 79-104, 1984.
- [104] E.E. Huges, H.L. Rook, E.R. Deardorff, J.H. Margeson, R.G. Fuerst: Performance of a nitrogen dioxide permeation device, *Anal. Chem.* 49, 1823-1829, 1977.
- [105] D.P. Lucero: Performance Characteristics of permeation tubes, *Anal. Chem.* 43, 1744-1749, 1971.
- [106] H.B. Singh, L. Salas, D. Lillian, R.R. Arnts, A. Appleby: Generation of accurate halocarbon primary standards with permeation tubes, *Environ. Sci. Technol.* 11, 511-513, 1977.
- [107] H. Roessel, N. Buchholz, H. Hartkamp: Membrandosierer zur Herstellung sekundärer Standards als Eich- und Prüfgas in der Gasspurenanalyse, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316, 142-149, 1983.
- [108] F.P. Scaringelli, A.E. O'Keeffe, E. Rosenberg, J.P. Bell: Preparation of known concentration of gases and vapors with permeation devices calibrated gravimetrically, *Anal. Chem.* 42, 871-876, 1970.
- [109] R.D. Blanchard, J.K. Hardy: Use of a permeation sampler for determination of volatile priority pollutions, *Anal. Chem.* 56, 1621-1624, 1984.

- [110] M.J. Yang, S. Harm, Y.Z. Luo, J. Pawliszyn: Membrane extraction with a sorbent interface for capillary gas chromatography, *Anal. Chem.* 66, 1339-1346, 1994.
- [111] R.E. Majors: The use of membrane in sample preparation, *LC-GC International*, 8, 375-380, 1996.
- [112] J.R. Stetter, Z. Cao: Gas sensor and permeation apparatus for the determination of chlorinated hydrocarbons in water, *Anal. Chem.* 62, 182-185, 1990.
- [113] L.E. Slivon, M.R. Bauer, J.S. Ho, W.L. Budde: Helium-purged hollow fiber membrane mass spectrometer interface for continuous measurement of organic compounds in water, *Anal. Chem.* 63, 1335-1340, 1991.
- [114] M.J. Yang, J. Pawliszyn: Multiplex gas chromatography with a hollow fiber membrane interface for the determination of trace volatile organic compounds in aqueous samples, *Anal. Chem.* 65, 1758-1763, 1993.
- [115] R.G. Melcher, P.L. Morabito: Membrane/gas chromatographic system for automated extraction and determination of trace organics in aqueous samples, *Anal. Chem.* 62, 2183-2188, 1990.
- [116] M.A. LaPack, J.C. Tou, C.G. Enke: Membrane mass spectrometry for the direct trace analysis of volatile organic compounds in air and water, *Anal. Chem.* 62, 1265-1271, 1990.
- [117] M.J. Yang, J. Pawliszyn: Extraction of semivolatile organic compounds from aqueous samples using high-density carbon dioxide and hollow fiber membrane module, *Anal. Chem.* 65, 2538-2541, 1993.
- [118] Graseby Ionics, Watford, UK, Private Information.
- [119] K. Doerffel: *Statistik in der analytischen Chemie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990.
- [120] J.I. Baumbach: Auswertung von Ionenbeweglichkeitsspektren mittels Unterlegung von Gauskurven - Abschätzung der Ratenkonstanten für die Bildung von Monomeren und Dimeren für DIMP und SIMI, *ZFI-Mitteilungen* 154, 163-178, 1991.

- [121] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew: *Taschenbuch der Mathematik*, Harri Deutsch, Thun, 23. Auflage, 1987.
- [122] W. Gottwald: *GC für Anwender*, U. Grube, W. Klein (Hrsg.), VCH-Verlag, 1994.
- [123] *Handbook of Chemistry and Physics*, R.C. Weast (Hrsg.), CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 64th Edition, 1984.
- [124] G. Eiceman, New Mexico State University, Las Cruces, USA, Private Information.
- [125] D.M. Lubman: Temperature dependence of plasma chromatography of aromatic hydrocarbons, *Anal. Chem.* 56, 1298-1302, 1984.
- [126] G.A. Eiceman, E.G. Nazarov, J.E. Rodriguez, J.F. Bergloff: Positive reactant ion chemistry for analytical, high temperature ion mobility spectrometry (IMS): Effects of electric field of the drift tube and moisture, temperature, and flow of the drift gas, *Int. J. Ion Mob. Spectr.* 1, 28-37, 1998.
- [127] S.H. Kim, K.R. Betty, F.W. Karasek: Plasma chromatography of benzene with mass identified mobility spectra, *Anal. Chem.* 50, 1784-1788, 1978.
- [128] J.I. Baumbach, P. Lampen, A.N. Davies: *IUPAC / JCAMP-DX: An International Standard for the Exchange of Ion Mobility Spectrometry Data*, Proceedings of the 6th international Workshop on Ion Mobility Spectrometry, Bastei, Germany, 10.-14.8.1997.
- [129] D.F. Hunt, C.N. McEwen, T.M. Harvey: Positive and negative chemical ionization mass spectrometry using a townsend discharge ion source, *Anal. Chem.* 47, 1730-1734, 1975.
- [130] G. Simpson, M. Klasmeier, H. Hill, D. Atkinson, G. Radolovich, V. Lopezavila, T.L. Jones: Evaluation of gas chromatography with ion mobility spectrometry for monitoring vinyl chloride and other chlorinated and aromatic compounds in air samples, *J. High Resol. Chromatogr.* 19, 301-312, 1996.
- [131] G.A. Eiceman, Z. Karpas: Towards standard reduced mobility measurements, 2nd International Workshop on Ion Mobility Spectrometry, Quebec, Canada, 15.-18.8.1993.

-
- [132] C.S. Harden, D.B. Shoff: Unambiguous identification of IMS responses by IMS-MS/MS - Realistic standards for ion mobility determinations, 3rd International Workshop on Ion Mobility Spectrometry, Cambridge, UK, 6.-9.8.1995.
- [133] NIST Standard Reference Database Number 69 - November 1998 Release, Internet-Adresse: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [134] M.L. Langhorst: Photoionization detector sensitivity of organic compounds, *J. Chromatogr. Sci.* 19, 98-103, 1981.

9 Abkürzungsverzeichnis

A	Analytmolekül
A_D	Term der van Deemter-Gleichung
AB	Analytmolekül
AB^*	Angeregter Zustand des Moleküls AB
$[AB]$	Konzentration der Analytmoleküle AB
AVM	Airbone Vapour Monitor (Graseby Ionics, Watford, UK)
β	Radioaktives Teilchen
β'	Radioaktives Teilchen mit reduzierter Energie
$b_{0,5}$	Halbwertsbreite eines Peaks
B_D	Term der van Deemter-Gleichung
c	Konzentration
c_0	Konzentration zum Zeitpunkt 0
C	Träergasmolekül
$[C]$	Konzentration der Träergasmoleküle C
C_D	Term der van Deemter-Gleichung
C_m	Konzentration in der mobilen Phase der Trennsäule
C_s	Konzentration in der stationären Phase der Trennsäule
D	Diffusionskoeffizient
ε	Exponentialkoeffizient
η	Photoionisationseffizienz
e^-	Elektron
E_d	Elektrisches Feld
E_{ph}	Photonenenergie
ECD	Elektroneneinfangdetektor (Electron Capture Detector)
EDF	Testgasflasche zur exponentiellen Verdünnung (Exponential Dilution Flask)
F	Faraday-Konstante
γ	Korrekturfaktor
h	Plancksches Wirkungsquantum
h_T	Trennstufenhöhe
HP	Hewlett Packard
i	Der an der Faraday-Platte erzeugte Strom
I	Anzahl der transmittierten Protonen pro Zeiteinheit
I^0	Anzahl der einfallenden Protonen pro Zeiteinheit
I^0-I	Anzahl der absorbierten Photonen
IMS	Ionenmobilitätsspektrometer

ISAS-PID	Im ISAS entwickelter und aufgebauter Photoionisationsdetektor
I.U.T.-IMS	Im I.U.T. entwickeltes IMS mit ^3H -Strahlungsquelle
k	Geschwindigkeitskonstante
k_B	Boltzmannkonstante
k_R	Geschwindigkeitskonstante für die Rekombination
K	Mobilität der Ionen
K_0	Reduzierte Mobilität der Ionen
K_V	Verteilungskoeffizient
k.P.	Kein Peak im Spektrum erhalten
l_d	Länge der Driftstrecke der IMS
l_T	Kovats Index
L	Länge des Ionisationsraumes der IMS
L_s	Länge der gesamten chromatographischen Trennstrecke
m	Masse der Ionen
M	Molmasse
M_m	Masse der neutralen Gasmoleküle
MCC	Multi-Kapillarsäule
MCC-UV-IMS	ISAS UV-IMS gekoppelt mit einer MCC
MCC-UV-IMS ^[PID]	ISAS UV-IMS, betrieben als PID, gekoppelt mit einer MCC
ν	Frequenz
n	Trennstufenzahl
n_0	Maximale Ionendichte
n_I	Ionendichte
N	Moleküldichte des Driftgases
N_0	Avogadrosche Zahl
^{63}Ni -IMS	ISAS IMS mit ^{63}Ni radioaktiver Strahlungsquelle
Ω_D	Stoßquerschnitt
p	Druck
p_0	Standarddruck 101,3 kPa
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PID	Photoionisationsdetektor
ppb _v	Ein Milliardstel Volumenanteil
ppm _v	Ein Millionstel Volumenanteil
ppt _v	Ein Trillionstel Volumenanteil
q	Ladung des Ions
ρ	Dichte
r	Flußrate des Verdünnungsflusses
R	Reaktionsgeschwindigkeiten

s	Adsorptionskoeffizient
t	Zeit
t_d	Driftzeit der Ionen
t_s	Nettoretentionszeit
$(t_s)_y$	Nettoretentionszeit des n-Alkans mit y Kohlenstoffatomen
$(t_s)_{y+1}$	Nettoretentionszeit des n-Alkans mit $y+1$ Kohlenstoffatomen
$(t_s)_z$	Nettoretentionszeit des Analytmoleküls z
T	Temperatur
T_0	Standardtemperatur 273 K
T_{eff}	Gastemperatur
μ	Reduzierte Masse
u	Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases
UV	Ultraviolett
UV-IMS	ISAS UV-IMS
UV-IMS ^[6 cm]	ISAS UV-IMS mit einer 6 cm langen Driftstrecke
UV-IMS ^[12 cm]	ISAS UV-IMS mit einer 12 cm langen Driftstrecke
UV-IMS ^[PID]	ISAS UV-IMS, betrieben als PID
v_d	Driftgeschwindigkeit der Ionen
V_F	Volumen der Testgasflasche
V_{inj}	Injiziertes Volumen
V_N	Gasvolumen
VOC	flüchtige organische Verbindungen (Volatile Organic Compounds)
x	Ort in der Driftstrecke
x_d	Position des Peakmaximums
X	Im Rahmen der Arbeit mittels IMS vermessene Substanz
y	Anzahl der Kohlenstoffatome des n-Alkans, das vor dem Analytmolekül eluiert
z	Analytmolekül
Z	Anzahl der einzelnen IMS-Spektren

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS) in Dortmund im Rahmen eines von der Europäischen Union geförderten Projektes.

Herrn Professor Dr. Dieter Klockow danke ich vielmals für die Ermöglichung, Förderung und wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr. Mitchell danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Sehr herzlich möchte ich mich bei Herrn Dr. Jörg Ingo Baumbach für die richtungsweisenden Ratschläge, seine Hinweise und wertvolle Kritik, seine Diskussionsbereitschaft und die stets sehr gute Zusammenarbeit bedanken.

Ausdrücklich bedanken möchte ich mich bei Frau Stefanie Mayer, Herrn Dipl.-Ing. Peter Pilzecker, Herrn Dipl.-Chem. Hartwig Schmidt, Herrn Dr.-Ing. Oliver Soppart sowie Frau Dipl.-Chem. Gudrun Walenzik, die mit Interesse, wertvollen Diskussionen und nicht zuletzt guter Laune ein hervorragendes Arbeitsklima geschaffen haben.

Den Mitarbeitern des Instituts für Umwelttechnologien (I.U.T.) in Berlin, speziell Herrn Dr. Holger Bentsch, danke ich für die Möglichkeit zu dortigen Ionenmobilitätsspektrometrischen Messungen.

Bei Herrn Dipl.-Chem. Claus Beyer bedanke ich mich für die Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Multi-Kapillarsäule.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des ISAS, insbesondere den Mitarbeitern der feinmechanischen und elektronischen Werkstatt, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, ohne deren stete Unterstützung diese Arbeit niemals möglich gewesen wäre.

Lebenslauf

<i>Name</i>	<i>Stefanie Sielemann</i>	
<i>Geburtstag</i>	<i>13.03.1970</i>	
<i>Geburtstort</i>	<i>Detmold</i>	
<i>Familienstand</i>	<i>ledig</i>	
<i>Schulbildung</i>	08/76 - 05/89	Grundschule und Gymnasium mit Abitur in Blomberg
<i>Studium</i>	09/89 - 02/94	Studium der Chemie an der Universität-Gesamthochschule Kassel
	02/94 - 09/94	Diplomarbeit im Arbeitskreis für Organische Chemie an der Universität-Gesamthochschule Kassel bei Herrn Prof. Dr. Frauenrath
	09/94	Abschluß des Studiums als Diplom-Chemikerin
<i>Praktika</i>	07/92 - 10/92	Berufspraktisches Semester im Institut Fresenius in Ingelheim
<i>Dissertation</i>	11/94 – 2/99	Dissertation am Institut für Spektrochemie und Angewandter Spektroskopie in Dortmund bei Herrn Prof. Dr. Klockow