

Dipl.-Ing. Matthias Richter

**Entwicklung, Validierung und Anwendung
eines Verfahrens zur Erzeugung
langzeitstabiler VOC-Gasgemische**

Die vorliegende Arbeit entstand an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Impressum

**Entwicklung, Validierung und Anwendung
eines Verfahrens zur Erzeugung
langzeitstabiler VOC-Gasgemische**

2010

Herausgeber:

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87

12205 Berlin

Telefon: +49 30 8104-0

Telefax: +49 30 8112029

E-Mail: info@bam.de

Internet: www.bam.de

Copyright © 2010 by

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.64

ISSN 1613-4249

ISBN 978-3-9813550-9-3

Entwicklung, Validierung und Anwendung eines Verfahrens zur Erzeugung langzeitstabiler VOC-Gasgemische

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Matthias Richter
aus Berlin

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel

Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Rotard

Berichter: Dr.-Ing. Oliver Jann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 27. September 2010

Berlin 2010

D 83

Für Jana und Johanna

Veröffentlichungen

Ergebnisse dieser Arbeit wurden in folgenden Beiträgen veröffentlicht:

Richter, M., Horn, W., Jann, O., Brödner, D., Till, C.:

Application of a New Gas Mixing Device to Test Adsorptive Wall Materials

Beitrag zu einem Tagungsband: Healthy Buildings 2009 - 9th International Conference & Exhibition (Proceedings) (2009) Paper 259, 1-2; Hrsg.: International Society of Indoor Air Quality and Climate (ISIAQ)

Richter, M., Jann, O., Horn, W., Pyza, L.:

Development and Validation of a New Gas Mixing Device for Low Concentrations

Beitrag zu einem Tagungsband: Healthy Buildings 2009 - 9th International Conference & Exhibition (Proceedings) (2009) Paper 263, 1-2; Hrsg.: International Society of Indoor Air Quality and Climate (ISIAQ)

Richter, M. (Vortragender), Horn, W., Jann, O., Brödner, D., Till, C.:

Application of a New Gas Mixing Device to test Adsorptive Wall Materials

Poster: Healthy Buildings 2009

Syracuse, USA, 13.09.2009 bis 17.09.2009

Richter, M. (Vortragender), Jann, O., Horn, W., Pyza, L.:

Development and Validation of a New Gas Mixing Device for Low Concentrations

Vortrag: Healthy Buildings 2009

Syracuse, USA, 13.09.2009 bis 17.09.2009

Richter, M. (Vortragender), Jann, O., Horn, W., Pyza, L.:

Continuous Dynamic Preparation of Gas Mixtures with Low Concentrations

Vortrag: Emissions and Odours from Materials 2009

Brüssel, Belgien, 07.10.2009 bis 08.10.2009

Horn, W., Wiegner, K., Wilke, O., Jann, O., Richter, M., Kalus, S., Brödner, D., Juritsch, E., Till, C.:

Entwicklung eines allgemeinen, externen Qualitätsmanagementsystems für den Nachweis von relevanten chemischen Schadstoffen der Produktemission und in Innenräumen

Forschungsbericht (2010), UFOPLAN-Nr. 206 61 204, Hrsg.: Umweltbundesamt

Das vorliegende Verfahren wurde als angemeldetes Patent unter der Nr. WO 2010/072581 A1 am 1. Juli 2010 international veröffentlicht – internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/066861.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Entwicklung sowie Validierung eines Verfahrens zur Erzeugung langzeitstabiler VOC-Gasgemische im Konzentrationsbereich zwischen wenigen $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und einigen $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ beschrieben. Das Prinzip basiert auf der Verdampfung von Reinsubstanzen, die separat in Fläschchen aus Edelstahl gefüllt sind und in ihnen temperiert werden. Je nach Dampfdruck der eingefüllten Verbindungen tritt mehr oder weniger Substanz aus der Flüssig- in die Gasphase über. Ein in die Flaschen eingeleitetes Trägergas nimmt Substanzgas aus dem Gasraum auf und transportiert es in eine Gasmischkammer, in der alle Substanzdämpfe vereinigt werden. Der Trägergasstrom ist dabei so klein, dass er das Quasigleichgewicht in den Fläschchen nur wenig stört und wegen des schnellen Stoffübergangs als gesättigt angenommen werden kann. Durch die Kombination von Verdampfungstemperatur, Träger- und Verdünnungsgasflüssen ist die Einstellung eines beliebigen Konzentrationsniveaus des Gasgemischs möglich.

Mit dem entwickelten Aufbau war es möglich, ein Gasgemisch aus insgesamt 25 Komponenten zu generieren. Dabei konnte für 16 der Komponenten eine stabile und reproduzierbare Gaskonzentration nachgewiesen werden. Bei den übrigen waren teilweise starke Schwankungen über den Versuchszeitraum zu beobachten. Das konnte auf konstruktionsseitige Undichtigkeiten an den Fläschchen bzw. im Leitungssystem zurückgeführt werden, die schließlich nicht komplett beseitigt werden konnten. Ein Senkeneffekt in der Anlage kann ausgeschlossen werden, und die chemische Stabilität der eingefüllten Substanzen konnte – mit Ausnahme einiger Aldehyde – nachgewiesen werden.

Das Verfahren wurde erfolgreich für die Generierung von Gasstandards für einen Ringversuch eingesetzt. Ferner fand es Anwendung in einem Materialtest, bei dem die sorbierenden Eigenschaften eines Bauprodukts unterschiedlicher Zusammensetzung gegenüber den Gaskomponenten untersucht wurden. Damit konnte die Praxistauglichkeit gezeigt werden.

Abstract

The development as well as the validation of a gas mixing system (GMS) that enables dynamic and traceable production of stable long-term VOC gas mixtures within the range between a few $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and a few $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, is discussed. In this method pure liquid substances that are filled into stainless steel bottles are kept separately at a constant temperature, evaporated according to their vapour pressure and removed by a small inert gas flow. They are finally united in a gas mixing chamber. The carrier gas must be as small as possible so that the quasi-equilibrium between the gas space and the liquid phase in the substance bottles will not be disturbed. The carrier gas is assumed to be saturated with substance gas due to a long residence time in the bottles and a fast phase transition. Any concentration level of the gas mixture can be generated by a combination of vaporization temperature, carrier and dilution gas flows.

With the GMS a mixture of 25 VOCs was prepared. For 16 compounds stable and reproducible gas concentrations were realized. Due to not completely removed leakage of some substance bottles and the tubing respectively, variation of the concentration of the remaining compounds was found. A sink effect as another reason for this variation could be expelled and the chemical stability of the vaporized substances proved with the exception of some aldehydes.

The procedure was successfully applied in a round robin test and a material test. In the latter adsorption of VOCs on building products was scrutinized. In this way the applicability of the GMS could be shown.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	IX
Abstract	X
Inhaltsverzeichnis	XI
1 Wissenschaftliche Zielstellung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Methoden der Prüfgasherstellung	3
2.1.1 Statische Verfahren.....	5
2.1.1.1 Kalibriergase aus Druckgasflaschen	5
2.1.1.1.1 Gravimetrisches Verfahren.....	6
2.1.1.1.2 Manometrische Verfahren (Partialdruckverfahren).....	6
2.1.1.1.3 Volumetrische Verfahren.....	7
2.1.1.2 Herstellung von Kalibriergasen nahe Atmosphärendruck.....	7
2.1.2 Dynamische Verfahren.....	7
2.1.2.1 Mischen von Gasströmen.....	8
2.1.2.2 Injektionsmethoden	9
2.1.2.3 Permeationsmethode	11
2.1.2.4 Diffusionmethode	13
2.1.2.5 Sättigungsmethode	15
2.1.2.6 Verdampfungsmethode	16
2.1.2.7 Elektrochemische Verfahren	16
2.2 Gegenüberstellung der Verfahren.....	16
2.3 Herleitung eines Modells zur Berechnung der Konzentrationen im Gasgemisch	20
2.3.1 Berechnung des Dampfdrucks bei beliebigen Verdampfungs- temperaturen.....	25
3 Untersuchungsmethoden	29
3.1 Durchführung der chemischen Analysen	29
3.1.1 Probenahme.....	29
3.1.1.1 Wahl der Adsorbentien.....	30
3.1.1.2 Durchführung der Messungen	31
3.1.1.3 Kalibrierung	32
3.1.2 Chemische Analyse	32
3.1.2.1 Messmethoden.....	33
3.2 Verwendete Substanzen	36
4 Aufbau und Beschreibung des Verfahrens	39
4.1 Die Verdampfungsmodule.....	39
4.1.1 Die Substanzfläschchen.....	42
4.2 Temperaturregelung.....	43

4.2.1	Funktionsprinzip von Peltierelementen	44
4.2.2	Überprüfung der eingestellten Temperaturen	46
4.3	Trägergasdosierung	47
4.4	Die Gasmischkammer	50
4.4.1	Erzeugung eines homogenen Gasgemisches	50
4.4.2	Einfluss des Kammerdrucks auf das erzeugte Gasgemisch	53
4.5	Anmerkung zur Konstruktion der Substanzfläschchen und zur Dichtheit des Systems	54
5	Validierung	59
5.1	Wägung zur Bestimmung der Verdampfungsrate	59
5.2	Untersuchung möglicher Senkeneffekte	60
5.2.1	Beschreibung des statischen Versuchs	60
5.2.2	Dynamischer Versuch	62
5.3	Stabilität des Verfahrens	65
5.4	Reproduzierbarkeit	66
5.5	Abschätzung der Messunsicherheit	66
5.5.1	Messunsicherheitsbeitrag des Wägevorgangs	69
5.5.2	Messunsicherheitsbeitrag der Bestimmung des Verdünnungsgasvolumenstroms	69
5.5.3	Unsicherheitsbeitrag der Temperierung	69
5.5.4	Messunsicherheitsbeitrag der Trägergasdosierung	70
6	Anwendungsmöglichkeiten in der Praxis	73
6.1	Durchführung von Adsorptionstests an Materialien	73
6.1.1	Versuchsdurchführung	74
6.2	Qualitätssicherung in der Analytik – Anwendung zur Durchführung im Ringversuch	76
7	Darstellung und Diskussion der Ergebnisse	77
7.1	Ergebnisse der Validierung	77
7.1.1	Auswertung der Wägung zur Ermittlung der Verdampfungsrate	77
7.1.1.1	Vergleich der mit FID und MS bestimmten Konzentrationen	82
7.1.1.2	Vergleich der aus der Verdampfungsrate durch Wägung ermittelten Referenzkonzentrationen mit den berechneten Konzentrationswerten aus dem Dampfdruck-Berechnungsmodell	82
7.1.1.3	Vergleich der aus den Verdampfungsraten durch Wägung bestimmten Referenzkonzentrationen mit den gaschromatographisch bestimmten	83
7.1.2	Verfahrens- und Substanzstabilität	86
7.1.2.1	Verfahrensstabilität	86
7.1.2.2	Substanzstabilität	94
7.1.2.2.1	Ergebnis der qualitativen Untersuchung	95
7.1.2.2.2	Ergebnis der quantitativen Untersuchung	97
7.1.3	Ermittlung eines möglichen Senkeneffekts	98

7.1.3.1	Ergebnisse des statischen Versuchs.....	98
7.1.3.2	Ergebnisse des dynamischen Versuchs.....	102
7.1.4	Fehlerabschätzung.....	104
7.2	Ergebnisse der Anwendungsversuche.....	108
7.2.1	Ergebnisse des Adsorptionsversuchs	108
7.2.2	Ergebnis der Anwendung für einen Ringversuch	110
8	Zusammenfassung und Ausblick	113
8.1	Zusammenfassung.....	113
8.2	Ausblick – Möglichkeiten der technischen Weiterentwicklung.....	114
9	Anhang.....	119
9.1	Diagramme und Tabellen.....	119
9.1.1	Konzentrationsverläufe	119
9.1.2	Verdampfungsraten.....	124
9.1.3	Anstiegskurven – dynamischer Senkenversuch.....	129
9.1.4	Ergebnisse der Varianzanalyse – Feststellung Verfahrensstabilität..	134
9.2	Abkürzungsverzeichnis	141
9.3	Formelzeichen.....	142
9.4	Literaturverzeichnis	143
9.5	Abbildungsverzeichnis	152
9.6	Tabellenverzeichnis	156
10	Danksagung.....	159

1 Wissenschaftliche Zielstellung

In der Umweltanalytik, insbesondere im Bereich der Emissions- und Immissionsmessungen, ist Luft definierter Zusammensetzung bzw. definierter Kontamination für eine Vielzahl von Fragestellungen von Interesse. Einzelsubstanzen sowie einfache Gemische – vorzugsweise leicht flüchtiger organischer Verbindungen – werden als Referenzgase zertifiziert angeboten. Die Erzeugung komplexer Mischungen, bestehend aus organischen und anorganischen Gasen und Dämpfen sowie Staub jedweder Form, wie sie in der Realität vorkommen, ist bisher jedoch nicht realisierbar.

In den vergangenen Jahrzehnten sind verschiedene Methoden zur Prüfgasherstellung entwickelt worden. Das Spektrum erstreckt sich von statischen Methoden, z. B. um zertifizierte VOC-Gasgemische in Druckgasflaschen herzustellen, bis hin zu dynamischen Verfahren, wie die Prüfgasherstellung mit Hilfe von Permeations- und Diffusionsröhrchensystemen oder Injektions- und Sättigungsmethoden. Mit den dynamischen Verfahren lassen sich Gasatmosphären generieren, die über einen längeren Zeitraum stabil bleiben. Ihre Vor- und Nachteile werden in dieser Arbeit diskutiert. Kaum ein kommerziell erhältlicher und auf diesen Verfahren beruhender Prüfgasgenerator schien jedoch geeignet zu sein, den Ansprüchen bezüglich schneller Gleichgewichtseinstellung und flexibler Handhabung in ausreichendem Maße zu genügen. Außerdem werden mit ihnen meist größere Gaskonzentrationen als dem in der Innenraumanalytik relevanten Spurenbereich von wenigen $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bis einigen $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ erreicht.

Die Anwendungsmöglichkeiten für Gasgemische sind vielfältig. Für den Bereich der Gasanalytik wäre beispielsweise die Möglichkeit von großer Bedeutung, solche Gemische in verschiedenen Konzentrationsstufen für die Kalibrierung der Messeinrichtungen nutzen zu können. Bisher behilft man sich entweder mit der Verwendung flüssiger Kalibrierstandards nach ISO 16000-6 [ISO16000-6] oder zertifiziert angebotener Gasgemische aus Druckgasflaschen. Die erste Variante ist leicht zu realisieren und preiswert, jedoch liegt die Kalibrierung nicht in der gleichen Phase vor wie die Probe. Bei der zweiten Variante läge zwar eine gasförmige Kalibrierung vor, doch sind zertifizierte Gase hoher Genauigkeit unverhältnismäßig teuer und für VOC-Verbindungen mit hohen Siedepunkten kaum erhältlich.

Künstlich erzeugte Gasatmosphären finden auch Anwendung in Materialtests. So können Schadwirkungen von Gasen auf bestimmte Materialien untersucht werden, um Aufschluss über deren Verwendbarkeit unter bestimmten Bedingungen zu erhalten. Auch können Atmosphärenprozesse simuliert werden. Vielfältige Forschungsarbeit zum Verhalten von VOC mit anderen Gasen wie Ozon wurde in den letzten Jahren geleistet und erhält auch zunehmende Bedeutung bei der Übertragung auf den Innenraum.

Für die genannten Verwendungsmöglichkeiten und anderen mehr ist es von großem Vorteil über ein technisches Verfahren zu verfügen, mit dem komplexe und langzeitstabile (Schad-)Gasatmosphären generiert werden können. Ziel dieser Arbeit ist es, das Verfahren dahin gehend zu entwickeln, dass Zusammensetzungen von

beliebig vielen Gaskomponenten bis in den Spurenbereich möglich sind. Es soll leicht zu handhaben sein und eine größtmögliche Flexibilität bezüglich der Kombination der Gaskomponenten und der einzustellenden Konzentrationsstufen für jede der Verbindungen bieten.

Da Primärgasgemische hergestellt werden sollen, muss auch die Bedingung der Rückführbarkeit auf SI-Einheiten erfüllt werden. Weil hier ein Verdampfungsverfahren angewendet wird, erfolgt das über die Bestimmung des Verlustes an verdampfter Masse. Die Langzeitstabilität sowie die Reproduzierbarkeit des Verfahrens wurden überprüft, um z. B. seine Eignung für den Einsatz von Langzeitversuchen festzustellen. Dazu zählt auch die Untersuchung auf mögliche Senkeneffekte im System, die Schwankungen während des Betriebs zur Folge haben können.

2 Grundlagen

2.1 Methoden der Prüfgasherstellung

Im Bereich der Emissions- und Immissionsmessungen besteht großes Interesse, Gasatmosphären beliebiger Zusammensetzung aus Reinsubstanzen herzustellen. Sinn und Zweck solcher Gasgemische wurde bereits im einleitenden Kapitel 1 zur wissenschaftlichen Zielstellung erläutert.

Der Wunsch, definierte Gasatmosphären erzeugen zu können, wird durch die Auswertung der Literatur zu diesem Thema deutlich. Es wurde eine Vielzahl von Techniken zur Dosierung von VOC-Gasen entwickelt. Grundsätzlich wird zwischen statischen und dynamischen Verfahren unterschieden (Abbildung 2.1). Verschiedene Methoden der Prüfgasgenerierung werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

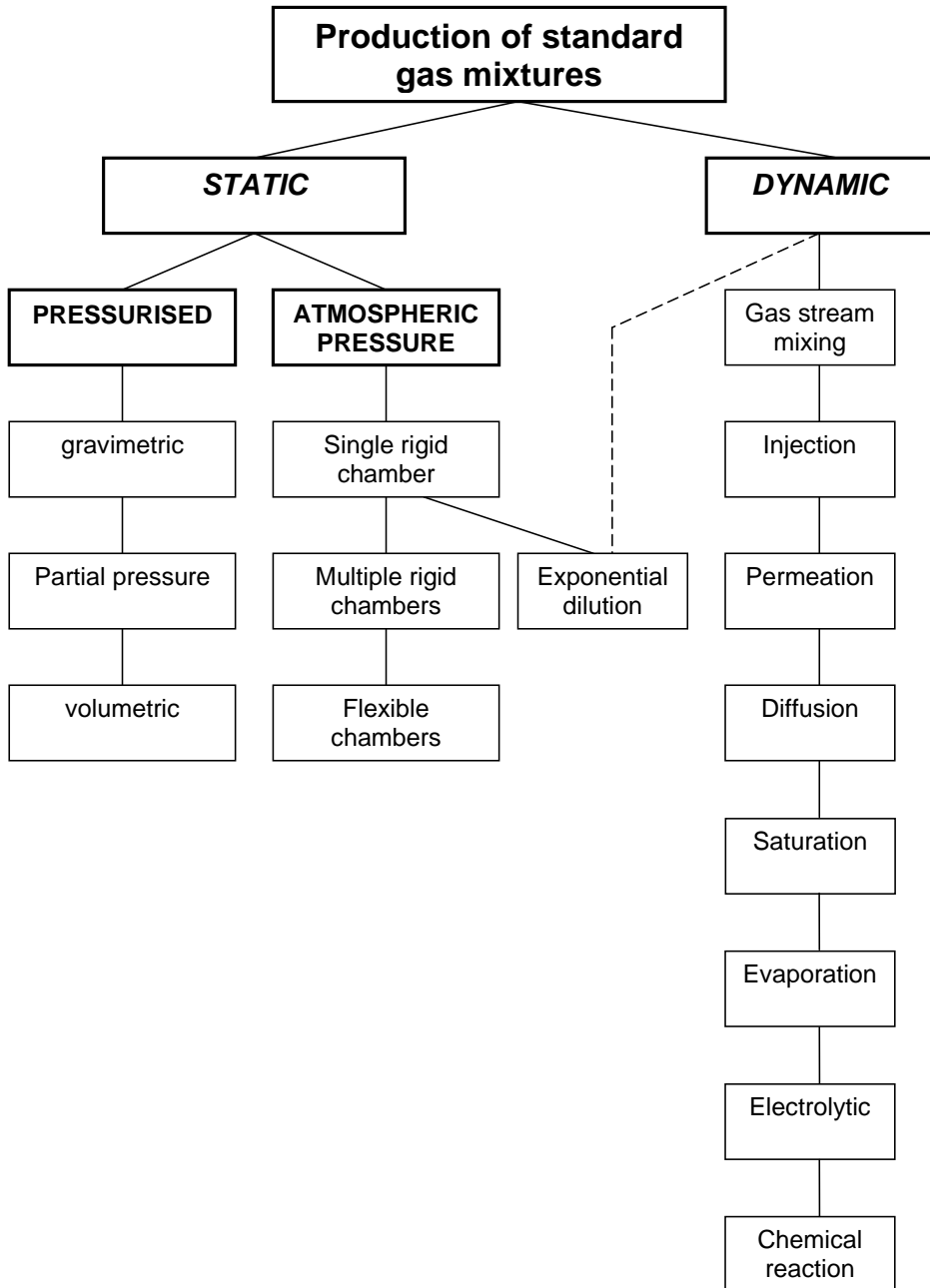


Abbildung 2.1: Einteilung der statischen und dynamischen Methoden der Prüfgasherstellung [NAM84, BAR81]

2.1.1 Statische Verfahren

Statische Verfahren eignen sich grundsätzlich zur Herstellung kleinerer Gasmengen, hauptsächlich für Kalibrierzwecke [NAM84]. Grundgas und Beimengung (Komponente in flüssiger oder gasförmiger Phase) werden bei bekanntem Volumenverhältnis und Druck in einem abgeschlossenen Gefäß zusammengefasst und gemischt [VDI3490-2, TOL00]. Ein großer Vorteil dieser Verfahren ist deren Reproduzierbarkeit [RHO88, ROS01, STE89] sowie dass kein größerer apparativer Aufwand betrieben werden muss [NAM84]. Die hergestellten Gase stehen nach einer kurzen Zeit der Gleichgewichtseinstellung in dem jeweiligen Behältnis zur Verfügung. Nachteilig wirken sich jedoch Adsorption und Kondensation an den Behälterwänden aus, die zu systematischen Fehlern führen [BRO81]. Neben dem Zweck der Kalibrierung werden statische Verfahren auch im größeren Maßstab für z. B. Materialtests eingesetzt [GUN09, SAL07].

Die statischen Verfahren wiederum können in Verfahren unter Überdruck (in Druckgasflaschen) und Normaldruck (Atmosphärendruck) unterschieden werden.

2.1.1.1 Kalibriergase aus Druckgasflaschen

Gasgemische für Prüf- und Kalibrierzwecke werden für eine Reihe von Komponenten im in Innenräumen üblichen Konzentrationsbereich zwischen $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und mg/m^3 in geeigneten Druckgasbehältern zertifiziert angeboten. Zu den Vorteilen der Verwendung von Gasgemischen aus Druckgasbehältern zählen [VDI2100-4]:

- Leichte Verfügbarkeit des Messgases vor Ort der Messungen
- Anzahl und Konzentration der Komponenten sowie das zur Herstellung verwendete Grundgas sind in weitem Bereich wählbar
- Bekannte Unsicherheit der Zusammensetzung
- Zeitlich garantierte Stabilität der Zusammensetzung
- Homogenität
- Zuverlässigkeit

Parameter, die den Anwendungsbereich der vorgesehenen Komponenten im Gemisch beeinflussen, sind im Wesentlichen die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Komponenten des Gemisches. So tragen Verbindungen mit eher niedrigem Siedepunkt und geringer Polarität bzw. Reaktionsfähigkeit zu einer größeren Zuverlässigkeit und Stabilität des herzustellenden Gemisches bei. Daneben spielen natürlich Materialeigenschaften der Druckgasbehälter sowie deren Vorbehandlung, ein geeignetes, validiertes Herstellungsverfahren sowie eine gemischspezifische Entnahme- und Gaszufuhrtechnik eine Rolle.

Unter Berücksichtigung dieser Faktoren können sich folgende Gesichtspunkte für die Verwendung von Kalibriergasen aus Druckgasbehältern beschränkend auswirken. Dazu zählt u. a. die Inkompatibilität. Weil eine Vielzahl von Stoffen zusammengeführt wird, ist aufgrund der Polarität, Reaktionsfähigkeit, ungenügender Reinheit mancher Komponenten nicht jedes Gasgemisch beliebig herstellbar. So kann es bei vielkomponentigen Gasgemischen, wie VOC-Gasgemischen, vorkommen, dass man anstelle eines einzigen Gemisches mehrere einsetzen muss, um alle gewünschten Bestandteile abzudecken. Zum anderen ist die Stabilität des Gasgemisches von

Bedeutung. Die Mischungsverhältnisse bleiben nicht grenzenlos unverändert erhalten (Reaktionen unter Druck). Etwaige Abweichungen von der Sollkonzentration sind zu überprüfen. Darüber hinaus sind Prüfgasgemische aus Druckgasbehältern aufgrund ihrer aufwendigen Herstellung recht teuer. Im Folgenden sind die bekanntesten Herstellungsverfahren erläutert.

2.1.1.1.1 Gravimetrisches Verfahren

Gasgemische als primäre Standards werden vollständig gravimetrisch hergestellt. [BAR81, VDI2100-4]. Als primäre Standards werden Standards bezeichnet, die unmittelbar auf die primären SI-Einheiten Masse bzw. Stoffmenge rückführbar sind [VDI2100-4]. Ihre Herstellung erfolgt in der Regel in mehreren gravimetrischen Fertigungsschritten, die in der ISO 6142 [ISO6142, vgl. auch VDI3490-4] festgelegt sind. Hierbei werden alle Komponenten als Reinsubstanz oder als bereits gravimetrisch hergestelltes Gasgemisch sowie das Grundgas in dem Druckbehälter vorgelegt und nacheinander auf einer geeigneten Präzisionswaage ausgewogen. Dabei müssen die auszuwägenden Massen in einem sinnvollen Verhältnis zur Unsicherheit des Wägeschrittes liegen. Das hat jedoch zur Folge, dass bei einer großen Anzahl oder niedriger Endkonzentrationen der Komponenten beispielsweise im unteren $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -Bereich eine große Anzahl gravimetrischer Zwischengemische als Verdünnungsstufen gefertigt werden müssen. In der ISO 6142 ist für die Wahl der Komponenten direkt keine Begrenzung vorgegeben. Da jedoch Kondensation in den Druckgasflaschen zwingend vermieden werden muss, besteht die Forderung, dass der Fülldruck sicher unter dem Taupunkt-Dampfdruck des Endgemisches bei der Fülltemperatur gehalten werden muss. Mit zunehmender Molekülgröße und abnehmendem Taupunkt-Dampfdruck wird daher die Herstellung ausreichend genauer Primärgasgemische schwieriger.

Die Genauigkeit eines gravimetrischen Gemisches ergibt sich in erster Linie aus der Reinheit der eingesetzten Substanzen und der Unsicherheit der Wägeschritte. Die Prüfgase weisen im Allgemeinen einen relativen Fehler von weniger als 1 % auf [VDI3490-4]. Aufgrund ihrer aufwendigen Herstellung sind primäre Gasgemische sehr teuer.

Die gravimetrischen Verfahren zählen zu den am häufigsten angewandten statischen Verfahren, weil sie die größte Genauigkeit besitzen. Allerdings kann es vorkommen, dass für viele der angesetzten Gemische keine Erfahrungen zu Stabilität u. Ä. vorliegen. In einem solchen Fall wird das Gemisch dann als „Versuchsgemisch“ geliefert [VDI2100-4]. Solche Gase können dann allerdings nicht für Präzisionsverfahren im Labor eingesetzt werden.

2.1.1.1.2 Manometrische Verfahren (Partialdruckverfahren)

Bei diesem Verfahren misst man in einem thermostatisierten Behälter die durch Zugabe der einzelnen Mischungsbestandteile eintretenden Druckänderungen. Diese entsprechen den jeweiligen Partialdrücken und sind den Volumen-, Massen- oder molaren Konzentrationen wegen der Abweichungen gegenüber dem Verhalten eines idealen Gases nur angenähert proportional [VDI3490-2, VDI3490-12, ASTM4051].

2.1.1.1.3 Volumetrische Verfahren

Bei diesen Verfahren werden im Prinzip reine gasförmige Verbindungen mit einem bekannten Volumenstrom in einen Behälter bekannten Volumens geleitet. Dieses Gemisch wird im Anschluss unter Druck gesetzt und steht dann zur Verfügung.

2.1.1.2 Herstellung von Kalibriergasen nahe Atmosphärendruck

Diese Verfahren eignen sich aufgrund ihres geringen apparativen Aufwands sehr gut zur Anwendung im Labor. Prinzipiell werden Grundgas und Beimengung bei bekanntem Volumenverhältnis und einem Druck nahe Atmosphärendruck in einem abgeschlossenen Gefäß aus z. B. Glas zusammengebracht und gemischt [VDI3490-2, VDI3490-11]. Die Beimengung liegt hier flüssig vor. Zur Unterstützung der Verdampfung kann das Gefäß noch erwärmt werden und zur besseren Homogenisierung ein Rührer eingebracht werden, wobei sein Volumen bei der Konzentrationsberechnung zu berücksichtigen ist [BAR81]. Man erhält im Allgemeinen kleine Prüfgasvolumina in der Größenordnung von einigen Litern bei den jeweiligen Umgebungsbedingungen. Um bei der Probenahme den Atmosphärendruck zu erhalten, wird während der Entnahme ein Ausgleichsgas (z. B. Luft oder ein Inertgas) eingeleitet. Dabei verdünnt sich jedoch das Gasgemisch. Setterlind [SET53] empfiehlt daher, nicht mehr als 10 % des Kammervolumens entnehmen, wohingegen Lechnitz [LEI83] eine Entnahme bis maximal 5 % vorschlägt.

Im Labor kommen häufig „Gasmäuse“ zum Einsatz. Sie bestehen in der Regel aus einem Glaszylinder bekannten Volumens mit beidseitigem Ansatzstutzen [SCH95]. Zusätzlich besitzen sie ein auswechselbares Septum. Mit einer gasdichten Spritze wird ein bestimmtes Volumen einer Verbindung in Reinsubstanz durch das Septum in den Behälter injiziert. Nach einiger Zeit der Gleichgewichtseinstellung wird mit einer gasdichten Spritze eine bestimmte Menge entnommen und kann z. B. direkt auf die Säule eines GC injiziert und dann vermessen werden. Eine Kalibrierreihe erhält man durch Entnahme äquidistanter Analytmengen.

Dieser Ansatz wird später im Abschnitt 5.2.1 zur Bestimmung des Senkeneffektes in der Gasmischkammer verwendet. Auf die Berechnung der Gaskonzentration wird dort auch eingegangen.

2.1.2 Dynamische Verfahren

Das in dieser Arbeit angewandte Verfahren ist dynamisch. Daher wird im Folgenden detaillierter auf diese Methoden eingegangen. Dynamische Verfahren erlauben die kontinuierliche Herstellung größerer Gasmengen. Bei konstanter Parametereinstellung kann permanent die gleiche Gaskonzentration in gewünschter Zusammensetzung bereitgestellt werden. Durch die kontinuierliche Durchströmung von Leitungen und Behältern sollten Adsorptionseffekte nach einer bestimmten Einlaufzeit zu vernachlässigen sein [NAM84]. Die Untersuchung der Adsorptionseffekte wird in Abschnitt 5.2.2 beschrieben. Vorteilhaft gegenüber den statischen Verfahren ist, dass auch eher instabile Verbindungen, deren Lagerung im gasförmigen Zustand nicht möglich ist, einem Gasgemisch hinzugefügt werden können und permanent zur Verfügung stehen [BAR81, NAM84].

Die wichtigsten Verfahren, die auch in der Praxis Anwendung finden bzw. die auch kommerziell auf dem Markt erhältlich sind, werden in den folgenden Abschnitten erläutert und diskutiert.

2.1.2.1 Mischen von Gasströmen

Das Mischen von Gasströmen wird häufig zur Erzeugung von Prüfgasen angewandt. Hier kommen in der Regel Gase aus Druckgasflaschen zum Einsatz, die miteinander vermischt werden. Genauso können auch Gasgemische, die auf einem der anderen in diesem Abschnitt beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, auf diese Weise weiter verdünnt werden. Der Volumenanteil der Beimengung im Gemisch berechnet sich nach Gleichung (2.1).

$$\phi_i = \frac{\dot{V}_i}{\dot{V}_i + \dot{V}_{Gg}} \quad (2.1)$$

mit

- ϕ_i Volumenanteil der Komponente i
- \dot{V}_i Volumenstrom der Beimengung i , z. B. in mL/min
- \dot{V}_{Gg} Volumenstrom des Grundgases, z. B. in mL/min

Verschiedene Hersteller bieten geeignete Mischvorrichtungen an (Abbildung 2.2). Die Gasströme werden von elektronisch geregelten Massenflussreglern (MFC) bereitgestellt und am Ende in einer Mischkammer vereint. Somit lässt sich die Zusammensetzung der Prüfgase stufenlos und hinreichend präzise einstellen. Auch werden die Volumenströme bei Druck- und Temperaturschwankungen konstant gehalten. Durch die Auswahl geeigneter Kombinationen von Massenstromreglern kann bei Verwendung reiner Gase der Volumenanteil der Beimengung im Grundgas um den Faktor 1000 variiert werden [ISO6145-7, VDI3490-17].

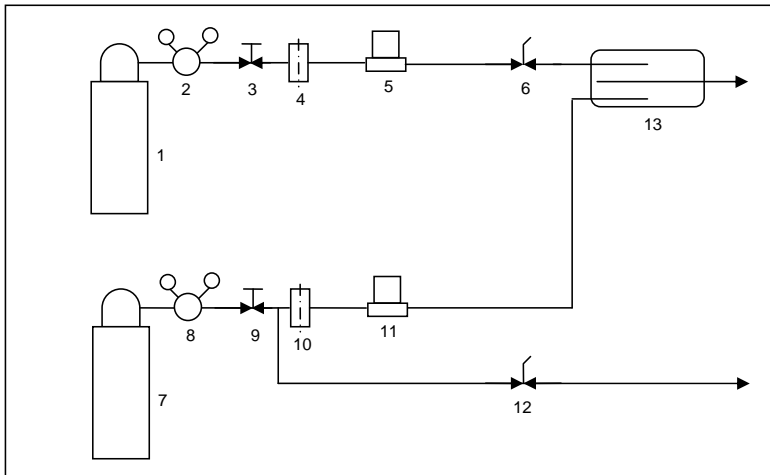


Abbildung 2.2: Herstellung eines Prüfgasgemisches nach dem Prinzip der Mischung von Gasströmen: (1) Druckgasbehälter mit Grundgas, (2) Druckminderer, (3) Absperrventil, (4) Schutzfilter, (5) Massenstromregler, (6) Absperrventil (Kipphebel), (7) Druckgasbehälter mit Beimengung, (8) Druckminderer, (9) Absperrventil, (10) Schutzfilter, (11) Massenstromregler, (12) Absperrventil (Kipphebel), (13) Mischkammer

Die von den MFC ausgehenden Leitungen werden an der Mischkammer (13) zusammengeführt. An den Druckminderern (2, 8) wird ein Vordruck angelegt, der den Anforderungen der MFC genügt, und die Absperrventile (3, 6, 9) werden geöffnet. Die Zuleitung für die Beimengung wird über das Entlüftungsventil (12) durch wiederholtes Öffnen und Schließen gespült. Die gewünschten Gasvolumenströme für die Beimengung und das Grundgas werden an den Massenstromreglern eingestellt. Nach Abschluss des Spülvorgangs wird die Beimengung in die Mischkammer (13) geleitet und dem Grundgasstrom beigegeben. Das Prüfgas steht nun bereit.

Angaben zur Genauigkeit kommerziell erhältlicher System sind kaum erhältlich. Barratt [BAR81] gibt einen Wert von $\pm 5\%$ an. In dieser Veröffentlichung wird die Dosierung der Gasströme manuell über Druckminderer vorgenommen, so dass bei Anwendung von MFC angenommen werden kann, dass eine höhere Genauigkeit zu erreichen ist.

2.1.2.2 Injektionsmethoden

Eine statische Injektionsmethode wurde bereits im Abschnitt 2.1.1.2 beschrieben. Als dynamische Injektionsmethode wird in der Regel die kontinuierliche Spritzeninjektion angewandt. Dabei wird einem kontinuierlich fließenden Grundgasstrom mit Hilfe eines mechanisch angetriebenen Kolbenprobers durch eine Kapillare die gasförmige Beimengung oder mit Hilfe einer mechanisch angetriebenen Injektionspritze die flüssige Beimengung injiziert. Nach Vermischen in einer Kammer, die vorzugsweise aus Glas besteht, steht das Prüfgas bereit (Abbildung 2.3).

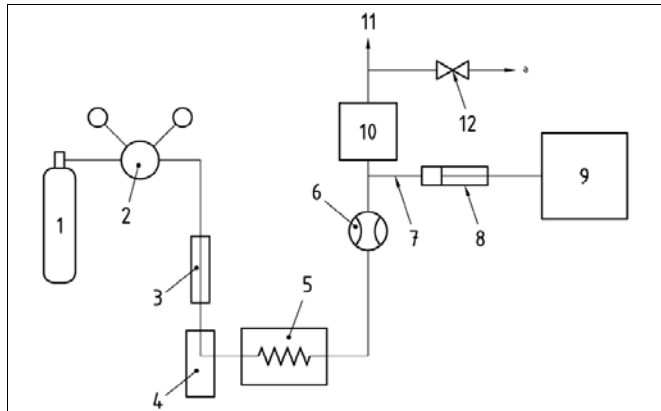


Abbildung 2.3: Prinzipieller Aufbau einer Dosiervorrichtung nach dem Verfahren der kontinuierlichen Injektion [ISO6145-4]: (1) Druckgasflasche mit Grundgas, (2) zweistufiger Druckregler, (3) Gasreiniger (gegebenenfalls), (4) Gasbefeuchter (gegebenenfalls), (5) Wärmetauscher in einem Thermostaten, (6) Durchflussmessgerät, (7) Dosierkapillare, (8) Spritze, (9) Spritzenantrieb, (10) Mischkammer, (11) Kalibriergas, (12) Absperrventil zur Entlüftung

Die Vorteile des Verfahrens bestehen darin, dass eine substanzielle Menge des Substanzgemisches auf kontinuierlicher Basis hergestellt werden kann, und dass sich Multikomponentengemische bei Verwendung einer entsprechenden Anzahl an Spritzen oder, wenn die Spritze bereits ein Mehrkomponentengemisch bekannter Zusammensetzung enthält, fast ebenso leicht herstellen lassen wie binäre Gemische. In der Regel sind alle Substanzen mit einem Siedepunkt bis 200 °C für dieses Verfahren geeignet, und es kann ein großer Konzentrationsbereich abgedeckt werden. Eine Anweisung zur Herstellung von Stammlösungen zur Injektion ist in der VDI 2100-Blatt 4 angegeben.

Es muss zwingend darauf geachtet werden, dass im gesamten System die gleiche Temperatur herrscht. Das betrifft insbesondere die Spritze, die sich durch Handkontakt erwärmt und zu Volumenänderungen der eingezogenen Flüssigkeit führt. Bei Substanzen mit einem Siedepunkt über 150 °C ist wegen der abnehmenden Flüchtigkeit auf eine vollständige Verdampfung zu achten. Ist die nicht gegeben, kann mit Hilfe eines Glaswollpfropfens an der Injektionsnadel die Substanzabgabe vermindert werden [ISO6145-4, VDI3490-8]. Ansonsten müssen die Injektionsgeschwindigkeit sowie der Grundgasvolumenstrom zur Beibehaltung des Mischungsverhältnisses vermindert werden.

Wird die Beimengung gasförmig in den Grundgasstrom injiziert, erfolgt die Berechnung des Volumenanteils nach Gleichung (2.1). Bei Injektion der Komponente in der Flüssigphase, müssen die Dichteunterschiede zwischen Gas- und Flüssigphase beachtet werden. Die Berechnung des Volumenanteil erfolgt dann nach Gleichung (2.2).

$$\phi_i = \frac{(\dot{V}_{i,l} \cdot \rho_{i,l})}{\rho_{i,g} (\dot{V}_i + \dot{V}_{Gg})} \quad (2.2)$$

mit

- $\dot{V}_{i,l}$ Volumenstrom der injizierten flüssigen Beimengung i , z. B. in mL/min
 $\rho_{i,l}$ Dichte der flüssigen Komponente i bei der Temperatur, bei der das Gemisch hergestellt wird, z. B. in g/cm³
 $\rho_{i,g}$ Dichte der Komponente i in der Gasphase bei derselben Temperatur wie $\rho_{i,l}$, z. B. in g/cm³

Der relative Fehler der Injektionsverfahren wird in den zitierten Normen mit 5 % angegeben.

2.1.2.3 Permeationsmethode

Mit der Permeationsmethode lassen sich Prüf- und Kalibriergase aus organischen Komponenten im Konzentrationsbereich von mehreren mg/m³ bis wenigen µg/m³ herstellen. Es können sowohl Einzel- als auch Mehrkomponentengase hergestellt werden. Die Methode wird in verschiedenen Normen beschrieben [ASTM3609, ISO6145-10, VDI3490-9].

Die Apparatur besteht aus einer Einheit zur Erzeugung eines stabilen Grundgasstroms und einer Einheit zur Beimengung der Komponenten (Abbildung 2.4).

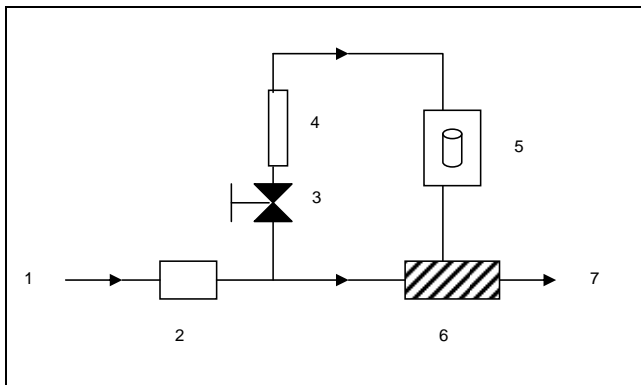


Abbildung 2.4: Schema der Apparatur zur Prüfgasherstellung nach der Permeationsmethode: (1) Grundgas, (2) Massenflussregler (MFC), (3) Nadelventil, (4) Rotameter, (5) Permeationsofen, (6) Mischkammer, (7) Kalibriergasausgang

Als Grundgas kann synthetische Luft oder zentral aufbereitete Außenluft genutzt werden. Der Grundgasstrom kann über einen thermischen Massenflussregler (2) stabil gehalten werden. Er wird in zwei Teilströme aufgeteilt. Während ein Teilstrom direkt in die Mischkammer (6) geleitet wird und zur Verdünnung des Gasgemisches sorgt, führt der zweite Teilstrom, der über ein Nadelventil und Durchflussmesser (3,4)

eingestellt wird, über den Permeationsofen zum Mischer. Im thermostatisierten Permeationsofen befinden sich die Permeationsröhrchen. Durch ihre Membran hindurch diffundiert die eingebrachte Komponente, wird vom vorbei strömenden Teilstrom aufgenommen und in die Mischkammer geleitet. Die sich in der Gasmischkammer einstellende Gaskonzentration lässt sich nach Gleichung (2.3) berechnen.

$$\beta_i = \frac{\dot{m}_i}{\dot{V}_g} \quad (2.3)$$

mit

- β_i Massenkonzentration der Komponente i im Prüfgas in mg/L
- \dot{m}_i Permeationsrate der Komponente i in mg/min
- \dot{V}_g Grundgasvolumenstrom in L/min

Die Permeationsrate ist u. a. von der enthaltenen Substanz, der Art und Größe der Membran und den Temperaturen beiderseits der Membran abhängig. Die rechnerische Ermittlung der Permeationsrate liefert nur unzureichend genaue Ergebnisse. Geeigneter ist dagegen die Wägung des Permeationsröhrchen in regelmäßigen Abständen. Aus den Massenbestimmungen m_i lässt sich die Massenabnahme Δm_i bestimmen und mit der Zeitdifferenz Δt die mittlere Permeationsrate \dot{m}_i nach Gleichung (2.4) berechnen.

$$\dot{m}_i = \frac{\Delta m_i}{\Delta t} \quad (2.4)$$

Somit ist die Herstellung primärer Prüfgase im Labor möglich, da alle Eingangsgrößen zur Ermittlung der Kalibriergaskonzentrationen auf SI-Einheiten rückführbar sind.

Grundsätzlich vorteilhaft gegenüber anderen Herstellungsmethoden für Prüfgase ist der einfache Versuchsaufbau und relativ geringe Anschaffungs- und Betriebskosten, wengleich es hier deutliche Unterschiede bei den Kosten für unkalibrierte (mit Abweichungen der Permeationsrate um bis zu $\pm 25\%$) und kalibrierte Röhrchen gibt. Es gibt verschiedene Anbieter auf diesem Prinzip basierender Generatoren. Für die Herstellung von Multikomponentengemischen ist es in der Regel erforderlich, mehrere Permeationsröhrchen in die Öfen einzubringen. Ansonsten wäre der apparative Aufwand zu groß. Da jedoch eine hohe Temperaturstabilität erzielt werden muss, darf das System nach Inbetriebnahme nicht mehr gestört werden. Somit kann die Zusammensetzung des Gasgemisches durch Entnahme bzw. Hinzufügen von Permeationsröhrchen nicht mehr verändert werden. In Anbetracht der Tatsache, dass die Einlaufzeit bis zum Erreichen stabiler Konzentrationen nicht selten mehrere Tage bis Wochen betragen kann [VDI2100-4], sollte eine Unterbrechung des Betriebs unbedingt vermieden werden. Die Stabilität muss durch Vergleichsmessungen, z. B. nach VDI 3490-5 [VDI3490-5], überprüft werden. Die Standardunsicherheit dieses Verfahrens wird zwischen 2 % [KNO01] und 5 % [VDI3490-9] angegeben.

Das Verfahren wird in Laboratorien viel angewandt, und es finden sich einige Publikationen zur Verwendung von Permeationsröhrchen. So werden etwaige Druckabhängigkeiten oder die Bildung von Sekundärprodukten aufgrund von Reaktionen zwischen der Komponente im Permeationsröhrchen mit der Trägergasluft, die durch die Membran in das Röhrchen permeiert, beschrieben [SCA70]. Ebenso wäre auch die Permeation von verdampften Komponenten aus anderen Röhrchen, die sich im gleichen Ofen befinden, denkbar. Moosbach und Hartkamp [MOO93] testeten Permeationsröhrchen aus verschiedenen Materialien bei Drücken zwischen 1000 und 3030 hPa. Sie fanden heraus, dass Permeation durch weiche Materialien, wie Silikongummi, durchaus vom Druck beeinflusst wird. Bei einer Verdoppelung des Drucks von 1000 auf 2000 hPa verringerte sich die Permeationsrate um 83 %. Solche Phänomene wurden bei PTFE, welches am häufigsten eingesetzt wird, allerdings nicht beobachtet. Relevanz haben diese Erkenntnisse jedoch vorwiegend bei Messungen in größeren Höhen, in denen Messeinrichtungen kalibriert werden müssen. Im Labor dürften diese Einflüsse kaum eine Rolle spielen.

2.1.2.4 Diffusionmethode

Der technische Aufbau dieses Verfahrens kommt dem Permeationsverfahren sehr nahe. Anstelle eines abgeschlossenen Permeationsröhrchens kommt ein mit der zu verdampfenden Komponente befülltes Diffusionsgefäß mit Diffusionsrohr zum Einsatz, welches in einen thermostatisierten Behälter eingebaut wird. Ein Diffusionsgefäß kann beispielsweise eine abgeschnittene und nach unten verschlossenen Pasteurpipette sein, wobei die sich nach oben verjüngende Spitze das Diffusionsrohr darstellt [VDI2100-4] oder aber ein mit einem Schraubverschluss bzw. Bördelkappe abgeschlossenes Glasvial, bei dem durch die Kappe eine Kapillare als Diffusionsrohr geführt wird. Mit diesem Verfahren können Kalibriergasgemische mit organischen Schadstoffkomponenten im Konzentrationsbereich von mg/m^3 , bei zusätzlicher Nachverdünnung im Konzentrationsbereich von $\mu\text{g/m}^3$ hergestellt werden [GAU99, KOM01, POS00].

Der thermostatisierte Behälter mit dem Diffusionsgefäß wird von einem Grundgasstrom durchströmt. Zusätzlich wird mit einem oder mehreren Verdünnungsgasströmen nachverdünnt. Entsprechend der Temperatur bildet sich in der Flüssigkeit der Dampfdruck aus. Es verdampft so viel Flüssigkeit bis der Partialdruck gleich dem Dampfdruck ist. Die Dampfmoleküle diffundieren zum oberen Ende des Diffusionsrohres und werden vom Grundgasstrom aufgenommen. Die Diffusionsrate ergibt sich aus dem Dampfdruck, dem ebenfalls von der Temperatur abhängigen Diffusionskoeffizienten der Substanz sowie den Abmessungen des Diffusionsrohres [GAU99, MCK57, POS00]. Der Vorgang lässt sich nach dem Fick'schen Diffusionsgesetz nach Gleichung (2.5) beschreiben.

$$\dot{m}_i = \frac{2,3 \cdot 3600 \cdot D_i \cdot M_i \cdot p_{tot} \cdot A}{R \cdot T \cdot l} \cdot \lg \frac{p_{tot}}{p_{tot} - p_{D,i}} \quad (2.5)$$

mit

- \dot{m}_i Diffusionsrate der Komponente i aus dem Diffusionsrohr in mg/h
- D_i Diffusionskoeffizient der Komponente i in cm^2/s
- M_i Molare Masse der Komponente i in g/mol
- p_{tot} Gesamtdruck in der Diffusionseinheit in kPa
- A Querschnitt des Diffusionsrohres in cm^2
- R Gaskonstante, $R = 8,3145 \text{ Nm/K mol}$
- T Thermostattemperatur in K
- l Länge der Diffusionsstrecke in cm
- $p_{D,i}$ Dampfdruck der Komponente i bei der Temperatur T in kPa

Die Bestimmung der Diffusionsrate erfolgt wie bei der Bestimmung der Permeationsrate durch Wägung. Da neben der Abhängigkeit der Diffusionsrate vom Dampfdruck der Substanz und somit von der Thermostattemperatur auch eine Abhängigkeit vom Luftdruck besteht, ist seine Erfassung ebenfalls erforderlich. Die durch Wägung bestimmte Diffusionsrate ist gegen den im Wägezeitraum herrschenden Luftdruck zu korrigieren (Gleichung (2.6)).

$$\dot{m}_{n,i} = \frac{60 \cdot m_i}{t} \cdot \frac{\lg \frac{p_n}{p_n - p_{D,i}}}{\lg \frac{\bar{p}}{\bar{p} - p_{D,i}}} \quad (2.6)$$

mit

- $\dot{m}_{n,i}$ Diffusionsrate der Komponente i bei $p_n = 101,3 \text{ kPa}$ in mg/h
- m_i durch Wägung ermittelte dosierte Masse Substanz in mg
- t Dosierzeit in min
- \bar{p} gemittelter Luftdruck während der Dosierzeit in kPa
- p_n Normluftdruck in kPa

Dieses Verfahren stellt eine mit einfachen Labormitteln aufzubauende, kostengünstige Dosiermöglichkeit dar, bei der die Berechnung der Dosierrate und damit der Kalibriergaskonzentration auf SI-Einheiten rückführbar ist. Für die Herstellung von Mehrkomponentengasen wird empfohlen, für jede zu dosierende Substanz eine separate Diffusionsdosiereinrichtung, d. h. mit eigenem Thermostat, vorzusehen [ISO6145-8]. Dagegen beschreiben Gautrois et al. [GAU99] eine Dosiervorrichtung, in der bis zu 18 Komponenten in entsprechenden Diffusionsvials eingestellt werden. Aber auch hier ist es wie beim Permeationsverfahren erforderlich, dass in den laufenden Betrieb nicht eingegriffen wird. Eine flexible Änderung der Kalibriergaszusammensetzung ist nicht möglich, ohne den kompletten Betrieb zu unterbrechen.

Die Angaben der relativen Unsicherheiten in Bezug auf die Diffusionsrate sind stark substanzabhängig. Gautrois et al. [GAU99] geben Werte zwischen 1,4 % und 3,1 % für halogenierte Verbindungen an, Komenda et al [KOM01] berichten von

Abweichungen zwischen 0,2 % und 7,6 % für Monoterpene und zwischen 10,6 % und 22,6 % für Sesquiterpene, in der VDI-Richtlinie 2100-4 [VDI2100-4] wird für Benzol eine Abweichung von 0,6 % angegeben. Die Diffusionsraten wurden jeweils durch Wägung bestimmt.

2.1.2.5 Sättigungsmethode

Leicht kondensierbare Gase neigen zur Sorption an Grenzflächen. Prüfgase aus diesen Substanzen lassen sich durch statische Methoden schwer herstellen. Nahe der Sättigungsgrenze können sie auch nicht ohne Kondensation unter Druck gehalten werden. In solchen Fällen eignet sich die Anwendung der Sättigungsmethode.

Wird das Grundgas mit der kondensierten Phase einer Beimengung bei einer bestimmten Temperatur in direkten Kontakt gebracht, stellt sich ein von der Kontaktzeit abhängiger Sättigungszustand ein. Zur Beschleunigung des Vorgangs leitet man das Grundgas bei der Temperatur T_1 durch die kondensierte Phase und kühlt das Gas in einem Kondensator auf die Temperatur T_2 herunter, die unterhalb der Taupunkttemperatur liegen muss. Um mit Sicherheit Sättigung zu erreichen, muss die Temperaturdifferenz $T_1 - T_2$ hinreichend groß sein [VDI3490-13, ISO6145-9].

Am Kondensatorausgang sollte das Gas Kondensatortemperatur erreicht haben. Ihm wird noch ein Ausgleichsgefäß nachgeschaltet, um gegebenenfalls entstehende Aerosole aus dem Gasstrom abzutrennen. Das Ausgleichsgefäß muss dabei die gleiche Temperatur wie der Kondensator aufweisen.

Abbildung 2.5 zeigt eine Prinzipskizze des Verfahrens.

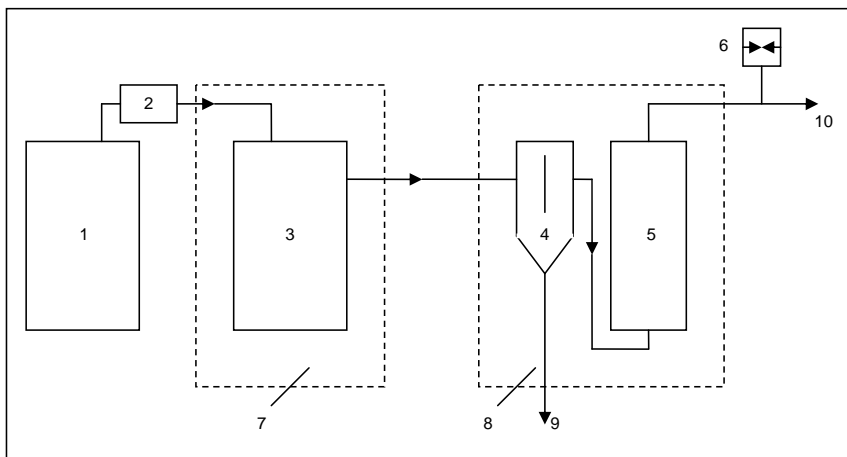


Abbildung 2.5: Verfahrensschema der Gaserzeugung nach dem Sättigungsverfahren: (1) Vorratsbehälter für Grundgas, (2) Schwebstoff-Filter, (3) Sättiger, (4) Kondensator, (5) Ausgleichsgefäß, (6) Druckmessgerät, (7) Thermostat (T_1), (8) Thermostat (T_2), (9) Kondensatorausgang, (10) Prüfgasausgang

Neben der Temperatur T_2 muss auch der Druck im Kondensator konstant gehalten werden. Damit lässt sich in guter Näherung der Volumenanteil ϕ_i der Komponente i

im Gas berechnen, der sich als Quotient aus dem Dampfdruck der Komponente $p_{D,i}$ bei der Temperatur T_2 und dem Druck im Kondensator ergibt (Gleichung (2.7)).

$$\phi_i = \frac{p_{D,i}}{p} \quad (2.7)$$

mit

- ϕ_i Volumenanteil der Komponente i im Grundgasstrom
- $p_{D,i}$ Dampfdruck der Komponente bei T_2 in kPa
- p Druck im Kondensator in kPa

In der Literatur wird der relative Fehler des Volumenanteils der Beimengung auf weniger als 1 % angegeben [VDI3490-13].

2.1.2.6 Verdampfungsmethode

Das in dieser Arbeit angewandte Verfahren beruht auf dem Prinzip der Verdampfung, bei dem die Beimengung in einem Behälter verdampft wird. Die verdampfte Komponente wird von einem eingeleiteten Grundgasstrom aus dem Gasraum aufgenommen und zu einer Mischkammer weitergeleitet. Das apparative Verfahren wird im Kapitel 1 und die Herleitung des Verfahrensmodells im Abschnitt 2.3 beschrieben. Ein technisches Verfahren ist bisher in noch keiner Norm bzw. Richtlinie erwähnt.

2.1.2.7 Elektrochemische Verfahren

Dieses Verfahren ist der Vollständigkeit halber aufgeführt und soll nicht weiter ausgeführt werden, da es im Wesentlichen darauf abzielt, Prüfgasgemische aus anorganischen Komponenten herzustellen und auf die Gase Sauerstoff (O_2), Wasserstoff (H_2), Cyanwasserstoff (HCN), Schwefelwasserstoff (H_2S), Chlor (Cl_2), Brom (Br_2), Chlordioxid (ClO_2), Ammoniak (NH_3), Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoff (N_2), Kohlenstoffdioxid (CO_2), Phosphorwasserstoff (PH_3), Arsenwasserstoff (AsH_3) und Ozon (O_3) beschränkt ist. Die jeweilige Kalibrierkomponente wird elektrochemisch erzeugt und in einen Grundgasstrom eingespeist. Durch Änderung des Gasstroms oder der durch den Zellelektolyten geleiteten Ladung lässt sich die Zusammensetzung des Gasgemischs ändern. Es sei hier auf die Literatur verwiesen [BAR81, ISO6145-11].

2.2 Gegenüberstellung der Verfahren

Im vorangegangenen Abschnitt sind eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von Kalibriergasen vorgestellt worden. Die Liste ist nicht vollständig. Es handelt sich vielmehr um Verfahren, für die Geräteausführungen kommerziell angeboten werden bzw. die im Labor mit einfachen Mitteln realisierbar sind.

Der grundsätzliche Vorteil dynamischer Systeme liegt darin, definierte Gasgemische konstant und stabil über einen längeren Zeitraum bereit zu stellen. Besonders attraktiv ist diese Eigenschaft für die Durchführung von Langzeitversuchen. Dabei

kommen Versuche in Betracht, bei denen eine Schadgasatmosphäre dauerhaft aufrechterhalten werden muss. Mit dem in dieser Arbeit beschriebenen System wurde für einen zweigeteilten Materialtest die Gasproduktion eines vierkomponentigen Gasgemischs über einen Monat aufrechterhalten. Dabei wurde ein Baumaterial dieser Gasatmosphäre ausgesetzt und dessen Aufnahmekapazität für die Gaskomponenten untersucht. Der Versuch wird in Abschnitt 7.2.1 ausführlich beschrieben. Durch die richtige Auswahl der Kammergröße und der Einstellung eines geeigneten Luftwechsels erlauben dynamische Verfahren eine recht gute Nachbildung realer Räume, in denen solche Materialien eingebaut werden.

Interessant ist die Möglichkeit, komplexe Gasgemische herstellen zu können, die ein breites Spektrum an Substanzen und Substanzklassen abdecken. Grundsätzlich sind die meisten dynamischen Verfahren aus Abschnitt 2.1 dafür geeignet, doch überwiegen bei einigen die Nachteile, die zur Überlegung führten, ein eigenes Verfahren zu entwickeln.

Ein wichtiger Anspruch, der an ein solches Verfahren gestellt wird, ist eine flexible Generierung eines Substanzgasgemisches. Dazu gehört, dass jede Komponente einzeln in die Gasphase gebracht werden kann und dass sie vor der endgültigen Vereinigung mit den anderen Komponenten in der Mischkammer keinen Kontakt mit ihnen hat. Unerwünschte chemische Reaktionen sollen so vermieden werden. Vorteilhaft ist auch, wenn jeder Bestandteil des Gasgemisches zu jedem Zeitpunkt zugeschaltet bzw. abgekoppelt werden könnte, ohne dass auf das im Gleichgewicht stehende System ein störender Einfluss ausgeübt wird. Das kann bei Versuchen vonnöten sein, bei denen beispielsweise Reaktionen von fremd eingeleiteten Gasen mit den Komponenten des erzeugten Gasgemisches untersucht werden und man den Einfluss bestimmter Substanzen an den Reaktionen bestimmen möchte. Atmosphärenprozesse könnten auf diese Weise simuliert und untersucht werden. Die Reaktion von VOC-Gasen mit Ozon ist beispielsweise Gegenstand zahlreicher veröffentlichter Untersuchungen [COL08, KOC00, WES04].

Die genannten Ansprüche können prinzipiell von fast allen in Abschnitt 2.1 genannten Verfahren bedient werden. Problematisch ist jedoch meist, dass der apparative Aufbau sehr umfangreich und aufwendig gestaltet werden müsste, um ihnen zu entsprechen. Injektions- Permeations- und Diffusionsverfahren werden in der Praxis häufig angewandt. Für Gasgemische aus wenigen Komponenten sind sie ideal, da es Vorrichtungen gibt, die z. B. mehr als eine Injektionsspritze bzw. Permeations- oder Diffusionsöfen aufweisen – bei den meisten Geräten drei bis fünf. In diesem Bereich könnten die Komponenten einzeln in die Gasphase gebracht werden. Zusammensetzungen, die über diese Anzahl an Substanzen hinaus gehen, können je nach Verfahren nur durch Vereinigung von Permeations-/ Diffusionsröhrchen im Ofen bzw. durch mehrkomponentige Vorgemische in der Injektionsspritze hergestellt werden. Im letzteren Fall sind die Konzentrationsverhältnisse im Gemisch im Vorhinein vorgegeben. Reaktionen der Stoffe untereinander sind generell nicht auszuschließen, und es ist folglich auch nicht möglich, einzelne Verbindungen dann noch einzeln zu verdampfen. Besondere Bedeutung kommt der Handhabung der Spritze zu. Jegliche thermische Änderung

hat Auswirkungen auf das aufgezogene Substanzvolumen und verursacht so Schwankungen bei der injizierten Substanzmenge.

Die Vereinigung mehrerer Permeations- oder Diffusionsröhrchen in einem Ofen ist nicht ungewöhnlich. Da im Falle des Permeationsverfahrens mit Einlaufzeiten von Tagen bis Wochen (Abschnitt 2.1.2.3) gerechnet werden muss, würde jedes Öffnen des Ofens zum Entfernen oder Hinzufügen von Röhrchen die Gasproduktion nachhaltig stören.

Das Mischen von Gasströmen (Abschnitt 2.1.2.1) kann sehr kostenintensiv sein, wenn hierfür Druckgasflaschen mit zertifizierten Prüfgasen verwendet werden müssen.

Somit kommen als Verfahren der Wahl die Sättigungs- oder Verdampfungsmethode in Frage. Nachteilig beim Sättigungsverfahren wird hier angesehen, dass hinter dem Sättiger noch Kondensoren sowie Ausgleichsbehälter nachgeschaltet werden, um eine hinreichend gute Sättigung zu erreichen und Aerosole im Abgasstrom ausschließen zu können (Abschnitt 2.1.2.5). Gaskonzentrationen im Spurenbereich sind nach dieser Vorgehensweise nur mit ausreichend großer Temperaturdifferenz T_1-T_2 und/oder aufwendiger Nachverdünnung realisierbar.

Für das hier entwickelte Verfahren wird die Verdampfungsmethode gewählt. Wesentlicher Unterschied zur Sättigungsmethode ist, dass der Grundgasstrom nicht durch die kondensierte Phase der Beimengung geleitet wird. Die Sättigung des Grundgasstroms wird dadurch erreicht, dass das Grundgas bzw. der Trägergasstrom mit einem sehr kleinen Volumenstrom in das die Substanz beinhaltende Fläschchen geleitet wird, wodurch seine Verweilzeit sehr groß wird und so die Sättigung des Grundgasstromes mit der zu verdampfenden Komponente erreicht werden kann.

In der Tabelle 2.1 werden die beschriebenen Verfahren noch einmal zusammengefasst und in der Abbildung 2.6 erfolgt eine Einordnung der Verdampfungsmethode in die Reihe der anderen Verfahren.

Tabelle 2.1: Zusammenfassende Übersicht über die beschriebenen gängigen Herstellungsverfahren für Prüfgase

Verfahren	Literatur	Komponenten	Massenkonz.	rel. Unsicherheit
Gravimetrische Verfahren	VDI 2100-4 VDI 3490-4 ISO 6142	abh. vom Dampfdruck bei Verwendungstemperatur		< 1 %
Mischen von Gasströmen	VDI 3490-17	C1-C10		< 5 %
kontinuierliche Injektion	VDI 3490-8 ISO 6145-4	C1-C10	> 1 mg/m ³	5%
Permeation	ASTM D 3609 VDI 3490-9 ISO 6145-10 Knopf	C3-C10	10 ⁻³ -100 mg/m ³	2-5 %
Diffusion	VDI 2100-4 Gautrois Komenda Possanzini		10 ⁻³ -100 mg/m ³	0,6-22,6 % abh. von Stoffgruppe
Sättigung	VDI 3490-13	ab C5, jedoch meist leicht kondensierbare Verbindungen	> 1 %	1%

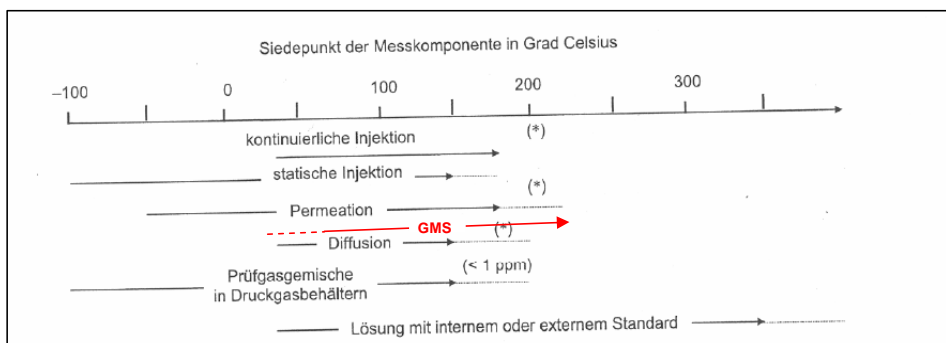


Abbildung 2.6: Einordnung des Gasmischsystems (GMS) in die gängigen Herstellungsverfahren für Prüfgase [aus: VDI2100-4]

Die Leistungsfähigkeit des GMS wird im Verlauf dieser Arbeit für den in der Abbildung 2.6 eingezeichneten Siedebereich bestätigt. Hier dargestellt ist der Bereich von Benzol (Sdp. = 80 °C) bis n-Tridecan (Sdp. = 235 °C). Das Verfahren

wäre ferner in der Lage, Stoffe mit noch niedrigeren Siedepunkten zuverlässig zu verdampfen, wenn geringe Kühltemperaturen und kleine Trägergasflüsse eingestellt würden. Das Erzielen sehr kleiner Trägergasflüsse ist einer der entscheidenden Vorteile des vorliegenden Verfahrens. Bis zu welchem unteren Siedebereich noch zuverlässig gearbeitet werden kann, wurde nicht untersucht. Die gestrichelte Linie in der Abbildung deutet lediglich eine Tendenz an.

Für Stoffe mit höherem Siedepunkt als der von n-Tridecan sind die Grenzen des vorliegenden Verfahrens früher erreicht. Das liegt daran, dass für die Verdampfung verhältnismäßig hohe Temperaturen angelegt werden müssten. Diese können mit der Temperierung durch Peltierelemente (vgl. Abschnitt 4.2) nicht erreicht werden.

2.3 Herleitung eines Modells zur Berechnung der Konzentrationen im Gasgemisch

Das Prinzip des in dieser Arbeit behandelten Verfahrens zur Herstellung langzeitstabiler VOC-Gasgemische beruht auf der Verdampfung von Reinsubstanzen, der anschließenden Aufnahme der in die Gasphase übergetretenen Substanzmoleküle von einem Grundgas- bzw. Trägergasstrom und der Vereinigung aller Komponentenströme in einer Mischkammer, in der schließlich eine Verdünnung erfolgt. Bei der Arbeit mit dem System ist es sinnvoll, die gewünschten Gaskonzentrationen, die sich in der Gasmischkammer einstellen, im Voraus berechnen zu können und somit zu wissen, welche Einstellungen vorzunehmen sind. In diesem Abschnitt wird ein Modell hergeleitet, welches den Anwender in diese Lage versetzen soll. Ausgehend von dem Vorgang der Verdampfung in den temperierten Substanzbehältern bis hin zu der Vereinigung der verschiedenen Substanzgase in der Mischkammer wird versucht, jeden auf das Gas wirkenden Einfluss in das Modell mit einzubeziehen, um eine möglichst genaue Berechnung durchführen zu können.

Eine Berechnung der Gaskonzentration, die die realen Bedingungen, die im System herrschen, erfasst, ist nahezu unmöglich. Dafür ist die Thermodynamik der Gase zu komplex. Es ist mittlerweile aber schon gut möglich, die realen Bedingungen sehr nah theoretisch zu erfassen bzw. zu beschreiben. Die Bemühungen, das pVT -Verhalten eines Gases zu beschreiben, gehen bis in das 17. Jahrhundert zurück und sind eng mit der Entwicklung einer quantitativen Temperaturskala verknüpft. Boyle fand 1661, dass für ein reines Gas bei konstanter Temperatur das Produkt $p \cdot V$ konstant ist (Boyle-Mariotte'sches Gesetz) [BOY62, MAR76] und lediglich eine Funktion der Temperatur. Bei der Wahl eines geeigneten Temperaturmaßes hängt sie dann linear von der Temperatur ab. Dieses Maß wurde nun so gewählt, dass die Temperaturfunktion von Boyle linear wurde. Gay-Lussac fand 1802, dass sie unabhängig von dem betrachteten Gas sei. Er bemerkte auch, dass $p \cdot V$ gegen den Grenzwert 0 strebt, wenn sich die Temperatur nach der heutigen Temperaturskala dem Wert $T = -273,15 \text{ °C}$ nähert [GAY02]. Thomson, der spätere Lord Kelvin schlug schließlich vor, diesen Temperaturpunkt als den Nullpunkt der nach ihm benannten absoluten Temperaturskala festzulegen [THO48]. Bei geeigneter Temperaturskala ist $p \cdot V/T$ eine Konstante, die als allgemeine Gaskonstante von Avogadro um 1800 eingeführt wurde, der bereits 1811 die Vermutung aussprach, dass gleiche Volumina

idealer Gase bei gleichem p und T die gleiche Zahl von Teilchen enthalten [AVO11]. Sie sei unabhängig vom betrachteten Gas und beträgt nach heutigen Messungen $R = 8,314510 \text{ J (mol K)}^{-1}$ [ATK06]. Die Zahl der Teilchen, auf die sich diese Konstante bezieht – 1 mol – ist heute nach Avogadro benannt und lautet

$$N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}. \quad (2.8)$$

Die allgemeine Gaskonstante ist andererseits die auf ein Mol bzw. N_A Moleküle bezogene Boltzmannkonstante

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1,380658 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}, \quad (2.9)$$

die sich auf ein Molekül bezieht.

Das ideale Gasgesetz lautet somit

$$p \cdot V_m = R \cdot T, \text{ mit } V_m = \frac{V}{n} \quad (2.10)$$

Damit lassen sich reale Gase nur in einem sehr begrenzten Bereich bei niedrigen Drücken und hohen Temperaturen modellieren. Das ideale Gasgesetz beschreibt eher das Grenzverhalten realer Gase [PFE04]. Erst die Erweiterung des Gesetzes, die van der Waals vorgeschlagen hatte, ließ eine bessere Beschreibung von Gasen unter realen Bedingungen zu. Was das ideale Gasgesetz vernachlässigt, ist, dass Gase einerseits ein Eigenvolumen b besitzen und sich somit nur im Volumenanteil $V_m - b$ bewegen. Der Druck hängt sowohl von der Stoßhäufigkeit als auch von der Stoßkraft der Moleküle auf die Wände ab. Beide Größen werden durch die zwischenmolekulare Anziehung erniedrigt, und zwar jeweils proportional zur Teilchenkonzentration im Volumen, n/V . Auf diese Weise ist die Druckerniedrigung proportional zum Quadrat dieser Konzentration, und man schreibt $-a(n/V)^2 = -a/V_m^2$ [ATK06] (Gleichung 2.11).

$$p = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (2.11)$$

Das Gesetz von van der Waals beschreibt das Verhalten von Gasen unter realen Bedingungen schon besser, jedoch sind die Parameter a und b empirischer Natur und nur für einige wenige Verbindungen tabelliert zu finden.

Das van-der-Waals'sche Gesetz (vdWG) ist in den darauffolgenden Jahrzehnten nach seiner Publikation immer weiter entwickelt bzw. ergänzt worden. Hier sei auf einige wichtige Modifikationen verwiesen, wie der Redlich-Kwong-Gleichung (RKG), die eine Temperaturabhängigkeit im zweiten, attraktiven Term der vdW-Gleichung einführt [RED49], der Soave-Redlich-Kwong-Gleichung (SRKG), in der zusätzlich noch die Verteilung von Stoffen in Gemischen berücksichtigt wird [SOA72] sowie die Peng-Robinson-Gleichung (PRG), die eine Abwandlung der SRK-Gleichung darstellt

[PEN76]. Auch diese Gleichungen werden für die Entwicklung des Berechnungsmodells wegen ihrer empirisch zu ermittelnden Größen in dieser Arbeit nicht herangezogen. Für weitergehende Informationen sei auf die Literatur [ABB73, DOH94, MAR79] verwiesen.

Es gilt: Ein Gas verhält sich ideal, wenn die Moleküle weit voneinander entfernt sind, so dass zwischenmolekulare Wechselwirkungen ohne Einfluss sind. Das ist im Falle geringen Drucks gegeben [ATK06]. Für das Gasmischsystem wird dieser Zustand angenommen, so dass zur Herleitung einer überschaubaren und handhabbaren Berechnungsformel zur Ermittlung der notwendigen Einstellparameter an der Anlage das ideale Gasgesetz als Grundlage herangezogen werden kann. Wie aus den vorangegangenen Ausführungen hervorgeht, kann dieses Modell die realen Bedingungen nicht exakt abbilden. Daher wird als Arbeitsschritt der Verfahrensvalidierung über den Vorgang der Wägung der Substanzfläschchen die während des Betriebs verdampfte Substanzmasse bestimmt. Somit kann die Gaskonzentration auf die Masse zurückgeführt werden, und man wäre in der Lage ein primäres Gasgemisch zu erzeugen. Die Rückführbarkeit aller Einflussgrößen eines Kalibriergasherstellungsverfahrens auf SI-Einheiten ist eine grundsätzliche Voraussetzung [VDI2100-4, ISO6142].

Zur Herleitung der Berechnungsformel werden im Folgenden die Vorgänge – soweit möglich – im GMS nachvollzogen. Kernstück der Anlage sind die Verdampfungsmodule, die im Abschnitt 4.1 erklärt werden. In jedem dieser Module können maximal 16 Substanzfläschchen eingestellt werden. Da sich in jedem Fläschchen immer nur eine einzelne Komponente in Reinform befindet und verdampft wird, gelten die nachstehenden Annahmen für jede der Komponenten.

Bei einem Stoff, der sich in einem abgeschlossenen System befindet, treten Moleküle aus der kondensierten Phase in den sich darüber befindlichen Gasraum über und umgekehrt. Nach einer gewissen Zeit stellt sich zwischen Gas- und Flüssigphase ein Sättigungsgleichgewicht ein. Es gilt das ideale Gasgesetz (Gleichung (2.10)).

Die verdampften Moleküle üben im Gasraum einen Druck auf die Behälterwand aus (Dampfdruck), der mit steigender Temperatur größer wird und umgekehrt. Im Gleichgewichtszustand nennt man den dann herrschenden Dampfdruck Sättigungsdampfdruck [RIE99]. Den Zusammenhang zwischen Temperatur und Sättigungsdampfdruck gibt die Dampfdruckkurve an (Abschnitt 2.3.1). Wird Gleichung (2.10) umgeformt, der Partialdruck p durch den Sättigungsdampfdruck $p_{D,i}$ ersetzt und die molare Masse M_i eingeführt, lässt sich die Massenkonzentration β_i der Komponente i berechnen (Gleichung (2.12)).

$$\beta_i = \frac{p_{D,i} \cdot M_i}{R \cdot T} \quad (2.12)$$

mit

- β_i verdampfende Masse der Komponente i pro Gasraumvolumen in g/L
 $p_{D,i}$ Sättigungsdampfdruck der Komponente i in bar
 M_i Molmasse der Komponente i in g/mol
 R universelle Gaskonstante $R = 0,083143$ bar L/K mol
 T Temperatur in K

Die Massenkonzentration β_i entspricht erklärtermaßen der Konzentration, die sich im Gasraum über der Flüssigkeit im abgeschlossenen Substanzfläschchen einstellt. Damit das Gas kontinuierlich aus dem Substanzfläschchen ausgetragen werden kann, wird ein Trägergas benötigt. Dafür wird Stickstoff verwendet. Folglich herrscht Gasaustausch in dem Fläschchen, der das Sättigungsgleichgewicht stört. Der Dampfdruck wird somit kleiner als der Sättigungsdampfdruck – es liegt kein Gleichgewicht mehr vor – und die Flüssigkeit verdampft kontinuierlich. Das stellt den ersten Verdünnungsschritt dar, der die Konzentration, die aus Gleichung (2.12) hervorgeht, herabsetzt, einerseits durch das Einleiten des Stickstoffs, andererseits durch den Dampfdruck unterhalb des Sättigungsdampfdrucks. Die Verdünnung durch das Trägergas wird durch Einführung des hinzugefügten Gasvolumenanteils α repräsentiert. Er ist das Verhältnis des eintretenden Trägergasvolumens zum Volumen des Gasraums und wird dem Gasraumvolumen hinzuaddiert. Er ist die dimensionslose Angabe der Luftaustauschrate n , die sich pro Zeiteinheit einstellt. Es ergibt sich die reduzierte Massenkonzentration $\beta_{i,red}$:

$$\beta_{i,red} = \frac{\beta_i}{1 + \alpha} \quad (2.13)$$

mit

- $\beta_{i,red}$ reduzierte Massenkonzentration der Komponente i in mg/mL
 α Verdünnungszahl

Die Luftaustauschrate n ist in seiner Definition das Verhältnis aus dem Volumenstrom des Trägergases zum Volumen des Gasraums und daher dimensionsbehaftet. Letztlich repräsentiert die Luftwechselrate aber nichts Anderes als die Ersetzung eines Volumenteils im Verhältnis zum Gesamtvolumen, entspricht somit dem ausgetauschten Volumenanteil. Es muss jedoch stets beachtet werden, dass dieser Austausch erst nach einer bestimmten Zeit (z. B. 1 h) abgeschlossen sein wird. Die Verdünnung des durch Verdampfung entstehenden Substanzgases, die $\beta_{i,red}$ beschreibt, kann demnach erst nach Ablauf dieser Zeit als tatsächlich erfolgt angesehen werden. Sie muss mit angegeben werden.

Das Trägergas nimmt das Substanzgas aus dem Gasraum auf und transportiert es aus dem Substanzfläschchen. Unter Einbeziehung des Trägergasvolumenstromes $\dot{V}_{Träger}$ erhält man die Verdampfungsrate \dot{m}_i :

$$\dot{m}_i = (\beta_{i,red} \cdot \dot{V}_{Träger}) \cdot 10^3 \quad (2.14)$$

mit

\dot{m}_i Verdampfungsrate von Komponente i in $\mu\text{g/h}$

$\dot{V}_{Träger}$ Trägergasvolumenstrom in L/h

Das Substanzgas-Trägergasgemisch wird nun über Transferkapillaren in die Gasmischkammer geleitet. Je nach beförderter Komponente wird das Gemisch durch untemperierte Transferkapillaren, die der Umgebungstemperatur ausgesetzt sind, geleitet oder durch temperierte Edelstahlkapillaren. Letztere werden dann verwendet, wenn die Komponente über Raumtemperatur in der Verdampfungseinheit verdampft wird und daher die Gefahr besteht, dass sie später in der Transferkapillare wieder auskondensiert. In jedem Fall besteht eine Temperaturdifferenz zwischen der Verdampfungstemperatur und der Temperatur in den Transferleitungen. Daher verändert sich auch das molare Volumen des Substanzgases, es wird bei zunehmender Temperatur aufgrund der stärkeren Molekülbewegung viskoser und umgekehrt. Daraus folgt eine Veränderung des Volumenstroms durch die Leitungen, so dass pro Zeiteinheit eine zum ursprünglich einkalkulierten Trägergasvolumenstrom unterschiedliche Substanzmasse in die Gasmischkammer geleitet wird. Dem wird wie folgt Rechnung getragen: Nach dem allgemeinen Gasgesetz gilt unter der Annahme eines konstanten Drucks p in den Leitungen, dass sich bei Temperaturänderung das molare Volumen wegen $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ ändert und damit auch die Massenkonzentration β_i .

Es gilt:
$$\beta_{i,1} = \frac{M_i}{R} \frac{p_{D,i,1}}{T_1} \text{ und } \beta_{i,2} = \frac{M_i}{R} \frac{p_{D,i,2}}{T_2} \quad (2.15)$$

wegen $p_{D,i,1} = p_{D,i,2}$ wird:
$$\beta_{i,1} \cdot \frac{R}{M_i} \cdot T_1 = \beta_{i,2} \cdot \frac{R}{M_i} \cdot T_2 \quad (2.16)$$

Damit gilt:
$$\frac{\beta_{i,2}}{\beta_{i,1}} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{bzw.} \quad \beta_{i,2} = \beta_{i,1} \cdot \frac{T_1}{T_2} \quad (2.17)$$

Daraus folgt für \dot{m}_i :
$$\dot{m}_i = \beta_{i,red} \cdot \frac{T_1}{T_2} \cdot \dot{V}_{Träger} \cdot 10^3 \quad (2.18)$$

mit

T_1 Verdampfungstemperatur in K

T_2 Temperatur in Transferkapillare in K

Der damit gegen die Differenz zwischen Verdampfungs- und Leitungstemperatur korrigierte Massenstrom gelangt abschließend in die Gasmischkammer, in der er weiter verdünnt wird. In ihr wird ein beliebig großer Verdünnungsgasstrom aus befeuchteter Luft eingeleitet. Sein Volumenstrom \dot{V}_{Verd} geht in die Gleichung (2.19b) zur Berechnung der Endkonzentration $\beta_{i,end}$ durch folgende Beziehung ein:

$$\dot{m} = \beta_{i,end} \cdot \dot{V}_{Verd} \cdot 10^{-3} = \beta_{i,red} \cdot \frac{T_1}{T_2} \cdot \dot{V}_{Träger} \cdot 10^3. \quad (2.19a)$$

Abschließend soll noch ein weiterer Aspekt bezüglich der in die Vorratsfläschchen eingefüllten Reinsubstanzen betrachtet werden. Die Komponenten sollten in der

höchstmöglichen Reinheit vorliegen, die erhältlich ist. Bei einer hochreinen Substanz spiegelt die Entropie die Anzahl der für die Moleküle verfügbaren Mikrozustände wider. Der Dampfdruck zeigt das Bestreben des Systems, einen Zustand größerer Entropie zu erreichen, indem der weniger geordnete Dampf gebildet wird. Durch Zugabe einer zweiten Komponente bzw. bei Anwesenheit einer Verunreinigung entsteht ein zusätzlicher Entropiebeitrag. Dadurch ist schon in der flüssigen Phase eine größere Entropie als im Fall des reinen Stoffs erreicht, und das Bestreben zur Verdampfung ist geringer. Das macht sich in Form einer Dampfdruckerniedrigung des Stoffs bemerkbar [ATK06]. Weil sie kolligativ, also nur von der Teilchenzahl des gelösten Stoffes abhängig ist und nicht von dessen chemischen Eigenschaften, ist es unerheblich, um welche Störstoffe es sich genau handelt. Um der Dampfdruckerniedrigung, die ja auch eine direkte Erniedrigung der Gaskonzentration zur Folge hat, Rechnung zu tragen, wird in die Gleichung die Reinheit P_i der zu verdampfenden Komponente i eingerechnet. Somit werden die Massenanteile sämtlicher Stoffe der Verunreinigung berücksichtigt.

Die abschließende Gleichung zur Berechnung der Gaskonzentration einer Komponente i in der Gasmischkammer lautet:

$$\beta_{i,end} = \frac{P_{D,i} \cdot M_i \cdot \left(\frac{P_i[\%]}{100\%} \right)}{R \cdot T_1 \cdot (1 + \alpha)} \cdot \frac{\dot{V}_{Träger}}{\dot{V}_{Verd}} \cdot \frac{T_1}{T_2} \cdot 10^9 \quad (2.19b)$$

mit

$\beta_{i,end}$ Gaskonzentration der Komponente i in der GMK in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

P_i Reinheit der Substanz in %

\dot{V}_{Verd} Verdünnungsgasvolumenstrom in der GMK in L/h

2.3.1 Berechnung des Dampfdrucks bei beliebigen Verdampfungs-temperaturen

Zur Anwendung der Gleichung (2.19b) ist es notwendig, den Dampfdruck bzw. Sättigungsdampfdruck jeder Substanz bei einer beliebigen Verdampfungs-temperatur zu kennen. Werte für Sättigungsdampfdrücke für eine Vielzahl von Verbindungen sind tabelliert erhältlich. In der Regel gelten die dortigen Angaben nur für bestimmte Temperaturen. Sämtliche Werte dazwischen müssen berechnet werden. Grundsätzlich muss man sich dabei im Klaren darüber sein, dass die tabellierten Werte empirisch gewonnen wurden und zwischen den Tabellenwerken schwanken können. Somit ist ein gewisser, nicht quantifizierbarer Fehler bei jeder Berechnung vorhanden. Für die Berechnung der Dampfdrücke wurden Werte aus verschiedenen Quellen verwendet [IFA, LID95, MER, THI]. Für die in dieser Arbeit verwendeten Stoffe konnten jedoch keine Unterschiede zwischen den jeweiligen Angaben festgestellt werden.

Grundlage für die Ermittlung der Dampfdrücke ist die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung (Gleichung (2.20)).

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_v H}{\Delta V \cdot T} \quad (2.20)$$

mit

p Partialdruck des Gases in Pa

T Temperatur in K

$\Delta_v H$ molare Verdampfungsenthalpie in J/mol

ΔV Volumendifferenz zwischen den zwei vorliegenden Phasen ($V_g - V_l$) in m³

V_g Volumen der Gasphase in m³

V_l Volumen der Flüssigphase in m³.

Gleichung (2.20) bezieht sich auf Zweiphasensysteme, im vorliegenden Fall auf den Übergang zwischen der flüssigen in die gasförmige Phase. Weil das Molvolumen eines Gases viel größer ist als das einer Flüssigkeit, gilt $V_l \ll V_g$, und es kann für ΔV vereinfacht angenommen werden:

$$\Delta V = V_g = \frac{R \cdot T}{p} \quad (2.21)$$

Eingesetzt in Gleichung (2.20) erhält man

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_v H \cdot p}{R \cdot T^2} \quad (2.22)$$

Ziel ist es, einen beliebigen Dampfdruck bei einer bestimmten Temperatur zu ermitteln. Dazu braucht man einen bekannten Ausgangswert p_0 , der bei der Temperatur T_0 vorliegt, z. B. aus Tabellenwerken. Die Gleichung (2.22) lässt sich nach Trennung der Variablen integrieren:

$$\int_{p_0}^p \frac{1}{p} dp = \frac{\Delta_v H}{R} \int_{T_0}^T \frac{1}{T^2} dT \quad (2.23)$$

$$\Leftrightarrow [\ln p]_{p_0}^p = -\frac{\Delta_v H}{R} \left[\frac{1}{T} \right]_{T_0}^T \quad (2.24)$$

$$\Leftrightarrow \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = -\frac{\Delta_v H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2.25)$$

Durch Umformung nach $p(T)$ erhält man:

$$p(T) = p_0 \cdot \exp\left[-\frac{\Delta_v H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (2.26)$$

mit

$p(T)$ temperaturabhängiger Dampfdruck in Pa

p_0 Dampfdruck bei T_0 in Pa

$\Delta_v H$ Verdampfungsenthalpie in J/mol

T Temperatur, bei der der gesuchte Dampfdruck $p(T)$ herrscht

T_0 Temperatur, bei der p_0 und $\Delta_v H$ herrschen

In Gleichung (2.24) erkennt man die Proportionalität bei Anwesenheit von gasförmiger und flüssiger Phase:

$$\ln p \sim \frac{1}{T} \quad (2.27)$$

Mit Hilfe dieser Proportionalität ist es möglich, aus wenigen tabellierten Werten, wie Dampf- und Siedepunkte, einen linearen Kurvenverlauf des Dampfdrucks zu erhalten (Abbildung 2.7). Über die allgemeine Geradengleichung $y = (m \cdot x) + b$ mit der Steigung m und dem Achsenabschnitt b erhält man die Form

$$\ln p = m \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + b \quad (2.28)$$

Einsetzen von $m = \frac{(\ln p_2 - \ln p_1)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$ in Gleichung (2.28) liefert den Wert für den

vertikalen Achsenabschnitt b :

$$b = \ln p_1 - \left[\left(\frac{\ln p_2 - \ln p_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \right) \cdot \frac{1}{T_1} \right]. \quad (2.29)$$

Mit Hilfe dieser ermittelten Geradengleichung ist es nun möglich, für jede Temperatur im Bereich zwischen Schmelz- und Siedepunkt (bei Normaldruck) den logarithmierten Dampfdruck zu berechnen. Über die Funktion e^x lässt er sich in die unlogarithmierte Form überführen. Diese Werte für die entsprechenden Dampfdrücke lassen sich über die Temperatur auftragen und ergeben die für die Substanz spezifische Dampfdruckkurve (Abbildung 2.7). Die Rechenoperationen können leicht mit einem Tabellenkalkulationsprogramm durchgeführt werden.

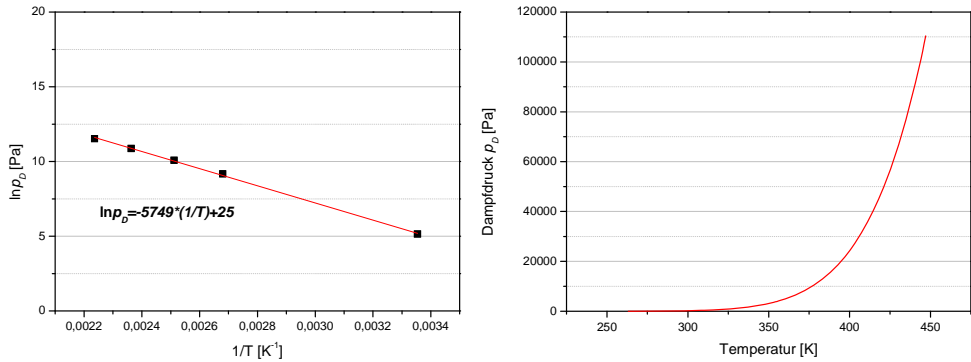


Abbildung 2.7: Logarithmierte und unlogarithmierte Dampfdruckkurve am Beispiel n-Decan

3 Untersuchungsmethoden

3.1 Durchführung der chemischen Analysen

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungsmethoden beschrieben. Sie dienen der Überprüfung der Gasmischkonzentration. Es wird auf die Probenahme des Gasgemisches mit Thermodesorptionsröhrchen, der Auswahl des Adsorbens bis hin zur Vermessung mittels Gaschromatographie und Auswertung der Messungen eingegangen.

3.1.1 Probenahme

Die Gasprobenahme erfolgt mit einem mit einem Adsorbens gefüllten Thermodesorptionsröhrchen (TDS-Röhrchen) aus Glas (Abbildung 3.1).



Abbildung 3.1: TDS-Röhrchen mit Adsorbens (hier: Tenax TA®)

Die Gasproben werden direkt der Gasmischkammer entnommen. Dafür wird das TDS-Röhrchen durch einen Probenahmeport des Edelstahlanschlusssrings geschoben und nach außen durch Anziehen einer Überwurfmutter mit Dichtkonus aus PTFE abgedichtet. Mittels eines aus Massenflussreglern aufgebauten Pumpensystems wird ein definierter Saugstrom durch das Sorbens gezogen (Abbildung 3.2).

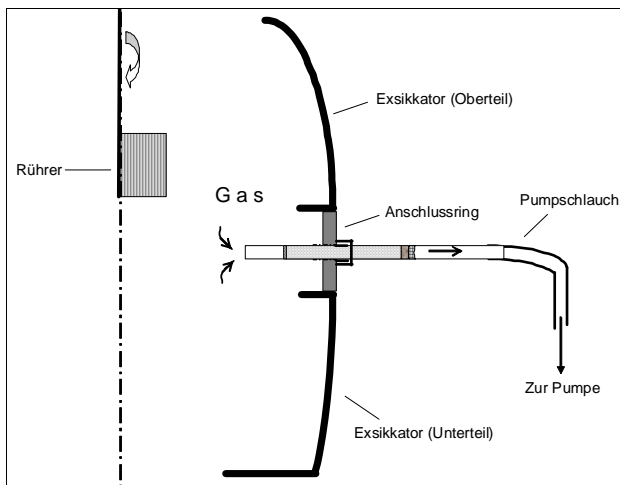


Abbildung 3.2: Skizze der Probenahme an der Gasmischkammer

Das Probenahmenvolumen kann am Pumpsystem individuell eingestellt werden. Es betrug 1-3 Liter bei einem Durchfluss von 100 mL/min (Tabelle 3.1). Je Probenahme wurden zwei Röhrchen beschickt. Auf diese Weise können Fehler beim Probenahmenvorgang aufgedeckt werden.

3.1.1.1 Wahl der Adsorbentien

Bei der Analyse der Gasproben muss eine hohe Zahl von Komponenten unterschiedlichster chemischer Verbindungsklassen in einem sehr weiten Konzentrationsbereich berücksichtigt werden. Neben einer hohen Adsorptionsrate zur Erzielung hoher Durchbruchvolumina¹ wird für das Adsorptionsmittel eine geringe Affinität zu Wasser erwartet. Die Desorption der angereicherten Komponenten von den eingesetzten Adsorbentien sollte ohne thermische Veränderung der Analyten und des Adsorbens und vollständig erfolgen können. Daher muss das eingesetzte Adsorptionsmaterial von hoher thermischer Stabilität sein und darf keinen eigenen Beitrag zum Untergrund der Analyse liefern (Blindwert). Die erwarteten Eigenschaften dürfen sich für eine große Anzahl von Analysen auch bei wiederholter Anwendung nicht verändern [HÜB96]. Diese Eigenschaften werden weitestgehend von Tenax TA[®] (Fa. Supelco, USA) erfüllt. Während der Versuchsvorbereitung hat sich gezeigt, dass sich die Gaskomponenten mit Ausnahme von Cyclohexan auf dem Sorbens anreichern, ohne bei dem festgelegten Probenahmenvolumen durchzubrechen. Es wurden Durchbruchversuche mit Tenax TA[®] gefüllten TDS-Röhrchen bei Probenahmenvolumina von 1 L, 2 L und 3 L durchgeführt. Dazu wurden je zwei Röhrchen mit geeignetem Verbindungsstück hintereinandergeschaltet. Durch beide Röhrchen wird nun Gas aus der

¹ Volumen des Trägergases pro Gramm Adsorbens, das benötigt wird, um die Moleküle des Analyten durch das Adsorptionsmaterial zu befördern.

Mischkammer gesogen. Im Falle eines Durchbruchs, müsste(n) die betreffende(n) Komponente(n) bei der Vermessung des 2. Röhrchens detektiert werden.

Cyclohexan brach bei jedem der drei Probenahmevolumina durch. Erst bei einem Volumen von 3L wurden auch Rückstände von α -Pinen auf dem nachgeschalteten Röhrchen festgestellt.

Für Cyclohexan muss ein anderes Sorbens verwendet werden. Die Kombination aus den Aktivkohlen Carbopack[®] B und Carbopack[®] C (Fa. Supelco, USA) in einem TDS-Röhrchen war geeignet. Die Durchbruchmessungen waren negativ und die Reproduzierbarkeit gegeben.

Für die Auswertung der Konzentrationsmessungen ist die Kenntnis über die Blindwerte der Adsorbentien entscheidend. Sind diese bekannt, müssen sie vom ermittelten Konzentrationswert abgezogen werden. Typische Blindwerte von Tenax TA[®], die bei jeder Messung im Chromatogramm auftreten, sind Benzol, Benzaldehyd, Benzoessäure, Acetophenon sowie die Siloxane Hexamethylcyclotrisiloxan und Octamethylcyclotetrasiloxan. Es handelt sich dabei um Alterungsprodukte, die sich im Laufe der Zeit anreichern. Die Probenahmen wurden stets mit den gleichen Röhrchen durchgeführt und wöchentlich die Blindwerte bestimmt. Somit konnten sie den Analysen eindeutig zugeordnet werden.

3.1.1.2 Durchführung der Messungen

Insgesamt gab es während des Dosierzeitraums der 6,5 Wochen 13 Probenahmetage. An jedem dieser Tage erfolgten Probenahmen mit Tenax- und Kombi-Röhrchen über den Tag verteilt. Zusätzlich zu diesen Messungen wurden stets ein Tenax- und ein Kombi-Rohr vermessen, die je mit einem Standard aus der verwendeten Kalibrierreihe dotiert waren. Wenn die bekannten Konzentrationen gemessen (wiedergefunden) wurden, konnte von der Zuverlässigkeit der Messung ausgegangen werden. Aus diesen Messergebnissen der Kalibrierstandards wurde die Wiederfindungsrate WFR_D (bezogen auf Desorption) bestimmt, anhand derer die gerätespezifischen Schwankungen näherungsweise als Messfehler abgeschätzt werden konnten (Abschnitt 7.1.2.1). In der folgenden Tabelle ist das GC-Messprogramm eines Probenahmetages aufgeführt.

Tabelle 3.1: Messprogramm eines Probenahmetages

Rohrtyp	Probenbezeichnung	PN-Volumen [L]	PN-Zeit (in etwa)
Tenax TA [®]	Probenahme GMK	3,0	09:00
Tenax TA [®]	Probenahme GMK	3,0	09:00
Tenax TA [®]	Probenahme GMK	2,0	13:00
Tenax TA [®]	Probenahme GMK	2,0	13:00
Tenax TA [®]	Probenahme GMK	1,0	16:00
Tenax TA [®]	Probenahme GMK	1,0	16:00
Tenax TA [®]	Kal.std., c = 50 ng/μL	<i>(Kontrollstandard)</i>	
Kombi	Probenahme GMK	1,0	09:00
Kombi	Probenahme GMK	1,0	09:00
Kombi	Probenahme GMK	1,0	16:00
Kombi	Probenahme GMK	1,0	16:00
Kombi	Kal.std., c = 50 ng/μL	<i>(Kontrollstandard)</i>	

3.1.1.3 Kalibrierung

Für die Kalibrierung der GC wurde eine Lösung angesetzt, die sämtliche Komponenten beinhaltet und folgende Konzentrationsstufen aufweist: 1 ng/μL, 5 ng/μL, 10 ng/μL, 25 ng/μL, 50 ng/μL, 75 ng/μL, 100 ng/μL, 150 ng/μL, 200 ng/μL, 250 ng/μL, 300 ng/μL, 350 ng/μL, 400 ng/μL, 500 ng/μL, 600 ng/μL, 800 ng/μL. Als Lösemittel wurde Ethanol verwendet.

Den Kalibrierstandards wurden zwei interne Standards zugesetzt (Toluol-d8 und Naphthalin-d8). Sie decken den mittleren (Toluol-d8) und hinteren Chromatogrammbereich (Naphthalin-d8) ab. Vor jeder Probenahme werden die zu verwendenden TDS-Röhrchen mit diesen internen Standards dotiert. Geräteschwankungen können dann bei der Quantifizierung der Komponenten kompensiert werden.

Mit 1 μL von jeder der Kalibrierlösungen wurden TDS-Röhrchen beaufschlagt und dann vermessen. Jede Verdünnungsstufe wurde dreimal vermessen. Bei der Erstellung der Kalibrierung mit der geräteeigenen Software wurden die Messwerte dieser Mehrfachmessungen dann gemittelt.

3.1.2 Chemische Analyse

Die chemische Analyse wird mittels Gaschromatographie (GC) durchgeführt. Dabei werden Systeme mit unterschiedlicher Ausstattung verwendet. Es handelt sich einerseits um ein GC-System mit Flammenionisationsdetektor (GC/FID), andererseits um eines mit einem massenselektiven Detektor. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden zwei verschiedene Systeme eingesetzt. Das Messprinzip ist bei beiden identisch und wird im Folgenden erläutert.

Die Desorptionsröhrchen werden über einen Autosampler in die Thermodesorptionseinheit (Abbildung 3.3) befördert und darin erwärmt. Die Temperatur wird sukzessiv erhöht (Tabelle 3.2), wodurch die Analyten in Abhängigkeit von ihrem Siedepunkt und ihrer Polarität vom Adsorbens eluiert werden.

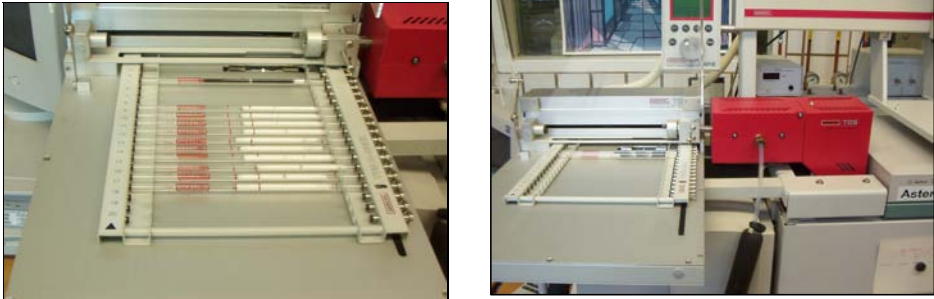


Abbildung 3.3: links: Autosampler mit Desorptionsröhrchen, rechts: dem Autosampler angeschlossene Thermodesorptionseinheit

Die zu untersuchenden Stoffe werden bei der Desorption von Helium (Trägergas) in die anschließende Kühlfalle (Kaltaufgabesystem – KAS) befördert, in der sie auf -120 °C heruntergekühlt und damit ein zweites Mal getrappt werden (Tabelle 3.3). Diese Kryofokussierung erfolgt mit Hilfe von flüssigem Stickstoff und bewirkt, dass die Substanzen anschließend gleichzeitig verdampft und auf die Säule gegeben werden können. Dadurch werden Verzögerungen, die sich durch Verbreiterungen bzw. schlechter Trennung der Peaks im Chromatogramm bemerkbar machen können, vermieden. Die chromatographische Auftrennung der Substanzen erfolgt temperaturprogrammiert (Tabelle 3.4) auf Kapillarsäulen². Der Vorteil eines MS ist, dass neben dem reinen Messsignal, das zum Peak führt, auch das entsprechende für jede Substanz spezifische Massenspektrum ausgegeben wird. Es ist so möglich, nicht vollständig aufgetrennte bzw. überlagerte Peaks über die Massenspuren zu identifizieren und quantifizieren. Die Identifikation wird mit Hilfe einer Datenbank noch erleichtert.

Der FID hat den Nachteil, dass eine Identifikation der Substanzen nur über die Retentionszeit möglich ist und auch nur, wenn die Retentionszeiten im Vorfeld bestimmt wurden. Auch Peaküberlagerungen können nicht aufgedeckt werden. Seine Stärken jedoch liegen in seiner hohen Empfindlichkeit gegenüber C-H-Bindungen, die in den in dieser Arbeit verwandten Komponenten hauptsächlich enthalten sind. Ferner ist er in seinem Aufbau sehr robust, wartungsarm und arbeitet stabil über einen längeren Zeitraum.

3.1.2.1 Messmethoden

In den folgenden Tabellen sind die Messmethoden des GC/MS- und GC/FID-Systems zusammengefasst. Jede Messmethode besteht aus den

² GC/MS-System: DB5-MS (Länge 30 m, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,25 μm); GC/MS-System: Rtx Volatiles (Länge 60 m, Innendurchmesser 0,32 mm, Filmdicke 1,5 μm)

Temperaturprogrammen des Thermodesorptionssystems (TDS), in dem die Probenröhrchen ausgeheizt werden, des Kaltaufgabesystems (KAS) und des GC-Ofens.

Tabelle 3.2: Temperaturprogramm des TDS

	Temperaturrate [°C/min]	Zieltemperatur [°C]	Haltezeit [min]
<u>GC - MS</u>			
Starttemperatur	./.	40	0
1. Stufe	60	290 ¹⁾ / 320 ²⁾	7.5
2. Stufe	0		
<u>GC - FID</u>			
Starttemperatur	./.	40	1
1. Stufe	40	280 ¹⁾ / 320 ²⁾	5
2. Stufe	0		

1) Tenax TA® 2) Kombirohr mit Carboxack B und Carboxack C

Tabelle 3.3: Temperaturprogramm des KAS

	Temperaturrate [°C/min]	Zieltemperatur [°C]	Haltezeit [min]
<u>GC - MS</u>			
Starttemperatur	./.	-100	0
1. Stufe	12	300	3
2. Stufe	0		
<u>GC - FID</u>			
Starttemperatur	./.	-120	0
1. Stufe	12	300	3
2. Stufe	0		

Tabelle 3.4: Temperaturprogramm des GC-Ofens

	Temperaturrate [°C/min]	Zieltemperatur [°C]	Haltezeit [min]
GC - MS			
Starttemperatur	./.	40	6
1. Stufe	4	80	0
2. Stufe	10	110	0
3. Stufe	30	300	0
GC - FID			
Starttemperatur	./.	40	5
1. Stufe	4	80	0
2. Stufe	7	180	0
3. Stufe	15	220	8
4. Stufe	30	260	2

Die folgenden Abbildungen zeigen die Chromatogramme des Gasgemisches je einer Messung auf dem GC/FID bzw. GC/MS-System.

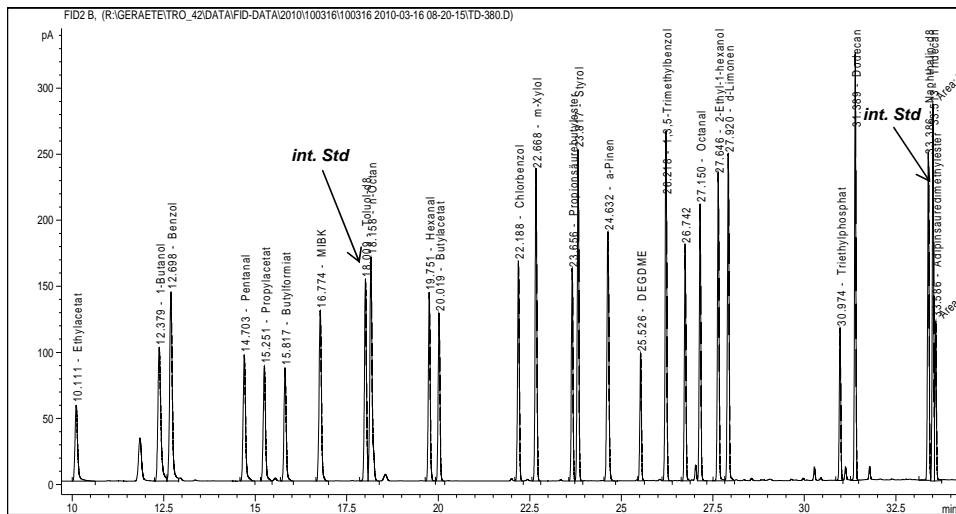


Abbildung 3.4: Chromatogramm einer Gasprobe aus einer Messung am GC/FID

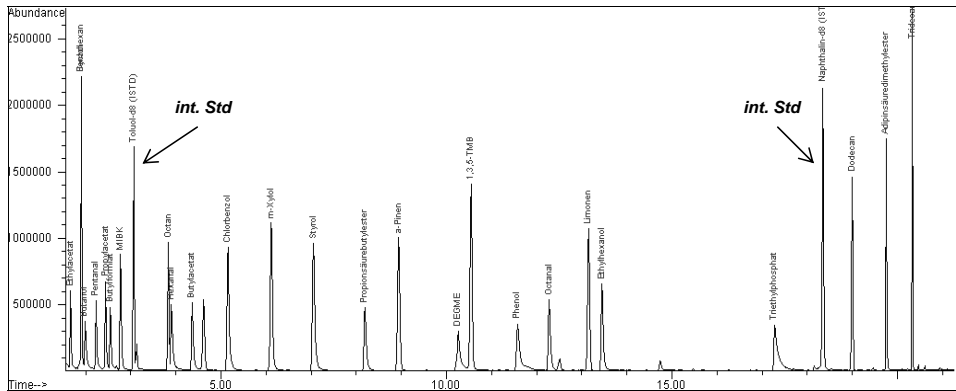


Abbildung 3.5: Chromatogramm einer Gasprobe aus einer Messung am GC/MS

3.2 Verwendete Substanzen

Es folgt eine tabellarische Übersicht über die in dieser Arbeit im Gasmischsystem verdampften Verbindungen sowie ihrer für die später folgenden Berechnungen benötigten Parameter.

Tabelle 3.5: Übersicht über die im GMS verdampften Verbindungen mit einigen Stoffparametern. Daneben sind Angaben zu den GMS-Parametern Verdampfungstemperatur und Trägergasvolumenstrom (bei einem Vordruck von 100 mbar) aufgeführt.

Substanz	CAS-Nr.	M _i ⁷⁾ [g/mol]	Smp. ⁸⁾ [°C]	Sdp. ⁹⁾ [°C]	ρ _i ¹⁰⁾ [g/cm ³]	P _i ¹¹⁾ [%]	Pos. im Ver- dampermodul	T ¹²⁾ [°C]	P _{0,i} ¹³⁾ bei T [Pa]	I _{Träger} ¹⁴⁾ [m]	V _{Träger} ¹⁵⁾ [mL/min]
Styrol	100-42-5	104,15	-30,6	145	0,91	99,5	Modul I Gr. 1	11 ± 0,01	363	4,00	0,019
α-Pinen	7785-70-8	136,25	-62,0	155	0,86	98,0	Modul I Gr. 1	11 ± 0,01	268	3,00	0,026
PSE ¹⁾	590-01-2	130,19	-89,6	146	0,88	99,0	Modul I Gr. 1	11 ± 0,01	217	2,00	0,039
1,3,5-TMB ²⁾	108-67-8	120,19	-45,0	165	0,86	98,0	Modul I Gr. 2	17 ± 0,01	249	2,00	0,039
Octanal	124-13-0	128,21	12-15	171	0,82	97,0	Modul I Gr. 2	17 ± 0,01	183	2,00	0,039
DEGDME ³⁾	111-96-6	134,18	-64,0	160	0,94	99,5	Modul I Gr. 2	17 ± 0,01	180	2,00	0,039
R-(+)-Limonen	5989-27-5	136,24	-95,5	178	0,84	97,0	Modul I Gr. 2	17 ± 0,01	161	2,00	0,039
ASDME ⁴⁾	627-93-0	174,20	8,0	215-225	1,06	99,5	Modul I Gr. 3	35 ± 0,02	6)	0,80	0,099
Triethylphosphat	78-40-0	182,16	-57,0	215	1,07	99,8	Modul I Gr. 3	35 ± 0,02	83	1,50	0,053
n-Dodecan	112-40-3	170,34	-10,0	215	0,75	99,5	Modul I Gr. 4	40 ± 0,02	52	1,45	0,055
n-Tridecan	629-50-5	184,37	-5,0	235	0,76	99,5	Modul I Gr. 4	40 ± 0,02	17	0,50	0,159
2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7	130,23	<-76,0	182	0,83	99,6	Modul I Gr. 4	40 ± 0,02	69	1,50	0,053
Ethylacetat	141-78-6	88,11	-83,0	77	0,90	99,8	Modul II Gr. 1	-25 ± 0,01	705	5,00	0,016
Benzol	71-43-2	78,11	5,5	80	0,88	99,8	Modul II Gr. 1	-25 ± 0,01	930	5,00	0,016
Cyclohexan	110-82-7	84,16	6,5	81	0,78	99,8	Modul II Gr. 1	-25 ± 0,01	1009	5,00	0,016
Pentanal	110-62-3	86,13	-92,0	103	0,81	98,0	Modul II Gr. 2	-20 ± 0,01	351	4,00	0,019
Propylacetat	109-60-4	102,13	-95,0	102	0,89	99,7	Modul II Gr. 2	-20 ± 0,01	293	4,00	0,019
n-Butylformiat	592-84-7	102,13	-90,0	106	0,89	97,0	Modul II Gr. 2	-20 ± 0,01	224	3,00	0,026
MIBK ⁵⁾	108-10-1	100,16	-80,3	116	0,80	99,5	Modul II Gr. 2	-20 ± 0,01	148	2,00	0,039
Hexanal	66-25-1	100,16	-56,0	131	0,83	98,0	Modul II Gr. 3	-13 ± 0,01	146	2,00	0,039
Chlorbenzol	108-90-7	112,56	-45,2	132	1,11	99,6	Modul II Gr. 3	-13 ± 0,01	157	2,00	0,039
n-Octan	111-65-9	114,23	-56,8	126	0,70	99,5	Modul II Gr. 3	-13 ± 0,01	163	2,00	0,039
1-Butanol	71-36-3	74,12	-89,0	118	0,81	99,8	Modul II Gr. 4	-5 ± 0,01	130	2,00	0,039
n-Butylacetat	123-86-4	116,60	-77,0	127	0,88	99,5	Modul II Gr. 4	-5 ± 0,01	237	4,00	0,019
m-Xylol	95-47-6	106,17	-25,2	144	0,88	99,5	Modul II Gr. 4	-5 ± 0,01	136	2,00	0,039

1) Propionsäurebutylester 2) 1,3,5-Trimethylbenzol 3) Diethylenglycoldimethylether 4) Adipinsäuredimethylester 5) Methylisobutylketon 6) keine Dampfdruckwerte verfügbar 7) Molmasse
8) Schmelzpunkt 9) Siedepunkt 10) Dichte 11) Reinheit 12) Verdampfungstemperatur 13) Dampfdruck 14) Länge der Trägergaskapillare 15) Trägergasvolumenstrom

4 Aufbau und Beschreibung des Verfahrens

In den folgenden Abschnitten wird die Funktionsweise der in dieser Arbeit entwickelten Apparatur vorgestellt und erläutert. Die Abbildung 4.1 gibt vorab einen Gesamtüberblick über die Anordnung der Anlagenbestandteile.

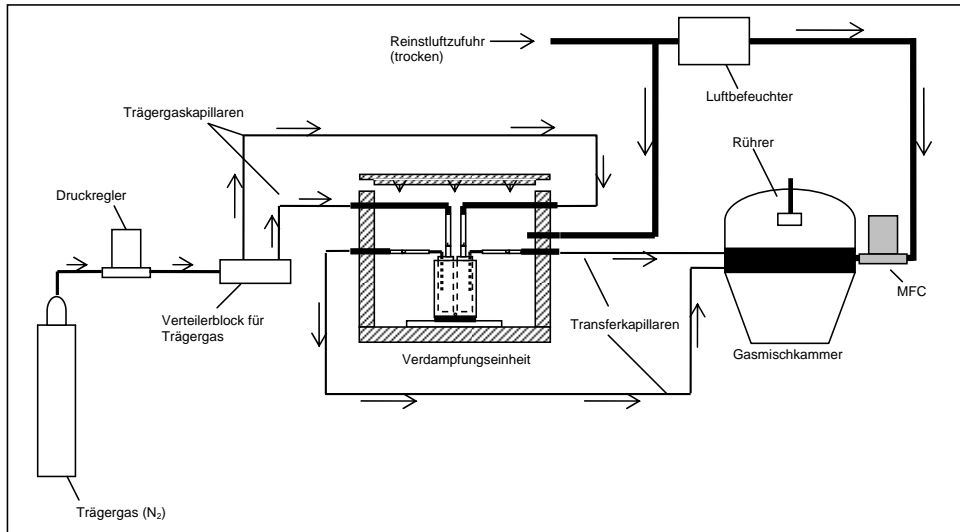


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

4.1 Die Verdampfungsmodule

Das Prinzip der hier vorgestellten Gaserzeugung beruht auf der kontrollierten Verdampfung von Einzelkomponenten, die als Reinsubstanzen vorliegen. Kernstück der Apparatur sind speziell dafür entwickelte und selbst gebaute Verdampfungsmodule. Sie bestehen aus der im Folgenden näher beschriebenen Verdampfungseinheit, die thermisch isoliert in einem Gehäuse aus Polyurethan mit einer Wandstärke von 4,5 cm eingebaut ist. Die nachfolgenden Zahlen in Klammern beziehen sich auf die Abbildungen 4.2 und 4.3.

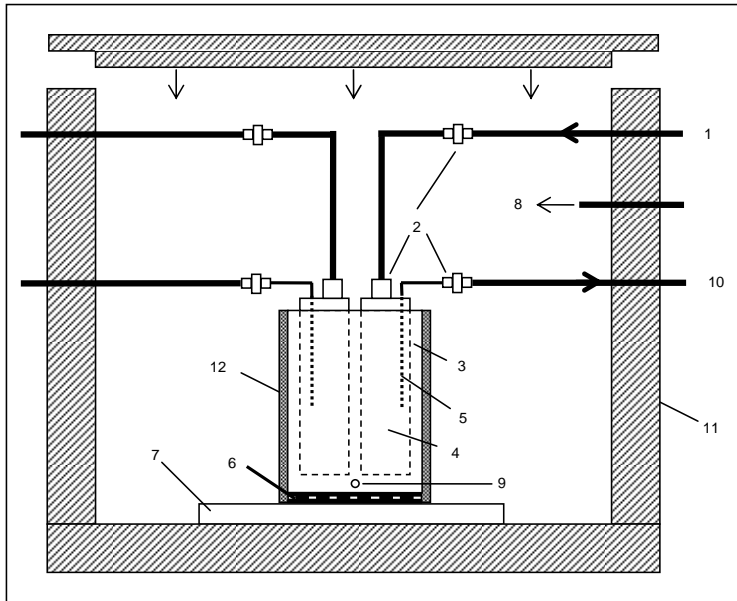


Abbildung 4.2: Querschnitt durch ein Verdampfungsmodul: (1) Trägergaszufuhr, (2) Edelstahlverschraubung, (3) Thermoblock, (4) Substanzfläschchen aus Edelstahl, (5) Edelsthalikapillare, (6) Peltierelement, (7) Kühlplatte, (8) Spülstrom, (9) Öffnung für Temperaturfühler, (10) Auslass des Substanzgases, (11) Isolation aus PVC-verstärktem Polyurethan, (12) Isolation aus Polyethylen

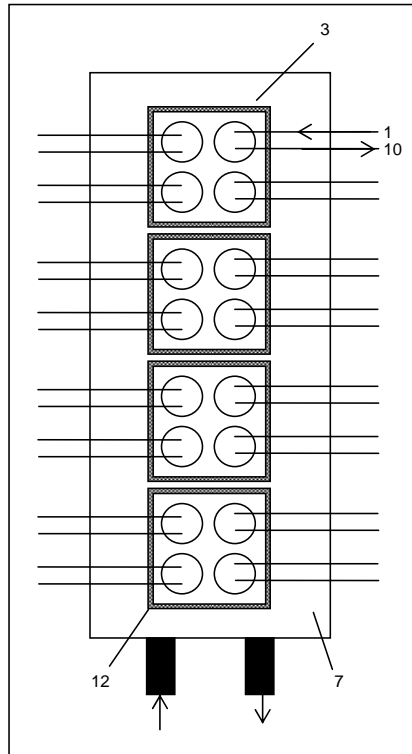


Abbildung 4.3: Verdampfungseinheit ohne Gehäuse (Draufsicht): Die vier isolierten Aluminiumkühlblöcke (3) sind hintereinander auf der Kühlplatte (7) angeordnet. (1) Trägergaseinlass, (10) Auslass des Substanzgases, (12) Isolation aus Polyethylen

In der Verdampfungseinheit werden die einzelnen Substanzen verdampft. Sie besteht in jedem Modul aus vier temperierten Aluminiumblöcken (3), in denen je vier Edelstahlfläschchen (4) Platz finden. In den Edelstahlfläschchen sind die zu verdampfenden Substanzen eingefüllt. Hierbei gilt es zu beachten, dass die Substanzen nur soweit eingefüllt werden, dass über der Flüssigkeitsoberfläche ein genügend großer Gasraum beibehalten bleibt.

Die Aluminiumblöcke fungieren als Thermoblöcke und werden mittels Peltierelementen (6) temperiert, die über Netzteile geregelt werden. Peltierelemente werden mit Gleichstrom betrieben und wirken als Wärmepumpe. Während des Betriebs wird eine Seite kalt und die andere Seite warm (heiß). Es kann sowohl gekühlt als auch geheizt werden, je nach Stromrichtung. Wird mit einem Thermoblock gekühlt, muss die auf der anderen Seite entstehende Wärme abgeführt werden. Daher sind die vier Thermoblöcke samt Peltierelementen auf einer von einem Kühlmittel (Monoethylenglycol-Wasser-Gemisch) durchströmten Kühlplatte (7) fixiert. Letztere ist an einen Umlaufkühler (Fa. Huber Kältetechnik, Offenburg) angeschlossen.

Je nach Temperatur des Kühlblocks geht in den Fläschchen mehr oder weniger der Substanz aus der Flüssig- in die Gasphase über. Dieses Verdampfungspotential wird

durch den temperaturabhängigen Dampfdruck ausgedrückt. Verbindungen im Siedepunktbereich zwischen 80-180 °C werden meist gekühlt, Verbindungen darüber geheizt. Dabei meint Kühlen, dass eine Temperatur unter 23 °C (Standardbedingungen) und Heizen, dass Temperaturen darüber angelegt werden.

Das in den Fläschchen entstandene Gasgemisch wird durch das inerte Trägergas (hier: Stickstoff) über ein Rohr (1) an der Deckelplatte des Substanzfläschchens eingeleitet und weiter durch ein zweites ca. 3 cm in das Fläschchen hineinragendes Edelstahlrohr wieder hinausgeführt. In der Gasmischkammer werden dann alle Gasgemische vereinigt.

Die Rohrleitungen im Verdampfungsmodul werden durch Edelstahlverschraubungen (Fa. Swagelok, USA) (2) miteinander verbunden. Somit ist eine schnelle und einfache Montage und Demontage der Substanzfläschchen gewährleistet. Sowohl Eingang als auch Ausgang der Substanzfläschchen werden unmittelbar nach dem Befüllen bzw. nach jedem Entfernen aus der Verdampferinheit mit Blindkappen versehen. Somit wird der Eintrag von Luftsauerstoff in das Fläschchen weitgehend vermieden, des Weiteren Abdampfverluste der eingefüllten Verbindungen nahezu verhindert. Das ist für den später beschriebenen Validierungsschritt der Wägung notwendig (Abschnitt 5.1), der zur Feststellung der Verdampfungsrate dient.

Nach Öffnen des Deckels kann an den Kühlblöcken Wasser aus der einströmenden Umgebungsluft kondensieren. Bei Kühltemperaturen unter null Grad Celsius gefriert das Kondenswasser zu Eis und die Fläschchen können festfrieren. Daher ist es wichtig, dass die Substanzfläschchen bei Bedarf rasch gewechselt werden und der Deckel des Verdampfungsmoduls nur kurz geöffnet wird. In den Raum des Verdampfungsmoduls wird kontinuierlich trockene Luft eingeleitet (8), um der Kondensation während der Versuchslaufzeit entgegenzuwirken. Dadurch wird in diesem Raum ein Überdruck erzeugt, wodurch weitgehend ausgeschlossen werden kann, dass feuchte Umgebungsluft von außen eindringt.

Die Temperatur der Kühlblöcke wird mit einem Temperaturfühler, der im unteren Teil der Blöcke in eine Bohrung (9) geschoben wird, gemessen. Mit Hilfe eines BASIC-Programmes wird die Temperatur rechnergestützt geregelt und konstant gehalten (Abschnitt 4.2).

4.1.1 Die Substanzfläschchen

Die Substanzfläschchen bestehen aus einer Edelstahlhülse, auf die eine Deckelplatte aufgeschweißt wurde (Abbildung 4.4). In diese Platte sind sowohl ein NPT-Gewinde (1) eingeschnitten als auch die flaschenseitige Transferkapillare aus Edelstahl (2) eingeschweißt. Durch letztere wird das Substanzgas abgeführt. In das Gewinde wird der Anschluss für die Trägergaszuleitung eingeschraubt (2 in Abbildung 4.2). Damit die NPT-Verschraubung über die gesamte verschraubte Länge abdichtet, wird in der Regel Teflonband zwischen die Gewinde gelegt. Während der Versuche hat sich jedoch herausgestellt, dass das Teflon schon nach kurzer Zeit mit Substanz aus der Flasche gesättigt war und Gas auf diesem Weg nach außen entweichen konnte. Zur endgültigen Abdichtung wurde daher eine Schicht aus Silberlot um das Gewinde gelegt. Der eingeschraubte Anschluss kann nun nicht

mehr entfernt werden. Das Einfüllen der Substanzen erfolgt daher durch die schmalere Öffnung im Anschlussstück.

Edelstahl an sich verhält sich nahezu inert, d. h. Reaktionen mit den eingefüllten Substanzen können weitgehend ausgeschlossen werden. Es kann jedoch einerseits von aggressiven Verbindungen, wie Säuren, angegriffen und beschädigt werden und andererseits kann ein katalytischer Effekt der Metalle wie Chrom und Nickel im Edelstahl und daraus folgende unerwartete Reaktionen mit den eingefüllten Substanzen nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Daher wurden die Substanzfläschchen speziell beschichtet³. Die Oberflächenbeschichtung basiert im Wesentlichen auf einem CVD-Prozess (chemical vapor deposition), der die Werkstoffoberfläche schichtweise mit amorphem Silizium bedeckt. Die Schichten können hierbei individuell in Dicken zwischen 30 und 30.000 nm aufgetragen werden. Der CVD-Prozess findet in der Regel bei Temperaturen oberhalb von 400°C und abwechselnd unter Vakuum und Reaktionsgas statt [PRO2]. Man erhält eine korrosionsresistente Schicht und eine relativ inerte Oberfläche.

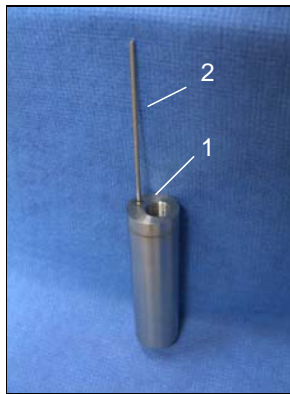


Abbildung 4.4: Substanzfläschchen aus Edelstahl

4.2 Temperaturregelung

Die stabile Temperierung der flüssigen Substanzen in den Edelstahlfläschchen ist von zentraler Bedeutung. Somit ist eine Regelung der Temperatur unabdingbar. Die Feststellung der Temperatur erfolgt über Temperaturfühler mit Pt100-Thermoelementen als Fühlerkopf. In jedem Aluminiumblock ist ein Fühler in die entsprechende Bohrung (9 in Abbildung 4.2) zwischen Peltierelement und Substanzfläschchen wärmeleitend eingeführt worden. Das Bohrloch in dem Aluminiumblock reicht bis zur Blockmitte. Die Peltierelemente haben exakt die Fläche der Blöcke, so dass horizontal kein Temperaturgradient vorhanden sein sollte. Die Blöcke sind zusätzlich mit PE-Platten mit einer Wandstärke von 5 mm zur Isolation beklebt.

Das Messprinzip der Pt100-Messfühler beruht auf der Ausnutzung der Widerstandserhöhung von Platin mit abnehmender Temperatur. Man nennt sie

³ Silcosteel-CR® Beschichtung, Restek GmbH

deshalb auch Kaltleiter [SVE01]. Die Platin-Temperatursensoren werden durch ihren Nennwiderstand R_0 bei einer Temperatur von 0 °C charakterisiert. Dieser Nennwiderstand in einem Pt100 entspricht dann einem Wert von 100 Ω . Die Widerstandsänderung ist in DIN EN 60751 [DIN60751] festgelegt. Vorteil der Standardisierung des Nennwiderstands und der Widerstandsänderung ist die leichte Austauschbarkeit der Temperaturfühler, ohne dass anschließend eine Neukalibrierung der Messkette notwendig wird. Der Messwiderstand wird mit einem konstanten Strom gespeist und der Spannungsabfall am Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen [SVE01; HAR52].

Gegenüber anderen gebräuchlichen Messfühlern, wie NTC (Heissleiter), sind Pt100-Fühler für Temperaturen unter 0 °C gut geeignet. Der bevorzugte Temperaturbereich, bei dem die Substanzen bei dem in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren verdampft werden, liegt zwischen $T = -30$ bis $+20$ °C, in einigen Fällen, wie später noch erwähnt wird, erreicht die Verdampfungstemperatur 40 °C (Tabelle 3.5). In diesem Bereich verläuft die in der DIN EN 60751 angegebene Pt100-Kennlinie linear; im Unterschied zur Kennlinie des NTC, die einen gekrümmten Verlauf annimmt. Somit ist eine Zweipunktkalibrierung vor Einsatz des Fühlers ausreichend. Die zwei Kalibrierpunkte lagen bei $T_1 = 0$ °C und $T_2 = 23$ °C und konnten im Labor gut eingestellt werden.

Die Temperaturregelung erfolgt rechnergestützt. Die Stromversorgung der Peltierelemente findet zentral über eine Schaltstufe statt, die mit dem Computer verbunden ist. Mit Hilfe eines BASIC-Computerprogramms wird die eingestellte Soll-Temperatur mit der im Thermoblock herrschenden Ist-Temperatur verglichen und Abweichungen durch entsprechende Zu- bzw. Abschaltung des Stroms kompensiert. Es findet eine Aufzeichnung der Messwerte statt. Die Standardabweichung der eingeregelter Temperatur über einen Messzeitraum von 6,5 Wochen ist in der Tabelle 3.5 vermerkt. Das entspricht dem Zeitraum, in dem sämtliche im Folgenden erläuterten Versuche durchgeführt wurden.

4.2.1 Funktionsprinzip von Peltierelementen

Peltierelemente sind thermoelektrische Elemente, die als Wärmepumpe arbeiten. Diese Wirkung beruht darauf, dass Gleichstrom durch ein thermoelektrisches Element fließt und dazu führt, dass Wärme von einer Seite des Elements zur anderen Seite transportiert wird. Dadurch wird eine Seite kalt und die gegenüberliegende Seite warm (Abbildung 4.5).

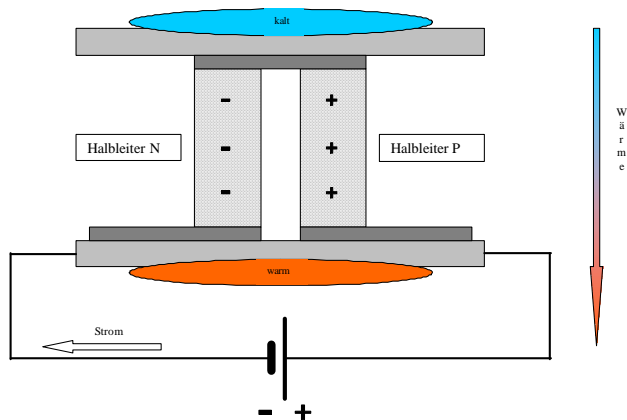


Abbildung 4.5: Prinzipskizze des Aufbaus eines Peltierelements; der Pfeil stellt die Wärmeerzeugung durch den Elektronenfluss dar

Die Entwicklung dieser Elemente geht auf den französischen Physiker Jean Charles Athanase Peltier (1785-1845) zurück, der die Umkehrung des thermoelektrischen Effekts (Seebeck-Effekt) entdeckte. Dieser besagt, dass, wenn man zwei Drähte aus unterschiedlich elektrisch leitenden Materialien jeweils an den beiden Enden verbindet und eine dieser Verbindungen eine andere Temperatur aufweist als die andere, zwischen diesen Drähten eine Spannungsdifferenz entsteht [PRO1]. Legt man nun aber eine Spannung an, fließt ein Strom, der Wärme von der einen Verbindungsstelle zur anderen transportiert. Die eine Verbindung wird kalt und die andere warm. Bei Änderung der Stromflussrichtung erfolgt der Wärmetransport in die andere Richtung und ein Heizen ist möglich. Dieser Wärmetransport wird durch den Elektronenfluss hervorgerufen.

Für die Peltierelemente sind Materialien günstig, die eine hohe elektrische Leitfähigkeit und eine geringe Leitfähigkeit für Wärme besitzen. Da die meisten elektrischen Leiter auch eine hohe Wärmeleitfähigkeit haben, wählt man dotierte Halbleiter, um einen guten Wirkungsgrad⁴ zu erreichen. Die Halbleiter liegen als Quader vor und sind abwechselnd oben und unten durch Metallbrücken miteinander verbunden. Die Metallbrücken bilden zugleich die thermischen Kontaktflächen und sind durch aufliegende Keramikplatten isoliert. Immer zwei unterschiedlich dotierte Quader sind so miteinander verbunden, dass sie eine Serienschaltung ergeben. Fließt ein Strom, werden Elektronen des Leitungsbandes des n-Halbleiters in das höher liegende Leitungsband des p-Halbleiters gestoßen und nehmen dadurch Wärmeenergie auf. Somit wird je nach Stromstärke die eine Seite des Peltierelements kalt. Je mehr Leitungsbandelektronen diffundieren, umso größer ist der dazu erforderliche Energieaufwand. An der Grenzschicht zwischen den beiden Halbleitern rekombinieren die Elektronen mit den „Löchern“ (positive Ladungsträger) des p-Halbleiters und fallen unter Energieabgabe auf ein tieferliegendes Valenzbandniveau und neutralisieren die Löcher [THO98]. Die andere Seite des Peltierelements wird warm.

⁴ maximale Temperaturdifferenz ΔT_{max} , die zwischen der warmen und der kalten Seite des Peltierelements besteht, und bei der die maximale Wärmetransportleistung herrscht.

Damit die Peltierelemente als Wärmepumpe fungieren können und sich ständig eine kalte und eine warme Seite einstellen kann, muss ein Gleichstrom angelegt werden. Hierfür werden Netzteile verwendet, die die notwendige Leistung bereitstellen können. Maßgeblich für den Betrieb der Kühlelemente ist die Stromstärke. Je höher diese ist, desto tiefer kann gekühlt werden. Jedes der verwendeten Peltierelemente kann mit einer Stromstärke von bis zu 15 A betrieben werden. Der Wirkungsgrad ΔT_{max} beträgt 71 Kelvin, d. h. dass bei dieser Temperaturdifferenz die maximale Kühlleistung durch maximale Wärmeabfuhr erbracht wird [PRO1]. Um den Wirkungsgrad ΔT_{max} und somit die größte Effizienz erreichen zu können, muss für eine sehr gute Abfuhr der Wärme auf der Unterseite des Peltierelements gesorgt werden. Daher sind sie auf einer mit einem Kältemittel durchströmten Kühlplatte fixiert. Diese Methode der Wärmeabfuhr wurde gewählt, weil sie die am schnellsten umsetzbare war und die erforderlichen Geräte dafür zur Verfügung standen.

4.2.2 Überprüfung der eingestellten Temperaturen

In regelmäßigen Abständen wird die Temperatur in den Thermoblöcken extern überprüft. Dazu wird eine am oberen Ende offene und mit Ethanol befüllte Edelstahlhülse, die die gleichen Abmaße besitzt wie die Substanzfläschchen, in die Aufnahmen der Thermoblöcke gestellt. Die Füllhöhe des Ethanols in dem Fläschchen entspricht in etwa der Füllhöhe der zu verdampfenden Verbindungen in den Substanzfläschchen. Nach einer gewissen Zeit beträgt die Temperatur des Ethanols die des Thermoblocks. Sie wird mit einem Quecksilberthermometer, das in das Ethanol eingetaucht wird, gemessen und mit der vom Pt100 gemessenen Temperatur verglichen. In Tabelle 4.1 sind die in den Thermoblöcken gemessenen Werte für den gesamten Messzeitraum aufgeführt.

Tabelle 4.1: Vergleich der eingeregelter Verdampfungstemperaturen mit den mittels Hg-Thermometer gemessenen Werten

Thermoblock	eingeregelte Temp. (Pt100) [°C]	gemessene Temp. (Hg) [°C]
Modul I Gr. 1	11	11
Modul I Gr. 2	17	17
Modul I Gr. 3	35	34,6
Modul I Gr. 4	40	39,8
Modul II Gr. 1	-25	-25
Modul II Gr. 2	-20	-20
Modul II Gr. 3	-13	-12,9
Modul II Gr. 4	-5	-5

Es herrscht gute Übereinstimmung zwischen den eingeregelter Temperaturen und den Kontrollwerten aus der Messung mit dem Hg-Thermometer. Die leichten Abweichungen sind den Messbedingungen geschuldet. Die Verdampfermodule waren geöffnet und das Thermometer stand ohne weitere Isolierung in der offenen

mit Ethanol befüllten Hülse. Es konnte gezeigt werden, dass die Thermofühler hinreichend genau messen.

4.3 Trägergasdosierung

Die in den Edelstahlfläschchen verdampfte Substanz wird von einem Trägergas aufgenommen und über Transferkapillaren in die Gasmischkammer geleitet. Es muss während des Betriebs des GMS permanent zur Verfügung stehen, wobei der Volumenstrom stabil und so klein sein muss, dass das annähernde Sättigungsgleichgewicht zwischen Flüssig- und Gasphase möglichst wenig gestört wird. Für jede einzelne Flasche wird ein eigener Trägergasstrom bereit gestellt, je nach zu verdampfender Substanz auch in unterschiedlicher Größe. Eine weitere Anforderung ist die Inertheit gegenüber den zu verdampfenden Verbindungen. Diese wird von Stickstoff erfüllt. Zur Generierung des kleinen Trägergasstroms wird sich eines einfachen physikalischen Prinzips bedient. Leitet man ein Fluid bei konstantem Druck durch ein Rohr mit kleinem Durchmesser, erhält man je nach Länge des Rohres einen bestimmten konstanten Volumenstrom. Dieser kann nach dem Gesetz von Hagen und Poiseuille berechnet werden (Gleichung 4.1).

$$\dot{V}_{\text{Träger}} = \frac{dV}{dt} = \frac{(p_1 - p_2) \cdot \pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad (4.1)$$

mit

$\dot{V}_{\text{Träger}}$	Trägergas in m ³ /s
p_1	Druck vor der Kapillare (Vordruck) in Pa
p_2	Druck hinter der Kapillare (Umgebungsdruck) in Pa
r	Kapillarradius in m
η	Viskosität des Trägergases in Pa s
l	Länge der Kapillare in m

In der Regel wird Gleichung (4.1) zur Berechnung von Rohrströmungen inkompressibler Newtonscher Fluide verwendet, bei denen konstante Stoffparameter, also auch konstante Viskosität vorausgesetzt werden [BAE06]. Im Allgemeinen kann sie aber auch für gasförmige Fluide angewandt werden, wenn die Kompressibilität des Gases berücksichtigt wird. Da innerhalb der Kapillare ein lineares Druckgefälle angenommen werden kann, kann man das durchgeströmte Gasvolumen auf den mittleren Druck p_0 beziehen (Gleichung (4.2)) [BRO07].

$$p_0 = \frac{p_1 + p_2}{2} \quad (4.2)$$

mit

p_0	mittlerer Druck in der Kapillare in Pa
-------	--

Da das Gasvolumen V_1 bei p_1 gemessen wurde, muss es in das bei p_0 durchgeströmte Gasvolumen V_0 umgerechnet werden. Nach dem allgemeinen Gasgesetz gilt:

$$p_0 \cdot V_0 = p_1 \cdot V_1 \quad (4.3)$$

und somit für V_0 :

$$V_0 = \frac{p_1}{p_0} \cdot V_1 = \frac{2 \cdot p_1}{p_1 + p_2} \cdot V_1. \quad (4.4)$$

Für V in Gleichung (4.1) wird V_0 eingesetzt, woraus sich Gleichung (4.5) ergibt.

$$\dot{V}_{\text{Träger}} = \frac{dV_1}{dt} = \frac{(p_1^2 - p_2^2) \cdot \pi \cdot r^4}{16 \cdot p_1 \cdot \eta \cdot l} \quad (4.5)$$

Die Anwendbarkeit der Gleichung wurde folgendermaßen experimentell überprüft. Es wurde ein mit Wasser befülltes Glasrohr mit der Öffnung nach unten in ein ebenfalls mit Wasser befülltes Gefäß teilweise eingetaucht (Abbildung 4.6). Das Wasser aus dem Glasrohr kann somit nicht entweichen. Die Trägergaskapillare wurde in das Glasrohr eingeführt. Das durch die Kapillare eingeleitete Trägergas verdrängt nun das Wasser in dem Röhrchen, so dass sich ein immer größer werdender Gasraum ausbildet. An einer Skala auf dem Glasrohr wird das verdrängte Volumen des Wassers abgelesen. Parallel dazu wird die Zeit gemessen, in der der Gasstrom das Wasser verdrängt. Auf diese Weise erhält man den Volumenstrom des Trägergases. Der Vergleich der gemessenen Werte mit den aus den Gleichungen (4.1) und (4.5) berechneten Werten zeigt eine gute Übereinstimmung (Tabelle 4.2). Die notwendigen Werte für die Viskosität des Trägergases bei entsprechender Umgebungstemperatur können z. B. von der Internetseite des NIST [NIST] bezogen werden.

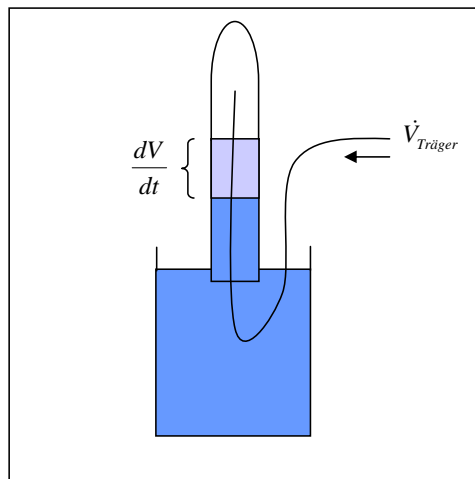


Abbildung 4.6: Versuchsaufbau zur Überprüfung der Anwendbarkeit des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes zur Berechnung des Trägergasvolumenstroms

Tabelle 4.2: Ergebnis der Überprüfung der Anwendbarkeit des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes zur Berechnung des Trägergasvolumenstromes.

Kapillarlänge	Vordruck	$\dot{V}_{\text{Träger}}$ nach Gl. (4.1)	$\dot{V}_{\text{Träger}}$ nach Gl. (4.5)	experimentell
[m]	[bar]	[mL/min]	[mL/min]	[mL/min]
0,5	0,1	0,17	0,14	0,18
2	0,1	0,04	0,04	0,05
4	0,1	0,02	0,02	0,02

Der relativ einfache Versuch zeigt, dass das Gesetz zur Berechnung des Trägergasvolumenstromes anwendbar ist. Sämtliche Angaben zum Trägergasvolumenstrom im weiteren Verlauf dieser Arbeit beruhen auf der Anwendung des korrigierten Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes (Gleichung (4.5)).

Der Trägergasstrom wird mit unbelegten, deaktivierten Kapillaren aus Kieselglas (fused silica) generiert, wie sie in der Gaschromatographie Verwendung finden. Zu jedem einzelnen Substanzfläschchen führt eine solche Kapillare. Das andere Ende ist an einem selbst entworfenen Verteilerblock (Abbildung 4.7) angeschlossen.

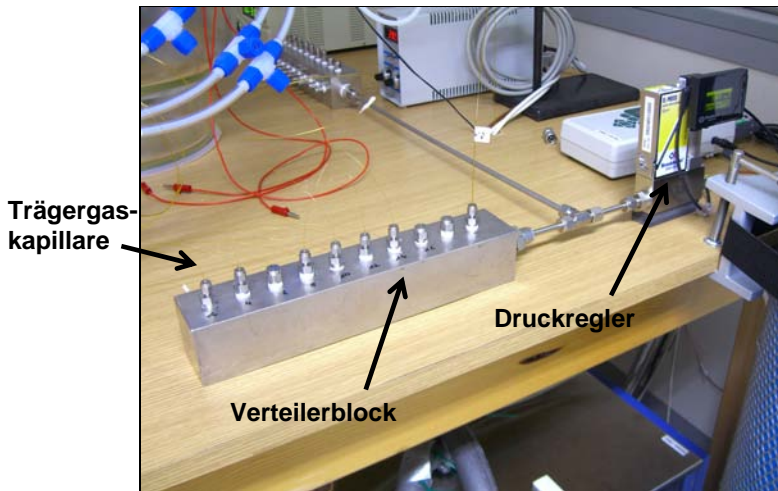


Abbildung 4.7: Trägergasverteilerblock aus Edelstahl mit vorgeschaltetem Druckregler

Dabei handelt es sich um einen innen ausgebohrten Quader aus Edelstahl, dem an zwei Seiten je 20 Gewinde für Einschraubverschraubungen eingeschnitten wurden, an denen die Trägergaskapillaren angeschlossen werden können. Stirnseitig wird, ebenfalls über eine Einschraubverschraubung, der Stickstoff in den Block eingeleitet. Es bildet sich der eingestellte Vordruck aus. Der Vordruck kann von einem Druckregler (Fa. Bronkhorst, Niederlande) im Bereich zwischen 4 und 100 mbar konstant eingeregelt werden. Somit ist er automatisch gegen Schwankungen des Umgebungsdrucks p_2 korrigiert und kann stets als Istwert angenommen werden. Da die Kompressibilität des Trägergases aber vom herrschenden Umgebungsdruck abhängt, muss zur Korrektur der Hagen-Poiseuille'schen Gleichung eine parallele

Aufzeichnung des Luftdrucks erfolgen. Für die Bestimmung des sich in der Kapillare einstellenden Gasvolumenstroms wird dann der über den gesamten Versuchszeitraum gemittelte Wert des Umgebungsdrucks zu Grunde gelegt.

Die eingesetzten Kapillaren haben einen Durchmesser von 0,1 mm und sind je nach erforderlichem Trägergasvolumenstrom auf unterschiedliche Längen zugeschnitten. Der Vordruck beträgt über den gesamten Versuchszeitraum 100 mbar (0,1 bar).

In der Tabelle 3.5 sind für die verwendeten Substanzen alle Parameter zusammengetragen. Zur Berechnung dieser Werte wird der Luftdruck unter Standardbedingungen ($p_2 = 1013 \text{ hPa}$) verwendet.

4.4 Die Gasmischkammer

In der Gasmischkammer (GMK) werden alle in den Verdampfermodulen erzeugten Substanzdämpfe vereinigt und mit einem Verdünnungsgas auf die gewünschte Konzentration gebracht. Als Kammer dient ein Glasexsikkator mit einem Gesamtvolumen von 32,3 L. Zwischen Exsikkatorkörper und -deckel wird ein Anschlussring aus Edelstahl eingebaut (Abbildung 4.8).

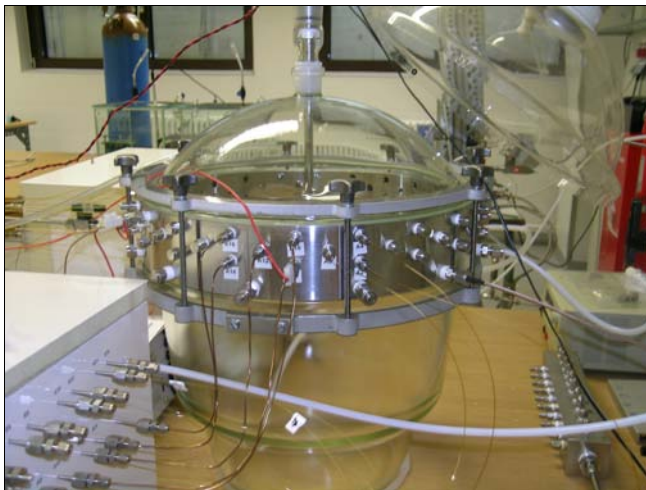


Abbildung 4.8: Gasmischkammer mit eingebautem Anschlussring

Der Ring bietet Anschlussmöglichkeiten für 60 Transferkapillaren sowie zwölf weitere Anschlüsse für Probenahmeports, Verdünnungsluft, Sensorik, usw.

4.4.1 Erzeugung eines homogenen Gasgemisches

Die Substanzdämpfe werden über Transferleitungen von den Verdampfermodulen zur GMK geleitet und durch im Ring eingeschraubte Verbindungen (Fa. Swagelok, USA) aus Edelstahl geschoben, so dass sie einige Millimeter in den Kammerraum hineinragen. Nach außen hin sind sie durch eine Graphitdichtung abgedichtet und mit der zur Einschraubverschraubung passenden Überwurfmutter befestigt. Sie bestehen wie die Kapillaren zur Erzeugung des Trägergasvolumenstroms aus

Kieselglas und verlaufen untemperiert im Raum. Ihr Innendurchmesser beträgt 0,53 mm. Beheizte Transferleitungen aus Edelstahl werden für Verbindungen mit einer Verdampfungstemperatur über Raumtemperatur eingesetzt, bei denen Kondensation an der Rohrwand erwartet wird.

Um die sich in der GMK einstellenden Gaskonzentrationen variieren zu können, wird ein Verdünnungsgas eingeleitet. Es handelt sich dabei um gereinigte Außenluft, die mit Hilfe eines Luftbefeuchtungssystems (Fa. Bronkhorst, Niederlande) auf eine gewünschte relative Luftfeuchtigkeit eingestellt werden kann. Sie wird über einen Schlauch aus PTFE in die GMK geleitet. Der Schlauch wird, um Kurzschlusseffekte zu vermeiden, bis kurz vor den Boden in die Kammer hineingeführt. Der Boden dient somit auch als Prallfläche und sorgt für zusätzliche Verwirbelung des Verdünnungsgases (Abbildung 4.9).

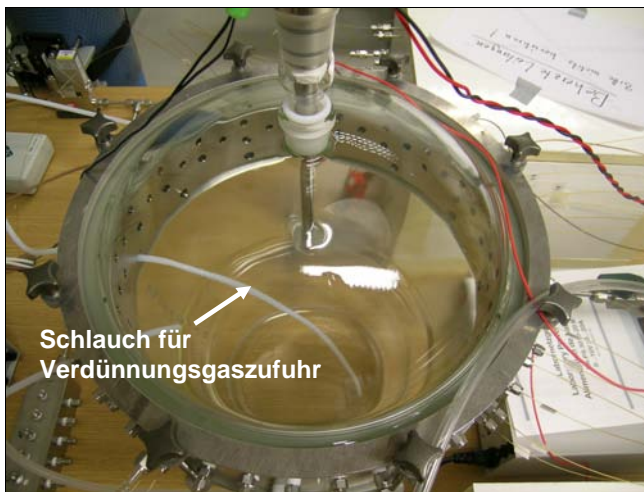


Abbildung 4.9: Darstellung Verdünnungsgaszufuhr

Durch eine Öffnung im Deckel des Exsikkators ist ein Rührer angebracht, der von einem außen liegenden Motor über eine hermetisch abgeriegelte Magnetrührkupplung angetrieben wird. Der Rührer sorgt für eine Homogenisierung des Substanzgemisches in der Gasmischkammer. Die Durchmischung in einem solch aufgebauten Glasexsikkator, der als Emissionskammer eingesetzt wird, wurde im Rahmen eines Forschungsvorhabens [UFO10] untersucht und sichtbar gemacht. In diesem Fall handelte es sich allerdings nicht um eine leere Kammer, sondern es waren in ihr zwei gegeneinander gestellte Platten, die Materialproben simulieren sollten, eingebracht. Das Ergebnis ist in den Abbildungen 4.10, 4.11 und 4.12 dargestellt.

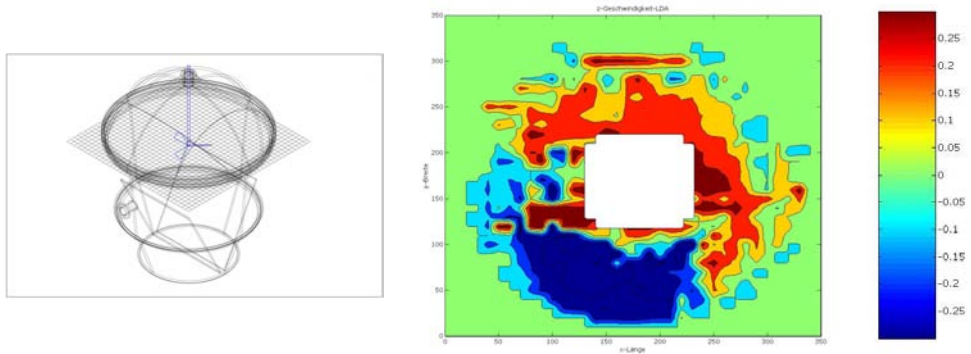


Abbildung 4.10: Darstellung der Strömungsgeschwindigkeiten in einer Emissionskammer (oberes Drittel auf Rührerebene). [UFO10]

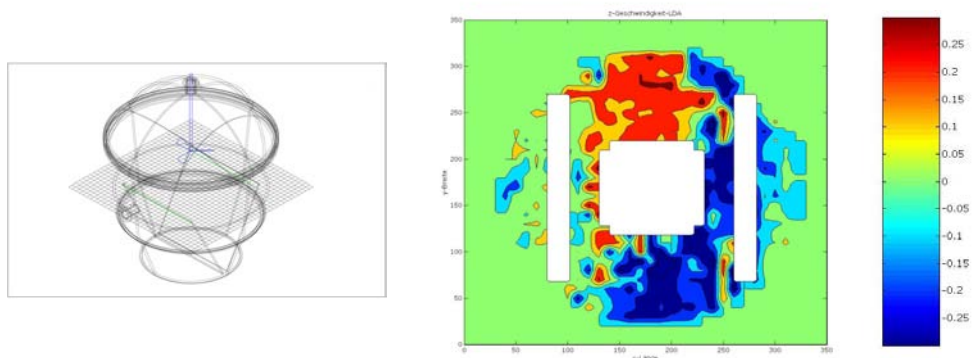


Abbildung 4.11: Darstellung der Strömungsgeschwindigkeiten in einer Emissionskammer (mittlerer Bereich im Exsikkator an der oberen Kante der eingestellten Proben). [UFO10]

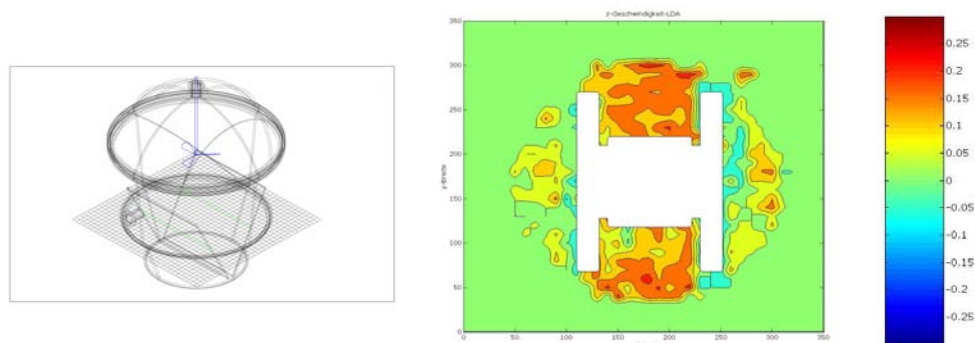


Abbildung 4.12: Darstellung der Strömungsgeschwindigkeiten in einer Emissionskammer (unteres Drittel im Exsikkator). [UFO10]

Zur Feststellung der Geschwindigkeitsverteilung wurde ein Laser-Doppler-Anemometer (LDA) verwendet. Die Laser-Doppler-Anemometrie ist ein berührungsloses optisches Messverfahren zur Bestimmung von

Geschwindigkeitskomponenten in Fluidströmungen. Hierbei wird ein Laserstrahl mit Hilfe eines Strahlteilers in zwei Strahlen aufgeteilt. Am Messpunkt kreuzen sich diese Strahlen wieder und es entsteht ein Interferenzstreifenmuster. Ein Detektor misst hinter der Probe die beiden Streuwellen, die im Fluid erzeugt werden. Das Messsignal ist eine Überlagerung der beiden Streuwellen, die durch eine Frequenzverschiebung (Doppler-Effekt) eine Schwebung erzeugen. Die Frequenz der Schwebung ist proportional zur Geschwindigkeitskomponente der eingeleiteten Partikel und nennt sich Dopplerfrequenz [RUC90]. Es werden gleichzeitig zwei Geschwindigkeitsvektoren gemessen, das Verfahren ist somit richtungsabhängig. Die Farbunterschiede von rot zu blau in den dargestellten Diagrammen beruhen auf den unterschiedlichen Strömungsrichtungen. In den grünen Zonen wurde keine Geschwindigkeit gemessen (Totzonen).

Man erkennt im Rührerbereich (Abbildung 4.10) sowie im mittleren Exsikkatorbereich (Abbildung 4.11) eine starke Verwirbelung, so dass von einer guten Durchmischung ausgegangen werden kann. Im unteren Bereich (Abbildung 4.12) wurden kleinere Strömungsgeschwindigkeiten gemessen. Das kann auf die bei der Messung in die Kammer eingestellten Platten zurückgeführt werden. Weil die Gasmischkammer leer ist, kann also grundsätzlich von einer guten Durchmischung und somit Homogenisierung des Gasgemischs ausgegangen werden.

4.4.2 Einfluss des Kammerdrucks auf das erzeugte Gasgemisch

Zur Verdünnung der über die Transferkapillaren in die GMK geleiteten Substanzdämpfe wird zur Einstellung der gewünschten Gaskonzentrationen Luft gespült, die auf eine relative Feuchtigkeit von 50 % eingestellt ist. Je nach Größe dieses Verdünnungsgasvolumenstroms \dot{V}_{Verd} baut sich in der Kammer ein entsprechender Überdruck auf. Dieser ist auf die Dimensionierung der Abgangsleitung zurückzuführen. Dafür wurden Anschlüsse für Leitungen mit einem Rohraussendurchmesser von $\frac{1}{4}$ Zoll vorgesehen. Wenn also der Druckausgleich durch Abfuhr des Gases nur durch eine Leitung bewerkstelligt wird, muss sich zwangsläufig ein höherer Druck als Umgebungsdruck ab dem Zeitpunkt einstellen, bei dem mehr Verdünnungsgas in die Mischkammer eingeleitet wird als abgeführt werden kann.

Es ist nun interessant, die Höhe des Kammerdrucks zu bestimmen, inwiefern er eine Auswirkung auf die Konzentration des Gasgemischs hat und ob er hoch genug ist, um sich auch auf die Vorgänge in den Substanzfläschchen auszuwirken. GMK und Fläschchen sind durch die Transferkapillaren ohne jedwede Absperrvorrichtung verbunden.

Während des Betriebs des GMS wird in der Regel kontinuierlich ein Verdünnungsgasvolumenstrom von $\dot{V}_{Verd} = 150$ L/h eingeleitet. Der Überdruck, der sich in der Mischkammer einstellt, beträgt dann $p = 65$ Pa. Grundsätzlich ist es angebracht, ein solches System mit einem leichten Überdruck zu betreiben, um bei einer aktiven Probenahme direkt aus der Kammer zu vermeiden, dass durch etwaige undichte Stellen Umgebungsluft eingesogen wird [ISO16000-9]. Das würde zu permanenten Konzentrationsschwankungen führen.

Um den Einfluss dieses Druckes auf die sich einstellende Gasgemischkonzentration untersuchen zu können, wurden Messungen bei unterschiedlichen Drücken durchgeführt und miteinander verglichen (Tabelle 4.3: Substanzgaskonzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bei verschiedenen Drücken in der Gasmischkammer.).

Tabelle 4.3: Substanzgaskonzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bei verschiedenen Drücken in der Gasmischkammer.

Substanz	Kammerüberdruck [Pa]				VK [%]
	65	15	65	9	
Styrol [100-42-5]	73	72	73	71	2
a-Pinen [7785-70-8]	101	105	106	103	2
Propionsäurebutylester [590-01-2]	165	153	145	141	7
DEGDME [111-96-6]	109	113	116	113	3
R-(+)-Limonen [5989-27-5]	125	115	100	96	12
Benzol [71-43-2]	43	43	43	42	1
Pentanal [110-62-3]	217	234	272	267	11
Propylacetat [109-60-4]	49	52	38	36	18
n-Butylformiat [592-84-7]	38	41	48	46	11
MIBK [108-10-1]	71	67	62	60	8
Chlorbenzol [108-90-7]	50	53	57	55	6
n-Octan [111-65-9]	74	69	65	63	7
1-Butanol [71-36-3]	23	23	23	22	2
n-Butylacetat [123-86-4]	19	22	29	28	20
m-Xylol [95-47-6]	64	66	68	67	3

Aus der Tabelle geht hervor, dass sich die Gaskonzentration der aufgeführten Komponenten im Gemisch bei verschieden großen Drücken in der GMK mit wenigen Ausnahmen kaum verändern. Die angegebenen Konzentrationen sind gemittelte Werte von Probenahmen, die an jeweils vier Probenahmetagen über den Tag verteilt durchgeführt wurden. Das System konnte sich jeweils über Nacht den veränderten Druckbedingungen in der GMK anpassen. Der Versuch zeigt, dass der Überdruck von 65 Pa sich nicht über die Transferkapillaren auf die Vorgänge in den Substanzfläschchen auswirkt. Die größten Schwankungen von 18 oder 20 % sind vermutlich auf die Analytik zurückzuführen.

4.5 Anmerkung zur Konstruktion der Substanzfläschchen und zur Dichtheit des Systems

In diesem Kapitel 4 liegt der Fokus auf der Beschreibung der Komponenten des GMS. Bis zur endgültigen Gestalt, mit der die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Versuche durchgeführt wurden, waren umfangreiche Tests an Bauteilen bezüglich deren Eignung durchgeführt worden. Die wichtigsten Kriterien bei der Prüfung waren Inertheit gegenüber den zu verdampfenden Komponenten, Ausschluss von Eigenemissionen sowie größtmögliche Dichtheit.

Während der Versuche an einem ersten Aufbau wurden zur Verbindung der Substanzfläschchen an das System Miniaturschnellkupplungen (Fa. Swagelok, USA)

eingesetzt. Diese Teile besaßen die meisten der geforderten Anforderungen: kaum vorhandene Eigenemissionen, hervorragende Dichtheit und Handhabbarkeit. Der größte Vorteil lag in einem jeweils in beiden Kupplungsteilen integrierten Ventil, das nach Entkoppeln schloss und den Gasaustausch zwischen dem Gasraum im Substanzfläschchen mit der Umgebung verhinderte. Es zeigte sich dann aber, dass das inerte Schmiermittel, das wegen der beweglichen Teile in der Schnellkupplung verwandt wurde, eine Senke darstellt, die auf die Konzentrationseinstellung in der Gasmischkammer Auswirkungen zu haben schien. Daraufhin wurden Schraubverbindungen aus Edelstahl (Fa. Swagelok, USA) eingesetzt. Vorteil ist die Möglichkeit deren Reinigung mit Lösemitteln aufgrund der Abwesenheit jedweder Schmiermittel und deren Dichtheit. Nachteilig kann sich, wie im weiteren Verlauf der Arbeit noch beschrieben wird, die nicht ganz so komfortable Abkopplung vom System auf die in die Fläschchen eingefüllten Komponenten auswirken, weil zwischen Abkopplung und Wiederverschluss mittels Blindkappen einige Sekunden vergehen, in denen der Luftaustausch mit der Umgebung erfolgen kann.

Ein weiteres Problem bestand in der Konstruktion der Edelstahlfläschchen. Wie im Abschnitt 4.1.1 beschrieben, wurde in die Deckelplatten der Fläschchen je ein dünnes Edelstahlrohr für den Gasabgang eingeschweißt. Wegen der Dimensionierung kam aus Präzisionsgründen das Laserschweißverfahren zur Anwendung. Folge dessen war wegen eines Fertigungsfehlers eine Beschädigung fast aller Edelstahlröhrchen an deren Schweißnähten. Unkontrolliertes Abdampfen von Substanzgas erfolgte und störte nachhaltig die Massenbilanz bei der Bestimmung der Verdampfungsrate (Abschnitt 5.1). Als „Notlösung“ wurden die Nähte im Zuge der Nachbehandlung mit einer Silberlotschicht überzogen. Dichtigkeitstests, die im Labor durchgeführt werden konnten, ließen keine Anzeichen anhaltender Undichtigkeit erkennen. Wie sich während der Versuchsdurchführung zur Verfahrensvalidierung jedoch herausstellte, sollten weiterhin bestehende Undichtigkeiten nicht ausgeschlossen werden können. In den jeweiligen Abschnitten in Kapitel 1 wird darauf detailliert eingegangen.

In den folgenden Abbildungen wird der Entwicklungsprozess der Edelstahlfläschchen dokumentiert.

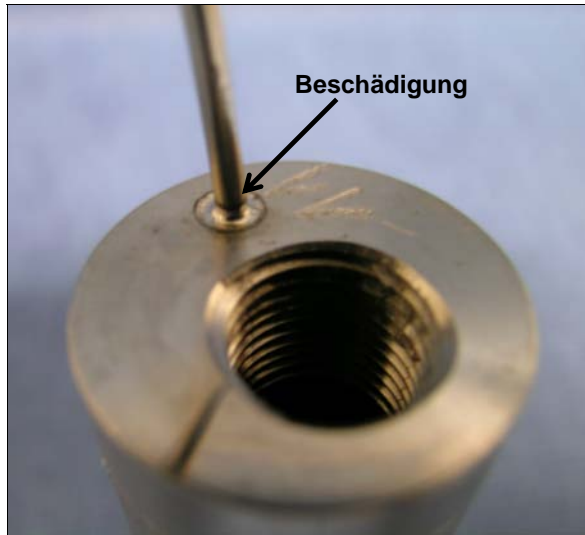


Abbildung 4.13: Edelstahlkapillare nach dem Laserschweißen



Abbildung 4.14: Edelstahlkapillare nach Ummantelung der defekten Schweißnaht mit einer Silberlotschicht

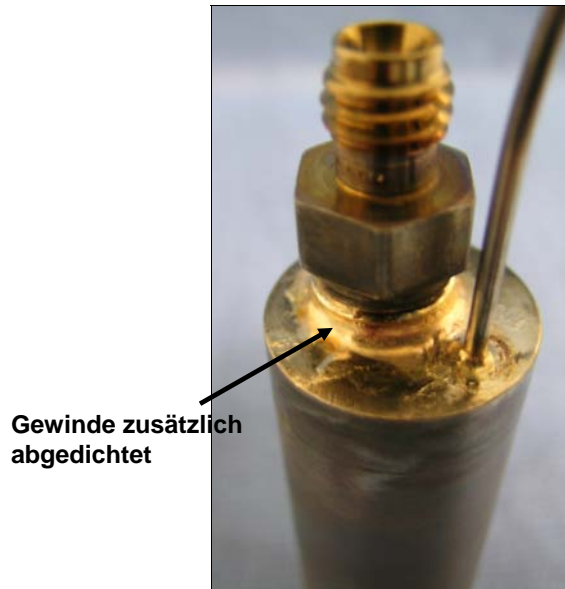


Abbildung 4.15: Nach Feststellung unzureichender Gasdichtigkeit wurde in einem letzten Schritt das Gewinde des Anschlusses für die Trägergasversorgung mit einer Silberlotschicht abgedichtet

5 Validierung

Die Definition für Validierung nach DIN ISO 8402 [DIN8402] lautet: Bestätigen aufgrund einer Untersuchung und durch Bereitstellung eines objektiven Nachweises, dass die besonderen Forderungen für einen speziellen beabsichtigten Gebrauch erfüllt worden sind.

Mit anderen Worten: Validierung ist der Nachweis und die Dokumentation der Zuverlässigkeit einer Methode [KRO99]. Sie spielt in der Analytik im Zusammenhang mit der Validierung von Messmethoden eine große Rolle. Dabei werden Parameter wie Genauigkeit (Richtigkeit, Präzision), Linearität, Wiederfindungsrate, Selektivität, Robustheit, Nachweis- und Bestimmungsgrenze erfasst [FUN92]. Diese Parameter gelten für ein Verfahren wie das Gasmischsystem nur teilweise. Die dafür festgelegten Validierungsschritte sowie die Beschreibung der durchgeführten Versuche werden im Folgenden erläutert. Alle Ergebnisse dazu werden in Kapitel 7 dargestellt und diskutiert.

5.1 Wägung zur Bestimmung der Verdampfungsrate

Eine wichtige Voraussetzung zur Erzeugung von Primärgasgemischen ist die Rückführbarkeit der erzeugten Gaskonzentrationen auf SI-Einheiten [VDI2100-4]. Weil hier das Prinzip der Verdampfung zu Grunde gelegt wird, wird die Konzentration auf die Verdampfungsrate \dot{m}_i , also die verdampfte Masse der Komponente i pro Zeiteinheit zurückgeführt. Sie kann nach Gleichung (5.1) berechnet werden.

$$\dot{m}_i = \frac{\Delta m_i}{\Delta t} \quad (5.1)$$

mit

- \dot{m}_i Verdampfungsrate der Komponente i in $\mu\text{g/h}$
- Δm_i Massenabnahme der Komponente i in μg
- Δt Dosierzeitraum in h

Die Massenabnahme der zu verdampfenden Substanz in den Substanzfläschchen wird durch regelmäßige, wöchentliche Wägung der Behälter auf einer jährlich kalibrierten Analysenwaage (LA 230 S, Sartorius AG, Deutschland) durchgeführt. Die Messgenauigkeit der Waage kann dem Kalibrierzertifikat entnommen werden (Abschnitt 5.5). Die Erstwägung erfolgte direkt nach der Befüllung der Fläschchen. Hierbei wurden von jeder Substanz 1,5 mL eingefüllt und die Flaschen sofort mit Blindkappen aus Edelstahl verschlossen, um Verluste durch Abdampfung zu vermeiden. Die Befüllung und Wägung findet unter Standardbedingungen im klimatisierten Labor statt ($T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $r.H. = 50 \%$). Die Substanzen wurden in ihren Vorratsbehältern schon einige Zeit vor Einfüllen in die Substanzbehälter unter den genannten raumklimatischen Bedingungen äquilibriert.

Der Zeitraum, in der die Wägungen zur Feststellung der Massenabnahme durchgeführt wurden, betrug insgesamt 6,5 Wochen. Während dieser Zeit blieben die Einstellungen am GMS (Temperierung, Trägergasvolumenströme) konstant. Die

einzelnen Auswaagen erfolgten wöchentlich mit einem Abstand von mindestens sieben Tagen. Dafür wurden die Fläschchen vom System abgekoppelt, wieder mit Blindkappen versehen und aus dem Modul entfernt. Im Anschluss wurden sie für einige Zeit zur Äquilibration ins Labor gestellt, da gerade bei den Fläschchen, die unter null Grad Celsius temperiert werden, Kondensation von Wasser aus der Luft die Wägung beeinflussen würde. Jedes Fläschchen wurde dreifach ausgewogen, die Werte dann gemittelt.

5.2 Untersuchung möglicher Senkeneffekte

Die Senkenfunktion eines Materials ist dessen Fähigkeit, die Konzentration einer Substanz, die sich in seiner Umgebung befindet, zu vermindern. Senken für gasförmige Substanzen in Innenräumen stellen grundsätzlich sämtliche Oberflächen, wie Baumaterialien oder Möbelstücke dar. Je nach ihren Eigenschaften lagern sich Moleküle durch Adsorption (i. d. R. Physisorption) an diesen Oberflächen an. Wie im Innenraum können sich Senken auch auf der gesamten Wegstrecke, die von den Substanzmolekülen in der Gasmischapparatur zurückgelegt wird, bemerkbar machen. Im Wesentlichen kommen die Transferkapillaren sowie die Gasmischkammer in Betracht. Im Gegensatz zu den Transferkapillaren, durch die das Gemisch aus Substanzdampf und trockenem Trägergas strömt, wird in die Gasmischkammer befeuchtete Luft zur Verdünnung eingeleitet. Aufgrund der Polarität des Wassers und der Glaswand, kann davon ausgegangen werden, dass sich ein Wasserfilm auf ihr absetzt. Ebenfalls können sich Substanzen je nach ihrer eigenen Polarität oder ihres Siedepunktes (Kondensation) mit diesem Wasserfilm verbinden und sich so auf der Gefäßwand absetzen. Für das Gasgemisch stehen sie dann nicht mehr zur Verfügung und werden folglich auch nicht gemessen. Theoretisch sollte sich in einem dynamischen System wie dem GMS nach einer gewissen Zeit ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption eingestellt haben (Abschnitt 2.1.2). Ob bzw. wann dieses Gleichgewicht erreicht wird, soll in einem dynamischen Versuch, bei dem der Anstieg der Gaskonzentration in der Mischkammer gemessen wird, geklärt werden. Prinzipiell tragen auch unzureichend durchmischte Zonen in der GMK (Totzonen), in denen nur Diffusion herrscht, zu Konzentrationsminderungen bei [UHD06, SAL07]. Auf die Durchmischung in der GMK wurde bereits im Abschnitt 4.4.1 eingegangen. Es konnte gezeigt werden, dass Totzonen weitgehend ausgeschlossen werden können.

In einem weiteren – statischen – Versuch soll zudem versucht werden, den Senkeneffekt für ausgesuchte unterschiedlich polare Substanzen zu bestimmen.

5.2.1 Beschreibung des statischen Versuchs

Hier sollen die Wechselwirkungen der Komponenten mit der Glaswand der Gasmischkammer direkt gemessen werden. Dafür wird ein Exsikkator wie die Gasmischkammer aufgebaut (vgl. Abbildung 4.8: Gasmischkammer mit eingebautem Anschlussring). Einziger Unterschied besteht darin, dass er während des Versuchs nicht durchströmt wird. Um die Bedingungen in der Gasmischkammer originalgetreu nachzuempfinden, wird der Exsikkator im Vorfeld mit befeuchteter Luft, die beim

GMS als Verdünnungsluft dient, durchströmt. Dadurch kann sich wie in der realen Gasmischkammer ein Wasserfilm auf der Glaswand bilden. Anschließend wird die Kammer von der Luftzufuhr getrennt und verschlossen. Ein Rührer wird als zusätzliche Fläche ebenfalls eingehängt.

Durch ein Septum, das sich in einer Anschlussverbindung am Edelstahlring befindetet, wird ein definiertes Volumen der zu untersuchenden Substanz mit einer gasdichten Mikroliterspritze in die Kammer injiziert. Die Substanz verdampft, verteilt sich in der Kammer, und kann in Wechselwirkung mit der Glaswand treten. Die Spritzenadel steckt nach Injektion noch weitere 15 Minuten in dem Septum, damit auch auf der Kanüle verbliebene Substanz verdampfen kann. Bedingung ist, dass sich die injizierte Menge unterhalb der Sättigungskonzentration befindet, so dass sie vollständig verdampfen kann. Das ist bei den eingespritzten Volumina gewährleistet.

Für jede der ausgewählten Verbindungen werden insgesamt drei verschiedene Gleichgewichtskonzentrationen eingestellt. Dafür werden jeweils 2 μL , 2,5 μL und 3 μL der entsprechenden Substanz in je einen Exsikkator injiziert. Jedem dieser Exsikkatoren wurden nach der Einstellzeit zum Erreichen des dynamischen Gleichgewichts mit einer gasdichten Spritze drei Proben entnommen, auf ein geeignetes Sorbens (Tenax TA[®] oder Aktivkohle) injiziert und gaschromatographisch vermessen.

In der Tabelle 5.1 sind die Versuchsparameter aufgeführt. Bei den ausgewählten Stoffen handelt es sich um verhältnismäßig niedrig siedende Stoffe. Sie verdampfen schnell und verteilen sich aufgrund der Diffusion in der Kammer. Da vermutet wird, dass sich Substanzen in den Flüssigkeitsfilm auf der Glasoberfläche einlagern, lässt die Wasserlöslichkeit, die für die meisten Verbindungen tabelliert ist, Vermutungen zu, wie stark die Substanzen geneigt sind, sich anzulagern. Nach jeder Injektion wird eine Konzentrationseinstellzeit von mindestens zwei Stunden veranschlagt.

Tabelle 5.1: Liste der Substanzen für den statischen Versuch mit Angabe ihrer Wasserlöslichkeit in g/L [IFA] und der erwarteten Sollkonzentrationen. Jeder Versuch erfolgte parallel in drei Kammern mit Injektionsvolumina von 2 μL , 2,5 μL und 3 μL .

Substanz	Wasser- löslichkeit [g/L]	Erwartungswert bei Injektionsvol.		
		[ng/mL]		
		2 μL	2.5 μL	3 μL
α -Pinen	> 0,001	69	87	104
Chlorbenzol	0,4	91	114	137
Benzol	1,8	72	90	108
Ethylacetat	86	74	92	111
1-Butanol	90	66	83	100

Nach der entsprechenden Einstellzeit wird mit einer gasdichten Mikroliterspritze ein Volumen von einem Milliliter Gas dem Exsikkator entnommen und ein Adsorberröhrchen dotiert. Der Analysenwert wird mit dem Erwartungswert (Tabelle 5.1), der nach Gleichung (5.2) aus dem injizierten Substanzvolumen und dem

Kammervolumen berechnet wird, verglichen. Unterschiede werden auf den Senkeneffekt zurückgeführt.

Aus der injizierten Masse m_i wird die erwartete Gesamtgaskonzentration im Exsikkator (Gleichung (5.3)) berechnet [VDI2100-4], wie sie sich im „Nicht-Senken-Fall“ einstellen würde.

$$m_i = V_i \cdot \rho_i \quad (5.2)$$

$$\beta_{i,erw} = 10^6 \cdot \frac{m_i}{V_{Exsi}} \cdot \frac{T_{Umg} \cdot p_n}{T_{ref} \cdot p_{Umg}} \quad (5.3)$$

mit

- m_i injizierte Masse der Substanz i in g
- V_i injiziertes Volumen der Substanz i in mL
- ρ_i Dichte der injizierten Substanz i in g/mL
- $\beta_{i,erw}$ Gaskonzentration der Substanz i im Exsikkator in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- V_{Exsi} Volumen des Exsikkators in m^3
- T_{Umg} Umgebungs- bzw. Kammertemperatur in K
- T_{ref} Bezugstemperatur ($T_{ref} = 393 \text{ K}$)
- p_n Normluftdruck ($p_n = 101,3 \text{ kPa}$)
- p_{Umg} Umgebungs- bzw. Kammerdruck in Pa

5.2.2 Dynamischer Versuch

Ein Glasexsikkator, der wie bei dem statischen Versuch (Abschn. 5.2.1) aufgebaut ist, wird an einen Gasausgang der Gasmischkammer angeschlossen (Abbildung 5.1). Das vom GMS produzierte Gasgemisch verlässt die GMK und strömt in die dahinter geschaltete Testkammer, in der es mittels Rührer verwirbelt wird. Es kommt zu einem Konzentrationsanstieg. Das Verbindungsrohr zwischen GMK und Testkammer wurde vor Anschluss an die Testkammer bereits für 15 Minuten mit dem Gasgemisch gespült, um es als Senke ausschließen zu können. Mittels eines Kühenhahns wurde die Testkammer von der Zufuhr des Gemischs getrennt. Zu Versuchsbeginn wurde es dann zugeschaltet.

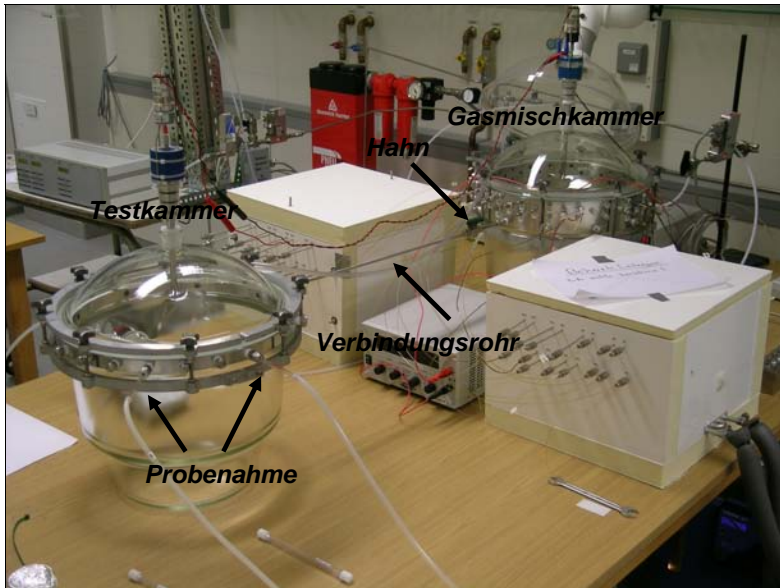


Abbildung 5.1: Versuchsaufbau für dynamischen Senkenversuch

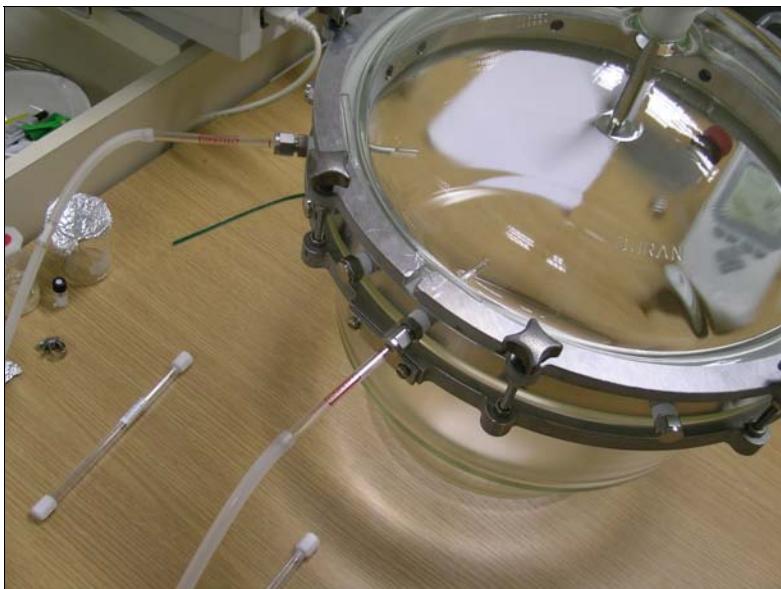


Abbildung 5.2: Probenahme an der Testkammer

Es wird erwartet, dass sich in der nachgeschalteten Testkammer die gleichen wie in der Gasmischkammer vorhandenen Gaskonzentrationen im Laufe der Zeit einstellen. Sollte sich beispielsweise die Glaswand der Kammer als dauerhafte Senke erweisen, müsste in der Testkammer eine insgesamt niedrigere Gleichgewichtskonzentration auftreten als in der vorgeschalteten Gasmischkammer.

Das ideale Anstiegsverhalten in Abhängigkeit vom Luftwechsel n lässt sich nach Gleichung (5.4) berechnen [JAN93] und ist an das Gesetz für den radioaktiven Zerfall angelehnt. Je größer die Luftwechselrate, desto schneller ist die stationäre Konzentration $\beta_{i,t}$ erreicht (Abbildung 5.3). Bei dem hier beschriebenen Versuch ist ein Luftwechsel von $n = 6,2 \text{ h}^{-1}$ eingestellt.

$$\beta_{i,t} = \beta_i \cdot (1 - e^{-nt}) \quad (5.4)$$

mit

$\beta_{i,t}$ Gaskonzentration der Komponente i zum Zeitpunkt t in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

β_i Gaskonzentration der Komponente i in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

n Luftwechsel in $1/\text{h}$

t Zeit in h

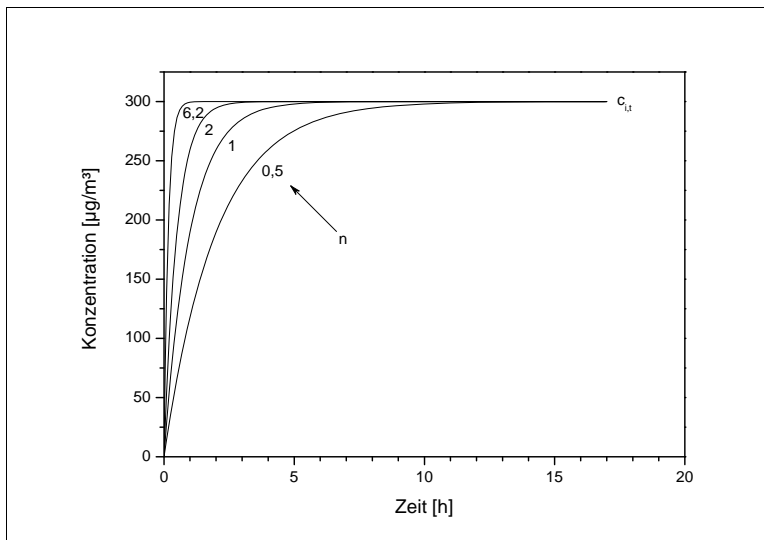


Abbildung 5.3: Beispielpflichtige Darstellung des Konzentrationsanstiegs in Abhängigkeit vom Luftwechsel n bei $c_i = 300 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Es kann angenommen werden, dass der Konzentrationsanstieg insbesondere für höher siedende Verbindungen in der Testkammer definitiv langsamer erfolgen wird als im idealen Modell, weil Wandreaktionen in Abhängigkeit der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Komponenten stattfinden. Die Konzentrationsspanne zwischen den verwendeten Verbindungen liegt zwischen ca. $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Nach Gleichung (5.4) hat sich nach ca. 3 bis 3,5 Stunden eine stationäre Gleichgewichtskonzentration von etwa 99 % eingestellt, d. h. die Gaskonzentrationen der beteiligten Komponenten sollten denen in der Gasmischkammer entsprechen. Nach etwa 40 bis 60 Minuten allerdings ist sie rechnerisch schon so weit erreicht, dass messtechnisch kaum noch Unterschiede zu messen sein sollten. Das wird aus Abbildung 5.3 ersichtlich. Stimmen die Gaskonzentrationen in GMK und Testkammer überein, kann ein Senkeneffekt in der Mischkammer ausgeschlossen werden.

Sollte jedoch wider Erwarten ein Senkeneffekt vorliegen, so muss sich nach der berechneten Konzentrationsanstiegszeit eine dauerhaft niedrigere Gleichgewichtskonzentration in der Testkammer einstellen als in der Gasmischkammer.

5.3 Stabilität des Verfahrens

Es ist das Ziel, ein System zu entwickeln, mit dem man langzeitstabile Gasgemische herstellen kann. Auf einen stabilen Betrieb hat man von technischer Seite her den größten Einfluss, auf die Stabilität der zu verdampfenden Substanzen weniger. Hier muss insbesondere dafür Sorge getragen werden, dass keine Reaktionen z. B. mit den Medien berührenden Teilen erfolgen können oder dass die Verdampfungstemperaturen so gewählt werden, dass es zu keinen stofflichen Veränderungen kommen kann. Der Eintrag von Luftsauerstoff sollte vermieden werden.

Die Überprüfung der Langzeitstabilität des hergestellten Gasgemischs lässt sich durch regelmäßige Gasprobenahmen bestimmen. Während des Betriebs, der lediglich für die Wägungen unterbrochen wird, werden an jedem Messtag drei Gasprobenahmen durchgeführt. Sie erfolgen vormittags, mittags und nachmittags, um einen möglichst engen Konzentrationsverlauf zu erhalten. Als Adsorbentien werden sowohl Tenax als auch 2-Phasen-Aktivkohleröhrchen verwendet. Im Anschluss an die Probenahme werden sie gaschromatographisch vermessen (Abschnitt 3.1.1.2). Liegen für den gesamten Zeitraum geringe relative Standardabweichungen zwischen den Messungen vor, kann von einem stabilen Betrieb ausgegangen werden. Mit Hilfe des statistischen Mittels der Varianzanalyse (ANOVA) kann die Homogenität der Messergebnisse zwischen den jeweiligen Messtagen untersucht werden. Daraus kann letztlich auch auf die Reproduzierbarkeit (Abschnitt 5.4) der Substanzgasgenerierung geschlossen werden.

Die Überprüfung der stofflichen Stabilität erfolgt nach Ablauf der Dosierzeit. Dazu wird aus jedem Substanzfläschchen ein Aliquot der Substanz entnommen und mit einem Lösemittel (Ethanol) verdünnt. Mit der Lösung wird jeweils ein mit einem Adsorbens befülltes Probenahmerohr dotiert und im Anschluss mittels GC/MS vermessen. Sollte sich eine Verbindung während des Verdampfungsprozesses chemisch verändert haben, lässt sich das im Chromatogramm nachweisen.

Es wurden zwei Verdünnungen unterschiedlicher Konzentrationen angesetzt. Die eine wies eine Konzentration von ca. 600 ng/μL auf. Sie wurde so groß gewählt, damit auch kleinere Veränderungen im Chromatogramm sichtbar werden. Diese Untersuchung war rein qualitativ. Für einen weiteren Ansatz wurden 50 μL von jeder Substanz in einen Kolben injiziert und mit Ethanol auf 5 mL aufgefüllt. Um Verluste zu vermeiden, wurde das Lösemittel bereits im Kolben vorgelegt. Je nach Dichte und Reinheit der Substanz erhielt man Sollkonzentrationen zwischen 80 und 100 ng/μL. Im Anschluss erfolgte wiederum die Dotierung von Probenahmeröhrchen und die gaschromatographische Analyse. Etwaige Diskrepanzen außerhalb der üblichen Messschwankungen zwischen der Soll- und der gemessenen Konzentration können auf Veränderungen der Substanzen hinweisen.

Durch Vermessung der Einzelsubstanzen vor deren Einfüllen in die Substanzfläschchen wurde die Freiheit von Verunreinigungen bereits zu Beginn überprüft.

5.4 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit ist ein weiterer wichtiger Parameter, da gerade er anzeigt, ob das System zuverlässig arbeitet. Ferner ist er leicht zu bestimmen. Bei einem fehlerlosen Betrieb des GMS sollten die gleichen Parametereinstellungen wie Temperatur, Trägergas- und Verdünnungsgasvolumenstrom nach Unterbrechung auch wieder zu den gleichen Gaskonzentrationen führen. Um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen, werden die Betriebsunterbrechungen für die Wägung, bei der die Substanzfläschchen der Anlage entnommen werden, genutzt. Während des Wägevorgangs wird die Temperierung ausgeschaltet. Dabei bleiben die Gasflüsse unverändert. Nach der Wägung werden die Peltiertemperaturen wieder auf ihre ursprünglichen Werte eingestellt, die Substanzfläschchen in die Kühlblöcke gestellt und ans System angeschlossen. Messungen der Gasgemischkonzentration werden zeigen, ob das Verfahren reproduzierbar ist. Die Feststellung der Homogenität als Resultat der Varianzanalyse kann daher auch als Beweis für die Reproduzierbarkeit angesehen werden. Eine lineare Massenabnahme, die bei der Wägung der Substanzfläschchen (Abschnitt 5.1) ermittelt wird, würde zusätzlich die Reproduktion des stabilen Betriebs bestätigen.

5.5 Abschätzung der Messunsicherheit

Um die Angaben der über die Verdampfungsrate berechneten Gaskonzentrationen einschätzen zu können, ist eine Abschätzung der Messungenauigkeit bzw. des Messfehlers notwendig. Dabei sollten die Fehlerbeiträge möglichst aller auf die Zielgröße Gaskonzentration einfließenden Eingangsgrößen berücksichtigt werden. In der Praxis erfolgt die Abschätzung der Messunsicherheiten in der Regel nach den Empfehlungen des „Leitfadens zur Angabe der Unsicherheit beim Messen (GUM – *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*) [DIN 13005].

Die Unsicherheit eines quantitativen Ergebnisses setzt sich in der Regel aus mehreren Komponenten zusammen. Um die Einflüsse der Komponenten möglichst vollständig zu erfassen, wird nach folgenden Schritten vorgegangen.

Schritt 1: Festlegung der Ergebnisgröße und des Ermittlungsverfahrens

In diesem Schritt werden die Ergebnisgröße y und das Verfahren zur Ermittlung ihres Wertes festgelegt.

Die Größe, für die eine Gesamtmessunsicherheit bestimmt werden soll, ist die Massenkonzentration β_i der Komponente i im Gasgemisch. Ihr Wert ist der Quotient aus der Verdampfungsrate \dot{m}_i und dem Verdünnungsgasvolumenstrom \dot{V}_{Verd} in der Gasmischkammer. Die Verdampfungsrate \dot{m}_i wird durch Wägung der Substanzfläschchen bestimmt und ist das Verhältnis der Massenabnahme Δm zur Dosierzeit Δt .

Für das Verfahren waren keine vorbereitenden Schritte, die einen Beitrag zum Gesamtfehler leisten könnten, notwendig. Die Befüllung der Substanzfläschchen erfolgte mit Hilfe einer Kolbenhubpipette (Fa. Eppendorf). Bei der Bestimmung von \dot{m}_i kommt es aber nicht auf die Genauigkeit des Füllvolumens an. Ein Fehlerbeitrag der Pipette kann somit vernachlässigt werden.

Schritt 2: Definition der Eingangsgrößen, Identifikation der Unsicherheitsquellen

In diesem Schritt werden alle Eingangsgrößen x_i ($i = 1, 2, \dots, N$) definiert bzw. identifiziert, von denen das Ergebnis abhängt. Zugleich werden alle potentiellen Quellen für die Unsicherheit der Ergebnisgröße identifiziert.

In die Gaskonzentration β_i fließen die Größen Verdampfungsrate \dot{m}_i und der Verdünnungsgasvolumenstrom \dot{V}_{Verd} ein. Für beide Größen werden folgende Ergebnisgrößen definiert, die später in die Gesamtbilanz eingehen:

1. Ergebnisgrößen für die Verdampfungsrate \dot{m}_i :
 - Wägung (Wägefehler): Die Auswaage ist die maßgebliche Größe für die Bestimmung der Gaskonzentration und geht in voller Gewichtung als $u_{\max,rel}(\dot{m}_i)$ in die Fehlerbilanz (Schritt 4) ein.
 - Temperierung: Die Temperierung hat ebenfalls direkten Einfluss auf die Verdampfung der Substanz. Ihr Beitrag $u_{\max,rel}(p_{D,i}(T))$ hängt von dem thermodynamischen Zusammenhang zur Verdampfung ab, der aus der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung hervorgeht.
 - Trägergasdosierung: Sie erfolgt nach den Gesetzmäßigkeiten der Hagen-Poiseuille'schen Gleichung und setzt sich aus den Eingangsgrößen Druck, Viskosität des Trägergases, Länge (Fehler beim Zuschnitt) und Durchmesser der Trägergaskapillare zusammen. Es ergibt sich die Ergebnisgröße $u_{\max,rel}(\dot{V}_{Träger})$.
2. Ergebnisgröße für den Verdünnungsgasstrom \dot{V}_{Verd} :
 - Gasuhr: die Volumenströme wurden mit einer Gasuhr trockener Bauart (Fa. Schlumberger) gemessen und kontrolliert. Die Messgenauigkeit dieser Gasuhr geht somit als $u_{\max,rel}(\dot{V}_{Verd})$ in die Fehlerbilanz ein.

Schritt 3: Quantifizierung der maßgeblichen Unsicherheitsbeiträge

Hier werden die Beiträge der maßgeblichen Unsicherheitsquellen mittels der zugeordneten Eingangsgrößen quantifiziert. Für jede der betreffenden Eingangsgrößen x_i wird die Standardunsicherheit $u(x_i)$ bestimmt: Je nach verfügbaren experimentellen Daten entweder als Standardabweichung der Werte einer Messreihe (Typ A Auswertung⁵) oder als Standardabweichung einer vernünftig angenommenen Werteverteilung (Typ B Auswertung⁶). Mit Ausnahme des Unsicherheitsbeitrages für die dynamische Viskosität η des Trägergases, der über die Standardabweichung der Raumtemperatur abgeschätzt wird, handelt es sich durchgängig um eine Auswertung nach Typ B, wobei Messfehlerangaben Kalibrier- bzw. Eichscheiden von Herstellern

⁵ Auswertung durch statistische Analyse von Messreihen

⁶ Auswertung mit anderen Mitteln als der statistischen Analyse von Messreihen

oder Kalibrierdiensten entnommen werden. Nach dem GUM sind beide Auswertetypen gleichberechtigt und werden gleich behandelt.

Weiterhin werden sogenannte Empfindlichkeitskoeffizienten c_i für die Abhängigkeit jeder Ergebnisgröße $y = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ von den Eingangsgrößen x_i bestimmt. Die Koeffizienten c_i sind gegeben durch die Differentialkoeffizienten

$$c_i \equiv \frac{\partial f}{\partial x_i}. \quad (5.5)$$

Der Beitrag der Unsicherheit einer Eingangsgröße x_i zur kombinierten Standardunsicherheit der Ergebnisgröße y wird berechnet als Produkt $u_i = c_i \cdot u(x_i)$ aus der Standardunsicherheit $u(x_i)$ und dem Empfindlichkeitskoeffizienten c_i .

Schritt 4: Berechnung der kombinierten Standardunsicherheit

Die Unsicherheit der Ergebnisgröße y wird hier nach der Methode der Größtfehlerabschätzung nach Gauß gemäß Gleichung (5.6) berechnet.

$$u_{\max}(y) = \sum_{i=1}^N \left| \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \cdot u(x_i) \right| = \sum_{i=1}^N |c_i \cdot u(x_i)| \quad (5.6)$$

Trotz des Versuches, den Messfehler möglichst genau zu erfassen, ist es nicht gelungen, den Aufbau des GMS hinreichend gasdicht zu bekommen, so dass als weitere Fehlerkomponente die Dichtigkeit hinzukommt, z. B. in Form einer Leckrate. Diese ist bei dem vorliegenden Aufbau nur schwer zu bestimmen. Daher wird die Unsicherheit der Konzentrationsangabe als Größtfehler angegeben. Der Unbekanntheit der Größe der Leckrate wird durch einen geeigneten erweiterten Unsicherheitsfaktor k Rechnung getragen. Er liegt in der Praxis meist bei $k = 2$, was grob einem Vertrauensniveau von $P = 95 \%$ entspräche [BAM04].

Die Gesamtstandardunsicherheit ergibt sich schließlich als positive Quadratwurzel aus der nach der Regel der quadratischen Addition berechneten Summe (Gleichung (5.7)). Sie wird hier als relative Gesamtstandardunsicherheit berechnet.

$$u_{\max,rel}(\beta_i) = \sqrt{u_{\max,rel}^2(m_i) + u_{\max,rel}^2(\dot{V}_{Verd}) + u_{\max,rel}^2(P_{D,i(T)}) + u_{\max,rel}^2(\dot{V}_{Träger})} \quad (5.7)$$

mit

- $u_{\max,rel}(m_i)$ relativer maximaler Unsicherheitsbeitrag der Wägung
- $u_{\max,rel}(\dot{V}_{Verd})$ relativer maximaler Unsicherheitsbeitrag der Messung des Verdünnungsgasvolumenstroms
- $u_{\max,rel}(P_{D,i(T)})$ relativer maximaler Unsicherheitsbeitrag der Temperaturmessung in den Thermoblöcken, der sich auf die Verdampfung auswirkt
- $u_{\max,rel}(\dot{V}_{Träger})$ relativer maximaler Unsicherheitsbeitrag der Trägergasdosierung

Die Beiträge $u_{\max,rel}(m_i)$ und $u_{\max,rel}(\dot{V}_{Verd})$ gehen mit voller Gewichtung in die Fehlerbilanz ein, weil sich jede Abweichung bei der Wägung bzw. bei der

Verdünnung des Gasgemisches direkt auf die Gaskonzentration auswirkt. Für sie werden keine Empfindlichkeitskoeffizienten berechnet.

5.5.1 Messunsicherheitsbeitrag des Wägevorgangs

Die Messunsicherheit der Waage wird dem Kalibrierungsprotokoll entnommen und mit Hilfe der darin angegebenen Gleichung für jede Substanz berechnet. Das Ergebnis wird dann auf die im Dosierzeitraum (6,5 Wochen) insgesamt verdampfte Masse Δm_i bezogen, woraus sich die relative Unsicherheit für die Wägung ergibt (Gleichung (5.8)).

$$u_{\max,rel}(m_{i,W}) = \frac{u(m_{i,W})}{\Delta m_i} \cdot 100\% \quad (5.8)$$

5.5.2 Messunsicherheitsbeitrag der Bestimmung des Verdünnungsgasvolumenstroms

Der Verdünnungsgasvolumenstrom wird mittels einer Gasuhr trockener Bauart bestimmt. Es wird hier der bei der Gasuhrkalibrierung ermittelte Wert für die maximale relative Messunsicherheit verwendet. Er beträgt $u_{\max,rel}(\dot{V}_{Verd}) = 0,5\%$.

5.5.3 Unsicherheitsbeitrag der Temperierung

Der Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Verdampfung geht aus der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung hervor. Ihre Integration zur Berechnung der Dampfdrücke liefert

$$p_{D,i}(T) = p_0 \cdot \exp\left[-\frac{\Delta_v H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (5.9)$$

und erlaubt die Berechnung des temperaturabhängigen Dampfdrucks $p_{D,i}$ (Abschnitt 2.3.1). Da das Volumen des einströmenden Trägergases im Verhältnis zum Gesamtvolumen des Substanzfläschchens klein ist und von einer schnellen Gleichgewichtseinstellung ausgegangen werden kann, kann ein Quasigleichgewicht zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase angenommen werden. Es gilt für den Partialdruck p_i und dem Dampfdruck $p_{D,i}$ der Komponente i : $p_i = p_{D,i}$. Da das Gas näherungsweise als ideal angesehen wird, gilt $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$. Es folgt: $p_i = p_{D,i} \sim \beta_i$, und es kann Gleichung (5.11) für die Berechnung der Messunsicherheit bei der Bestimmung der Verdampfungstemperatur angewandt werden.

Es folgt für den Empfindlichkeitskoeffizienten c_i :

$$c_1 = \frac{\partial p_{D,i}}{\partial T} = \frac{\Delta_v H \cdot p_0}{R \cdot T^2} \cdot \exp \left[-\frac{\Delta_v H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (5.10)$$

mit

- $p_{D,i}$ Dampfdruck der Komponente i in Pa
- $\Delta_v H$ Verdampfungsenthalpie in J mol^{-1} bei T_0
- T_0 Bezugstemperatur, bei der $\Delta_v H$ gilt, in K
- T Verdampfungstemperatur in K
- R allgemeine Gaskonstante, $R = 8,31447 \text{ J/K mol}$

Damit ergibt sich für $u_{\max}(p_{D,i}(T))$:

$$u_{\max}(p_{D,i}(T)) = \left| \left(\frac{\partial p_{D,i}}{\partial T} \right) \cdot u(T) \right| = |c_1 \cdot u(T)| \quad (5.11)$$

und für den relativen Größtfehler:

$$u_{\max,rel}(p_{D,i}(T)) = \left(\frac{u_{\max}(p_{D,i}(T))}{T} \right) \cdot 100\% . \quad (5.12)$$

5.5.4 Messunsicherheitsbeitrag der Trägergasdosierung

Sie leitet sich von der Hagen-Poiseuille'schen Gleichung ab (Abschnitt 4.3, Gleichung (5.13)).

$$\dot{V}_{\text{Träger}} = f(p_1, p_2, r, \eta, l) = \frac{(p_1 - p_2) \cdot \pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad (5.13)$$

Für die Ermittlung des Unsicherheitsbeitrags $u_{\max}(\dot{V}_{\text{Träger}})$ werden die Empfindlichkeitskoeffizienten c_i für die Eingangsgrößen bestimmt. Es folgt:

$$c_1 \equiv \frac{\partial \dot{V}_{\text{Träger}}}{\partial p_1} = \frac{\pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad (5.14)$$

$$c_2 \equiv \frac{\partial \dot{V}_{\text{Träger}}}{\partial p_2} = -\frac{\pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad (5.15)$$

$$c_3 \equiv \frac{\partial \dot{V}_{\text{Träger}}}{\partial r} = \frac{(p_1 - p_2) \cdot \pi \cdot r^3}{2 \cdot \eta \cdot l} \quad (5.16)$$

$$c_4 \equiv \frac{\partial \dot{V}_{\text{Träger}}}{\partial \eta} = -\frac{(p_1 - p_2) \cdot \pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta^2 \cdot l} \quad (5.17)$$

$$c_5 \equiv \frac{\partial \dot{V}_{\text{Träger}}}{\partial l} = -\frac{(p_1 - p_2) \cdot \pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta \cdot l^2} \quad (5.18)$$

Es ergibt sich für $u_{\max}(\dot{V}_{\text{Träger}})$:

$$\begin{aligned} u_{\max}(\dot{V}_{\text{Träger}}) &= \left| \left(\frac{\partial \dot{V}_{\text{Träger}}}{\partial p_1} \right) \cdot u(p_1) \right| + \left| \left(\frac{\partial \dot{V}_{\text{Träger}}}{\partial p_2} \right) \cdot u(p_2) \right| + \left| \left(\frac{\partial \dot{V}_{\text{Träger}}}{\partial r} \right) \cdot u(r) \right| + \\ &+ \left| \left(\frac{\partial \dot{V}_{\text{Träger}}}{\partial \eta} \right) \cdot u(\eta) \right| + \left| \left(\frac{\partial \dot{V}_{\text{Träger}}}{\partial l} \right) \cdot u(l) \right| \\ &= |c_1 \cdot u(p_1)| + |c_2 \cdot u(p_2)| + |c_3 \cdot u(r)| + |c_4 \cdot u(\eta)| + |c_5 \cdot u(l)| \end{aligned} \quad (5.19)$$

Der relative Unsicherheitsbeitrag $u_{\max,rel}(\dot{V}_{\text{Träger}})$ für die Gesamtbilanz berechnet sich dann wie folgt:

$$u_{\max,rel}(\dot{V}_{\text{Träger}}) = \frac{u(\dot{V}_{\text{Träger}})}{\dot{V}_{\text{Träger}}} \cdot 100\% . \quad (5.20)$$

6 Anwendungsmöglichkeiten in der Praxis

Dieser Abschnitt befasst sich mit den Anwendungsmöglichkeiten des entwickelten Gasmischsystems in der Praxis. Dafür wurden Anwendungsbeispiele gewählt, die im Bereich der Innenraumlufthygiene bzw. der Luftanalytik allgemein von Interesse sind. Im Abschnitt 6.1 wird ein Versuch beschrieben, der zu Beginn der vorliegenden Arbeit mit einem Gasgemisch durchgeführt wurde, das aus lediglich vier Komponenten bestand. Es wurde zum Test auf das Adsorptionsverhalten der Gasbestandteile an einem Bauprodukt angewendet. Solche Tests erlangten in den letzten Jahren zunehmende Wichtigkeit, da der Trend besteht, Bauprodukte verstärkt zur unterstützenden Luftreinigung im Innenraum einzusetzen.

In Abschnitt 6.2 wird ein Gasgemisch für die Durchführung eines von der BAM organisierten Ringversuchs eingesetzt.

6.1 Durchführung von Adsorptionstests an Materialien

Die Thematik der Adsorptions- und Desorptionseigenschaften von Baumaterialien in Bezug auf VOC wird im Allgemeinen als sehr wichtig für die Innenraumlufthygiene angesehen [KAT05, ÅHS05, SAA00, LEE03]. Dahingegen seien die Vorteile des Einsatzes gering emittierender Bauprodukte in Innenräumen weitestgehend erforscht und bekannt [SAA00]. Viele Firmen werben mit Produkten, die in der Lage seien, aufgrund ihrer sorbierenden Eigenschaften für ein besseres Raumklima zu sorgen. In der Literatur wird geschildert, dass Oberflächen zugesetzte Katalysatoren, z. B. TiO_2 , den Effekt aufweisen, Schadstoffe vollständig zu mineralisieren [SAL07]. Dieser Effekt kann grundsätzlich nur an den Oberflächen erfolgen und Mineralisierung bedeutet, dass diese Stoffe in Kohlenstoffdioxid und Wasser umgesetzt werden. Das kann allerdings nur für Verbindungen gelten, die aus Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff bestehen. Diese Bedingung trifft auf sehr viele Luftschadstoffe in Innenräumen allerdings nicht zu. Hinzu kommt, dass Versuche an Materialien mit aufgetragener katalytischer Schicht zeigten, dass bei Ihnen bei UV-Bestrahlung bereits außerhalb einer Schadgasatmosphäre das Potential besteht, Schadstoffe wie Formaldehyd zu emittieren [SAL07], ein Phänomen also, das das Gegenteil des angestrebten Luftreinigungseffekts ist.

Neben Materialien mit katalytischer Oberfläche sind Werkstoffe auf dem Markt erhältlich, die wegen ihrer großen Oberfläche ein großes Adsorptionspotential für gasförmige Verbindungen in Innenräumen bieten. Beispielsweise wird Lehm diese Eigenschaft zugesprochen. Daneben trägt er aufgrund seiner diffusiven Eigenschaft zur Verbesserung des Raumklimas bei. Allerdings wurde auch hier festgestellt, dass solche Stoffe zwar zu einer nicht unbeträchtlichen Minderung der VOC-Konzentration beitragen, jedoch nach erfolgter Absättigung in einer späteren Reemissionsphase die Stoffe wieder abgeben. Ursache ist die schnellere Kinetik der Adsorption gegenüber der Desorption [POP03]. Der Aufenthalt zuvor sorbierter Verbindungen in der Innenraumluft wird somit verlängert. Diesem Umstand kommt bei der Betrachtung von Luftschadstoffen eine besondere Bedeutung zu. Aufgrund der zunehmenden Anzahl an Anbietern angeblich „luftreinigender“ Materialien erscheint die Entwicklung

von Prüfverfahren zur Überprüfung dieser „Werbeversprechen“ notwendig [ATA05]. Ein wichtiger Schritt in diese Richtung ist die Erstellung zweier Prüfnormen [ISO16000-23, ISO16000-24].

6.1.1 Versuchsdurchführung

Der Adsorptionsversuch erfolgte in Anlehnung an die ISO 16000-9, die die Prüfkammermethode für Messungen von Emissionen aus Materialien beschreibt. Die aus der ISO 16000-9 herausgegangene ISO 16000-24, die eine Anleitung zur Durchführung von Adsorptionsmessungen an Materialien ist, erschien erst ein Jahr nach der Durchführung des Versuchs. Mit Ausnahme der schließlich vorgenommenen Parameter erfolgte der folgende Versuch wie in der Prüfnorm beschrieben.

Es wurden vier verschiedene Lehmputze der Adsorptionsprüfung unterzogen. Sie lagen als ca. 10 x 10 cm große Platten vor. Es handelte sich um Kalk-Gips-Putz (KGP), normalen Lehmputz (LP) sowie zwei LP-Platten, denen zwei verschiedene Oberflächen vergrößernde Substanzen hinzugefügt wurden. Das Gasgemisch bestand aus 1-Pentanol, Hexanal, n-Butylacetat und n-Decan.

Die Lehmputzplatten werden einzeln in die Probenkammern gestellt (Abbildung 6.1 und Abbildung 6.2). In diese führt, ausgehend von der vorgeschalteten Gasmischkammer, jeweils eine Leitung aus Edelstahlrohr. Eine Beströmung mit dem Gasgemisch ist somit gewährleistet. Sie erfolgt in den Probekammern jeweils bei einem Volumenstrom von 47 L/h. Zur gleichmäßigen Verwirbelung des Gases dient ein im Glasdeckel angebrachter Rührer. Die Probe ist mittig eingestellt worden, so dass der Rührer zentral darüber ist.

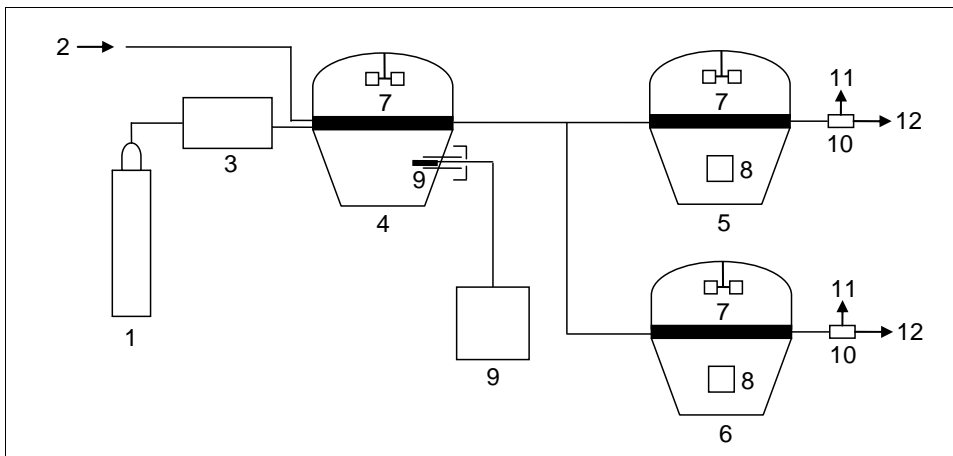


Abbildung 6.1: Geräteaufbau für den Adsorptionstest: (1) Trägergaszufuhr, (2) Verdünnungsgaszufuhr, (3) Verdampfungseinheit, (4) Gasmischkammer, (5) Probenkammer 1, (6) Probenkammer 2, (7) Rührer, (8) Probe, (9) Temperatur- und Luftfeuchtesensor sowie Datenlogger, (10) Verteiler, (11) Probenahme, (12) Gasauslass

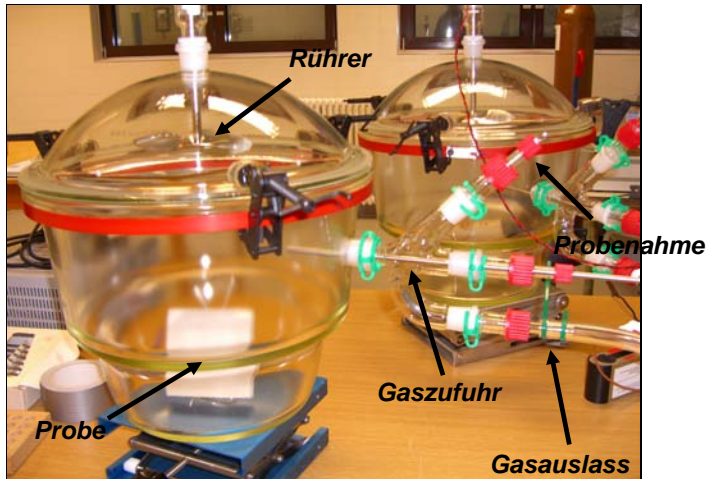


Abbildung 6.2: Probenkammer mit Lehmputzplatte

Die Proben blieben 14 Tage in den Probenkammern. Die Probenahme erfolgte jeweils am 1., 2., 3., 6., 7., 9. und 14. Tag nach Einstellen der Proben. Am Tag des Einstellens der Probenplatten wurde bereits die erste Probenahme vorgenommen. Die Tage wurden möglichst dicht beieinander gewählt, um Veränderungen der Gaskonzentrationen früh erkennen zu können. Es wurden an jedem Probenahmetag insgesamt drei über den Tag verteilte Proben genommen, wobei jeweils gleichzeitig Gasproben aus der Gasmischkammer und den Probenkammern gezogen wurden. Das Probenahmenvolumen betrug 1 Liter Gas, das über das Sorbens Tenax TA[®] geleitet wurde.

In der Tabelle 6.1 sind die vier gewählten Bestandteile des Gasgemisches mit ihren jeweiligen Ausgangskonzentrationen in der Gasmischkammer aufgeführt. Vor dem Einstellen der Proben herrschte sowohl in der Gasmischkammer als auch in den Probenkammern die gleiche Ausgangskonzentration des Gasgemisches. Durch Probenahmen im Vorfeld wurde dieses überprüft. Wegen des unbekanntenen Adsorptionsvermögens der Lehmputzplatten wurden Konzentrationen im höheren Bereich gewählt. Es sollte gewährleistet sein, dass in jedem Fall eine Konzentrationsdifferenz festzustellen ist.

Tabelle 6.1: Ausgangskonzentrationen der verwendeten Substanzen in der Gasmischkammer sowie deren Standardabweichung (gemittelt über den gesamten Messzeitraum [4 Wochen])

Gruppe	Substanz	Konzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Std.-Abw. [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Alkohol	1-Pentanol	280	18
Aldehyd	Hexanal	200	12
Ester	Butylacetat	290	8
Alkan	n-Decan	385	12

6.2 Qualitätssicherung in der Analytik – Anwendung zur Durchführung im Ringversuch

Werden von Analyselabors Maßnahmen der Routine-Qualitätssicherung durchgeführt, sollte erwartet werden können, dass diese Labors die jeweiligen Analysenverfahren vergleichbar und zuverlässig anwenden. Eine Möglichkeit der Überprüfung der Vergleichbarkeit von Analyseergebnissen bietet die Durchführung von Ringversuchen. Deren Prinzip besteht darin, dass identische Proben von mehreren Laboratorien unabhängig voneinander jeweils unter Wiederholbedingungen analysiert werden. Bei der Auswertung werden somit Kenndaten unter Vergleichsbedingungen gewonnen [FUN92]. So müssen akkreditierte Prüflaboratorien gemäß der Norm DIN EN ISO/IEC 17025 [DIN17025] oder im Rahmen staatlicher Zulassungsverfahren regelmäßig an Ringversuchen teilnehmen, um die Qualität ihrer Ergebnisse zu sichern und zu beweisen.

Im Rahmen eines Forschungsvorhabens ist ein solcher Ringversuch von der BAM organisiert und durchgeführt worden. 17 Laboratorien nahmen daran teil. Mit dem Gasmischsystem wurde ein Gasgemisch aus 12 Komponenten im Konzentrationsbereich zwischen 10 und 250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ erzeugt. Von den Teilnehmern wurden zur Probenahme mit Adsorbens gefüllte TDS-Rohre zur Verfügung gestellt. Sie wurden nach den individuellen Wünschen der Teilnehmer bezüglich des Probenahmevolumens mit dem VOC-Testgas beaufschlagt. Es wurden sowohl die einfache als auch die doppelte Menge genommen, um einen möglichen Einfluss des Probenahmevolumens herausarbeiten zu können. Die Exaktheit der Dotierung wurde durch ein mit Massenflussreglern versehenes Pumpensystem gewährleistet. Die beaufschlagten Probenahmeröhrchen wurden im Anschluss an die Institute zum Zweck der Vermessung mit ihren eigenen Analysenverfahren zurückgesandt. Die Messergebnisse wurden dann an den Ringversuchsorganisator (BAM) zur statistischen Auswertung zurückgesandt (Abschnitt 7.2.2).

7 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

7.1 Ergebnisse der Validierung

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der durchgeführten Validierungsschritte für das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und aufgebaute Gasmischsystems dargestellt. Zuerst werden die Wägungen zur Ermittlung der Verdampfungsrate ausgewertet. Über sie sollen die sich in der Gasmischkammer eingestellten Gaskonzentrationen auf die verdampfte Masse zurückgeführt werden. Darauf folgend wird untersucht, ob ein Senkeneffekt den Betrieb des Systems beeinflusst und ob eine ausreichende Verfahrens- und Substanzstabilität sowie Reproduzierbarkeit des Verfahrens gegeben ist. Die Betrachtung der Unsicherheiten des Verfahrens, die sich auf die Gaskonzentration auswirken, schließt die Validierung ab.

7.1.1 Auswertung der Wägung zur Ermittlung der Verdampfungsrate

Um die Gaskonzentration in der GMK auf die verdampfte Substanzmasse zurückführen zu können, wurden während des 6,5-wöchigen Versuchszeitraums alle sieben Tage Wägungen der Substanzfläschchen vorgenommen. In Verbindung mit dem eingestellten Verdünnungsgasvolumenstrom \dot{V}_{Verd} kann nach Gleichung (2.19b) in Abschnitt 2.3 für jede Komponente des Gasgemischs die Konzentration berechnet werden. Gemessene und über die Verdampfungsrate \dot{m}_i berechnete Konzentrationen sollten übereinstimmen. Die Verdampfungsrate erhält man über Auftragung der Massen der gewogenen Substanzfläschchen über die Dosierzeit. Es resultiert eine Gerade, deren Steigung dann die Verdampfungsrate \dot{m}_i ergibt (Abbildung 7.1).

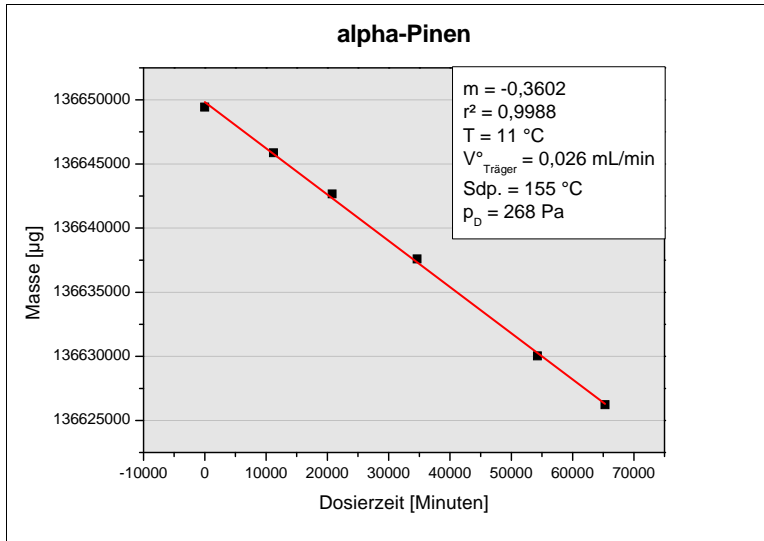


Abbildung 7.1: Massenverlust bei α -Pinen über den Dosierzeitraum von 6,5 Wochen mit Angabe der Steigung m als Verdampfungsrate, des Korrelationskoeffizienten r^2 , der GMS-Parameter Verdampfungstemperatur T und Trägergasvolumenstrom $\dot{V}_{\text{Träger}}$ sowie dem Siedepunkt und dem Dampfdruck p_D bei T .

Bedingung für die Bestimmung von m ist eine lineare Abnahme der Substanzmasse. Ein Maß für die Linearität ist der Korrelationskoeffizient r^2 , der im Idealfall gegen 1 strebt. Zudem sollten sämtliche Einstellparameter des Gasmischsystems, insbesondere die Temperierung und der Verdünnungsgasvolumenstrom, über den Dosierzeitraum konstant sein. Das war für die meisten der verdampften Verbindungen der Fall (vgl. Abschnitt 9.1.2). Jedoch gab es auch Ausnahmen wie in Abbildung 7.2 dargestellt.

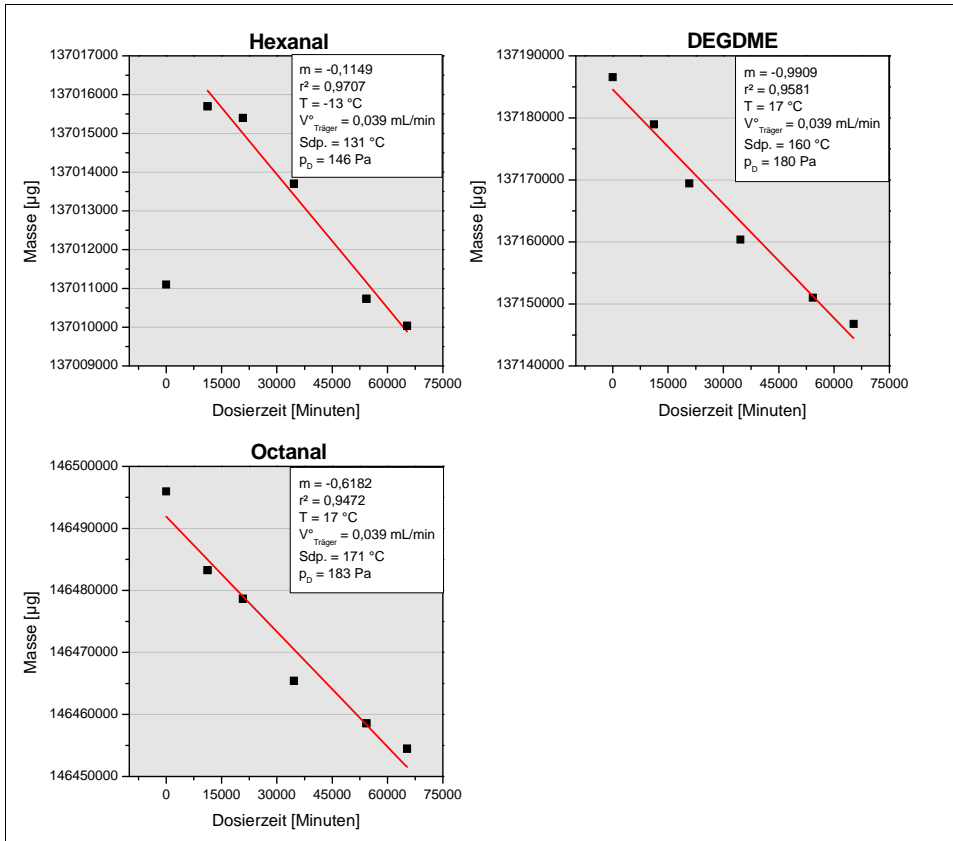


Abbildung 7.2: Schwankende Verläufe der Massenverluste von Hexanal, Octanal und DEGDME. Massenzunahme bei Hexanal zwischen erster und zweiter Wägung ist erkennbar.

Die Wägungen aller Fläschchen fanden jeweils am gleichen Tag statt und wurden zügig hintereinander durchgeführt. Zur Kontrolle erfolgte jeweils eine zweite Auswaage auf einer anderen Analysenwaage gleichen Typs. Die Ergebnisse beider Wägedurchgänge waren stets identisch. Daher lässt sich vermuten, dass die Ursache für die schwankenden Verläufe aus Abbildung 7.2 andere Ursachen haben müssen. Einerseits kommen stoffliche Veränderungen in Betracht. Bei den Aldehyden Pentanal (hier nicht dargestellt), Hexanal und Octanal wurden in der abschließenden Untersuchung der flüssigen Substanzen (Abschnitt 7.1.2.2) die zugehörigen Carbonsäuren Pentan-, Hexan- und Octansäure gefunden. Trotz des Einsatzes des Inertgases Stickstoff als Trägergas kam es zu diesen stofflichen Veränderungen. Somit könnten Dichteunterschiede zwischen den Aldehyden und den Carbonsäuren die Wägung beeinflussen (Dichten: Pentanal $0,81\text{ g/cm}^3$, Pentansäure $0,94\text{ g/cm}^3$, Hexanal $0,81\text{ g/cm}^3$, Hexansäure $0,93\text{ g/cm}^3$, Octanal $0,82\text{ g/cm}^3$, Octansäure $0,91\text{ g/cm}^3$). Von der ersten zur zweiten Wägung wurde bei Pentanal und Hexanal von der ersten zur zweiten Wägung eine Gewichtszunahme festgestellt, danach zeigte sich die stete Massenabnahme. Es konnte nicht festgestellt werden, ob die Zunahme der Säurebildung geschuldet war oder andere

Faktoren eine Rolle gespielt haben könnten. Dieses Phänomen trat in diesen Fällen bei beiden Parallelwägungen auf. Ein Wägefehler kann daher ausgeschlossen werden. Des Weiteren wirkt sich die Anwesenheit des zusätzlichen Stoffes (hier der Carbonsäure), wie im Abschnitt 2.3 bereits erwähnt, auf die Verdampfung der Zielkomponente aus. Eine darauf weiter eingehende Diskussion wird im Abschnitt 7.1.2.2 vorgenommen.

Weiterhin bestehende Undichtigkeiten an den Substanzfläschchen bzw. im Leitungssystem (Abschnitt 4.5) könnten ebenfalls Ursachen für die Schwankungen sein, da die Möglichkeit der unkontrollierten Abdampfung bestände. Das könnte auch die Unterschiede zwischen der aus der Verdampfungsrate berechneten Gaskonzentration und den gemessenen Gaskonzentrationen erklären (Tabelle 7.1). Jedoch zeigen sich auch bei den meisten anderen Verbindungen diesbezüglich erhebliche Diskrepanzen. Die Verläufe der Massenabnahme dagegen zeigen wenig bis gar keine Schwankungen. Somit ist zu vermuten, dass zumindest bei den Aldehyden die stofflichen Veränderungen einen wesentlichen Beitrag zu den Schwankungen sein könnten.

Tabelle 7.1: Zusammenfassung der aus der Verdampfungsrate (Referenzwert) und nach dem Dampfdruck-Berechnungsmodell berechneten Werte sowie der mittels GC gemessenen Werte für die Gaskonzentration. Für jede zu verdampfende Substanz ist der Variationskoeffizient für den Konzentrationsverlauf während des Dosierzeitraums angegeben.

Substanz	Konzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]					
	Ref.wert	Ber.modell	GC-Messung (MW)		VK [%]	
			FID	MS	FID	MS
Styrol	129	106	119	108	4,1	4,8
α -Pinen	143	131	123	117	11,0	9,0
PSBE ¹⁾	259	143	243	210	5,9	4,1
1,3,5-TMB	177	150	65	61	4,7	6,3
Octanal	213	107	36	30	65,1	71
DEGDME ²⁾	246	124	122	100	22,1	7,7
R-(+)-Limonen	105	109	101	88	4,1	5,9
ASDME ³⁾	121	./. ⁶⁾	20	21	12,2	5,7
Triethylphosphat	70	87	30	24	10,0	12,9
n-Dodecan	102	52	79	105	65,7	111,6
n-Tridecan	120	37	92	94	50,9	37,1
2-Ethyl-1-hexanol	105	53	87	68	77,8	51,3
Ethylacetat	117	143	36	36	12,6	18,0
Benzol	129	168	58	63	10,4	6,1
Cyclohexan	152	195	4)	92	4)	7,3
Pentanal	./. ⁵⁾	84	145	152	64,4	72,1
Propylacetat	96	85	48	51	5,8	9,5
n-Butylformiat	123	81	61	63	5,1	7,6
MIBK	102	75	58	58	5,1	8,0
Hexanal	45	74	80	90	49,4	36,5
Chlorbenzol	102	90	67	63	5,5	4,8
n-Octan	119	95	84	77	2,8	3,4
1-Butanol	41	50	26	27	8,6	5,7
n-Butylacetat	86	77	49	46	9,2	10,8
m-Xylol	111	72	81	74	5,2	5,9

¹⁾ Propionsäurebutylester ²⁾ Diethylenglycoldimethylether ³⁾ Adipinsäuredimethylester ⁴⁾ nicht auf FID-Gerät durchgeführt
⁵⁾ Wägung fehlgeschlagen ⁶⁾ keine Berechnung möglich, da fehlende Dampfdruckwerte

Die Tabelle 7.1 enthält eine Gesamtübersicht über die Konzentrationswerte, die nach dem in Abschnitt 2.3 hergeleiteten Berechnungsmodell berechnet, aus der Verdampfungsrate hergeleitet sowie durch GC-Messungen bestimmt wurden. Weil Messungen sowohl mit einem FID als auch einem MS erfolgten, werden deren Ergebnisse separat aufgeführt. Die Messwerte wurden aus 18 Einzelwerten gemittelt. Über den Variationskoeffizienten VK können Schwankungen im Konzentrationsverlauf über den Dosierzeitraum abgeschätzt werden. Im Anhang (Abschnitt 9.1.1) sind die Verläufe für sämtliche Verbindungen in Diagrammform dargestellt.

7.1.1.1 Vergleich der mit FID und MS bestimmten Konzentrationen

Es wurden Konzentrationsmessungen auf GC-Systemen mit zwei verschiedenen Detektoren (FID und MS) durchgeführt, um einen Messwertvergleich zu erhalten. Weiterhin bietet ein massenselektiver Detektor die Möglichkeit, Substanzen, die beispielsweise auf Blindwerte durch das Adsorbens oder durch Umwandlungsprodukte der verdampften Substanzen zurückzuführen sind und sich mit anderen Peaks im Chromatogramm überlagern würden, zu identifizieren. Dabei ist anzumerken, dass diese Messungen nicht parallel am gleichen Messtag durchgeführt wurden, sondern im Wechsel an unterschiedlichen Messtagen. Grundsätzlich sind keine nennenswerten Unterschiede beim Vergleich der Mittelwerte der Gaskonzentrationen festzustellen. Etwaige Diskrepanzen können auf die verschiedene Messmethodik und GC-Säulen zurückgeführt werden (Abschnitt 3.1.2). Die entsprechenden Diagramme im Anhang bestätigen das durch parallele Kurvenverläufe.

7.1.1.2 Vergleich der aus der Verdampfungsrate durch Wägung ermittelten Referenzkonzentrationen mit den berechneten Konzentrationswerten aus dem Dampfdruck-Berechnungsmodell

Der Vergleich dieser Werte soll Hinweise auf die Güte des Berechnungsmodells geben. Dafür ist der Vergleich mit der Konzentration aus der Verdampfungsrate am Besten geeignet, weil damit der direkte Bezug auf die Masse an verdampfter Substanz gegeben ist.

Die qualitativen Unsicherheiten des Berechnungsmodells liegen in folgenden Punkten. Als maßgebliche Größe für die Verdampfung der Substanz wird der Dampfdruck verwendet. Dabei handelt es sich um eine empirisch gewonnene Größe, die für die meisten Substanzen tabelliert zu finden ist. Weil diese Werte aber nicht für jede beliebige Verdampfungstemperatur vorhanden sind, müssen sie berechnet werden (Abschnitt 2.3.1). Die Grundlage, auf der das Modell fußt, ist das ideale Gasgesetz (Abschnitt 2.3). Dieses Gesetz bietet im Gegensatz zu anderen (realen) Gasgesetzen die Möglichkeit, mit erhältlichen Literaturwerten zu rechnen. Allerdings werden einerseits reale Gegebenheiten wie Eigenvolumen der Moleküle sowie gegenseitige Wechselwirkungen vernachlässigt, andererseits geht das Gesetz grundsätzlich von einem Sättigungsdampfdruck in den Substanzfläschchen aus. Durch Einleitung des Trägergases und Öffnung des Systems liegt der tatsächliche Dampfdruck somit etwas darunter, wonach die aus der Verdampfungsrate bestimmte Konzentration auch stets kleiner sein muss. Daher wird zur Einschätzung der Werte des Berechnungsmodells eine Abweichung beider zu vergleichender Werte $\leq \pm 20\%$ festgelegt. Die in Tabelle 7.2 kursiv gedruckten Konzentrationsangaben erfüllen dieses Kriterium.

Tabelle 7.2: Gegenüberstellung der durch Wägung bestimmten Referenzkonzentration und der nach dem Dampfdruck-Berechnungsmodell berechneten Gaskonzentrationen

Substanz	Konzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		Differenz [%]
	Ref.wert	Ber.modell	
Styrol	129	106	-18
α-Pinen	143	131	-9
PSBE ¹⁾	259	143	-45
1,3,5-TMB ²⁾	177	150	-15
Octanal	213	107	-50
DEGDME ³⁾	246	124	-50
R-(+)-Limonen	105	109	4
Triethylphosphat	70	87	24
n-Dodecan	102	52	-49
n-Tridecan	120	37	-69
2-Ethyl-1-hexanol	105	53	-49
Ethylacetat	117	143	23
Benzol	129	168	30
Cyclohexan	152	195	28
Propylacetat	96	85	-12
n-Butylformiat	122	81	-34
MIBK	102	75	-26
Hexanal	45	74	64
Chlorbenzol	102	90	-11
n-Octan	119	95	-20
1-Butanol	41	50	20
n-Butylacetat	86	77	-10
m-Xylol	111	72	-35

1) Propionsäurebutylester 2) 1,3,5-Trimethylbenzol 3) Diethylenglycoldimethylether

Man sieht, dass es für einen Teil der verdampften Verbindungen möglich ist, die zu erwartende Konzentration in guter Näherung abzuschätzen. Eine exakte Berechnung ist mit diesem Modell aufgrund der vorgenommenen Vereinfachungen jedoch nicht möglich.

7.1.1.3 Vergleich der aus den Verdampfungsraten durch Wägung bestimmten Referenzkonzentrationen mit den gaschromatographisch bestimmten

Dieser Vergleich kann im Wesentlichen eine Aussage über die Güte des gesamten Verfahrens der Prüfgasgenerierung treffen. Wenn die auf die verdampfte Masse bezogene Gaskonzentration mit der gemessenen übereinstimmt, kann von einem Primärgas gesprochen werden. Die Ergebnisse dazu sind in der Tabelle 7.3 aufgeführt.

Tabelle 7.3: Gegenüberstellung der Gaskonzentrationen aus den Verdampfungsraten und den gaschromatographisch bestimmten

Substanz	Konzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]			WFR_R [%]		VK [%]	
	Ref.wert	gem. Konz.		FID	MS	FID	MS
		FID	MS				
Styrol	129	119	108	92	84	4,1	4,8
α-Pinen	143	123	117	86	82	11	9,0
PSBE¹⁾	259	243	210	94	81	5,9	4,1
1,3,5-TMB ²⁾	177	65	61	37	35	4,7	6,3
Octanal	213	36	30	17	14	65,1	71
DEGDME ³⁾	246	122	100	50	41	22,1	7,7
R-(+)-Limonen	105	101	88	96	84	4,1	5,9
ASDME ⁴⁾	121	20	21	17	17	12,2	5,7
Triethylphosphat	70	30	24	43	35	10	12,9
n-Dodecan	102	79	105	77	103	65,7	111,6
n-Tridecan	120	92	94	77	78	50,9	37,1
2-Ethyl-1-hexanol	105	87	68	83	64	77,8	51,3
Ethylacetat	117	36	36	31	31	12,6	18,0
Benzol	129	58	63	45	48	10,4	6,1
Cyclohexan	152	⁶⁾	92		61	⁶⁾	7,3
Propylacetat	96	48	51	50	54	5,8	9,5
n-Butylformiat	122	61	63	50	52	5,1	7,6
MIBK ⁵⁾	102	58	58	56	57	5,1	8,0
Hexanal	45	80	90	178	199	49,4	36,5
Chlorbenzol	102	67	63	66	62	5,5	4,8
n-Octan	119	84	77	70	65	2,8	3,4
1-Butanol	41	26	27	63	66	8,6	5,7
n-Butylacetat	86	49	46	57	53	9,2	10,8
m-Xylol	111	81	74	73	67	5,2	5,9

1) Propionsäurebutylester 2) 1,3,5-Trimethylbenzol 3) Diethylen glycoldimethylether 4) Adipinsäuredimethylester

5) Methylisobutylketon 6) nicht mit FID vermessen

Die Anforderung der Rückführbarkeit der gemessenen Konzentration auf die verdampfte Masse trifft auf die vier Substanzen Propionsäurebutylester, Styrol, α -Pinen und R-(+)-Limonen zu. Dabei unterscheiden sich die auf dem GC/FID gemessenen Werte weniger von der aus der Verdampfungsrate hergeleiteten Referenzkonzentration als die aus der GC/MS-Messung gewonnenen Werte. Das wird an der auf die Referenzkonzentration bezogene Wiederfindungsrate WFR_R deutlich. Ansonsten liegen die bestehenden Unterschiede im Rahmen der analytischen Schwankungen, die näherungsweise über die Wiederfindungsrate WFR_D angegeben wird (Tabelle 7.4). WFR_D ist die Wiederfindung der Komponente nach der thermischen Desorption vom Adsorbens. Der Variationskoeffizient deutet die Schwankungsbreite des Konzentrationsverlaufs über den Dosierzeitraum an und lässt hier auf einen stabilen Verlauf schließen. Das wird zudem aus den Diagrammen der Abbildung 7.3 deutlich.

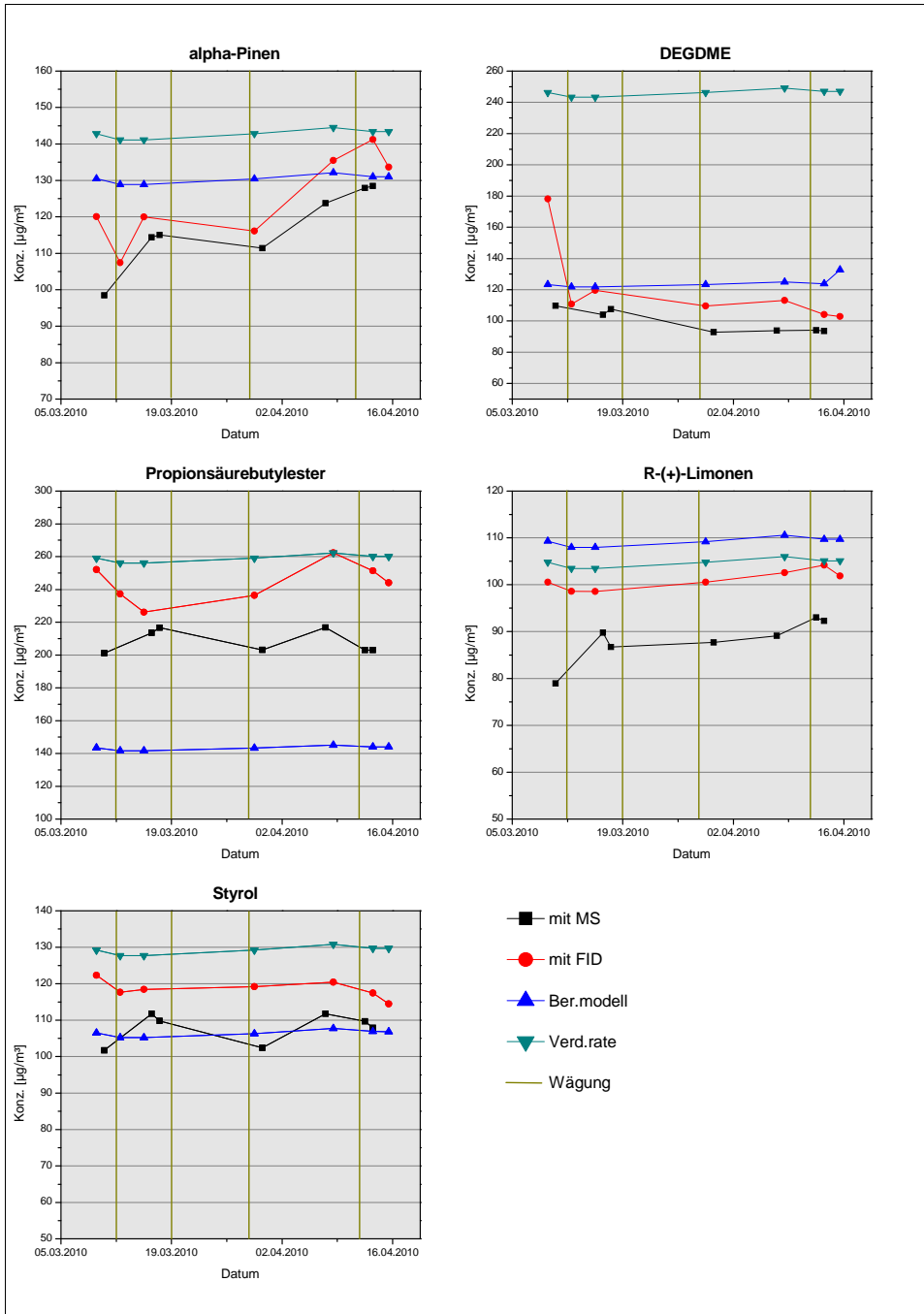


Abbildung 7.3: Auftragung der Konzentrationswerte aus den GC-Messungen (mit FID bzw. MS) und den berechneten Werten aus dem Berechnungsmodell und der Verdampfungsrate. Zusätzlich sind die Wägertage markiert.

Eine weitere Aussage aus Abbildung 7.3 getroffen werden. Im Vergleich zu den Messkurven des Propionsäurebutylesters und Styrols, die erkennbar um einen Mittelwert schwanken, ist beim α -Pinen ein deutlicher Anstieg festzustellen. Ähnliches gilt auch für DEGDME (Konzentrationsabfall). Temperierung, Trägergas- und Verdünnungsgaszufuhr wurden über den Dosierzeitraum von 6,5 Wochen hinweg konstant gehalten. Somit sollte, wie bei den meisten anderen Verbindungen auch, ein weitestgehend horizontaler Kurvenverlauf festzustellen sein. Weder beim α -Pinen noch beim DEGDME zeigten sich nach den Substanzuntersuchungen Umwandlungsprodukte in den Reinsubstanzen (Abschnitt 7.1.2), die zu Siedepunktveränderungen hätten führen können. Somit waren direkt keine Einflüsse, die die Verdampfung hätten beeinflussen können, vorhanden. Es wäre auch möglich, dass die Verbindungen physikochemische Eigenschaften besitzen, die zu einer Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung der Konzentration im GMS führen würden. Im Fall von α -Pinen erkennt man die Annäherung der Konzentrationskurven an die Verläufe der berechneten Werte. Ob es zu einem erneuten Rückgang der Konzentration gekommen ist, der sich am letzten Messtag andeutet, konnte nicht mehr festgestellt werden. Analytische Schwierigkeiten dürfen zwar nie ausgeschlossen werden, doch verlaufen beide Messkurven parallel, wodurch die festgestellten Trends bestätigt werden. Ferner sind die beiden Messsysteme in ihrer Ausstattung gut für die Analyse des kompletten Substanzspektrums geeignet.

Die Ergebnisse aus diesem Vergleich können auch als Bestätigung dafür gewertet werden, dass offensichtlich weiterhin Undichtigkeiten im System existieren. Hohe Dichtigkeit liegt vermutlich nur für die vier in Tabelle 7.3 markierten Substanzen vor. Wo sich genau die Fehlstellen befinden, lässt sich mit den Ergebnissen nicht eingrenzen.

7.1.2 Verfahrens- und Substanzstabilität

Die Untersuchung der Verfahrens- und Substanzstabilität soll Auskunft über die Langzeitstabilität des Verfahrens geben. Das betrifft zum einen die Konzentrationskonstanz über den Versuchszeitraum und zum anderen die chemische Stabilität der in die Edelstahlfläschchen eingefüllten Reinsubstanzen.

7.1.2.1 Verfahrensstabilität

Ein in wissenschaftlichen Untersuchungen häufig angewandter statistischer Test zur Beurteilung, ob sich Erwartungswerte metrischer Zufallsvariablen in verschiedenen Gruppen unterscheiden, ist die Varianzanalyse (ANOVA). Mit den Prüfgrößen des Verfahrens wird getestet, ob die Varianz zwischen den Gruppen größer ist als innerhalb der Gruppen. Signifikante Unterschiede zwischen ihnen werden damit untersucht (Test auf Homogenität) [HAR87].

Die Gruppen werden aus den Ergebnissen der über den Tag verteilten Messungen eines Messtages gebildet. Es werden die Mittelwerte der Messergebnisse jeder Tagesmessung miteinander verglichen und deren Varianzen berechnet. Der Vergleich der Varianzen mit einer Prüfgröße (F-Wert) lässt entscheiden, ob sich die Mittelwerte der Gruppen signifikant voneinander unterscheiden oder nicht.

Inhomogenität liegt bereits dann vor, wenn die Varianz einer Gruppe größer als der F-Wert ist. Das Ergebnis der ANOVA lässt sich auch auf die Beurteilung der Reproduzierbarkeit übertragen. Unterscheiden sich die Gruppenmittelwerte nämlich nicht signifikant voneinander, hatten die durchgeführten Betriebsunterbrechungen (Abschnitte 5.1, 5.3, 5.4) keinen störenden Einfluss auf die konstante Gasherstellung. Die zuvor eingestellte Gaskonzentration konnte folglich reproduziert werden.

Für die Untersuchung der Verfahrensstabilität wurde wie folgt vorgegangen: Durchführung einer Varianzanalyse (mit einem Vertrauensbereich von $P = 95\%$) nur für jene Verbindungen, bei denen der Variationskoeffizient VK , der die Schwankungen der Gaskonzentration über den Dosierzeitraum repräsentiert, klein war (Tabelle 7.4). Dabei wurden die Messungen mit dem GC/FID- und GC/MS-System separat betrachtet.

Tabelle 7.4: Ergebnis der ANOVA mit vergleichender Betrachtung des Variationskoeffizienten VK sowie der Wiederfindungsrate WFR_D

Substanz	Homogen		Inhomogen		VK [%]		WFR _D [%]	
	FID	MS	FID	MS	FID	MS	FID	MS
Styrol			x	x	4,1	4,8	96	107
α-Pinen			x	x	11,0	9,0	96	104
PSBE ¹⁾			x	x	5,9	4,1	98	107
1,3,5-TMB ²⁾			x	x	4,7	6,3	97	109
R-(+)-Limonen			x	x	4,1	5,9	99	103
Triethylphosphat	x	≈ x			10,0	12,9	97	93
Ethylacetat	≈ x ⁴⁾			x	12,6	18,4	99	101
Benzol		≈ x	x		10,4	6,1	97	104
Propylacetat	≈ x	≈ x			5,8	9,5	102	104
n-Butylformiat		≈ x	x		5,1	7,6	100	99
MIBK ³⁾	≈ x	x			5,1	8,0	106	109
Chlorbenzol			x	x	5,5	4,8	94	105
n-Octan		≈ x	x		2,8	3,4	95	96
1-Butanol	x ⁵⁾	≈ x			8,6	5,7	108	101
n-Butylacetat	≈ x	x			9,2	10,8	96	106
m-Xylol	≈ x			x	5,2	5,9	96	106

1) Propionsäurebutylester 2) 1,3,5-Trimethylbenzol 3) Methylisobutylketon 4) Prüfgröße geringfügig überschritten

5) keine Überschreitung der Prüfgröße

Für die Interpretation des Ergebnisses der ANOVA in der Tabelle wird angemerkt, dass analytische Schwankungen bei der Berechnung der Varianzen grundsätzlich nicht mit einfließen. Messreihen, bei denen ein bis zwei leichte Prüfwertüberschreitungen festgestellt wurden, werden im Folgenden noch als homogen eingestuft (≈x), selbst wenn sie nach der Varianzanalyse streng genommen als inhomogen bewertet werden müssen. Die Daten der ANOVA für jede Substanz sind zum Zweck der Nachvollziehbarkeit im Abschnitt 9.1.3 aufgeführt.

Wegen dieser Uneindeutigkeit werden die Resultate für jede Substanz separat interpretiert. Dazu werden sie in drei Gruppen eingeteilt. Die Einteilung erfolgt auf Grundlage der Tabelle 7.4.

Gruppe 1: Beide Messreihen (mit FID und MS) werden als homogen eingestuft, auch wenn mindestens bei einer Messreihe eine Prüfwertüberschreitung vorliegt.

Der Vergleich des Variationskoeffizienten VK mit der Wiederfindungsrate WFR_D (Abschnitt 3.1.1.2) der Analyten nach der Desorption vom Adsorbens zeigt in einigen Fällen, dass für diese Analyten die Messschwankungen in ähnlicher Größenordnung vorliegen. Zudem verläuft der im Diagramm aufgetragene Konzentrationsverlauf horizontal. Ein nach der ANOVA inhomogenes Ergebnis wurde daher dennoch als homogen eingestuft. Das ist bei 1-Butanol, Propylacetat, MIBK, n-Butylacetat und Triethylphosphat der Fall (Abbildung 7.4). Trotz vergleichsweise hohem VK wurde das Triethylphosphat in die Gruppe mit aufgenommen, weil sich im vorliegenden niedrigen Konzentrationsbereich Schwankungen rechnerisch stärker auswirken als im höheren Bereich.

Insgesamt werden die Konzentrationsmessreihen dieser Substanzen als in sich homogen bewertet. Damit liegt auch Reproduzierbarkeit der Gaskonzentrationen vor.

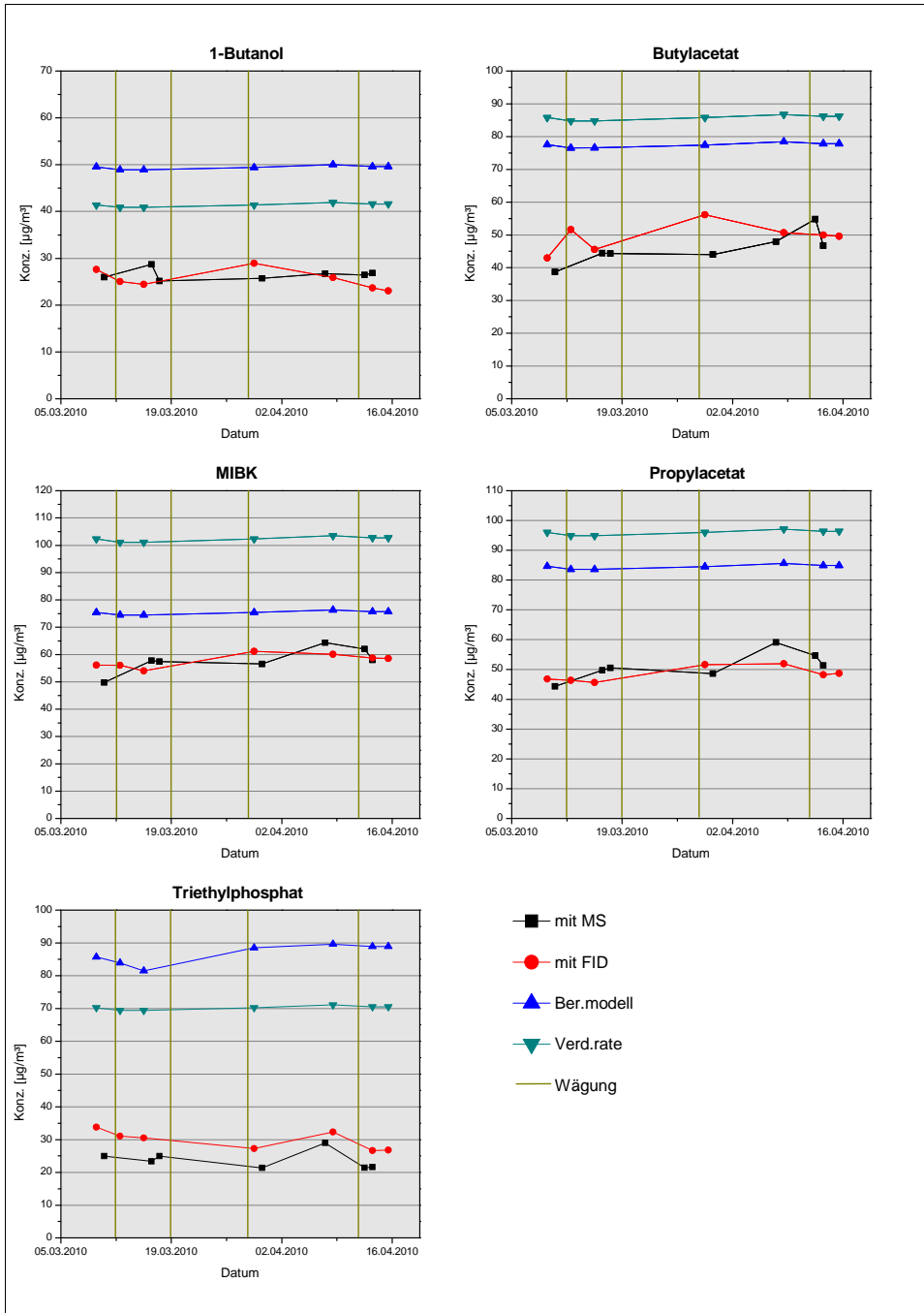


Abbildung 7.4: Konzentrationsverläufe von 1-Butanol, n-Butylacetat, MIBK, Propylacetat und Triethylphosphat

Gruppe 2: Eine Messreihe wird als homogen eingestuft, wohingegen die andere Messreihe als inhomogen bewertet wird

Bei Ethylacetat und Benzol liegen relativ große Variationskoeffizienten vor, die durch Messschwankungen nicht allein erklärt werden können. Bei Betrachtung der Konzentrationsverläufe in den Diagrammen (Abbildung 7.5) sind recht große Konzentrationsschwankungen erkennbar. Daher müssen diese Messreihen eher als inhomogen bewertet werden.

Im Gegensatz dazu liegen im Fall von n-Butylformiat, n-Octan und m-Xylol mittlere bis geringe relative Standardabweichungen (VK) vor, dafür jedoch – mit Ausnahme von Butylformiat – Wiederfindungsraten (WFR_D) in ähnlicher Größenordnung. Die Konzentrationskurven verlaufen allesamt horizontal, Tendenzen nach oben oder unten sind nicht erkennbar. Die Messreihen können insgesamt als homogen bewertet werden und die Gasproduktion somit auch als reproduzierbar.

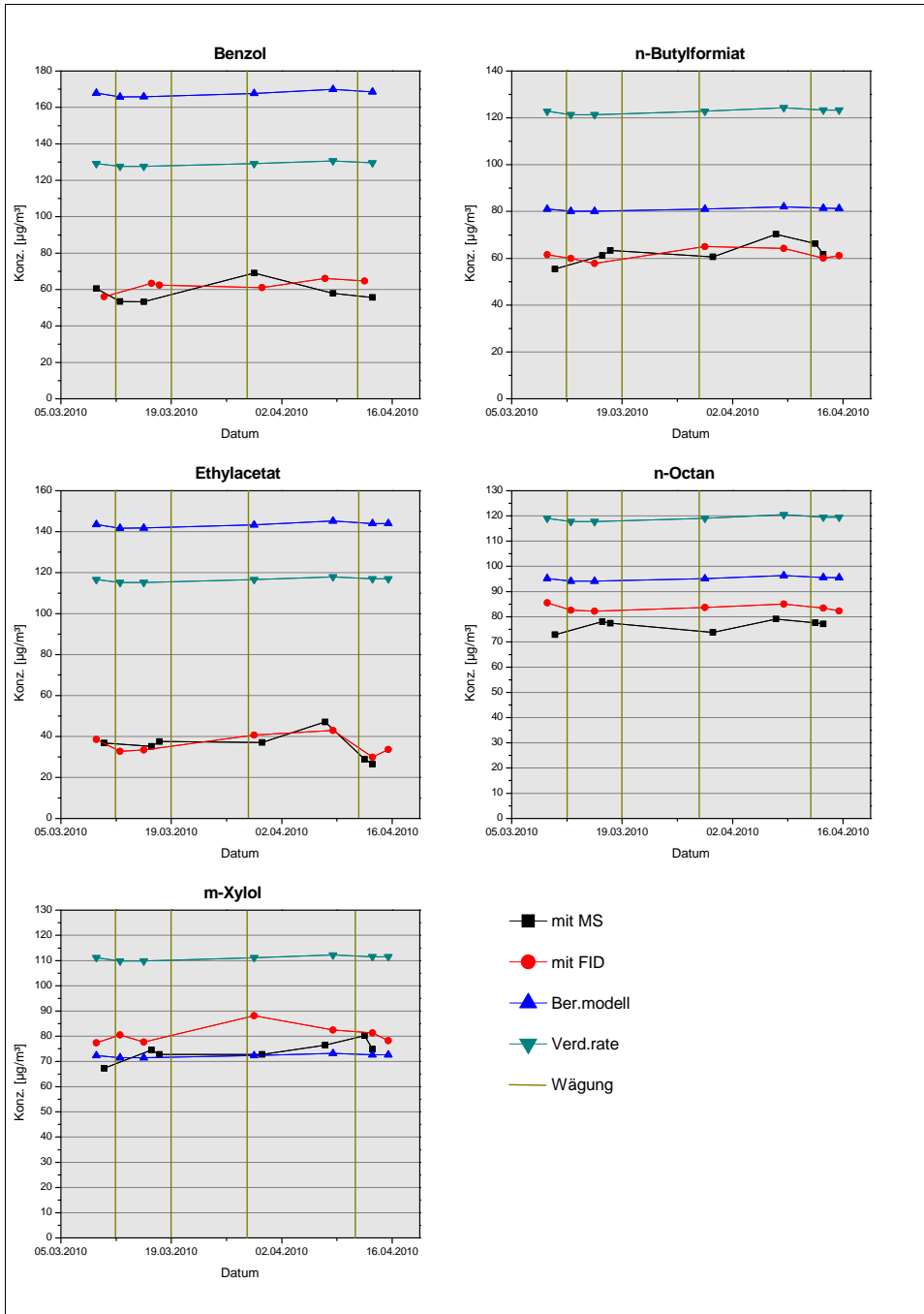


Abbildung 7.5: Konzentrationsverläufe von Benzol, n-Butylformiat, Ethylacetat, n-Octan und m-Xylol mit Markierung der Wägetage

Gruppe 3: Beide Messreihen werden als inhomogen bewertet

Die Varianzanalyse sagt deutlich aus, dass sich die Mittelwerte der Messreihen für 1,3,5-Trimethylbenzol und R-(+)-Limonen signifikant voneinander unterscheiden. Der Vergleich zwischen VK und WFR_D zeigt dagegen Ähnlichkeit. Auch die Kurvenverläufe sind – mit Ausnahme der MS-Messung bei Limonen – konstant horizontal (Abbildung 7.6).

Entgegen des Ergebnisses der Varianzanalyse werden die Messreihen dieser Komponenten als homogen und die Gaserzeugung als reproduzierbar angesehen.

Die Messreihen der übrigen Komponenten Propionsäurebutylester, Styrol und α -Pinen sind eindeutig inhomogen.

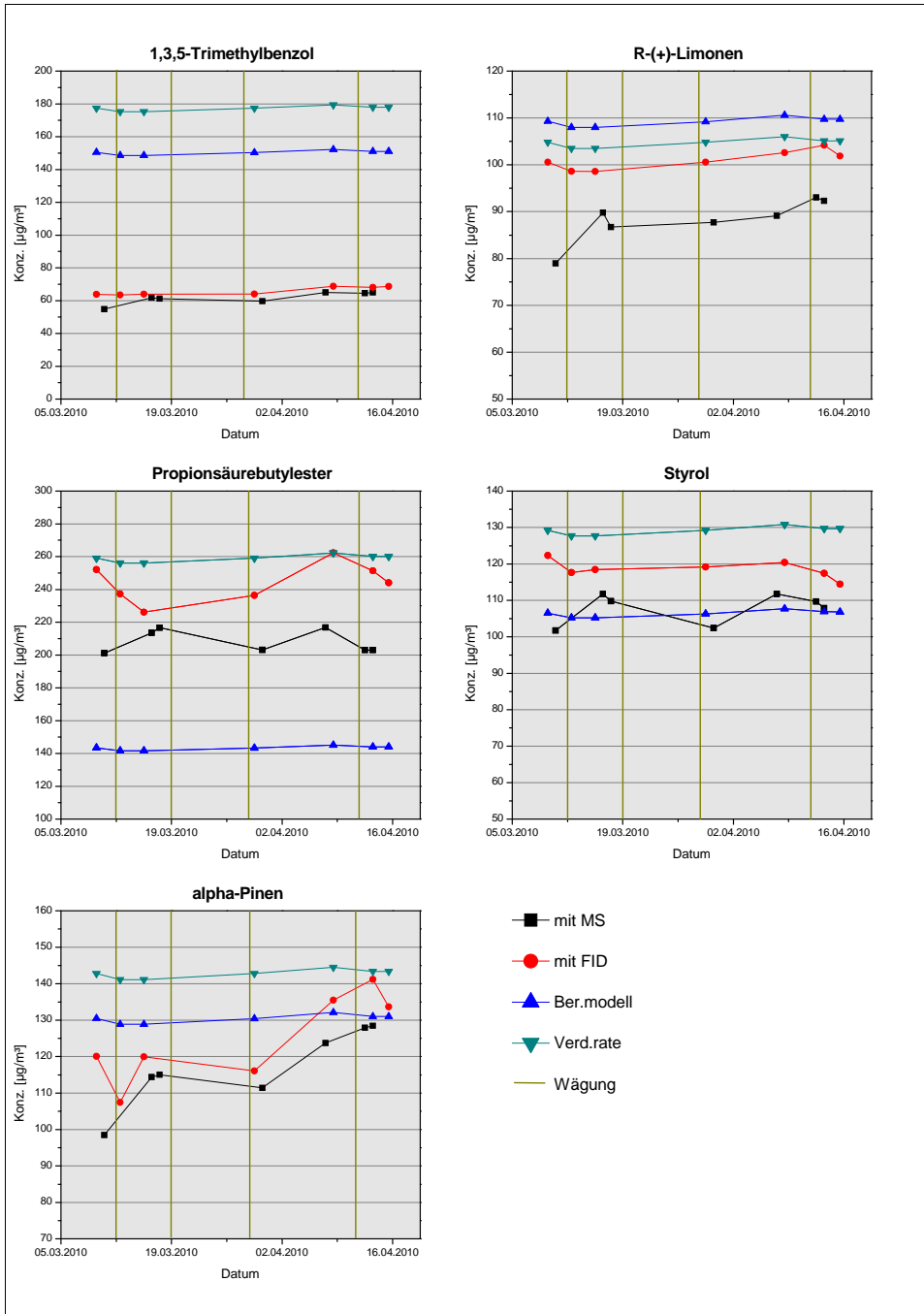


Abbildung 7.6: Konzentrationsverläufe von 1,3,5-Trimethylbenzol und R-(+)-Limonen. Propionsäurebutylester, Styrol und α -Pinen sind eindeutig inhomogen.

Zusammengefasst ergibt sich die in Tabelle 7.5 dargestellte Bewertung der Konzentrationsverläufe.

Tabelle 7.5: Zusammenfassung der Bewertung auf Homogenität und Reproduzierbarkeit

Substanz	Bewertung der Messreihen
Styrol	inhomogen / nicht reproduzierbar
α -Pinen	inhomogen / nicht reproduzierbar
PSBE ¹⁾	inhomogen / nicht reproduzierbar
1,3,5-TMB ²⁾	homogen / reproduzierbar
R-(+)-Limonen	homogen / reproduzierbar
Triethylphosphat	homogen / reproduzierbar
Ethylacetat	inhomogen / nicht reproduzierbar
Benzol	inhomogen / nicht reproduzierbar
Propylacetat	homogen / reproduzierbar
n-Butylformiat	homogen / reproduzierbar
MIBK ³⁾	homogen / reproduzierbar
Chlorbenzol	homogen / reproduzierbar
n-Octan	homogen / reproduzierbar
1-Butanol	homogen / reproduzierbar
n-Butylacetat	homogen / reproduzierbar
m-Xylol	homogen / reproduzierbar

1) Propionsäurebutylester 2) 1,3,5-Trimethylbenzol 3) Methylisobutylketon

7.1.2.2 Substanzstabilität

Neben der Verfahrensstabilität ist die Stabilität der in die Substanzfläschchen eingefüllten Verbindungen von entscheidender Bedeutung. Für einen längerfristigen Betrieb des GMS sollten sich die Substanzen nicht in ihrer Chemie bzw. ihren Eigenschaften verändern. Das wird im Folgenden untersucht.

Aus den Substanzen in den Edelstahlfläschchen wurden nach Ablauf des Dosierzeitraums die im Abschnitt 5.3 beschriebenen Verdünnungslösungen hergestellt. Die eine hat eine Konzentration von ca. 600 ng/ μ L und dient der qualitativen Untersuchung auf chemische Veränderung der Verbindung, die andere wurde mit größerer Genauigkeit hergestellt, liegt im Konzentrationsbereich zwischen 80 und 100 ng/ μ L und dient der quantitativen Überprüfung der Verbindung. Quantitative Überprüfung in diesem Fall meint den Vergleich zwischen der Soll-Konzentration, die sich aus dem Verhältnis des Substanzvolumens zum Lösemittelvolumen sowie der Dichte ergibt, und der gemessenen Ist-Konzentration. Letztere unterschiede sich dann von der Soll-Konzentration, wenn sich die Verbindung beispielsweise chemisch verändert hätte. Thermische Beanspruchung, z. B. durch die Flaschenentnahme zum Zwecke der Wägung, könnten solche Veränderungen hervorrufen, aber auch der beim Abkoppeln vom System ungewollte Eintrag von Luftsauerstoff und eine damit einhergehende Oxidationsreaktion der Verbindung.

7.1.2.2.1 Ergebnis der qualitativen Untersuchung

Zunächst erfolgt die gaschromatische Untersuchung der höher konzentrierten Substanzlösungen ($c = 600 \text{ ng}/\mu\text{L}$) mittels Thermodesorption vom Sorbens und GC/MS. Stoffliche Veränderungen können so aufgedeckt werden, sofern nicht das analytische System Limitierungen aufweist, z. B. ungeeignete Chromatographiesäule für etwaige Zersetzungsprodukte.

Die Chromatogramme zeigen bei fast allen Komponenten aus den Substanzfläschchen keine Auffälligkeiten. Einzig bei den Aldehyden haben sich deren Carbonsäuren gebildet (Abbildung 7.7 bis Abbildung 7.9). Dieser Oxidationsprozess geschieht durch Reaktion mit Sauerstoff. Um dem entgegenzuwirken, wurde als Trägergas Stickstoff eingesetzt. Ein nennenswerter Sauerstoffeintrag auf diesem Weg sollte somit auszuschließen sein, wenngleich auch trotz hoher Reinheit (Güteklasse 5.0) der Stickstoff noch Spuren von Wasser enthalten kann, das ebenfalls zu Oxidationsreaktionen beitragen kann.

Als wahrscheinlichste Ursache bleibt die Abkopplung der Substanzfläschchen vom System, wobei durch die Öffnungen Luft hineingelangen kann.

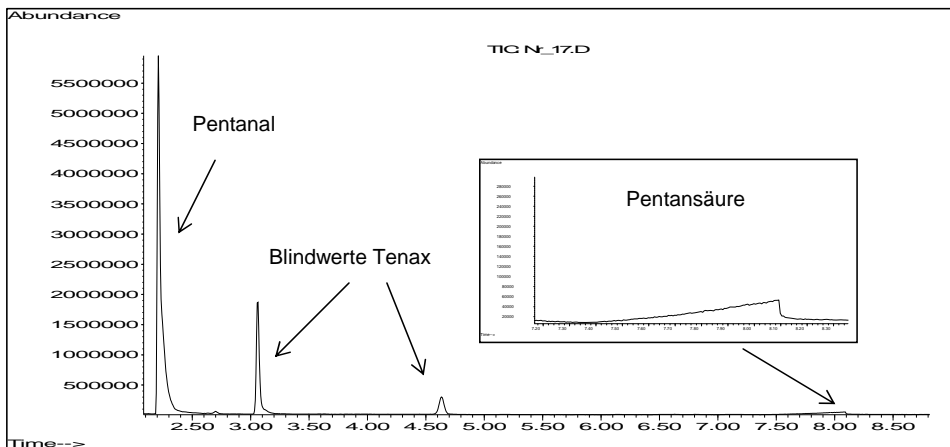


Abbildung 7.7: Chromatogramm der Analyse von Pentanal nach 6,5 Wochen im Substanzfläschchen

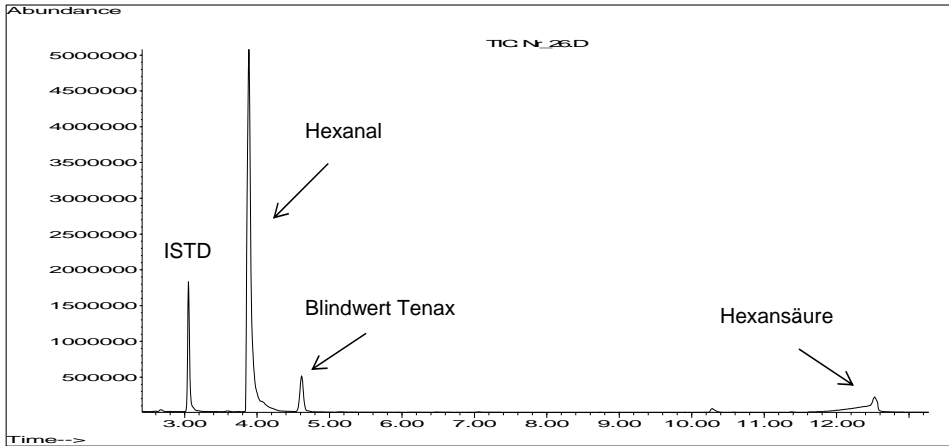


Abbildung 7.8: Chromatogramm der Analyse von Hexanal nach 6,5 Wochen im Substanzfläschchen

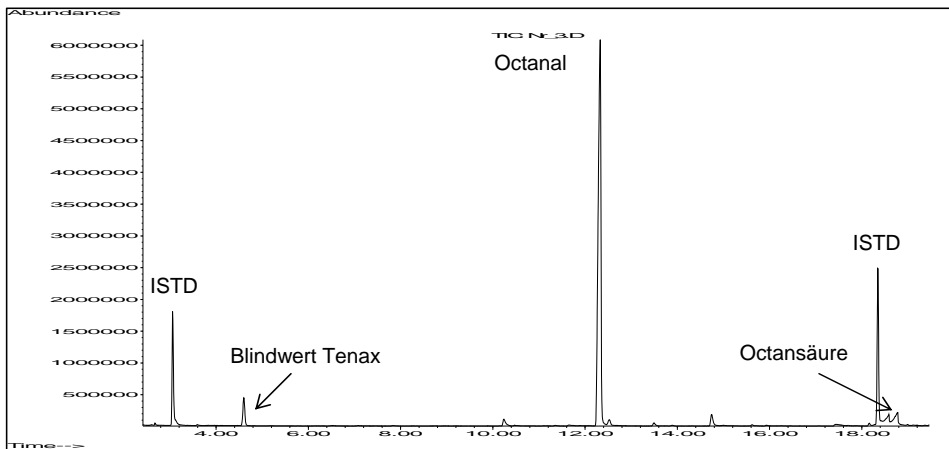


Abbildung 7.9: Chromatogramm der Analyse von Octanal nach 6,5 Wochen im Substanzfläschchen

Jeglicher zusätzlicher Stoff in der zu verdampfenden Komponente i , sei es durch beabsichtigten Eintrag oder durch chemische Reaktion, sorgt für dessen Siedepunktserniedrigung. Dabei ist es unerheblich, um welche Art von Stoff es sich handelt. Lediglich dessen Anteil spielt eine Rolle [ATK06].

7.1.2.2 Ergebnis der quantitativen Untersuchung

Hier werden die Lösungen geringerer Konzentration vermessen. Ein Sorbens wurde mit 1 μL der Lösung dotiert und nach thermischer Desorption mittels GC/MS vermessen. Aus den Parametern Substanz- und Lösemittelvolumen, Dichte und Reinheit der Substanz wird die Sollkonzentration berechnet. Der gemessene Istwert wird dann mit dem Sollwert verglichen. Differenzen, die über die üblichen analytischen Schwankungen hinausgehen, sind ein Hinweis auf mögliche stoffliche Veränderungen.

In Tabelle 7.6 werden die Ergebnisse der Analysen zusammengefasst.

Tabelle 7.6: Vergleich der Sollkonzentrationen der Verdünnungslösungen mit den Ist-Konzentrationen aus der gaschromatographischen Analyse

Substanz	Sollkonz. [n g / μL]	Istkonz.	Differenz [%]
Styrol	90,1	84,9	-5,8
α -Pinen	84,3	89,3	6,0
PSBE ¹⁾	87,1	88,7	1,8
1,3,5-TMB ²⁾	84,3	77,8	-7,7
Octanal	79,6	68,0	-14,6
DEGDME ³⁾	93,5	94,4	0,9
R-(+)-Limonen	81,5	89,6	9,9
ASDME ⁴⁾	104,9	95,6	-8,9
Triethylphosphat	106,7	98,0	-8,2
n-Dodecan	74,1	69,5	-6,2
n-Tridecan	75,2	79,8	6,1
2-Ethyl-1-hexanol	82,7	75,2	-9,0
Ethylacetat	89,8	81,1	-9,7
Benzol	87,8	90,6	3,2
Cyclohexan	154,1	146,8	-4,7
Pentanal	79,3	70,6	-11,0
Propylacetat	88,7	90,3	1,8
n-Butylformiat	86,2	87,9	2,0
MIBK ⁵⁾	79,0	82,6	4,6
Hexanal	81,7	59,2	-27,5
Chlorbenzol	110,6	108,0	-2,3
n-Octan	69,3	67,6	-2,5
1-Butanol	80,8	69,3	-14,3
n-Butylacetat	87,4	87,3	-0,1
m-Xylol	87,6	74,5	-14,9

1) Propionsäurebutylester 2) 1,3,5-Trimethylbenzol 3) Diethylenglycoldimethylether 4) Adipinsäuredimethylester
5) Methylisobutylketon

Der Vergleich der Werte zeigt mehrheitlich kaum Besonderheiten. Die Differenzen bewegen sich im analytischen Schwankungsbereich, der erfahrungsgemäß je nach Verbindung bis zu 10 % betragen kann. Auffällig sind erwartungsgemäß die

Sollwertabweichungen bei den Aldehyden, und hier besonders bei Hexanal. Das kann mit der teilweise erfolgten Umsetzung zur Carbonsäure erklärt werden. Ebenso verhält es sich bei Pentanal und Octanal, aber deutlich weniger ausgeprägt.

Nicht erklärlich sind die ebenfalls erhöhten Abweichungen bei 1-Butanol und m-Xylol. Mit Ausnahme der bekannten Blindwerte des Tenax TA[®] (z.B. Benzol, Benzaldehyd, Benzoessäure, Acetophenon sowie die Siloxane Hexamethylcyclotrisiloxan und Octamethylcyclotetrasiloxan) zeigten sich keine weiteren Verbindungen im Chromatogramm, die auf eine Zersetzung der beiden Substanzen schließen ließen.

Die Reinheit der verwendeten Substanzen ist grundsätzlich ein entscheidender Faktor. Nicht nur Stoffe, die durch Stoffe in der Reinsubstanz entstehen, führen zur Siedepunktveränderung, auch bereits in der Reinsubstanz existente Verunreinigungen. Bei der Berechnung der Gaskonzentrationen nach dem Dampfdruck-Berechnungsmodell wird lediglich die Reinheitsangabe des Herstellers einbezogen. Dabei ist in der Regel nichts über die Art der Verunreinigung bekannt. So wäre es denkbar, dass diese Verbindungen niedrigere Siedepunkte als die der Zielsubstanz aufweisen. Bei der Wägung würde somit ein größerer Massenverlust der Zielkomponente vorgetäuscht als er eigentlich sein dürfte. Daher sollten nach Möglichkeit nur hochreine Substanzen zum Einsatz kommen. Auch sollten genaue Angaben zur Art der Verunreinigungen vorliegen.

7.1.3 Ermittlung eines möglichen Senkeneffekts

Die Auswertung der Wägung im Abschnitt 7.1.1 hat deutliche Diskrepanzen zwischen den Konzentrationswerten, die aus der Verdampfungsrate abgeleitet wurden, den Werten aus dem Berechnungsmodell und den gemessenen Konzentrationen gezeigt. Es kann mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass Undichtigkeiten an den Schweiß- und Lötstellen der Substanzfläschchen oder im Leitungssystem dafür verantwortlich sind. Eine weitere Frage, die es zu beantworten gilt, ist die nach möglichen Senken. Dafür kommen die Transferkapillaren und die Gasmischkammer in Betracht. Sollten sie als Senken identifiziert werden, bestände eine weitere Erklärung für die starken Unterschiede zwischen den Konzentrationsangaben. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Versuche zur Betrachtung eines möglichen Senkeneffekts in der Gasmischkammer diskutiert. Dabei handelt es sich einerseits um einen statischen Versuch mit einer abgeschlossenen Testkammer ohne Luftwechsel und zum anderen um einen dynamischen mit einer permanent mit Gasgemisch durchströmten Testkammer.

7.1.3.1 Ergebnisse des statischen Versuchs

Für jede der ausgesuchten Verbindungen wurden parallel in drei Testkammern Ansätze mit unterschiedlichen Injektionsvolumina hergestellt (Abschnitt 5.2.1). Einerseits wurden die Komponenten einzeln in die Kammern injiziert und verdampft, andererseits wurden zwei, drei und fünf Substanzen in die Kammern gespritzt. Nach mindestens zwei Stunden wurden den Testkammern mit einer gasdichten Spritze je drei Gasproben entnommen und auf Desorptionsröhrchen mit Tenax TA[®] bzw. Aktivkohle als Adsorbens gespickt. Die Analyse erfolgte mittels Thermodesorption und anschließender Gaschromatographie. Das Verhältnis der gemessenen

Massenkonzentration β_i der Komponente i zur nach Gleichung (5.3) in Abschnitt 5.2.1 berechneten Erwartungskonzentration $\beta_{i,erw}$ zeigt i. d. R. einen Minderbefund, der der Wiederfindungsrate $WFR_{Kammer,i}$ der Komponente i in der Kammer entspricht und auf Adsorptionseffekte zurückgeführt werden kann (Gleichung (7.2)).

$$WFR_{Kammer,i} = \frac{\beta_i}{\beta_{i,erw}} \cdot 100\% \quad (7.2)$$

In der Tabelle 7.7 sind die Ergebnisse des Versuchs für die ausgewählten fünf Stoffe angegeben, die einzeln in den Kammern verdampft wurden.

Tabelle 7.7: Ergebnis des statischen Versuchs zur Bestimmung des Senkeneffekts in der Gasmischkammer, angegeben als Wiederfindungsrate $WFR_{Kammer,i}$ der Komponente i in der Testkammer und aufsteigend nach ihrer Wasserlöslichkeit L_w in g/L sortiert

Substanz	L_w [g/L]	Inj.vol. [μ L]	Konz. [ng abs.]		$WFR_{Kammer,i}$ [%]	Mittelwert [%]
			soll	ist		
α -Pinen	≈ 0	2	69	54	78	83
		2.5	87	76	87	
		3	104	88	85	
Chlorbenzol	0.4	2	91	83	91	90
		2.5	114	102	89	
		3	137	123	90	
Benzol	1.8	2	72	60	83	81
		2.5	90	75	72	
		3	108	94	87	
Ethylacetat	86	2	74	55	74	73
		2.5	92	62	67	
		3	111	86	77	
1-Butanol	90	2	66	48	73	72
		2.5	83	59	71	
		3	100	71	71	

Die Wiederfindungsrate ist stets kleiner als 100 %. Das zeigt, dass das Wandmaterial wie erwartet einen Einfluss auf die Konzentrationseinstellung hat. Jeder dieser Versuche wurde zwei Mal unabhängig voneinander durchgeführt. Die angegebenen Werte entsprechen jeweils den Mittelwerten dieser zwei Durchgänge. Auch betrug die Zeit zwischen Injektion und Probenahme nicht immer genau zwei Stunden, sondern auch vier oder fünf Stunden. Die Wiederholungsmessung reproduzierte das Ergebnis des jeweils ersten Versuchs meist sehr gut. Das zeigt, dass die Testkammer hinreichend dicht gewesen war und die Versuchsdurchführung adäquat. Undichtigkeiten wie auch Senken machen sich im statischen System im Gegensatz zum dynamischen stärker bemerkbar, weil hier keine permanente Nachlieferung mit Substanzgas erfolgt.

Die Wiederfindungsraten für die drei verschiedenen Substanzvolumina liegen bei jeder Komponente trotz der Konzentrationsunterschiede dicht beieinander. Die verschiedenen Konzentrationsstufen haben demnach keinen Einfluss auf die Wiederfindung. Auch ist zu erkennen, dass die $WFR_{Kammer,i}$ von oben nach unten, also mit zunehmender Wasserlöslichkeit bzw. Polarität, abnehmen. Das kann als Hinweis auf den Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Gleichgewichtseinstellung der Verbindungen in der Gasmischkammer gewertet werden. Klarheit darüber hätte ein Vergleichsversuch mit trockener Kammerluft gebracht, wurde aber nicht durchgeführt.

Neben der Betrachtung von Einzelkomponenten ist es ferner interessant zu untersuchen, welche Auswirkungen die Injektion mehrerer Komponenten in die Kammern auf die Wiederfindungsrate hat. Das könnte Hinweise darauf geben, ob die Gasmoleküle in Wechselwirkung miteinander treten. In einem Versuch wurden Benzol und 1-Butanol zusammen in eine Testkammer injiziert, im zweiten die drei Verbindungen Benzol und 1-Butanol und Ethylacetat (Tabelle 7.8) und in einem weiteren Ansatz alle fünf Verbindungen zusammen.

Tabelle 7.8: Ergebnis des statischen Versuchs zur Bestimmung des Senkeneffekts in der Gasmischkammer nach der Injektion mehrerer Komponenten, angegeben als Wiederfindungsrate $WFR_{Kammer,i}$ der Komponente i in der Testkammer, aufsteigend nach ihrer Wasserlöslichkeit L_W in g/L sortiert.

Substanz	L_W [g/L]	Inj.vol. [μ L]	Konz. [ng abs.] soll ist		$WFR_{Kammer,i}$	Mittelwert [%]
<u>Benzol und 1-Butanol</u>						
Benzol	1.8	2	72	61	85	86
		2.5	90	76	84	
		3	108	97	90	
1-Butanol	90	2	66	41	62	66
		2.5	83	55	66	
		3	100	69	69	
<u>Benzol, 1-Butanol und Ethylacetat</u>						
Benzol	1.8	2	72	62	86	89
		2.5	90	81	90	
		3	108	98	90	
Ethylacetat	86	2	74	79	107	104
		2.5	92	96	104	
		3	111	111	100	
1-Butanol	90	2	66	45	68	68
		2.5	83	57	69	
		3	100	68	68	
<u>α-Pinen, Chlorbenzol, Benzol, Ethylacetat und 1-Butanol</u>						
α -Pinen	≈ 0	2	69	39	56	59
		3	104	63	61	
Chlorbenzol	0.4	2	91	74	81	81
		3	137	112	81	
Benzol	1.8	2	72	54	75	76
		3	108	83	77	
Ethylacetat	86	2	74	46	63	65
		3	111	76	68	
1-Butanol	90	2	66	36	55	57
		3	100	59	59	

Sowohl das Zweikomponentengemisch als auch das Dreikomponentengemisch zeigen im Fall von Benzol und 1-Butanol gute Übereinstimmung. Auch die gefundenen Wiederfindungsraten aus Tabelle 7.7 werden mit leichten Abweichungen bestätigt. Besonders heraus sticht hier das Ethylacetat mit einer Wiederfindungsrate von 100 % im Gegensatz zur Injektion der Einzelkomponente. Dieses Ergebnis

zeigte sich in den beiden voneinander unabhängigen Versuchsdurchgängen. Ob der Grund dafür in der Wechselwirkung der Komponenten untereinander zu finden ist, ist nicht erkennbar.

Die Injektion aller fünf Komponenten zusammen zeigte deutliche Unterschiede zu den vorherigen Befunden. Das Ethylacetat weist wieder eine wesentlich geringere Wiederfindungsrate auf als im Dreikomponentengemisch. Allgemein lassen sich Schwankungen zwischen den Versuchen feststellen. Während bei α -Pinen und 1-Butanol ein Absinken der $WFR_{Kammer,i}$ zu verzeichnen ist, bleibt sie bei Chlorbenzol und Benzol relativ stabil.

Man kann konstatieren, dass statische Gasmischverfahren ihre Schwäche hauptsächlich darin haben, dass wegen der Einstellung eines Gleichgewichts zwischen Adsorption und Desorption die gemessene Gaskonzentration stets unter der erwarteten liegt. Ein Teil der Gasmoleküle lagert sich an den Wänden an und steht dem Gasgemisch dann nicht mehr zur Verfügung. Insbesondere bei der Durchführung von Kalibrierungen mit derartigen Verfahren (z. B. Gasmaus) muss das berücksichtigt werden (Abschnitt 2.1.1.2). In der ISO 16000-9 [ISO16000-9], die das Verfahren für Emissionsmessungen in Prüfkammern beschreibt, darf die mittlere Wiederfindungsrate beispielsweise nicht kleiner als 80% sein.

Bei dem hier durchgeführten Versuch muss allerdings hinzugefügt werden, dass die auf das Kammervolumen bezogenen Gaskonzentrationen im Vergleich zu dem vom GMS generierten deutlich höher sind (mg/m^3 -Bereich) und die gezeigten Ergebnisse wahrscheinlich eher in diesem hohen Konzentrationsbereich zu erwarten sind als im praxisnahen $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -Bereich. Dennoch wird gezeigt, dass das Verhalten von Gasen im Gemisch in einem statischen System, in dem die Moleküle eine lange Verweilzeit haben, schwer vorherzusagen ist. Ob dieser Umstand auch im dynamischen System zum Tragen kommt, wird im nachfolgenden Abschnitt untersucht.

7.1.3.2 Ergebnisse des dynamischen Versuchs

Beim statischen Versuch konnte gezeigt werden, dass, verglichen mit dem erwarteten Wert, stets mit Minderbefunden gerechnet werden muss. Bei dynamischen Verfahren wie dem Gasmischsystem, sollten solche Effekte keine Rolle spielen, weil das gesamte System permanent mit dem gleichen Substanzgemisch in der gleichen Konzentration gespült wird. Wegen des Luftwechsels sind auch Wechselwirkungen zwischen den Komponenten kaum zu erwarten. Voraussetzung dabei ist aber immer, dass sämtliche Parametereinstellungen konstant gehalten werden.

Um den potentiellen Senkeneffekt in der Gasmischkammer feststellen zu können, wurde das Gasgemisch aus der Gasmischkammer in eine nachgeschaltete Kammer geleitet. Mittels Probenahme auf Desorptionsrohren in kurzer Abfolge wurden die Anstiegskurven der Substanzen im Gasgemisch bis zum Erreichen ihres Gleichgewichts bestimmt. Ein Vergleich mit der idealen Anstiegskurve, d. h. wenn keine Wechselwirkungen der Moleküle untereinander oder mit der Kammerwand vorhanden sind, kann einen eventuell vorhandenen Senkeneffekt anzeigen. Für die Berechnung der idealen Anstiegskurve nach Gleichung (5.4) in Abschnitt 5.2.2

wurden als Sollkonzentrationen die in der Gasmischkammer für die Substanz eingestellten verwendet. Bei Nichterreichen der Sollkonzentration in der nachgeschalteten Testkammer wäre von einer Senke auszugehen, was dann bei der Berechnung der Gaskonzentration berücksichtigt werden müsste.

In der folgenden Abbildung sind exemplarisch vier der insgesamt 23 gemessenen Anstiegskurven abgebildet. Bei den übrigen werden ähnliche Verläufe festgestellt. Sie sind im Anhang (Abschnitt 9.1.3) aufgeführt.

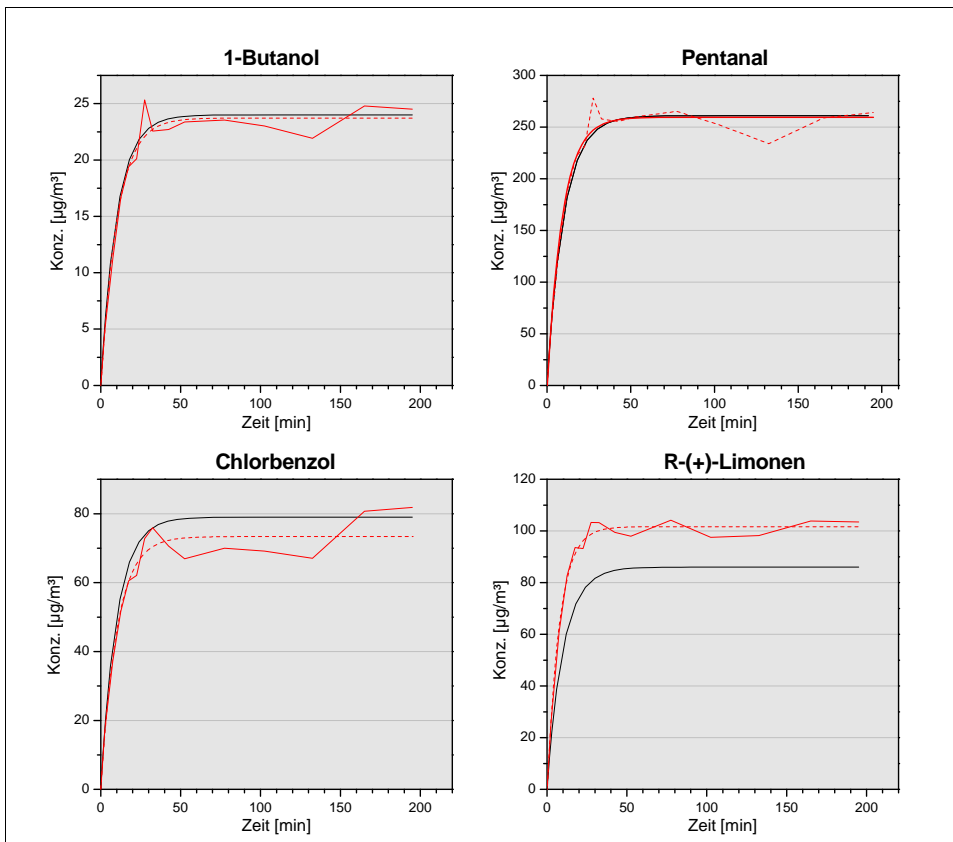


Abbildung 7.10: Anstiegskurven von 1-Butanol, Pentanal, Chlorbenzol und R-(+)-Limonen. Dargestellt sind die theoretischen (—) sowie die gemessenen (---) Anstiegskurven und die angepasste Anstiegskurve (---).

Es fallen starke Schwankungen der Verläufe der Anstiegskurven auf. Das ist auf die Probenahmemethodik zurückzuführen. Sämtliche Messpunkte auf den Kurven stellen gemessene Gaskonzentrationen dar, die durch Probenahmen auf Tenax TA[®] mit anschließender Thermodesorption und GC-FID erhalten wurden. Das Probenahmenvolumen betrug 500 mL und wurde mit einem Saugstrom von 100 mL/min gezogen. Das Ergebnis ist quasi der Summenwert einer 5-minütigen Probenahme. Zur Veranschaulichung wurde die gemessene Anstiegskurve mit der

Origin⁷-Funktion ExpDec1 angepasst. Nahezu Übereinstimmungen zwischen den theoretischen und tatsächlichen Anstiegskurven liegen bei 1-Butanol und Pentanal vor. Ein Senkeneffekt kann hier ausgeschlossen werden. Die Anstiegskurve im Falle von Limonen liegt deutlich über der theoretischen Kurve. Das zeigte sich in ähnlicher Ausprägung auch bei der Verbindung DEGDME (s. Abbildung 9.12 in Abschnitt 9.1.3). In diesen Fällen sind die Schwankungen um die Ausgleichskurve nicht sehr stark, auch berührt die Messkurve die theoretische Anstiegskurve nicht, so dass sich in der Testkammer tatsächlich eine größere Gaskonzentration eingestellt hat als sie zuvor bei den Kontrollmessungen zur Bestimmung der Sollwerte in der Gasmischkammer vorgelegen haben muss. Auch bei weiteren Verbindungen (n-Butylformiat, n-Dodecan, n-Octan, Octanal, α -Pinen, Propylacetat und m-Xylol) liegt die Ausgleichskurve leicht über der theoretischen. Vermutlich liegen hier die Gründe an den deutlich stärkeren Messschwankungen, die sich durch den gezackten Kurvenverlauf andeuten. Ein Senkeneffekt ist somit auch hier nicht zu erkennen.

Die gemessene Kurve des Chlorbenzols liegt unter der theoretischen. Die Abweichungen zur Gleichgewichtskonzentration in der Gasmischkammer sind aber nicht so groß, dass von einem Senkeneffekt gesprochen werden kann.

Für die Versuche stand kein Online-Messverfahren zur Verfügung, mit dem deutlich glattere Kurvenverläufe hätten erzielt werden können. Dennoch konnte mit diesem Versuch gezeigt werden, dass die Annahme, in dynamischen Systemen könnten Senkeneffekte ausgeschlossen werden (Abschnitt 2.1.2), zutrifft. Die Unterschiede zwischen der aus der Verdampfungsrate abgeleiteten Referenzkonzentration und den gemessenen Gaskonzentrationen, die in Abschnitt 7.1.1 diskutiert wurden, können folglich nicht mit der Eigenschaft der Gasmischkammer als Senke erklärt werden.

Auf eine Untersuchung des Senkenverhaltens der Transferkapillaren wurde verzichtet. Die durch sie hindurchgeleiteten Gaskonzentrationen liegen weit über den in der Gasmischkammer. Eine schnelle Absättigung der Wandungen, die sich nicht nachteilig auf die Endkonzentration auswirkt, wird angenommen und die Kapillaren als Senke somit ebenfalls ausgeschlossen.

7.1.4 Fehlerabschätzung

Die Fehlerabschätzung dient der Beurteilung der Gaskonzentrationsangaben. Sie wurde entsprechend den Herleitungen aus Abschnitt 5.5 durchgeführt, gilt für die Gaskonzentration einer Substanz, die nach dem vorliegenden Verfahren verdampft wird und bezieht sich auf die auf die Masse rückführbare Konzentration (Verdampfungsrate).

Die Größen, die in die Gesamtfehlerbilanz eingehen, sind die Messunsicherheiten bei der Wägung der Substanzfläschchen, der Träger- und Verdünnungsgasströme sowie der Verdampfungstemperatur. Es wird für jede dieser Ergebnisgrößen die relative maximale Unsicherheit berechnet und nach der Regel der quadratischen Addition zur kombinierten maximalen relativen Messunsicherheit verrechnet (Gleichung (7.3)).

⁷ © OriginLab Corporation

$$u_{\max,rel}(\beta_i) = \sqrt{u_{\max,rel}^2(m_i) + u_{\max,rel}^2(\dot{V}_{Verd}) + u_{\max,rel}^2(p_{D,i(T)}) + u_{\max,rel}^2(\dot{V}_{Träger})} \quad (7.3)$$

In der Tabelle 7.10 sind die Fehlerbeiträge sowie die relative Gesamtunsicherheit $u_{\max,rel}(\beta_i)$ für jede der verdampften Komponenten aufgeführt. Die Standardunsicherheiten $u(x_i)$, die zur Berechnung des kombinierten relativen Größtfehlers bei der Bestimmung des Trägergasvolumenstroms $u_{\max,rel}(\dot{V}_{Träger})$ verwendet wurden, sind in der Tabelle 7.9 aufgelistet. Sie wurden Kalibrier- bzw. Eichscheinen entnommen, nach den darin eingetragenen Daten berechnet oder bei Herstellern erfragt. Die rel. Unsicherheiten bei der Wägung $u_{\max,rel}(m_i)$ und der Bestimmung des Verdünnungsgasvolumenstroms $u_{\max,rel}(\dot{V}_{Verd})$ konnten direkt Kalibrierzertifikaten entnommen werden und setzten sich nicht aus verschiedenen Beiträgen zusammen. Für die Bestimmung der relativen Unsicherheit bei der Messung der Verdampfungstemperatur $u_{\max,rel}(p_{D,i(T)})$ wurden Tabellenwerte für die Verdampfungsenthalpie $\Delta_v H$ aus der Literatur [LID95] herangezogen.

Die Gesamtunsicherheit wird mit dem Erweiterungsfaktor $k = 2$ multipliziert, womit ein Vertrauensniveau von $P = 95 \%$ gegeben ist.

Tabelle 7.9: Standardunsicherheiten $u(x_i)$ zur Abschätzung des rel. Größtfehlers bei der Bestimmung des Trägergasvolumenstroms

Druckregler: $u(p_1) = 6 \text{ Pa}$

Druckfühler: $u(p_2) = 507 \text{ Pa}$

Innenradius Trägergaskapillare: $u(r) = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

Länge Trägergaskapillare: $u(l) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

dyn. Viskosität des Trägergases: $u(\eta) = 0,889 \cdot 10^{-7} \text{ Pa s}$

Tabelle 7.10: Verfahrensunsicherheit mit dazugehörigen Beiträgen

Substanz	Messunsicherheit [%]					$u_{\max,rel}(\beta_i)$ mit $k=2$
	$u_{\max,rel}(m_i)$	$u_{\max,rel}(\dot{V}_{Verd})$	$u_{\max,rel}(p_{D,i}(T))$	$u_{\max,rel}(\dot{V}_{Träger})$	$u_{\max,rel}(\beta_i)$	
Styrol	2,31	0,5		2,90	3,74	7,5
a-Pinen	2,08	0,5		3,87	4,42	8,8
PSBE ¹⁾	1,14	0,5		5,80	5,93	11,9
1.3.5-TMB	1,67	0,5	0,42	5,80	6,07	12,1
Octanal	1,27	0,5		5,80	5,96	11,9
DEGDME ²⁾	1,24	0,5	0,22	5,80	5,96	11,9
R-(+)-Limonen	2,83	0,5		5,80	6,47	12,9
ASDME ³⁾	1,97	0,5		23,20	23,29	46,6
Triethylphosphat	4,19	0,5		7,73	8,81	17,6
n-Dodecan	2,46	0,5	0,41	8,00	8,40	16,8
n-Tridecan	2,44	0,5	0,16	23,20	23,33	46,7
2-Ethyl-1-hexanol	2,47	0,5		7,73	8,13	16,3
Ethylacetat	2,41	0,5	0,09	2,32	3,38	6,8
Benzol	2,71	0,5	0,05	2,32	3,60	7,2
Cyclohexan	2,25	0,5	0,14	2,32	3,27	6,5
<i>Pentanal</i>		<i>W ä g u n g f e h l g e s c h l a g e n</i>				
Propylacetat	3,80	0,5	0,04	2,90	4,81	9,6
n-Butylformiat	2,79	0,5	0,03	3,87	4,79	9,6
MIBK ⁴⁾	3,38	0,5	0,02	5,80	6,73	13,5
Hexanal	43,16	0,5		5,80	43,55	87,1
Chlorbenzol	3,27	0,5	0,03	5,80	6,68	13,4
n-Octan	2,82	0,5		5,80	6,47	12,9
1-Butanol	7,86	0,5	0,03	5,80	9,78	19,6
n-Butylacetat	3,73	0,5	0,08	2,90	4,75	9,5
m-Xylol	2,78	0,5	0,04	5,80	6,45	12,9

1) Propionsäurebutylester 2) Diethylenglycoldimethylether 3) Adipinsäuredimethylester 4) Methylisobutylketon

Es war nicht möglich, die Unsicherheitsbeiträge der Messung der Verdampfungstemperatur, ausgedrückt durch $u_{\max,rel}(p_{D,i}(T))$ für alle Komponenten zu berechnen, weil teilweise Werte für die Verdampfungsenthalpie $\Delta_v H$ nicht erhältlich waren. Aus der Tabelle 7.10 geht aber hervor, dass dieser Beitrag nicht ausschlaggebend für den Gesamtfehler ist. Der Fehler wird pauschal auf $u_{\max,rel}(p_{D,i}(T)) = 0,5 \%$ gesetzt, um für jede Substanz eine Gesamtunsicherheit angeben zu können.

Tabelle 7.11: Verfahrensunsicherheit mit dazugehörigen Beiträgen, $u_{\max,rel}(p_{D,i(T)})$ wird auf 0,5 % festgesetzt

Substanz	Messunsicherheit [%]					$u_{\max,rel}(\beta_i)$ mit $k=2$	
	$u_{\max,rel}(m_i)$	$u_{\max,rel}(\dot{V}_{Verd})$	$u_{\max,rel}(p_{D,i(T)})$	$u_{\max,rel}(\dot{V}_{Träger})$	$u_{\max,rel}(\beta_i)$		
Styrol	2.31	0.5	0.5	2.90	3.77	7.5	
a-Pinen	2.08	0.5	0.5	3.87	4.45	8.9	
PSBE ¹⁾	1.14	0.5	0.5	5.80	5.95	11.9	
1.3.5-TMB	1.67	0.5	0.5	5.80	6.08	12.2	
Octanal	1.27	0.5	0.5	5.80	5.98	12.0	
DEGDME ²⁾	1.24	0.5	0.5	5.80	5.97	11.9	
R-(+)-Limonen	2.83	0.5	0.5	5.80	6.49	13.0	
ASDME ³⁾	1.97	0.5	0.5	23.20	23.29	46.6	
Triethylphosphat	4.19	0.5	0.5	7.73	8.82	17.6	
n-Dodecan	2.46	0.5	0.5	8.00	8.40	16.8	
n-Tridecan	2.44	0.5	0.5	23.20	23.34	46.7	
2-Ethyl-1-hexanol	2.47	0.5	0.5	7.73	8.15	16.3	
Ethylacetat	2.41	0.5	0.5	2.32	3.42	6.8	
Benzol	2.71	0.5	0.5	2.32	3.63	7.3	
Cyclohexan	2.25	0.5	0.5	2.32	3.31	6.6	
<i>Pentanal</i>		<i>W ä g u n g f e h l g e s c h l a g e n</i>					
Propylacetat	3.80	0.5	0.5	2.90	4.83	9.7	
n-Butylformiat	2.79	0.5	0.5	3.87	4.82	9.6	
MIBK ⁴⁾	3.38	0.5	0.5	5.80	6.75	13.5	
Hexanal	43.16	0.5	0.5	5.80	43.55	87.1	
Chlorbenzol	3.27	0.5	0.5	5.80	6.70	13.4	
n-Octan	2.82	0.5	0.5	5.80	6.49	13.0	
1-Butanol	7.86	0.5	0.5	5.80	9.80	19.6	
n-Butylacetat	3.73	0.5	0.5	2.90	4.77	9.5	
m-Xylol	2.78	0.5	0.5	5.80	6.47	12.9	

1) Propionsäurebutylester 2) Diethylenglycoldimethylether 3) Adipinsäuredimethylester 4) Methylisobutylketon

Durch die pauschale Festsetzung von $u_{\max,rel}(p_{D,i(T)})$ erfolgt lediglich eine leichte Erhöhung des Gesamtfehlers. Aus der Tabelle 7.11 wird deutlich, dass die Gesamtunsicherheit hauptsächlich von der Messunsicherheit der Wägung und der Bestimmung des Trägergasstroms abhängt. Sie liegt, abhängig von der Komponente, zwischen 6,8 % für Ethylacetat und 87,1 % für Hexanal (mit $k = 2$). Letzterer sowie die Werte für ASDME und n-Tridecan stechen besonders hervor. Die Wägung von Hexanal weist den größten Fehlerbeitrag auf. Die während des Dosierzeitraums verdampfte Masse betrug lediglich 1,2 mg. Der laut Kalibrierzertifikat angegebene Wägefehler beträgt 5,1 mg. Für diese geringe Substanzmenge erwies sich die Waage als zu ungenau. Im Falle von ASDME und n-Tridecan schlägt die Unsicherheit bei der Bestimmung des Trägergasvolumenstroms am stärksten zu Buche. Hier gilt: Je kürzer die Trägergaskapillare, desto größer der Fehler und umgekehrt.

Für eine sicherere Konzentrationsangabe muss folglich eine für den fraglichen Messbereich empfindlichere Waage verwendet werden. Dazu ist es möglicherweise erforderlich, die Substanzfläschchen leichter zu gestalten. Zur Verringerung der Unsicherheit beim Trägergasstrom sollte die Kapillare möglichst lang gewählt werden. Um den dadurch steigenden Druckverlust zu kompensieren, muss der

Vordruck erhöht werden. Dadurch steigt zwar wieder der Unsicherheitswert, allerdings fällt der Beitrag der Druckdifferenz nicht so stark ins Gewicht wie der der Kapillarlänge (Abschnitt 8.2).

7.2 Ergebnisse der Anwendungsversuche

7.2.1 Ergebnisse des Adsorptionsversuchs

An den sieben Probenahmetagen wurden jeweils drei über den Tag verteilte Gasproben aus den verwendeten Exsikkatoren (Gasmisch- und Probenkammern) genommen (Abschnitt 6.1.1). Das Probenahmenvolumen betrug 1 Liter. Dadurch, dass bei jeder Probenahme auch eine Probe aus der Gasmischkammer genommen wurde, konnte die etwaige Konzentrationserniedrigung in den Kammern, in denen sich die Proben befinden, direkt auf die Ausgangskonzentration bezogen werden. Gleichzeitig wurde die Stabilität des Gasmischsystems für den Versuchszeitraum überprüft.

Die gemessenen Konzentrationen wurden schließlich in eine auf die Fläche bezogene Adsorptionsrate umgerechnet. Da die Probenkörper homogen sind, ist das möglich. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung 7.4.

$$SAR_{A,i} = \Delta\beta_i \cdot q, \text{ mit } \Delta\beta_i = \beta_{0,i} - \beta_i \text{ und } q = \frac{\dot{V}}{A} \quad (7.4)$$

mit

$SAR_{A,i}$ flächenspezifische Adsorptionsrate der Komponente i in $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$

$\beta_{0,i}$ Ausgangskonzentration der Komponente i in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Konzentration in Gasmischkammer)

β_i Konzentration der Komponente i in Probenkammer in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

q flächenspezifische Durchflussrate in $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$

\dot{V} Volumenstrom durch Testkammer in m^3/h

A Gesamtfläche der Probe in m^2

Für die Berechnung von q wurden die in Tabelle 7.12 aufgelisteten Flächen verwendet.

Tabelle 7.12: Abmessungen der Proben

Probe	Kantenlängen [cm]	Gesamtfläche [cm ²]
KGP (Kalk-Gips-Putz)	10 x 10 x 2,1	284,0
LP (Lehmputz)	9,9 x 9,9 x 2	275,2
LP-1 (Lehmputz mit Zusatz 1)	9,7 x 9,7 x 2	265,8
LP-2 (Lehmputz mit Zusatz 2)	9,6 x 9,6 x 2	261,1

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Tests für jede der vier Platten dargestellt.

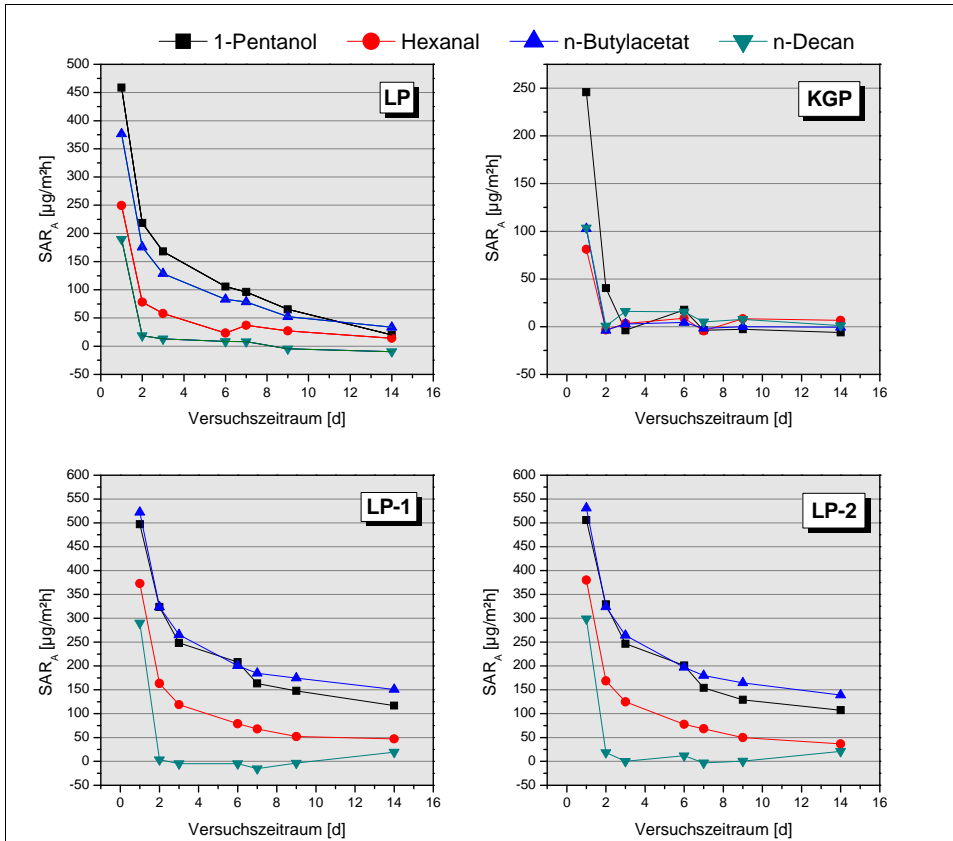


Abbildung 7.11: Verlauf der Adsorptionsrate für reinen Lehmputz (LP), Kalk-Gips-Putz (KGP), Lehmputz mit Zusatz 1 (LP-1) und Lehmputz mit Zusatz 2 (LP-2)

Die Abbildung zeigt die Verläufe der Adsorptionsraten für die vier Proben über den Versuchszeitraum von 14 Tagen. Dargestellt sind jeweils die gemittelten Adsorptionsraten an den jeweiligen Messtagen. Am Tag 1 wurden die Proben in die Kammern gestellt und am Tag 14 wieder herausgenommen.

Es können deutliche Unterschiede in den Verläufen festgestellt werden. Alle drei Lehmputze weisen gegenüber dem Kalk-Gips-Putz, der kaum die verwendeten Substanzen zu adsorbieren scheint, hohes Adsorptionspotential auf. Gleich nach Beginn der Messreihe fallen alle Kurven ab. Wesentlich höhere Adsorptionsraten liegen erwartungsgemäß bei den Lehmputzen mit den Zusätzen 1 und 2 vor. Der Einsatz dieser Stoffe scheint durch ihre Oberflächen vergrößernde Eigenschaft deutlich mehr Substanzmoleküle anlagern zu lassen. Auffallend hierbei ist, dass die Kurvenverläufe der Proben LP-1 und LP-2 annähernd identisch sind.

Im Gegensatz zur Probe KGP, bei der sich die Kurvenverläufe schon kurz nach Beginn des Versuchs der Abszisse annähern, geschieht das bei den Lehmputzen wesentlich langsamer. Insbesondere die Kurvenverläufe der mit Zusätzen versetzten Proben lassen erahnen, dass sich erst nach vierzehn Tagen allmählich eine

Sättigung des Materials einstellt. In Tabelle 7.13 sind die Adsorptionsraten der verwendeten Substanzen an den Probenplatten über den Versuchszeitraum von vierzehn Tagen angegeben. Sie sind durch Integration der Kurvenverläufe ermittelt worden und geben die Substanzmenge an, die während dieser Zeit je Quadratmeter von den Platten aufgenommen wird. Gerade zu Beginn der Gasexposition sind die Spontanaufnahmen von Gas hoch. Je länger aber die Platten dem Gas ausgesetzt sind und sich der Sättigung annähern, desto geringer würden diese Werte für die Adsorptionsrate. Bei den Werten in der Tabelle handelt es sich also nicht um absolute Werte. Zur Ermittlung dieser müsste der Test länger als vierzehn Tage andauern. In der entsprechenden Prüfnorm ISO 16000-24 [ISO16000-24] wurde ein Prüfungszeitraum von 29 Tagen vorgeschrieben.

Es zeigt sich ferner eine anscheinende Selektivität der Substanzen, die anlagern können. Bei allen drei Lehmputzen zeigen 1-Pentanol und Butylacetat die größte Adsorptionsrate gefolgt von Hexanal, im Falle der mit Zusätzen beaufschlagten Lehmputze liegen 1-Pentanol und Butylacetat anfangs gleich auf. Offenbar ist das auf die Polarität der Stoffe zurückzuführen, wodurch sie stärker in Wechselwirkung mit den Tonpartikeln und Zusätzen treten können (z. B. elektrostatische Wechselwirkungen, Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen usw.) [THI]. Solche wechselwirkenden Bestandteile fehlen der KGP-Probe. Das unpolare n-Decan dagegen scheint von allen Proben verhältnismäßig wenig oder gar nicht aufgenommen zu werden.

Allen Abklingkurven ist gemein, dass sie am ersten Probenahmetag einen sehr starken Abfall erfahren. Die Ursache dafür liegt darin, dass es bei dem Öffnen der Prüfkammern zum Einstellen der Proben zu einem enormen Konzentrationsabfall des Gasgemisches durch Entweichen des Gases kommt. Gemäß Gleichung (7.4) ergibt sich daraus eine hohe Adsorptionsrate, weil eine Reduktion der Gaskonzentration vorgetäuscht wird.

Messwertschwankungen konnten durch Mittelung der Werte der Tagesmessungen teilweise geglättet werden, dennoch sind sie in den Diagrammen sichtbar. Vermutlich sind sie analytisch begründet. Die Tendenz zum Abklingen einer jeden Kurve ist jedoch sichtbar.

Tabelle 7.13: Gesamtmasse adsorbierter Substanzen an den Probenplatten in $\mu\text{g}/\text{m}^2$

Probe	1-Pentanol	n-Butylacetat	Hexanal	n-Decan
LP	1080	900	400	20
LP-1	2100	2350	880	0
LP-2	2000	2300	850	80
KGP	20	10	60	100

7.2.2 Ergebnis der Anwendung für einen Ringversuch

Im Folgenden soll beispielhaft die Auswertung der Messergebnisse der am Ringversuch teilnehmenden Institute erläutert werden (vgl. Abschnitt 6.2).

Die Probenahmeröhrchen wurden mit einfachem und doppeltem Probenahmevolumen beaufschlagt. In der folgenden Abbildung 7.12 werden die Ergebnisse für den 1. Messwert (einfaches Probenahmevolumen) gegen die des doppelten Probenahmevolumens in einem Koordinatensystem aufgetragen. Die Ergebnisse der Labore, die weit von der Winkelhalbierenden entfernt liegen, weisen große Unterschiede zwischen beiden Volumina auf. Der orthogonale Abstand von der Winkelhalbierenden entspricht der Unpräzision, d. h. das Labor findet für fast Gleiches Verschiedenes. Der Abstand vom blauen Kreuz auf der Winkelhalbierenden entspricht der Unrichtigkeit. Je mehr sich die Ergebnisse der Winkelhalbierenden nähern, desto präziser stimmen die Werte überein. Liegen die Werte nahe an dem blauen Kreuz, ist die untersuchte Komponente präzise und richtig bestimmt worden. Das Kreuz repräsentiert den Gesamtmittelwert der Messwerte aller Labore. Ist die Verteilung zufälliger und weichen die Wertepaare deutlicher von der Winkelhalbierenden ab, weist dieses auf eine analytisch schwierige Komponente hin, wie im dargestellten Beispiel für 1-Butanol gut zu erkennen ist.

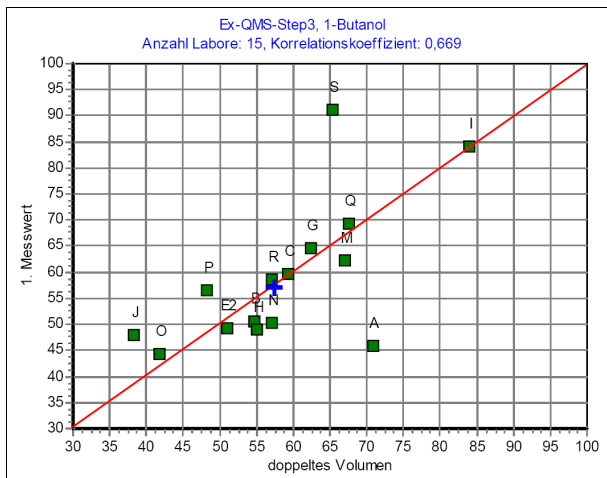


Abbildung 7.12: Auftragung des Messwertes für das einfache Probenahmevolumen gegen den Messwert für das doppelte Probenahmevolumen am Beispiel von 1-Butanol

Aus der Abbildung 7.12 geht hervor, wie unterschiedlich die Messergebnisse verschiedener Laboratorien für eine identische Probe sein können und zeigt die Wichtigkeit von Ringversuchen für die Qualitätssicherung auf. In der Regel werden aus den Messergebnissen Kennzahlen berechnet (z. B. z-Score-Auswertung). Bei einer zu hohen Kennzahl kann es für das betreffende Labor bedeuten, durch den Ringversuch durchgefallen zu sein. Das wäre dann der Anlass, die eigene Analytik von Grund auf zu überprüfen.

Während der Probenahmen für den Ringversuch wurden begleitende Kontrollmessungen durchgeführt, um die Stabilität der Prüfgasherstellung zu überprüfen. Die Schwankungsbreite lag dabei über die Dauer von vier Tagen bei 5 %.

In der Tabelle 7.14 ist das Gesamtergebnis des Ringversuchs aufgeführt. Es wird ein Vergleich des ermittelten Referenzwerts, der über die Auswaage der Substanzfläschchen erfolgte, mit dem Gesamtmittelwert der Messresultate der teilnehmenden Labore vorgenommen. Dabei fällt eine recht gute Übereinstimmung der Werte für die kursiv geschriebenen Verbindungen auf. Der Ringversuch war auch in der Hinsicht dienlich, dass er das erste Mal die Diskrepanzen zwischen Referenzkonzentration und gemessener Konzentration offenbarte und den Hinweis auf mögliche Undichtigkeiten lieferte. Wie sich herausstellte, waren die generierten Gasgemischkonzentrationen über den Probenahmezeitraum stabil. Die Undichtigkeiten schienen sich somit nicht nachteilig auf die Durchführung und das Ergebnis des Ringversuchs auszuwirken.

Leider wurde auch hier nicht der eindeutige Nachweis erbracht, welcher Wert für die Konzentration in der Gasmischkammer der „richtige“ ist, d. h. der hier als Referenzkonzentration angegebene oder der mittels GC gemessene. Wegen der vorliegenden Übereinstimmungen kann aber die Aussage getroffen werden, dass das Verfahrensprinzip der Verdampfung zur rückführbaren Prüfgaserzeugung anwendbar ist.

Tabelle 7.14: Ergebnis des Ringversuchs. Aufgeführt sind die aus der Wägung ermittelte Referenzkonzentration, die gemittelte Konzentration aus den während der Probenahmen durchgeführten Kontrollmessungen sowie der Gesamtmittelwert der durch die 17 teilnehmenden Labore bestimmten Konzentration. Der Variationskoeffizient gibt die Schwankungsbreite dieser Konzentrationen wieder.

Substanz	Ref.konz. [µg/m³]	Konz. Kontroll- messungen (BAM) [µg/m³]	Gesamtmittelwert Institute [µg/m³]	Variations- koeffizient [%]
Essigsäure	192,6	297	251	35
Benzol	94,9	59	50	16
1-Butanol	62,4	63	57	19
<i>n-Butylformiat</i>	73,2	74	67	15
Hexanal	76,0	99	73	24
1-Hexanol	124,8	50	41	23
Styrol	100,4	86	77	13
DEGDME	78,7	16	12	30
Phenol	24,4	30	26	30
Octasiloxan	113,9	67	56	27
Limonen	48,8	56	50	13
n-Dodecan	73,2	26	22	15

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, ein Verfahren für die Generierung langzeitstabiler VOC-Gasgemische zu entwickeln und auf dessen Zuverlässigkeit zu untersuchen. Es konnte gezeigt werden, dass die notwendigen Voraussetzungen, wie konstante Thermostatisierung, stabile Träger- und Verdünnungsgasdosierung von der Apparatur geleistet werden. Das wurde insbesondere bei der Feststellung der Verdampfungsrates durch regelmäßige Auswaage der Substanzfläschchen (Abschnitt 7.1.1) bestätigt. Bis auf wenige Ausnahmen wurde eine lineare Massenabnahme (mit $r^2 = 0,99$) bei den verdampften Komponenten festgestellt. Das erfolgt ausschließlich im Fall stabiler Temperierung und schwankungsarmer bzw. -freier Trägergasflüsse. Schwankende Verläufe der Massenabnahme wurden vorwiegend bei den Aldehyden festgestellt. Dafür kann die Bildung von Carbonsäuren verantwortlich gemacht werden (Abschnitt 7.1.2.2.1). Sie geschieht durch die Reaktion mit Sauerstoff im Gasraum über der Substanzoberfläche. Quellen könnten zum einen Reste von Sauerstoff aus der Trägergasversorgung sein, zum anderen käme ein Eintrag aus der Umgebungsluft beim Ab- und Ankoppeln der Substanzfläschchen in Betracht.

Die Verfahrensstabilität wurde mit Hilfe der Varianzanalyse überprüft (Abschnitt 7.1.2.1). Sie ergab, dass die Gaskonzentrationen von 11 der insgesamt 25 Verbindungen über den Dosierzeitraum von 6,5 Wochen stabil und reproduzierbar waren. Das Ergebnis wird durch relativ kleine Variationskoeffizienten gestützt. Die festgestellten Schwankungen sind aber nicht ausschließlich auf den Betrieb des GMS zurückzuführen, sondern liegen auch in der Analytik begründet. Diese werden bei der Varianzanalyse nicht berücksichtigt. Betrachtet man die Kurvenverläufe der übrigen Verbindungen mit einem Variationskoeffizienten ähnlicher Größenordnung, stellt man fest, dass schließlich insgesamt 16 der 25 Verbindungen stabil und reproduzierbar verdampft wurden. Vorwiegend handelt es sich dabei um die insgesamt niedriger siedenden Stoffe.

Der hier entwickelte Aufbau eignet sich in seinem momentanen Entwicklungsstand gut zur Erzeugung mehrkomponentiger und konstanter VOC-Gasgemische. Die chemische Stabilität wurde überprüft und ergab, dass alle Substanzen mit Ausnahme der Aldehyde stabil blieben. Somit kann das Verfahren auch für Langzeitversuche eingesetzt werden.

Es wurde ein Berechnungsmodell entwickelt, das sich eignet, in guter Näherung für einen Teil der Komponenten die sich in der Gasmischkammer einstellenden Konzentrationen zu berechnen. Eine exakte Berechnung ist allerdings nicht möglich. Bessere Ergebnisse könnten erzielt werden, wenn das Modell mit realen Gasgesetzen verknüpft würde. Das erfordert aber den Zugang zu weiteren Stoffparametern, die in Tabellenwerken in der Regel nur spärlich zu finden sind bzw. erst empirisch ermittelt werden müssten.

Die durchgeführte Ermittlung der kombinierten relativen maximalen Unsicherheit der Gaskonzentrationsangabe (Abschnitt 7.1.4) ergab Werte zwischen 6,8 % und 87,2 % (mit Erweiterungsfaktor $k = 2$). Sie hängt sehr stark von der Wägeunsicherheit und

der Unsicherheit der Bestimmung des Trägergasvolumenstroms ab. Der Extremwert von 87,2 % resultiert daraus, dass die im Dosierzeitraum verdampfte Masse kleiner als der Messfehler der Waage im entsprechenden Messbereich ist. Unsicherheitswerte von 46,6 % (Adipinsäuredimethylester und n-Tridecan) resultierten aus einem sehr großen Unsicherheitsbeitrag der Trägergasvolumenstromangabe. Hier ist die Länge der Trägergaskapillare die bestimmende Größe. Die Unsicherheit steigt je kürzer sie ist.

8.2 Ausblick – Möglichkeiten der technischen Weiterentwicklung

Nach der Systemplanung wurden kommerziell erhältliche Anlagenkomponenten beschafft und auf ihre Tauglichkeit überprüft, nicht im Handel erhältliche Komponenten mussten konstruiert und gefertigt werden. Bei dem Test auf Eignung kam es vordergründig darauf an, dass von den verwendeten Teilen keine Eigenemissionen erfolgen, dass sie hinreichend abdichten und dass sie gegenüber den zu verdampfenden Stoffen inert sind. Ferner wurde auf eine gute Handhabbarkeit geachtet. Bei einem ersten Aufbau wurden Miniaturschnellkupplungen für den Anschluss der Substanzfläschchen an das System verwendet. Sie zeichneten sich durch eine leichte Handhabung und Dichtheit aus. Darüber hinaus sorgten in den Kupplungsteilen integrierte Ventile für eine sofortige Abdichtung zur Umgebung nach deren Entkopplung. Während des Betriebs stellte sich jedoch heraus, dass das Schmiermittel in den Kupplungsteilen eine Senke darstellt, die zu einer Störung der Bilanz der verdampften Masse beitrug (Abschnitt 4.5). Aus diesem Grund wurden als Alternative zu den Kupplungen Edelstahlverschraubungen als Übergang zwischen Substanzfläschchen und Transferleitungen verwandt. In Hinblick auf deren Reinigung mit einem Lösemittel z.B. im Ultraschallbad sind sie wesentlich besser geeignet als die Schnellkupplungen. Diese würden durch Auswaschung des Schmiermittels Einbußen bei der Dichtheit erleiden.

Es ist rückblickend betrachtet nicht auszuschließen, dass in dem auf die Substanzfläschchen folgenden Leitungssystem Undichtigkeiten bestehen. Selbst wenn nach Herstellerangaben die Edelstahlverschraubungen vakuumdicht – und folglich auch für die GMS-Anwendung geeignet – sind, stellen sie aufgrund ihrer großen Stückzahl im System eine Schwachstelle dar. Kleinste Undichtigkeiten können auch Auslöser für die festgestellten Diskrepanzen zwischen der aus der Verdampfungsrate bestimmten Gaskonzentration und der in der Gasmischkammer gemessenen Konzentration sein. Auch sind sie eine Möglichkeit für den bereits erwähnten Lufteintrag in die Substanzfläschchen. Dem kann durch den Einsatz von selbst schließenden Anschlusssteckern entgegengewirkt werden. Dabei sollten sie aber wegen der Senkenfunktion frei von Schmiermitteln sein. Einem möglichen Sauerstoffeintrag aus dem Stickstoffstrom kann durch Vorschalten geeigneter Filter, die Reste von Wasser und Sauerstoff abscheiden, vor den Verteilerblock begegnet werden.

Als Material für die Substanzfläschchen wird Edelstahl verwendet. Trotz seiner geringen Anteile an katalytisch wirkenden Metallen, wie Chrom und Nickel, verhält es

sich gegenüber den meisten Stoffen inert. Um dennoch das Risiko etwaiger unerwünschter katalytischer Reaktionen zu minimieren, wurde die Oberfläche zusätzlich passiviert. Wie sich im Laufe der Versuche herausstellte, traten bei der Fertigung der Fläschchen Verarbeitungsfehler auf (Abschnitt 4.5). Zur Verbindung des Edelstahlröhrchens mit der Deckelplatte wurde das Laserschweißverfahren angewandt. Dabei wurde die Kapillare in Schweißnahtnähe beschädigt, Porosität war die Folge, die zu unkontrollierten Abdampfungen führte. Daraufhin wurde die Schweißnaht mit einer Silberlotschicht ummantelt, die für endgültige Dichtheit sorgen sollte. Mit den im Labor vorhandenen Mitteln wurden zwar vorerst keine undichten Stellen mehr detektiert, im weiteren Verlauf dann aber doch festgestellt, dass es trotz scheinbarer Dichtheit zu einem Massenverlust von Substanz aus Flaschen kam, die nicht an das GMS angeschlossen und mit Blindkappen verschlossen waren. Es stellte sich heraus, dass das NPT-Gewinde in der Deckelplatte der Fläschchen die Ursache dafür ist. In dieses Gewinde wird die Anschlussverbindung für die Trägergaszufuhr eingeschraubt. Weil diese Form der NPT-Gewinde – im Gegensatz zum NPTF-Gewinde – nicht selbst dichtend ist, wird in der Regel Teflonband dazwischen gelegt. Wegen der Gasdurchlässigkeit des Teflonbandes (Teflon wird z.B. als Material für Permeationsröhrchen (Abschnitt 2.1.2.3) verwendet) diffundierten Substanzmoleküle hindurch und sorgten ebenfalls für unkontrolliertes Abdampfen von Substanzgas aus den Fläschchen. Als Konsequenz daraus wurde auch um dieses Gewinde eine Silberlotschicht gelegt. Obwohl nun angenommen werden sollte, dass ausreichende Dichtheit herrscht, wurde in Abschnitt 7.1.1.3 gezeigt, dass das scheinbar nur in den wenigsten Fällen so war.

Es lässt sich konstatieren, dass das NPT-Gewinde in der Deckelplatte der Fläschchen ungeeignet ist. Die Befüllung mit den zu verdampfenden Stoffen ist zwar einerseits wegen der weiten Öffnung sehr komfortabel, aber aus Gründen der mangelhaften Dichtheit nicht zweckmäßig. Es wäre stattdessen denkbar, zwei Edelstahlröhrchen in die Deckelplatte einzuschweißen. Dabei sollten deren Außendurchmesser größer gewählt werden, so dass die Gefahr der Beschädigung beim Schweißen verringert wird. Andererseits kann die Kapillare auch eingelötet werden. Durch Anlegen eines Unterdrucks würde dann die Befüllung über eine der Kapillaren erfolgen. Eine Spülung der Flasche zur Vorbereitung für eine andere Substanz kann auf gleiche Weise durchgeführt werden.

Die Betrachtung der Messunsicherheit hat ergeben, dass die Unsicherheitsbeiträge der Wägung und der Bestimmung des Trägergasvolumenstroms den größten Anteil an der Gesamtunsicherheit der Konzentrationsangabe haben. Es konnte festgestellt werden, dass die Wägeunsicherheit durch den Einsatz einer empfindlicheren Waage minimiert werden kann. Allerdings haben die Edelstahlfläschchen schon ein erhebliches Eigengewicht, das in der Regel außerhalb des Messbereichs empfindlicherer Waagen liegt. Ziel muss es daher sein, das Flaschengewicht zu reduzieren. Dafür kämen die Auswahl eines anderen Materials oder die Veränderungen der Ausmaße in Betracht. Anstelle von Edelstahl, das gemäß den Forderungen in Normen [ISO16000-9] für die VOC-Analytik eingesetzt wird, wäre zu überprüfen, ob Aluminium eine Alternative darstellen würde. Es ist leichter als Edelstahl ($\rho_{Al} = 2,7 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{V2A} = 7,8 \text{ g/cm}^3$), gut zu bearbeiten (schweißen, lüten) und besitzt eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit. An der Luft bildet Aluminium spontan

eine dünne Oxidschicht aus. Zur Erhöhung der passivierenden Wirkung und Korrosionsbeständigkeit, kann der Werkstoff zusätzlich eloxiert⁸ werden. Daher sollte es auch gegenüber den verwendeten Substanzen weitestgehend inert sein. Im Einzelfall sollte die Eignung im Vorfeld für instabile oder aggressive Verbindungen untersucht werden. Ein Kontakt mit Stahl sollte grundsätzlich vermieden werden [ARC, ELO]. Bei einer Veränderung der Dimensionen ist jedoch folgendes zu beachten: Durch eine Verkleinerung des Flaschenvolumens kann zwar einerseits Masse eingespart werden, andererseits dient der große Gasraum von ca. 10,2 cm³ gegenüber der eingefüllten Substanzmenge von 1,5 cm³ als Puffer, der verhindert, dass der einströmende Trägergasstrom z.B. durch Störung der Flüssigkeitsoberfläche den Verdampfungsvorgang beeinflussen kann. Eine Minimierung der Wandstärke – wenn realisierbar – wäre eine zusätzliche Möglichkeit, Masse einzusparen und gleichzeitig den Puffer beizubehalten.

Der Unsicherheitsbeitrag bei der Bestimmung des Trägergasvolumenstroms ließe sich verringern, indem die Länge der Trägergaskapillaren so groß wie möglich gewählt wird. Der daraus folgende Druckverlust muss durch Erhöhung des Vordrucks kompensiert werden. Zwar folgt daraus eine erneute Erhöhung der Unsicherheit durch die Vordruckserhöhung, doch fällt sie wesentlich geringer aus als die aus der Verkürzung der Kapillare resultierende (vgl. Abschnitt 7.1.4).

Die Transferleitungen zwischen Substanzfläschchen und Gasmischkammer sollten so kurz wie möglich sein und die Anzahl an Verbindungsteilen im Leitungssystem grundsätzlich auf ein Minimum reduziert werden. Die Transferkapillaren sollten aus Metall sein und beispielsweise mittels Widerstandsheizung temperiert werden. An den Transferleitungen für sechs VOC im vergleichsweise höher siedenden Bereich (n-Dodecan, n-Tridecan, Adipinsäuredimethylester, 2-Ethyl-1-hexanol, Octanal und Triethylphosphat) wurde hier diese Temperiermethode erfolgreich eingesetzt. Aus Gründen der Energieeffizienz sollten die Leitungen isoliert werden. Die Wahl des Metalls richtet sich nach dem Werkstoff für die Substanzfläschchen.

Bei einer Reduzierung der Transferleitungslängen wäre die Modulbauweise aufzugeben. Sie hatte sich wegen des großen Maßstabs der Anlage bewährt. Die Gasmischkammer könnte bei einem kompakteren Aufbau zentriert und die Verdampfungseinheiten darum herum angeordnet werden. Eine Einhausung des kompletten Aufbaus mit isolierendem Material wäre denkbar. Für die GMK wäre eine Kugelform geeignet, in der, wenn nötig, noch ein Rührer eingebaut werden kann. Darauf kann verzichtet werden, wenn in der Kugel durch den einströmenden Verdünnungsgasstrom eine gute Homogenisierung des Gasgemisches gewährleistet wäre. Wenn Substanz- und Verdünnungsgasstrom im Gegenstrom geführt würden, sollte das erreicht werden können. Als Material für die Kammer hat sich Glas bewährt, jedoch würden sich darin schwer Stutzen für den Anschluss von Transferkapillaren, Verdünnungsgaszufuhr und Gasausgang integrieren lassen. In eine Kammer aus Metall könnten die Anschlüsse beliebig angeordnet und direkt angeschweißt werden. Eine Passivierung der inneren Oberfläche würde für eine hinreichende Inertheit sorgen.

⁸ Elektrolytische Oxidation

Eine weitere technische Veränderung sollte bei der Temperierung der Substanzfläschchen erfolgen. Im Abschnitt 4.2.1 wurde beschrieben, dass es notwendig ist, die Wärme, die von den Peltierelementen erzeugt wird, abzuführen. Dafür wurden die Thermoblocke mit dem unterseitig befestigten Peltierelement auf eine mit Kühlmittel durchströmte Platte gestellt. Dieses Vorgehen war praktikabel und die Thermostatisierung sehr gut (Tabelle 3.5). Bei einer Weiterentwicklung des Verfahrens sollte die Energieeffizienz berücksichtigt werden. Die maximale Wärmeleistung eines Peltierelements beträgt 110 W. Gäben auf einer Kühlplatte alle vier Peltierelemente die volle Leistung ab, ergäbe das insgesamt 440 W. Dem steht eine maximale Leistung von 2,1 kW durch den Umlaufkühler gegenüber, was aus energetischer Sicht in keiner angemessenen Relation steht. Alternativ können unter die Peltierelemente zur Wärmeabfuhr geeignete Kühlkörper befestigt werden. Dafür können beispielsweise Lamellenkühlkörper verwendet werden. Geeignete Ausführungen hätten eine Höhe von 130 mm und wiesen bei einer Grundfläche von 50 mm x 50 mm (Fläche eines Peltierelements) eine Oberfläche von ca. 1 m² auf. Bei einem damit erreichbaren Wärmeleitwiderstand von 0,3 K/W wäre ohne zusätzlichen Energieeinsatz eine Kühltemperatur von ca. -5 °C realisierbar [PMQO]. Durch Isolation und/oder Einsatz eines Ventilators kann die Kühltemperatur weiter herabgesetzt werden. Die Isolierung würde darüber hinaus im Fall tiefer Kühlung die Vereisung des Thermoblocks verhindern.

Grundsätzlich ist es das Ziel, Verbindungen sowohl im VOC-Bereich (Komponenten im Siedepunktsbereich zwischen 50-100 °C und 240-260 °C) als auch im SVOC-Bereich (Komponenten im Siedepunktsbereich zwischen 240-260 °C und 380-400 °C) [ISO16000-6] zu verdampfen. Die Schwierigkeit liegt bei der Temperierung der Substanzen, um sie in die Gasphase übertreten zu lassen. Die in dieser Arbeit verdampften Verbindungen waren durchweg der Gruppe der VOC zuzuordnen. Dennoch mussten einige Stoffe auf bis zu 40 °C beheizt werden, um nennenswerte Gaskonzentrationen zu erhalten. Übertragen auf SVOC-Verbindungen müssten Temperaturen weit darüber angelegt werden. Peltierelemente, die hauptsächlich zu Kühlzwecken konzipiert sind, sind für diese Anwendung nicht geeignet.

9 Anhang

9.1 Diagramme und Tabellen

9.1.1 Konzentrationsverläufe

In diesem Abschnitt sind die Konzentrationsverläufe der in dieser Arbeit betrachteten Verbindungen zusammengefasst. Ein Teil der Abbildungen befindet sich bereits in den entsprechenden Abschnitten (vgl. Abschnitte 7.1.1.3 und 7.1.2.1).

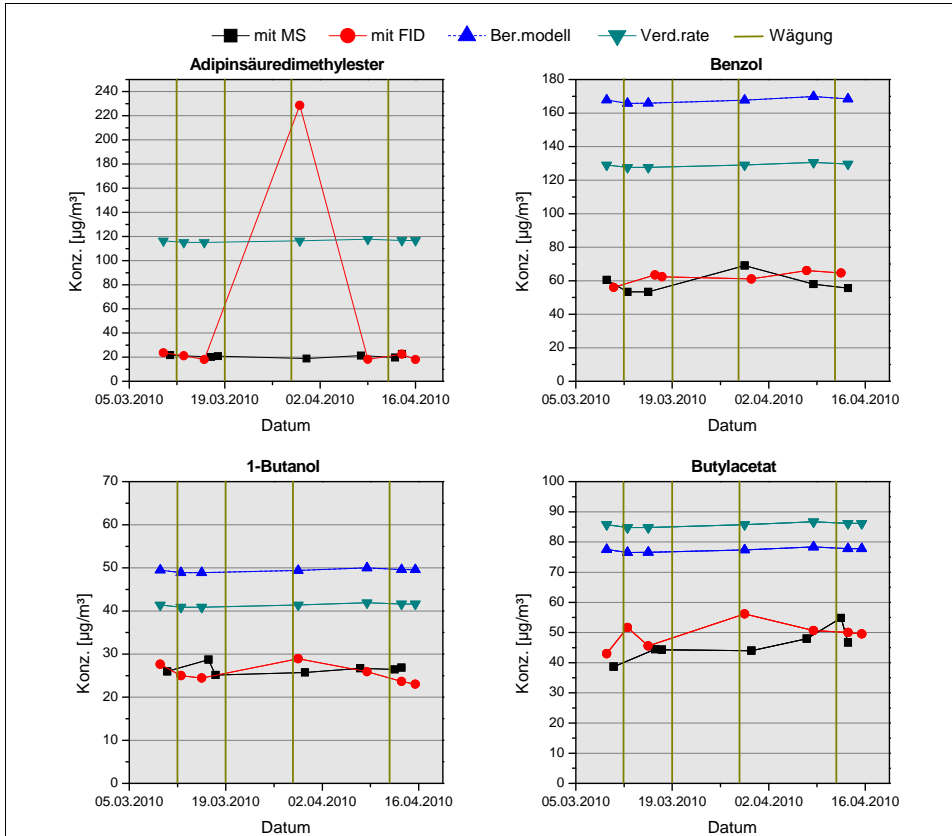


Abbildung 9.1: Auftragung der Konzentrationswerte aus den GC-Messungen (mit FID bzw. MS), den berechneten Werten aus dem Berechnungsmodell und der Verdampfungsrate für Adipinsäuredimethylester, Benzol, 1-Butanol und n-Butylacetat. Zusätzlich sind die Wägetage markiert.

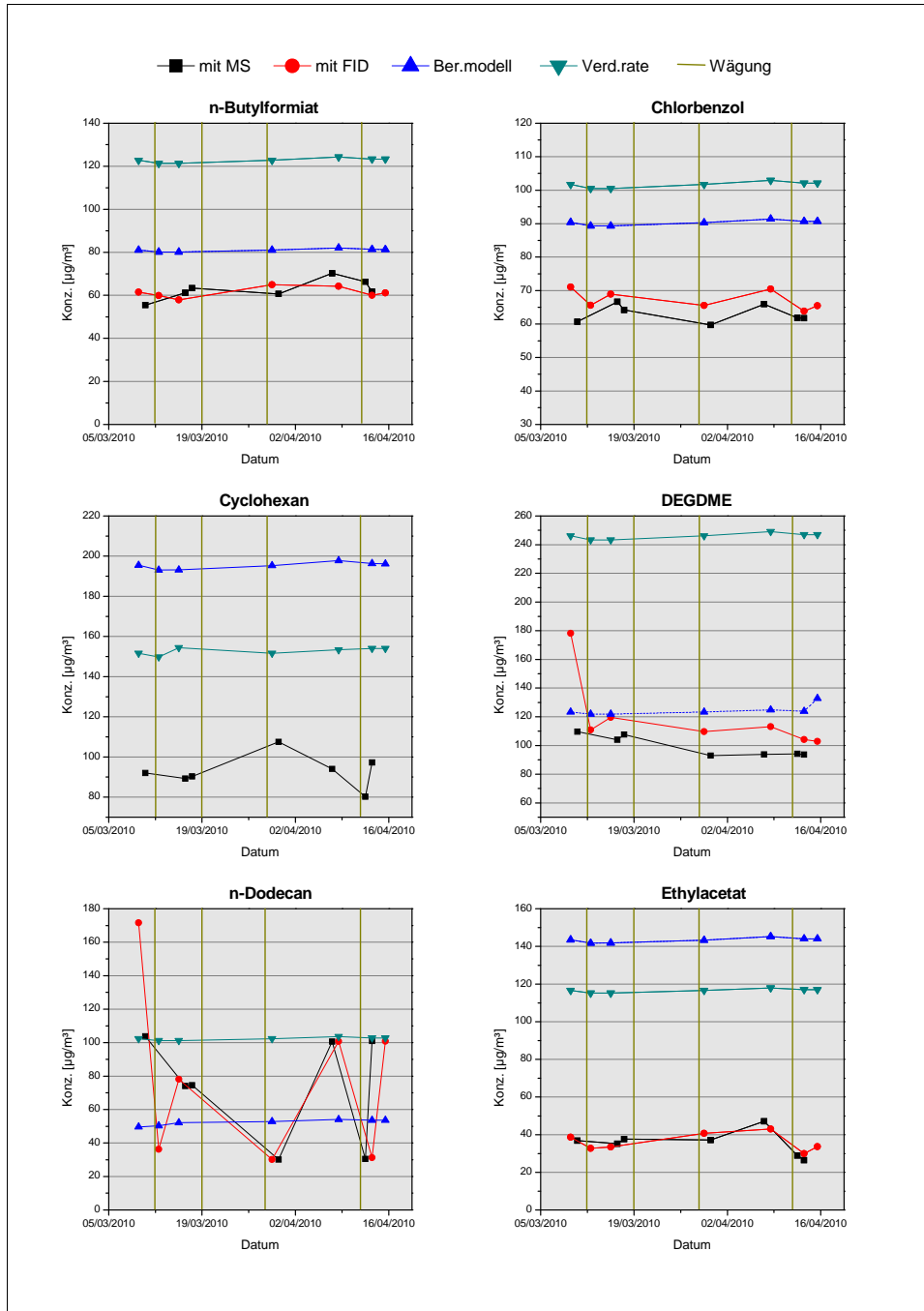


Abbildung 9.2: Auftragung der Konzentrationswerte aus den GC-Messungen (mit FID bzw. MS), den berechneten Werten aus dem Berechnungsmodell und der Verdampfungsrate für n-Butylformiat, Chlorbenzol, Cyclohexan, DEGDME, n-Dodecan und Ethylacetat. Zusätzlich sind die Wägetage markiert.

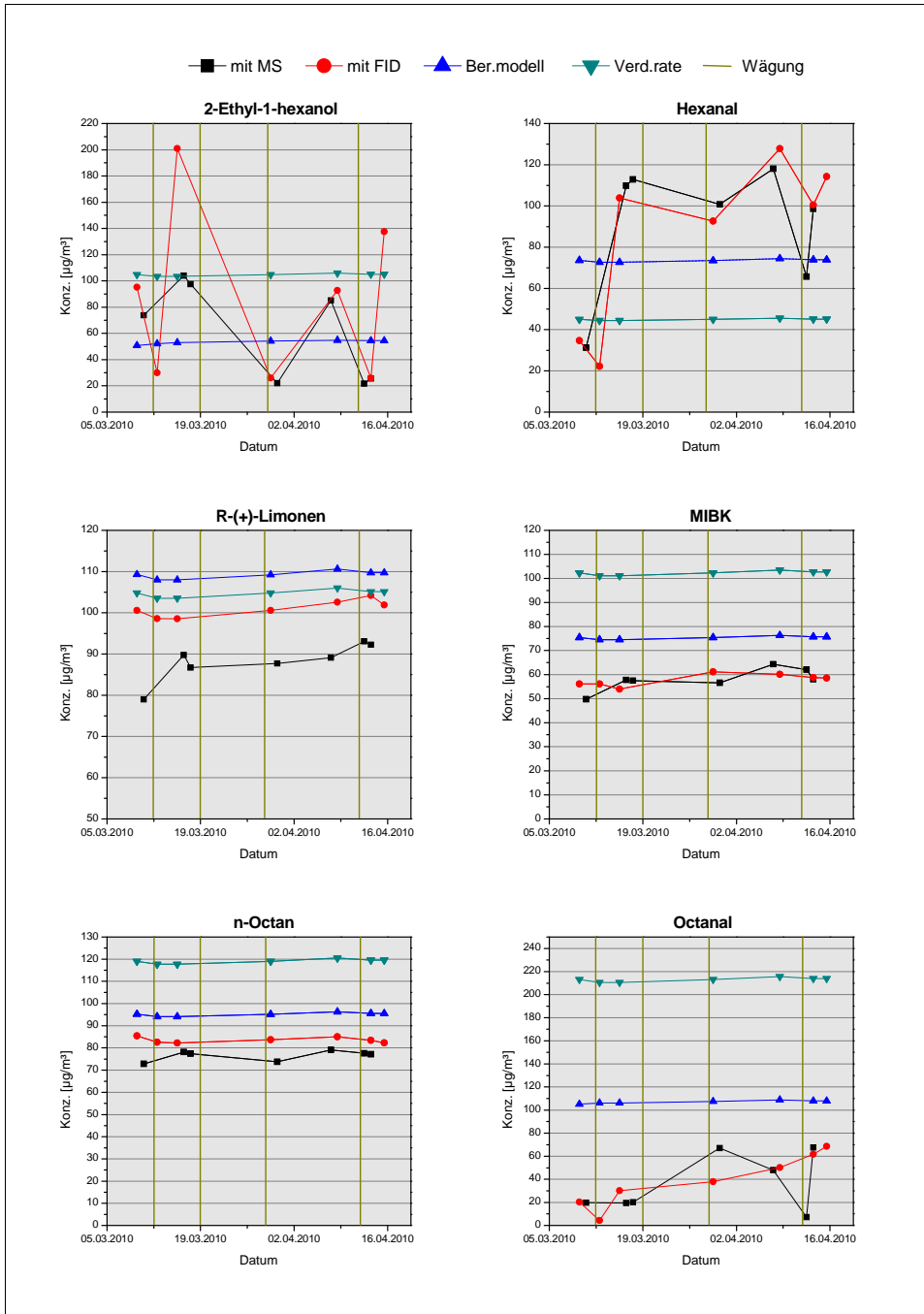


Abbildung 9.3: Auftragung der Konzentrationswerte aus den GC-Messungen (mit FID bzw. MS), den berechneten Werten aus dem Berechnungsmodell und der Verdampfungsrate für 2-Ethyl-1-hexanol, Hexanal, R-(+)-Limonen, MIBK, n-Octan und Octanal. Zusätzlich sind die Wägetage markiert.

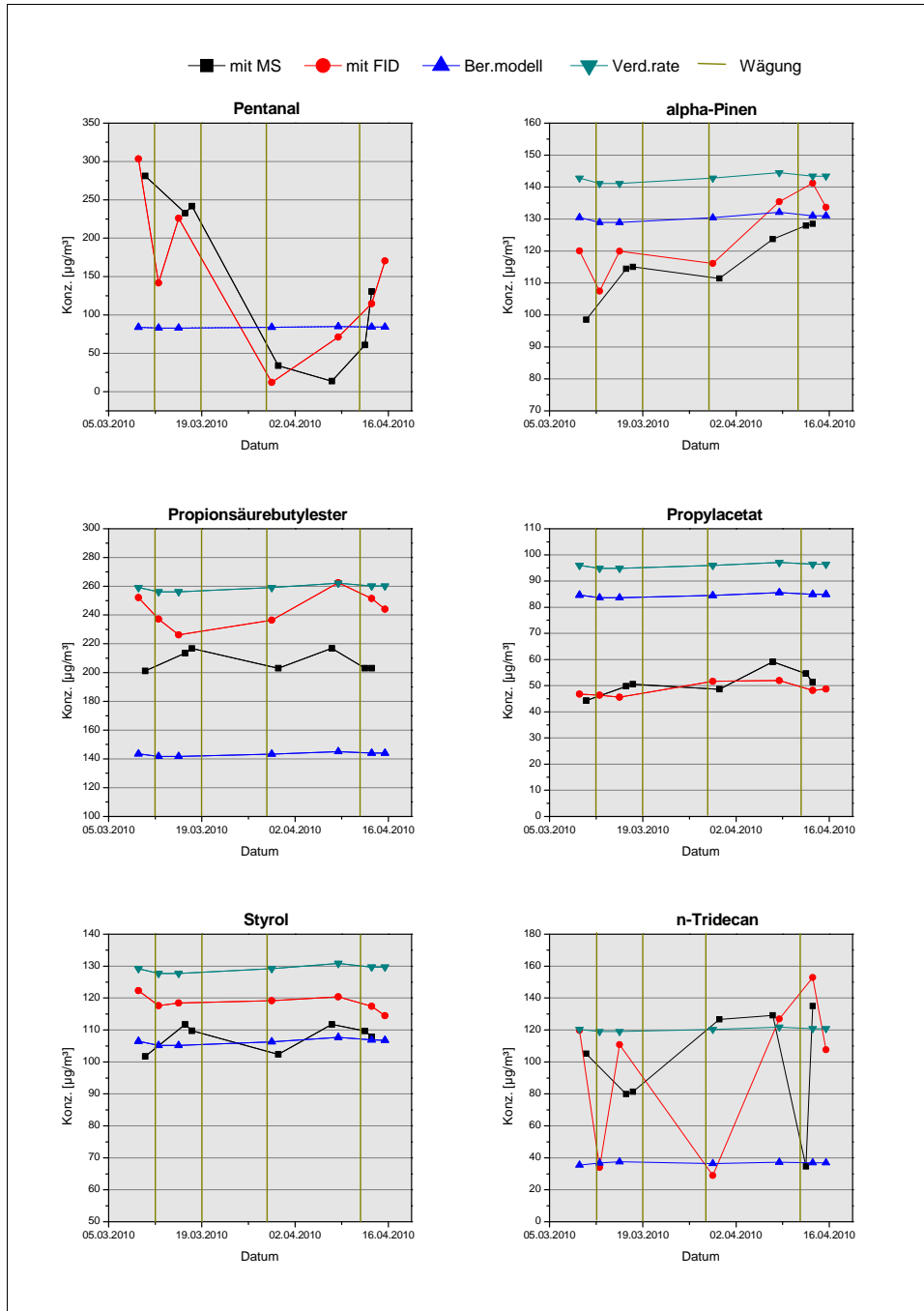


Abbildung 9.4: Auftragung der Konzentrationswerte aus den GC-Messungen (mit FID bzw. MS), den berechneten Werten aus dem Berechnungsmodell und der Verdampfungsrate für Pentanal, α -Pinen, Propionsäurebutylester, Propylacetat, Styrol und n-Tridecan. Zusätzlich sind die Wägutage markiert.

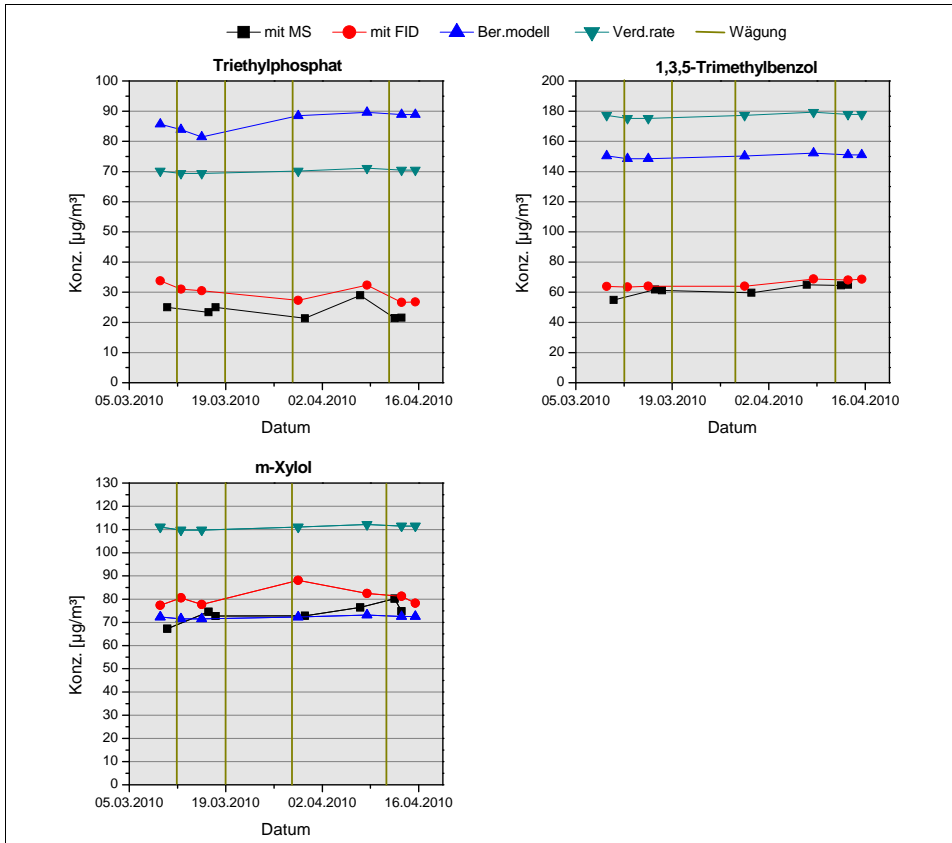


Abbildung 9.5: Auftragung der Konzentrationswerte aus den GC-Messungen (mit FID bzw. MS), den berechneten Werten aus dem Berechnungsmodell und der Verdampfungsrate für Triethylphosphat, 1,3,5-Trimethylbenzol und m-Xylol. Zusätzlich sind die Wägetage markiert.

9.1.2 Verdampfungsraten

In diesem Abschnitt sind die Darstellungen der Massenverluste der in dieser Arbeit betrachteten Verbindungen zusammengefasst. Aus ihnen lässt sich die Verdampfungsrate bestimmen (vgl. Abschnitt 7.1.1).

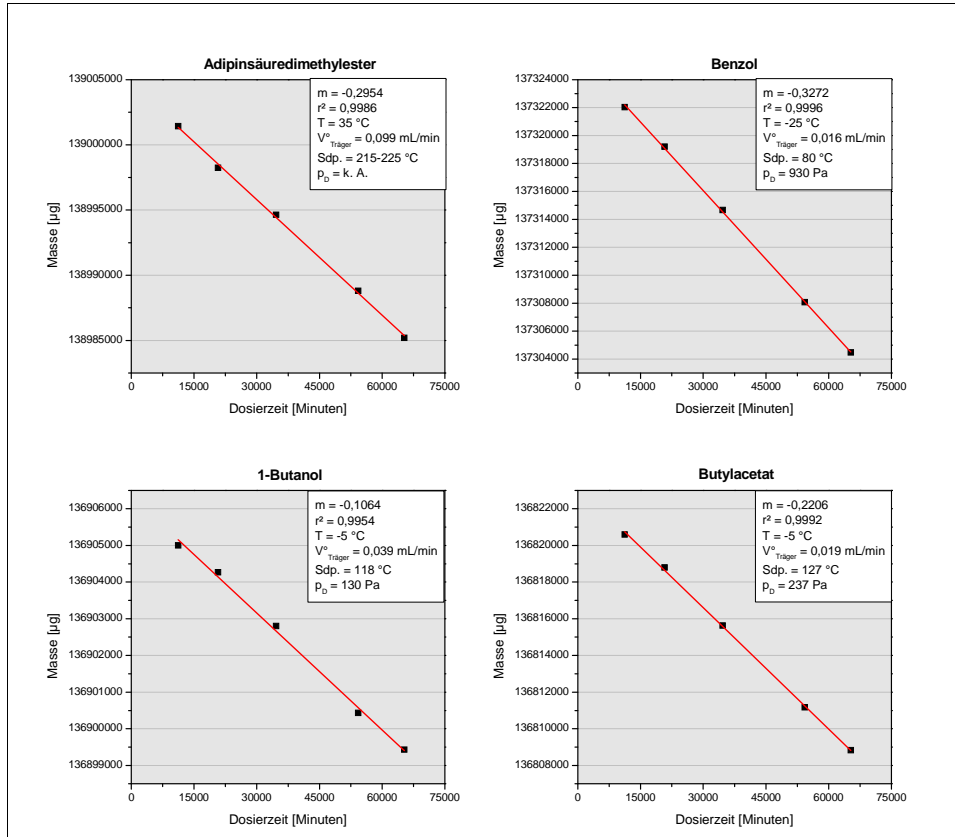


Abbildung 9.6: Massenverlust von Adipinsäuredimethylester, Benzol, 1-Butanol und n-Butylacetat über den Dosierzeitraum von 6,5 Wochen mit Angabe der Steigung m als Verdampfungsrate, des Korrelationskoeffizienten r^2 , der GMS-Parameter Verdampfungstemperatur T und Trägergasvolumenstrom $\dot{V}_{\text{Träger}}$ sowie dem Siedepunkt und dem Dampfdruck p_D bei T .

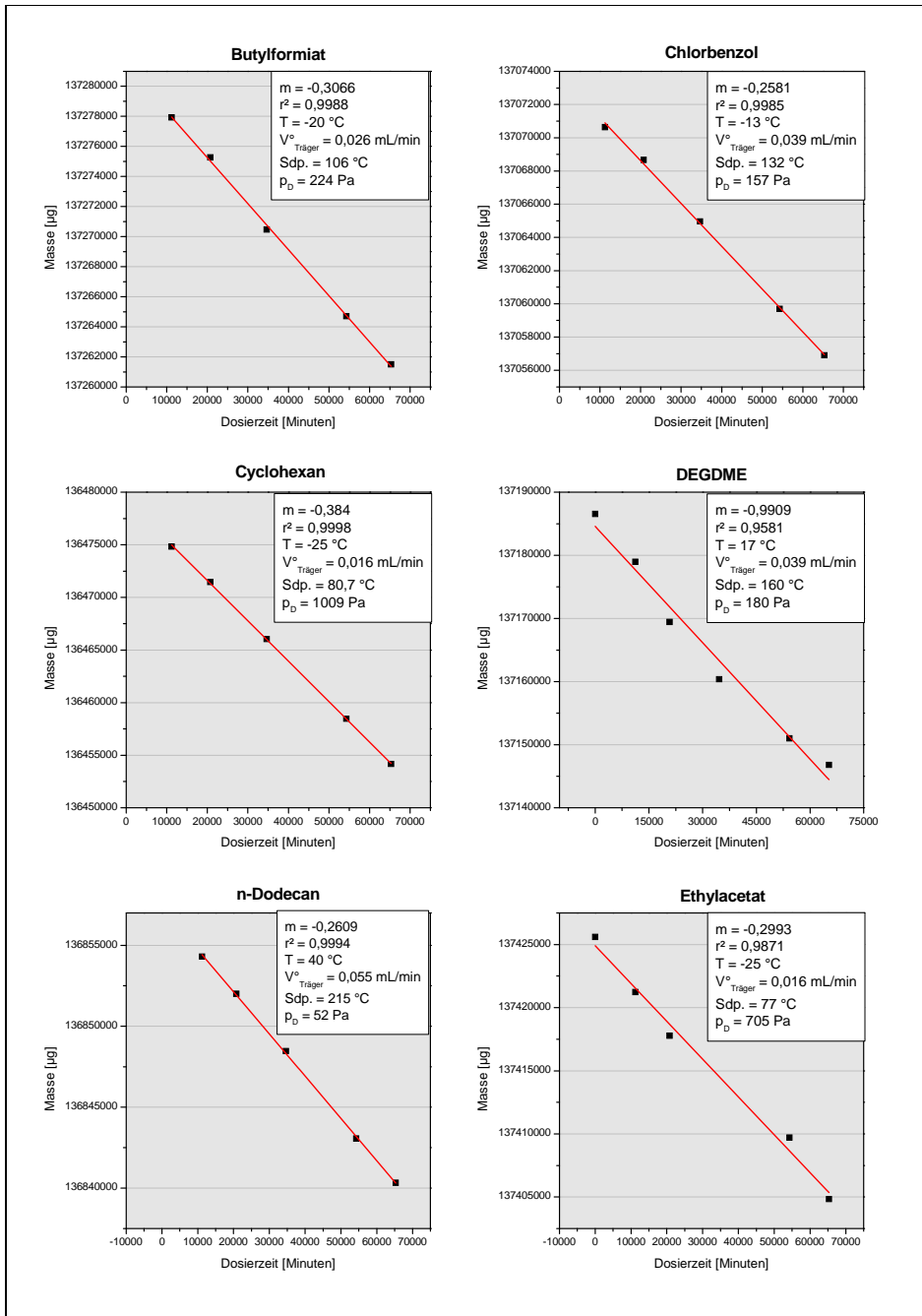


Abbildung 9.7: Massenverlust von Butylformiat, Chlorbenzol, Cyclohexan, DEGDME, n-Dodecan und Ethylacetat über den Dosierzeitraum von 6,5 Wochen mit Angabe der Steigung m als Verdampfungsrate, des Korrelationskoeffizienten r^2 , der GMS-Parameter Verdampfungstemperatur T und Trägergasvolumenstrom $\dot{V}_{\text{Träger}}$ sowie dem Siedepunkt und dem Dampfdruck p_D bei T .

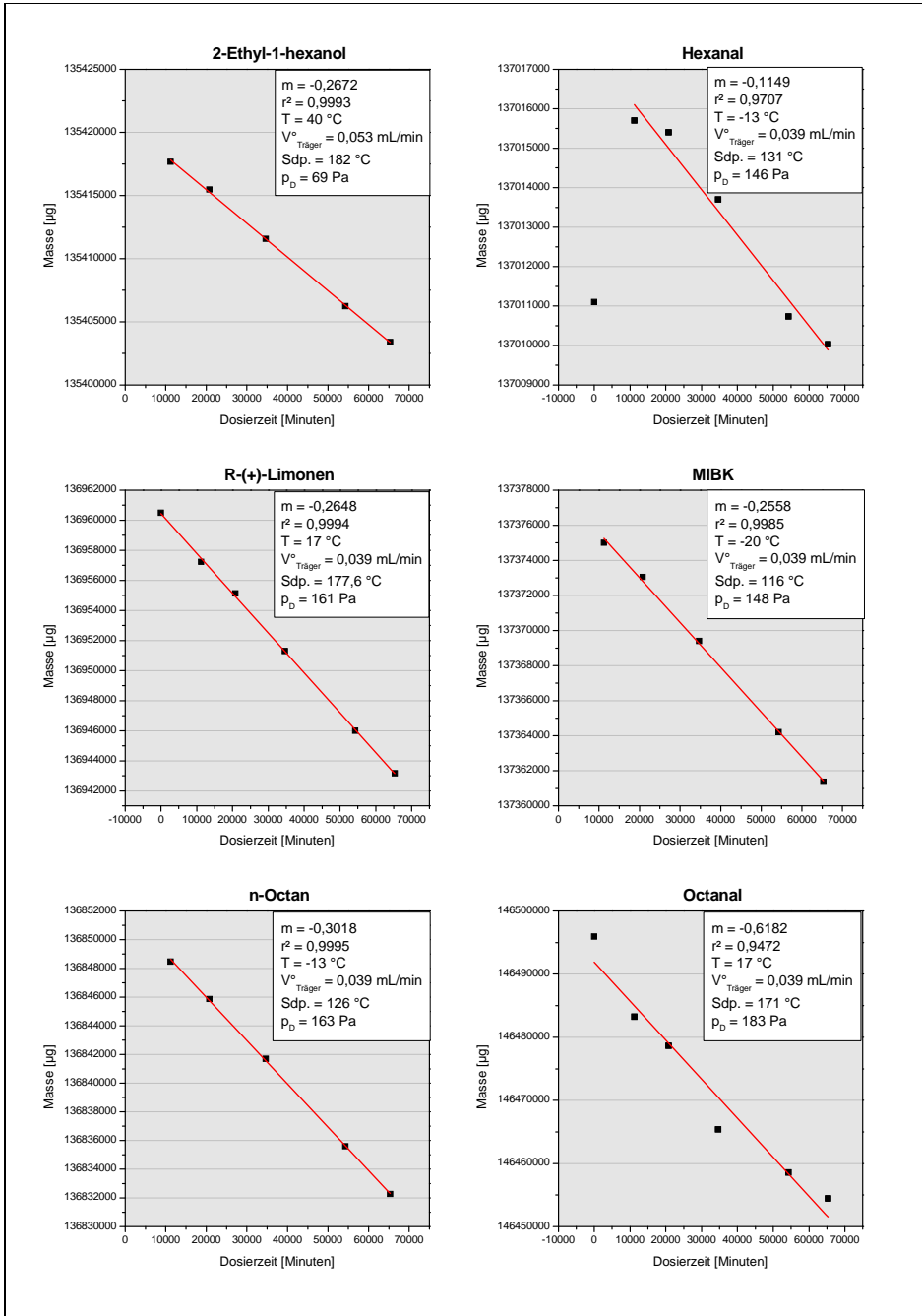


Abbildung 9.8: Massenverlust von 2-Ethyl-1-hexanol, Hexanal, R-(+)-Limonen, MIBK, n-Octan und Octanal über den Dosierzeitraum von 6,5 Wochen mit Angabe der Steigung m als Verdampfungsrate, des Korrelationskoeffizienten r^2 , der GMS-Parameter Verdampfungstemperatur T und Trägergasvolumenstrom $\dot{V}_{\text{Träger}}$ sowie dem Siedepunkt und dem Dampfdruck p_D bei T .

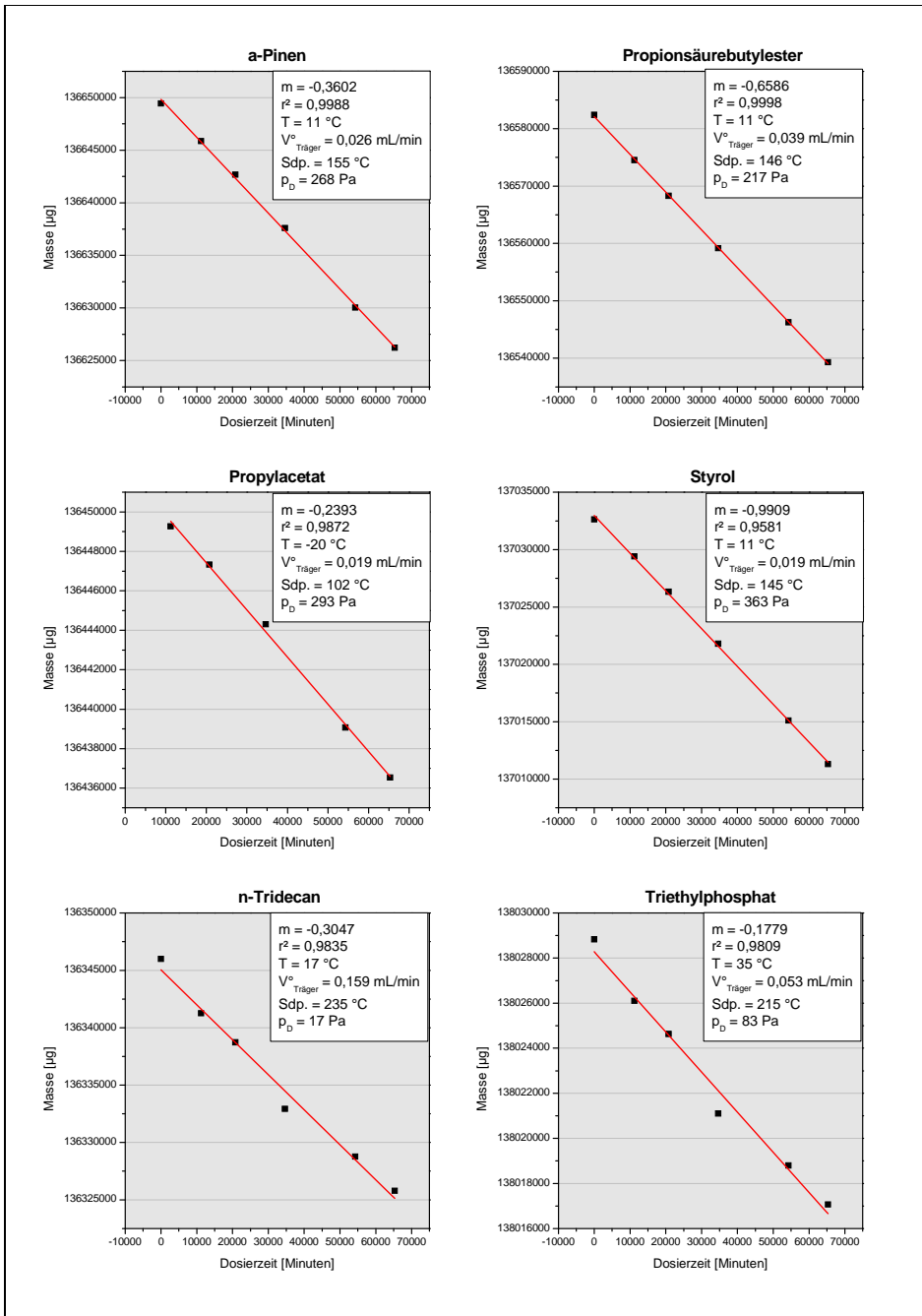


Abbildung 9.9: Massenverlust von α -Pinen, Propionsäurebutylester, Propylacetat, Styrol, n-Tridecan und Triethylphosphat über den Dosierzeitraum von 6,5 Wochen mit Angabe der Steigung m als Verdampfungsrate, des Korrelationskoeffizienten r^2 , der GMS-Parameter Verdampfungstemperatur T und Trägergasvolumenstrom $\dot{V}_{\text{Träger}}$ sowie dem Siedepunkt und dem Dampfdruck p_D bei T .

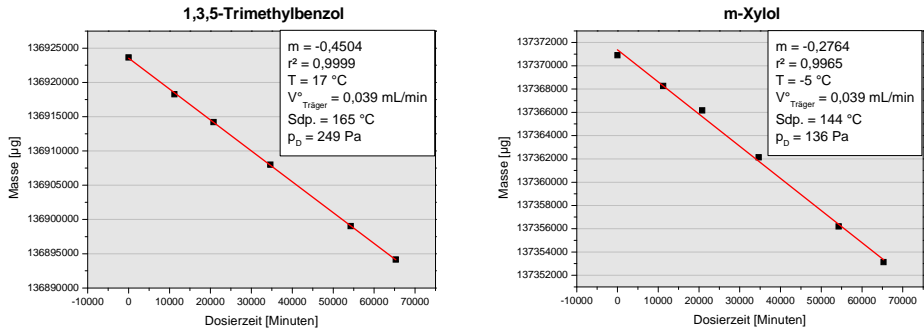


Abbildung 9.10: Massenverlust von 1,3,5-Trimethylbenzol und m-Xylol über den Dosierzeitraum von 6,5 Wochen mit Angabe der Steigung m als Verdampfungsrate, des Korrelationskoeffizienten r^2 , der GMS-Parameter Verdampfungstemperatur T und Trägergasvolumenstrom $\dot{V}_{\text{Träger}}$ sowie dem Siedepunkt und dem Dampfdruck p_D bei T .

9.1.3 Anstiegskurven – dynamischer Senkenversuch

In diesem Abschnitt sind die Anstiegskurven aus dem dynamischen Versuch zur Ermittlung des Senkeneffekts in der Gasmischkammer für die in dieser Arbeit betrachteten Verbindungen zusammengefasst (vgl. Abschnitt 7.1.3.2).

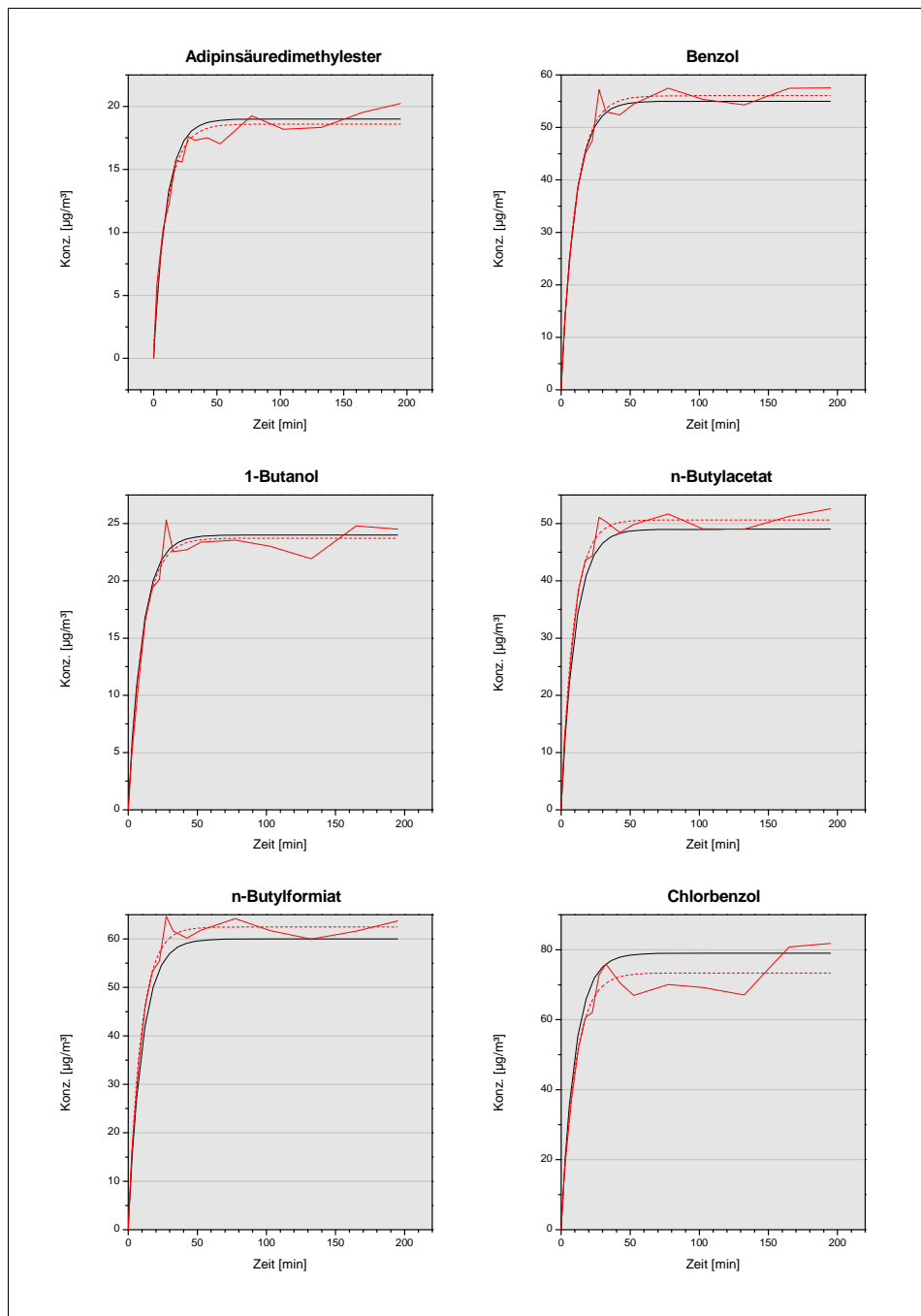


Abbildung 9.11: Anstiegskurven von Adipinsäuredimethylester, Benzol, 1-Butanol, n-Butylacetat, n-Butylformiat und Chlorbenzol. Dargestellt sind die theoretischen (—) sowie die gemessenen (---) Anstiegskurven und die angepasste Anstiegskurve (····).

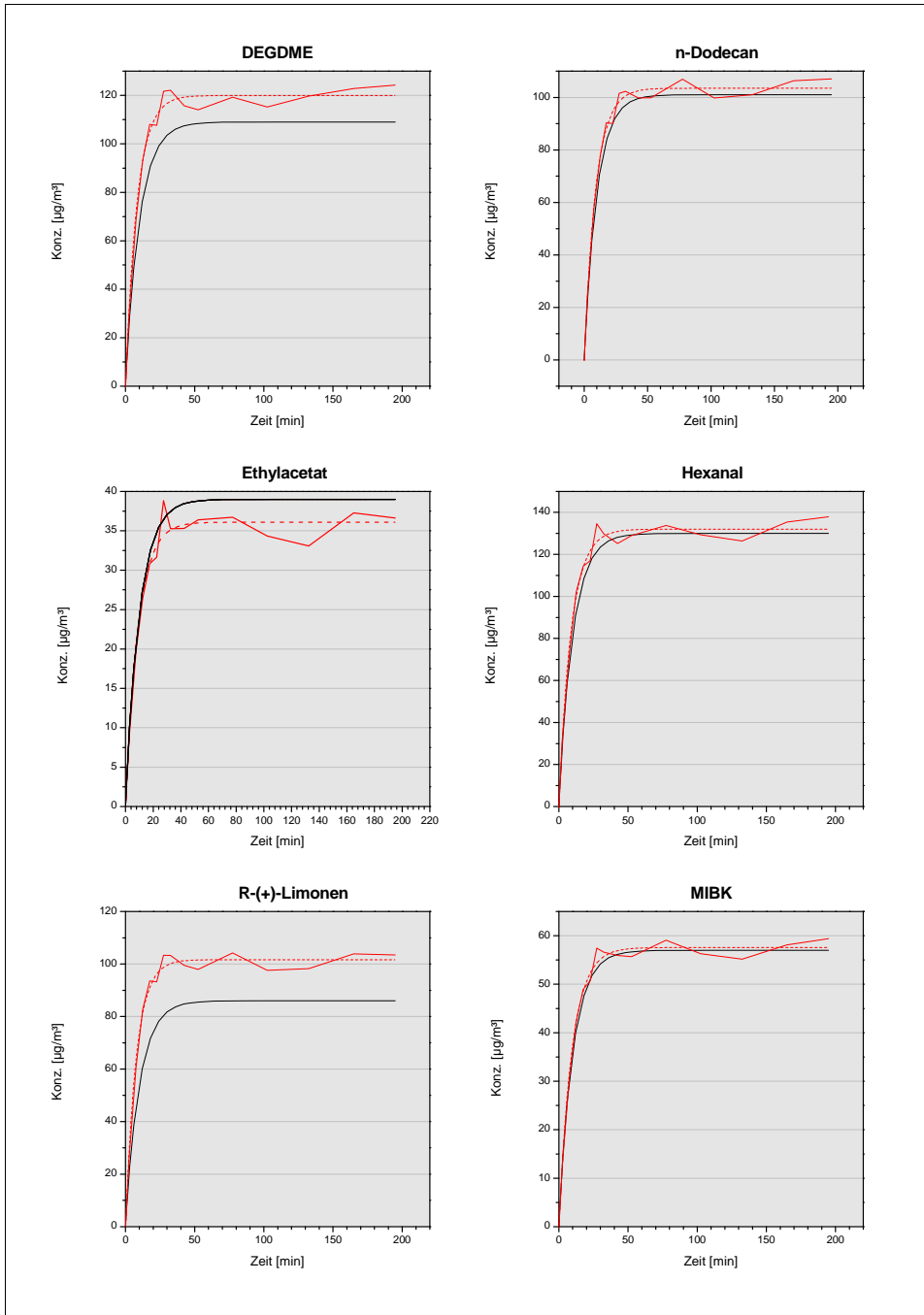


Abbildung 9.12: Anstiegskurven von DEGDME, n-Dodecan, Ethylacetat, Hexanal, R-(+)-Limonen und Hexanal. Dargestellt sind die theoretischen (—) sowie die gemessenen (---) Anstiegskurven und die angepasste Anstiegskurve (····).

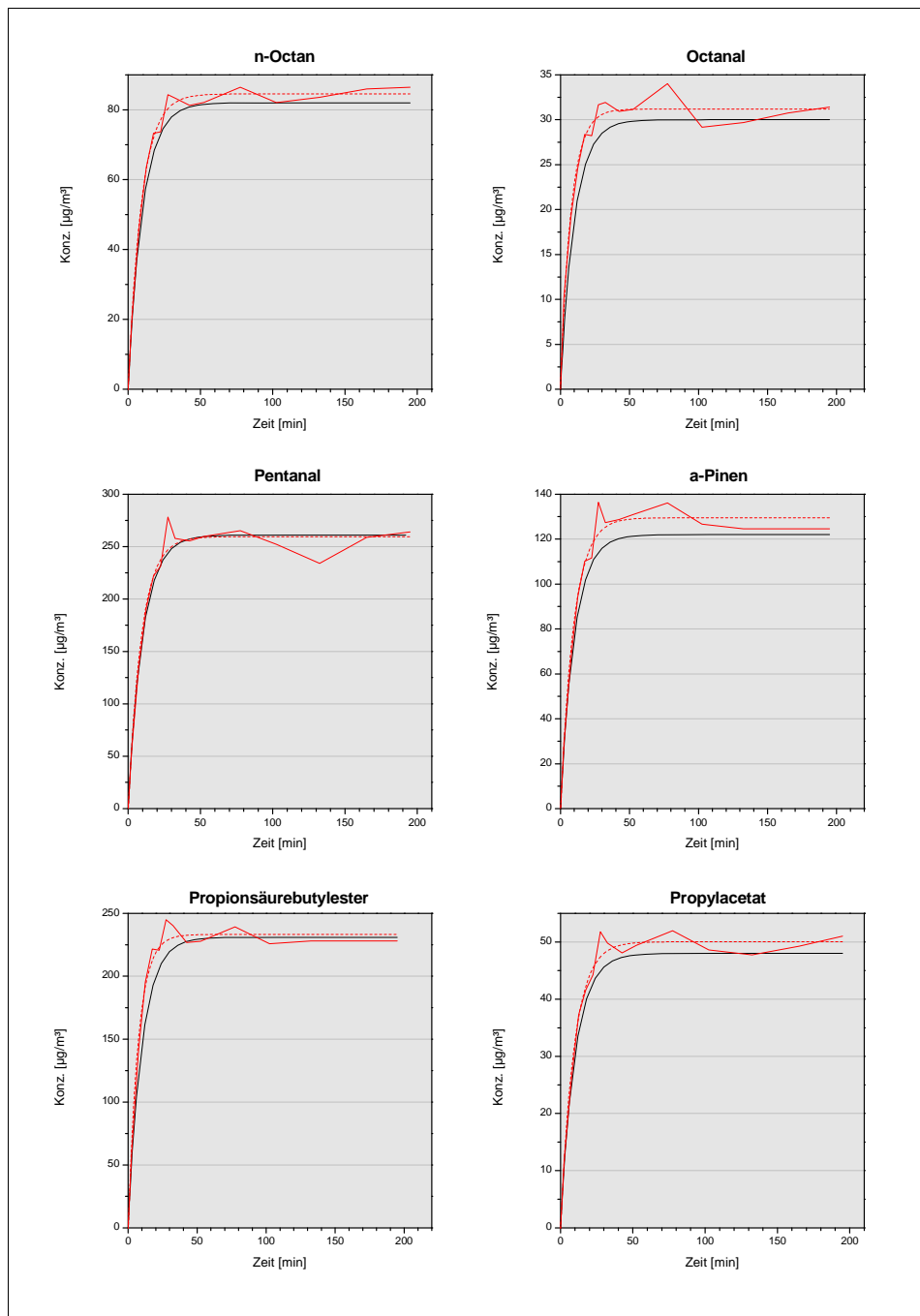


Abbildung 9.13: Anstiegskurven von n-Octan, Octanal, Pentanal, α -Pinen, Propionsäurebutylester und Propylacetat. Dargestellt sind die theoretischen (—) sowie die gemessenen (---) Anstiegskurven und die angepasste Anstiegskurve (· · ·)

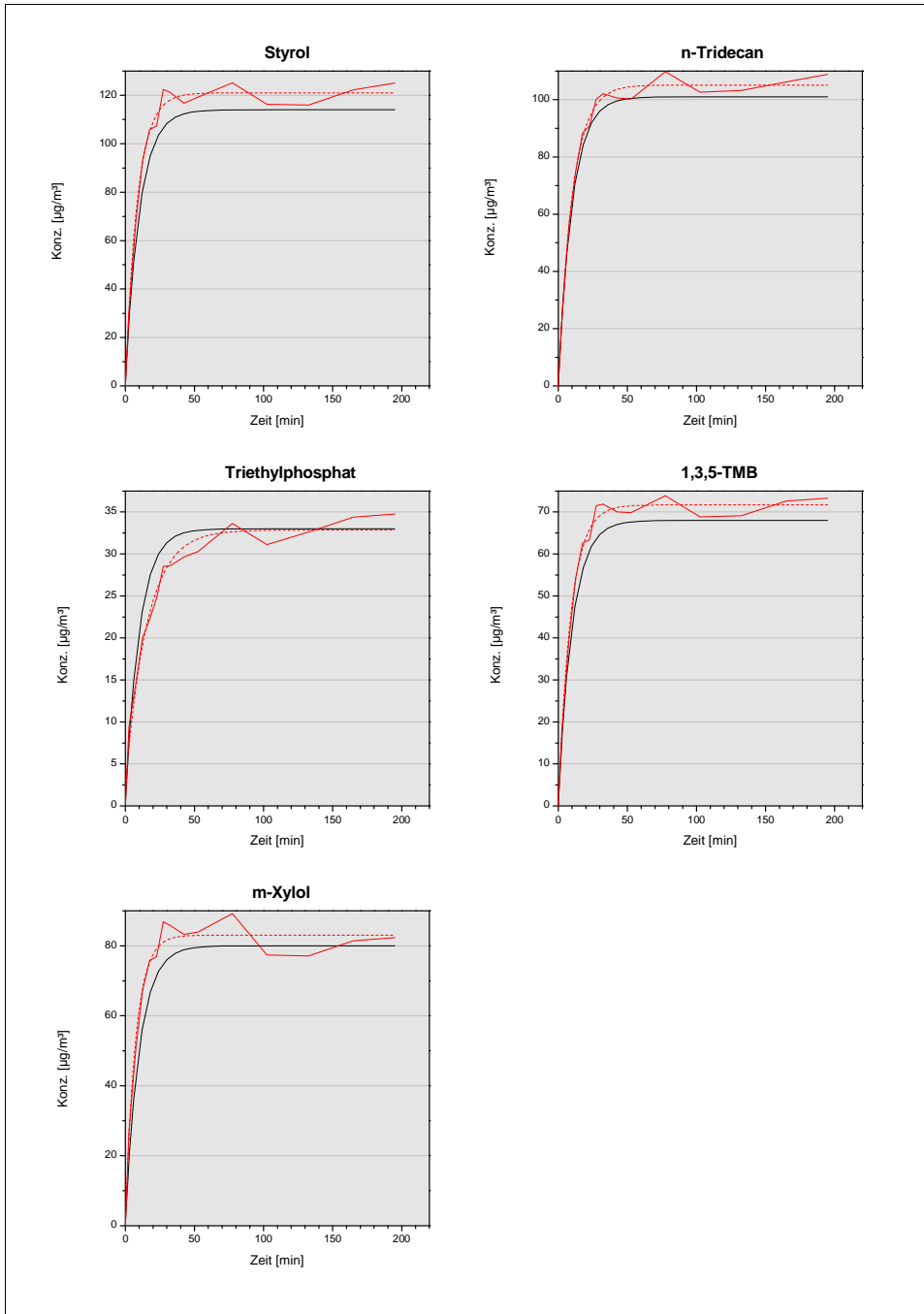


Abbildung 9.14: Anstiegskurven von Styrol, *n*-Tridecan, Triethylphosphat, 1,3,5-Trimethylbenzol und *m*-Xylol. Dargestellt sind die theoretischen (–) sowie die gemessenen (–) Anstiegskurven und die angepasste Anstiegskurve (---)

9.1.4 Ergebnisse der Varianzanalyse – Feststellung Verfahrensstabilität

In diesem Abschnitt sind zur Nachvollziehbarkeit der Ergebnisse der Varianzanalyse zur Feststellung der Verfahrensstabilität (vgl. Abschnitt 7.1.2.1) die Rohdaten für jede der betrachteten Verbindungen aufgeführt. Es erfolgt eine Aufteilung zwischen den Messreihen der GC/FID-Messungen und den Messreihen der GC/MS-Messungen.

Tabelle 9.1: Benzol – GC/FID-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
1. PN	3	181,51	60,50	1,43	
3. PN	3	160,17	53,39	4,64	
4. PN	3	159,96	53,32	5,20	
7. PN	3	207,07	69,02	26,55	3,09
10. PN	2	115,84	57,92	1,33	
12. PN	2	111,23	55,61	0,05	
13. PN	2	111,04	55,52	3,49	

Tabelle 9.2: 1-Butanol – GC/FID-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
1. PN	3	82,88	27,63	2,31	
3. PN	3	75,06	25,02	0,76	
4. PN	3	73,28	24,43	0,64	
7. PN	3	86,82	28,94	1,12	3,09
10. PN	2	51,81	25,91	0,02	
12. PN	2	47,35	23,68	0,93	
13. PN	2	46,05	23,02	0,34	

Tabelle 9.3: n-Butylacetat – GC/FID-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
1. PN	3	128,93	42,98	0,20	
3. PN	3	154,88	51,63	3,94	
4. PN	3	136,71	45,57	4,86	
7. PN	3	168,42	56,14	3,88	3,09
10. PN	2	101,38	50,69	0,10	
12. PN	2	99,97	49,99	0,72	
13. PN	2	99,11	49,56	0,06	

Tabelle 9.4: n-Butylformiat – GC/FID-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
1. PN	3	184,51	61,50	0,53	
3. PN	3	179,91	59,97	3,10	
4. PN	3	173,57	57,86	16,94	
7. PN	3	194,91	64,97	10,05	3,09
10. PN	2	128,54	64,27	3,39	
12. PN	2	120,07	60,03	0,25	
13. PN	2	122,20	61,10	0,85	

Tabelle 9.5: Chlorbenzol – GC/FID-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
1. PN	3	213,25	71,08	19,83	
3. PN	3	196,82	65,61	6,74	
4. PN	3	206,80	68,93	18,67	
7. PN	3	196,58	65,53	8,64	3,09
10. PN	2	140,89	70,44	7,65	
12. PN	2	127,76	63,88	1,27	
13. PN	2	130,98	65,49	1,33	

Tabelle 9.6: Ethylacetat – GC/FID-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
1. PN	3	115,86	38,62	2,33	
3. PN	3	98,28	32,76	1,78	
4. PN	3	100,19	33,40	1,96	
7. PN	3	122,01	40,67	6,50	3,09
10. PN	2	85,95	42,98	0,26	
12. PN	2	59,82	29,91	5,79	
13. PN	2	67,34	33,67	0,37	

Tabelle 9.7: Limonen – GC/FID-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
1. PN	3	301,66	100,55	39,06	
3. PN	3	295,77	98,59	8,48	
4. PN	3	295,70	98,57	40,80	
7. PN	3	301,64	100,55	11,48	3,09
10. PN	2	205,16	102,58	15,15	
12. PN	2	208,33	104,16	2,24	
13. PN	2	203,77	101,89	9,27	

Tabelle 9.8: MIBK – GC/FID-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
1. PN	3	168,35	56,12	1,61	
3. PN	3	168,27	56,09	1,82	
4. PN	3	162,12	54,04	7,21	
7. PN	3	183,46	61,15	6,54	3,09
10. PN	2	120,21	60,11	0,00	
12. PN	2	117,51	58,76	1,79	
13. PN	2	117,13	58,57	3,71	

Tabelle 9.9: *n*-Octan – GC/FID-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
1. PN	3	256,46	85,49	1,76	
3. PN	3	247,78	82,59	6,65	
4. PN	3	246,58	82,19	13,84	
7. PN	3	251,04	83,68	7,27	3,09
10. PN	2	170,09	85,05	6,32	
12. PN	2	166,96	83,48	0,00	
13. PN	2	164,60	82,30	2,39	

Tabelle 9.10: α -Pinen – GC/FID-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
1. PN	3	360,18	120,06	106,13	
3. PN	3	322,31	107,44	12,67	
4. PN	3	359,83	119,94	47,81	
7. PN	3	348,34	116,11	77,17	3,09
10. PN	2	270,91	135,46	144,37	
12. PN	2	282,42	141,21	335,60	
13. PN	2	267,33	133,67	3,35	

Tabelle 9.11: Propionsäurebutylester – GC/FID-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
1. PN	3	756,42	252,14	2,39	
3. PN	3	711,66	237,22	61,53	
4. PN	3	678,54	226,18	272,67	
7. PN	3	709,09	236,36	185,15	3,09
10. PN	2	524,83	262,41	145,82	
12. PN	2	502,77	251,39	100,85	
13. PN	2	488,19	244,10	12,84	

Tabelle 9.12: Propylacetat – GC/FID-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
1. PN	3	140,33	46,78	0,18	
3. PN	3	138,98	46,33	2,42	
4. PN	3	136,77	45,59	6,95	
7. PN	3	154,84	51,61	6,46	3,09
10. PN	2	103,81	51,91	0,77	
12. PN	2	96,42	48,21	0,01	
13. PN	2	97,38	48,69	0,20	

Tabelle 9.13: Styrol – GC/FID-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
1. PN	3	366,93	122,31	78,68	
3. PN	3	352,87	117,62	16,40	
4. PN	3	355,34	118,45	29,30	
7. PN	3	357,50	119,17	13,25	3,09
10. PN	2	240,80	120,40	18,41	
12. PN	2	234,88	117,44	15,98	
13. PN	2	228,91	114,45	1,78	

Tabelle 9.14: Triethylphosphat – GC/FID-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
1. PN	3	101,46	33,82	0,47	
3. PN	3	93,02	31,01	0,52	
4. PN	3	91,43	30,48	10,29	
7. PN	3	81,85	27,28	2,43	3,09
10. PN	2	64,70	32,35	0,16	
12. PN	2	53,29	26,64	0,22	
13. PN	2	53,61	26,81	1,28	

Tabelle 9.15: 1,3,5-Trimethylbenzol – GC/FID-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
1. PN	3	191,49	63,83	5,59	
3. PN	3	190,53	63,51	4,36	
4. PN	3	191,94	63,98	10,49	
7. PN	3	192,19	64,06	12,23	3,09
10. PN	2	137,48	68,74	1,84	
12. PN	2	136,27	68,13	0,58	
13. PN	2	137,28	68,64	4,05	

Tabelle 9.16: m-Xylol – GC/FID-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
1. PN	3	232,09	77,36	2,05	
3. PN	3	241,57	80,52	6,26	
4. PN	3	233,05	77,68	11,79	
7. PN	3	264,39	88,13	1,45	3,09
10. PN	2	164,93	82,46	5,02	
12. PN	2	162,54	81,27	0,04	
13. PN	2	156,44	78,22	2,44	

Tabelle 9.17: Benzol – GC/MS-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
2. PN	2	112,15	56,07	3,33	
5. PN	2	126,90	63,45	3,20	
6. PN	2	124,83	62,41	17,49	4,39
8. PN	2	122,20	61,10	0,32	
9. PN	2	132,19	66,09	23,77	
11. PN	2	129,35	64,67	1,07	

Tabelle 9.18: 1-Butanol – GC/MS-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
2. PN	2	51,93	25,96	0,57	
5. PN	2	57,40	28,70	9,35	
6. PN	2	50,29	25,14	1,10	4,39
8. PN	2	51,40	25,70	0,50	
9. PN	2	53,47	26,73	0,22	
11. PN	2	52,85	26,43	0,20	

Tabelle 9.19: n-Butylacetat – GC/MS-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
2. PN	2	77,40	38,70	0,39	
5. PN	2	88,89	44,44	0,29	
6. PN	2	88,57	44,28	1,79	4,39
8. PN	2	88,00	44,00	0,18	
9. PN	2	95,93	47,97	0,13	
11. PN	2	109,66	54,83	0,59	

Tabelle 9.20: n-Butylformiat – GC/MS-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
2. PN	2	110,91	55,46	3,30	
5. PN	2	122,47	61,23	1,81	
6. PN	2	126,78	63,39	7,29	4,39
8. PN	2	121,28	60,64	0,32	
9. PN	2	140,50	70,25	3,65	
11. PN	2	132,58	66,29	0,02	

Tabelle 9.21: Chlorbenzol – GC/MS-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
2. PN	2	121,33	60,67	1,84	
5. PN	2	133,23	66,62	12,05	
6. PN	2	128,38	64,19	7,55	4,39
8. PN	2	119,40	59,70	0,08	
9. PN	2	131,88	65,94	1,51	
11. PN	2	123,66	61,83	4,62	

Tabelle 9.22: Ethylacetat – GC/MS-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
2. PN	2	73,71	36,86	0,43	
5. PN	2	70,38	35,19	25,42	
6. PN	2	75,23	37,61	12,07	4,39
8. PN	2	79,60	39,80	14,58	
9. PN	2	94,13	47,07	0,15	
11. PN	2	57,82	28,91	7,31	

Tabelle 9.23: R-(+)-Limonen – GC/MS-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
2. PN	2	157,90	78,95	12,49	
5. PN	2	179,50	89,75	0,04	
6. PN	2	173,46	86,73	54,73	4,39
8. PN	2	175,40	87,70	2,42	
9. PN	2	178,23	89,12	0,47	
11. PN	2	186,11	93,05	8,76	

Tabelle 9.24: MIBK – GC/MS-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
2. PN	2	99,47	49,74	0,17	
5. PN	2	115,54	57,77	0,05	
6. PN	2	114,86	57,43	1,84	4,39
8. PN	2	113,10	56,55	0,13	
9. PN	2	128,67	64,33	2,06	
11. PN	2	124,08	62,04	0,13	

Tabelle 9.25: n-Octan – GC/MS-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
2. PN	2	145,69	72,85	1,14	
5. PN	2	156,21	78,10	0,35	
6. PN	2	154,87	77,44	9,19	4,39
8. PN	2	147,60	73,80	0,50	
9. PN	2	158,15	79,07	0,42	
11. PN	2	155,23	77,62	3,32	

Tabelle 9.26: α -Pinen – GC/MS-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
2. PN	2	196,97	98,49	0,00	
5. PN	2	228,81	114,40	4,25	
6. PN	2	230,01	115,01	23,31	4,39
8. PN	2	222,90	111,45	17,40	
9. PN	2	247,42	123,71	6,20	
11. PN	2	255,91	127,96	34,53	

Tabelle 9.27: Propionsäurebutylester – GC/MS-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
2. PN	2	402,28	201,14	6,67	
5. PN	2	427,03	213,51	29,92	
6. PN	2	433,35	216,67	57,59	4,39
8. PN	2	406,10	203,05	0,24	
9. PN	2	433,71	216,85	21,48	
11. PN	2	405,96	202,98	143,82	

Tabelle 9.28: Propylacetat – GC/MS-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
2. PN	2	88,60	44,30	2,74	
5. PN	2	99,42	49,71	1,91	
6. PN	2	101,10	50,55	3,29	4,39
8. PN	2	97,30	48,65	0,40	
9. PN	2	118,14	59,07	9,60	
11. PN	2	109,23	54,62	2,04	

Tabelle 9.29: Styrol – GC/MS-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
2. PN	2	203,41	101,70	4,21	
5. PN	2	223,50	111,75	6,02	
6. PN	2	219,55	109,77	47,75	4,39
8. PN	2	204,80	102,40	0,98	
9. PN	2	223,52	111,76	14,12	
11. PN	2	219,36	109,68	42,39	

Tabelle 9.30: Triethylphosphat – GC/MS-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
2. PN	2	49,96	24,98	14,59	
5. PN	2	46,70	23,35	0,32	
6. PN	2	49,95	24,97	1,60	4,39
8. PN	2	42,70	21,35	0,40	
9. PN	2	57,92	28,96	9,29	
11. PN	2	42,84	21,42	0,75	

Tabelle 9.31: 1,3,5-Trimethylbenzol – GC/MS-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
2. PN	2	109,75	54,88	2,05	
5. PN	2	123,65	61,83	0,65	
6. PN	2	122,49	61,25	9,71	4,39
8. PN	2	119,40	59,70	0,98	
9. PN	2	129,93	64,96	6,78	
11. PN	2	129,09	64,54	7,08	

Tabelle 9.32: m-Xylol – GC/MS-Messreihe

Gruppen	Anzahl	Summe	Mittelwert	Varianz	kritischer F-Wert
2. PN	2	134,48	67,24	19,83	
5. PN	2	149,03	74,51	0,06	
6. PN	2	145,50	72,75	13,43	4,39
8. PN	2	145,70	72,85	1,45	
9. PN	2	152,91	76,45	8,66	
11. PN	2	160,41	80,21	1,38	

9.2 Abkürzungsverzeichnis

DEGDME	Diethylenglycoldimethylether
GC	Gaschromatograph(ie)
GMK	Gasmischkammer
GMS	Gasmischsystem
FID	Flammenionisationsdetektor
KAS	Kaltaufgabesystem
KGP	Kalk-Gips-Putz
LDA	Laser-Doppler-Anemometer
LP	Lehmputz
MFC	Mass Flow Controller (Massenflussregler)
MS	Massenspektrometer
NTC	Negative Temperature Coefficient Thermistor (Thermofühler)
PE	Polyethylen
PRG	Peng-Robinson-Gleichung
PTFE	Polytetrafluorethen (Teflon [®])
r. H.	relative Luftfeuchtigkeit in %
RKG	Redlich-Kwong-Gleichung
SRKG	Soave-Redlich-Kwong-Gleichung
SVOC	semi-volatile organic compound (schwerer flüchtige organische Verbindung)
TDS	Thermodesorptionssystem
WFR _D	Wiederfindungsrate in % bezogen auf die thermische Desorption
WFR _{Kammer}	Wiederfindungsrate in % in der Testkammer beim stat. Versuch zur Untersuchung des Senkeneffektes
WFR _R	Wiederfindungsrate in % bezogen auf den Referenzwert
WHO	World Health Organization (Weltgesundheitsorganisation)
vdWG	van-der-Waals-Gleichung
VOC	volatile organic compound (flüchtige organische Verbindung)

9.3 Formelzeichen

A	Fläche in m^2
c_i	Empfindlichkeitskoeffizient bei der Berechnung der Messunsicherheit
D_i	Diffusionskoeffizient der Komponente i in cm^2/s
$\Delta_v H$	Verdampfungsenthalpie in J/mol
k	Erweiterungsfaktor bei der Messunsicherheitsbetrachtung
k_B	Boltzmannkonstante, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} J/K$
l	Länge in m
m_i	Masse der Komponente i in mg
Δm_i	Massenabnahme der Komponente i in mg
\dot{m}_i	Verdampfungsrate der Komponente i in $\mu g/min$
M_i	Molare Masse der Komponente i in g/mol
N_A	Avogadrokonstante, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} mol^{-1}$
n	Luftwechselrate in h^{-1}
p	Druck in Pa
$p_{D,i}$	Sättigungsdampfdruck der Komponente i in Pa
p_n	Normluftdruck in Pa
p_{Umng}	Umgebungs- bzw. Kammerdruck in Pa
P_i	Reinheit der Substanz
q	flächenspezifische Durchflussrate in m^3/m^2h
R	universelle Gaskonstante, $R = 8,3145 Nm/K mol$ oder $R = 0,083143 bar L/K mol$
$SAR_{A,i}$	flächenspezifische Adsorptionsrate der Komponente i in $\mu g/m^2h$
t	Zeit, z.B. in min
T	Temperatur in K
T_1	Verdampfungstemperatur in K
T_2	Temperatur in Transferkapillare in K
T_{Umng}	Umgebungs- bzw. Kammertemperatur in K
u_i	kombinierte Standardunsicherheit
V	Volumen in m^3
\dot{V}_i	Volumenstrom der Beimengung i , z. B. in mL/min
$\dot{V}_{Träger}$	Volumenstrom des Trägergases, z. B. in mL/min
\dot{V}_{Verd}	Volumenstrom des Verdünnungsgases, z. B. in mL/min

Griechische Buchstaben

α	Verdünnungszahl
β_i	Massenkonzentration der Komponente i in $\mu g/m^3$
$\beta_{i,red}$	reduzierte Massenkonzentration der Komponente i in mg/mL
$\beta_{i,end}$	Massenkonzentration der Komponente i in der GMK in $\mu g/m^3$
η	Viskosität des Trägergases in $Pa s$
ρ	Dichte in g/mL
ϕ_i	Volumenanteil der Komponente i

9.4 Literaturverzeichnis

- [ABB73] Abbott, M. M.: Cubic equations of state. In: *AIChE Journal* 19(3) (1973), 596-601
- [ÅHS05] Åhs, M. ; Sjöberg, A. ; Anderberg, A.: A method for study sorption phenomena. In: *Proceedings – Indoor Air 2005* (2005)
- [ASTM3609] American Society for Testing and Materials (ASTM): Standard practice for calibration techniques using permeation tubes (ASTM D 3609), 1996
- [ASTM4051] American Society for Testing and Materials (ASTM): Standard practice for Preparation of low-pressure gas blends (ASTM D 4051), 1993
- [ARC] Architekturlexikon, quality-Datenbank Klaus Gebhardt e.K., <http://www.architektur-lexikon.de>
- [ATA05] Ataka, Y. ; Kato, S. ; Seo, J. ; Zhu, Q.: Test of suppressive effect of adsorptive building materials on formaldehyde-emitting material. In: *Proceedings – Indoor Air 2005* (2005)
- [ATK06] Atkins, P. W. ; de Paula, J.: *Physikalische Chemie*. 4., vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006 – ISBN 3527315462
- [AVO11] Avogadro, A.: Essai d'une maniere de determiner les masses relatives des molecules elementaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons. In: *Journal de physique* 73 (1811), 58-58
- [BAE06] Baehr, H.D. ; Stephan, K.: *Wärme und Stoffübertragung*. 5. Auflage, Springer, 2006 – ISBN 3540323341
- [BAM04] Hässelbarth, W. (Verf.): *BAM-Leitfaden zur Ermittlung von Messunsicherheiten bei quantitativen Prüfergebnissen*, 1. Fassung, 2004
- [BAR81] Barratt R. S.: The preparation of standard gas mixtures – A review. In: *The Analyst* 106 (1981), 817-849
- [BOY62] Boyle, R.: *New experiments physico-mechanical*. T. Robinson Publishing, Oxford (1662).

- [BRO81] Brookes, B. I.: Standard atmosphere generator: A dynamic system for the controlled dilution of organic vapours in air. In: *The Analyst* 106 (1981), 403-411
- [BRO07] Broszio, M. ; Noll, F. ; Unger, F.: Mittlere freie Weglänge aus Viskositätsmessungen von Gasen: Kapillarviskosimetrie. *Praktikumsskript*, Technisch Universität Marburg, 2007
- [COL08] Coleman, B.K. ; Lunden, M.M. ; Destailats, H. ; Nazaroff, W.W.: Secondary organic aerosol from ozone-initiated reactions with terpene-rich household products. In: *Atmospheric Environment* 42 (2008), 8234-8245
- [DIN8402] Deutsches Institut für Normung (DIN): Qualitätsmanagement – Begriffe (DIN EN ISO 8402), Beuth, 1995
- [DIN13005] Deutsches Institut für Normung (DIN): Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen (DIN V ENV 13005), Beuth, 1999
- [DIN17025] Deutsches Institut für Normung (DIN): Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (DIN EN ISO/IEC 17025). Beuth, 2005
- [DIN55350-12] Deutsches Institut für Normung (DIN): Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik – Teil 12: Merkmalsbezogene Begriffe (DIN 55350-12). Beuth, 1989
- [DIN60751] Deutsches Institut für Normung (DIN): Industrielle Platin-Widerstandsthermometer und Platin-Temperatursensoren (DIN EN 60751); Beuth, 2009
- [DOH94] Dohrn, R.: Berechnung von Phasengleichgewichten. 1. Auflage, Vieweg, 1994. – ISBN 3528065877
- [ELO] Eloalwerk Ludwigsburg (*Homepage*): <http://www.elb.biz>
- [FUN92] Funk, W. ; Dammann, V. ; Donnevert, G.: Qualitätssicherung in der analytischen Chemie. 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1992. – ISBN 3527282912
- [GAU99] Gautrois, M. ; Koppmann, R.: Diffusion technique for the production of gas standards for atmospheric measurements. In: *Journal of Chromatography A* 848 (1999), 239-249
- [GAY02] Gay-Lussac, J.L., Recherches sur la dilatation des gaz et des vapeurs. In: *Annale de chimie et de physique* 468 (1802), 137-175

- [GUN09] Gunschera, J. ; Anderson, J.R. ; Schulz, N. ; Salthammer, T.: Surface-catalysed reactions on pollutant-removing building products for indoor use. In: *Chemosphere* 75 (2009), 476-482
- [HAR52] Harris, F.K.: *Electrical Measurements*. Wiley and Sons, 1952
- [HAR87] Hartung, J.: *Statistik – Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik*. 6. Auflage, Oldenbourg, 1987. – ISBN 3486204378
- [HÜB96] Hübschmann, H.-J.: *Handbuch der GC/MS*. 1. Auflage, Weinheim, 1996. – ISBN 3527286087
- [IFA] IFA GESTES Stoffdatenbank. IFA – Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung: <http://biade.itrust.de>
- [ISO6142] International Organization for Standardization (ISO): *Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method (ISO 6142)*. Beuth, 2009
- [ISO6145-4] International Organization for Standardization (ISO): *Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 4: Continuous syringe injection method (ISO 6145-4)*. Beuth, 2004
- [ISO6145-7] International Organization for Standardization (ISO): *Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 7: Thermal mass-flow controllers (ISO 6145-7)*. Beuth, 2009
- [ISO6145-8] International Organization for Standardization (ISO): *Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 8: Diffusion method (ISO 6145-8)*. Beuth, 2005
- [ISO6145-9] International Organization for Standardization (ISO): *Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 9: Saturation method (ISO 6145-9)*. Beuth, 2009
- [ISO6145-10] International Organization for Standardization (ISO): *Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 10: Permeation method (ISO 6145-10)*. Beuth, 2002
- [ISO6145-11] International Organization for Standardization (ISO): *Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 11: Electrochemical generation (ISO 6145-11)*. Beuth, 2005

- [ISO16000-6] International Organization for Standardization (ISO): Indoor Air – Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA® sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID (ISO 16000-6). Beuth, 2004
- [ISO16000-9] International Organization for Standardization (ISO): Indoor Air – Part 9: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing – Emission test chamber method (ISO 16000-9). Beuth, 2006
- [ISO16000-23] International Organization for Standardization (ISO): Indoor air – Part 23: Performance test for evaluating the reduction of formaldehyde concentrations by sorptive building materials (ISO 16000-23). Beuth, 2008
- [ISO16000-24] International Organization for Standardization (ISO): Indoor air – Part 24: Performance test for evaluating the reduction of volatile organic compounds and carbonyl compounds without formaldehyde concentrations by sorptive building materials (ISO 16000-24). Beuth, 2008
- [JAN93] Jann, O.: Zur Ermittlung der Schadstoffemission von Holzwerkstoffen aus Sekundärrohstoffen in der Innenraumverwendung. *Dissertation*, Technische Universität Berlin, 1993
- [KAT05] Kato, S. ; Ataka, Y. ; Zhu, Q. ; Seo, J. ; Hasegawa, A.: Measurement of adsorption isotherms of various building and adsorptive materials. In: Proceedings – Indoor Air 2005 (2005)
- [KNO01] Knopf, D.: Continuous dynamic-gravimetric preparation of calibration gas mixtures for air pollution measurements. In: Accreditation and Quality Assurance : Journal for Quality, Comparability and Reliability in Chemical Measurement 6 (2001), 113-119
- [KOC00] Koch, S. ; Winterhalter, R. ; Uherek, E. ; Kolloff, A. ; Neeb, P. ; Moortgat, G.K.: Formation of new particles in the gas-phase ozonolysis of monoterpenes. In: Atmospheric Environment 34 (2000), 4031-4042
- [KOM01] Komenda, M. ; Parusel, E. ; Wedel, A. ; Koppmann, R.: Measurements of biogenic VOC emissions: sampling, analysis and calibration. In: Atmospheric Environment 35 (2001), 2069-2080
- [KRO99] Kromidas, S.: Validierung in der Analytik. 1. Auflage, Wiley-VCH, 1999. ISBN 3527287485

- [LEE03] Lee, C.S. ; Ghaly, W.S. ; Haghghat, F.: VOC source and sink behaviour of porous building materials: Part I – model development and assessment. In: Proceedings – Healthy Buildings 2003 (2003)
- [LEI83] Leichnetz, K. R.: Generating test gases for calibration of methods used in environmental analysis. In: Pure and Applied Chemistry 55 (1983), 1240-1250
- [LID95] Lide, D.R. (Hrsg.):. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 76. Auflage, CRC Press, 1995 – ISBN 0849304768
- [MAR76] Mariotte, E.: De la nature de l'air. Paris (1676)
- [MAR79] Martin, J.J.: Cubic equations of state – Which?. In: Industrial and engineering chemical research 18(2) (1979), 81-97
- [MCK57] McKelvey, J. ; Hoelscher, H.E.: Apparatus for preparation of very dilute gas mixtures. In: Analytical Chemistry 29 (1957), 123-123
- [MER] The Merck Group (*Homepage*): <http://www.merck.de>
- [MOO93] Moosbach, E. ; Hartkamp, H.: Influence of carrier gas pressure on permeation rates of the "Hartmann & Brown CGP" – NO-Test gas generator. In: Fresenius Journal of Analytical Chemistry 347 (1993), 475-477
- [NAM84] Namieśnik, J.: Generation of standard gaseous mixtures. In: Journal of Chromatography 300 (1984), 79-108
- [NIST] National Institute of Standards and Technology (NIST) (*Homepage*): <http://webbook.nist.gov>
- [PEN76] Peng, D.-Y. ; Robinson, D. B.: Two and three phase equilibrium calculations for systems containing water. In: Canadian journal of chemical engineering 54 (1976), 595-599
- [PFE04] Pfennig, A.: Thermodynamik der Gemische. 1. Auflage, Springer, 2004. – ISBN 3540027769
- [PMQO] Pers. Mitteilung Fa. Quick-Ohm
- [POP03] Popa, J., Haghghat, F.: The impact of VOC mixture, film thickness and substrate on adsorption/desorption characteristics of some building materials. In: Building and Environment 38 (2003), 959-964

- [POS00] Possanzini, M. ; Di Palo, V. ; Brancaleoni, E. ; Frattoni, M. ; Ciccioni, P.: Dynamic system for the calibration of semi-volatile carbonyl compounds in air. In: *Journal of Chromatography A* 883 (2000), 171-183
- [PRO1] Produktbeschreibung Fa. Quick-Ohm
- [PRO2] Produktbeschreibung Fa. Restek
- [RED49] Redlich, O. ; Kwong, J.N.S.: On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. In: *Chemical Reviews* 44 (1949), 233-244
- [RHO88] Rhoderick, G. C. ; Zielinski, W.L.: Preparation of accurate multicomponent gas standards of volatile toxic organic compounds in the low-parts-per-billion range. In: *Analytical Chemistry* 60 (1988), 2454-2460
- [RIE99] Riedel, E.,: *Allgemeine und anorganische Chemie*. 7. Auflage, De Gruyter, 1999. – ISBN 3110164159
- [ROS01] Rosenberg, E. ; Hallama, R.A. ; Grasserbauer, M.: Development and evaluation of a calibration gas generator for the analysis of volatile organic compounds in air based on the injection method. In: *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 371 (2001), 798-805
- [RUC90] Ruck, B.: *Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik*. AT-Fachverlag, 1990.
- [SAA00] Saarinen, A. ; Saarela, K.: Investigation of the sorption phenomena of VOCs on material surfaces. In: *Proceedings – Healthy Buildings 2000*, Vol. 4 (2000)
- [SAL07] Salthammer, T. ; Fuhrmann, F.: Photocatalytic Surface Reactions on Indoor Wall Paint. In: *Environmental, Science & Technology* 41 (2007), 6573-6578
- [SCA70] Scaringelli, F.P. ; O'Keefe, A.E. ; Rosenberg, E. ; Bell, J.P.: Preparation of known concentrations of gases and vapors with permeation devices calibrated gravimetrically. In: *Analytical Chemistry* 42 (1970), 871-876
- [SCH95] Schwedt, G.: *Analytische Chemie – Grundlagen, Methoden und Praxis*. 1. Auflage, Georg Thieme Verlag, 1995. – ISBN 3131006617

- [SET53] Setterlind, A.N.: Preparation of known concentrations of gases and vapors in air. In: American Industrial Hygiene Association Quarterly 14 (1953), 113-120
- [SOA72] Soave, G.: Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong-Equation of state. In: Chemical engineering science 27 (1972), 1197-1203
- [STE89] Steinhanses, J. ; Schwarzer, N. ; Steinhanses, W. ; Schoene, K.: Generating vapour mixtures for calibration purposes – I. Static pneumatic dosing system. In: Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie 334 (1989), 431-435
- [SVE01] Svelto, C. ; Galzerano, G. ; Bava, E.: Compact and accurate digital thermometer based on Anderson's loop and Pt-100 sensor. In: Measurement 29 (2001), 287-292
- [THI] Thieme Römpf Online. Georg Thieme Verlag:
<http://www.roempp.com>
- [THO98] Thomsen, C. ; Gumlich, H.-E.: Ein Jahr für die Physik – Newton, Feynman und andere. 2. Auflage, Wissenschaft und Technik Verlag, 1998. – ISBN 3928943944
- [THO48] Thomson, W.: On an absolute thermometric scale. In: Cambridge and Dublin mathematical Journal (1848)
- [TOL00] Tolnai, B. ; Barkó, G. ; Németh, R.; Hlavay, J.: Instrument for generation of volatile organic compounds for the development of chemical sensors and evaluation of tube-type diffusive sampling. In: Microchemical Journal 67 (2000), 157-161
- [UFO10] Müller, B ; Panašková, J. ; Danielak, M. ; Horn, W. ; Jann, O. ; Müller, D.: Sensorische Bewertung von Bauprodukten – Integration in die Vergabegrundlagen für den Blauen Engel und das Bewertungsschema des Ausschusses für die gesundheitliche Bewertung von Bauprodukten. *Bericht zu einem UFO-Plan-Vorhaben, Förderkennzeichen FKZ 37 07 62 300 (Entwurf)*
- [UHD06] Uhde, E. ; Salthammer, T.: Influence of molecular parameters on the sink effect in test chambers. In: Indoor Air 16 (2006), 158-165

- [VDI2100-4] Verein Deutscher Ingenieure (VDI): Messen gasförmiger Verbindungen in der Außenluft- Messen von Innenraumluftverunreinigungen – Gaschromatographische Bestimmung organischer Verbindungen – Blatt 4: Kalibrierverfahren als Maßnahme zur Qualitätssicherung (VDI 2100-4). Beuth, 2003
- [VDI3490-1] Verein Deutscher Ingenieure (VDI): Messen von Gasen – Prüfgase – Blatt 1: Begriffe und Erläuterungen (VDI 3490-Blatt 1). Beuth, 1980
- [VDI3490-2] Verein Deutscher Ingenieure (VDI): Messen von Gasen – Prüfgase – Blatt 2: Herstellungsverfahren – Übersicht (VDI 3490-Blatt 2). Beuth, 1980
- [VDI3490-4] Verein Deutscher Ingenieure (VDI): VDI-Richtlinie. Messen von Gasen – Prüfgase – Blatt 4: Herstellung mit gravimetrischen Methoden (3490-Blatt 4). Beuth, 1980
- [VDI3490-5] Verein Deutscher Ingenieure (VDI): Messen von Gasen – Prüfgase – Blatt 5: Ermittlung der Zusammensetzung durch Vergleichsmethoden (VDI 3490-Blatt 5). Beuth, 1980
- [VDI3490-8] Verein Deutscher Ingenieure (VDI): Messen von Gasen – Prüfgase – Blatt 8: Herstellung durch kontinuierliche Injektion (3490-Blatt 8). Beuth, 1981
- [VDI3490-9] Verein Deutscher Ingenieure (VDI): Messen von Gasen – Prüfgase – Blatt 9: Herstellung durch Permeation der Beimengung in einen Grundgasstrom (3490-Blatt 9). Beuth, 1980
- [VDI3490-11] Verein Deutscher Ingenieure (VDI): Messen von Gasen – Prüfgase – Blatt 11: Herstellung nach der volumetrisch-statischen Methode unter Verwendung von Kunststoffbeuteln (VDI 3490-Blatt 11). Beuth, 1980
- [VDI3490-12] Verein Deutscher Ingenieure (VDI): Messen von Gasen – Prüfgase – Blatt 12: Herstellung von Prüfgasen durch manometrische Methoden (VDI 3490-12). Beuth, 1988
- [VDI3490-13] Verein Deutscher Ingenieure (VDI): Messen von Gasen – Prüfgase – Blatt 13. Herstellung von Prüfgasen durch Sättigungsmethoden (3490-Blatt 13). Beuth, 1992
- [VDI3490-17] Verein Deutscher Ingenieure (VDI): Messen von Gasen – Prüfgase – Blatt 17: Herstellung von Prüfgasen unter Verwendung von thermischen Massenflussreglern (3490-Blatt 17). Beuth, 1998

- [WES04] Weschler, C.J.: Chemical reactions among indoor pollutants: what we've learned in the new millennium. In: *Indoor Air* 14 (2004), 184-194

9.5 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Einteilung der statischen und dynamischen Methoden der Prüfgasherstellung	4
Abbildung 2.2:	Herstellung eines Prüfgasgemisches nach dem Prinzip der Mischung von Gasströmen	9
Abbildung 2.3:	Prinzipieller Aufbau einer Dosiervorrichtung nach dem Verfahren der kontinuierlichen Injektion	10
Abbildung 2.4:	Schema der Apparatur zur Prüfgasherstellung nach der Permeationsmethode	11
Abbildung 2.5:	Verfahrensschema der Gaserzeugung nach dem Sättigungsverfahren	15
Abbildung 2.6:	Einordnung des Gasmischsystems (GMS) in die gängigen Herstellungsverfahren für Prüfgase	19
Abbildung 2.7:	Logarithmierte und unlogarithmierte Dampfdruckkurve am Beispiel n-Decan	28
Abbildung 3.1:	TDS-Röhrchen mit Adsorbens (hier: Tenax TA®)	29
Abbildung 3.2:	Skizze der Probenahme an der Gasmischkammer	30
Abbildung 3.3:	links: Autosampler mit Desorptionsrohren, rechts: dem Autosampler angeschlossene Thermodesorptionseinheit	33
Abbildung 3.4:	Chromatogramm einer Gasprobe aus einer Messung am GC/FID	35
Abbildung 3.5:	Chromatogramm einer Gasprobe aus einer Messung am GC/MS	36
Abbildung 4.1:	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus	39
Abbildung 4.2:	Querschnitt durch ein Verdampfungsmodul	40
Abbildung 4.3:	Verdampfungsinheit ohne Gehäuse	41
Abbildung 4.4:	Substanzfläschchen aus Edelstahl	43
Abbildung 4.5:	Prinzipskizze des Aufbaus eines Peltierelements	45
Abbildung 4.6:	Versuchsaufbau zur Überprüfung der Anwendbarkeit des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes zur Berechnung des Trägergasvolumenstroms	48
Abbildung 4.7:	Trägergasverteilerblock aus Edelstahl mit vorgeschaltetem Druckregler	49
Abbildung 4.8:	Gasmischkammer mit eingebautem Anschlussring	50
Abbildung 4.9:	Darstellung Verdünnungsgaszufuhr	51
Abbildung 4.10:	Darstellung der Strömungsgeschwindigkeiten in einer Emissionskammer (oberes Drittel auf Rührerebene)	52

Abbildung 4.11:	Darstellung der Strömungsgeschwindigkeiten in einer Emissionskammer (mittlerer Bereich im Exsikkator an der oberen Kante der eingestellten Proben)	52
Abbildung 4.12:	Darstellung der Strömungsgeschwindigkeiten in einer Emissionskammer (unteres Drittel im Exsikkator)	52
Abbildung 4.13:	Edelstahlkapillare nach dem Laserschweißen	56
Abbildung 4.14:	Edelstahlkapillare nach Ummantelung der defekten Schweißnaht mit einer Silberlotschicht	56
Abbildung 4.15:	Nach Feststellung unzureichender Gasdichtigkeit wurde in einem letzten Schritt das Gewinde des Anschlusses für die Trägergasversorgung mit einer Silberlotschicht abgedichtet	57
Abbildung 5.1:	Versuchsaufbau für dynamischen Senkenversuch	63
Abbildung 5.2:	Probenahme an der Testkammer	63
Abbildung 5.3:	Beispielhafte Darstellung des Konzentrationsanstiegs in Abhängigkeit vom Luftwechsel n bei $c_i = 300 \mu\text{g}/\text{m}^3$	64
Abbildung 6.1:	Geräteaufbau für den Adsorptionstest	74
Abbildung 6.2:	Probenkammer mit Lehmputzplatte	75
Abbildung 7.1:	Massenverlust bei α -Pinen über den Dosierzeitraum von 6,5 Wochen mit Angabe der Steigung m als Verdampfungsrate, des Korrelationskoeffizienten r^2 , der GMS-Parameter Verdampfungstemperatur T und Trägergasvolumenstrom $\dot{V}_{\text{Träger}}$ sowie dem Siedepunkt und dem Dampfdruck p_D bei T	78
Abbildung 7.2:	Schwankende Verläufe der Massenverluste von Hexanal, Octanal und DEGDME. Massenzunahme bei Hexanal zwischen erster und zweiter Wägung ist erkennbar	79
Abbildung 7.3:	Auftragung der Konzentrationswerte aus den GC-Messungen (mit FID bzw. MS) und den berechneten Werten aus dem Berechnungsmodell und der Verdampfungsrate	85
Abbildung 7.4:	Konzentrationsverläufe von 1-Butanol, n-Butylacetat, MIBK, Propylacetat und Triethylphosphat	89
Abbildung 7.5:	Konzentrationsverläufe von Benzol, n-Butylformiat, Ethylacetat, n-Octan und m-Xylol mit Markierung der Wägetage	91
Abbildung 7.6:	Konzentrationsverläufe von 1,3,5-Trimethylbenzol und R-(+)-Limonen. Propionsäurebutylester, Styrol und α -Pinen sind eindeutig inhomogen	93
Abbildung 7.7:	Chromatogramm der Analyse von Pentanal nach 6,5 Wochen im Substanzfläschchen	95
Abbildung 7.8:	Chromatogramm der Analyse von Hexanal nach 6,5 Wochen im Substanzfläschchen	96

Abbildung 7.9:	Chromatogramm der Analyse von Octanal nach 6,5 Wochen im Substanzfläschchen.....	96
Abbildung 7.11:	Anstiegskurven von 1-Butanol, Pentanal, Chlorbenzol und R-(+)-Limonen.....	103
Abbildung 7.12:	Verlauf der Adsorptionsrate für reinen Lehmputz (LP), Kalk-Gips-Putz (KGP), Lehmputz mit Zusatz 1 (LP-1) und Lehmputz mit Zusatz 2 (LP-2).....	109
Abbildung 7.13:	Auftragung des Messwertes für das einfache Probenahmevolumen gegen den Messwert für das doppelte Probenahmevolumen am Beispiel von 1-Butanol	111
Abbildung 9.1:	Auftragung der Konzentrationswerte aus den GC-Messungen (mit FID bzw. MS) und den berechneten Werten aus dem Berechnungsmodell und der Verdampfungsrate für Adipinsäuredimethylester, Benzol, 1-Butanol und n-Butylacetat.....	119
Abbildung 9.2:	Auftragung der Konzentrationswerte aus den GC-Messungen (mit FID bzw. MS) und den berechneten Werten aus dem Berechnungsmodell und der Verdampfungsrate für n-Butylformiat, Chlorbenzol, Cyclohexan, DEGDME, n-Dodecan und Ethylacetat	120
Abbildung 9.3:	Auftragung der Konzentrationswerte aus den GC-Messungen (mit FID bzw. MS) und den berechneten Werten aus dem Berechnungsmodell und der Verdampfungsrate für 2-Ethyl-1-hexanol, Hexanal, R-(+)-Limonen, MIBK, n-Octan und Octanal	121
Abbildung 9.4:	Auftragung der Konzentrationswerte aus den GC-Messungen (mit FID bzw. MS) und den berechneten Werten aus dem Berechnungsmodell und der Verdampfungsrate für Pentanal, α -Pinen, Propionsäurebutylester, Propylacetat, Styrol und n-Tridecan	122
Abbildung 9.5:	Auftragung der Konzentrationswerte aus den GC-Messungen (mit FID bzw. MS) und den berechneten Werten aus dem Berechnungsmodell und der Verdampfungsrate für Triethylphosphat, 1,3,5-Trimethyl-benzol und m-Xylol.....	123
Abbildung 9.6:	Massenverlust von Adipinsäuredimethylester, Benzol, 1-Butanol und n-Butylacetat über den Dosierzeitraum von 6,5 Wochen mit Angabe der Steigung m als Verdampfungsrate, des Korrelationskoeffizienten r^2 , der GMS-Parameter Verdampfungstemperatur T und Trägergasvolumenstrom $\dot{V}_{Träger}$ sowie dem Siedepunkt und dem Dampfdruck p_D bei T	124

- Abbildung 9.7:** Massenverlust von Butylformiat, Chlorbenzol, Cyclohexan, DEGDME, n-Dodecan und Ethylacetat über den Dosierzeitraum von 6,5 Wochen mit Angabe der Steigung m als Verdampfungsrate, des Korrelationskoeffizienten r^2 , der GMS-Parameter Verdampfungstemperatur T und Trägergasvolumenstrom $\dot{V}_{\text{Träger}}$ sowie dem Siedepunkt und dem Dampfdruck p_D bei T 125
- Abbildung 9.8:** Massenverlust von 2-Ethyl-1-hexanol, Hexanal, R-(+)-Limonen, MIBK, n-Octan und Octanal über den Dosierzeitraum von 6,5 Wochen mit Angabe der Steigung m als Verdampfungsrate, des Korrelationskoeffizienten r^2 , der GMS-Parameter Verdampfungstemperatur T und Trägergasvolumenstrom $\dot{V}_{\text{Träger}}$ sowie dem Siedepunkt und dem Dampfdruck p_D bei T 126
- Abbildung 9.9:** Massenverlust von α -Pinen, Propionsäurebutylester, Propylacetat, Styrol, n-Tridecan und Triethylphosphat über den Dosierzeitraum von 6,5 Wochen mit Angabe der Steigung m als Verdampfungsrate, des Korrelationskoeffizienten r^2 , der GMS-Parameter Verdampfungstemperatur T und Trägergasvolumenstrom $\dot{V}_{\text{Träger}}$ sowie dem Siedepunkt und dem Dampfdruck p_D bei T 127
- Abbildung 9.10:** Massenverlust von 1,3,5-Trimethylbenzol und m-Xylol über den Dosierzeitraum von 6,5 Wochen mit Angabe der Steigung m als Verdampfungsrate, des Korrelationskoeffizienten r^2 , der GMS-Parameter Verdampfungstemperatur T und Trägergasvolumenstrom $\dot{V}_{\text{Träger}}$ sowie dem Siedepunkt und dem Dampfdruck p_D bei T 128
- Abbildung 9.11:** Anstiegskurven von Adipinsäuredimethylester, Benzol, 1-Butanol, n-Butylacetat, n-Butylformiat und Chlorbenzol..... 130
- Abbildung 9.12:** Anstiegskurven von DEGDME, n-Dodecan, Ethylacetat, Hexanal, R-(+)-Limonen und Hexanal..... 131
- Abbildung 9.13:** Anstiegskurven von n-Octan, Octanal, Pentanal, α -Pinen, Propionsäurebutylester und Propylacetat 132
- Abbildung 9.14:** Anstiegskurven von Styrol, n-Tridecan, Triethylphosphat, 1,3,5-Trimethylbenzol und m-Xylol..... 133

9.6 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Zusammenfassende Übersicht über die beschriebenen gängigen Herstellungsverfahren für Prüfgase	19
Tabelle 3.1:	Messprogramm eines Probenahmetages.....	32
Tabelle 3.2:	Temperaturprogramm des TDS.....	34
Tabelle 3.3:	Temperaturprogramm des KAS.....	34
Tabelle 3.4:	Temperaturprogramm des GC-Ofens.....	35
Tabelle 3.5:	Übersicht über die im GMS verdampften Verbindungen mit einigen Stoffparametern. Daneben sind Angaben zu den GMS-Parametern Verdampfungstemperatur und Trägergasvolumenstrom (bei einem Vordruck von 100 mbar) aufgeführt.	37
Tabelle 4.1:	Vergleich der eingeregeltten Verdampfungstemperaturen mit den mittels Hg-Thermometer gemessenen Werten.....	46
Tabelle 4.2:	Ergebnis der Überprüfung der Anwendbarkeit des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes zur Berechnung des Trägergasvolumenstromes.	49
Tabelle 4.3:	Substanzgaskonzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bei verschiedenen Drücken in der Gasmischkammer.	54
Tabelle 5.1:	Liste der Substanzen für den statischen Versuch mit Angabe ihrer Wasserlöslichkeit in g/L und der erwarteten Sollkonzentrationen.....	61
Tabelle 6.1:	Ausgangskonzentrationen der verwendeten Substanzen in der Gasmischkammer sowie deren Standardabweichung (gemittelt über den gesamten Messzeitraum [4 Wochen])	75
Tabelle 7.1:	Zusammenfassung der aus der Verdampfungsrate (Referenzwert) und nach dem Dampfdruck-Berechnungsmodell berechneten Werte sowie der mittels GC gemessenen Werte für die Gaskonzentration. Für jede zu verdampfende Substanz ist der Variationskoeffizient für den Konzentrationsverlauf während des Dosierzeitraums angegeben.	81
Tabelle 7.2:	Gegenüberstellung der durch Wägung bestimmten Referenzkonzentration und der nach dem Dampfdruck-Berechnungsmodell berechneten Gaskonzentrationen.....	83
Tabelle 7.3:	Gegenüberstellung der Gaskonzentrationen aus den Verdampfungsraten und den gaschromatographisch bestimmten.....	84
Tabelle 7.4:	Ergebnis der ANOVA mit vergleichender Betrachtung des Variationskoeffizienten VK sowie der Wiederfindungsrate WFR_D	87

Tabelle 7.5:	Zusammenfassung der Bewertung auf Homogenität und Reproduzierbarkeit.....	94
Tabelle 7.6:	Vergleich der Sollkonzentrationen der Verdünnungslösungen mit den Ist-Konzentrationen aus der gaschromatographischen Analyse	97
Tabelle 7.7:	Ergebnis des statischen Versuchs zur Bestimmung des Senkeneffekts in der Gasmischkammer, angegeben als Wiederfindungsrate $WFR_{Kammer,i}$ der Komponente i in der Testkammer und aufsteigend nach ihrer Wasserlöslichkeit L_W in g/L sortiert.....	99
Tabelle 7.8:	Ergebnis des statischen Versuchs zur Bestimmung des Senkeneffekts in der Gasmischkammer nach der Injektion mehrerer Komponenten, angegeben als Wiederfindungsrate $WFR_{Kammer,i}$ der Komponente i in der Testkammer, aufsteigend nach ihrer Wasserlöslichkeit L_W in g/L sortiert.....	101
Tabelle 7.9:	Standardunsicherheiten $u(x_i)$ zur Abschätzung des rel. Größtfehlers bei der Bestimmung des Trägergasvolumenstroms	105
Tabelle 7.10:	Verfahrensunsicherheit mit dazugehörigen Beiträgen.....	106
Tabelle 7.11:	Verfahrensunsicherheit mit dazugehörigen Beiträgen, $u_{max,rel}(p_{D,i(T)})$ wird auf 0,5 % festgesetzt	107
Tabelle 7.12:	Abmessungen der Proben.....	108
Tabelle 7.13:	Gesamtmasse adsorbierter Substanzen an den Probenplatten in $\mu\text{g}/\text{m}^2$	110
Tabelle 7.14:	Ergebnis des Ringversuchs.....	112
Tabelle 9.1:	Benzol – GC/FID-Messreihe.....	134
Tabelle 9.2:	1-Butanol – GC/FID-Messreihe	134
Tabelle 9.3:	n-Butylacetat – GC/FID-Messreihe.....	134
Tabelle 9.4:	n-Butylformiat – GC/FID-Messreihe	134
Tabelle 9.5:	Chlorbenzol – GC/FID-Messreihe	135
Tabelle 9.6:	Ethylacetat – GC/FID-Messreihe.....	135
Tabelle 9.7:	Limonen – GC/FID-Messreihe.....	135
Tabelle 9.8:	MIBK – GC/FID-Messreihe.....	135
Tabelle 9.9:	n-Octan – GC/FID-Messreihe.....	136
Tabelle 9.10:	α -Pinen – GC/FID-Messreihe	136
Tabelle 9.11:	Propionsäurebutylester – GC/FID-Messreihe.....	136
Tabelle 9.12:	Propylacetat – GC/FID-Messreihe.....	136
Tabelle 9.13:	Styrol – GC/FID-Messreihe	137
Tabelle 9.14:	Triethylphosphat – GC/FID-Messreihe.....	137

Tabelle 9.15:	1,3,5-Trimethylbenzol – GC/FID-Messreihe	137
Tabelle 9.16:	m-Xylol – GC/FID-Messreihe.....	137
Tabelle 9.17:	Benzol – GC/MS-Messreihe	137
Tabelle 9.18:	1-Butanol – GC/MS-Messreihe.....	138
Tabelle 9.19:	n-Butylacetat – GC/MS-Messreihe	138
Tabelle 9.20:	n-Butylformiat – GC/MS-Messreihe	138
Tabelle 9.21:	Chlorbenzol – GC/MS-Messreihe.....	138
Tabelle 9.22:	Ethylacetat – GC/MS-Messreihe	138
Tabelle 9.23:	R-(+)-Limonen – GC/MS-Messreihe.....	139
Tabelle 9.24:	MIBK – GC/MS-Messreihe	139
Tabelle 9.25:	n-Octan – GC/MS-Messreihe	139
Tabelle 9.26:	α -Pinen – GC/MS-Messreihe	139
Tabelle 9.27:	Propionsäurebutylester – GC/MS-Messreihe	139
Tabelle 9.28:	Propylacetat – GC/MS-Messreihe	140
Tabelle 9.29:	Styrol – GC/MS-Messreihe.....	140
Tabelle 9.30:	Triethylphosphat – GC/MS-Messreihe	140
Tabelle 9.31:	1,3,5-Trimethylbenzol – GC/MS-Messreihe	140
Tabelle 9.32:	m-Xylol – GC/MS-Messreihe.....	140

10 Danksagung

Hiermit möchte ich in erster Linie all den Kolleginnen und Kollegen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Zuerst möchte ich Herrn Dr. Oliver Jann meinen Dank dafür aussprechen, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Arbeit unter sehr komfortablen Bedingungen mit fast unbegrenzten Möglichkeiten durchführen zu dürfen. Ferner danke ich ihm für seinen fast untrübbaren Glauben an das Gelingen dieses Projektes und das in mich gesetzte Vertrauen.

Gleiches gilt für Herrn Dr. Wolfgang Horn, der die Betreuung der Arbeit von Seiten der BAM übernommen hat.

In diesem Zusammenhang möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Wolfgang Rotard für die zeitintensiven und sehr produktiven fachlichen (und manchmal auch nicht fachlichen) Diskussionen danken sowie auch für die sehr gute Betreuung außerhalb der Sprechzeiten.

Mein ganz besonderer Dank gilt Frau Ria Juritsch und Herrn Lars Pyza. Frau Juritsch unterstützte mich bei allen erdenklichen analytischen Unwegbarkeiten und gab mir in mancher Diskussion hilfreiche Ideen zur Lösung mancher Problemstellungen. Herrn Pyza möchte ich für sein unermüdliches und nahezu aufopferndes Engagement bei der Umsetzung der Temperaturregelung danken. Deren elektronische sowie IT-technische Umsetzung ist einzig ihm zuzuschreiben.

Herrn Dirk Stolle danke ich ebenfalls für seine technische Unterstützung gerade zu Beginn der Arbeit.

Des Weiteren gilt mein Dank Herrn Uwe Schneider, der sich auch nicht scheute, mir den einen oder anderen nützlichen Hinweis aus dem Bereich der Thermodynamik oder Atmosphärenchemie zu geben (mein Vertrauen in den Nutzen von KFZ-Katalysatoren ist allerdings ein wenig trüber geworden). Er unterstützte mich umfangreich bei der Vorbereitung des Versuchs zur Untersuchung der Reaktionen von VOC mit Ozon, der dann leider doch nicht mehr Eingang in die Arbeit gefunden hat.

Dabei möchte ich auch den Kollegen der Arbeitsgruppe IV.24 für die Bereitstellung ihres Equipments für die Partikelmessung danken. Hervorzuheben ist dabei Herr Dr. Mathias Barthel, der sich die Zeit genommen hat, mit mir die Vorversuche durchzuführen.

Allen hier namentlich nicht Genannten danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die stets offenen Ohren und die manchmal auch notwendige moralische Unterstützung. Ich habe mich immer sehr wohl gefühlt.

Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mir die Möglichkeit und notwendige Unterstützung für meine Ausbildung gegeben haben und mir durch Ihre Erziehung das Rüstzeug gegeben haben, meinen gewählten Weg beschreiten zu können.

Schließlich gilt mein ganz besonderer Dank meiner Freundin Jana Grunwald, die mir stets den Rücken frei gehalten und trotz meiner meist unhaltbaren Beteuerungen, bald wieder mehr Zeit zu haben, zu mir gehalten hat. Die größte Freude hat sie mir

mit der Geburt unserer Tochter Johanna bereitet. Ihre Liebe und Unterstützung hat mir die Kraft für das Bestehen des Arbeitsalltags gegeben.

Berlin im Juli 2010

Matthias Richter