

Schnelle Detektion luftgetragener chemischer Kampfstoffe mittels TD-GC-MS

**Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn**

vorgelegt von
Jan Leppert
aus Gera

Bonn, 8. Dezember 2014

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-
Universität Bonn.

1. Gutachter: Prof. Wüst
2. Gutachter: Prof. König
Tag der Promotion: 30. April 2015
Erscheinungsjahr: 2015

Zusammenfassung

Die Kopplung der Thermodesorption mit der Gaschromatographie ist eine etablierte Technik zur Messung von flüchtigen Komponenten in der Luft. Mit der Verwendung zweier abwechselnd betriebener Kühlfallen ist es möglich, die Luft kontinuierlich zu überwachen.

Basierend auf dieser Technik, gekoppelt mit einem ToF-Massenspektrometer, wurde eine Methode zur schnellen Detektion luftgetragener chemischer Kampfstoffe entwickelt. Da reale chemische Kampfstoffe toxische Substanzen sind wurden ungefährlichere Ersatzstoffe, Simulanten, ausgewählt und benutzt.

Die für die Simulanten ermittelten Detektionsgrenzen liegen im Bereich von 10 ng m^{-3} bis 100 ng m^{-3} und damit unterhalb gefährlicher Konzentrationen von realen chemischen Kampfstoffen. Somit eignet sich diese Methode zur Überwachung der Luft auf das Vorhandensein von chemische Kampfstoffe an einem sicherheitsrelevanten Ort, wie z.B. einem Flughafen.

Zudem wurde die Möglichkeit geprüft, auf die chromatographische Trennung zu verzichten, indem eine Thermodesorption mit einem gestuften Temperaturprogramm ohne GC-Säule durchgeführt wurde. Dieser Ansatz ist besonders aufgrund zu breiter, und damit zu niedrigen, Signalen nicht anwendbar für die Messung geringer Konzentrationen von flüchtigen Substanzen in der Luft.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1. Chemische Kampfstoffe	3
2.1.1. Geschichte chemischer Kampfstoffe	4
2.1.2. Eigenschaften chemischer Kampfstoffe	8
2.2. Probenerzeugung	15
2.2.1. Permeations- und Diffusionsmethode	16
2.2.2. Spritzenpumpen	18
2.3. Thermodesorption und Anreicherung	19
2.4. Schnelle Gaschromatographie	26
2.5. Time-of-Flight-Massenspektrometer	28
2.5.1. Ionenquelle	28
2.5.2. Analysator	29
2.5.3. Ionendetektor	31
2.6. Auswertung	33
2.6.1. Hintergrundbereinigung und Dekonvolution	33
2.6.2. Bestimmung der Detektionsgrenze	35
3. Material und Methoden	43
3.1. Auswahl von Simulantien für chemische Kampfstoffe	43
3.2. Chemikalien	49
3.3. Gasversorgung	49
3.4. Probenerzeugung	50
3.4.1. Permeationsofensystem POS	50

3.4.2. Spritzenpumpen-System SPS	52
3.4.3. Injektion auf Desorptionsröhrchen	54
3.5. Das Mess-System	56
3.5.1. Ansprüche an ein Mess-System	56
3.5.2. Existierende Mess-Systeme	58
3.5.3. Mess-System TD-GC-MS	58
3.6. Software	65
4. Ergebnisse und Diskussion	67
4.1. Validierung der Probenerzeugung	67
4.1.1. Permeationsofensystem POS	68
4.1.2. Spritzenpumpensystem SPS	72
4.1.3. Langzeitmessungen	75
4.1.4. Fazit	79
4.2. Gestufte Desorption	80
4.2.1. Vorversuche	81
4.2.2. Messungen mit modifiziertem TT24-7	87
4.2.3. Fazit	96
4.3. Schnelle Gaschromatographie mit konventionellen Gas- chromatographen	96
4.3.1. Parameterwahl	97
4.3.2. Kalibrierung	111
4.4. Reale Kampfstoffe	143
5. Fazit und Ausblick	149
A. Listen der Chemical Weapons Convention (CWC)	153
B. Gaschromatographie	159
C. Flussberechnungen in der Gaschromatographie	169
D. Chromatogram und Massenspektrum	171

E. Verbreiterungsmechanismen im Flugrohr eines ToF-MS	175
F. Übereinstimmungskoeffizient	179
G. Lineare Regression	183
H. Peak-Anpassung	191
I. Diagramme zur Kalibrierung	201

Kapitel 1.

Einleitung

Zum Jahrtausendwechsel kam es, nach dem Ende der bipolaren Konfrontation zwischen West- und Ostblock eine Dekade zuvor, zu einem neuen Bedrohungsbild für die Sicherheitspolitik. Die Anschläge auf das World Trade Center in New York und das Pentagon am 11.9.2001, und weitere Anschläge danach, zeigten die Gefahr, die von Terrororganisationen ausgehen [1]. Ein Teil des daraus entstandenen neuen Bedrohungsszenarios ist der Einsatz von chemischen Kampfstoffen bei einem terroristischen Anschlag. Das eine kleine nicht-staatliche Organisation zur Herstellung und zum Einsatz chemischer Kampfstoffe bereit und fähig ist, zeigte sich bereits Mitte der 1990er Jahre als in Japan zwei Anschläge mit dem Nervenkampfstoff Sarin durchgeführt wurden [2].

Um dieser Bedrohungslage zu begegnen, wurden von der Bundesregierung, durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Projekte gefördert, um Systeme für die Detektion von CBRNE-Gefahren¹ zu entwickeln. Dieses Projekt ist ein Teil-Projekt des geförderten EXAKT-Projekts [3], das die Entwicklung eines Mess-Systems zur echtzeitnahen Detektion von chemischen Kampfstoffen und Explosivstoffen mittels Thermodesorption und Massenspektrometrie zum Ziel hat.

Das Teilprojekt, welches in dieser Arbeit behandelt wird, hat das Ziel,

¹chemische, biologische, radiologische, nukleare und explosive Gefahrenstoffe (CBRNE)

eine Messmethode zur schnellen Detektion von geringen Konzentrationen chemischer Kampfstoffe in der Luft zu entwickeln. Dabei soll eine Anreicherung der Probe mittels Thermodesorption erfolgen. Um die Stoffe des Probengemisches zu separieren, wird der Einsatz der gestuften Thermodesorption² geprüft. Alternativ erfolgt die Trennung mittels Gaschromatographie. Die separierten Substanzen werden mit einem Time-of-Flight-Massenspektrometer gemessen.

Die Kombination aus Thermodesorption und Massenspektrometrie ermöglicht eine universelle Detektion und Identifikation einer großen Bandbreite von toxischen Stoffen schon in sehr geringen Konzentrationen. Die Universalität ist nötig, da chemische Kampfstoffe eine große Bandbreite potentieller toxischer Stoffe darstellen, siehe Tabellen im Anhang A. Neben den klassischen Kampfstoffen wie Sarin oder VX können leichte Modifikationen an Seitengruppen zu ebenso toxischen Stoffen mit anderen Eigenschaften führen, die mit anderen Mess-Systemen, wie Ion Mobility Spectrometry (IMS), nicht mehr eindeutig identifiziert werden können.

Die Anreicherung mittels Thermodesorption ist nötig, da chemische Kampfstoffe schon in sehr geringen Konzentrationen tödliche Wirkung haben. So reicht ein Konzentration von $0,7 \text{ mg m}^{-3}$ (entspricht 63 ppb) VX in Luft aus, um Menschen bei einer Expositionszeit von 10 min zu töten [4]. Mit der Anreicherung kann das Detektionslimit eines Mess-Systems deutlich reduziert werden.

Ziel ist es, mit der zu entwickelnden Methode chemische Kampfstoffe, bzw. Simulantien für diese, in einem Konzentrationsbereich kleiner 1 ppb zu messen.

²Bei der gestuften Thermodesorption erfolgt die Freisetzung der adsorbierten Probe bei unterschiedlichen Temperaturstufen. Bei einer niedrigen Temperatur werden zunächst leicht flüchtige Komponenten freigesetzt, während bei einer höheren Temperatur schwerer flüchtige Komponenten freigesetzt werden.

Kapitel 2.

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit vorgestellt. Zunächst wird ein Überblick über die historische Entwicklung chemischer Kampfstoffe und über ihre Eigenschaften gegeben. Die Prinzipien einiger Methoden zur Erzeugung von geringen Konzentrationen von Substanzen in der Gasphase werden vorgestellt. Die Thermodesorption wird als Technik für die Probensammlung, Anreicherung und Probenabgabe für gasförmige Stoffe behandelt. Die Gaschromatographie und die Massenspektrometrie werden kurz mit den wichtigsten Aspekten für diese Arbeit abgehandelt. Zuletzt werden die mathematischen Methoden für die Datenbearbeitung und Auswertung vorgestellt.

2.1. Chemische Kampfstoffe

Chemische Kampfstoffe sind chemische Substanzen, die aufgrund ihrer toxischen Eigenschaften gegen Menschen, Tiere oder Pflanzen als Waffe eingesetzt werden können [5]. Im engeren Sinne versteht man unter den klassischen chemischen Kampfstoffen die Stoffe, die im Ersten Weltkrieg eingesetzt wurden und die in der Zeit darauf von unterschiedlichen Ländern für den militärischen Einsatz entwickelt wurden, aber bislang nicht zum Einsatz kamen.

In diesem Kapitel wird zunächst die historische Entwicklung der chemischen Kampfstoffe skizziert, bevor die Eigenschaften und die Wir-

kungsweise dieser Substanzen beschrieben wird. In Kapitel 3.1, Seite 43, werden ungefährliche Ersatzstoffe vorgestellt und ihre Auswahl begründet.

2.1.1. Geschichte chemischer Kampfstoffe

Chemische Kampfstoffe sind eine noch relativ junge Waffengattung. Ihren ersten Einsatz hatten sie vor fast hundert Jahren im Ersten Weltkrieg. Sie zählen, neben Nuklearwaffen und biologischen Kampfstoffen, zu den Massenvernichtungswaffen.

Am 22. April 1915 fand der erste wirkungsvolle Einsatz von chemischen Kampfstoffen statt. 160 t Chlorgas wurden bei Ypern in Belgien von deutschen Truppen freigesetzt, um die französische Front zu durchbrechen. Dabei kam es zu 5000 Toten und 10 000 Verletzten [5]. Zuvor wurde mit Tränengas, wie z.B. Bromessigsäureethylester und Chloracetone experimentiert, doch war deren Wirkung begrenzt [6]. Im Laufe des Krieges wurden immer wieder neue Substanzen als Kampfstoffe eingesetzt. Der bekannteste chemische Kampfstoff, das sogenannte Senfgas (auch S-Lost, Yperite, HD oder Bis(2-chlorethyl)sulfid, CAS 505-60-2), wurde 1917 das erste Mal von deutscher Seite aus eingesetzt. Insgesamt gab es während des Ersten Weltkrieges etwa 1,3 Millionen Verletzte und 91 000 Tote durch 113 000 t chemische Kampfstoffe [7].

Zwischen den beiden Weltkriegen wurde in der Genfer Konvention 1925 der Einsatz von chemischen und bakteriologischen Kampfstoffen im Krieg verboten. Jedoch war der Besitz, die Herstellung und die Erforschung chemischer Kampfstoffe nicht von diesem Verbot betroffen und in vielen Ländern wurden umfangreiche Arsenale mit dieser Waffe geschaffen. Es kam auch zu weiteren Einsätzen von chemischen Kampfstoffen in geringerem Umfang, z.B. zur Niederschlagung von Aufständen in den Kolonien der europäischen Mächte und gegen unterentwickelte Staaten¹.

¹ab 1919 im indisch-afghanischen Grenzgebiet durch Großbritannien, 1925 in Marok-

In den 1930er Jahren wurde in Deutschland eine neue Kategorie von chemischen Kampfstoffen, die Nervenkampfstoffe, entwickelt. Im Zweiten Weltkrieg kam es, trotz der großen Mengen von Kampfstoffen auf allen Seiten, zu keinem Einsatz chemischer Waffen auf den Schlachtfeldern Europas.

Es kam allerdings 1943 zu einem Zwischenfall, bei dem amerikanisches Senfgas freigesetzt wurde, nachdem alliierte Schiffe von deutschen Bombern im Hafen von Bari angegriffen wurden. Eines der getroffenen Schiffe hatte 2000 mit Senfgas gefüllte Bomben an Bord. Dabei wurden einige Tausend Zivilisten und Soldaten getötet [7, 9].

Japan verwendete vereinzelt chemische Kampfstoffe in China, konzentrierte sich aber stärker auf die Entwicklung biologischer Kampfstoffe.

Die Zurückhaltung beim Einsatz dieser Waffe nahm ein wesentliches Merkmal des folgenden Kalten Krieges, die gegenseitige Abschreckung, vorweg. Hätte eine der beteiligten Staaten chemische Kampfstoffe eingesetzt, wäre ein umfangreicher Vergeltungsschlag wiederum mit chemischen Kampfstoffen sehr wahrscheinlich gewesen.

Nach dem Zweiten Weltkrieg wurde die Forschung nach neuen chemischen Kampfstoffen zu Beginn des Kalten Krieges nochmals intensiviert und die verschiedenen Wirkungsweisen chemischer Kampfstoffe wurden erforscht. Im Zuge dieser Forschungen wurde in den 1950er Jahren der giftigste bekannte chemische Kampfstoff VX, O-Ethyl-S-2-diisopropylaminoethylmethylphosphonothiolat, CAS 50782-69-9, entwickelt.

Wegen der im Vergleich zu nuklearen Waffen einfachen Herstellbarkeit wuchs das Interesse verschiedener Drittweltländer an dieser Waffe. Dies führte zu der Bezeichnung von chemischen Kampfstoffen als „Atombombe des armen Mannes“. Einen Höhepunkt erlebte diese Entwicklung im Ersten Golfkrieg zwischen Iran und Irak (1980-1988), als die irakischen Streitkräfte Senfgas und Nervenkampfstoffe gegen den

ko durch Spanien und Frankreich, 1936 in Äthiopien durch Italien und ab 1937 in China durch Japans [7, 8]

Iran (20 000 Tote) und gegen die eigene kurdische Bevölkerung einzusetzen [7].

Die Chemiewaffenkonvention (engl. Chemical Weapons Convention, CWC) trat 1997 in Kraft. Das Kernstück dieser Konvention ist das Verbot von Entwicklung, Herstellung, Besitz, Weitergabe und Einsatz chemischer Waffen. Um diese Ziele durchzusetzen wurde die „Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons“ (OPCW) gegründet, die zusammen mit Referenzlaboren die Abrüstung überwacht. Die OPCW erhielt 2013 für ihre Arbeit den Friedensnobelpreis.

Es wurden drei Listen toxischer Substanzen und ihrer Vorprodukte erstellt, die die Verwendung dieser Stoffe regulieren [10], siehe Anhang A.

Dass chemische Kampfstoffe auch von nicht-staatlichen Gruppierungen für terroristische Zwecke produziert und eingesetzt werden können, zeigten die Sarin-Anschläge 1994 und 1995 in Japan. Die japanische Sekte „Aum Shinrikyo“ produzierte Sarin in einer fünfstufigen Synthese [2] und verübte am Abend des 27. Juni 1994 in Matsumoto den ersten terroristischen Anschlag mit einem chemischen Kampfstoff. Dafür wurden 30 kg Sarin in eine Sprühvorrichtung in einem Lieferwagen verladen. Von einem Parkplatz in einem Wohnviertel aus wurde der Giftstoff 10 min lang versprüht [2]. Dabei kam es zu 7 Todesfällen und 600 Verletzten [11].

Anschließend wurde mit der Produktion von 70 t Sarin begonnen, jedoch musste nach einem Unfall und der möglichen Entdeckung durch die Polizei ein Großteil wieder vernichtet werden [2]. Ein Teil der unmittelbaren Vorläuferstoffe für Sarin wurden aufgehoben und mit einer einfachen Reaktion, wie sie auch in Binären Waffen² genutzt wird, wurde wiederum Sarin produziert.

Am 20. März 1995 starben in Tokyo 13 Personen und 5500 wurden

²Binäre Waffen enthalten zwei oder mehr getrennte chemische Stoffe, die erst beim Abschuss vermischt werden und zu dem eigentlichen chemischen Kampfstoff reagieren. Dies vereinfacht die Handhabung und Lagerung der Kampfstoffe

verletzt [12]. Beutel, gefüllt mit Sarin und mit Zeitungen umwickelt, wurden in fünf U-Bahnzügen deponiert und mit Schirmspitzen punktiert, so dass das Sarin freigesetzt werden konnte. Dies geschah während des Berufsverkehrs gegen 8 Uhr am Morgen. Aufgrund dieser ineffektiven Ausbringungsmethode und des geringen Reinheitsgrades von etwa 30 % [2] des Kampfstoffes kam es zu einer vergleichsweise geringen Anzahl von Todesopfern. Von vielen Zeugen wurde berichtet, dass sie die betroffenen Zugteile aufgrund eines unangenehmen Lösemittelgeruchs verließen [13], was auf die Verunreinigung des Kampfstoffes schließen lässt, da Sarin geruchslos ist. Im Gegensatz zu dem ersten Anschlag von Matsumoto wurde Sarin schon nach 3 h [2] von den Sicherheitsbehörden identifiziert und die Patienten konnten dementsprechend behandelt werden. Nach dem ersten Anschlag dauerte es noch 6 Tage [2] bis Klarheit darüber herrschte, welcher Stoff für den Anschlag verwendet wurde.

Diese Anschläge zeigten zum ersten Mal, dass es für Terrororganisationen möglich ist, chemische Kampfstoffe herzustellen und diese erfolgreich einzusetzen. Auch wenn es bei diesen Anschlägen nur zu einer relativ geringen Anzahl von Todesopfern kam, ist die Bedrohung für die Zivilbevölkerung prinzipiell gegeben. Insbesondere die (konventionellen) Anschläge auf das World Trade Center in New York und das Pentagon in Washington im Jahr 2001 und die sich daran anschließende Welle von ähnlichen Anschlägen weltweit durch Terrororganisationen, zeigten den Forschungsbedarf zur Verhinderung und Bewältigung von Anschlägen auf. Auch die Möglichkeit des Einsatzes von radiologischen³, nuklearen⁴ und biologischen Waffen, bzw. die Kombination dieser, durch Terroristen ist gegeben [1, 14]. Begünstigt wird die Beschaffung von Material und Wissen um die Herstellung solcher Waffen dadurch, dass Staaten diese an Terroristen weitergeben könnten.

³Bei radiologischen Waffen wird radioaktives Material, z.B. in einer „dreckigen Bombe“, eingesetzt. Es kommt dabei zu keiner Kernspaltung oder -fusion.

⁴Waffen die ihre Wirkung durch Kernspaltung oder Kernfusion entfaltet.

Ein aktuelles Beispiel ist der Bürgerkrieg in Syrien. Aufgrund eines umfangreichen chemischen Waffenarsenals und eines sich im Kollaps befindlichen Staates ist es möglich, dass diese Waffen in die Hände von Terroristen geraten. In diesem Bürgerkrieg kam es zu einigen Einsätzen von chemischen Kampfstoffen. In einem relativ großen Umfang am 21. August 2013 wurde in mehreren Vororten von Damaskus Sarin eingesetzt, was durch UN-Waffeninspektoren bestätigt wurde [15]. Nach verschiedenen Angaben gab es dabei zwischen rund 300 bis 1700 [16, 17] Tote. In der Folge des Einsatzes von chemischen Kampfstoffen kam es zu starkem diplomatischem Druck auf Syrien und das Regime entschloss sich der CWC beizutreten. Im Laufe des Jahres 2014 soll das gesamte Arsenal chemischer Waffen in Syrien zerstört werden.

Nicht nur klassische chemische Kampfstoffe stellen eine Gefahr dar. In der Industrie sind große Mengen toxischer Substanzen⁵ im Einsatz [18]. So ist ein Anschlag auf eine Fabrik oder Chemikalien transportierende Züge denkbar. Da es sich dabei um große Mengen von potentiell toxischen Chemikalien handelt sind Opfer in einem großen Maßstab möglich. Ein Beispiel ist der Unfall in einer Pestizid-Fabrik 1984 in Bhopal (Indien), bei dem durch eine Explosion große Mengen von Methylisocyanat freigesetzt wurde und der über 4000 Menschen das Leben kostete [19].

2.1.2. Eigenschaften chemischer Kampfstoffe

Umgangssprachlich werden die chemischen Kampfstoffe als Giftgase bezeichnet. Abgesehen von den zu Beginn des 1. Weltkriegs eingesetzten Kampfstoffen, wie. z.B. Chlor und Phosgen, sind chemische Kampfstoffe bei Temperaturen um 20 °C flüssig. Einen Großteil ihrer Wirkung entfalten sie aber in der Dampfphase über der Flüssigkeit, indem sie eingeatmet werden oder über Haut und Augen aufgenommen werden. Aber auch der Kontakt mit der Flüssigkeit, durch Resorption über die

⁵z.B. Chlor, Ammoniak, Phosgen, ...

Haut, hat eine schädliche Wirkung. Rein gasförmige Kampfstoffe haben den Nachteil, dass sie im offenen Feld zu schnell verdünnt werden und stark von Windverhältnissen beeinflusst werden. Als Flüssigkeit verbleiben die Kampfstoffe eine längere Zeit an ihrem Ausbringungsort.

In der CWC werden drei verschiedene Kategorien von chemischen Substanzen definiert. In der Liste 1 sind Chemikalien aufgeführt, die zum Zwecke der chemischen Kampfführung produziert oder eingesetzt wurden, wodurch die klassischen Kampfstoffe des 1. Weltkrieges und die ab den 1930er Jahren entwickelten Nervenkampfstoffe abgedeckt werden. Außerdem sind in dieser Liste Stoffe enthalten

- die eine ähnliche Struktur und (möglicherweise) ähnliche Eigenschaften wie bekannte chemische Kampfstoffe haben
- die aufgrund ihrer hohen Toxizität als chemischer Kampfstoff verwendet werden könnten
- oder die als unmittelbares Vorprodukt in einer einstufigen Reaktion zu schon in der Liste 1 enthaltenen Chemikalien führen können.

In einer Liste 2 sind weitere Stoffe enthalten, die im wesentlichen als Vorprodukte zu den in Liste 1 aufgeführten Chemikalien führen. Eine dritte Liste enthält Chemikalien, die auch in die Listen 1 und 2 passen würden, die aber für andere Zwecke eine wirtschaftliche Bedeutung haben und deswegen für nicht von der CWC verbotene Zwecke in großen Mengen hergestellt werden (z.B. Phosgen). Die drei Listen sind im Anhang A aufgeführt.

Chemische Kampfstoffe werden nach ihrem Wirkungsansatz unterschieden. Hautkampfstoffe führen zu verätzungs- und verbrennungsartigen Schädigungen der Haut, während Nervenkampfstoffe das zentrale Nervensystem beeinträchtigen. Lungenkampfstoffe greifen das Atmungsorgan an. Blutkampfstoffe verringern die Transportmöglichkeiten von Sauerstoff im Organismus.

Hautkampfstoffe

Hautkampfstoffe sind meist chlorhaltige reaktive Substanzen. Die bekanntesten Hautkampfstoffe sind chlorierte organische schwefel- bzw. stickstoffhaltige Verbindungen, wie Schwefel- und Stickstoff-Loste⁶ [20]. Daneben bilden die arsenhaltigen Lewisite⁷ eine weitere Gruppe.

In Abb. 2.1 sind drei Strukturformeln bekannter Hautkampfstoffe dargestellt.

Der bekannteste Hautkampfstoff ist das sogenannte Senfgas, Bis(2-chlorethyl)sulfid (HD). Der Name leitet sich von dem charakteristischen senf- bzw. knoblauchartigen Geruch ab, der durch Verunreinigungen hervorgerufen wird.

In Kontakt mit Haut führen die Hautkampfstoffe zu Verätzungen und Blasenbildung, ähnlich Verbrennungen, wodurch der Name dieser Kategorie entstand. Sie wirken auch auf andere Körperteile, insbesondere die Augen ein. Dadurch kann es zu einer zeitweisen Erblindung kommen. Beim Einatmen von Dämpfen der Stoffe kommt es zu Reizungen und Schädigungen der Schleimhäute und damit des Atmungssystems [20].

Loste sind alkylierende Stoffe, die unter anderem die DNA angreifen [20–22]. Dadurch wird die Zellteilung verhindert und der programmierte Zelltod kann ausgelöst werden. In nicht abgetöteten Zellen kann sich nach längere Zeit Krebs bilden. Die Wirkung setzt um mehrere Stunden verzögert ein und das Zellwachstum wird durch Loste gehemmt, so dass die Heilung nur langsam erfolgt.

Lewisit greift Proteine an, so dass der Stoffwechsel in Zellen nachhaltig gestört wird [20, 22]. Zudem kann Lewisit ähnlich wie die Loste mit

⁶Die Bezeichnung „Lost“ im deutschen Sprachraum geht auf die Zusammensetzung der ersten beiden Buchstaben der Nachnamen von Wilhelm Lommel und Wilhelm Steinkopf zurück. Sie schlugen als Erste 1916 den Einsatz von Schwefel-Lost vor. Im Englischen Sprachraum wird die Bezeichnung „sulfur mustards“ bzw. „nitrogen mustards“ verwendet, die sich vom senfartigen Geruch ableitet.

⁷Dieser Kampfstoff wurde nach dem amerikanischen Chemiker Winford Lee Lewis benannt.

der DNA reagieren. Die Wirkung von Lewisit tritt sehr schnell ein.

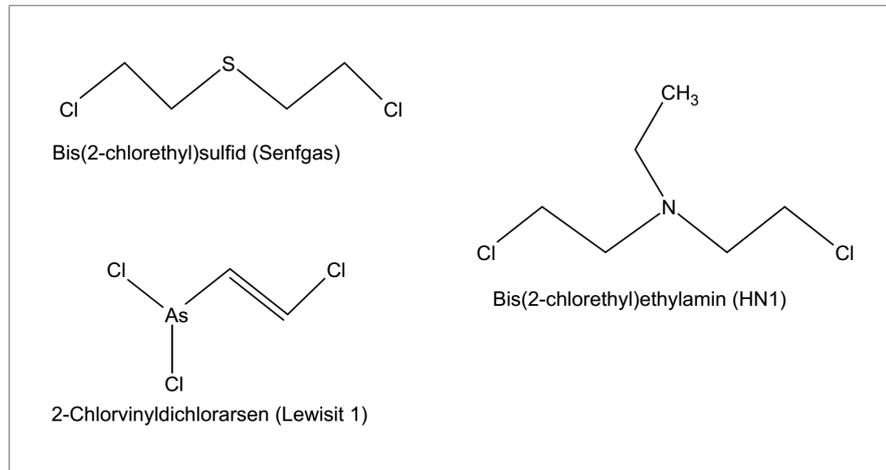


Abbildung 2.1.: Strukturformeln von drei Hautkampfstoffe

Diese Kampfstoffe besitzen eine vergleichsweise geringe tödliche Wirkung, Tabelle 2.1.2. Sie wurden entwickelt und eingesetzt, um feindliche Soldaten auszuschalten und das medizinische Versorgungssystem des Feindes zu belasten. Die meisten Verluste durch chemische Waffen im 1. Weltkrieg wurden durch Hautkampfstoffe verursacht, besonders durch Senfgas.

Nervenkampfstoffe

Diese Kampfstoffe gehören zur chemischen Gruppe der Phosphorsäureester, Abb. 2.3, und im Gegensatz zu den Hautkampfstoffen sind sie stabil und sehr toxisch, Tabelle 2.1.2. Sie sind mittel- bis schwerflüchtig. Insbesondere ist O-Ethyl-S-2-diisopropylaminoethylmethylphosphonothiolat, CAS 50782-69-9, auch bekannt als VX, eine sehr sesshafte, ölige Substanz, die sich nur schwer entfernen lässt. Man unterscheidet zwei

Tabelle 2.1.: Geschätzte letale Dosen für verschieden chemische Kampfstoffe für Menschen, nach [20]

Substanz	LD ₅₀ ^a [mg kg ⁻¹]	LCt ₅₀ ^b [mg min/m ³]
Senfgas (HD)	100	15 000
Lewisit 1	30	100 000
Tabun (GA)	24,3	400
Sarin (GB)	14	57 ^c
Soman (GD)	5	50
VX	0,14	7 ^d

^a geschätzte letale Dosis für 50 % einer menschlichen Population; Aufnahme über Haut

^b geschätztes letales Konzentrations-Zeit-Produkt für 50 % einer menschlichen Population; Aufnahme über Atemwege

^c Angaben nach [23]

^d Angaben nach [4]

Gruppen von Nervenkampfstoffen, die G⁸- und V⁹-Klasse. Die Stoffe einer Klasse besitzen ähnliche chemische Strukturen und Eigenschaften.

Nervenkampfstoffe wirken auf das Nervensystem eines Organismus ein, indem die Übertragung von Nervenimpulsen beeinflusst wird. Dies geschieht durch die Hemmung des Enzyms Acetylcholinesterase (AChE). Dieses Enzym dient dazu, den Botenstoff Acetylcholin (ACh) abzubauen. ACh wird bei der Reizübertragung zwischen Nervenzellen und Muskelzellen an der neuromuskulären Endplatte ausgeschüttet und von Rezeptoren aufgenommen, wodurch der Muskel zur Kontraktion angeregt wird, siehe Abb. 2.2.

An dem Enzym AChE wird der Transmitter ACh abgebaut. Die Ner-

⁸Das G steht dabei für Deutschland (Germany), da die ersten Stoffe dieser Kategorie in Deutschland in den 1930er und 1940er Jahren entdeckt und entwickelt wurden. Zu ihnen zählen Tabun (GA), Sarin (GB), Soman (GD) und Cyclosarin (GF).

⁹Das V steht möglicherweise für Victory (Sieg), Venomous (giftig, boshaft) oder Viscous (zähflüssig). Neben VX gehören VE, VG, VM und VR zu dieser Klasse.

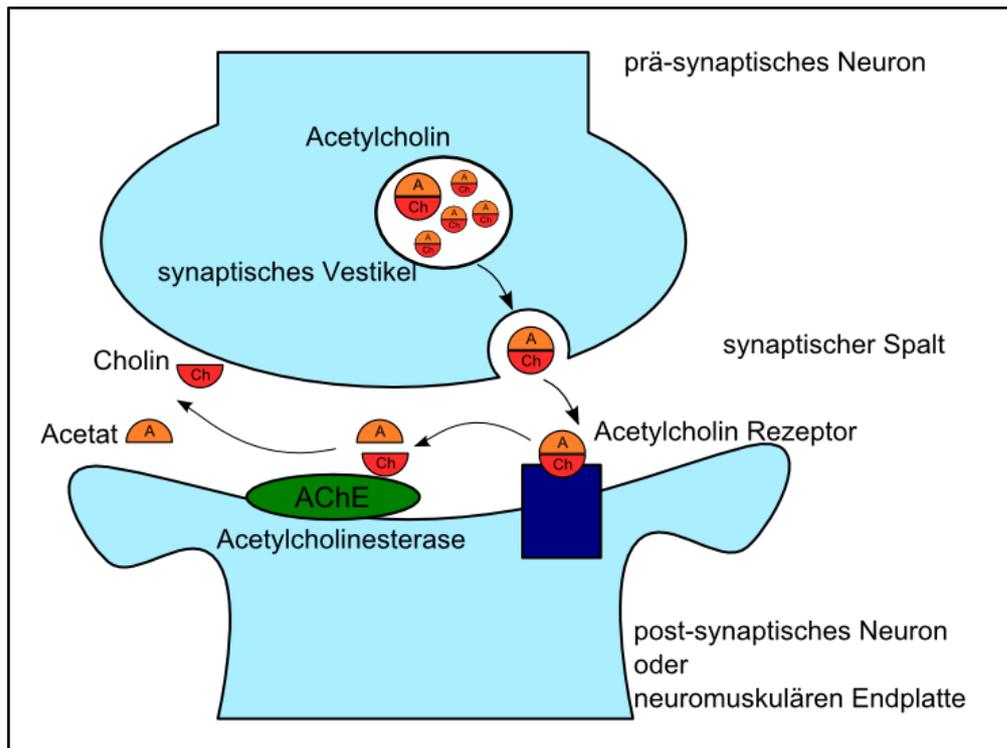


Abbildung 2.2.: Signalübertragung im Nervensystem mittels Acetylcholin (ACh) als Transmitter und der Abbau des ACh mittels Acetylcholinesterase (AChE).

venkampfstoffe blockieren das AChE, wodurch die reizübertragenden Botenstoffe im synaptischen Spalt verbleiben und weiter mit den Rezeptoren interagieren. Es kommt zu einer Dauererregung der Muskeln. Dies erklärt die auffälligsten Symptome einer Vergiftung mit Organophosphaten, die Kontraktion der Pupille¹⁰ und Krämpfe.

Da ACh nicht nur zwischen Nervenzellen und Muskeln als Transmitter fungiert, sondern auch im vegetativen Nervensystem, kommt es zu weiteren Beeinträchtigungen im Falle einer Vergiftung, wie z.B. Krämpfe im Atmungs- und Verdauungssystem, die im schlimmsten Fall zum Tod durch Atemstillstand führen [5, 20].

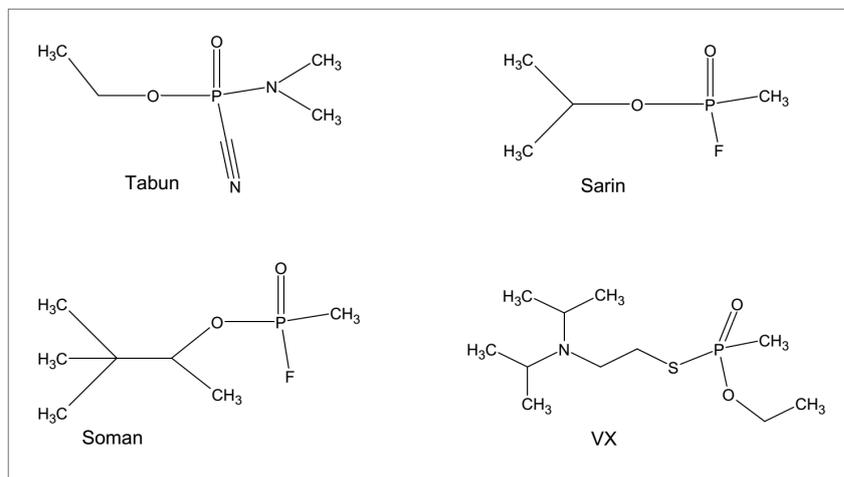


Abbildung 2.3.: Strukturformeln von vier Nervenkeampfstoffe

Neben den für Menschen sehr toxischen Organophosphaten existieren weitere Substanzen dieser Stoffklasse, die auf Säugetiere nicht sehr giftig wirken, hingegen für Insekten eine hohe toxische Wirkung besit-

¹⁰auch Miosis genannt

zen. Diese werden als Insektizide eingesetzt, z.B. Parathion und Malathion.

Weitere Kategorien chemischer Kampfstoffe

Andere chemische Kampfstoffe haben nur noch eine geringe militärische Bedeutung. Sie könnten aber für Terroristen interessant sein, da sie zum Teil in großen Mengen industriell hergestellt werden, wie z.B. Chlor.

Lungenkampfstoffe, wie Chlor, Phosgen und Chlorpikrin, sind sehr reaktive Substanzen die in feuchter Umgebung zu ätzenden Verbindungen reagieren können. Diese Stoffe sind sehr flüchtig und können leicht eingeatmet werden. In der Lunge kommt es zu Verätzungen des für die Atmung nötigen Zellgewebes und die Sauerstoffaufnahme wird stark eingeschränkt. Im schlimmsten Fall erfolgt der Erstickungstod [20].

Ebenfalls sehr flüchtige Substanzen sind die Blutkampfstoffe, wie z.B. Chlorcyan, Cyanwasserstoff und Arsenwasserstoff. Diese Stoffe beeinträchtigen die Sauerstoffaufnahme bzw. den Sauerstofftransport im Körper betroffener Personen [20].

2.2. Probenerzeugung

Um die Messleistung eines Mess-Systems im Spurengasbereich¹¹ zu charakterisieren, ist es nötig, geringe gasförmige Probenmengen in der Größenordnung der anvisierten Detektionsgrenze herzustellen.

Es existieren vielfältige Methoden, um geringe Konzentrationen von Analyten in einem Gas oder Gasgemischen, wie z.B. Luft, herzustellen. Man unterscheidet zwischen statischen und dynamischen Methoden [24, 25].

¹¹Spurengase sind Substanzen die in niedriger Konzentration, typischerweise im ppt-Bereich, in der Luft vorhanden sind.

Bei statischen Methoden werden die Analyten in einem Gefäß, z.B. einer Gasdruckflasche oder Kunststoffbeuteln, eingebracht und mit einem inerten Gas oder synthetischer Luft gemischt. Die Konzentration der einzelnen Komponenten wird entweder über die Partialdrücke, volumetrisch oder gravimetrisch bestimmt. Typischerweise erzeugt man mit dieser Methode Konzentrationen im ppm-Bereich, was eine Nachverdünnung nötig macht. Außerdem sind diese Methoden aufwendig und teuer.

Dynamische Gaserzeugungsmethoden sind flexibler, da die Vermischung mit dem Trägergas während des Prozesses erfolgt. Über die geeignete Wahl von Prozessparametern, wie Temperatur und Fluss, lässt sich die Konzentration der Komponenten steuern. Da zur Kalibrierung Konzentrationen in unterschiedlichen Größenordnungen benötigt werden, wurden dynamische Methoden zur Probenerzeugung ausgewählt.

2.2.1. Permeations- und Diffusionsmethode

Die Permeations- und die Diffusionsmethode nutzen beide eine physikalische Barriere, um Gas aus einem Vorratsgefäß mit definierter Menge heraustreten zu lassen. Dafür wird der entsprechende Analyt in Reinform, meist in flüssiger Form, in ein Vorratsgefäß eingebracht, das mit einem semi-permeablen Verschluss (Permeation) oder einer Kapillare (Diffusion) verschlossen wird. Diese Vorratsgefäße werden bei konstanter Temperatur in einem Ofen gelagert, so dass sich ein Gleichgewicht von Analyt in flüssiger und gasförmiger Phase bildet. Der Ofen wird mit Trägergas gespült. Aufgrund des Konzentrationsgradienten zwischen Gefäß und Ofen permeiert bzw. diffundiert der Analyt in den Trägergasfluss J_O und wird abtransportiert. Dieser Fluss kann in weiteren Stufen verdünnt werden. Die Konzentration c nach der Verdünnung lässt sich wie folgt berechnen

$$c = \frac{q}{J_O + J_V} \quad (2.1)$$

Dabei ist q die Permeations- bzw. Diffusionsrate, oder allgemeiner die Massenverlustrate des Vorratsgefäßes und J_V der Verdünnungsfluss.

Zur Bestimmung der Massenverlustrate wird das mit dem Analyten gefüllte Gefäß in regelmäßigen Abständen gewogen und die Abnahme der Masse über die Zeit wird bestimmt.

Die Diffusionsrate lässt sich alternativ im Falle der Verwendung von Kapillaren der Länge L_K und dem Querschnitt A als Diffusionsbarriere berechnen [26, 27].

$$q = \frac{D \cdot M \cdot A \cdot p_A}{L_K \cdot R \cdot T} \ln \frac{p_A}{p_A - p_D} \quad (2.2)$$

Dabei ist D der stoffspezifische, druck- und temperaturabhängige Diffusionskoeffizient, M die Molare Masse des Analyten, T die Lagertemperatur des Diffusionsgefäßes, p_A der Absolutdruck, p_D der Dampfdruck des Analyten und R die Universelle Gaskonstante.

Die Permeationsrate lässt sich mit

$$q = P \cdot \Delta p \cdot \frac{A}{d} \quad (2.3)$$

bestimmen [24]. Dabei ist P der temperaturabhängige Permeationskoeffizient des Analyten, A die Fläche der permeablen Schicht und d ihre Dicke. Δp ist die Druckdifferenz des Partialdrucks des Analyten zwischen den beiden Seiten der Permeationsbarriere.

Der Dampfdruck des Analyten p_D lässt sich über die empirisch ermittelte Antoine-Gleichung [28] mit den stoffspezifischen Antoine-Parametern A , B , C und der absoluten Temperatur T bestimmen.

$$p_D = p_0 \cdot 10^{A-B/(T+C)} \quad (2.4)$$

Die Konstante p_0 steht für die Druckeinheit ($p_0 = 1 \text{ hPa}$).

Die Berechnung der Permeations- bzw. Diffusionsraten ist für viele Stoffe nicht möglich, da nicht alle Parameter (Permeations- und Diffusionskoeffizient, Antoine-Parameter) im interessierenden Temperaturbereich bekannt sind. Die Konzentration lässt sich in diesem Fall nur über

das Auswiegen der Vorratsgefäße über einen längeren Zeitraum bestimmen. Dafür muss das Vorratsgefäß bei einer konstanten Temperatur gelagert und mit einem konstanten Fluss Trägergas umspült werden, um im Gleichgewicht zu bleiben. Dadurch ist diese Methode unflexibel.

2.2.2. Spritzenpumpen

Spritzenpumpen sind mit Schrittmotoren angetriebene Spritzen, die einen Analyt in flüssiger Form als Reinsubstanz oder auch in Lösung in einen Verdampfer mit einer konstanten Dosierrate injizieren [24, 25, 29]. Über ein Ventil am Ausgang der Spritze wird zwischen einem Vorratsgefäß und einem Verdampfer umgeschaltet. Um eine kontinuierliche Injektion zu realisieren, ist die Verwendung einer zweiten Spritzenpumpe nötig, so dass beide Pumpen abwechselnd den Analyt in den Verdampfer injizieren.

Im Verdampfer wird der Analyt in die Gasphase überführt und mit einem Trägergasfluss gemischt und abgeführt. In weiteren Verdünnungsstufen lässt sich die Konzentration noch weiter verringern.

Ein Analyt A, der in einem Lösungsmittel L mit der Konzentration c_A gelöst ist und mit einer Einspritzrate \dot{m}_S in den Verdampfer eindosiert wird, ergibt einen Volumenfluss durch die Verdampfung J_D von:

$$J_D = \dot{m}_S \cdot \rho_L \frac{V_m}{M_L} \quad (2.5)$$

Dabei ist ρ_L die Dichte und M_L die molare Masse des Lösungsmittels, während V_m das molare Volumen bei Normbedingungen ist. Zu diesem Fluss kommt zusätzlich ein Trägergas, z.B. Druckluft, dessen Fluss J_V über einen Mass Flow Controller (MFC) geregelt wird. Für die Konzentration c am Ausgang des Verdampfers ergibt sich:

$$c = \frac{\dot{m}_S \cdot c_A}{J_V + J_D} \quad (2.6)$$

Durch die Wahl der Analytkonzentration im Lösemittel, der Dosier-
rate der Spritzenpumpen und durch die Gasflüsse lässt sich die Kon-
zentration am Ausgang eines solchen Systems sehr flexibel und schnell
ändern.

2.3. Thermodesorption und Anreicherung

Die Thermodesorption ist eine Möglichkeit der Zuführung von gasför-
migen Proben in einem Messsystem.

Dabei wird der Effekt der Adsorption genutzt, wodurch sich Molekü-
le eines Gases oder einer Flüssigkeit an der Oberfläche eines Feststoffes
anlagern. Man unterscheidet folgende Begriffe:

- **Adsorbent** - Feststoff, an dessen Oberfläche sich die Moleküle an-
lagern
- **Adsorbat** - die Moleküle, die sich am Adsorbens angelagert haben
- **Adsorptiv** - die Moleküle, die noch nicht adsorbiert sind, die aber
potentiell zur Adsorption fähig sind

Es wird, je nach Bindungsart des Adsorbats am Adsorbent, zwischen
Physisorption und Chemisorption unterschieden.

Bei der Physisorption sind die adsorbierten Moleküle nur schwach
an die Oberfläche über Van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrücken
gebunden. Typische Bindungsenthalpien liegen im Bereich von einigen
 10 kJ mol^{-1} . Es wirken anziehende und abstoßende Kräfte auf die Mole-
küle bei der Annäherung an die Oberfläche. Effektiv liegt ein Lennard-
Jones-(6,12)-Potential vor.

$$E_{pot}(x) = -A \cdot x^{-6} + B \cdot x^{-12} \quad (2.7)$$

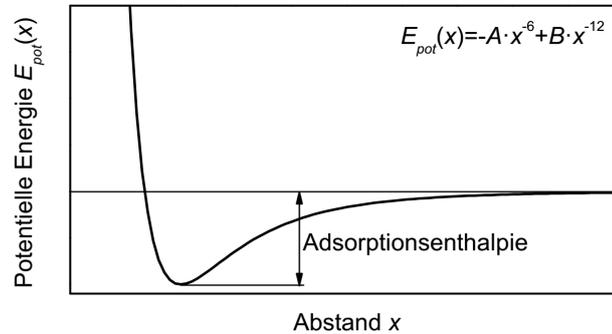


Abbildung 2.4.: Das Lennard-Jones-Potential

Bei der Chemisorption liegen, mit Adsorptionsenthalpien im Bereich von mehreren 100 kJ mol^{-1} , wesentlich höhere Bindungsenergien vor, jedoch sind die Moleküle noch auf der Oberfläche beweglich, was diese Bindung von einer vollständigen chemischen Bindung unterscheidet. Allerdings können die Bindungen innerhalb eines adsorbierten Moleküls aufgebrochen werden, wodurch sich die adsorbierte Substanz verändern kann. Dieser Effekt wird in der Katalyse ausgenutzt.

Als ein Gleichgewichtsprozess ist die Adsorption stark von der Temperatur abhängig. Der Umkehreffekt zur Adsorption ist die Desorption, bei der das Adsorbat freigesetzt wird.



Die Substanz A lagert sich bei der Adsorption an der Oberfläche des Adsorbent an, bis, im Falle einer Monolage, alle freien Oberflächenplätze B belegt sind. AB bezeichnet die mit der Substanz belegten Oberflächenplätze.

Eine Möglichkeit der Umkehrung bei der Physisorption besteht in der Desorption durch Erhöhung der Temperatur des Adsorbent und des

2.3. Thermodesorption und Anreicherung

Adsorbats (Thermodesorption), wodurch es zu einer Verschiebung im Gleichgewicht zur Seite des freien Adsorptivs A kommt. Eine andere Möglichkeit stellt die Verringerung des Druckes dar. Eine Dritte besteht in der Verdrängung des Adsorbats durch ein anderes Adsorptiv, z.B. eines Lösungsmittels.

Das Verhältnis der im Adsorbat gebundenen Moleküle und der noch freien Adsorptiv-Moleküle wird in Adsorptionsisothermen in Abhängigkeit des Partialdrucks p des Adsorptivs beschrieben, siehe Abb. 2.5. Für eine Monolage wird dieses Verhältnis durch den Bedeckungsgrad θ beschrieben.

$$\theta = \frac{\text{Anzahl besetzter Adsorptionsplätze}}{\text{Anzahl vorhandener Adsorptionsplätze}} \quad (2.9)$$

Es existieren verschiedene Modelle, in denen der Bedeckungsgrad θ in Abhängigkeit des Partialdrucks des Adsorptivs p , bei konstanter Temperatur T , beschrieben wird.

Für geringe Partialdrücke liegt ein linearer Zusammenhang zwischen Bedeckungsgrad θ und Partialdruck p vor, das Henry'sche Gesetz.

$$\theta = k_H p \quad (2.10)$$

Für die Detektion chemischer Kampfstoffe ist dieser Bereich von Interesse, da diese Substanzen schon in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden sollen.

Bei höheren Drücken erfolgt zunächst ein Sättigungseffekt, wenn die freien Adsorptionsplätze nach und nach alle belegt werden und sich eine monomolekulare Schicht des Adsorbats bildet. Dieser Fall wird durch die Freundlich Isotherme

$$\theta = k_F p^{\frac{1}{a}} \quad (2.11)$$

beziehungsweise Langmuir Isotherme [30]

$$\theta = \frac{k_L p}{1 + k_L p} \quad (2.12)$$

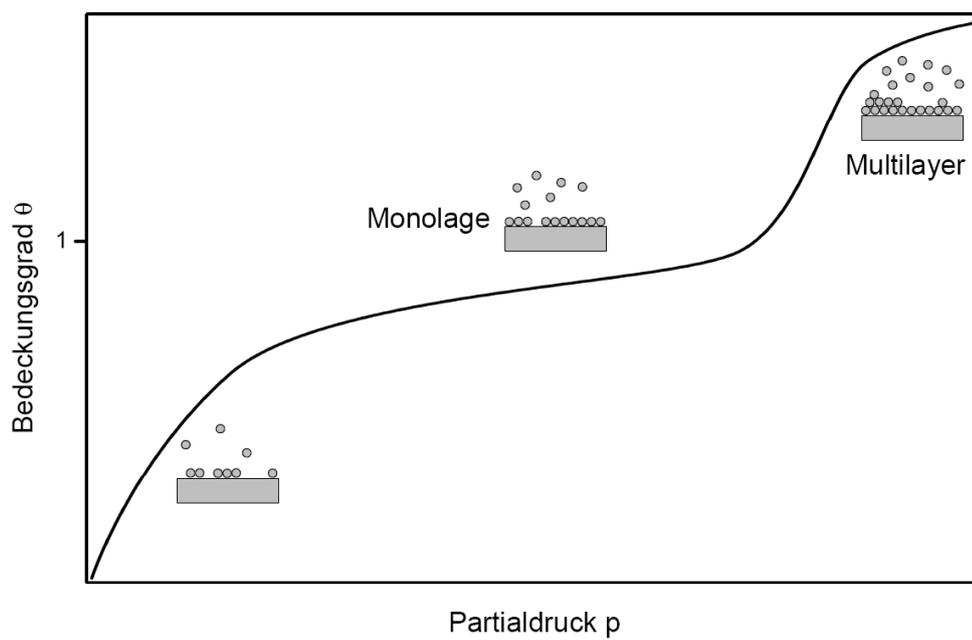


Abbildung 2.5.: Beispiel einer Adsorptionsisotherme

beschrieben.

Die Größen k_H und k_L sind Gleichgewichtskonstanten für die Adsorption. Sie sind sowohl stoffspezifisch für die zu adsorbierende Substanz, als auch für das Adsorbent, zudem sind sie temperaturabhängig. Die Parameter der empirischen Freundlich Isotherme k_F und a sind ebenso stoffspezifische Parameter.

Eine weitere Adsorption kann nur auf der Monolage des Adsorbats stattfinden, so dass sich mehrere Schichten adsorbierter Moleküle ablagern. Dieses Verhalten wird durch die BET¹²-Isotherme beschrieben [31].

$$\frac{1}{n(p/p_0 - 1)} = \frac{c - 1}{n_m c} \frac{p}{p_0} + \frac{1}{n_m c} \quad (2.13)$$

Dabei ist p der Partialdruck der adsorbierten Substanz und p_0 der Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur T . Weiterhin gehen n als gesamte adsorbierte Gasmenge und n_m als adsorbierte Gasmenge für die monomolekulare Schicht ein. Die Konstante c ist die sogenannte BET-Konstante, die sich aus der Adsorptionswärme für die monomolekulare Schicht E_1 und der Adsorptionswärme für die weiteren Schichten E_L ¹³ wie folgt bestimmt:

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (2.14)$$

Adsorbentien Als Adsorbentien dienen meist poröse Feststoffe mit einer großen inneren Oberfläche, an der sich Substanzen aus der gasförmigen bzw. flüssigen Phase anlagern können. Bekannte Adsorbentien zur Reinigung von Luft oder Wasser sind Aktivkohle, Aluminiumoxid, Kieselgel und Zeolithe. Die Thermodesorption stellt zusätzliche Ansprüche an die Adsorbentien. Diese Materialien sollten temperaturbeständig sein, so dass beim Ausheizen zum Zwecke der Freisetzung

¹²Die Abkürzung BET leitet sich von den Anfangsbuchstaben der Familiennamen von Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller ab

¹³ E_L entspricht der Kondensationswärme der zu adsorbierenden Substanz.

der adsorbierten Moleküle das Adsorber-Material erhalten bleibt und sich nicht zersetzt oder chemische Reaktionen durchführt.

Tenax TA, ein poröses Polymerharz¹⁴, ist das meist genutzte Material für die Adsorption von flüchtigen und halb flüchtigen Substanzen in Luft. So wird es z.B. in der DIN ISO 16000-6 [32] und der EPA Method TO-1 [33] als Standardadsorbent für die Überwachung von flüchtigen organischen Komponenten¹⁵ in der Luft von Innenräumen festgelegt. Es enthält wenige Unreinheiten und besitzt eine geringe Affinität zu Wasser, so dass die Probennahme aus feuchter Umgebung kein Problem darstellt. Es ist temperaturbeständig bis 350 °C. Die innere Oberfläche ist mit ca. 35 m² g⁻¹ vergleichsweise gering.

Weitere in der Thermodesorption häufig verwendete Adsorber-Materialien basieren auf Kohlenstoff. Graphitierte Kohlenstoffe („Graphitized Carbon Black“), wie Carbotrap oder Carbograph, besitzen eine innere Oberfläche von 5 m² g⁻¹ bis 100 m² g⁻¹ und haben überwiegend Mesoporen¹⁶ [34]. Sie eignen sich für die Anreicherung von mittel bis schwer flüchtigen Komponenten. Molekularsiebe auf Kohlenstoffbasis („Carbon Molecular Sieve“), wie Carboxen, besitzen eine größere innere Oberfläche im Bereich von 400 m² g⁻¹ bis 1500 m² g⁻¹ und haben überwiegend Mikroporen [34]. Sie eignen sich für die Anreicherung leicht flüchtiger Substanzen. Alle diese auf Kohlenstoff basierenden Materialien sind temperaturbeständig bis 400 °C.

Für sehr schwer flüchtige Substanzen eignen sich verschiedene auf Siliziumdioxid basierende Materialien, wie z.B. Glaswolle oder Glasperlen („glass beads“).

Die verschiedenen Adsorbentien sind unterschiedlich dazu geeignet, Substanzen mit verschiedenen Flüchtigkeiten zu sammeln. Die „Carbon Molecular Sieve“-Adsorbentien eignen sich vor allem zum Sammeln von leicht flüchtigen Molekülen, während Tenax gut geeignet ist,

¹⁴Poly(2,6-diphenyl-p-phenylene oxide), CAS 24938-68-9

¹⁵Volatile Organic Components (VOC)

¹⁶Man unterscheidet Mikroporen (Porengröße <2 nm), Mesoporen (2 nm bis 50 nm) und Makroporen (>50 nm)

2.3. Thermodesorption und Anreicherung

um mittel bis schwer flüchtige Stoffe zu sammeln. Wie gut ein Adsorbent eine Substanz sammeln kann, lässt sich aus dem Durchbruchsvolumen ableiten.

Tabelle 2.2.: Flüchtigkeitsbereiche für die Verwendung unterschiedlicher Adsorbens-Materialien. Der Flüchtigkeitsbereich wird dabei mittels der Alkane angegeben.

Adsorbens ^a	Klasse	Flüchtigkeitsbereich
Tenax TA	Polymer	C ₇ bis C ₃₀
Porapak	Polymer	C ₅ bis C ₈
Chromosorb 106	Polymer	C ₅ bis C ₁₂
HayeSep D	Polymer	C ₅ bis C ₁₂
Carbotrap C	Graphitized Carbon Black	C ₈ bis C ₂₀
Carbotrap	Graphitized Carbon Black	C _{5/6} bis C ₁₄
Carbotrap X	Graphitized Carbon Black	C _{3/4} bis C _{6/7}
UniCarb	Carbon Molecular Sieve	C ₃ bis C ₈
Carbosieve SIII	Carbon Molecular Sieve	C ₂ bis C ₅

^a Handelsnamen

Durchbruchsvolumen Das Durchbruchsvolumen¹⁷ ist ein wichtiger Parameter, um die verschiedenen Adsorber-Materialien zu charakterisieren. Dieses Volumen ist eine stoffspezifische Größe, d.h. für jede zu adsorbierende Substanz und für jedes Adsorbent ist der Wert verschieden.

Es ist definiert als das Volumen eines Trägergases, das nötig ist, um am Ausgang eines mit Adsorbent und einem Analyten gefüllten Sorptionsröhrchen einen Anstieg der Analytkonzentration auf einen definierten Wert¹⁸ zu bekommen. Wenn der Analytgehalt im Trägergas ansteigt,

¹⁷Breakthrough volume (BTV)

¹⁸Ein üblicher Wert, nach [35], ist das Maximum. Damit gilt für das sichere Probenvo-

heißt das, dass der Analyt von dem Adsorber freigesetzt wird. Dieser Prozess ist vergleichbar mit der Chromatographie. Das Volumen wird auf die Masse des verwendeten Adsorbent bezogen und in Liter Trägergas pro Gramm Adsorbent angegeben. Das Durchbruchsvolumen ist temperaturabhängig.

Das Sammeln der Analyt-Substanzen mittels eines Adsorbers führt zu einem Anreicherungseffekt. Bei der Adsorption wird ein großes Volumen über den Adsorber geleitet, typischerweise in der Größenordnung von einigen Litern, während bei der Desorption die Analyt-Moleküle in einen geringen Volumenstrom von Trägergas geleitet werden. Zudem erfolgt die Desorption schnell¹⁹, so dass die desorbierten Moleküle in ein Trägergasvolumen von einigen 100 µL abgegeben werden. Dadurch sind Anreicherungen um Faktoren der Größenordnung 1000 bis 10 000 möglich.

2.4. Schnelle Gaschromatographie

In diesem Kapitel wird auf die schnelle Gaschromatographie eingegangen. Eine ausführlichere Darstellung zur Gaschromatographie befindet sich im Anhang B.

Die chromatographische Trennung von Substanzgemischen kann sehr zeitaufwendig sein. Typische Laufzeiten für die Chromatographie betragen 20 min bis 60 min [36]; sehr komplexe Proben, wie z.B. in der Petrochemie, können auch längere Messzeiten in Anspruch nehmen.

Für eine echtzeitnahe Detektion sind diese Zeiten zu lang. Mit der geeigneten Wahl von bestimmten Parametern bei der Chromatographie, ist es möglich die Trennung zu beschleunigen. Diese Parameter sind [36–38]:

lumen, bei dem der Analyt auf dem Adsorbent verbleibt, das es den halben Wert des Durchbruchsvolumens beträgt. Um ein Analyt vollständig von dem Adsorbent zu entfernen ist das doppelte Durchbruchsvolumen nötig.

¹⁹Das Aufheizen der Kühlfalle auf 300 °C findet in weniger als 10 s statt.

- Temperaturprogramm (Heizrate τ)
- Säulenlänge L
- Säuleninnendurchmesser d
- Filmdicke d_F
- Flussgeschwindigkeit J_C
- Trägergasart
- Vakuum-Auslass-Bedingungen

Eine hohe Heizrate τ führt zu einer schnelleren Freisetzung der getrennten Substanzen. Eine kürzere Säule verringert ebenso die Verweildauer der Substanzen im Chromatographen. Ein kleinerer Säuleninnendurchmesser d führt bei konstantem Fluss zu einer höheren Strömungsgeschwindigkeit und damit zu kürzeren Retentionszeiten. Eine Reduzierung der Filmdicke d_F reduziert den Anteil der stationären Phase, wodurch auch die Wechselwirkung mit ihr reduziert wird, so dass die Stoffe wiederum die Säule schneller passieren. Eine Erhöhung der Flussgeschwindigkeit J_C transportiert die Proben schneller durch die Trennsäule. Die Wahl des Trägergases (Wasserstoff, Helium oder Stickstoff) beeinflusst die optimale Flußgeschwindigkeit der chromatographischen Trennung. Die Vakuum-Auslass-Bedingungen sind, wie im Falle eines Massenspektrometers als Detektor, ideal, da so ein maximaler Druckabfall über die Gaschromatograph (GC)-Säule vorliegt.

Diese Parameter lassen sich nicht willkürlich wählen. Zum einem beeinflussen sie die Trennung, z.B. in Form der Auflösung R oder der Trennleistung N . In der Fast-GC nutzt man die Tatsache aus, dass für eine bestimmte Trennaufgabe die Auflösung bzw. die Trennleistung mit einer normalen chromatographischen Methode sehr hoch ist und diese reduziert werden kann, ohne dabei Einbußen bei den Resultaten zu erzielen. Zum anderen beeinflussen die Parameter auch andere Eigenschaften des

Mess-Systems. So führt eine Reduzierung der Säuleninnendurchmesser d und der Filmdicke d_F zu einer Abnahme der Kapazität der GC-Säule, wodurch Stoffe nur bis zu einer bestimmten Menge aufgetrennt werden können.

2.5. Time-of-Flight-Massenspektrometer

Nach der chromatographischen Trennung des Substanzgemisches müssen die separierten Substanzen mit einem Detektor aufgezeichnet werden. Ein Time-of-Flight-MS²⁰ mit einer Elektronenstoßionisation (EI) Ionenquelle ermöglicht die Identifizierung der Substanzen anhand ihres Massenspektrums.

Ein Massenspektrometer besteht aus drei Baugruppen. In der Ionenquelle werden die vom GC freigesetzten Substanzen ionisiert. Im Analysator werden die Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis m/z getrennt. Mit einem Detektor werden die dann separierten Ionen gemessen.

2.5.1. Ionenquelle

In der Ionenquelle werden die Moleküle, die den Gaschromatographen verlassen, ionisiert [39]. Dazu werden Elektronen verwendet, die aus einem elektrisch geheizten²¹ Wolfram-Filament freigesetzt werden und mit 70 V beschleunigt werden. Diese energiereichen Elektronen e^- treffen auf die Moleküle des Analyten A.

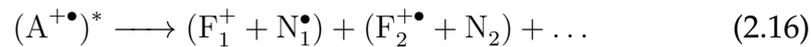


Dabei wird die Energie des Elektrons auf das Molekül übertragen und ein Elektron aus dem Molekül gelöst. Dadurch wird das Molekül positiv ionisiert (+) und in ein energetisch höher angeregten Zustand (*)

²⁰ToF-MS

²¹typische Spannung 1,8 V bei einem Strom von 4 A

versetzt. Das Molekül besitzt ein ungepaartes Elektron (\bullet). Dieses energiereiche positiv geladene Radikalion zerfällt in weiteren Schritten zu positiv geladenen (F^+) und neutralen (N) Fragmenten.



Die Fragmentationen werden durch ein elektrisches Feld aus der Ionenquelle abgezogen und in den Analysator beschleunigt.

Diese Ionisierungsmethode liefert für konstante Elektronenenergien sehr gut reproduzierbare Fragmentmuster. Diese Muster können in einer Datenbank hinterlegt werden. Über einen Abgleich mit der Datenbank ist es möglich, in weiteren Messungen die Substanzen zu identifizieren.

Der Nachteil dieser Methode besteht in der verwendeten hohen Ionisierungsenergie, wodurch es zu der starken Fragmentierung der Moleküle kommt. Oft existieren nur wenige oder keine Moleküle $A^{+\bullet}$, wodurch eine eindeutige Identifizierung erschwert wird.

2.5.2. Analysator

Im Analysator eines Massenspektrometers werden die in der Ionenquelle erzeugten Fragmentationen nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis m/z getrennt. In einem ToF-MS nutzt man dazu die unterschiedliche Flugzeit der verschiedenen m/z -Fragmente in einem evakuierten Flugrohr, nachdem die Ionen in einem elektrischen Feld beschleunigt wurden.

In einem vereinfachten Modell mit einer Beschleunigungsspannung U_B ergibt sich aus der kinetischen Energie die Fluggeschwindigkeit v

und Flugzeit t :

$$E_{kin} = zeU_B = \frac{1}{2}m_{ion}v^2 \quad (2.17)$$

$$\Rightarrow v = \sqrt{\frac{2eU_B}{m_U} \left(\frac{m}{z}\right)^{-1}} \quad (2.18)$$

$$\Rightarrow t = \frac{L_{ToF}}{\sqrt{\frac{2eU_B}{m_U}}} \sqrt{\frac{m}{z}} \quad (2.19)$$

Dabei ist z die Ladungszahl, e die Elementarladung, $m_{ion} = m \cdot m_U$ die Masse des beschleunigten Ions, m_U die atomare Masseneinheit, m die Massenzahl und L_{ToF} die Länge der Flugstrecke.

Die Flugzeit ist proportional zur Wurzel des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses. Mit einem ToF-MS nimmt man ein Flugzeitspektrum auf, dass sich in ein Massenspektrum umrechnen lässt. Da bei realen Time-of-Flight (ToF)-Massenspektrometer (MS)-Systemen die Beschleunigung nicht nur auf einer Spannung U_B beruht, ist eine einfache Umrechnung wie mit Gl. (2.19) nicht möglich. Stattdessen nutzt man eine Massenkalisierung mit einem Stoff, dessen Massenspektrum sich über einen großen Bereich erstreckt und bekannt ist. Im verwendeten System werden vier Signale²² von Perfluorotributylamine, CAS 311-89-7 (PFTBA) als Kalibriersubstanz verwendet.

Die Signalbreite²³, die möglichst gering sein sollte, um benachbarte m/z -Werte unterscheiden zu können, wird durch unterschiedliche Phänomene vergrößert, die zum Teil kompensiert werden können. Im Anhang E wird näher darauf eingegangen.

²²Die Signale für $m/z = 68,995$, $m/z = 130,992$, $m/z = 218,986$ und $m/z = 501,971$ werden für die Massenkalisierung verwendet.

²³typische Signalbreiten in einem Flugzeitspektrum betragen 1 ns bis 5 ns

2.5.3. Ionendetektor

Die Verwendung eines Flugzeit-Analysator erfordert eine schnelle Detektion mit hoher zeitlicher Auflösung im Nanosekundenbereich. Diese Detektion der Fragmentionen erfolgt an einer Mikrokanalplatte²⁴ [39, 40]. Diese Detektoren bestehen aus ca. 0,1 mm dicken Glasplatten mit hexagonal angeordneten Kanälen. Die Innenseite der Kanäle sind mit Halbleitern beschichtet und die Stirnseiten der Platte tragen eine Metallbeschichtung als Elektroden. Die Kanäle sind gegenüber der Flächennormalen der Glasplatte mit 5° bis 12° geneigt und besitzen einen Durchmesser im Bereich von 1 µm bis 25 µm, siehe Abb. 2.6.

Die am Detektor eintreffenden Fragmentionen treffen auf die halbleiterbeschichteten Kanalwände, wodurch Elektronen durch den Stoßprozess freigesetzt werden. Zwischen den beidseitigen Metallbeschichtungen der MCP liegt eine Spannung an, durch die die freigesetzten Elektronen beschleunigt werden. Bei weiteren Trefferereignissen von beschleunigten Elektronen auf die Halbleiterwände kommt es zu einer weiteren Elektronenfreisetzung. Insgesamt wird ein ganzer Elektronenschauer erzeugt, der an einer hinter der MCP angeordneten Elektrode gemessen wird.

Um die Elektronenausbeute pro auftreffenden Ion weiter zu erhöhen wird hinter der MCP eine um 180° gedrehte zweite MCP angeordnet, so dass die Kanäle der beiden Platten im Querschnitt ein V-förmigen Winkel bilden. Diese Anordnung wird auch Chevron-Anordnung genannt. Längere Kanäle, und damit dickere Glasplatten, würden auch die Elektronenausbeute erhöhen, aber auch die Totzeit würde sich deutlich vergrößern.

²⁴engl. Microchannel Plate (MCP)

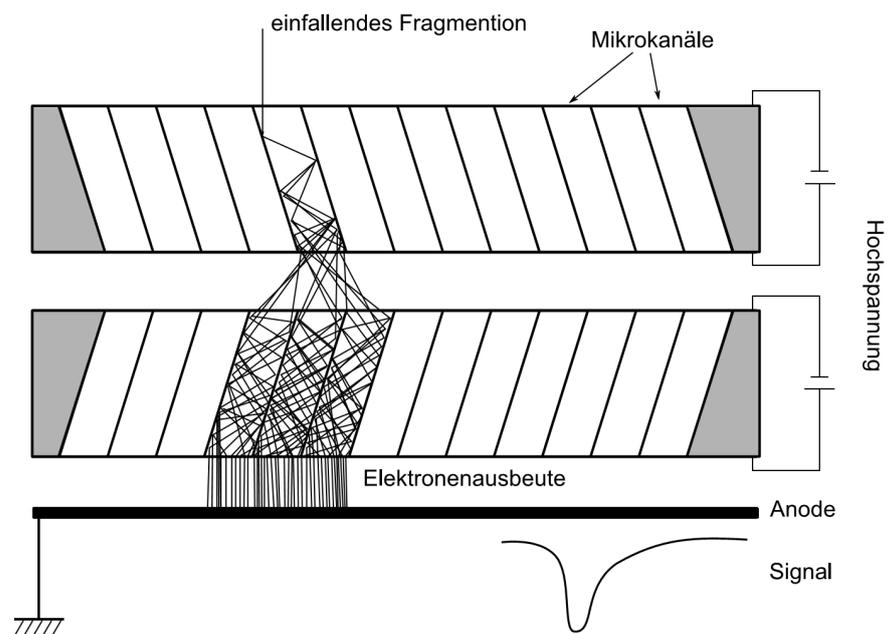


Abbildung 2.6.: Aufbau eines Ionendetektors mit Mikrokanalplatten (MCP) in Chevron-Anordnung, nach [40]

2.6. Auswertung

In diesem Abschnitt werden einige verwendete mathematische Methoden vorgestellt, die zur Auswertung der Messungen herangezogen werden. Zunächst wird die Hintergrundbereinigung des Chromatogramms beschrieben und auf die Dekonvolution von Massenspektren eingegangen. Anschließend wird die Bestimmung der Detektionsgrenzen mit der Hilfe des Vorhersagebandes einer Kalibriergeraden erläutert. In den Anhängen D bis H sind weitere Methoden, wie die lineare Regression, aufgeführt.

2.6.1. Hintergrundbereinigung und Dekonvolution

Die mit dem TD-GC-ToF-MS gewonnenen Daten werden zur Auswertung aufbereitet.

Mit einer dynamischen Hintergrundbereinigung wird der störende Hintergrund im Chromatogramm und im Massenspektrum reduziert und das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert. Diese Bereinigung erfolgt durch einen Hochpass-Filter, mit dem der sich langsam ändernde Hintergrund von den sich schnell ändernden Signalen trennen lässt, siehe Abb. 2.7. Der Algorithmus ist Bestandteil der Software des ToF-MS-Systems.

In einem weiteren Aufbereitungsschritt werden nicht vollständig getrennte chromatographische Signale entfaltet²⁵, so dass die Massenspektren von zusammen eluierenden Stoffen rekonstruiert werden können, siehe Abb. 2.8.

Bei der Verwendung eines GC-MS-Systems mit einem ToF-MS bzw. einem Quadrupol-MS im Full-Scan-Mode, liegt nicht nur eine Mess-Funktion $h(t)$ vor. Für jeden m/z -Wert im gemessenen Bereich liegt eine Funktion $h_i(t)$, auch Ionenspur genannt, vor, wobei i ein Index für den m/z -Werte ist. Damit liegt ein Vektor $\mathbf{h}(t)$ vor.

²⁵dekonvolutiert

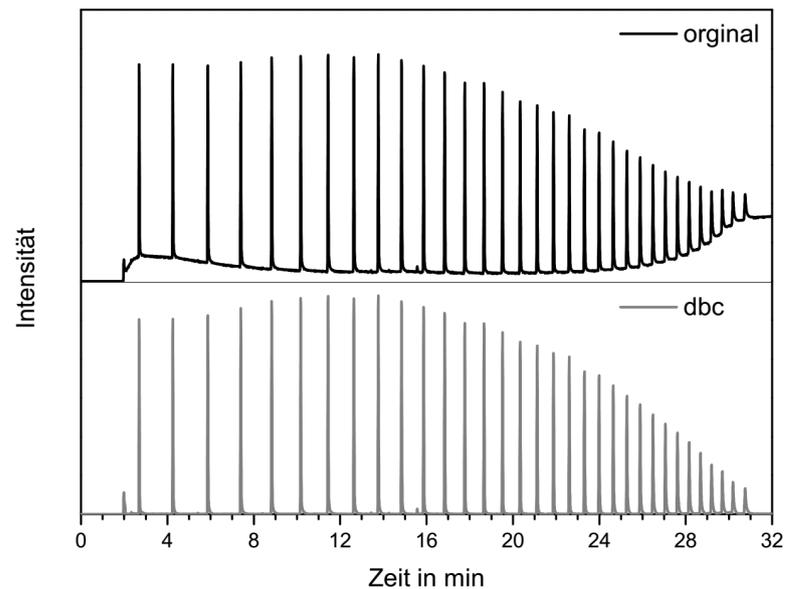


Abbildung 2.7.: Beispiel für die dynamische Hintergrundbereinigung (auf engl. dynamic background compensation (dbc)) anhand eines Chromatogramms eines C_8 - C_{40} -Standards. Im unbearbeiteten Chromatogramm (oben) ist ein deutlicher Anstieg des Untergrundes, z.B. in Folge des Säulenblutens, sichtbar. Dieses kann mit der dynamischen Hintergrundbereinigung (unten) entfernt werden, was die weitere Bearbeitung der Signale vereinfacht.

Die Dekonvolution nutzt die verschiedenen Ionenspuren $h_i(t)$, um die Massenspektren von chromatographisch nicht vollständig getrennten Substanzen wie folgt zu rekonstruieren:

1. Detektion der Peaks und Festlegung von Retentionszeitfenstern; innerhalb der Zeitfenster findet die Dekonvolution statt.
2. Bestimmung signifikanter m/z -Spuren über das Verhältnis der Varianz zum Mittelwert. Ionenspuren mit einem hohen Verhältnis tragen am meisten zu einem chromatographischen Signal im Zeitfenster bei.
3. Mittels Principal Component Analysis (PCA) werden die signifikanten Ionenspuren ermittelt, die am wenigsten miteinander korrelieren. Diese spezifischen Ionenspuren gehören zu verschiedenen Substanzen innerhalb des Zeitfensters und sie bilden eine erste Näherung des Elutionsprofils.
4. Die weiteren Ionenspuren werden mit den verschiedenen Elutionsprofilen verglichen. Aus den korrelierenden Ionenspuren wird ein Spektrum gebildet und ein neues Elutionsprofil erstellt.
5. Der letzte Schritt wird solange wiederholt, bis der Iterationsfehler einen bestimmten Wert erreicht. Der Iterationsfehler ist die Differenz aus dem Total Ion Count (TIC) und seine Rekonstruktion aus den berechneten Elutionsprofilen.

2.6.2. Bestimmung der Detektionsgrenze

Die Detektionsgrenze bezeichnet die niedrigste mit einer gewissen Sicherheit nachweisbare Menge bzw. Konzentration eines Stoffes. Man unterscheidet dabei drei Begriffe:

- die Nachweisgrenze

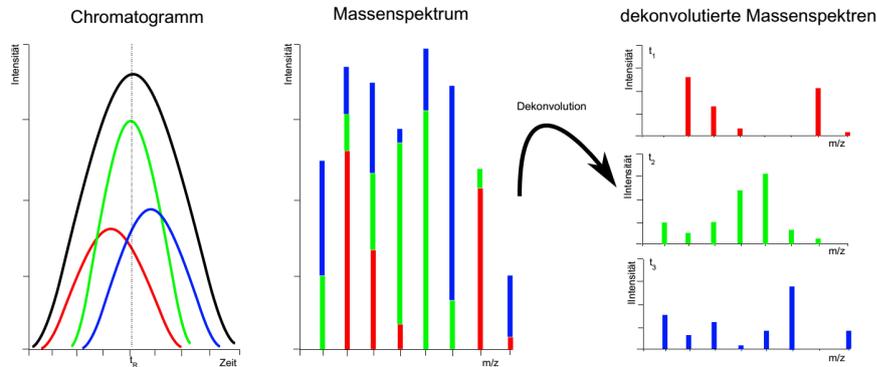


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung der Dekonvolution von drei überlagerten Signalen.

- die Erfassungsgrenze
- die Bestimmungsgrenze

Eine einfache Definition der Detektionsgrenzen erfolgt über das Signal-Rausch-Verhältnis [39]. Wenn dieses Verhältnis einen bestimmten Mindestwert annimmt, so wird die zugehörige gemessene Konzentration als Detektionsgrenze angenommen. Für die Erfassungsgrenze sind Signal-Rausch-Verhältnisse von 3 bis 6 üblich und für die Bestimmungsgrenze Werte größer 10.

Aufgrund der dynamischen Hintergrundbereinigung wird das Rauschen im Wesentlichen entfernt, so dass in diesem Falle keine Definition des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses möglich ist.

Ein andere Methode, die in dieser Arbeit verwendet wird, ist die Bestimmung der Grenzen über die Vorhersagebänder, die man bei der Kalibrierung über die lineare Regression (Anhang G) bestimmt [39, 41, 42].

Konfidenz- und Vorhersageband

Das Konfidenzband gibt den Bereich um die angepasste Gerade an, innerhalb dem sich die wahre Gerade mit der Wahrscheinlichkeit $(1 - \alpha)$ vollständig befindet. Es wird berechnet durch:

$$KB(y) = y \pm t\sqrt{\text{Var}(y)} \quad (2.20)$$

Dabei ist $t = t_{1-\frac{\alpha}{2}, f=n-2}$ die Student-t-Verteilung zum Signifikanzniveau α ²⁶ und den Freiheitsgrad $f = n - 2$. Die Größe n gibt die Anzahl der Messpunkte für die lineare Regression an. Die Varianz $\text{Var}(y)$ bestimmt sich zu:

$$\text{Var}(y) = \text{Var}(\hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x) \quad (2.21)$$

$$= \text{Var}(\hat{\beta}_0) + \text{Var}(\hat{\beta}_1)x^2 + 2x\text{Cov}(\hat{\beta}_0, \hat{\beta}_1) \quad (2.22)$$

$$= s_e^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{Q_{xx}} \right) \quad (2.23)$$

Die Gleichung (2.23) gilt für die Methode der kleinsten Quadrate.

Das Vorhersageband gibt den Bereich an, innerhalb dem weitere Messungen zu der Konzentration x_d , aus der selben Zufallszahlenverteilung mit der Wahrscheinlichkeit $(1 - \alpha)$ liegen. Das Vorhersageband ist immer breiter als das Konfidenzband und wird analog zu Gl. (2.20) bestimmt, wobei die Varianz der Anpassungsgeraden $\text{Var}(y)$ ersetzt wird durch die Varianz der Residuen am Punkt x_d . Für diese Varianz gilt:

$$\text{Var}(y_d - (\hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_d)) = \text{Var}(y_d) + \text{Var}(\hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_d) \quad (2.24)$$

$$= \frac{s_e^2}{m} + s_e^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{(x_d - \bar{x})^2}{Q_{xx}} \right) \quad (2.25)$$

Dabei ist m die Anzahl der Wiederholungsmessungen zur Bestimmung von y_d . Das Vorhersageband ergibt sich für die Methode der kleinsten

²⁶ $1 - \frac{\alpha}{2}$ für zweiseitige Entscheidungen

Quadrate²⁷ zu

$$VB(y) = y \pm ts_e \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{Q_{xx}}} \quad (2.26)$$

Für die gewichtete lineare Anpassung²⁸ ergibt sich dieselbe Formel mit den entsprechenden gewichteten Größen.

$$VB_w(y) = y \pm ts_{e,w} \sqrt{\frac{1}{w} + \frac{1}{\sum_{i=1}^n w_{yi}} + \frac{(x - \bar{x}_w)^2}{Q_{xx,w}}} \quad (2.27)$$

Dabei ist w das Gewicht bei den jeweiligen Punkten x . Da dieses nicht für alle x bekannt ist, wird w entweder gleich Eins gesetzt, oder die Gewichte der Messpunkt werden gegen x aufgetragen und mit einer einfachen Funktion (z.B. einer Geraden) angepasst, um damit die unbekannt Gewichte für alle x im Messbereich zu bestimmen.

Das Vorhersageband kann zur Bestimmung der Detektionsgrenze benutzt werden.

Detektionsgrenze

Über die beiden Vorhersagebänder, siehe Gl. (2.26) und Gl. (2.27), lässt sich das kritische Limit $x = L_C$ (identisch mit der Nachweisgrenze) und das Detektionslimit $x = L_D$ (identisch mit der Erfassungsgrenze) bestimmen. In Abb. 2.9 ist dies graphisch dargestellt. Es handelt sich dabei um einen zweiseitigen Test mit den Konfidenzniveaus α und β . Üblicherweise werden α und β gleich gesetzt.

Zunächst wird der Schnittpunkt des oberen $(1 - \alpha)$ -Vorhersagebands mit der y -Achse bestimmt. Dieser Wert stellt die kritische Respons R_C dar.

$$R_C = VB_+(x = 0) = \hat{\beta}_0 + ts_e \sqrt{\frac{1}{w_0} + \frac{1}{\sum_{i=1}^n w_{yi}} + \frac{\bar{x}_w^2}{Q_{xx,w}}} \quad (2.28)$$

²⁷auch die Gleichung (2.25) gilt für die Methode der kleinsten Quadrate.

²⁸engl. Weighted Ordinary Least Square (WOLS)

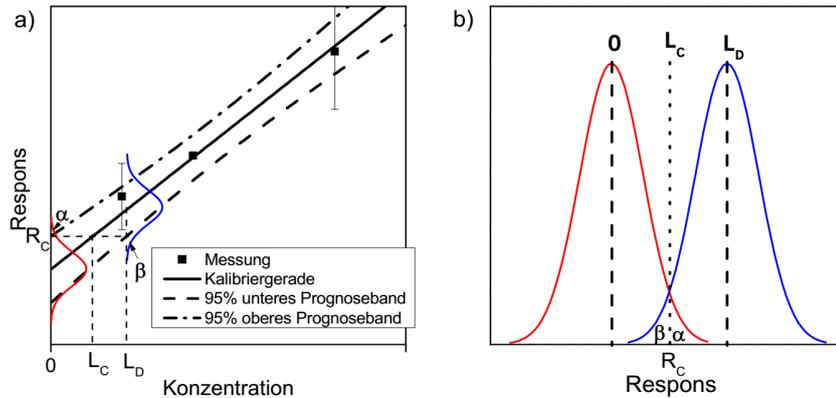


Abbildung 2.9.: Graphische Darstellung der LOD-Bestimmung.

Der dazugehörige x -Wert der angepassten Kalibriergeraden ist das kritische Limit L_C , oder die Nachweisgrenze.

$$L_C = \frac{R_C - \hat{\beta}_0}{\hat{\beta}_1} \quad (2.29)$$

$$= \frac{ts_e}{\hat{\beta}_1} \sqrt{\frac{1}{w_0} + \frac{1}{\sum_{i=1}^n w_{yi}} + \frac{\bar{x}_w^2}{Q_{xx,w}}} \quad (2.30)$$

Das Gewicht w_0 ist dabei das Gewicht bei $x = 0$. Für das kritische Limit L_C liegt die Respons des Mess-Systems mit einer Wahrscheinlichkeit von $(1 - \alpha)$ unter dem oberen Vorhersageband, aber nur mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % über dem unteren Vorhersageband. Mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % wird eine Probe mit Analyt als Blindprobe²⁹ oder falsch-negativ bestimmt.

Aus diesem Grund bestimmt man den Schnittpunkt der kritischen Respons R_C mit dem unteren Vorhersageband VB_- , was das Detektions-

²⁹Probe, die den Zielanalyten nicht enthält

limit L_D , oder die Erfassungsgrenze, liefert, für das die Wahrscheinlichkeit der Unterschätzung auf den Wert β reduziert wird.

$$VB_-(x = L_D) = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 L_D - ts_e \sqrt{\frac{1}{w_D} + \frac{1}{\sum_{i=1}^n w_{yi}} + \frac{(L_D - \bar{x}_w)^2}{Q_{xx,w}}} \quad (2.31)$$

$$R_C = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 L_D - ts_e \sqrt{\frac{1}{w_D} + \frac{1}{\sum_{i=1}^n w_{yi}} + \frac{(L_D - \bar{x}_w)^2}{Q_{xx,w}}} \quad (2.32)$$

Dabei ist w_D das Gewicht am Detektionslimit. Da dieses Gewicht w_D , sowie das Gewicht w_0 , unbekannt sind, setzt man diese entweder gleich Eins³⁰ oder man passt eine Funktion für die Gewichte $w(x)$ an. Der zweite Fall führt dazu, dass die Gl. (2.31) nicht nach der Größe $x = L_D$ aufgelöst werden kann und man auf eine numerische Lösung angewiesen ist.

Mit $w = 1$ kommt man nach einigen Umformungsschritten für das Detektionslimit L_D zu dem Ergebnis:

$$L_D = \frac{2t^2 s_e^2 \left(\frac{\bar{x}_w}{Q_{xx,w}} - \sqrt{1 + \frac{1}{\sum_{i=1}^n w_{yi}} + \frac{(L_D - \bar{x}_w)^2}{Q_{xx,w}}} \right)}{\frac{t^2 s_e^2}{Q_{xx,w}} - \hat{\beta}_0} \quad (2.33)$$

Die Bestimmungsgrenze L_Q , die kleinste noch quantifizierbare Menge, stellt noch eine zusätzliche Bedingung. Die relative Messunsicherheit $\frac{\Delta L_Q}{L_Q}$ soll einen bestimmten Wert nicht überschreiten.

$$\frac{\Delta L_Q}{L_Q} = \frac{1}{k} \quad (2.34)$$

Üblicherweise wird $k = 3$ gesetzt, die relative Messunsicherheit an der Bestimmungsgrenze soll damit kleiner 33,3% sein. Die Messunsicherheit ΔL_Q ergibt sich aus dem halben Abstand der Vorhersagebänder in

³⁰In diesem Fall wird für die Berechnung des Vorhersagebands das Gewicht w für alle x gleich Eins gesetzt, so dass der Term $\frac{1}{w}$ unter der Wurzel in Gl. (2.27) den Wert Eins annimmt.

x -Richtung bei dem $y = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 L_Q$ gilt. Damit ergibt sich für die Bestimmungsgrenze nach [42]:

$$L_Q = \frac{k}{\hat{\beta}_1} t_{se} \sqrt{\frac{1}{w} + \frac{1}{\sum_{i=1}^n w_{yi}} + \frac{(L_Q - \bar{x}_w)^2}{Q_{xx,w}}} \quad (2.35)$$

Diese quadratische Gleichung liefert die beiden Lösungen

$$L_{Q1,2} = \frac{-V \pm \sqrt{V^2 - UW}}{U} \quad (2.36)$$

mit

$$U = \frac{1}{Q_{xx,w}} - \frac{\hat{\beta}_1^2}{k^2 t^2 s_e^2} \quad (2.37)$$

$$V = -\frac{\bar{x}_w}{Q_{xx,w}} \quad (2.38)$$

$$W = \frac{1}{w} + \frac{1}{\sum_{i=1}^n w_{yi}} + \frac{(\bar{x}_w)^2}{Q_{xx,w}} \quad (2.39)$$

Für das Gewicht w ist hier das Gewicht an der Bestimmungsgrenze einzusetzen. Da diese in der Regel auch unbekannt ist, gelten dieselben Anmerkungen wie bei der Erfassungsgrenze.

Für die Ermittlung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, sowie für die Vorhersagebänder, wird das Gewicht $w = 1$, für alle x -Werte, gesetzt.

Kapitel 3.

Material und Methoden

In diesem Kapitel werden die benutzten Geräte, Chemikalien und Methoden vorgestellt.

3.1. Auswahl von Simulantien für chemische Kampfstoffe

Die hohe Toxizität von chemischen Kampfstoffen macht es nötig, ungefährlichere Ersatzstoffe, im folgenden Simulantien genannt, zu nutzen, die möglichst ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften besitzen [43].

Anhand einer Literaturrecherche wurden zunächst verschieden potentielle Simulantien ermittelt, die in Veröffentlichungen zur Detektion von chemischen Kampfstoffen verwendet wurden. Dabei erfolgte eine Beschränkung auf Simulantien für den Hautkampfstoff Senfgas, die G-Nervenkampfstoffe und VX.

Für die Messung der Stoffe in der Gasphase ist die Eigenschaft der Flüchtigkeit, also der Dampfdruck, entscheidend. Diese sollten möglichst nahe bei denen der chemischen Kampfstoffe liegen. Da die Messung über die Anreicherung mittels Adsorption/Desorption erfolgt, ist neben der Flüchtigkeit auch die Molekülgröße wichtig, da diese die Diffusion beeinflusst. Für die Gaschromatographie wiederum ist die Flücht-

tigkeit entscheidend. Die chemische Struktur spielt eine wichtige Rolle, da verschiedene funktionale Gruppen die Sorptionseigenschaften mit beeinflussen.

Für die Verdampfbarkeit der Simulantien ist die Flüchtigkeit, in Form des Siedepunktes und des Dampfdruckes, ein wichtiger Indikatoren. Die Verdampfbarkeit beeinflusst die Probenerzeugung, die Thermodesorption und die Gaschromatographie. In Tabelle 3.2 sind Siedetemperatur und Dampfdruck für die potentiellen Simulantien und die entsprechenden Kampfstoffe gelistet.

Methylsalicylat hat einen ähnlich hohen Siedepunkt wie Senfgas, hat dabei aber einen etwas geringeren Dampfdruck. 2-Chlorethyl Ethylsulfid (CEES) und Chlorethyl Phenylsulfid (CEPS) haben deutlich niedrigere bzw. höhere Siedepunkte und entsprechend höhere und niedrigere Dampfdrücke. Die Dampfdrücke der G-Kampfstoff-Simulantien befinden sich alle im Bereich des Dampfdrucks von Soman. Ähnliches gilt für den Siedepunkt. Die Siedepunkte von Malathion und Parathion sind größer als die von VX und die Dampfdrücke sind zwei Größenordnungen niedriger.

Ein Maß für das Adsorptions- und Desorptionsverhalten der unterschiedlichen Stoffe sind die Verteilungskoeffizienten in den verschiedenen Medien Oktanol, Wasser und Luft. Insbesondere ist der Oktanol-Luft-Verteilungskoeffizient K_{OL} interessant für die Adsorption der Substanzen aus der Gasphase. Ein Simulant sollte einen möglichst ähnlichen Verteilungskoeffizient wie der entsprechende Kampfstoff aufweisen.

Allerdings ist die Datenlage für diesen Verteilungskoeffizienten nicht sehr umfangreich. Jedoch lässt sich der Oktanol-Luft-Verteilungskoeffizient K_{OL} aus dem Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{OW} und der dimensionslosen Henry-Konstante K_H berechnen, die einem Luft-Wasser-Verteilungskoeffizienten entspricht [44].

$$K_{OL} = \frac{K_{OW}}{K_H} \quad (3.1)$$

Verteilungskoeffizienten werden oft mit dem dekadischen Logarithmus

3.1. Auswahl von Simulanten für chemische Kampfstoffe

dargestellt. In diesem Falle vereinfacht sich die Division zu einer Subtraktion.

$$\log K_{OL} = \log K_{OW} - \log K_H \quad (3.2)$$

In Tabelle 3.2 sind die Logarithmen der drei Verteilungskoeffizienten aufgelistet, wobei sich $\log K_{OL}$ aus der Gleichung (3.2) ergibt.

Methylsalicylat und CEPS haben einen ähnlichen K_{OL} -Wert wie das Senfgas. Bei den Nervenkampfstoffen haben Diisopropyl Methylphosphonat (DIMP) und Dimethyl Methylphosphonat (DMMP) einen ähnlichen K_{OL} -Wert wie Sarin, während dieser Wert bei TEP nahe am Wert von Soman liegt. Von den betrachteten potentiellen Simulantien hat keiner einen Verteilungskoeffizienten nahe dem von Tabun. Malathion und Parathion besitzen beide einen ähnlich großen Verteilungskoeffizienten wie VX.

Aufgrund der Vergleiche der verschiedenen Parameter wurden die folgenden Simulantien gewählt.

Als Simulant für Senfgas wird MSal benutzt. Es hat zwar eine andere Struktur, aber wichtige chemisch-physikalische Eigenschaften, wie Siedetemperatur, Molmasse und K_{OL} , sind denen von Senfgas ähnlich. Für die G-Kampfstoffe wurden DMMP, DEMP und TEP als Ersatzstoffe ausgewählt. In ihren Eigenschaften entsprechen sie am ehesten den Kampfstoffen Sarin und Soman. Für VX wurde der Simulant Malathion gewählt. Abb. 3.1 zeigt die Strukturformeln der verwendeten Simulantien.

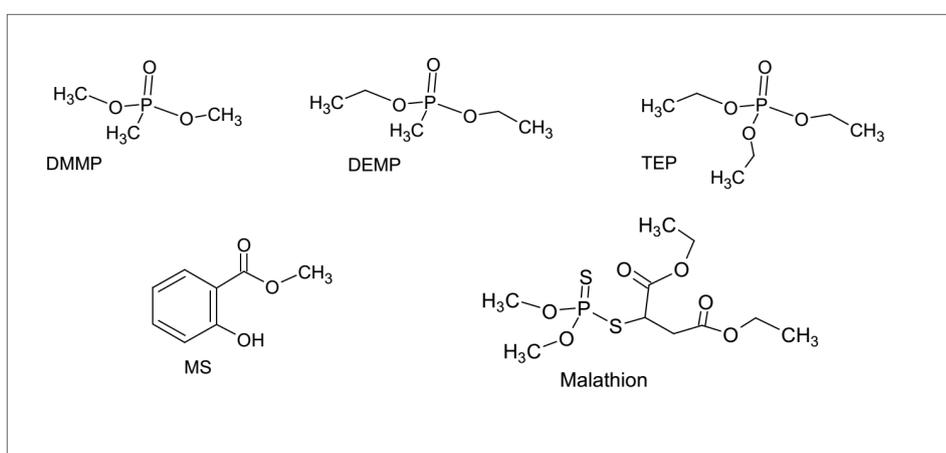


Abbildung 3.1.: Strukturformeln der verwendeten Simulantien

Tabelle 3.1.: Chemisch-physikalische Eigenschaften von chemischen Kampfstoffen und Simulantien (Teil 1)

Substanz	Kürzel	Formel	CAS	M [g mol ⁻¹]
Senfgas	HD	C ₄ H ₈ Cl ₂ S	505-60-2	159,08
Methylsalicylat	MSal	C ₈ H ₈ O ₃	119-36-8	152,15
2-Chlorethyl Ethylsulfid	CEES	C ₄ H ₉ ClS	693-07-2	124,63
Chlorethyl Phenylsulfid	CEPS	C ₈ H ₉ ClS	5535-49-9	172,67
Tabun	GA	C ₅ H ₁₁ N ₂ O ₂ P	77-81-6	162,13
Sarin	GB	C ₄ H ₁₀ FO ₂ P	107-44-8	140,10
Soman	GD	C ₇ H ₁₆ FO ₂ P	96-64-0	182,17
Diisopropyl Methylphosphonat	DIMP	C ₇ H ₁₇ O ₃ P	1445-75-6	180,19
Dimethyl Methylphosphonat	DMMP	C ₃ H ₉ O ₃ P	756-79-6	124,08
Triethyl Phosphate	TEP	C ₆ H ₁₅ O ₄ P	78-40-0	182,16
Diethyl Ethylphosphonate	DEEP	C ₆ H ₁₅ O ₃ P	78-38-6	166,16
Diethyl Methylphosphonate	DEMP	C ₅ H ₁₃ O ₃ P	683-08-9	152,13
VX		C ₁₁ H ₂₆ NO ₂ PS	50782-69-9	267,37
Malathion	Mal	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	121-75-5	330,36
Parathion		C ₁₀ H ₁₄ NO ₅ PS	56-38-2	291,26

Tabelle 3.2.: Chemisch-physikalische Eigenschaften von chemischen Kampfstoffen und Simulanten (Teil 2), nach [43] sofern nicht anders angegeben.

Substanz	T_S [°C]	p_D [mbar]	$\log K_{OW}$	$\log K_H$	$\log K_{OL}$
Senfgas	218	0,15	2,41	-3,01	5,42
MSal	223	0,04	2,55	-2,40	4,95
CEES	157	4,53	2,2	-1,82	4,02
CEPS	245 ^a	0,02	3,58	-2,52	6,10
Tabun	248	0,076	0,39	-6,19	6,58
Sarin	158	2,8	0,3	-3,42	3,72
Soman	198	0,53	1,78	-3,72	5,50
DIMP	210 ^a	0,28 ^b	1,03	-2,74	3,77
DMMP	181	0,79 ^b	-0,61	-4,28	3,67
TEP	215	0,52	0,8	-4,21	5,01
DEEP	214 ^a	0,42	0,66	-3,92	4,58
DEMP	194 ^a	0,38 ^b	0,40 ^a	-4,06 ^a	4,46
VX	321 ^a	$9,3 \times 10^{-4}$	2,09	-6,84	8,93
Mal	351 ^a	$5,3 \times 10^{-6}$	2,36	-6,70	9,06
Parathion	375	$8,9 \times 10^{-6}$	3,83	-4,92	8,75

T_S Siedetemperatur; p_D Dampfdruck bei 20 °C; K_{OW} Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient bei 25 °C; K_H dimensionslose Henrykonstante bei 25 °C; K_{OL} Oktanol-Luft-Verteilungskoeffizient bei 25 °C.

^a [45]

^b [46]

3.2. Chemikalien

Die fünf Substanzen DMMP (Dimethyl Methylphosphonat, CAS 756-79-6, Reinheit 97 %, Sigma-Aldrich), DEMP (Diethyl Methylphosphonat, CAS 683-08-9, Reinheit 97 %, Sigma-Aldrich), TEP (Triethylphosphonat, CAS 78-40-0, Reinheit 99,8 %, Sigma-Aldrich), MSal (Methylsalicylat, CAS 119-36-8, Reinheit 99 %, Sigma-Aldrich) und Mal (Malathion, CAS 121-75-5, Sigma-Aldrich) wurden als Simulantien für chemische Kampfstoffe benutzt. Weitere Stoffe, die als Analyten mit verschiedenen Flüchtigkeiten in Vorversuchen benutzt wurden, sind Chloroform (CAS 67-66-3, 99,9 % Aldrich), Ethylbutyrat (CAS 105-54-4, Reinheit 99 %, Aldrich), D-Limonen (CAS 5989-27-5, Reinheit 94 %, Merck-Schuchardt), Myrcen (CAS 123-35-3, Reinheit 85 %, Merck-Schuchardt) und Dekan (CAS 124-18-5, Reinheit 99 %, Sigma-Aldrich).

Des Weiteren wurde Methanol (CAS 67-56-1, Reinheit 99,8 %, Sigma-Aldrich) als Lösemittel benutzt. Es wurde ausgewählt, da Methanol ein niedriges Durchbruchsvolumen von $0,36 \text{ L g}^{-1}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [35] auf Tenax TA, dem verwendeten Adsorbat, besitzt.

3.3. Gasversorgung

Die Gasversorgung besteht aus einer 50 L Druckflasche mit 200 bar Helium des Reinheitsgrades 5.0, sowie einer 50 L Druckflasche mit 200 bar Stickstoff¹ des Reinheitsgrads 5.0, beides von Airliquid bzw. PraxAir. Das Helium wird vor der Verwendung als Trägergas mit einem Filter (VICI Helium Purifier) gereinigt.

Die Druckluftversorgung erfolgt über einen ölfreien Kompressor und folgenden Filtern:

- 2 Wasserabscheidern

¹Stickstoff wird nur zum Spülen des Peltierelementes der Kühlfallen im Thermodesorber TT24-7 verwendet.

- Dreifach-Filter von der Armaturen- und Autogerätefabrik ewo H. Holzapfel GmbH & Co. KG, bestehend aus einem Vor-, Mikro- und Aktivkohlefilter
- Zweifach-Filter von Balston, bestehend aus einem Vor- und einen Koaleszenzfilter
- FT-IR Purge Gas Generator 75-45-12VDC von Whatman
- katalytischer Filter BA-C von M&C TechGroup Germany GmbH

Zu Beginn kam es zeitweise zum Einsatz eines Kompressors mit Öl, was sich negativ auf die Messungen niedergeschlagen hat. Spuren des Öls konnten auch noch lange Zeit danach in der Druckluft festgestellt werden. Insbesondere das Vorhandensein von Spuren eines Weichmachers, Dibutylphthalat, CAS 84-74-2 (DBP), führte zu Schwierigkeiten bei der Messung des Simulants Malathion.

3.4. Probenerzeugung

Zur Erzeugung von geringen Konzentrationen der Analyten in der Gasphase wurden zwei verschiedene Geräte getestet, die auf unterschiedlichen Prinzipien basieren.

3.4.1. Permeationsofensystem POS

Das Permeationsofensystem Calibrator CMK der Firma MCZ GmbH dient zur Herstellung definierter Gaskonzentrationen der zu untersuchenden Simulantien in Luft.

Das Permeationsofensystem (POS), siehe Abbildung 3.2, besteht aus zwei Öfen, die auf eine konstante Temperatur von 50 °C bis 120 °C geheizt werden können. In diesen befindet sich ein oder mehrere Gefäße, die jeweils einen der flüssigen Analyten, in reiner unverdünnter Form,

enthalten und mit einem semi-permeablen Verschluss aus einer bis drei 0,1 mm dicken Teflonscheiben versehen sind. Alternativ lassen sich die Gefäße mit einem langen und dünnen Kapillarrohr versehen, durch das die Substanzen langsam hindurch diffundieren können.

Die Öfen werden kontinuierlich mit einem konstanten Fluss von je $J_O = 150 \text{ ml min}^{-1}$ Druckluft gespült, wodurch die freigesetzten Analyten in eine Mischkammer befördert werden, wo die Konzentration in einer Stufe, mit einem Verdünnungsfluss von maximal $J_V = 9,71 \text{ min}^{-1}$ weiter verdünnt werden kann.

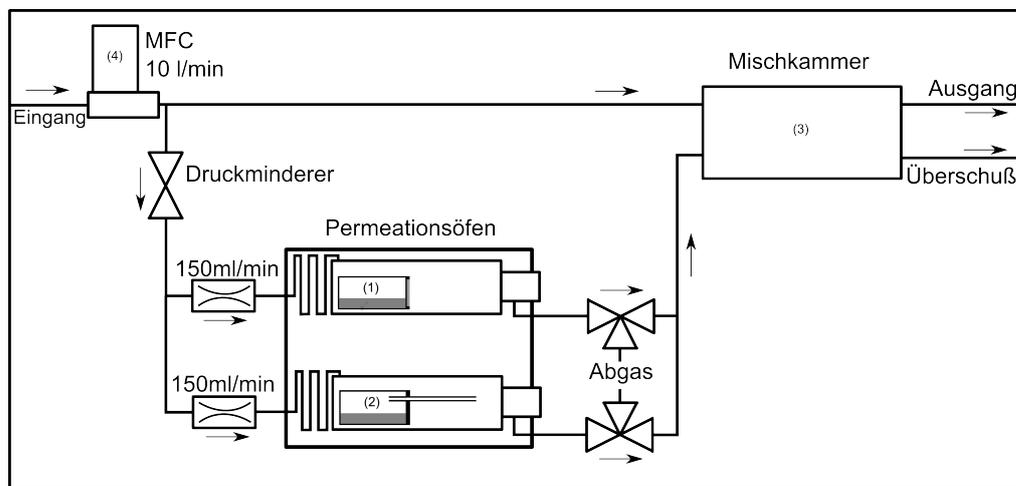


Abbildung 3.2.: Schema des Permeationsofensystem Calibrator CMK der Firma MCZ GmbH. In zwei mit Luft durchspülten Öfen befinden sich ein oder mehrere Permeations- (1) bzw. Diffusionsgefäße (2). In diesen Gefäßen befindet sich der Analyt in Reinform. In einer dahinter liegenden Mischkammer (3) wird die Probe mit einem zusätzlichen Luftstrom verdünnt. Die gesamte Luftversorgung erfolgt über ein MFC (4).

Die in einem Anreicherungssystem gesammelte Masse m_S ergibt sich

aus:

$$m_S = c \cdot J_S \cdot t_S \quad (3.3)$$

Dabei ist J_S der Fluss der Probe in das Anreicherungssystem und t_S die Dauer des Sammelns. Für eine typische Massenverlustrate von $q = 10 \text{ ng min}^{-1}$, den oben genannten maximalen Flüssen J_O und J_V , einem Probefluss $J_S = 500 \text{ ml min}^{-1}$ und einer Sammelzeit $t_S = 5 \text{ min}$ ergibt sich eine gesammelte Masse m_S von rund 2,5 ng.

3.4.2. Spritzenpumpen-System SPS

Das Spritzenpumpensystem HovaCal 3435SP-VOC, IAS GmbH, stellt eine Alternative zu dem oben beschriebenen POS dar [29]. Es beruht auf der Spritzenpumpenmethode zur Erzeugung geringer Konzentrationen von Analyten in Luft.

Zwei gasdichte Mikroliterspritzen mit einem Fassungsvermögen von je 12,5 µl die mittels Schrittmotoren gegenläufig Probe aus einem Vorratsgefäß aufziehen bzw. in einen Verdampfer bei einer Temperatur von 60 °C bis 180 °C eindosieren, ermöglichen es geringe definierte Mengen von Analyten in flüssiger Form bereitzustellen. Dabei sind sehr geringe Förderraten bis hinunter zu 250 nl min⁻¹ möglich.

Im Verdampfer wird die eindosierte Probe verdampft und mit einem kontrollierten Luftstrom von 2000 ml min⁻¹ bis 5000 ml min⁻¹ vermischt.

Über eine beheizte Kapillare² gelangt die verdünnte Probe in zwei weitere Verdünnungsstufen, mit zwei MFCs³, wobei die beiden Verdünnungsstufen wiederum auch über eine Kapillare⁴ miteinander verbunden sind. Die Überschussausgänge sind mit Vordruckreglern versehen, die eine feste Druckdifferenz von je 200 mbar zwischen den insgesamt

²variabel umschaltbar zwischen zwei Flüssen von rund 6 ml min⁻¹ und rund 50 ml min⁻¹

³250 ml min⁻¹ bis 5000 ml min⁻¹

⁴rund 25 ml min⁻¹

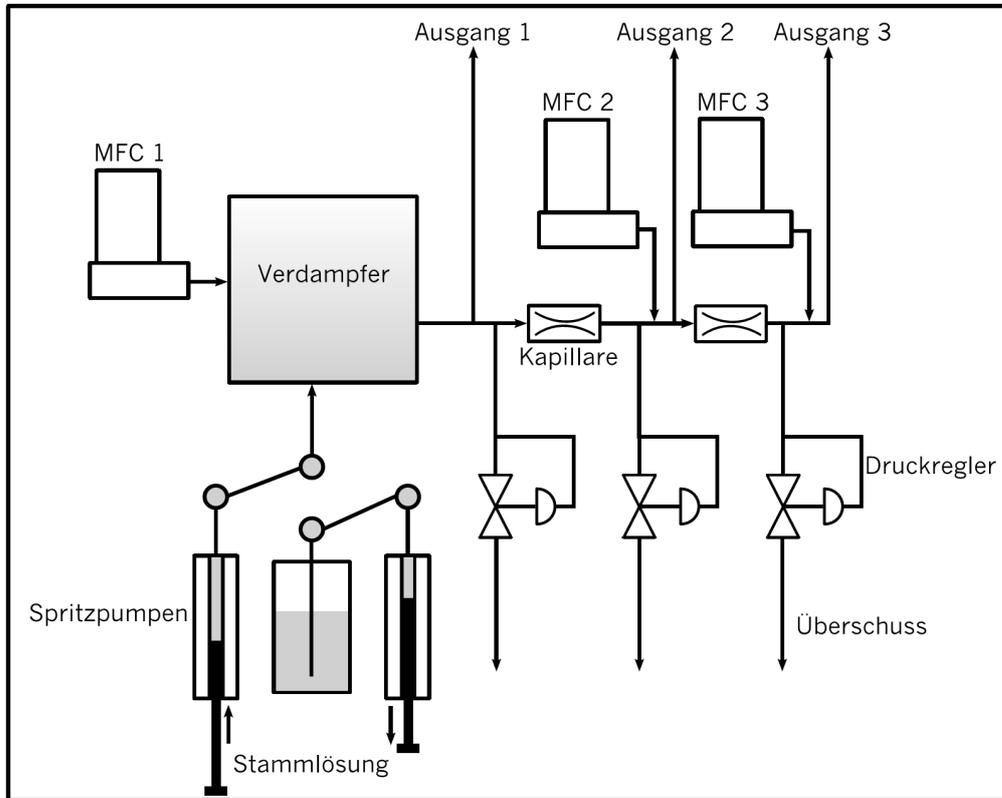


Abbildung 3.3.: Schema des Spritzenpumpen-Systems HovaCal 3435SP-VOC der Firma IAS GmbH. Zwei Spritzen injizieren abwechselnd eine Stammlösung in einen Verdampfer. Dort werden die dann gasförmigen Analyten mit sauberer Druckluft vermischt. Über beheizte Kapillaren wird das Stoff-Luft-Gemisch für die Verdünnung weiter transportiert. An drei Ausgängen lassen sich die unterschiedlich verdünnten Gasmische abgreifen.

drei Verdünnungsstufen herstellen, so dass die Kapillarflüsse konstant sind.

Damit ist eine sehr starke Verdünnung bis zu einem Faktor von 100 000 möglich. Damit steht, im Vergleich zum Permeationsofen, ein wesentlich größerer dynamischer Bereich zur Verfügung. Außerdem ist es nicht nötig, wie beim Permeationsofen, Reinsubstanzen in das Vorratsgefäß zu füllen. Es ist möglich, die eigentlichen Analyten in einer Lösung zur Verfügung zu stellen. Dadurch ist es möglich, sehr geringe Konzentrationen von weniger als 1 ppt herzustellen.

Auf diese Weise lässt sich von einem Analyten, der mit einer Konzentration c_A von $0,001 \text{ mg ml}^{-1}$ in Methanol⁵ gelöst ist, in der ersten Stufe eine Konzentration c_1 von $4 \mu\text{g m}^{-3}$ bei einem Verdünnungsfluss $J_1 = 2500 \text{ ml min}^{-1}$ erzielen. Dies entspräche bei einem Probenvolumen von 2,5 l einer Masse von 10 ng, die mit dem Detektor nachgewiesen werden könnten. In der zweiten Stufe lässt sich diese Konzentration bis auf $c_2 = 4,8 \text{ ng m}^{-3}$ verdünnen⁶, was 12 pg im Mess-System entspricht. Mit der dritten Verdünnungsstufe wären noch niedrigere Konzentrationen möglich, doch wären diese mit dem verwendeten Mess-System nicht mehr nachweisbar.

3.4.3. Injektion auf Desorptionsröhrchen

Die Injektion von verdünnter Analyt-Lösung auf ein Desorptionsröhrchen dient zur unabhängigen Überprüfung der Kalibriermessungen mit dem POS und SPS [47, 48]. Dafür wird eine kleine Menge von 0,5 μl bis 2 μl der Analyt-Lösung mit einer Mikroliterspritze in ein Desorptionsröhrchen injiziert.

Die verwendeten Desorptionsröhrchen von Markes Ltd. bestehen aus Glas⁷ mit einer Verjüngung auf einer Seite. An dieser Stelle befindet sich

⁵ $\rho_L = 0,79 \text{ g ml}^{-1}$, $M_L = 32,04 \text{ g mol}^{-1}$

⁶ $J_2 = 5000 \text{ ml min}^{-1}$ und $J_{Kap1} = 6 \text{ ml min}^{-1}$

⁷ 89 mm lang, 6,4 mm Außendurchmesser

eine kleine Menge Glaswolle, bevor ein ca. 1 cm langes Bett von Tenax TA (≈ 50 mg) folgt, dass wiederum von Glaswolle eingeschlossen wird. Zwei Federn fixieren das Adsorbent.

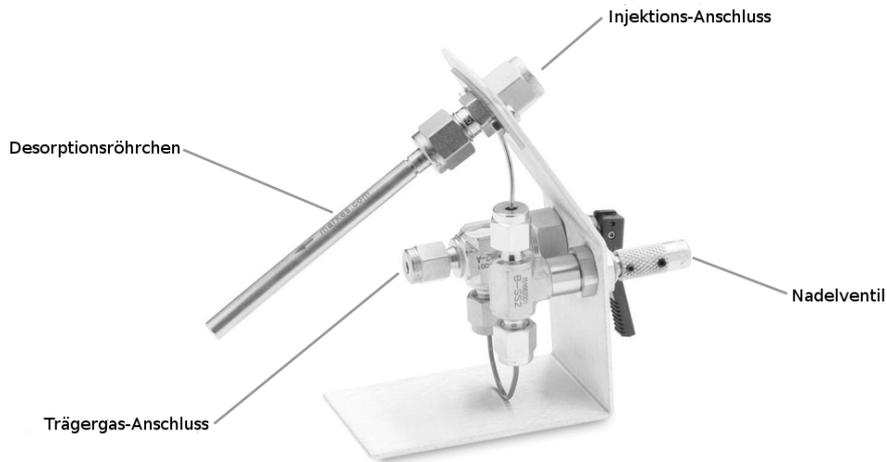


Abbildung 3.4.: Calibration Solution Loading Rig (CSLR) mit Desorptionsröhrchen aus Edelstahl für Kontrollmessungen, aus [48].

Das Aufspritzen erfolgt mit einem kalten Injektor, Calibration Solution Loading Rig von Markes Ltd., der mit Helium gespült wird, siehe Abbildung 3.4. Nach der Injektion wird für eine bestimmte Zeit das Desorptionsröhrchen gespült. Dadurch ist es möglich, geeignet gewählte Lösemittel wieder vollständig von dem Adsorbens zu entfernen, während die interessierenden Probesubstanzen in dem Desorptionsröhrchen verbleiben.

3.5. Das Mess-System

3.5.1. Ansprüche an ein Mess-System

Die Ansprüche an ein Mess-System zum Nachweis chemischer Kampfstoffe sind vielfältig. Sie müssen eine große Bandbreite verschiedener Stoffe detektieren können und das für möglichst geringe Konzentrationen, da chemische Kampfstoffe eine hohe Toxizität besitzen. Zudem sind viele Kampfstoffe, wie VX, sehr schwerflüchtig. Die Messung sollte schnell erfolgen und eine geringe Fehlerrate aufweisen. Dabei muss man Kompromisse eingehen, da nicht alle Ziele gleichzeitig erreichbar sind.

Die Tabelle 3.5.1 zeigt die Protective Action Criteria (PAC)-Werte für verschiedene chemische Kampfstoffe und Simulantien. Diese Konzentrationswerte werden vom US-Energieministerium herausgegeben [50], um im Falle einer unkontrollierten Freisetzung von verschiedenen Chemikalien, abhängig von der vorhandenen Konzentration, die nötigen Gegenmassnahmen ergreifen zu können. Die PAC-Werte basieren auf AEGL⁸, ERPG⁹ und TEEL¹⁰-Werten. Zwischen diesen drei verschiedenen Werten besteht eine Hierarchie der genannten Reihenfolge entsprechend.

Für eine Chemikalie existieren die drei Richtwerte PAC-1, PAC-2 und PAC-3. Der erste Wert stellt dabei die Konzentrationsgrenze dar, bis zu der nur geringe, reversible gesundheitliche Beeinträchtigungen für 50 % einer Population¹¹ vorliegen. Bei der zweiten Stufe kann es zu irreversiblen, ernsten gesundheitlichen Beeinträchtigungen kommen und bei der dritten Stufe ist mit lebensbedrohlichen Effekten zu rechnen. Bei allen drei Werten geht man von einer 60 min Exposition aus.

Diese Werte, insbesondere die PAC-1-Konzentration, zeigen die be-

⁸Acute Exposure Guideline Level

⁹Emergency Response Planning Guideline

¹⁰Temporary Emergency Exposure Limit

¹¹Menschen

Tabelle 3.3.: PAC-Werte für chemische Kampfstoffe und Simulantien, in mg m^{-3} , nach [49]

Substanz	PAC-1	PAC-2	PAC-3
DMMP	17	180	1600
DEMP	7,3	81	480
TEP	4,2	46	9200
MSal	0,037	0,4	110
Mal	15	120	390
Senfgas	0,065	0,13	2,1
Lewisit 1	0,12	0,12	0,74
N-Lost	0,002	0,022	0,37
Tabun	0,0028	0,035	0,26
Sarin	0,0027	0,034	0,13
Soman	0,0013	0,016	0,13
VX	0,000 17	0,003	0,0099
Chlor	1,4	5,8	58
Phosgen	0,4	1,2	3
Chlorpikrin	0,34	1	9,4
Chlorcyan	0,091	1	10
Cyanwasserstoff	2,2	7,8	17
Arsenwasserstoff	0,049	0,54	1,6

nötigte Empfindlichkeit eines Mess-System, um solche Substanzen in der Luft zu detektieren. Eine Nachweisgrenze der Simulantien unterhalb der PAC-1-Werte der simulierten Kampfstoffe wird angestrebt.

3.5.2. Existierende Mess-Systeme

Es existiert bereits eine große Bandbreite an Detektionssystemen für luftgetragene chemische Kampfstoffe [51–53].

Weit verbreitet sind portable Geräte, die auf verschiedensten Detektortechnologien basieren, wie z.B. IMS [54, 55], Flame Photometric Detector (FPD) [56], optischer Spektroskopie [57] und Micro Sensor Arrays [58]. Diese Systeme sind fehleranfällig. Besonders Falsch-Positiv-Fehler werden erzeugt, da die Sensoren nicht spezifisch genug sind. Aus diesem Grund ist man dazu übergegangen, solche Detektoren mit einem chromatographischen Trennungsschritt zu kombinieren. Ein solches Mess-System ist z.B. MINICAMS Series 3001 von OI Analytical oder das Viking 573 System von Bruker Daltonics [52].

GC-MS Systeme [59–65] sind vor allem in Laboren zum Nachweis chemischer Kampfstoffe in Verwendung. Der große Vorteil von auf MS basierenden Detektionssystemen ist die Möglichkeit, die Analyten anhand des spezifischen Massenspektrums zu identifizieren. In der Kombination mit einer chromatographischen Trennung hat man so ein einerseits sehr breitbandiges Messinstrument, kann aber andererseits Aufgrund von Massenspektren und der chromatographischen Retentionszeit Analyten mit einer geringen Fehlerrate identifizieren.

3.5.3. Mess-System TD-GC-MS

Das verwendete Mess-System besteht aus drei Baugruppen:

- ein Tandem-Thermodesorber (TD) - TT24-7 von Markes International Ltd.

- einem Gaschromatograph (GC) - GC7890A von Agilent Technologies
- und einem Time-of-Flight-Massenspektrometer (ToF-MS)- Bench-TOF von ALMSCO International

Im Tandem-Thermodesorber wird die Probe abwechselnd auf zwei Kühlfallen gesammelt und freigesetzt. Dabei kommt es zu einer Anreicherung. Anschließend wird die Probe mit einem Trägergas in den Gaschromatographen weiter transportiert, wo eine Auftrennung des Probengemisches erfolgt. Die Detektion und Identifikation der nun separierten Probenbestandteile erfolgt im Massenspektrometer.

Die folgenden drei Abschnitte beschreiben kurz die einzelnen Systemteile.

Thermodesorber

Die in dieser Untersuchung eingesetzte Thermodesorptions-Einheit ist der Tandem-Thermodesorber TT24-7 von Markes International Ltd., siehe Abb. 3.5. Diese Einheit besitzt die Besonderheit, dass zwei mit Adsorbens gefüllte Kühlfallen abwechselnd betrieben werden. Während eine Kühlfalle durch ein Peltier-Element auf eine definierte Temperatur im Bereich von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und von dem Probengas durchströmt wird, heizt die andere Kühlfalle auf $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ und wird vom Trägergas durchströmt, welches die desorbierten Analyt-Moleküle in den Gaschromatograph (GC) weiter transportiert.

Die Probe wird mit Hilfe eines Massenflussreglers¹² und einer Pumpe, die sich hinter den Kühlfallen befinden, auf das Adsorbent geleitet. Die verschiedenen flüchtigen Bestandteile verteilen sich dabei auf dem Adsorbent entsprechend ihres Durchbruchsvolumens. Leicht flüchtige Stoffe mit einem niedrigen Durchbruchsvolumen dringen tiefer in das Adsorbent ein und nehmen eine breite Zone ein. Schwer flüchtige Substan-

¹²engl. Mass Flow Controller (MFC)

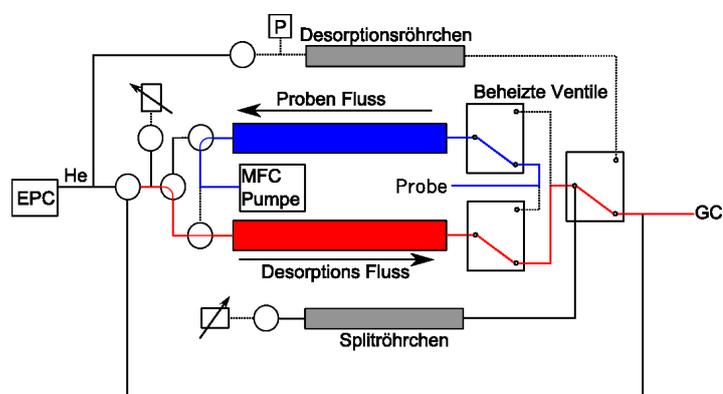


Abbildung 3.5.: Schaltbild des TT24-7

zen mit einem höheren Durchbruchvolumen bleiben am Anfang des Adsorbentbettes in einer schmalen Zone.

Bei der Desorption wird der Fluss durch die Kühlfalle umgekehrt, wodurch eine Refokussierung der desorbierten Stoffe erreicht wird. Die leicht flüchtigen Stoffe lösen sich schneller vom Adsorbent bei der Temperaturerhöhung und werden beim Transport durch das verbleibende Adsorbens nicht zurückgehalten. Die schwer flüchtigen Stoffe werden erst bei der maximalen Desorptionstemperatur freigegeben. Insgesamt kommen alle desorbierten Stoffe in einem schmalen Band im GC an, wo sie in der Beschichtung der noch kalten GC-Säule wieder adsorbiert werden bzw. kondensieren, siehe Abbildung 3.6.

Die verwendeten Kühlfallen waren mit Tenax TA vom Hersteller gefüllt. An dem Ende, das nicht mit der Probe in Kontakt kommt, befindet sich Glaswolle, am anderen Ende ein mit SilcoNert2000¹³ inertisiertes Drahtgeflechte, um das Tenax TA an seinem Platz zu halten.

¹³SilcoNert2000 ist eine Beschichtung basierend auf Silizium, die mittels Chemical Vapor Deposition (CVD) auf unterschiedliche Materialien aufgebracht werden kann. Dabei kommt es nicht zur Bildung von Silanolgruppen, so dass eine sehr inerte Beschichtung entsteht.

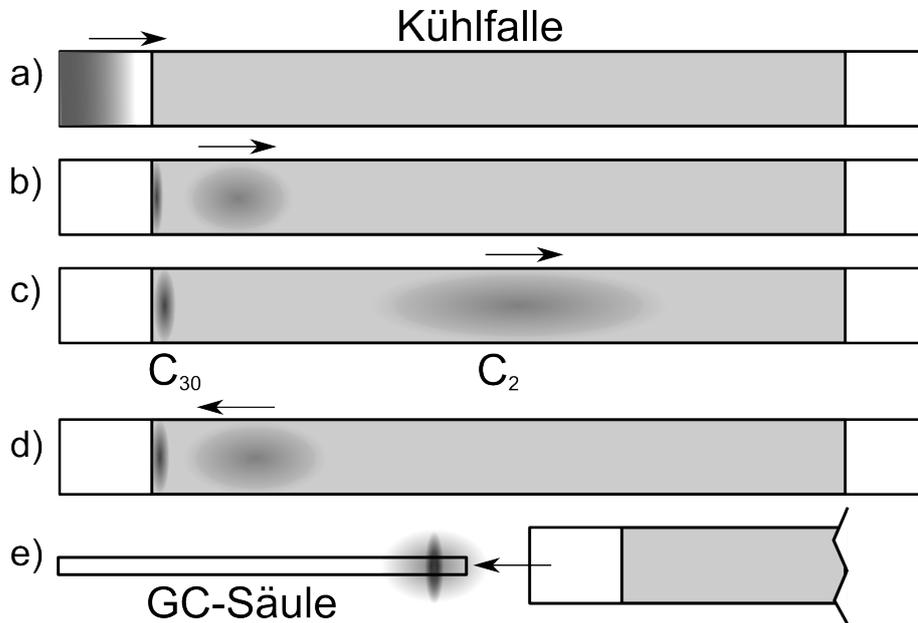


Abbildung 3.6.: a) Probe, bestehend aus einer leicht flüchtigen und einer schwer flüchtigen Substanz, z.B. Ethan (C_2H_6) und Triacontan ($C_{30}H_{62}$), werden in die Kühlfalle, von links nach rechts, geleitet. b) und c) Die beiden Substanzen dringen, abhängig von ihrer Flüchtigkeit, unterschiedlich weit in das Adsorbentbett ein. Dabei verbreitert sich die Ausdehnungen der leicht flüchtigen Substanz im Vergleich zu der der Schwer flüchtigen Substanzen stark. d) 1. Fokussierung - Bei der Desorption wird der Fluss umgekehrt und die beiden Substanzen werden freigegeben. Aufgrund ihrer verschiedenen Flüchtigkeit und Eindringtiefe auf dem Adsorbentbett verlassen die Substanzen die Kühlfalle in einem engen Zeitbereich e) 2. Fokussierung - Auf der kalten GC-Säule kondensieren die Substanzen in einem Band, wobei die Breite wiederum von der Flüchtigkeit abhängt.

Im Verlauf der Versuche wurde eine Kühlfalle mit Tenax TA (Supelco) gefüllt und mit Glaswolle (CS Chromatographie Service GmbH) fixiert. Das mit einer Spezialbeschichtung versehene Drahtgeflecht wurde nicht verwendet. Damit sollte der Einfluss des inertisierten Drahtgeflecht untersucht werden.

Neben dem abwechselnden Betrieb der Kühlfallen zum On-Line-Sammeln von Gasproben, ist es möglich, Desorptionsröhrchen¹⁴, die mit einer Probe beladen wurden, auf eine der beiden Kühlfalle zu entladen und so mit dem gesamten Mess-System diese Proben zu vermessen.

Bei der Desorption der Kühlfallen besteht die Möglichkeit, die Probe nur zu einem Teil an den GC weiterzuleiten und einen Teil über ein mit Aktivkohle gefülltes Röhrchen zu entfernen. In diesem Fall unterscheidet man die beiden Flüsse J_C , den Fluss der zur GC-Säule geleitet wird, und J_{Split} , den Fluss, der auf die Aktivkohle-Falle geleitet wird. Zusammen ergeben die Flüsse den Gesamtfluss J_{ges} der über die Kühlfalle beim Desorbieren geführt wird.

Durch den Spiltfluss verliert man an Empfindlichkeit, da es zu einer Verdünnung der Probe kommt, dafür kann man aber wesentlich größere Flüsse über die Kühlfalle beim Desorbieren erreichen. Die Verdünnung wird mit der Split-Ratio r angegeben.

$$r = \frac{J_C}{J_C + J_{Split}} \quad (3.4)$$

Der Vorteil besteht zum einem darin, dass man Proben mit hohen Analyt-Konzentrationen messen kann, die sonst zur Detektor-Übersteuerung oder Überladung der GC-Säule führen. Außerdem kann der höhere Fluss beim Desorbieren zu engeren Signalen führen, da die Substanzen so schneller zum GC transportiert werden, so dass die Signalverbreiterung durch Diffusion verringert wird.

¹⁴Diese Röhrchen aus Glas oder Edelstahl sind ebenfalls mit einem oder mehreren Adsorbentien gefüllt. Auf diese lässt sich außerhalb eines Labors eine Luftprobe ziehen, die dann vermessen werden kann.

Die Flüsse im TT24-7 werden durch die Druckregelung¹⁵ des GC bzw. durch Nadelventile (Splitfluss) geregelt.

Die Steuerung erfolgte durch die herstellereigene Steuer-Software.

Gaschromatograph

Der Gaschromatograph GC7890A von Agilent Technologies dient zum Trennen der mit dem TD-System gesammelten Gasproben. Dazu sind die beiden Geräte mit einer auf 200 °C geheizten Transferleitung, die aus einer 1,5 m × 0,25 mm Fused Silica Kapillare besteht, von der sich 0,25 cm im GC-Ofen befinden.

Der Injektor wurde nicht benutzt.

Als GC-Säule wurde eine FS-Supreme-5ms-Säule von CS Chromatographie Service GmbH gewählt. Die stationäre Phase besteht aus 5 %-Phenyl-/95 %-Methyl-Siloxan, was der DB5-Phase entspricht. Die Länge der Säule wurde zwischen 15 m und 30 m variiert. Ebenso wurde die Schichtdicke der stationären Phase zwischen 0,1 µm und 1,0 µm variiert.

Die Fluss-Steuerung wurde über den eingebauten EPC realisiert, wobei die Druckregelung vor dem TT24-7 erfolgt.

Die Ansteuerung erfolgt über die Steuer-Software MSD ChemStation E.02.00.493 von Agilent Technologies.

ToF

Das verwendete Massenspektrometer BenchTOF-dx der Firma ALMSCO International benutzt zur Ionisation in der Ionenquelle die Elektronenstoßionisation (EI). Als Analysator wird die massenabhängige Flugzeit durch ein Flugrohr verwendet. Der Detektor besteht aus Mikrokanalplatten.

Der Analysator des verwendeten ToF-MS-Systems BenchToF benutzt eine mehrstufige Beschleunigung und einen mehrstufigen Reflektor. Vor

¹⁵engl. Electronic Pressure Controller (EPC)

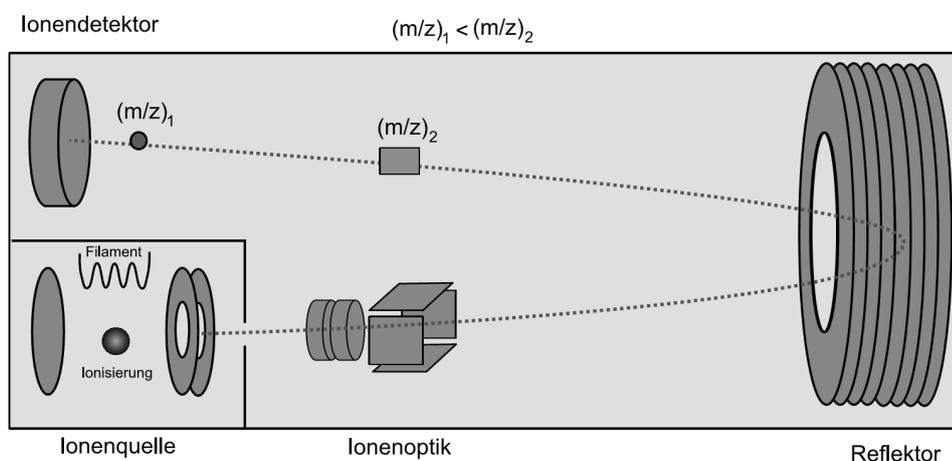


Abbildung 3.7.: Schematischer Aufbau eines ToF-MS mit Reflektor.

Erreichen des Detektors werden die Fragmentationen nochmals beschleunigt, so dass der Auftreffimpuls, insbesondere für schwere Ionen, erhöht wird. Dadurch wird das Signal am Detektor für diese schweren Ionen verstärkt und es ist eine bessere Vergleichbarkeit mit Datenbankspektren¹⁶ möglich. Außerdem erfolgt durch ein leicht gekipptes Potential in der Ionenquelle während der Ionisierung eine räumliche Vorfokussierung.

Der GC und der ToF sind mit einer auf 200 °C bis 300 °C geheizten Transferleitung verbunden. Diese Transferleitung dient zugleich als Restriktor, so dass es möglich ist, die GC-Säule zu wechseln, ohne das MS-System zu belüften. Aus diesem Grund wurde ein 1,05 m × 0,15 mm Fused Silica Kapillare gewählt, von der sich 81 cm im GC-Ofen befinden.

Der Detektor des ToF wird mit einer Scanrate von 10 000 Hz betrieben. Für ein verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis werden mehrere dieser Scans zu einem Scanset auf addiert. Typische Messraten liegen zwi-

¹⁶Die Datenbankspektren wurden zumeist mit Quadrupol-MS-System aufgenommen.

schen 1 Hz bis 10 Hz.

Gesteuert wird das Gerät mit der herstellereigenen Software ProtoTOF 2.0.1.

3.6. Software

Für die Dekonvolution wurde die kommerziell erhältliche Software TargetView 3.1 von ALMSCO International benutzt. Vor der Dekonvolution wird eine Hintergrundbereinigung durchgeführt. Zudem ist es möglich eine Messung nach Zielkomponenten durchsuchen zu lassen. Dafür wird das Massenspektrum der gesuchten Substanz zusammen mit den dekonvolvierten Spektren der Messung in einer PCA verrechnet. Alle Spektren, die keine Ähnlichkeit mit dem Zielspektrum haben, sind in einem Cluster konzentriert. Ein gemessenes Spektrum, das dem gesuchten Spektrum entspricht, liegt in der PCA-Darstellung entfernt vom Cluster der restlichen Spektren und nahe bei dem gesuchten Spektrum.

Über einen Matching Coefficient (MC), nach [66, 67] bzw. Gleichung (F.5), im Anhang auf Seite 180, wird die Güte der Übereinstimmung zwischen den gesuchten und den gemessenen und dekonvolvierten Spektrum bestimmt.

Als Analyse- und Darstellungsprogramm wurde Origin 8G von OriginLab genutzt, um die lineare Regression für die Kalibrierung zu berechnen und um Graphen zu erstellen.

Mit der graphischen Programmiersprache LabView von National Instruments Corporation wurden Programme erstellt, um chromatographische Signale mit verschiedenen Peak-Funktionen anzupassen, Anhang H.

Kapitel 4.

Ergebnisse und Diskussion

4.1. Validierung der Probenerzeugung

Die Herstellung definierter Konzentrationen von Spurengasen in Luft ist eine wesentliche Voraussetzung für die Methodenentwicklung. Insbesondere muss die Probenherstellung für die Kalibrierung und Detektionsgrenzenbestimmung des Gesamtsystems verlässlich und reproduzierbar sein.

Ein Weg die Probenerzeugungssysteme zu verifizieren, ist eine vergleichende Messung mit einem kalibrierten Mess-System. Neben dem TD-GC-ToF-MS-System, das mit diesem Probenerzeuger kalibriert werden soll, steht kein weiteres Messgerät mit der erforderlichen Empfindlichkeit zur Verfügung.

Aus diesem Grund wurden die Messergebnisse der Probenerzeuger mit den Messungen einer unabhängigen Probenaufgabe verglichen. Dazu wurden Lösungen der Simulantien in Methanol angesetzt und mit Hilfe des Kaltaufgabesystems CSLR auf Desorptionsröhrchen aufgegeben. Diese Desorptionsröhrchen wurden im Tandem-Thermodesorber TT24-7 im 'Tube'-Modus gemessen, siehe dazu auch Kapitel 3.4.3, auf Seite 54.

Die Ergebnisse dieser Vergleichsmessungen werden in den folgenden Kapiteln für die beiden Probenerzeugungs-Systeme POS und SPS vorgestellt.

4.1.1. Permeationsofensystem POS

Um die Konzentration am Ausgang des POS zu bestimmen, ist es nötig, die Massenverlustrate der Permeationsgefäße zu bestimmen. Dies geschieht durch Auswiegen der Gefäße auf einer Semimikrowaage. Fünf 1,5 mL-Gefäße wurden mit jeweils einem Simulant in reiner Form befüllt und mit einer Schraubkappe verschlossen, die mit einer bis drei 0,1 mm dicken Teflon-Scheiben als Permeationsbarriere versehen wurden. Diese Gefäße wurde über einen längeren Zeitraum im Permeationsofen bei 50 °C gelagert und mehrmals ausgewogen. In Tabelle 4.1 sind die so ermittelten Massenverlustraten aufgeführt. Die Konzentration am Ausgang des Gerätes ergibt sich nach Gl. (2.1).

Tabelle 4.1.: Massenverlustrate der mit Simulantien gefüllten Permeationsgefäße.

Substanz	Massenverlustrate in ng min^{-1}	Anmerkung
DMMP	$5,1 \pm 0,5$	6 Auswiegungen in 239 d
DEMP	$15,1 \pm 3,6$	4 Auswiegungen in 106 d
TEP	$10,5 \pm 0,7$	6 Auswiegungen in 239 d
MSal	$8,6 \pm 1,5$	4 Auswiegungen in 106 d
Mal	$4,4 \pm 1,1$	3 Auswiegungen in 106 d

Um die mit dem POS erzeugte Gasproben zu überprüfen, wurde zunächst eine Kalibrierung durchgeführt. Dazu wurden drei verschiedene Volumina von Lösungen der Simulantien in Methanol, siehe Tabelle 4.2, auf Desorptionsröhrchen injiziert. Anschließend wurden Messungen mit dem POS für zwei verschiedene Verdünnungsstufen durchgeführt. Die Einstellungen für die Messungen sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Abbildung 4.1 zeigt die extrapolierte Kalibriergerade aus den Injektionsmessungen für die Simulantien TEP, Methylsalicylat und Malathion,

zusammen mit den Messwerten des POS.

Für TEP liegt eine gute Übereinstimmung zwischen der Injektions- und der POS-Messung vor, die Werte der POS-Messung liegen innerhalb, bzw. in der Nähe, des Vorhersagebands der Kalibriergeraden. Dies ist nicht der Fall für das Simulant Methylsalicylat. Zum einen liegen die Messwerte des POS bei niedrigen Konzentrationen sehr weit auseinander und zum anderen sind die Messwerte bei höheren Konzentration im Vergleich zur extrapolierten Kalibriermessung zu niedrig. Malathion als schwer flüchtigster Simulant konnte mit dem POS nicht nachgewiesen werden.

Eine Erklärung für die starken Abweichungen und das Fehlen von Analyten im Ausgang des POS kann in der fehlenden Beheizung der Leitung nach dem eigentlichen Permeationsofen gefunden werden. An den Wänden dieser Leitungen und der Mischkammer lagern sich die Analyten teilweise (Methylsalicylat) oder komplett (Malathion) bei Temperaturen von ca. 30 °C ab. Um diese Verluste zu minimieren, ist die Verwendung anderer Materialien, Edelstahl statt Kunststoffleitungen, bzw. die Behandlung der vorhandenen Materialien, z.B. Desaktivierung der Mischkammer aus Glas, nötig. Am effektivsten ließe sich die ungewollten Adsorption durch die Heizung der Leitungen verhindern.

Tabelle 4.2.: Konzentrationen der Simulantien in Methanol für die Injektion auf Desorptionsröhrchen.

Substanz	Konzentration in $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$
DMMP	$2,48 \pm 0,08$
DEMP	$1,73 \pm 0,12$
TEP	$2,45 \pm 0,08$
MSal	$2,34 \pm 0,15$
Mal	$3,22 \pm 0,13$

Tabelle 4.3.: Einstellungen für die Verifizierung des Permeationsgerätes CMK Calibrator

Gerät	Parameter	Wert
POS	Ofentemperatur	50 °C
	Proben	TEP, MSal, Mal
	Fluss	10 L min ⁻¹ bzw. 2 L min ⁻¹
CSLR	Probe	siehe Tabelle
	Volumen	0,5 µL
		1,0 µL
2,0 µL		
TT24-7	Modus	Online ^a /Tube ^b
	Spülzeit	1 min
	Tubedesorption ^b	300 °C (10 min)
	Probenvolumen ^a	1,45 L
		bzw. 6 L
	Sammeltemperatur	20 °C
	Ausheiztemperatur	300 °C
	Ausheizzeit	5 min
	Temperatur Ventile	200 °C
	Temperatur Transferleitung	200 °C
Splitfluss	0 mL min ⁻¹	
GC	Säule	FS-Supreme-5ms 15 m x 0,25 mm x 0,10 µm
		Temperaturprogramm
	Säulenfluss	1,5 mL min ⁻¹
ToF	Filamentspannung	2 V
	Filamentverzögerung	120 s

^a gilt für die Messung mit dem POS (Online)

^b gilt für die Messung des Desorptionsröhrchens (Tube)

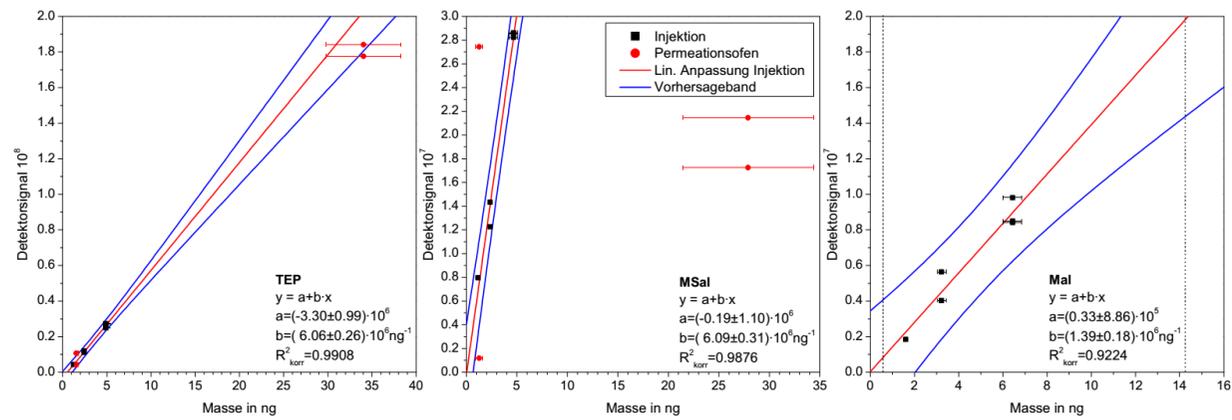


Abbildung 4.1.: Messungen mit Injektion auf Desorptionsröhrchen und mit POS.

4.1.2. Spritzenpumpensystem SPS

Das SPS wurde auf eine analoge Weise wie das POS getestet. Dazu wurde eine Stammlösung der fünf Simulantien in Methanol erstellt, von der zwei Verdünnungen hergestellt wurden, siehe Tabelle 4.4. Die Stammlösung wurde zur Erzeugung der definierten Konzentrationen der Simulantien in Luft mit dem SPS verwendet, während die Verdünnungen für die Injektion auf Desorptionsröhrchen benutzt wurden. In Tabelle 4.3 sind die Einstellungen für die Messungen aufgeführt.

Tabelle 4.4.: Konzentrationen der Simulantien in Methanol für die Injektion auf Desorptionsröhrchen bzw. zur Verwendung im SPS.

Substanz	Konzentration in $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$		
	Stamm140710	Verdg150710-1	Verdg140710-1
DMMP	284 ± 4	$2,8 \pm 0,2$	$0,28 \pm 0,03$
DEMP	246 ± 4	$2,5 \pm 0,2$	$0,25 \pm 0,03$
TEP	252 ± 4	$2,5 \pm 0,2$	$0,25 \pm 0,03$
MSal	280 ± 4	$2,8 \pm 0,2$	$0,28 \pm 0,03$
Mal	212 ± 4	$2,1 \pm 0,2$	$0,21 \pm 0,03$

Abbildung 4.2 zeigt die mit der Injektion auf Desorptionsröhrchen ermittelten Kalibriergeraden für die Simulantien TEP, Methylsalicylat und Malathion. Die Messungen mit dem SPS liegen für TEP und Methylsalicylat innerhalb des Vorhersagebands.

Malathion konnte nur für zwei Konzentrationsstufen bei der Kalibrierung gemessen werden. Aus diesem Grund kann für diese Messungen kein Vorhersageband errechnet werden.

Des weiteren fällt bei den SPS-Messungen für Malathion ein Verteilungsmuster auf. Die Reihenfolge der Messungen ist in Abbildung 4.2 mit Nummern angegeben. Die Konzentration wurde von hohen zu niedrigen Werten variiert, wobei jeweils zwei Wiederholungsmessungen ge-

4.1. Validierung der Probenerzeugung

Tabelle 4.5.: Einstellungen für die Verifizierung des Spritzenpumpensystems HovaCal 3435SP-VOC.

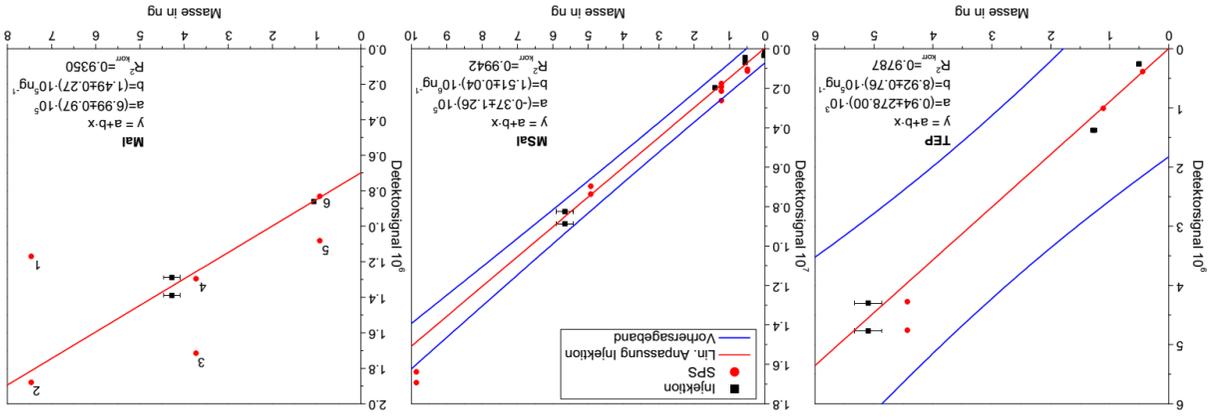
Gerät	Parameter	Wert
SPS	Verdampfertemperatur	80 °C
	Probe	Stamm140710
	Ausgang	a2
	Konzentration ^a	0,2 µg m ⁻³ bis 40 µg m ⁻³
CSLR	Probe	Verdg150710 bzw. Verdg140710-1
	Volumen	0,5 µL
		2,0 µL
TT24-7	Modus	Online ^b /Tube ^c
	Spülzeit	1 min
	Tubedesorption ^c	300 °C (10 min)
	Probenvolumen ^b	2,5 L
	Sammeltemperatur	20 °C
	Ausheiztemperatur	300 °C
	Ausheizzeit	5 min
	Temperatur Ventile	200 °C
	Temperatur Transferleitung	200 °C
	Splitfluss	0 mL min ⁻¹
GC	Säule	FS-Supreme-5ms 15 m x 0,25 mm x 0,10 µm
	Temperaturprogramm	40(1)-20-280(7)
	Säulenfluss	1,5 mL min ⁻¹
ToF	Filamentspannung	2 V
	Filamentverzögerung	120 s

^a Konzentration von MSal

^b gilt für die Messung mit dem SPS (Online)

^c gilt für die Messung des Desorptionsröhrchens (Tube)

Abbildung 4.2.: Messungen mit Injektion auf Desorptionströhrchen und mit Spritzenpumpen-System HovaCal 3435SP-VOC.



macht wurden. Die jeweils zweiten Messungen liegen nahe der durch Injektion bestimmten Kalibriergeraden, während die jeweils ersten Messungen deutlich unter bzw. über der Geraden liegen.

Dies lässt sich durch Adsorptionsprozesse im SPS und in der Transferleitung erklären. Die erste Messung fällt zu niedrig aus, da sich das schwer flüchtige Malathion zunächst teilweise an den unbelegten Oberflächen der beheizten Leitungen anlagert. Bei der zweiten Messung hat sich bereits ein Gleichgewicht eingestellt; alle freien Adsorptionsplätze sind belegt. Die nächste Messung ergibt einen zu hohen Messwert, da die Konzentration reduziert wurde, wodurch das Gleichgewicht zwischen Malathion in der Gasphase und an den Adsorptionsplätzen gestört ist. Zusätzlich zu dem vom SPS freigesetzten Malathion wird der Simulant von den Adsorptionsplätzen freigesetzt. In der darauf folgenden Messung ist das Gleichgewicht wieder hergestellt und der Messwert liegt wieder nahe der Kalibriergeraden. Dies wiederholt sich bei der dritten Konzentrationsstufe.

Um den 'Erinnerungs'-Effekt zu minimieren wird bei weiteren Messungen mit ansteigenden Konzentrationsstufen gemessen.

4.1.3. Langzeitmessungen

Mit den beiden Probenerzeugungsmethoden wurden Langzeitmessungen über 25 (SPS) bzw. 34 (POS) Wiederholungen gemacht, um die Stabilität der erzeugten Konzentrationen zu prüfen.

Im Gegensatz zum POS ist mit dem SPS eine wesentlich konstantere Konzentrationserzeugung festzustellen. Abbildung 4.3 zeigt die relative Abweichung der Signalstärken vom Mittelwert für den Simulantsstoff TEP. Während mit dem POS in zwei verschiedenen Langzeitmessungen eine hohe relative Standardabweichung von 46 % bzw. 93 % vorliegt konnte mit dem SPS eine relative Abweichung von 17 % erreicht werden. Bei den POS-Messungen kam es mehrmals zu überhöhten Signalen, für die es keine Erklärung gibt. Des Weiteren ist bei den POS-Messungen

Tabelle 4.6.: Einstellungen für die Langzeitmessungen mit dem Permeationsofensystem CMK Calibrator

Gerät	Parameter	Wert
POS	Ofentemperatur	50 °C
	Proben	TEP
	Fluss	10 L min ⁻¹
TT24-7	Modus	Online
	Spülzeit	0,1 min
	Probenvolumen	0,47 L
	Sammeltemperatur	20 °C
	Ausheiztemperatur	300 °C
	Ausheizzeit	2 min
	Temperatur Ventile	200 °C
	Temperatur Transferleitung	200 °C
	Splitfluss	0 mL min ^{-1a} bzw. 10 L min ^{-1b}
GC	Säule	FS-Supreme-5ms 15 m x 0,25 mm x 0,10 µm
	Temperaturprogramm	40(0,4)-100-260(1,9)
	Säulenfluss	1,5 mL min ⁻¹
ToF	Filamentspannung	2 V
	Filamentverzögerung	140 s

^a POS 1 Messung

^b POS 2 Messung

Tabelle 4.7.: Einstellungen für die Langzeitmessungen mit dem Spritzenpumpensystem HovaCal 3435SP-VOC.

Gerät	Parameter	Wert
SPS	Verdampfertemperatur	100 °C
	Probe	Stamm020211
	Ausgang	a2
	Konzentration ^a	1,2 µg m ⁻³
TD	Modus	Online
	Spülzeit	1 min
	Probenvolumen	2,5 L
	Sammeltemperatur	20 °C
	Ausheiztemperatur	300 °C
	Ausheizzeit	5 min
	Temperatur Ventile	200 °C
	Temperatur Transferleitung	200 °C
	Splitfluss	0 mL min ⁻¹
	GC	Säule
Temperaturprogramm		40(0,5)-50-280(3)
Säulenfluss		3 mL min ⁻¹
ToF	Filamentspannung	1,75 V
	Filamentverzögerung	10 s

^a Konzentration von TEP

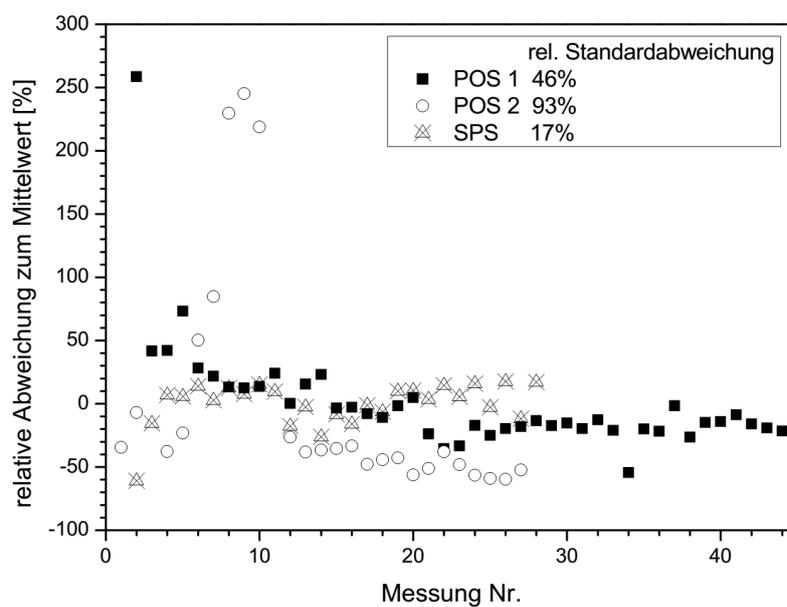


Abbildung 4.3.: Vergleich der Langzeitstabilität des POS und des SPS am Beispiel von TEP.

ein abnehmender Trend erkennbar, der auf Verluste an ungeheizten Leitungen hindeutet. Bei der SPS-Messung ist während der ersten drei Messungen ein Anstieg der Messwerte zu verzeichnen, danach ist das Signal relativ konstant. Der Anstieg zu Beginn der Messung lässt sich wiederum mit Adsorptionsprozesse in der Transferleitung begründen.

4.1.4. Fazit

Aus dem Vergleich der Kalibrier- und Langzeitmessungen der beiden Proberzeugungsgeräte, lässt sich folgern, dass das SPS besser geeignet ist, um definierte Konzentrationen von Simulantien in Luft zu erzeugen.

Neben der deutlichen Abweichung des POS von der Referenzmethode der Injektion auf Desorptionsröhrchen und der starken Varianz bei der Langzeitmessung hat die Methode des POS weitere Nachteile.

Je geringer die Massenverlustrate ist, desto geringer ist die Massenabnahme mit der Zeit und es sind größere Zeitabstände zwischen den Auswiegunen nötig. So ist z.B. bei einer Massenverlustrate von 10 ng min^{-1} mindestens ein zeitlicher Abstand von aufeinander folgenden Auswiegunen von 35 Tagen nötig, um eine Massendifferenz von mindestens $0,5 \text{ mg}$ messen zu können.

Von Nachteil ist es dabei auch, dass für die Auswiegun die Permeationsgefäße aus dem Ofen geholt werden müssen, wodurch es zu einer kurzzeitigen Störung des Phasen-Gleichgewichtes der Analyten kommt.

Zuletzt lässt sich bei einer Änderung des Probegefäßes, z.B. neuer Analyt, zunächst nicht sagen, was für eine Konzentration am Ausgang des POS anliegt. Erst nach mindesten einer weiteren, teilweise Wochen später erfolgten Auswiegun, lässt sich eine erste Schätzung machen. Für einen genaueren Wert der Permeationsrate bedarf es allerdings mehrere Auswiegunen.

Die mit dem SPS erzeugten Probengase liefern Messwerte mit einer hohen Korrelation zu der Referenzmethode. Die Varianz bei der Langzeitmessung ist im Vergleich zur Probenerzeugung mit dem POS deut-

lich geringer.

Daneben besitzt das SPS den Vorteil, dass sich die Zielkonzentration sehr leicht aus den vorhandenen Parametern berechnen und anpassen lässt, wodurch sich die Versuchsplanung flexibler gestaltet, als im Falle des POS.

Aus diesen Gründen wurde das SPS dem POS bevorzugt und die Methodenentwicklung und Kalibrierung des Gesamt-Mess-Systems wurde mit dem SPS durchgeführt. Für die Messungen zur gestuften Desorption wurde das POS benutzt, da das SPS zu diesem Zeitpunkt noch nicht verfügbar war.

4.2. Gestufte Desorption

Die Detektion chemischer Kampfstoffe sollte möglichst schnell erfolgen, so dass zwischen Probenaufnahme und Messergebnis wenig Zeit vergeht. In dem vorgestellten Mess-System, bestehend aus TD, GC und ToF-MS, nimmt die chromatographische Trennung einen Großteil der Messzeit ein. Aufgrund der abwechselnd arbeitenden Kühlfallen des TD-Systems, ist die Zeit, in der die Proben gesammelt werden, weniger kritisch. Für eine hohe Empfindlichkeit ist eine längere Probensammlung sogar von Vorteil. Die Messdauer im ToF-MS ist im Vergleich zu den anderen Zeiten vernachlässigbar. Die Trennung im GC benötigt typischerweise Messzeiten von 10 min bis 60 min. Zusätzlich ist eine Abkühlzeit des GC-Ofens von 4 min bis 5 min nötig.

Ein Ansatz, um diese Messzeit zu verkürzen, der in diesem Projekt verfolgt wurde, ist die gestufte Thermodesorption. Dabei fungiert die mit Adsorbent gefüllte Kühlfalle als kurze chromatographische Säule, siehe auch Abb. 3.6, Seite 61. Wenn man beim Desorbieren die Flussrichtung nicht umkehrt, kommen die verschiedenen flüchtigen Komponenten einer Probe zu unterschiedlichen Zeiten aus der Kühlfalle. Eine weitere chromatographische Trennung wäre nicht mehr nötig, insbesondere wenn man Dekonvolutions-Algorithmen nutzen kann, um unvollstän-

dig getrennte Komponenten zu differenzieren.

4.2.1. Vorversuche

In einem Vorversuch wurde die prinzipielle Trennbarkeit unterschiedlich flüchtiger Substanzen auf der Kühlfalle untersucht. Dazu wurde eine Kühlfalle zunächst mit Chloroform bzw. einem Stoffgemisch aus sechs Substanzen¹ beladen. In einer ersten Messung wurde die Kühlfalle mit einer Temperatur T_1 im Bereich von 50 °C bis 300 °C, für eine Dauer t_1 von 0,2 min bis 2,0 min desorbiert. Die Trennung der Stoffe erfolgt auf einer GC-Säule. Anschließend wird die selbe Kühlfalle, ohne erneute Beladung mit einer Probe, nochmals desorbiert, nun mit der Temperatur T_2 von 300 °C für eine Dauer t_2 von 5 min. Dadurch werden die verbleibenden Stoffmengen freigesetzt. Die Größe

$$A = \frac{I(T_1)}{I(T_1) + I(T_2)} \cdot 100 \% \quad (4.1)$$

gibt den Anteil des Stoffes an, der bei der Temperatur T_1 und der Ausheizzeit t_1 von der Kühlfalle freigesetzt wird. Dabei ist $I(T_1)$ das Integral des Mess-Signals bei der ersten Desorption und $I(T_2)$ das Integral des Mess-Signals bei der zweiten Desorption.

In Abb. 4.4 ist A über die Temperatur T_1 für Chloroform mit verschiedenen Ausheizzeiten t_1 dargestellt. Bei einer Desorptionstemperatur von 180 °C für 0,2 min wird Chloroform komplett von der Kühlfalle freigesetzt. Verlängert man die Ausheizzeit reduziert sich die Desorptionstemperatur, bei der die Größe A die 100 % erreicht, bis auf 100 °C bei 2,0 min.

Abb. 4.5 zeigt A für sechs Komponenten bei drei verschiedenen Ausheizzeiten von 0,2 min bis 1,0 min. Die Substanzen wurden in einem Permeationsofen freigesetzt. Man sieht, dass sich die verschiedenen flüchtigen

¹Chloroform (C), Ethylbutyrat (EB), Myrcen, Limonen, DMMP und TEP

Tabelle 4.8.: Einstellungen für die Vorversuche zum Gestuften Ausheizen mit Chloroform

Gerät	Parameter	Wert
POS	Ofentemperatur	30 °C
	Proben	Chloroform
	Fluss	2 L min ⁻¹
TD	Modus	Online
	Spülzeit	1 min
	Probenfluss	50 mL min ⁻¹
	Probenzeit	15 min
	Sammeltemperatur	20 °C
	Ausheiztemperatur	$T_1 = var$ bzw. $T_2 = 300 °C$
	Ausheizzeit	0,2 min
	Temperatur Ventile	200 °C
	Temperatur Transferleitung	200 °C
	Splitfluss	0 mL min ⁻¹
GC	Säule	FS-Supreme-5ms 15 m x 0,25 mm x 1,00 µm
	Temperaturprogramm	40(1)-50-280(2,2)
	Säulenfluss	3 mL min ⁻¹
ToF	Filamentspannung	2 V
	Filamentverzögerung	30 s

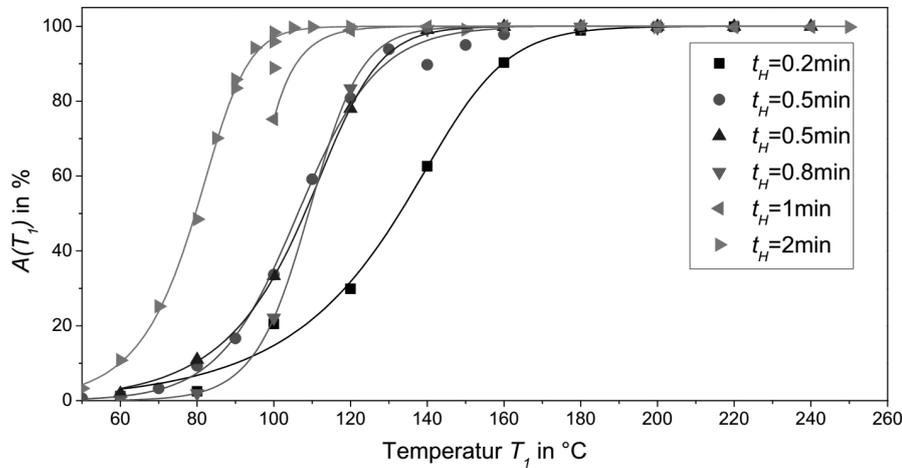


Abbildung 4.4.: Verlauf des desorbierten Anteils A für Chloroform bei verschiedene Ausheizzeiten.

Substanzen unterschiedlich verhalten. Die leicht flüchtigeren Substanzen, siehe auch Tabelle 4.2.1, erreichen $A = 100\%$ bei niedrigeren Desorptionstemperaturen T_1 (z.B. 180°C für Chloroform und Ethylbutyrat, bei $t_1 = 0,2$ min), während schwerer flüchtige Komponenten wesentlich höhere Desorptionstemperatur benötigen, um vollständig von der Kühlfalle desorbiert zu werden. So reicht bei der längsten Ausheizzeit $t_1 = 1,0$ min die maximale Temperatur $T_1 = 240^\circ\text{C}$ nicht aus, um die schwer flüchtigste Komponente TEP vollständig von der Kühlfalle zu entfernen.

Interessant ist der Aspekt, dass bei niedrigen Temperaturen T_1 , zwischen 100°C bis 180°C , von der schwer flüchtigen Komponente TEP mehr freigesetzt wird, als von den leichter flüchtigen Komponenten, wie Limonen und Myrcen. Dies könnte auf die verschiedenen funktionellen Gruppen der Substanzen zurückzuführen sein, die z.B. zusätzliche Bindungen über Wasserstoffbrücken bilden.

Tabelle 4.9.: Einstellungen für die Vorversuche zum Gestuften Ausheizen mit sechs Komponenten

	Parameter	Wert
POS	Ofentemperatur	30 °C
	Proben	C, EB, M, L, DMMP, TEP
	Fluss	2 L min ⁻¹
	Modus	Online ^a /Tube ^b
	Spülzeit	1 min
	Probenfluss	50 mL min ⁻¹
TD	Probenzeit	15 min ^a bzw. 0 min ^b
	Sammeltemperatur	20 °C
	Ausheiztemperatur	$T_1 = var^a$ bzw. $T_2 = 300 °C^b$
	Ausheizzeit	0,2 min bis 2,0 min ^a bzw. 5 min ^b
	Temperatur Ventile	200 °C
	Temperatur Transferleitung	200 °C
	Splitfluss	0 mL min ⁻¹
GC	wie in Tabelle 4.8	
ToF	wie in Tabelle 4.8	

^a in einer ersten Messung wird eine Kühlfalle mit der Probenluft aus dem POS beladen und mit diesen Einstellungen desorbiert.

^b in einer zweiten Messung wird die zuvor verwendete Kühlfalle ein zweites Mal desorbiert, um verbleibende Proben frei zusetzen.

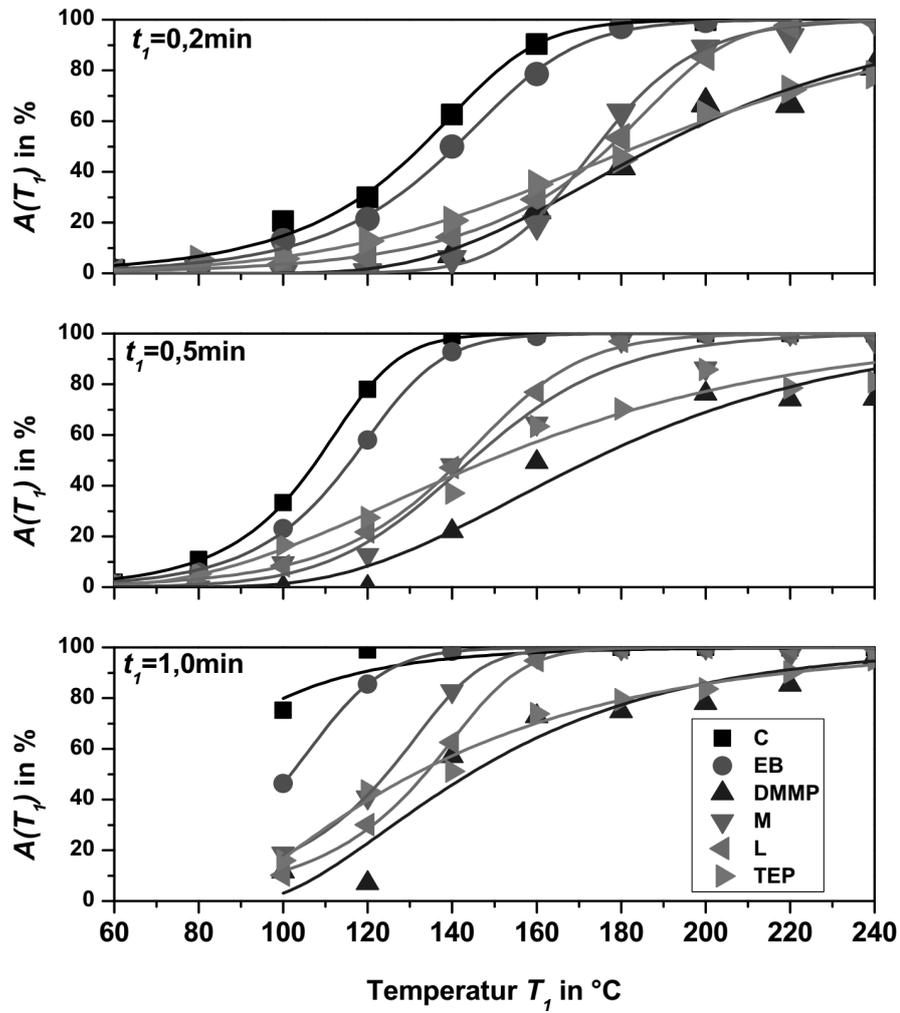


Abbildung 4.5.: Verlauf des desorbierten Anteils A für sechs verschiedene Komponenten und drei verschiedene Ausheizzeiten.

Tabelle 4.10.: Siedepunkt T_S und Dampfdruck p_D für die bei der gestuften Desorption genutzten Stoffe

Substanz	T_S [°C]	p_D [mbar]
Chloroform C	61	213
Ethylbutyrat EB	121	17
Myrcen M	167	1
Limonen L	178	2
DMMP	181	0,79
TEP	215	0,52

Eine vollständige Trennung der Substanzen ist mit dem gestuften Desorbieren nicht möglich. Bei einer Desorption von etwa 80 % des Chloroforms bei einer Temperatur von 120 °C für 0,5 min, werden auch 10 % bis 30 % der schwerer flüchtigen Substanzen Myrcen, Limonen und TEP freigesetzt, siehe Abb. 4.5. Heizt man also die Kühlfalle zunächst für eine kurze Zeit auf eine mittlere Temperatur (100 °C bis 200 °C) auf, um anschließend die interessierenden schwerer flüchtigen Stoffe bei einer höheren Temperatur zu vermessen, muss man mit Verlusten und damit mit einem niedrigeren Signal und einer niedrigeren Empfindlichkeit rechnen.

Die Größe A lässt sich mit der Richards-Funktion in Abhängigkeit von der ersten Desorptionstemperatur T_1 darstellen:

$$A(T_1) = a \{1 + (d - 1) \exp[-k(T_1 - T_C)]\}^{\frac{1}{1-d}} \quad (4.2)$$

Dabei ist a das Maximum, im konkreten Fall 100 %, T_C der Wendepunkt und d und k sind stoffspezifische Parameter. Abb. 4.6 zeigt die drei Parameter für drei verschiedene Substanzen (Chloroform, DMMP und TEP) in Abhängigkeit von der Ausheizzeit t_1 . Während der Wendepunkt T_C

linear mit zunehmender Ausheizzeit t_1 fällt, steigen die beiden Parameter d und k nur wenig mit der Ausheizzeit t_1 an, bzw. können diese auch als konstant angenommen werden. Der lineare Zusammenhang zwischen T_C und t_1 zeigt die Verschiebung der ansteigenden Flanke der Richardsfunktion bei steigender Ausheizzeit t_1 zu niedrigeren Temperaturen. Dies bedeutet, dass die Substanzen bei einer längeren Desorption schon bei niedrigeren Temperaturen vollständig freigesetzt werden.

Aus diesen Vorversuchen lässt sich schlussfolgern, dass eine Trennung unterschiedlich flüchtiger Substanzen durch gestuftes Desorbieren der Kühlfallen möglich ist. Dabei ist aber mit einer großen Überschneidung der Signale verschiedener Stoff zu rechnen.

4.2.2. Messungen mit modifiziertem TT24-7

Durch eine Software-Modifizierung durch den Hersteller wurde das gestufte Ausheizen der Kühlfallen ermöglicht. Fünf verschiedenen Temperaturstufen, die für eine Dauer von 0 min bis 99 min gehalten werden können, sind definierbar. Dabei kann die Heizrate von vorher ca. 100 °C s^{-1} bis auf 1 °C s^{-1} begrenzt werden.

Im Gegensatz zu den Messungen der Vorversuche werden bei den Versuchen zum gestuften Desorbieren keine GC-Säulen eingesetzt. Stattdessen wird der GC-Ofen stabil auf einer Temperatur von 200 °C betrieben und der Thermodesorber ist mit dem ToF-MS über eine unbelegte Glaskapillare verbunden. Dadurch wird gewährleistet, dass nur die Trenneffekte des gestuften Desorbierens beobachtet werden.

Wie in Kapitel 3.5.3, Seite 59 ff., beschrieben, werden die Kühlfallen des TT24-7 beim Adsorbieren und Desorbieren in verschiedenen Flussrichtungen betrieben. Dies führt dazu, dass die unterschiedlich flüchtigen Substanzen die Kühlfalle beim Desorbieren nicht getrennt verlassen, sondern in einem gemeinsamen Band. In Abb. 4.7b) ist die zweistufige Ausheizung bei 200 °C für 1 min und anschließend bei 300 °C für 3 min zu sehen. Durch die beiden Stufen können zwar die leicht flüchti-

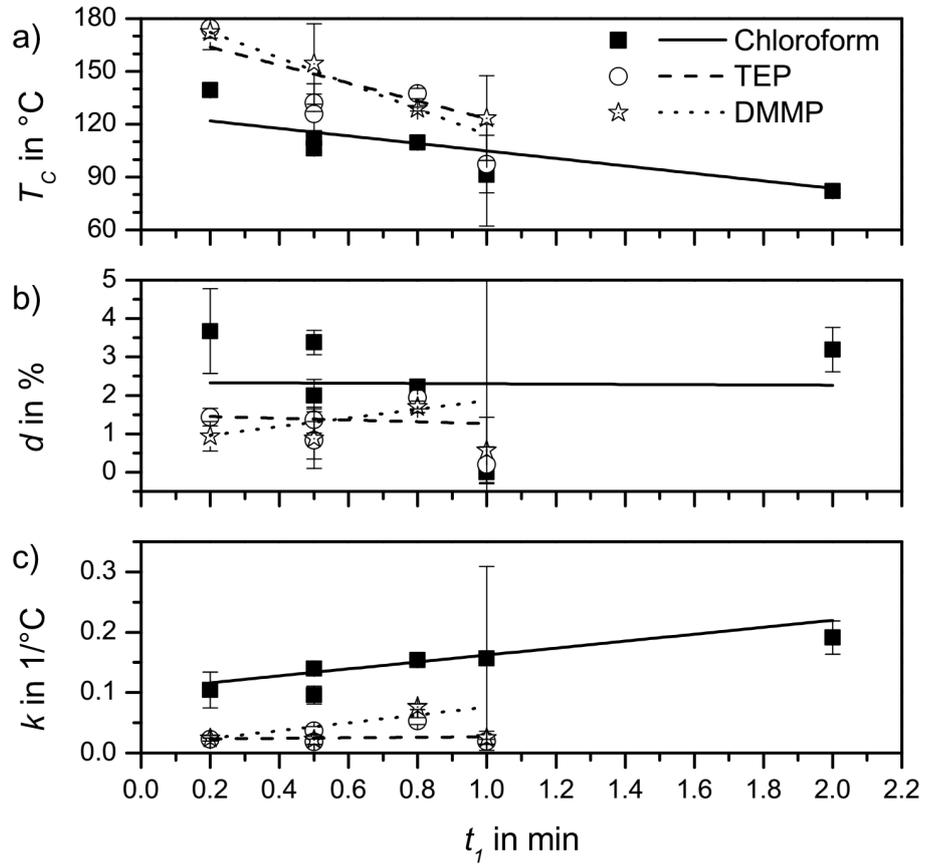


Abbildung 4.6.: Abhängigkeit der drei Parameter a) T_c (Wendepunkt), b) d und c) k der Richardsfunktion Gl. (4.2) von der Ausheizzeit t_1 .

gen Komponenten Chloroform und Ethylbutyrat von den vier schwerer flüchtigen Simulantien getrennt werden, aber innerhalb der Desorptionsstufen erfolgt keine Trennung der Substanzen. Des Weiteren ist die Trennung nicht vollständig; ein Teil der schwer flüchtigen Substanzen wird schon in der ersten Desorptionsstufe freigesetzt und ist als niedriger, breiter Peak zu sehen. Darauf haben schon die Ergebnisse des Vorversuches hingedeutet.

Um die Trennung auf der Kühlfalle zu verbessern, wurde der Probeneingang und der Anschluß des MFCs vertauscht. Dadurch wird gewährleistet, dass der Fluss beim Adsorbieren und Desorbieren in die gleiche Richtung fließt. Dies hat den Nachteil, dass die Proben nun über unbeheizte Ventile geleitet werden, was zu Verlusten schwer flüchtiger Analyten führen kann. Abb. 4.7c) zeigt die gleiche Messung wie zuvor, jetzt mit dem modifizierten Thermodesorber. Hier ist eine Trennung zwischen den verschiedenen Komponenten der Probe zu sehen. Allerdings fällt der Trennungseffekt für die vier Simulantien sehr gering aus.

Bei der in Abb. 4.7d) dargestellten Messung wurde die Kühlfalle mit der niedrigsten Heizrate von 1 °C min^{-1} von 20 °C auf 300 °C erwärmt und weitere 5 min auf der hohen Temperatur belassen. Dadurch werden die vier Substanzen von der Kühlfalle nur langsam freigegeben und man erhält sehr breite Signale. Zumindest die leicht flüchtigen Komponenten werden getrennt. Aber auch in dieser Messung ist die Trennung zwischen den beiden Simulantien gering.

Die Tabellen 4.12 bis 4.14 sind einige chromatographische Kennzahlen aufgeführt, um die Qualität der chromatographischen Trennung der in Abb. 4.7 dargestellten Messungen zu vergleichen.

Bei der Trennung der Substanzen auf einer Standard-GC-Säule sind die Signalbreiten σ_{EMG}^2 im typischen 1 s-Bereich, siehe Tabelle 4.12. Bei der zweistufigen Trennung auf der Kühlfalle nehmen diese Breiten deut-

²Diese Signalbreiten wurden aus einer Anpassung des Signals mit der exponentiell modifizierter Gauss (EMG)-Funktion, Gl. (H.7), über die Gleichung $\sigma_{EMG} = \sqrt{\sigma_g^2 + \tau^2}$, bestimmt, siehe Anhang H.

Tabelle 4.11.: Einstellungen für die Versuche zum Gestuften Ausheizen mit normalen und modifizierten TT24-7

	Parameter	Wert
POS	Ofentemperatur	50 °C
	Proben	C, EB, DMMP, TEP
	Fluss	2 L min ⁻¹
	Modus	Online
	Spülzeit	1 min
	Probenfluss	200 mL min ⁻¹
	Probenzeit	20 min
	Sammeltemperatur	20 °C
TD	Ausheiztemperatur	1. Stufe 200 °C für 1 min 2. Stufe 300 °C für 3 min ^a bzw. 300 °C mit Heizrate 1 °C min ^{-1b}
	Temperatur Ventile	180 °C
	Temperatur Transferleitung	180 °C
	Splitfluss	0 mL min ^{-1c} bzw. 1,5 mL min ⁻¹ bis 20 mL min ^{-1d}
GC	Säule	keine ^e
	Ofentemperatur	150 °C
	Säulenfluss	1,5 mL min ^{-1c} bzw. 2 mL min ⁻¹ bis 4 mL min ^{-1d}
ToF	Filamentspannung	2 V
	Filamentverzögerung	1 s

^a 2-stufige Desorption für normalen, Abb. 4.7b), und modifizierten, Abb. 4.7c), TT24-7.

^b Desorption mit langsamster Heizrate für modifizierten TT24-7, Abb. 4.7d).

^c Splitlose Desorption und normaler Säulenfluss in Versuchen zu Abb. 4.7.

^d variiertes Split- und Säulenfluss für Versuche zu Desorption bei verschiedenen Flüssen, Abb. 4.9.

^e die TD-Einheit und der ToF sind durch direkte Kopplung der Transferleitungen im GC-Ofen miteinander verbunden.

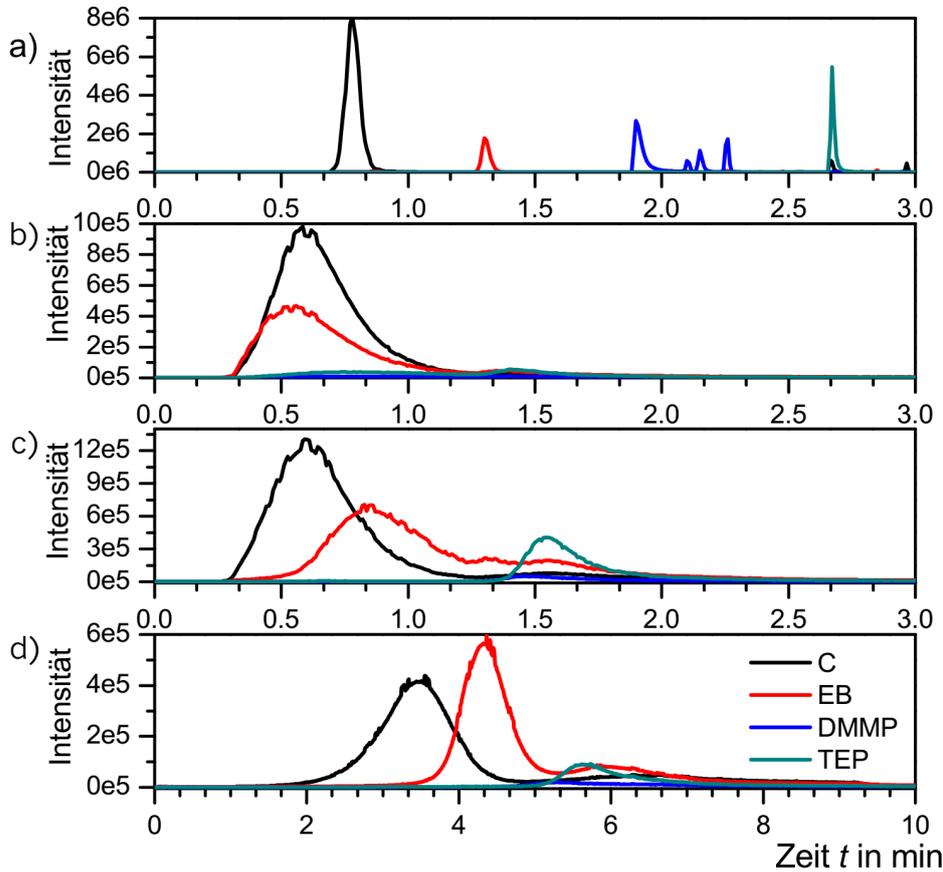


Abbildung 4.7.: Chromatogramme a) GC-Säule, b) original TT24-7, Kühlfalle mit Starttemperatur 20 °C und Ausheizstufen 200 °C für 1 min und 300 °C für 3 min, c) modifizierter TT24-7, Kühlfalle mit Starttemperatur 20 °C und Ausheizstufen 200 °C für 1 min und 300 °C für 3 min, d) modifizierter TT24-7, Kühlfalle Starttemperatur 20 °C mit Heizrate 1 °C s⁻¹ auf 300 °C und dort für 5 min gehalten.

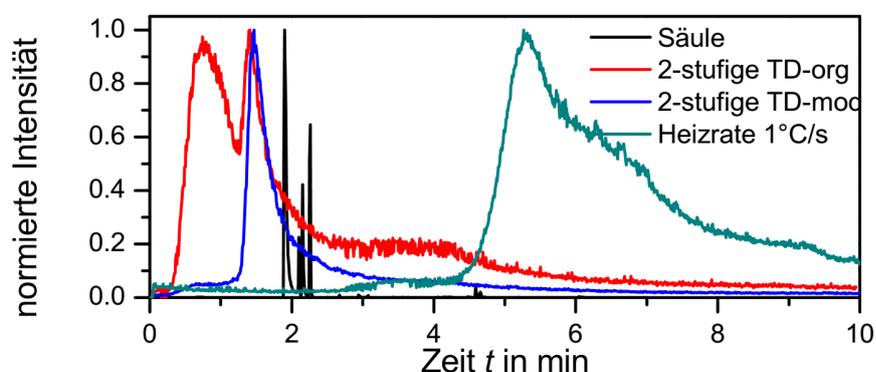


Abbildung 4.8.: Normierte Chromatogramme der vier verschiedenen Messungen aus Abb. 4.7 für DMMP.

lich zu, es besteht aber kein Unterschied darin, ob der Fluss bei der Desorption relativ zum Fluss bei der Adsorption umgekehrt wird oder nicht. Bei der Desorption mit der langsamsten Aufheizrate der Kühlfalle von 1 °C s^{-1} nehmen die Signalbreiten nochmals zu, insbesondere das Signal von DMMP wird sehr breit.

Tabelle 4.12.: Signalbreite $\sigma_{EMG} = \sqrt{\sigma_g^2 + \tau^2}$ der Signale von vier Substanzen.

Substanz	σ_{EMG} [s]			
	Abb. 4.7a)	Abb. 4.7b)	Abb. 4.7c)	Abb. 4.7d)
Chloroform	$1,68 \pm 0,07$	$11,3 \pm 0,1$	$11,8 \pm 0,2$	$26,7 \pm 0,1$
Ethylbutyrat	$1,05 \pm 0,03$	$15,3 \pm 0,3$	$15,4 \pm 0,4$	$19,6 \pm 0,2$
DMMP	$1,56 \pm 0,07$	$17,6 \pm 0,5$	$17,4 \pm 0,2$	$88,1 \pm 1,2$
TEP	$0,60 \pm 0,06$	$14,1 \pm 0,2$	$11,1 \pm 0,1$	$38,5 \pm 0,2$

In der Tabelle 4.13 sind die Trennleistungen für die verschiedenen Stoffe

in Form der Trennzahl N aufgelistet. Bei der Trennung auf der GC-Säule erhält man typische Werte im tausender und zehntausender Bereich. Bei der Trennung auf der Kühlfalle fällt die Trennleistung deutlich ab. Für Chloroform, Ethylbutyrat und TEP erhält man die höchsten Werte für die Trennzahl N bei der Desorption mit der langsamsten Aufheizrate, was im wesentlichen aber in den größeren Retentionszeiten begründet ist. Aufgrund des sehr breiten DMMP-Signals bei dieser Messung ist die Trennzahl in diesem Falle kleiner als im Falle der zweistufigen Ausheizung. Die Unterschiede zwischen den Flussrichtungen bei den zweistufigen Messungen sind, wie auch schon bei der Signalbreite, nur gering.

Tabelle 4.13.: Trennstufenzahl $N = \left(\frac{t_R}{\sigma_{EMG}} \right)^2$ der Signale von vier Substanzen.

Substanz	N			
	Abb. 4.7a)	Abb. 4.7b)	Abb. 4.7c)	Abb. 4.7d)
C	780 ± 70	$9,8 \pm 0,2$	$9,1 \pm 0,3$	$60,8 \pm 0,6$
EB	5600 ± 300	$4,3 \pm 0,2$	$10,9 \pm 0,6$	175 ± 5
DMMP	5300 ± 450	$22,5 \pm 1,4$	$25,5 \pm 0,6$	$13,0 \pm 0,4$
TEP	$72\,500 \pm 14\,800$	$35,9 \pm 1,3$	$69,6 \pm 1,4$	$70,8 \pm 0,8$

Die Werte für die Auflösung R zwischen den Substanzpaaren Chloroform-Ethylbutyrat und DMMP-TEP, siehe Tabelle 4.14, sind für alle vier Messungen sehr verschieden. Für die Trennung auf der GC-Säule erhält man Werte größer Eins, da hier eine klare Trennung zwischen den jeweiligen Signalen vorliegt. Für die Trennung auf der Kühlfalle gehen die Auflösungen deutlich zurück. Minimal sind sie für die zweistufige Desorption im nicht-modifizierten TT24-7. Hier ist keine Trennung zwischen Chloroform und Ethylbutyrat bzw. DMMP und TEP vorhanden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass der Effekt der Fokussierung durch die Flussumkehr bei der Desorption, wie in Abb. 3.6, Seite 61, beschrieben, funktioniert. Wird der Fluss bei der Desorption nicht umgekehrt, ist

zumindest das Substanzpaar Chloroform-Ethylbutyrat angetrennt. Für das andere Substanzpaar bleibt die Trennung gering. Bei der Trennung auf der Kühlfalle mit der langsamsten Aufheizrate steigt die Auflösung für Chloroform und Ethylbutyrat auf einen akzeptablen Wert von 0,55, während die beiden anderen Stoffe weiterhin nicht getrennt werden.

Tabelle 4.14.: Auflösung $R = \frac{t_{R,B} - t_{R,A}}{2(\sigma_{EMG,A} + \sigma_{EMG,B})}$ für zwei Substanzpaare A - B.

Substanz-Paare	Auflösung R			
	Abb. 4.7a)	Abb. 4.7b)	Abb. 4.7c)	Abb. 4.7d)
C - EB	$5,8 \pm 0,2$	$-0,07 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,01$	$0,55 \pm 0,01$
DMMP - TEP	$10,8 \pm 0,7$	$0,02 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$

Die Signalbreite lässt sich durch einen höheren Fluss bei der Desorption verringern. Dabei sind zwei verschiedene Flüsse unterscheidbar. Neben dem Fluss zum Detektor J_C kann man einen Split-Fluss J_{Split} einstellen, siehe dazu auch im Kapitel 3.5.3, Seite 62.

Abb. 4.9 zeigt die Peakbreite in Abhängigkeit des Flusses über die Kühlfalle beim Desorbieren.

Dabei ist zu sehen, dass große Unterschiede zwischen den beiden Kühlfällen vorliegen, obwohl zwei identische vom Hersteller gepackte Fallen verwendet wurden. Durch leichte Unterschiede in der Packung, z.B. in der Dichte des Adsorbens, werden unterschiedlich lange Diffusionsstrecken der Analyten durch das jeweilig Adsorbensbett erzeugt. Dadurch kommt es zu einer Signalverbreiterung durch die Eddy-Diffusion, die über

$$\sigma_{ED}^2 = 2\lambda d_P \quad (4.3)$$

mit der Partikelgröße d_P und dem Verteilungsfaktor λ verknüpft ist [39]. Für eine gleichmäßige Packung erhält man einen Verteilungsfaktor $\lambda = 0,5$; jede Abweichung davon führt zu einem höheren Wert. Da man von einer gleichen Partikelgröße d_P in beiden Kühlfällen ausgehen kann,

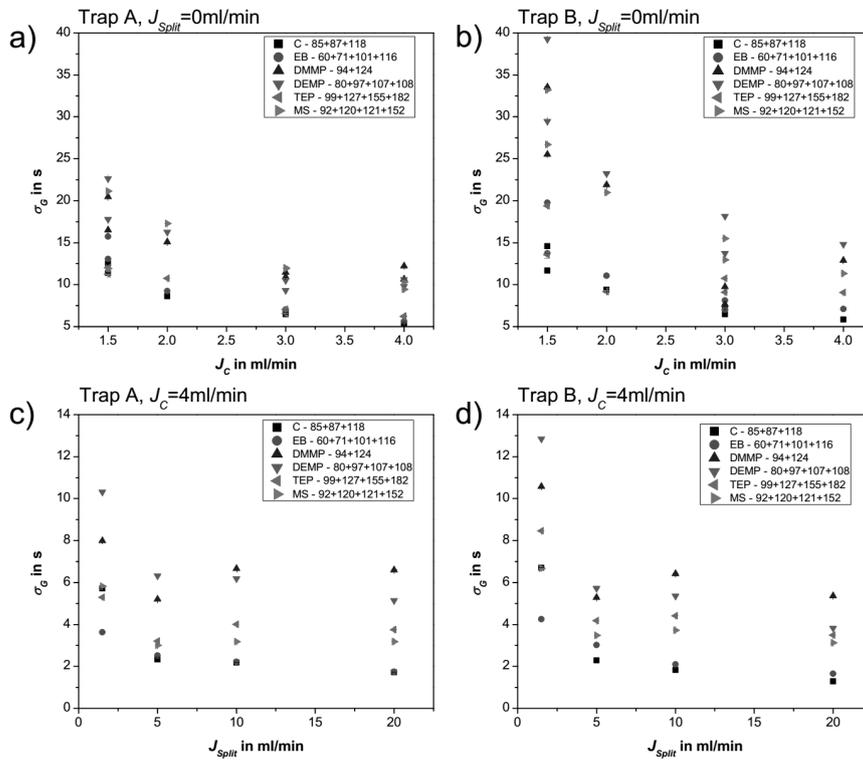


Abbildung 4.9.: Abhängigkeit der Peakbreite von a) und b) dem Fluss in den Detektor, ohne Splitfluss und c) und d) dem Splitfluss. Deutlich ist ein Unterschied zwischen den gleich gepackten Kühlfallen A und B zu erkennen.

muss $\lambda_A < \lambda_B$ gelten. Die Packung in der Kühlfalle B ist ungleichmäßiger als in der Kühlfalle A.

Eine Erhöhung des Flusses zum Detektor führt zu einer Reduzierung der Peakbreiten um etwa die Hälfte bei einer Erhöhung von $1,5 \text{ ml min}^{-1}$ auf $4,0 \text{ ml min}^{-1}$. Eine weitere Reduzierung der Peakbreite erhält man bei der Verwendung eines moderaten Splitflusses von $5,0 \text{ ml min}^{-1}$. Eine weitere Steigerung des Splitflusses führt zu keinen besseren Signalen. Mit den Flüssen $J_C = 4,0 \text{ ml min}^{-1}$ und $J_{Split} = 5,0 \text{ ml min}^{-1}$ erhält man eine Split-Ratio s von 0,44. D.h. nur etwas mehr als 40 % der Analyten erreichen den Detektor.

4.2.3. Fazit

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Trennung der Stoffe auf der Kühlfalle zu gering ist, um einen Nutzen daraus zu ziehen. Außerdem verringert sich die Messzeit kaum, da die Signalbreite bei der Trennung auf der Kühlfalle stark zunimmt.

Bei einer Weiterführung des Ansatzes der gestuften Thermodesorption, wäre eine weitergehende Anpassung des TD-Systems nötig, so dass keine Proben ungeheizte Ventil passieren müssen, wie es beim modifizierten Aufbau des TT24-7 der Fall ist.

4.3. Schnelle Gaschromatographie mit konventionellen Gaschromatographen

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, reicht die Trennung mittels gestufter Desorption ohne Trennsäule mit dem vorhandenen Thermodesorber nicht aus, um verschiedene Simulantien von chemischen Kampfstoffen zu detektieren und zu identifizieren. Aus diesem Grund wurde eine schnelle Gaschromatographie (Fast-GC) auf einer 15 m langen Säule in einem konventionellen GC-Ofen gewählt, die es ermöglicht alle 12,4 min

eine Messung zu machen.

4.3.1. Parameterwahl

Die Parameter wurden auf eine möglichst kurze Verweilzeit im Gaschromatographen hin optimiert. Im Folgenden wird die Wahl einzelner Parameter erläutert und begründet.

Tandem-Thermodesorber

Die Parameterwahl des TD-Systems beeinflusst die Probensammlung und Probenfreisetzung. Zeitkritisch ist dabei lediglich die Spülzeit vor der Desorption. Die Probennahmenzeit und Ausheizzeit der Kühlfalle ist unproblematisch, solange diese insgesamt unter der Laufzeit, inklusive Abkühlzeit, des GC bleiben, da die beiden Kühlfallen abwechselnd betrieben werden.

Die Spülzeit wurde mit 1 min in Anlehnung an die Herstellerempfehlung gewählt, ebenso der Spülfluss von 50 mL min^{-1} . Dieser Spülvorgang dient dazu Feuchtigkeit und Luft, insbesondere Sauerstoff, von der zuvor mit Probe beladenen Kühlfalle zu entfernen, indem Helium über die kalte Kühlfalle geleitet wird. Verzichtet man auf diesen Schritt, gelangt Sauerstoff in die GC-Säule, wodurch die stationäre Phase auf Dauer beschädigt wird. Um die Zeiten der Messzyklen zu verkürzen, könnte man auch die Spülzeit reduzieren. Da diese aber weniger als 10 % der Messzeit ausmacht, wurde darauf verzichtet.

Aus der Wahl des Probenflusses und der Probennahmenzeit ergibt sich das Probenvolumen. Da der ToF als Detektor ein Signal proportional zur Masse der aufgegebenen Stoffe liefert, lässt sich über die Wahl des Probenvolumens die minimal detektierte Konzentration beeinflussen. Je höher das Probenvolumen ist, desto niedriger ist die noch messbare Konzentration der Simulantien. Die Probennahmezeit wurde mit 5 min etwas kürzer als die GC-Laufzeit gewählt. Der Fluss wurde auf 500 mL min^{-1} gesetzt, wodurch ein Probenvolumen von 2,5 L erreicht

wird. Ein höherer Fluss kann dazu führen, dass die Kühlfalle ihre Temperatur nicht mehr halten kann und sich aufwärmt.

Eine der beiden Kühlfallen wurde durch eine mit Tenax selbst befüllte Kühlfalle ersetzt, bei der das mit SilcoNert2000 beschichtete Drahtgeflecht durch Glaswolle ersetzt wurde, um den Einfluss dieses Materials auf die Messungen zu untersuchen.

Für die Kühlfalle sind drei Parameter wichtig:

- Sammeltemperatur
- Ausheiztemperatur
- Ausheizzeit

Die Sammeltemperatur ist die Temperatur, auf die die Kühlfalle während des Sammelns und während der Spülung gekühlt wird. Da das Durchbruchsvolumen von der Temperatur des Adsorbents abhängt, beeinflusst diese Temperatur wie vollständig leicht flüchtige Komponenten auf der Kühlfalle adsorbiert werden. Diese Temperatur wurde auf 20 °C gesetzt. Niedrigere Temperaturen können bei dem verwendeten Probenfluss von 500 mL min⁻¹ nicht gehalten werden.

Mit dem Probenvolumen von 2,5 L und der Adsorbent-Menge von 0,1 g ergibt sich ein Durchbruchsvolumen von 25 L g⁻¹. Nach [35] besitzt Pentan ein Durchbruchsvolumen von 5 L g⁻¹ bei 20 °C. Das Sammelvolumen überschreitet damit das Durchbruchsvolumen und Pentan wird nicht mehr vollständig auf der Kühlfalle gesammelt. Im Gegensatz dazu besitzt Hexan ein Durchbruchsvolumen von 31,6 L g⁻¹ und wird noch auf der Kühlfalle gesammelt. Es wird dabei aber nicht vollständig adsorbiert; ein Teil verlässt die Kühlfalle während des Spül- und Sammelprozesses, siehe auch im Kapitel 2.3 die Anmerkungen zum Durchbruchsvolumen. Heptan mit einem Durchbruchsvolumen von 100 L g⁻¹ wird vollständig auf der Kühlfalle gesammelt.

Für die Simulantien und auch für reale chemische Kampfstoffe liegen keine Daten für Durchbruchsvolumina vor. Über den Siedepunkt

und den Dampfdruck lässt sich aber abschätzen, dass die verwendeten Simulantien Durchbruchsvolumina deutlich über dem von Heptan besitzen.

Die Ausheiztemperatur ist die Temperatur, auf die die Kühlfalle zum Desorbieren der gesammelten Probe geheizt wird. Sie wird für eine bestimmte Zeit, die Ausheizzeit, gehalten. Die Kühlfallen werden für 5 min auf 300 °C geheizt, was ausreichend ist, um die schwer flüchtigste Simulante Malathion vollständig frei zusetzen.

Die Temperaturen der beheizten Ventile und der Transferleitung zum GC wurden auf 200 °C gesetzt. Dadurch soll eine Anlagerung der gasförmigen Simulantien an den Wänden der Ventile und der Transferleitung verhindert werden.

Gaschromatograph

Die chromatographische Auftrennung der Analyten stellt einen kritischen Punkt dar, da sie der limitierende Zeitfaktor ist. Die Trennzeit lässt sich nicht beliebig reduzieren, da dabei Trennleistung verloren geht. Im folgenden ist die Parameterwahl für den GC aufgeführt, um einen Kompromiss zwischen Messdauer und Trennung zu erzielen.

Säule Für die Trennung wurde eine GC-Säule der Firma CS Chromatographie Service GmbH mit der stationären Phase FS-Supreme-5ms gewählt. Diese stationäre Phase ist eine unpolare Silphenylenphase analog zu der 5 %-phenyl/95 %-methyl-Polysiloxan-Phase (DB-5).

Die Länge L der Säule wurde mit 15 m gegenüber der Standardlänge von 30 m halbiert, wodurch sich die Messzeit im gleichen Maße reduziert. Von noch kürzeren Säulen wurde abgesehen, da die Längenreduzierung mit der Abnahme der Auflösung R und der Trennleistung N einhergeht³.

³Es gilt $R \sim \sqrt{L}$ und $N \sim L$

Zu der GC-Säule kommt noch eine ca. 1,5 m lange Transferleitung, mit einem Innendurchmesser von 0,25 mm, vom Thermodesorptionssystem zum GC hinzu. Zwischen GC und ToF befindet sich ein 1,05 m langer Restriktor mit einem Innendurchmesser von 0,15 mm, durch den es möglich ist, GC-Säulen schnell zu tauschen, ohne den ToF belüften zu müssen. Durch diese zusätzlichen Leitungen verlängert sich der Transportweg für die Analyten gering. Die Totzeit⁴ des Gesamtsystems aus Transferleitung⁵, GC-Säule⁶ und Restriktor⁷ beträgt, nach Gl. (C.6) 31,8 s. Davon fallen 0,4 s Totzeit auf den Restriktor und 0,9 s auf die Transferleitung.

Wie im Anhang C angegeben, wurde eine Ersatzlänge von 24,6 m errechnet und als Säulenlänge in das Steuerprogramm des GC eingegeben. Da Teile der Transferleitungen aber auf einem anderen Temperaturniveau liegen, ist die Berechnung der Ersatzlänge fehlerbehaftet. Die realen Flüsse liegen, bei einer Ofentemperatur von 40 °C, um 11,4 % unter dem angegebenen Werte. Die Abweichung nimmt bis zur Ofentemperatur von 200 °C, die der Temperatur der Transferleitungen entspricht, auf Null ab. Bei höheren Ofentemperaturen nimmt der Säulenfluss zu. Bei 280 °C liegt der reale Säulenfluss 3,0 % über dem vorgegebenen Wert.

Für die Fast-GC wird üblicherweise ein kleinerer Innendurchmesser der Säule gewählt als in der konventionellen GC; üblich ist ein Durchmesser von $d_i = 0,10$ mm. Eine Reduzierung beeinflusst die Trennung positiv, da die Auflösung R und die Trennleistung N steigen⁸, aber die Kapazität der Säule verringert sich. Die kleinere Säulenkapazität könnte ein Problem bei der Messung von Proben in realer Umgebung, z.B. bei Vorhandensein von Diesel- oder Benzindämpfen, werden, da die Hintergrundstoffe die Säule überladen und die Zielanalyten nicht mehr ge-

⁴Die Totzeit bezeichnet die Zeit, zu der eine nicht von der stationären Phase zurückgehaltene Substanz, wie z.B. Methan, eluiert.

⁵0,25 m im GC bei Ofentemperatur 40 °C und 1,25 m bei 200 °C

⁶Ofentemperatur 40 °C

⁷0,24 m im GC bei Ofentemperatur 40 °C und 0,81 m bei 200 °C

⁸Es gilt $N^{-1} \sim H \sim d_i$

funden werden können. Aus diesem Grund wurde der größere Innendurchmesser von 0,25 mm gewählt.

Die Schichtdicke der stationären Phase wurde zunächst auf 0,1 μm reduziert, da dies zu kürzeren Verweilzeiten der Analyten in der stationären Phase führt, wodurch die Trennung beschleunigt wird. Durch diese Reduzierung verringert sich ebenfalls die Kapazität der Säule. Bei ersten Messungen mit dieser Säule trat das Phänomen des Peaktailings bei Organophosphaten verstärkt auf. Um diesen Effekt zu kompensieren wurde schließlich eine höhere Filmdicke der stationären Phase von $d_F = 1,0 \mu\text{m}$ gewählt.

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss der Schichtdicke genauer untersucht.

Einfluss der Schichtdicke der stationären Phase Organophosphate, wie die verwendeten Simulanten und die chemischen Kampfstoffe, können, ähnlich wie Amine und Säuren, mit der Kapillarsäule wechselwirken. Dies führt zu einem gegenteiligen Verhalten dieser Substanzen gegenüber den meisten anderen Stoffen, wenn die Schichtdicke d_F der stationären Phase variiert wird. Für die meisten Stoffe geht die Reduzierung der Schichtdicke mit schärferen und schmaleren Signalen am Detektor einher. Für die oben genannten Stoffe führen dünnere stationäre Phasen jedoch zu breiteren und asymmetrischen Signalen [52]. Es liegt ein sogenanntes „Peak tailing“ vor. Dadurch nimmt die Signalthöhe ab und das Detektionslimit erhöht sich.

Diese Signalverbreiterung wird durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Silanolgruppen (-SiOH) auf der Quarzoberfläche der Kapillarsäule und den P=O bzw. P-O-R Gruppen der Organophosphate hervorgerufen. Diese Wechselwirkung findet insbesondere mit Organophosphaten in der stationären Phase statt. Dadurch erhöht sich die Bindungsenergie eines Teils der Moleküle, die so verzögert durch die Kapillarsäule befördert werden und später am Detektor ankommen, wodurch die typische Signalform entsteht.

Untersuchungen [68–70] zur Wechselwirkung von DMMP und SiO₂ zeigten, dass diese Moleküle durch Wasserstoffbrücken zwischen den zwei Methoxy-Gruppen (-OCH₃) und zwei Silanol-Gruppen und zwischen der P=O-Gruppe und zwei Silanol-Gruppen gebunden wird. Dabei sind die Bindungsenergien niedriger als für Amine, aber größer als für Methoxysilane [70]. In der Studie [68] wurde die Bindung von Sarin an Silanolgruppen auf Quarzglas simuliert. Dabei besteht die stabilste Bindung durch die P=O-Gruppe. Weitere Bindungen werden jeweils durch die Propoxy-Gruppe (-OC₃H₇) und das Fluor-Atom des Sarins erzeugt. Die berechneten Bindungsenergien für DMMP (-20 kcal mol⁻¹) und Sarin (-19,9 kcal mol⁻¹) sind fast gleich. Daher ist davon auszugehen, dass eine Optimierung der Schichtdicke der stationären Phase um die Signalform des DMMP zu verbessern, auch zu einem optimierten Ergebnis für Sarin und andere chemische Kampfstoffe führt.

Man kann davon ausgehen, dass auch DEMP und TEP Wasserstoffbrückenbindungen mittels ihrer Ethoxy-Gruppen (-OC₂H₅) und ihrer P=O-Gruppen mit den Silanol-Gruppen der Kapillarsäule ausbilden.

Diese Wechselwirkungen zwischen den Analyt-Molekülen und der Wand der Kapillarsäule wird durch die stationäre Phase teilweise abgeschirmt. Moleküle, die in der stationären Phase gelöst sind, befinden sich näher an der inneren Oberfläche der Kapillare, so dass eine stärkere Wechselwirkung mit den Silanol-Gruppen vorhanden ist. Die zusätzliche Bindungsenergie ist davon abhängig, wie weit sich die Moleküle den Silanol-Gruppen nähern. Ein höherer Energiebetrag ist nötig, damit die gelösten Moleküle wieder aus der stationären Phase freigesetzt werden und mit der mobilen Phase weiter transportiert werden können. Durch dieses verzögerte Freisetzen der Moleküle kommt es zu der typischen Signalform mit dem weit auseinander gezogenen Ende.

Es gibt zwei Möglichkeiten, diesem Effekt entgegen zu wirken. Man kann die Silanol-Gruppen durch Desaktivierungs-Reaktionen zu einem Großteil entfernen, jedoch bleiben einige Silanol-Gruppen aufgrund stöchiometrischer Gründe immer erhalten [39]. Eine solche Desaktivierung wurde vom Säulenhersteller vorgenommen. Eine andere Möglichkeit

ist die Abschirmung der Silanol-Gruppen durch eine dickere stationäre Phase.

Im folgenden wurde der Verbreiterungs-Effekt des chromatographischen Signals von verschiedenen Schichtdicken der stationären Phase untersucht. Die Schichtdicken betragen 0,25 μm , 0,50 μm und 1,00 μm . Die verwendeten Säulen FS-Supreme-5ms (CS Chromatographie Service GmbH) sind mit einer 5% Phenyl-Silphenylen-Phase beschichtet. Die Länge beträgt 15 m und der Innendurchmesser 0,25 mm. Eine Probenmischung aus DMMP ($C_{DMMP} = 1,00 \mu\text{g m}^{-3}$), DEMP ($C_{DEMP} = 0,92 \mu\text{g m}^{-3}$), TEP ($C_{TEP} = 1,25 \mu\text{g m}^{-3}$) und Methyl Salicylat ($C_{MSal} = 1,55 \mu\text{g m}^{-3}$) in Luft wird mit dem SPS erzeugt. Davon werden 2,5 L mit dem Thermodesorber gesammelt. Dies entspricht Probenmengen zwischen 2,3 ng und 3,9 ng auf der Kühlfalle.

Abb. 4.10a) zeigt die Signalbreite σ_{EGH} der vier Stoffe in Abhängigkeit von der Dicke der stationären Phase d_F . Dabei zeigen die drei Organophosphate eine starke Korrelation zwischen Signalbreite und Filmdicke. Im Gegensatz dazu, wird das Signal von Methyl Salicylate (als Substanz, die keine Phosphonat-Gruppe enthält) von der Filmdicke kaum beeinflusst. Die Stärke des Einflusses folgt der Ordnung DMMP > DEMP > TEP. Es ist davon auszugehen, dass die Bindungsenergie dieser Stoffe an Silanol-Gruppen auf einem SiO_2 -Substrat der gleichen Rangordnung folgt. Eine größere Schichtdicke führt zu engeren Signalen, die in ihrer Höhe zunehmen. Als nachteiliger Effekt eluieren die Substanzen bei größerer Schichtdicke später, so dass die chromatographische Trennung länger dauert.

Auf Grund dieser Messungen wurde eine Säule mit einer nominellen Filmdicke von $d_F = 1,00 \mu\text{m}$ für Kalibriermessungen zur Bestimmung des Detektionslimits ausgewählt.

Fluss Der Fluss ist mit 3 mL min^{-1} relativ hoch angesetzt, um so Zeit bei der Trennung zu gewinnen, was wiederum mit der Reduzierung der Trennleistung N einhergeht.

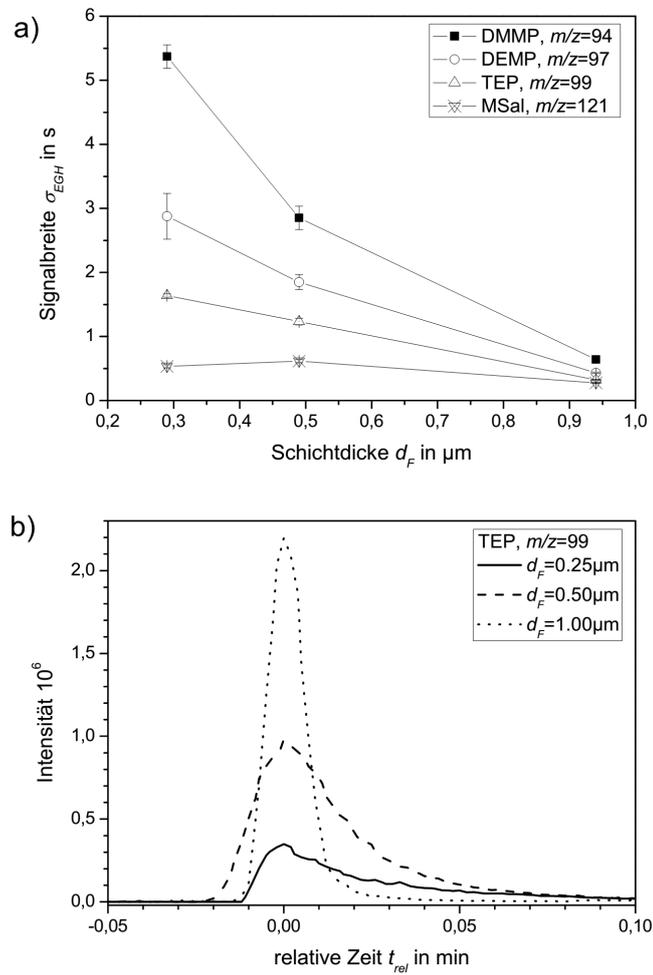


Abbildung 4.10.: a) Abhängigkeit der Signalbreite von der Schichtdicke der stationären Phase; b) Auswirkung der Schichtdickenvariation auf das Signal von TEP

Bei einem Säuleninnendurchmesser von 0,25 mm und Helium als Trägergas, ist nach Blumberg [71] ein Säulenfluss von 2 mL min^{-1} optimal.

Bedingt durch die Verwendung einer Ersatzlänge und Funktion der Steuersoftware für einen konstanten Fluss, liegt kein konstanter Fluss über den Temperaturbereich der Ofentemperatur vor, siehe Anhang C.

Abb. 4.11 zeigt die Auswirkung der Säulenflussvariation auf die Retentionszeit, die Signalbreite und die Trennstufenzahl. Die Retentionszeit und die Signalbreiten nehmen mit zunehmenden Säulenfluss ab. Die Abnahme der Signalbreiten hängt dabei stark von der Substanz ab. Die Signalbreiten der leicht flüchtigen Komponenten DMMP und DEMP nehmen stark mit zunehmenden Fluss ab, während die Signalbreiten der schwerer flüchtigen Komponenten TEP, Methylsalicylat und Malathion nur wenig beeinflusst werden. Für die Trennstufenzahl ergibt sich kein klares Bild. Ausgehend von der van-Deemter-Gleichung wäre das Vorhandensein eines Maximums zu erwarten, wie es auch bei der schwer flüchtigsten Substanz Malathion zu erkennen ist.

Der Säulenfluss von 3 mL min^{-1} wurde schließlich gewählt, da höhere Flüsse auf Dauer das Vakuum im ToF-Massenspektrometer stören.

Temperaturprogramm Mit 40°C Starttemperatur wurde eine niedrige Temperatur gewählt, so dass ein guter Refokussierungseffekt auf der kalten Säule erfolgt. Abb. 4.12 zeigt für verschiedene Anfangstemperaturen T_1 des GC-Ofens die Retentionszeit t_R , die Signalbreite σ_{EGH} und die Trennstufenzahl N . Die Retentionszeit nimmt mit zunehmender Temperatur T_1 ab. Die Signalbreite der leicht flüchtigen Komponenten DMMP und DEMP nimmt mit der Starttemperatur sehr stark zu, was sich auch in der Abnahme der Trennstufenzahl für diese Komponenten widerspiegelt. Auf die Signalbreiten der schwerer flüchtigen Komponenten TEP, Methylsalicylat und Malathion sind die Einflüsse der Starttemperaturvariation gering.

Die Haltezeit für die Starttemperatur wurde mit 0,5 min möglichst kurz gehalten. Abb. 4.13 zeigt die Retentionszeit, die Signalbreite und

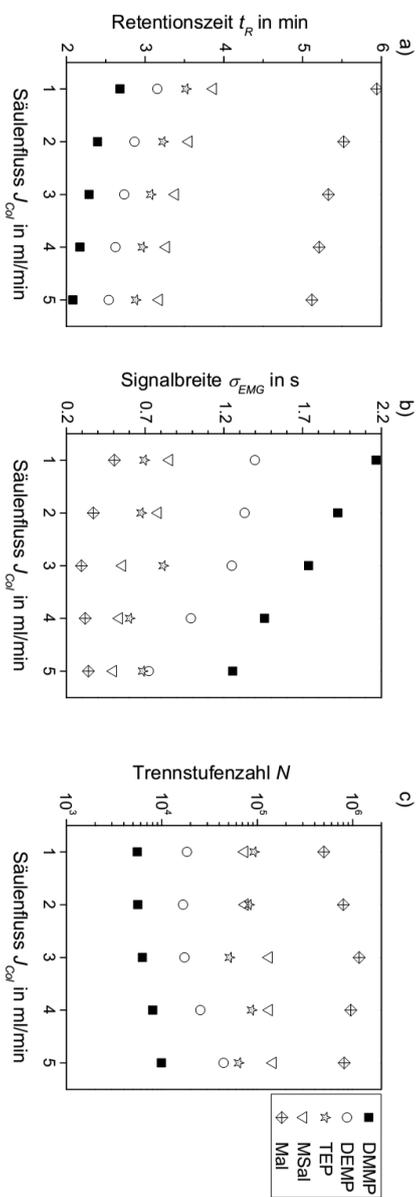


Abbildung 4.11.: Einfluss der Varrierung des Säulenfluss auf a) die Retentionszeit t_R , b) die Signalbreite σ_{EMG} und c) die Trennstufenzahl N .

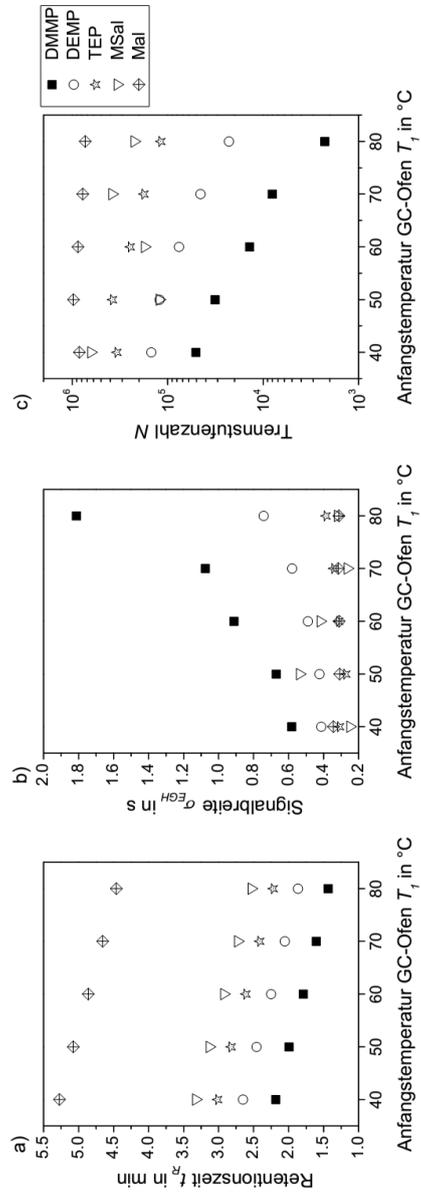


Abbildung 4.12.: Einfluss der Variierung der Anfangstemperatur des GC-Ofens auf a) die Retentionszeit t_R , b) die Signalbreite σ_{EMG} und c) die Trennstufenzahl N .

die Trennstufenzahl in Abhängigkeit von der Haltezeit der Starttemperatur. Die Retentionszeit nimmt im selben Maße zu, wie die Haltezeit verlängert wird. Für eine schnelle Trennung ist es deswegen vorteilhaft, diese Haltezeit minimal zu halten. Durch eine kürzere Haltezeit nimmt die Signalbreite nur gering zu. Die Zunahme der Trennstufenzahl bei zunehmender Haltezeit ergibt sich im Wesentlichen durch die größeren Retentionszeiten.

Um die Dauer der Trennung zu reduzieren, wurden Testmessungen mit unterschiedlichen Heizraten durchgeführt und die Retentionszeiten von Dekan und Dibutylphthalat bestimmt. In Abb. 4.14b) sind die Retentionszeiten über die Heizraten τ aufgetragen. Es ergibt sich ein exponentieller Zusammenhang, so dass Heizraten größer als 60 °C min^{-1} nur noch wenig zu einer Verringerung der Retentionszeiten beitragen. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass höhere Heizraten nicht über die gesamte Temperaturspanne konstant gehalten werden können. In Abb. 4.14a) ist der Temperaturverlauf für zwei Heizraten von 50 °C min^{-1} und 100 °C min^{-1} dargestellt. Die reale Ofentemperatur kann dem Temperaturprogramm bei der Heizrate von 100 °C min^{-1} nicht folgen, insbesondere ab einer Temperatur von 120 °C liegt nur noch eine effektive Heizrate von ca. 60 °C min^{-1} vor. Die niedrigere Heizrate von 50 °C min^{-1} wird über die gesamte Temperaturspanne erreicht.

Für die weiteren Messungen wurde die Heizrate τ von 50 °C min^{-1} gewählt. Mit einer berechneten Totzeit von $31,8\text{ s}$ wäre nach der Empfehlung von Blumberg [72] von 10 °C pro Totzeit eine Heizrate von rund 20 °C min^{-1} optimal.

Die Maximaltemperatur von 280 °C und ihre Haltezeit von $1,6\text{ min}$ wurde so gewählt, dass schwer flüchtige Störstoffe von der Säule eluieren.

ToF

Die Parameterwahl für den ToF-MS stellt keine Messzeit-kritisches Problem dar. Einzig die Messrate muss so eingestellt sein, dass über das auf-

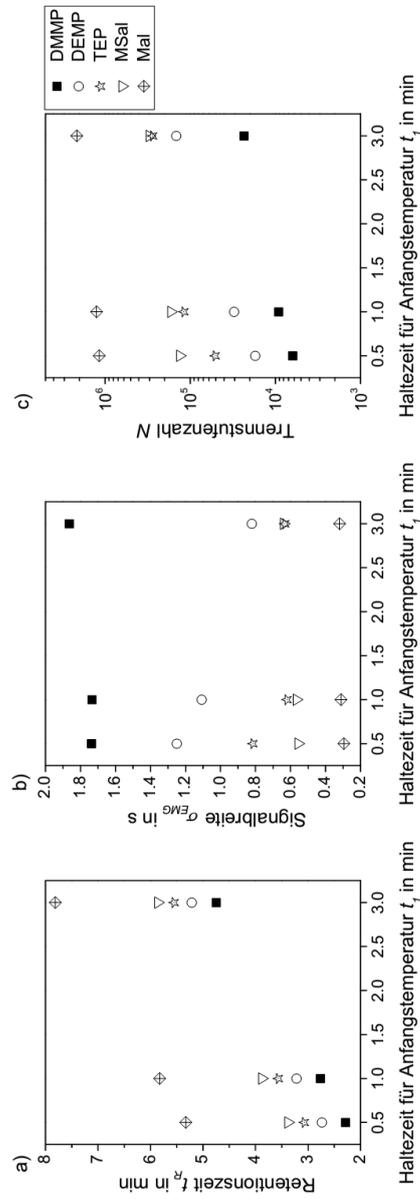


Abbildung 4.13.: Einfluss der Variierung der Haltezeit der Anfangstemperatur des GC-Ofens auf a) die Retentionszeit t_R , b) die Signalbreite σ_{EMG} und c) die Trennstufenzahl N .

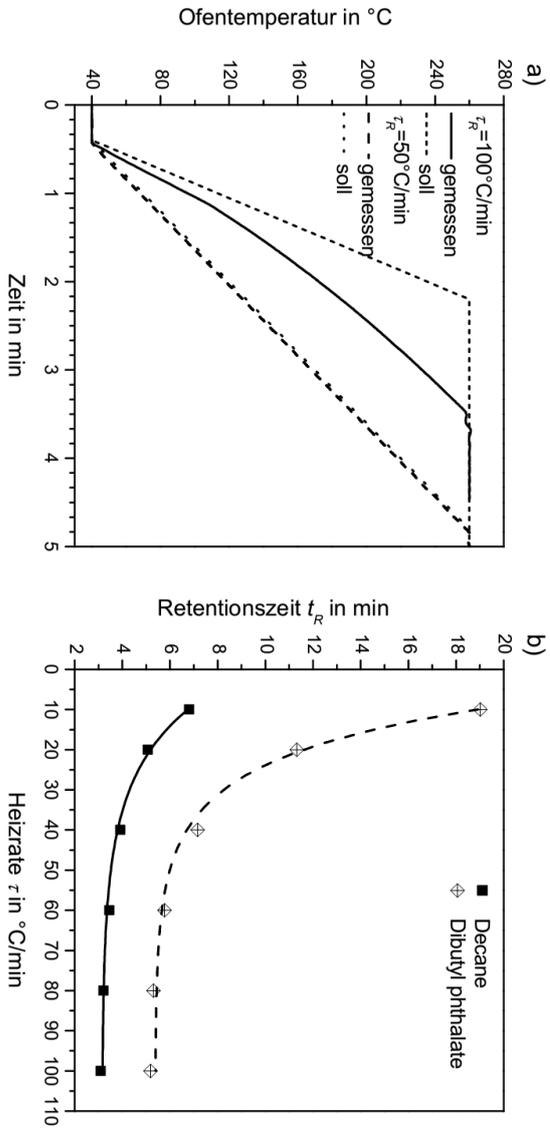


Abbildung 4.14.: a) Temperaturverlauf im GC-Ofen für die beiden Heizraten $\tau_r = 50^\circ\text{C min}^{-1}$ und $\tau_r = 100^\circ\text{C min}^{-1}$. b) Reduzierung der Retentionszeit von Dibutylphthalat und Decan mit der Steigerung der Heizrate

zuzeichnende chromatographische Signal genügend Messpunkte vorhanden sind.

Für die Messungen wurden 2000 Scans zusammengefasst, was auf eine Gesamtmessrate von circa 5 Hz führt. Damit wird ein typisches chromatographisches Signal mit mehr als 5 Punkten aufgenommen.

Die Ionisierung der Moleküle erfolgt bei dem höchst möglichen Filamentstrom von 4,3 A, höhere Ströme können zu einem Durchbrennen des Filaments führen.

Um die gemessenen Spektren mit vorhanden Datenbanken, wie der NIST-Datenbank, zu vergleichen wurde die Ionisierungsenergie auf den Standardwert 70 eV gesetzt.

Vor den Kalibriermessungen wurde eine automatische Optimierung des ToF durchgeführt und die Spektren wurden mit PFTBA kalibriert.

4.3.2. Kalibrierung

In diesem Kapitel wird die Kalibrierung des Mess-Systems mit den fünf Simulantien DMMP, DEMP, TEP, Methyl Salicylat und Malathion vorgestellt. Dabei wurden die Bestimmungsgrenzen aus den Kalibriergeraden ermittelt. Die beiden Kühlfallen werden unabhängig voneinander betrachtet.

Auswertung der Messungen mit Targetview

Die gemessenen Chromatogramme wurden mit der Dekonvolutions-Software TargetView ausgewertet, siehe Kapitel 2.6.1, Seite 33, und Kapitel 3.6, Seite 65. Dazu wurde eine Datenbank mit den Massenspektren der fünf Simulantien aus der NIST-Datenbank [73] erstellt. Die dekonvoluierten Spektren einer Messung werden mit einer PCA gegen diese Datenbank verglichen. Der Mindest-Übereinstimmungskoeffizient wurde auf 0,1 gesetzt, so dass falsche Treffer mit einem niedrigen Übereinstimmungskoeffizient für die weitere Auswertung zur Verfügung stehen.

Abbildung 4.15 zeigt die exemplarischen Elutionsprofile der dekonvolutierten Signale der fünf Simulationen, sowie die jeweils vier benachbarten Profile.

Im Falle von Methyl Salicylat entspricht das dekonvolutierte Profil dem unkonvolutierten Spektrum, da keine andere Substanz mit dieser eluiert. Für TEP verschlechtert sich das dekonvolutierte Profil gegenüber dem ursprünglichen Chromatogramm, da einige nicht identifizierbare Stoffe kurz nach TEP eluieren. Bei DMMP zeigen sich einige andere unidentifizierbare Profile unter dem dekonvolutierten Profil mit einer identischen Retentionszeit. DEMP koeluiert mit zwei anderen nicht identifizierten Substanzen, wodurch sich der Anteil des dekonvolutierten Profils am Originalprofil stark reduziert. Malathion koeluiert mit einer Substanz, die aber in einer deutlich höheren Menge als der Zielanalyt Malathion vorkommt. Diese Substanz ist Dibutylphthalat, CAS 84-74-2 (DBP). Sie stammt aus Resten des Öls eines Kompressors, der vor diesen Messungen benutzt wurde, um die Druckluft zu erzeugen, und der durch einen ölfreien Kompressor ersetzt wurde.

Abbildung 4.16a) zeigt das originale, nicht-dekonvolutierte Massenspektrum am Maximum des Malathion-Signals. Dieses wird vollständig vom Massenspektrum von DBP dominiert, insbesondere vom Massenfragment 149. Im Vergleich dazu ist in Abb. 4.16b) und c) das dekonvolutierte Spektrum und das Datenbankspektrum [73] dargestellt. Das dritt-höchste Massenfragment von Malathion, $m/z = 93$, fehlt vollständig im dekonvolutierten Spektrum. Diese Masse ist in geringer Intensität im Spektrum von DBP vorhanden. Da diese Substanz aber in wesentlich höherer Menge als Malathion vorhanden ist, überdeckt das Profil der Masse 93 von DBP das Profil der selben Masse bei Malathion. Aus diesem Grund wurde der Massenbereich für die Auswertung des Malathion-Signals auf den Bereich von 98 bis 175 begrenzt.

Die Massenbereiche für die beiden Simulantien DMMP und DEMP wurden auf den Bereich von 70 bis 130 bzw. 75 bis 155 reduziert, so dass insbesondere niedrige koeluiierende Massenspuren ausgeblendet werden. Methyl Salicylat und TEP wurden mit dem fast vollständigen Mas-

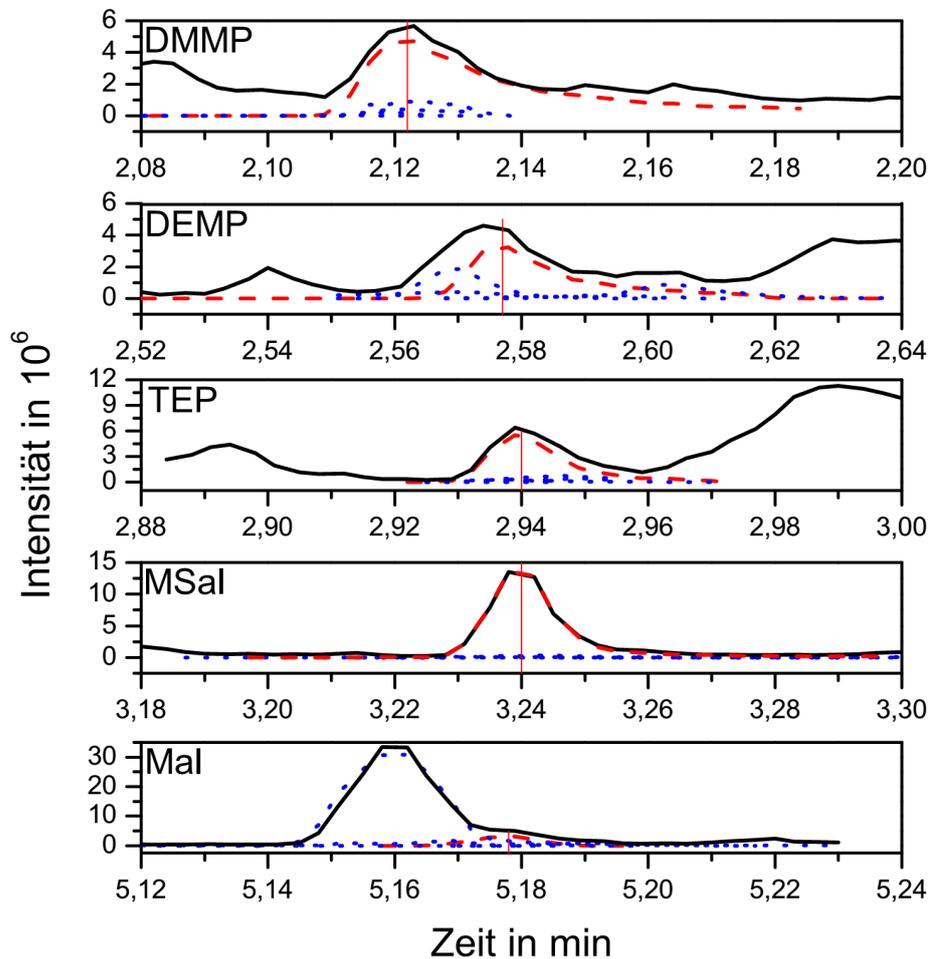


Abbildung 4.15.: Dekonvolutierte Elutionsprofile (gestrichelte rote Linie) der fünf Simulanten: DMMP 150 ng m^{-3} , DEMP 107 ng m^{-3} , TEP 102 ng m^{-3} , Methyl Salicylat (MSal) 116 ng m^{-3} und Malathion (Mal) 111 ng m^{-3} . Die vier benachbarten Elutionsprofile werden durch die blaue Punkt-Linie dargestellt.

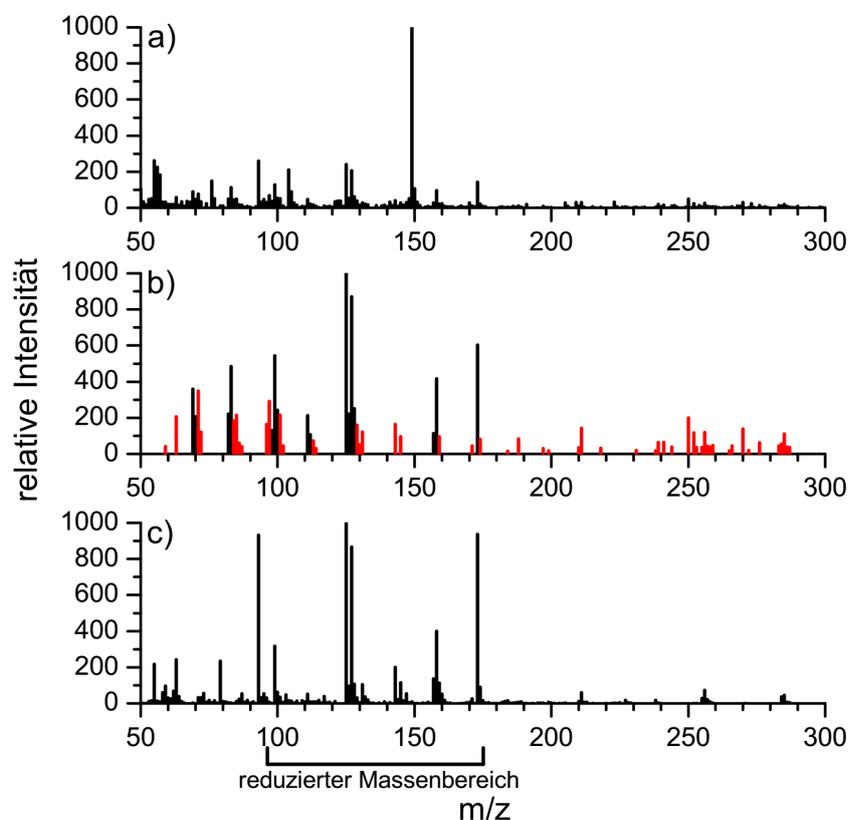


Abbildung 4.16.: a) Vollständiges Massenspektrum bei 5,184 min, dass sich aus der Überlagerung von Malathion mit DBP ergibt; b) dekonvolutierte Massenspektrum von Malathion bei 5,185 min, unsichere Massen werden durch rote Linien dargestellt; c) NIST Datenbankspektrum von Malathion - eine der Hauptmassen von Malathion, $m/z = 93$, fehlt in dem dekonvolutierten Spektrum. Für die Auswertung der Kalibriermessungen für Malathion wurde der Massenbereich auf $m/z = 98$ bis 175 beschränkt.

senbereich von 40 bis 400 ausgewertet. Die auszuwertenden Massenbereiche der Massenspektren wurden eingeschränkt, um trotz der koelulierenden Stoffe die Zielanalyten zuverlässig identifizieren zu können.

Mittelwerterstellung mit Filterfunktionen $g(MC)$ und $h(t_R)$

Bei der automatischen Auswertung mit Targetview wird für jeden Treffer der Übereinstimmungskoeffizient MC bestimmt. Außerdem kann eine Soll-Retentionszeit vorgegeben werden. Falls die Retentionszeit des Treffers zu stark von diesem Soll-Wert abweicht, wird der Übereinstimmungskoeffizient verringert.

Es kann bei der Auswertung mit TargetView zu falschen Treffern kommen. Diese besitzen entweder einen geringen Übereinstimmungskoeffizient oder die Retentionszeit weicht stark von der vorgegebenen Zeit ab. Um diese falschen Treffer nicht manuell identifizieren zu müssen, wurden zwei Filterfunktionen als Gewichte bei der Mittelwertbildung eingeführt.

Eine Filterfunktion bezüglich der Übereinstimmungskoeffizienten ist die Funktion $g(MC)$.

$$g(MC) = \frac{\arctan(100(MC - s)) + \pi/2}{\arctan(100(1 - s)) + \pi/2} \cdot MC \quad (4.4)$$

Dabei ist MC der Übereinstimmungskoeffizient des Messwertes und s stellt einen Schwellenwert⁹ dar. Die Funktion g nimmt, wie auch der Übereinstimmungskoeffizient, Werte von 0 bis 1 ein. Ein Übereinstimmungskoeffizient kleiner dem Schwellwert s führt zu niedrigen Werten der Funktion $g(MC)$ nahe Null, während Werte größer dem Schwellwert s zu etwa gleich großen Werten der Funktion $g(MC)$ führen, siehe Abb. 4.17.

⁹Der Schwellenwert s entspricht der Differenz aus dem Mittelwert \overline{MC} und der Standardabweichung S_{MC} des Matching Coefficients aller Messungen: $s = \overline{MC} - S_{MC}$. Übersteuerte Messungen werden nicht berücksichtigt

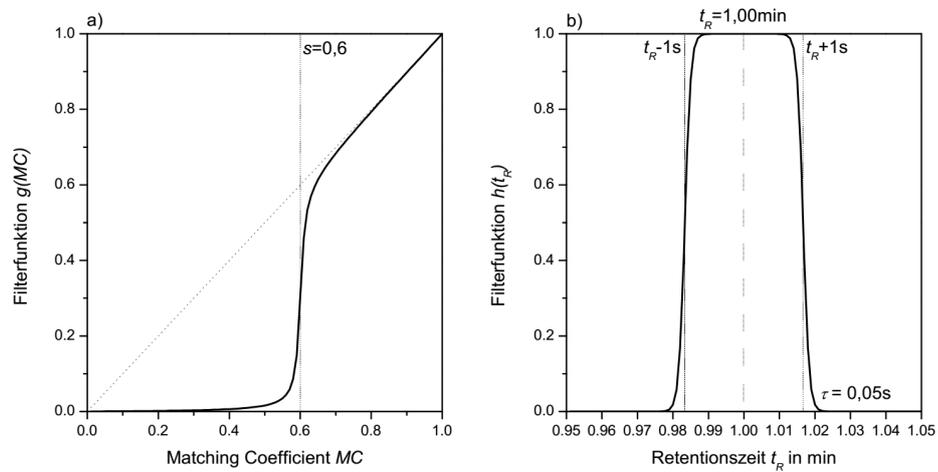


Abbildung 4.17.: a) Filterfunktion $g(MC)$ mit Schwellwert $s = 0,6$ und
b) Filterfunktion $h(t_R)$ mit der Breite $\Delta t = 1\text{s}$ und
 $\tau = 0,05\text{s}$

Eine zweite Filterfunktion $h(t_R)$ berücksichtigt die Retentionszeit des Messwertes.

$$h(t_R) = \frac{1 - (1 + \exp \frac{t_R - t_{R1}}{\tau})^{-1}}{1 + \exp \frac{t_R - t_{R2}}{\tau}} \quad (4.5)$$

Dabei ist

$$t_{R1} = t_{Soll} - \Delta t \quad (4.6)$$

$$t_{R2} = t_{Soll} + \Delta t. \quad (4.7)$$

Die Funktion $h(t_R)$ nimmt Werte von 0 bis 1 ein. Retentionszeiten t_R die um mehr als $\Delta t = 1$ s von der Soll-Retentionszeit¹⁰ t_{Soll} abweichen, werden Werte nahe Null zugeordnet, während Retentionszeiten mit einer Abweichung kleiner Δt zu Werten der Funktion $h(t_R)$ nahe Eins führen. Der Anstieg bzw. Abfall der Funktion ist durch $\tau = 0,05$ s definiert.

Für die Mittelwertbildung der Messwerte einer Konzentrationsstufe wird das Produkt der beiden Filterfunktionen als Gewicht benutzt.

$$w_i = g_i(MC_i) \cdot h_i(t_{R,i}) \quad (4.8)$$

Der Mittelwert der Messwerte einer Konzentrationsstufe ergibt sich damit zu

$$\bar{y}_w = \frac{\sum_i^n w_i \cdot y_i}{\sum_i^n w_i}. \quad (4.9)$$

Die dazugehörige Standardabweichung ergibt sich aus

$$s_{y,w} = \sqrt{\frac{\sum_i^n w_i}{(\sum_i^n w_i)^2 - \sum_i^n w_i^2} \sum_i^n w_i (y_i - \bar{y}_w)^2}. \quad (4.10)$$

¹⁰Die Soll-Retentionszeit t_{Soll} wird aus dem Mittelwert der Retentionszeiten aller Messungen bestimmt. Übersteuerte Messungen werden nicht berücksichtigt.

Verschiedene Ansätze zur Auswertung der Kalibriermessungen

Die Anpassungsgeraden für die verschiedenen Simulanten wurden mit zwei Methoden, einer ungewichteten Ordinary Least Square (OLS) und einer gewichteten Weighted Ordinary Least Square (WOLS) Methode erzeugt, die in Anhang G, auf den Seiten 184 bzw. 186, näher beschrieben sind.

Abweichend von der Gewichtung in Gl. G.20, Seite 186, wird eine alternative Gewichtung durchgeführt, bei der der Übereinstimmungskoeffizient MC , in der Form des Mittelwertes des Filterfunktionenproduktes $g \cdot h$ für eine Konzentrationsstufe i , \overline{gh}_i , als zusätzliches Gewicht dient.

Das Gewicht bezüglich der Varianz der Messwerte

$$w_{yi} = \frac{1}{s_{yi}^2} \quad (4.11)$$

und das Gewicht bezüglich der Filterfunktionen \overline{gh}_i werden wie folgt kombiniert:

$$w_i = \frac{w_{yi}}{\sum w_{yi}} + \frac{\overline{gh}_i}{\sum \overline{gh}_i} \quad (4.12)$$

Dabei ist die Summe dieses Gewichts auf 2 normiert.

$$\sum w_i = 2 \quad (4.13)$$

Abbildung 4.18 zeigt die klassische Gewichtung nach der Varianz der Messwerte w_{yi} und nach der alternativen Gewichtung w_i . Deutlich ist dabei, dass mit der klassischen Gewichtung niedrige Konzentrationen, aufgrund ihrer geringeren Varianz, sehr stark gewichtet werden, während das Gewicht der höheren Konzentrationen gegen Null geht. Bei der alternativen Gewichtung werden hingegen die hohen Gewichte bei den meist niedrigen Konzentrationen reduziert und die niedrigen Gewichte bei den höheren Konzentrationen erhöht, da die Übereinstimmungskoeffizienten bei niedrigen Konzentrationen geringer als bei höheren Konzentrationen sind.

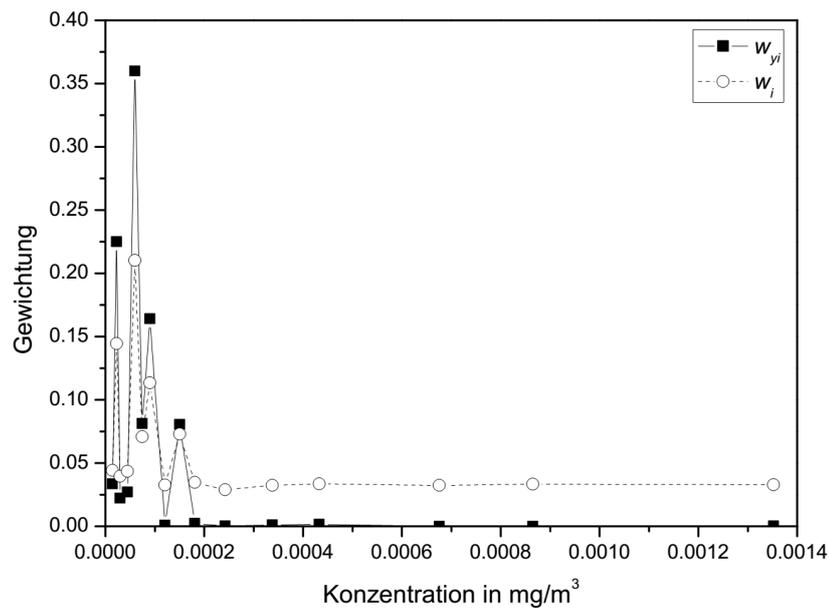


Abbildung 4.18.: Klassische Gewichtung w_{yi} mit den Varianzen der Messwerte und alternative Gewichtung w_i im Vergleich, für DMMP auf der Kühlfalle A.

Probenerzeugung mit dem Spritzenpumpensystem und Einstellungen für die Kalibriermessungen

Für die Kalibrierung wurde das Spritzenpumpensystem (SPS) zur Erzeugung definierter Konzentrationen der fünf Simulantien in Luft verwendet. Dazu wurde eine Lösung der Analyten in Methanol erstellt; die Konzentrationen sind in Tabelle 4.15 aufgeführt.

Tabelle 4.15.: Konzentration C der fünf Simulantien in der Methanol-Lösung für die Verwendung im SPS.

Substanz	Konzentration C [$\mu\text{g mL}^{-1}$]
DMMP	$3,1 \pm 0,2$
DEMP	$2,2 \pm 0,2$
TEP	$2,1 \pm 0,2$
MSal	$2,4 \pm 0,2$
Mal	$2,3 \pm 0,2$

Diese Stammlösung wurde mit den zwei Spritzen des SPS abwechselnd in den Verdampfer bei $180\text{ }^\circ\text{C}$ injiziert. Im Verdampfer erfolgte eine Verdünnung mit einem ersten Luftfluss im Bereich von 2 L min^{-1} bis 5 L min^{-1} . Für die ersten 17 Konzentrationsstufen wurde eine Nachverdünnung vorgenommen. Dazu wurde von dem Fluss der ersten Verdünnungsstufe ca. $6,5\text{ mL min}^{-1}$ über eine Kapillare zu einer zweiten Verdünnungseinheit abgezweigt, wo die Luft mit weiteren $0,5\text{ L min}^{-1}$ bis 5 L min^{-1} verdünnt wurden. Nach dieser zweiten Verdünnungsstufe wurde die Probenluft an einem Auslass mittels einer auf $200\text{ }^\circ\text{C}$ geheizten Transferleitung¹¹ zum Thermodesorber weiter transportiert. Die Flüsse der Verdünnungsstufen wurden für die verschiedenen Konzentrationsstufen so gewählt, dass die Dosierate der Spritzen im Bereich

¹¹Das Innere der Transferleitung besteht aus einem mit Siltek beschichteten Edelstahlrohr.

von $0,5 \mu\text{L min}^{-1}$ bis $50 \mu\text{L min}^{-1}$ bleibt, da zu niedrige Raten zu einer Blasenbildung in den Spritzen und den Zuleitungen führen kann, während höhere Raten zu einem schnellen Verbrauch der Stammlösung führen.

Es wurden 28 verschiedene Konzentrationen für Malathion im Bereich von $0,5 \text{ ng m}^{-3}$ bis 5000 ng m^{-3} erzeugt, siehe Tabelle 4.17. Die Konzentrationen der anderen Simulantien ergeben sich aus den Konzentrationsverhältnissen zwischen diesen Substanzen und Malathion. Für die Auswertung wurden die von der Steuersoftware des SPS aufgezeichneten Konzentrationen über die jeweilige Messzeit gemittelt und die Standardabweichung wurde gebildet.

In Tabelle 4.16 sind die weiteren Einstellungen für die Kalibriermessungen aufgeführt.

Ergebnisse der Kalibrierung

Die Tabelle 4.18 zeigt die Parameter der Filterfunktionen g und h für die verschiedenen Simulantien und die beiden Kühlfallen.

Der Wert des s -Parameters der g -Funktion ist für die verschiedenen Simulantien, mit Ausnahme von Methyl Salicylat, zwischen den beiden Kühlfällen verschieden. Für die Simulantien DMMP, DEMP und TEP ist dieser Wert für die vom Hersteller gepackte Kühlfalle A höher. Dieser Unterschied zwischen den beiden Kühlfällen ist ein Zeichen dafür, dass die Thermodesorption der Simulantien auf der vom Hersteller optimierten Kühlfalle besser funktioniert. Für den Analyt Methyl Salicylat besteht jedoch kein Unterschied zwischen den Kühlfällen und auch die weitere Auswertung zeigt, dass sich dieser Stoff unabhängig von diesen gut nachweisen lässt. Der Wert für den Parameter s von Malathion verhält sich anders; er ist für die selbst gepackte Kühlfalle B deutlich höher als für die andere Kühlfalle A. Dies könnte so interpretiert werden, dass dieser Analyt besser mit der Kühlfalle B zu messen ist. Bei den weiteren Auswertungen zeigt sich jedoch, dass Malathion auf der Kühlfalle B erst bei hohen Konzentrationen nachweisbar ist, während der Analyt

Tabelle 4.16.: Einstellungen für die Kalibriermessung.

Gerät	Parameter	Wert
SPS	Verdampfertemperatur	180 °C
	Probe	Tabelle 4.15
	Konzentration	Tabelle 4.17
TD	Modus	Online
	Spülzeit	1 min
	Probenvolumen	2,5 L
	Sammeltemperatur	20 °C
	Ausheiztemperatur	300 °C
	Ausheizzeit	5 min
	Temperatur Ventile	200 °C
	Temperatur Transferleitung	200 °C
	Splitfluss	0 mL min ⁻¹
GC	Säule	FS-Supreme-5ms 15 m x 0,25 mm x 1,00 µm
	Temperaturprogramm	40(0,5)-50-280(3)
	Säulenfluss	3 mL min ⁻¹
ToF	Filamentspannung	2 V
	Filamentverzögerung	100 s

4.3. Schnelle Gaschromatographie

Tabelle 4.17.: Einstellungen des SPS für die verwendeten Konzentrationsstufen.

Stufe	C_{Mal} [ng m ⁻³]	Ausgang	J_1 [mL min ⁻¹]	J_2 [mL min ⁻¹]	Q_a ^a [μL min ⁻¹]
1	0,5	a2	5000	5000	1,00
2	1	a2	5000	5000	2,01
3	2	a2	5000	5000	4,03
4	4	a2	5000	5000	8,06
5	5	a2	5000	5000	10,08
6	8	a2	5000	3000	9,68
7	10	a2	5000	2000	8,07
8	15	a2	5000	1000	6,06
9	20	a2	5000	1000	8,09
10	30	a2	4000	1000	9,72
11	40	a2	3000	1000	9,73
12	50	a2	2020	1000	8,20
13	60	a2	2020	1000	9,84
14	80	a2	2020	1000	13,16
15	100	a2	2020	1000	16,45
16	120	a2	2020	1000	19,79
17	160	a2	2020	1000	26,50
18	250	a1	5000	-	0,54
19	320	a1	5000	-	0,70
20	500	a1	5000	-	1,09
21	640	a1	5000	-	1,39
22	1000	a1	5000	-	2,17
23	1250	a1	5000	-	2,72
24	2000	a1	5000	-	4,35
25	2500	a1	5000	-	5,44
26	3000	a1	5000	-	6,53
27	4000	a1	4000	-	6,96
28	5000	a1	3000	-	6,53

^a Q_a ist die Förderrate der Spritzen des SPS

Tabelle 4.18.: Parameter s der Filterfunktion g , Gl. 4.4, und Parameter t_{Soll} der Filterfunktion h , Gl. 4.5, sowie der in TargetView ausgewertete m/z -Bereich. Für alle Substanzen gelten die Parameter $\Delta t = 1$ s und $\tau = 0,05$ s der Filterfunktion h .

Substanz	Kühlfalle	m/z	s	$t_{Soll}[\text{min}]$
DMMP	A	70–130	0,73	2,13
	B		0,67	2,14
DEMP	A	75–155	0,67	2,58
	B		0,61	2,58
TEP	A	40–400	0,73	2,94
	B		0,61	2,95
MSal	A	40–400	0,81	3,24
	B		0,82	3,24
Mal	A	98–175	0,62	5,18
	B		0,72	5,18

auf der anderen Kühlfalle bei wesentlich niedrigeren Konzentrationen messbar ist, wobei aber der Übereinstimmungskoeffizient MC bei niedrigeren Konzentrationen niedriger ist.

Die Werte für die h -Funktionsparameter Δt und τ sind für alle Simulantien und Kühlfällen gleich, während die zu erwartende Retentionszeit t_{Soll} zwischen den Simulantien verschieden sind, aber zwischen den beiden Kühlfällen kaum voneinander abweichen.

Des weiteren sind in der Tabelle 4.18 die in der Dekonvolution verwendeten Massenbereiche aufgelistet, siehe auch Seite 111ff.

Tabelle 4.19.: Ergebnisse der OLS-Anpassung $y = \beta_0 + \beta_1 x$.

Substanz	Kühlfalle	n	β_0 [10^6]	$\beta_0 = 0^a$	β_1 [$10^{10} \text{m}^3 \text{mg}^{-1}$]	R_{korr}^2
DMMP	A	16	0.9 ± 3.4	=	22.4 ± 0.7	0.984
	B	14	-6.0 ± 1.7	≠	11.0 ± 0.3	0.988
DEMP	A	14	-1.4 ± 2.5	=	17.4 ± 0.7	0.979
	B	11	-9.6 ± 5.0	=	12.9 ± 1.3	0.913
TEP	A	18	-3.9 ± 1.5	≠	29.9 ± 0.5	0.995
	B	18	-8.1 ± 2.1	≠	25.5 ± 0.5	0.993
MSal	A	16	-2.4 ± 0.7	≠	48.9 ± 0.9	0.995
	B	16	-1.6 ± 0.4	≠	37.2 ± 0.5	0.997
Mal	A	6	-0.7 ± 0.5	=	5.7 ± 0.4	0.976
	B	7	-38.7 ± 7.0	≠	3.5 ± 0.2	0.974

^a Zweiseitiger t-Test auf signifikanten Unterschied von β_0 von Null für Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$.

Die Tabellen 4.19 und 4.20 zeigen die Ergebnisse der Anpassung einer Geraden an die Messwerte, im ungewichteten Fall (OLS) und gewichteten Fall (WOLS). Die Werte zwischen den beiden Fällen unterscheiden sich nicht sehr stark. Wesentlicher sind auch hier wieder die Unterschiede zwischen den beiden Kühlfällen und zwischen den verschiedenen Simulantien.

Tabelle 4.20.: Ergebnisse der WOLS-Anpassung $y = \beta_0 + \beta_1 x$.

Substanz	Kühlfalle	n	β_0 [10 ⁶]	$\beta_0 = 0^a$	β_1 [10 ¹⁰ m ³ mg ⁻¹]	R_{korr}^2
DMMP	A	16	-0.6 ± 2.3	=	22.5 ± 0.7	0.987
	B	14	-4.0 ± 0.9	≠	10.8 ± 0.3	0.99
DEMP	A	14	-0.5 ± 1.8	=	17.2 ± 0.7	0.979
	B	11	-7.0 ± 3.9	=	12.6 ± 1.2	0.920
TEP	A	18	-3.0 ± 1.2	≠	29.7 ± 0.5	0.995
	B	18	-6.0 ± 1.7	≠	25.2 ± 0.5	0.992
MSal	A	16	-1.9 ± 0.5	≠	48.4 ± 0.8	0.996
	B	16	-0.9 ± 0.3	≠	36.6 ± 0.5	0.997
Mal	A	6	-0.6 ± 0.4	=	5.6 ± 0.4	0.977
	B	7	-30.3 ± 4.8	≠	3.3 ± 0.2	0.976

^a Zweiseitiger t-Test auf signifikanten Unterschied von β_0 von Null für Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$.

Für den Schnittpunkt mit der y -Achse β_0 gilt, mit der Ausnahme von Methyl Salicylat, dass der Betrag dieses Wertes bei der selbst gepackten Kühlfalle B größer ist. Für die Kühlfalle A kann mittels eines zweiseitigen t-Tests¹² gezeigt werden, dass der Wert β_0 für DMMP, DEMP und Malathion nicht signifikant von Null verschieden ist. Für die Stoffe TEP und Methyl Salicylat besteht ein signifikanter Unterschied zwischen β_0 und Null. Da für diese beiden Stoffe β_0 kleiner Null ist, muss davon ausgegangen werden, dass ein Teil der Analyten im Mess-System verloren geht. Die β_0 -Werte für die Kühlfalle B liegen, mit Ausnahme von Methyl Salicylat, deutlich unter denen der Kühlfalle A und der t-Test¹³ weist einen signifikanten Unterschied, mit Ausnahme von DEMP, zu Null nach. Folglich liegen deutliche Verluste bei der Verwendung der selbst gepackten Kühlfalle für die Simulantien DMMP, TEP und Mala-

¹²Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$

¹³Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$

thion vor. Für den Analyt Methyl Salicylat sind die Unterschiede zwischen den beiden Kühlfällen gering.

Die Sensitivität, bzw. der Anstieg der Kalibriergeraden β_1 , unterscheidet sich zwischen den beiden Anpassungsmethoden OLS und WOLS nicht sehr stark von einander. Der Unterschied zwischen den beiden Kühlfällen wiederum fällt sehr deutlich aus. Der Geradenanstieg ist auf der Kühlfalle A bis zu doppelt¹⁴ so hoch wie für die Kühlfalle B. Dieser Unterschied ist auch für Methyl Salicylat vorhanden, bei dem sich die bisherigen Parameter nur gering zwischen den beiden Kühlfällen unterscheiden haben. Für diesen Simulant ist die Sensitivität auch am höchsten.

Mit dem korrigierten Bestimmtheitsmaß R_{kor}^2 ist in den beiden Tabellen 4.19 und 4.20 ein Maß zur Beurteilung der Übereinstimmung mit dem linearen Modell angegeben. Für die meisten Kalibriergeraden ergeben sich hohe Werte im Bereich von 0,97 bis 0,99 und größer. Nur die Messung für den Simulant DEMP auf der Kühlfalle B fällt dieser Wert niedriger aus.

Die Tabellen 4.21 und 4.22 zeigen die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen der Simulantien, die nach der Methode die im Abschnitt 2.6.2, Seite 38, beschrieben ist, bestimmt wurden. Hierbei ist ein deutlicher Unterschied zwischen der ungewichteten und gewichteten Anpassungsmethode zu erkennen, was auf die schmalere Vertrauensbänder bei der gewichteten Methode zurückzuführen ist. Für Methyl Salicylat besteht kein Unterschied zwischen den beiden Kühlfällen und von allen Stoffen besitzt dieser Simulant die niedrigste Detektionsgrenze. Es verdeutlicht, dass Methyl Salicylat unproblematisch mit der vorgestellten Methode zu messen ist. Die Simulantien DEMP, TEP und Malathion besitzen für die Kühlfalle A deutlich niedrigere Detektionsgrenzen als auf der Kühlfalle B. Insbesondere bei Malathion ist dieser Unterschied sehr groß, da diese Substanz auf der Kühlfalle B bei niedrigen Konzentrationen nicht gemessen werden kann.

¹⁴für DMMP

Tabelle 4.21.: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze aus der OLS-Anpassung bestimmt, mit $\alpha = 0,05$. Der mittlere relative Vertrauensbereich für die Erfassungsgrenze beträgt 45 % und für die Bestimmungsgrenze 24 %.

Substanz	Kühlfalle	NG [ng m ⁻³]	EG [ng m ⁻³]	BG [ng m ⁻³]
DMMP	A	110	220	440
	B	100	200	390
DEMP	A	100	190	400
	B	220	430	960
TEP	A	40	80	160
	B	70	130	260
MSal	A	10	20	40
	B	10	20	30
Mal	A	30	60	90
	B	800	1500	2600
Mal ^a	A	50	90	150
	B	1260	2300	4300

^a $\alpha = 0,01$

Tabelle 4.22.: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze aus der WOLS-Anpassung bestimmt, mit $\alpha = 0,05$. Der mittlere relative Vertrauensbereich für die Erfassungsgrenze beträgt 40 % und für die Bestimmungsgrenze 28 %.

Substanz	Kühlfalle	NG [ng m ⁻³]	EG [ng m ⁻³]	BG [ng m ⁻³]
DMMP	A	35	70	100
	B	30	55	80
DEMP	A	40	70	100
	B	110	200	280
TEP	A	15	30	40
	B	25	45	65
MSal	A	3	6	9
	B	3	5	8
Mal	A	25	40	50
	B	480	890	1160
Mal ^a	A	40	60	70
	B	760	1350	1740

^a $\alpha = 0,01$

Die Detektionsgrenzen für Malathion sind problematisch, da sowohl die Nachweisgrenze mit 25 ng m^{-3} , die Erfassungsgrenze mit 40 ng m^{-3} und die Bestimmungsgrenze mit 50 ng m^{-3} unterhalb der ersten messbaren Konzentration von 56 ng m^{-3} liegen¹⁵. Verwendet man für die Berechnung der Konfidenz- und Vertrauensbänder nicht den Wert $\alpha = 0,05$ für die Wahrscheinlichkeit $p = 1 - \frac{\alpha}{2}$, sondern $\alpha = 0,01$, erhält man realistischer Werte für die Nachweisgrenze mit 40 ng m^{-3} , die Erfassungsgrenze mit 60 ng m^{-3} und die Bestimmungsgrenze mit 70 ng m^{-3} .

Die Tabelle 4.23 zeigt die jeweils erste und letzte Konzentrationsstufe bei der die jeweiligen Simulanten in mindestens 50 % der Fälle gemessen werden konnten. Die letzte Konzentrationsstufe ergibt sich für die Substanzen DMMP, DEMP, TEP und Methyl Salicylat aus der Tatsache, dass bei der nächst höheren Konzentrationsstufe das Signal im ToF-MS zu übersteuern beginnt. Dies ist nicht der Fall für Malathion, da bei diesem Stoff über alle 28 Konzentrationsstufen keine Sättigung des Detektors festgestellt werden konnte.

Im Falle der Kühlfalle A nimmt bei der Substanz Malathion das Signal zwischen der Konzentrationsstufe 17 und 18 ab und steigt danach nur noch langsam an. Der Grund dafür liegt im Wechsel des Ausgangs des SPS von Ausgang a2 auf Ausgang a1 zwischen diesen beiden Konzentrationsstufen. Aufgrund der Schwerflüchtigkeit von Malathion ist davon auszugehen, dass der Stoff am Ausgang a1 nach dem Wechsel sich noch an unbelegten Adsorptionsplätzen der Leitungen anlagert, was zu einer niedrigeren Konzentration in der gesammelten Luft führt.

¹⁵Im Falle der Kühlfalle A und WOLS-Methode. Gleiches gilt teilweise für die Kühlfalle B und die OLS-Methode.

Tabelle 4.23.: Erste und letzte Konzentrationsstufe, bei der die entsprechende Simulantie in mindestens 50 % der Messungen gemessen werden konnte. Mit Ausnahme von Mal ist die letzte nachgewiesene Konzentration durch das Übersteuern des Detektors bedingt.

Substanz	Kühlfalle	Erste	Konzentration [ng m ⁻³]	Letzte	Konzentration [ng m ⁻³]
DMMP	A	7	14,2 ± 0,9	22	1350 ± 88
	B	9	29,9 ± 2,0	22	1350 ± 88
DEMP	A	9	19,1 ± 2,0	22	956 ± 88
	B	12	47,8 ± 4,9	22	956 ± 88
TEP	A	5	4,7 ± 0,5	22	916 ± 88
	B	6	7,5 ± 0,7	23	1150 ± 190
MSal	A	2	1,1 ± 0,1	17	188 ± 16
	B	2	1,1 ± 0,1	17	188 ± 16
Mal	A	12	55,5 ± 4,9	17	180 ± 16
	B	22	1000,0 ± 88,0	28	5020 ± 440

Kontrollmessungen mit Desorptionsröhrchen

Um die mit dem SPS erzeugten und mit dem TD-GC-ToF-MS gemessenen Konzentrationen zu verifizieren, wurden Messungen mit Desorptionsröhrchen¹⁶ durchgeführt. Dazu wurden Volumen von 0,1 µL, 0,2 µL und 0,3 µL der bei der Kalibrierung benutzten Lösung, siehe Tabelle 4.15, mit einer 0,5 µL-GC-Spritze mit Hilfe des CSLR, siehe Abschnitt 3.4.3 auf Seite 54, auf Desorptionsröhrchen injiziert. Jede Messung wurde dreimal wiederholt und es wurden Mittelwert und Standardabweichung gebildet. In Tabelle 4.24 sind die Parameter der Messung aufgeführt.

Diese Messungen wurden nur mit der Kühlfalle A durchgeführt, da sich gezeigt hat, dass diese besser für die Messung der Simulantien geeignet ist.

In Tabelle 4.25 ist die berechnete injizierte Konzentration¹⁷ und die aus dem Messwert mit der WOLS-Kalibrierung, Tabelle 4.22, berechnete Konzentration aufgeführt. Es wurde ein zweiseitiger t-Test zum Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$ mit dem Freiheitsgrad $f = 4$ durchgeführt, um zu testen, ob ein statistisch begründeter Unterschied zwischen den beiden Konzentrationen vorliegt.

Für DMMP, DEMP und TEP liegen für alle drei Konzentrationsstufen kein signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Konzentrationen vor. Das SPS liefert für diese Stoffe dieselbe entsprechende Konzentration wie die Injektion dieser Stoffe auf Desorptionsröhrchen. Die Konzentrationen für Malathion sind nur in der zweiten und dritten Konzentrationsstufe gleich.

Für Methyl Salicylat sind die Konzentrationen aller drei Stufen signifikant verschieden. Die Injektion auf Desorptionsröhrchen liefert im Vergleich zur Probenerzeugung mit dem SPS zu niedrige Messwerte mit dem Mess-System. Es ist davon auszugehen, dass bei der Messung von

¹⁶Glasröhrchen mit 50 mg Tenax gefüllt.

¹⁷injizierte Masse $m = V_{inj}C_{Lsg}$ bezogen auf das Sammelvolumen V_S von 2,5 L das bei der Kalibrierung benutzt wurde.

Tabelle 4.24.: Einstellungen für die Messungen mit Desorptionsröhrchen.

Gerät	Parameter	Wert
CSLR	Probe	Tabelle 4.15
	Volumen	0,1 μL , 0,2 μL und 3 μL
	Modus	Tube
	Spülzeit	1 min
TD	Tubedesorption	300 °C (5 min)
	Sammeltemperatur	20 °C
	Ausheiztemperatur	300 °C
	Ausheizzeit	5 min
	Temperatur Ventile	200 °C
	Temperatur Transferleitung	200 °C
	Splitfluss	0 mL min ⁻¹
GC	Säule	FS-Supreme-5ms 15 m x 0,25 mm x 1,00 μm
	Temperaturprogramm	40(0,5)-50-280(3)
	Säulenfluss	3 mL min ⁻¹
ToF	Filamentspannung	2 V
	Filamentverzögerung	100 s

Tabelle 4.25.: Ergebnisse Tube-Messungen.

Substanz	C_i^a [10^{-5}mg m^{-3}]	C_k^b [10^{-5}mg m^{-3}]	ΔC^c [10^{-5}mg m^{-3}]	$C_i = C_k^d$
DMMP	12.4 ± 1.5	9.0 ± 2.1	3.4	=
	24.8 ± 2.9	33.6 ± 14.5	-8.8	=
	37.2 ± 4.4	31.5 ± 3.3	5.7	=
DEMP	8.9 ± 1.1	6.2 ± 1.2	2.6	=
	17.8 ± 2.2	15.0 ± 3.2	2.7	=
	26.6 ± 3.3	26.2 ± 3.2	0.5	=
TEP	8.6 ± 1.1	9.6 ± 0.6	-1.1	=
	17.1 ± 2.1	17.0 ± 1.6	0.1	=
	25.7 ± 3.2	27.9 ± 2.6	-2.3	=
MSal	9.5 ± 1.2	7.3 ± 0.4	2.3	\neq
	19.0 ± 2.3	13.7 ± 1.0	5.8	\neq
	28.6 ± 3.5	21.0 ± 2.5	7.6	\neq
Mal	9.3 ± 1.1	6.4 ± 1.3	2.9	\neq
	18.6 ± 2.3	16.7 ± 3.4	1.9	=
	27.8 ± 3.4	27.9 ± 2.5	-0.1	=

^a injizierte Konzentration berechnet aus Tabelle 4.15

^b aus Kalibriergeraden berechnete Konzentration

^c $\Delta C = C_i - C_k$

^d zweiseitiger t-Test auf Übereinstimmung zwischen der angegebenen C_i und aus Kalibriergeraden berechneten Konzentrationen C_k , mit Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$ und Freiheitsgrad $f = 4$

Methyl Salicylat auf den Desorptionsröhrchen Verluste entstehen, die zu niedrigeren Messwerten führen.

Die Messwerte der Konzentrationsstufen sind zudem in den Graphen der Kalibriergeraden der Kühlfalle A der jeweiligen Simulantien im Anhang I aufgetragen. Für DMMP, DEMP, TEP und Malathion liegen die Messpunkte der Desorptionsröhrchen-Messungen nahe der Kalibriergeraden bzw. innerhalb des Vertrauensbereiches. Die Messwerte von Methyl Salicylat liegen deutlich neben der Kalibriergeraden. Dies spiegelt die Ergebnisse des t-Tests wieder.

Genauigkeit der Identifizierung, Präzision und Genauigkeit der ermittelten Konzentration

Um die Genauigkeit der Identifizierung, die Präzision und die Genauigkeit der mit der entwickelten Methode ermittelten Konzentration der Simulantien nahe der Erfassungs- bzw. der Bestimmungsgrenze zu überprüfen wurden 110 Messungen mit einer konstanten Konzentration der Simulantien durchgeführt. Somit stehen je 55 Messungen für jede der beiden Kühlfallen zur Verfügung. In der Tabelle 4.26 sind die Einstellungen für diese Messungen dargestellt.

Die Tabellen 4.28 und 4.27 zeigen eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Messungen. Dabei gibt n die Anzahl der Messungen an, bei denen die Simulantien mit der Dekonvolutions-Software mit einem Mindest-Übereinstimmungskoeffiziente, entsprechend Tabelle 4.18, und innerhalb des bei der Kalibrierung verwendeten Retentionszeitfensters, siehe Funktionen $g(MC)$ und $h(t_R)$, positiv identifiziert werden konnte.

Tabelle 4.26.: Einstellungen für die Langzeit-Messung.

Gerät	Parameter	Wert
SPS	Verdampfertemperatur	180 °C
	Probe	Tabelle 4.15
	Ausgang	a2
	Verdünnungsfluss J_1	2020 mL min ⁻¹
	Verdünnungsfluss J_2	2000 mL min ⁻¹
	Soll-Konzentration C_{Mal}	60 ng m ⁻³
TD	Modus	Online
	Spülzeit	1 min
	Probenvolumen	2,5 L
	Sammeltemperatur	20 °C
	Ausheiztemperatur	300 °C
	Ausheizzeit	5 min
	Temperatur Ventile	200 °C
	Temperatur Transferleitung	200 °C
GC	Splitfluss	0 mL min ⁻¹
	Säule	FS-Supreme-5ms 15 m x 0,25 mm x 1,00 µm
	Temperaturprogramm	40(0,5)-50-280(3)
	Säulenfluss	3 mL min ⁻¹
ToF	Filamentspannung	2 V
	Filamentverzögerung	100 s

Tabelle 4.27.: Ergebnisse zur Präzision.

Substanz	Kühlfalle	n	\bar{A}_w ^a [10 ⁶]	rel. Abweichung [%]
DMMP	A	51	5.8 ± 1.1	18.8
	B	24	2.5 ± 0.8	33.5
DEMP	A	49	4.5 ± 0.8	17.5
	B	15	1.1 ± 0.4	35.2
TEP	A	54	8.4 ± 1.2	13.8
	B	50	3.0 ± 1.4	46.3
MSal	A	55	17.2 ± 1.8	10.3
	B	55	12.2 ± 2.9	24.0
Mal	A	38	1.7 ± 0.5	27.2
	B	0	kA	kA

^a nach (4.9) gewichtetes Integral der dekonvolvierten Messung mit dem Gewicht aus den beiden Funktionen g und h nach (4.12)

Tabelle 4.28.: Ergebnisse zur Genauigkeit der bestimmten Konzentration.

Substanz	Kühlfalle	n	C_i^a [10^{-5}mg m^{-3}]	C_k^b [10^{-5}mg m^{-3}]	ΔC^c [10^{-5}mg m^{-3}]	$C_i = C_k^d$
DMMP	A	51	8.6 ± 0.6	2.8 ± 1.1	5.7	\neq
	B	24		6.0 ± 1.1	2.6	\neq
DEMP	A	49	6.1 ± 0.6	2.9 ± 1.1	3.2	\neq
	B	15		6.4 ± 2.9	-0.3	=
TEP	A	54	5.8 ± 0.6	3.9 ± 0.5	1.9	\neq
	B	50		3.6 ± 0.8	2.2	\neq
MSal	A	55	6.6 ± 0.6	3.9 ± 0.4	2.7	\neq
	B	55		3.6 ± 0.8	3.1	\neq
Mal	A	38	6.4 ± 0.6	4.1 ± 0.9	2.3	\neq
	B	0		kA	kA	kA

^a vom SPS erzeugte Konzentration

^b aus Kalibriergeraden berechnete Konzentration

^c $\Delta C = C_i - C_k$

^d zweiseitiger t-Test auf Übereinstimmung zwischen der aufgegebenen C_i und aus Kalibriergeraden berechneten Konzentrationen C_k , mit Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$ und Freiheitsgrad $f = 1 + n - 2$

Die Genauigkeit der Identifizierung für die verschiedenen Simulanten und die Kühlfallen stimmen bis auf zwei Fälle, DMMP auf Kühlfalle B und Malathion auf Kühlfalle A, mit den Erwartungen überein.

Für DMMP auf der Kühlfalle A wird die Substanz in 93 % aller Fälle gefunden. Die Konzentration von $(86 \pm 6) \text{ ng m}^{-3}$ liegt dabei zwischen der Erfassungsgrenze von 70 ng m^{-3} und der Bestimmungsgrenze von 100 ng m^{-3} . Auf der Kühlfalle B liegt die Trefferquote unter 50 % obwohl die Konzentration im Bereich der Bestimmungsgrenze von 80 ng m^{-3} liegt.

DEMP wird auf der Kühlfalle A in 89 % der Messungen bei einer Konzentration von $(61 \pm 6) \text{ ng m}^{-3}$ positiv identifiziert. Dabei liegt die Konzentration unter der Erfassungsgrenze von 70 ng m^{-3} . Im Falle der Kühlfalle B liegt die Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze von 110 ng m^{-3} folglich ist die Trefferquote kleiner 30 %.

TEP wird auf der Kühlfalle A in 98 % der Messungen gefunden. Die Konzentration von $(57 \pm 6) \text{ ng m}^{-3}$ liegt dabei über der Bestimmungsgrenze von 40 ng m^{-3} . Für die Kühlfalle B liegt die Konzentration unter der Bestimmungsgrenze von 65 ng m^{-3} , was die niedrigere Trefferquote von 91 % erklärt.

Für Methyl Salicylat ist die bei der Langzeitmessung verwendete Konzentration von $(66 \pm 6) \text{ ng m}^{-3}$ für beide Kühlfallen deutlich größer als die Bestimmungsgrenze von 9 ng m^{-3} bzw. 8 ng m^{-3} . Folglich liegt die Trefferquote bei 100 %.

Die Trefferquote von Malathion auf der Kühlfalle A beträgt nur 69 %, obwohl die Konzentration von $(64 \pm 6) \text{ ng m}^{-3}$ über der Bestimmungsgrenze von 50 ng m^{-3} liegt. Auf der Kühlfalle B liegt die Konzentration deutlich unterhalb der Nachweisgrenze von 480 ng m^{-3} . Folglich wurde Malathion in keiner Langzeitmessung auf dieser Kühlfalle gefunden.

Eine Erklärung für die niedrige Trefferquote von Malathion auf der Kühlfalle A ist das erhöhte Signal des Störstoffes DBP. Bei der Kalibrierung wurde für DBP ein Signal von $(1,2 \pm 0,4) \times 10^8$ ermittelt, während das Signal bei der Langzeitmessung auf $(1,6 \pm 0,4) \times 10^8$ steigt. Beide Werte sind signifikant verschieden. Durch das erhöhte DBP-Signal

wird die Dekonvolutierung des Malathions erschwert und es tritt häufiger der Fall ein, dass der Stoff von der Dekonvolutierungs-Software nicht identifiziert wird. Folglich liegt eine realistische Erfassungsgrenze für Malathion über der Konzentration $(64 \pm 6) \text{ ng m}^{-3}$.

Bei einer präzisen Messmethode sollte die relative Abweichung der Messwerte 20 % nicht überschreiten [39]. Für die Kühlfalle A ist dies der Fall, mit der Ausnahme von Malathion, für das die Abweichung 27,2 % beträgt. Bei Messungen mit der Kühlfalle B hingegen betragen die relativen Abweichungen zumeist deutlich mehr als 30 %.

Zur Überprüfung der Genauigkeit der ermittelten Konzentrationen wurden die Messwerte mittels der zuvor bestimmten Kalibriergeraden in eine Konzentration umgerechnet. Diese berechneten Konzentrationen liegen alle, bis auf einen Fall (DEMP auf Kühlfalle B), unter den eingestellten Konzentrationen des SPS. Um die Übereinstimmung der beiden Konzentrationen zu prüfen wurde ein t-Test durchgeführt. Die eingestellte und die aus der Kalibriergeraden berechneten Konzentrationen sind signifikant verschieden, mit Ausnahme der Messung von DEMP auf der Kühlfalle B. Die Genauigkeit der Messmethode konnte damit für diese Messungen nicht bestätigt werden. Ein Grund könnte eine Drift des Detektors zwischen der Bestimmung der verwendeten Kalibriergeraden und dieser Messung sein, da 10 Tage zwischen diesen lagen. Um diesem Problem zu begegnen ist es nötig, dass Mess-System mindestens wöchentlich neu zu kalibrieren.

Fazit

Zusammenfassend ergeben sich aus der Kalibrierung folgende Ergebnisse.

Die vom Hersteller gefüllte Kühlfalle A ist besser zur Messung von Simulantien, insbesondere von Malathion, geeignet, als die selbst gefüllte Kühlfalle B. Dies liegt an der Verwendung von Glaswolle anstelle des Siltek-Drahtnetzes zur Fixierung des Tenax-Bettes. Die Glaswolle wirkt unter anderem als Adsorbent für das schwer flüchtige Malathion und

die Desorption bei 300 °C reicht nicht aus, um es vollständig zu entfernen.

Das zweite Ergebnis bilden die aus der Kalibriergeraden bestimmten Erfassungsgrenze der Simulantien. Diese Grenze ist das entscheidende Detektionslimit des Mess-Systems, da die realen chemischen Kampfstoffe schon in geringen Konzentrationen schädlich sind. Die Hauptinformation, die das Mess-System liefern muss, ist der Nachweis der Anwesenheit der chemischen Kampfstoffe noch unterhalb der schädlichen Konzentration, die durch den PAC-1-Wert angegeben wird. Die genaue Konzentration ist zweitrangig.

In Tabelle 4.29 sind die mit der WOLS-Kalibrierung bestimmten Erfassungsgrenzen für die Kühlfalle A im Vergleich mit den PAC-1-Werten der zu simulierenden chemischen Kampfstoffen aufgelistet.

Die Erfassungsgrenzen der Simulantien der G-Kampfstoffe¹⁸, DMMP, DEMP und TEP, liegen unterhalb der schädlichen PAC-1-Konzentration. Bei der entsprechenden Konzentration ist das Signal der Simulantien bereits übersteuert, siehe Tabelle 4.23. Für den Senfgas-Simulant Methyl Salicylat liegt die Erfassungsgrenze deutlich unter dem PAC-1-Wert. Die Erfassungsgrenze für Malathion liegt im Bereich des PAC-1-Wertes von VX.

¹⁸Sarin, Soman und Tabun

Tabelle 4.29.: Zusammenstellung der Erfassungsgrenzen der Simulantien auf der Kühlfalle A im Vergleich zu den PAC-Werten der chemischen Kampfstoffe.

Simulant	Erfassungsgrenze			Kampfstoffe	PAC-1 [ng m ⁻³]
	[ng m ⁻³]	[ppt]	[pg]		
DMMP	70	14	175	Sarin	2700
DEMP	70	11	175	Tabun	2800
TEP	30	4	75	Soman	1300
MSal	6	1	15	Senfgas	65 000
Mal	> 70	> 5	> 175	VX	170

Des Weiteren ist das Ergebnis der Kalibrierung durch die mit Ölrückständen kontaminierte Druckluft nicht optimal, aber dadurch näher an Messungen mit realen Hintergründen. So enthält z.B. die Luft in einer Luftfrachthalle unterschiedliche Störstoffe, wie Abgase aus Motoren, Ölbestandteile und unterschiedliche Chemikalien, die von Frachtstücken freigesetzt werden.

Als viertes Ergebnis der Messmethode ergibt sich die gesamte Messdauer zu:

1. GC-Laufzeit 6,9 min
2. GC-Abkühlzeit 4,5 min
3. TD-Spülzeit 1 min

In der Summe beläuft sich die Messzeit auf 12,4 min. Damit sind keine echtzeitnahen Messungen möglich.

Zudem ist eine regelmäßige Kalibrierung in relativ kurzen Zeitabständen (mindestens wöchentlich) nötig.

4.4. Reale Kampfstoffe

Reale Kampfstoffe wurden im Labor des Wehrwissenschaftlichen Instituts für Schutztechnologien der Bundeswehr (WIS) mit einem baugleichen Mess-System gemessen. Es ist eines der von der OPCW anerkannten Labore für die Analyse von chemischen Kampfstoffen.

Die Probenerzeugung für Referenzmessungen stellt dabei einen kritischen Punkt dar. Es wird dazu ein Permeationsofensystem genutzt. Da diese Systeme zur Vermeidung von Kontaminationen sehr einfach gehalten sind, ist der erzeugbare Konzentrationsbereich klein und es ist nicht einfach sehr niedrige definierte Konzentrationen für das Mess-System zu erzeugen. Die von den Permeationsofensystemen erzeugten Konzentrationen werden mit einem kalibrierten GC-FPD-System überprüft.

Das Mess-System am WIS besteht aus einem TT24-7 Tandem-Thermodesorber, einem Agilent GC7890A und dem Almsco BenchToF. Zusätzlich ist das System mit der Option ausgestattet, den Injektor des GCs mit dem Thermodesorber zu verbinden, so dass flüssige Injektionen direkt auf eine der Kühlfallen gegeben werden können.

Während eines einwöchigen Gastaufenthaltes war es möglich, zusammen mit einer Mitarbeiterin des WIS eine Messung mit einer sehr geringen Menge von Sarin zu machen.

In einem Permeationsofensystem wird Sarin mit einer Konzentration von rund $130 \mu\text{g m}^{-3}$ erzeugt. Mit einer Probenpumpe wird das kleinste mögliche Probenvolumen von 10 mL auf ein mit Tenax gefülltes Desorptionsröhrchen gezogen. Damit wurde eine Probenmenge von 1,3 ng auf das Desorptionsröhrchen transferiert.

Im Tandem-Thermodesorber wurde das Desorptionsröhrchen bei einer Temperatur von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ für 10 min mit 50 mL min^{-1} auf die Kühlfalle desorbiert. Die Kühlfalle wurde anschließend bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ für 5 min ausgeheizt, wobei ein Splitfluss von ca. 120 mL min^{-1} verwendet wurde. Damit gelangen rund 30 pg auf die GC-Säule. Es wurde eine gleiche Säule und der gleiche Säulenfluss wie in den Kalibriermessungen verwendet. Aus technischen Gründen wurde die Starttemperatur des GCs von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $60 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Die Temperaturrampe und die Endtemperatur wurden beibehalten.

In Abb. 4.19 ist das Chromatogramm der Messung von 30 pg auf Säule dargestellt. Mit Targetview konnte ein Übereinstimmungskoeffizient von 0,908 ermittelt werden und das chromatographische Signal ist deutlich ausgeprägt. Mit 30 pg liegt die gemessene Menge deutlich unter den Detektionsgrenzen der entsprechenden Simulantien DMMP, DEMP und TEP. Das Peak tailing ist im Vergleich zu DMMP nicht vorhanden¹⁹. Damit lässt sich vermuten, dass die Detektionsgrenze für Sarin noch deutlich unter den gemessenen 30 pg liegt.

Weitere Messungen mit anderen chemischen Kampfstoffen wurden

¹⁹Symmetrie Sarin $T = 1,0$ verglichen mit Symmetrie DMMP $T = 2,1$

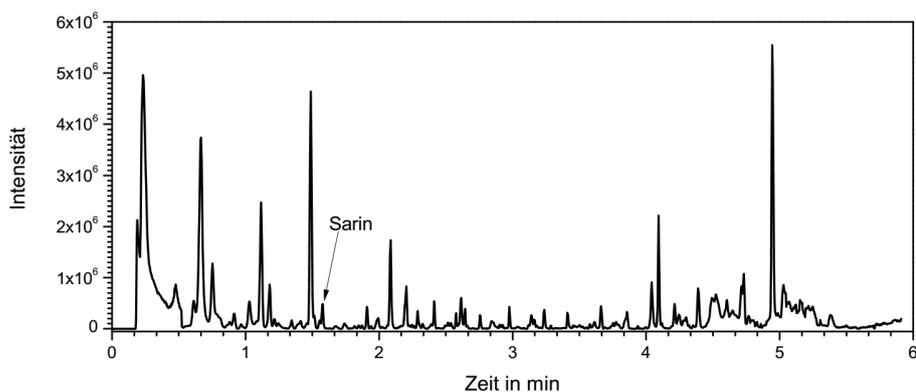


Abbildung 4.19.: Chromatogramm einer Messung von 30 pg Sarin auf Säule, gemessen am WIS.

am WIS durchgeführt. Abb. 4.20 zeigt die Massenspektren der 30 pg Sarin und einiger anderer Kampfstoffe im Vergleich mit den entsprechenden Datenbankspektren. Die Übereinstimmung ist dabei für alle Substanzen sehr hoch. Die zusätzlichen Kampfstoffe wurden allerdings auf einer 30 m langen Säule mit einem langsameren Temperaturprogramm²⁰ und einem niedrigeren Fluss von $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ gemessen.

Das Senfgas wurde in einer Mischung mit Dieselkraftstoff gemessen. 35 ng Senfgas wurden auf einem Desorptionsröhrchen mit Tenax TA adsorbiert. Der ermittelte Übereinstimmungskoeffizient beträgt 0,903.

Der Übereinstimmungskoeffizient von VX beträgt 0,872.

Lewisit 1 wurde mit einer Konzentration von rund 2 mg L^{-1} und einer relativen Luftfeuchte von 70 % gemessen, indem 70 L des Gases auf einem Desorptionsröhrchen mit Tenax TA angereichert wurden. Da Lewisit stark durch Hydrolyse zersetzt wird, ist die gesammelte Menge unbekannt. Neben den Lewisit 1 konnten noch zwei andere Varianten

²⁰60 °C für 1 min, Temperaturrampe 10 °C min^{-1} bis 160 °C, zweite Rampe mit 20 °C min^{-1} bis 250 °C.

Kapitel 4. Ergebnisse und Diskussion

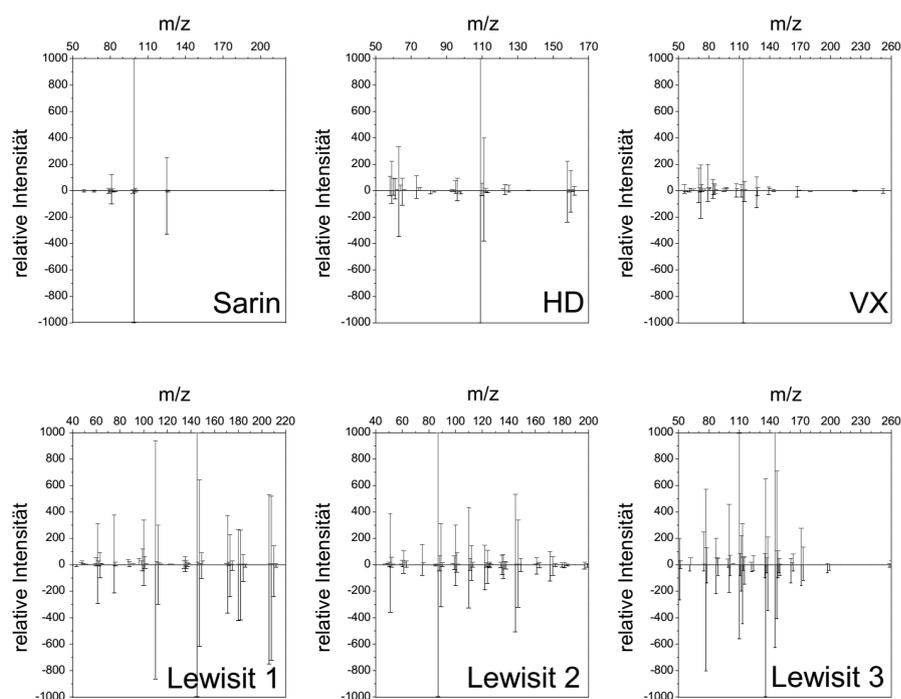


Abbildung 4.20.: Gemessene Spektren (nach oben aufgetragen) von a) Sarin, b) Senfgas, c) VX, d) Lewisit 1, e) Lewisit 2 und f) Lewisit 3 im Vergleich zu Datenbankspektren (nach unten aufgetragen).

von Lewisit nachgewiesen werden. Das Mess-Signal von Lewisit 2 ist etwa gleich groß, wie das Signal von Lewisit 1, während das Signal von Lewisit 3 nur 0,2 % beträgt. Die Übereinstimmungskoeffizienten betragen 0,904 für Lewisit 1, 0,942 für Lewisit 2 und 0,871 für Lewisit 3.

Diese Messungen zeigen, dass mit dem verwendeten Mess-System chemische Kampfstoffe in der Luft gemessen und identifiziert werden können. Am WIS wurden auch weitere Kampfstoffe vermessen, die hier nicht gezeigt werden.

Kapitel 5.

Fazit und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass mit einem Spritzenpumpensystem als Probenerzeugungssystem sehr niedrige Konzentrationen von flüchtigen Substanzen in Luft reproduzierbar hergestellt werden können. Diese so erzeugten Gasgemische können für die Kalibrierung von empfindlichen Gasmess-Systemen, wie dem verwendeten TD-GC-ToF-MS-System, benutzt werden.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die gestufte Desorption der Kühlfalle eines TD-Systems geeignet ist, um eine Vortrennung durchzuführen. Die gestufte Desorption ist allerdings nicht als alleinige Trennungsstufe nutzbar, da der Trenneffekt nicht ausreicht. Außerdem ist das TD-System TT24-7 nicht ohne weitere Modifizierungen für die Messung von Spurengasen geeignet.

Als Alternative konnten mit einer schnellen GC-Trennung Simulantien von chemischen Kampfstoffen in der nötigen Empfindlichkeit gemessen werden. Messungen mit realen Kampfstoffen, durchgeführt durch das WIS, bestätigen die Messbarkeit dieser Substanzen mit dem TD-GC-ToF-MS-System.

Die bestimmten Erfassungsgrenzen der Simulantien liegen unterhalb der schädlichen PAC-1-Konzentration der entsprechenden simulierten realen Kampfstoffen und die Genauigkeit der Identifizierung der Simulantien im niedrigen Konzentrationsbereich ist hoch. Allerdings gilt dies nicht für die bestimmte Erfassungsgrenze von Malathion. Die reale Kon-

zentration, bei der dieser Stoff mit einer hinreichend großen Identifizierungsrate bestimmt werden kann, liegt über der bestimmten Erfassungsgrenze von 70 ng m^{-3} .

Des Weiteren wäre es nötig, reale Kampfstoffe mit geringen Konzentrationen nahe den ermittelten Erfassungsgrenzen der Simulanten zu messen, um die Genauigkeit der Identifizierung, Präzision und Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung für diese Stoffe zu überprüfen. Aufgrund der Gefährlichkeit dieser Stoffe und aus gesetzlichen Gründen ist dies keine triviale Aufgabe.

Die Universalität des TD-GC-ToF-MS-Mess-Systems ermöglicht die Messung weiterer luftgetragener Gefahrenstoffe, z.B. toxische Industriechemikalien, Explosivstoffe oder Drogen. Um die Messung zu beschleunigen, ist es dabei nötig, die GC-Trennung noch stärker zu verkürzen. Dazu wird ein GC-System mit niedriger thermischer Masse entwickelt [56, 74], so dass hohe Heiz- und Kühlraten möglich sind. Ein solches System lässt sich durch eine dünnwandige Edelstahlkapillare realisieren, in die die Kapillarsäule eingeschoben wird. Durch Anlegen einer Spannung lässt sich dieses System schnell aufheizen.

Abb. 5.1 zeigt eine Probemessung eines Alkanstandards, C_8 bis C_{30} , auf einer 1,8 m langen Säule, gemessen mit einem FID. Eine Trennung der Alkane innerhalb einer Minute ist möglich. Um die Trennleistung noch weiter zu verbessern, wird ein Temperaturgradient über die Länge der Trennsäule erzeugt, bei dem die Temperatur von der Injektorseite zur Detektorseite abnimmt. Damit verspricht man sich eine Refokussierung der Analyten auf der Säule [75, 76], was zu einer höheren Auflösung führt. Nebenbei lässt sich dadurch die Elutionstemperatur für die Analyten reduzieren, was für die Detektion thermolabiler Substanzen, wie vieler Explosivstoffe, von Vorteil ist.

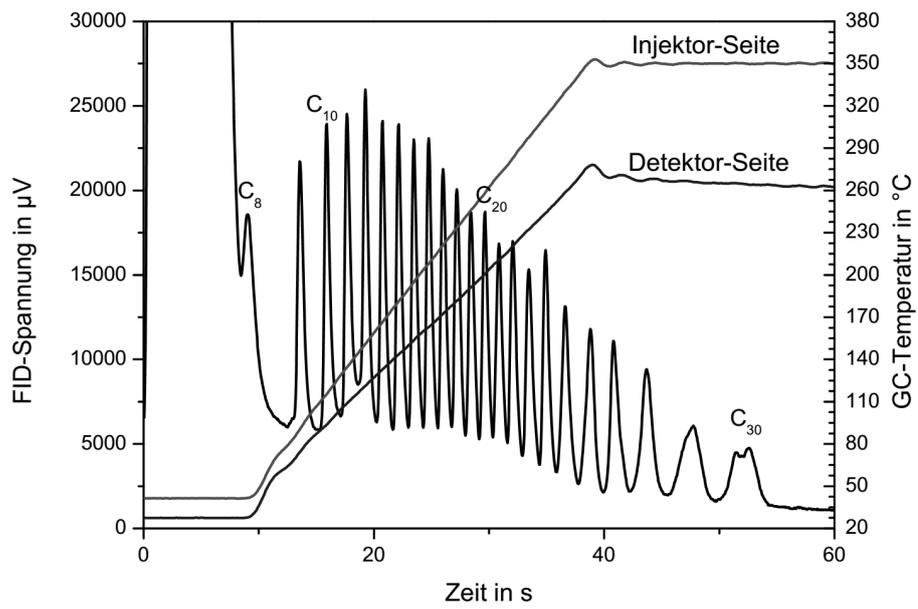


Abbildung 5.1.: Chromatogramm einer Messung von Alkanstandard mit TG-GC.

Anhang A.

Listen der CWC

Tabelle A.1.: Toxine der Liste 1 der CWC

	Verbindung	Beispiel	Anzahl ^a
1	O-Alkyl ^b -alkyl ^d -phosphonofluoride	Sarin, Soman	>20 000
2	O-Alkyl ^b -N,N-dialkyl ^d -phosphoramidocyanide	Tabun	>50 000
3	O-Alkyl ^c -S-2-dialkyl ^d -aminoethyl-alkyl ^d -phosphonothiolate ^e	VX	>200 000
4	Schwefelloste	Senfgas	9
5	Lewisite	Lewisit 1-3	3
6	Stickstoffloste		3
7	Saxitoxin		1
8	Ricin		1

^a Angaben nach [52]

^b $\leq C_{10}$ einschließlich Cycloalkyl

^c H oder $\leq C_{10}$ einschließlich Cycloalkyl

^d Me, Et, n-Pr oder i-Pr

^e sowie entsprechende alkylierte und protonierte Salze

Tabelle A.2.: Ausgangsstoffe der Liste 1 der CWC

	Verbindung	Beispiel	Anzahl ^a
9	Alkyl ^c -phosphonsäuredifluoride	Methylphosphonsäuredifluorid	4
10	O-Alkyl ^c -O-2-Dialkyl ^d -aminoethylalkyl ^d -phosphonite ^e	O-Ethyl-O-2-diisopropylaminoethylmethylphosphonit	<200 000
11	Chlor-Sarin		1
12	Chlor-Soman		1

^a Angaben nach [52]

^b $\leq C_{10}$ einschließlich Cycloalkyl

^c H oder $\leq C_{10}$ einschließlich Cycloalkyl

^d Me, Et, n-Pr oder i-Pr

^e sowie entsprechende alkylierte und protonierte Salze

Tabelle A.3.: Toxine und Ausgangsstoffe der Liste 2 der CWC

Verbindung	Beispiel	Anzahl ^a
<i>Toxine</i>		
1 Amiton ^c		1
2 1,1,3,3,3-Pentafluoro-2-trifluoromethyl-1-propene (PFIB)		1
3 3-Quinuclidinylbenzilat		1
<i>Ausgangsstoffe</i>		
4 Chemikalien mit P verbunden mit einer Alkylgruppe ^b , aber keinem weiteren C-Atom	DMMP	Millionen
5 N,N-Dialkyl ^b -phosphoramid dihalogenide		20
6 Dialkyl ^b -N,N-Dialkyl ^b -phosphoramidate		100

^a Angaben nach [52]

^b Me, Et, n-Pr oder i-Pr

^c sowie entsprechende alkylierte und protonierte Salze

Tabelle A.4.: Ausgangsstoffe der Liste 2 der CWC

	Verbindung	Beispiel	Anzahl ^a
7	Arsen(III)-chlorid		1
8	2,2-Diphenyl-2-Hydroxyethansäure		1
9	Quinuclidin-3-ol		1
10	N,N-Dialkyl ^b -Aminoethyl-2-Cloride ^c		10
11	N,N-Dialkyl ^b -Aminoethane-2-ols ^c		8
12	N,N-Dialkyl ^b -Aminoethane-2-thiol ^c		10
13	Thiodiglycol		1
14	Pinacolyl Alkohol		1

^a Angaben nach [52]

^b Me, Et, n-Pr oder i-Pr

^c sowie entsprechende protonierte Salze

Tabelle A.5.: Toxine und Ausgangsstoffe der Liste 3 der CWC

	Verbindung	Anzahl
<i>Toxine</i>		
1	Phosgen	1
2	Chlorcyan	1
3	Cyanwasserstoff	1
4	Chlorpikrin	1
<i>Ausgangsstoffe</i>		
5	Phosphoroxychlorid	1
6	Phosphortrichlorid	1
7	Phosphorpentachlorid	1
8	Trimethylphosphit	1
9	Triethylphosphit	1
10	Dimethylphosphit	1
11	Diethylphosphit	1
12	Dischwefeldichlorid	1
13	Schwefeldichlorid	1
14	Thionylchlorid	1
15	N-Ethyldiethanolamin	1
16	Methyldiethanolamin	1
17	Triethanolamin	1

Anhang B.

Gaschromatographie

Die Chromatographie ist eine chemisch-analytische Methode um Gemische von Substanzen aufzutrennen. Das Wort Chromatographie stammt aus dem griechischen und bedeutet „Farbenschreiben“, was auf den historischen Ursprung dieser Trennmethode hindeutet.

1901 führte der Botaniker Tswett [77] Versuche zur Trennung pflanzlicher Farbstoffe, wie Chlorophyll, durch. Die in einer Lösung befindlichen Analyten wurden in einem mit Kalziumkarbonat gefüllten Glasrohr gegeben. Auf dem Weg von einem Ende des Rohres zum anderen bildeten die verschiedenen Bestandteile farbige Streifen in dem Adsorbermaterial. Aufgrund der verwendeten Analyten nannte Tswett sein Verfahren Chromatographie.

Mittlerweile beschränkt sich diese analytische Methoden nicht mehr nur auf Farbstoffe, doch hat sich der Name Chromatographie für die Trennung aller möglichen Analyten etabliert, bei der das zu trennende Substanzgemisch mit einem Transportmedium, der mobilen Phase, an der stationären Phase vorbei transportiert wird. Durch Wechselwirkungen der Substanzen mit der stationären Phase werden die Substanzen zurückgehalten und sie werden langsamer transportiert. Da diese Wechselwirkung stoffspezifisch sind, werden die verschiedenen Substanzen des Gemisches getrennt [39].

Ein Chromatograph besteht aus drei Baugruppen; der Probenzufüh-

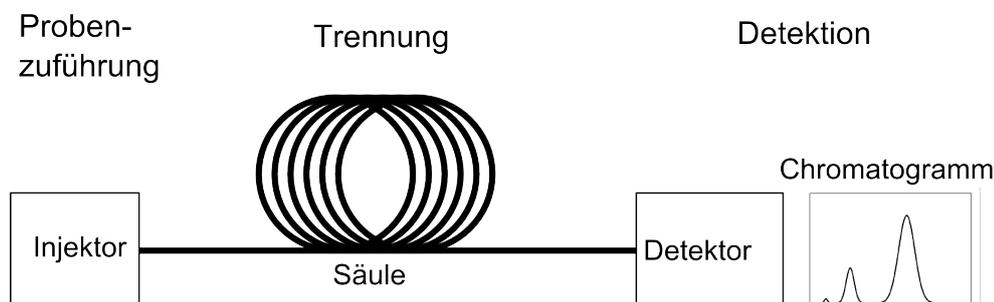


Abbildung B.1.: Schema eines Chromatographen

rung, der Säule¹ und dem Detektor (Abb. B.1). Die chromatographische Trennung findet auf der Säule statt, die beiden anderen Teile dienen dazu die Probe auf die Trennsäule zu bringen bzw. die getrennten Stoffe zu messen und das Chromatogramm aufzunehmen.

Die Gaschromatographie ist eine Unterkategorie der Chromatographie, bei der verdampfbare Substanzgemische getrennt und analysiert werden. Die mobile Phase ist dabei ein inertes Gas (Wasserstoff, Helium oder Stickstoff), das die Probe durch den Chromatographen transportiert. Die stationäre Phase kann je nach Säulenart auf verschiedene Weisen in die Säule eingebracht sein. Man unterscheidet zwischen offenen rohrförmigen und gepackten Säulen, siehe Bild B.2. Bei den offenen

¹Der Begriff Säule hat sich in der Chromatographie historisch gebildet. In frühen chromatographischen Trennversuchen wurden Glaszylinder verwendet, in die die stationäre Phase in Form von porösen Partikeln eingebracht wurde. Später wurden die Glaszylinder durch Edelstahlröhren mit typischen Längen von 1 m und Durchmessern von einigen Zentimetern eingesetzt. Durch diese Form hat sich der Begriff „Säule“, bzw. im Englischen der Begriff „column“, durchgesetzt. In der weiteren Entwicklung der Chromatographie, insbesondere der Gaschromatographie, wurden diese Edelstahlsäulen durch lange (typische Länge 30 m) Kapillaren aus Edelstahl oder Glas ersetzt, auf deren inneren Wänden die stationäre Phase als ein dünner Film aufgebracht ist. Die Bezeichnung „Säule“ wird für diese Kapillaren weiterhin verwendet.

rohrförmigen Säulen unterscheidet man wiederum zwei Fälle.

Bei sogenannten Wall-coated Open Tubular (WCOT) Säulen befindet sich eine dünne Schicht flüssiger organischer Polymere als stationäre Phase auf der inneren Wand der Säule. Diese Schichten sind typischer Weise 0,1 μm bis einige Mikrometer dick. Der Trennmechanismus erfolgt über die unterschiedliche Verteilung der Analyten zwischen stationärer Phase und mobiler Phase aufgrund von Löslichkeit in der stationären Phase².

In Porous Layer Open Tubular (PLOT) Säulen ist eine feste aber poröse Substanz auf der inneren Wand der Kapillarsäule als stationäre Phase aufgebracht. Die Auftrennung verschiedener Substanzen erfolgt aufgrund der unterschiedlichen Adsorption der Analyten an dieser porösen Schicht³. Typische Schichtdicken reichen hierbei von 1 μm bis 50 μm .

Der gleiche Trenneffekt wird bei den gepackten Säulen verwendet. Diese sind im inneren mit porösen Partikeln gefüllt, so dass die mobile Phase zwischen diesen hindurch strömt. Typische Partikelgrößen liegen in dem Bereich von 100 μm . Im folgenden werden nur noch WCOT-Säulen betrachtet.

Die mobile Phase transportiert das Analytgemisch vom Einbringen bis zur Detektion entlang der stationären Phase. Die Wechselwirkung zwischen stationärer Phase und Analyten führt zur Trennung der Substanzen. Durch temperaturabhängige Diffusion der Analyten in der mobilen Phase kommt es zu einem raschen Austausch von Analytmoleküle zwischen den beiden Phasen. Ein molekülspezifischer Anteil des Analyts A befindet sich in der stationären Phase c_S^A , der andere Teil in der mobilen Phase c_M^A . Durch den ständigen Austausch der Moleküle befindet sich im Mittel jedes Molekül für eine bestimmte Zeit in der stationären Phase und die Gesamtgeschwindigkeit der Substanz ist niedriger als die Geschwindigkeit der mobilen Phase.

Die Trennung der verschiedenen Bestandteile einer Probe beruht auf

²Verteilungschromatographie

³Adsorptions-Chromatographie

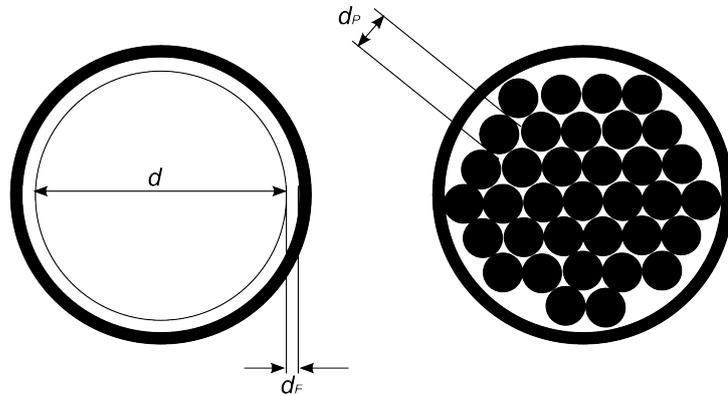


Abbildung B.2.: Querschnitt einer offenen, röhrenförmigen Säule (links) und einer gepackten Säule, mit dem Durchmesser d und der Filmdicke d_F bzw. Partikelgröße d_P .

der unterschiedlichen Verteilung der Substanzen zwischen der mobilen und der stationären Phase. Diese Verteilung wird im Gleichgewicht durch den stoffspezifischen Verteilungskoeffizient K^A für die Substanz A beschrieben.

$$K^A = \frac{c_S^A}{c_M^A} \quad (\text{B.1})$$

Haben zwei Substanzen einen gleichen Verteilungskoeffizienten, so können diese beiden Stoffe nicht bei der entsprechenden Kombination von mobiler und stationärer Phase getrennt werden.

Neben der stationären Phase bestimmen einige Säulen-Parameter, wie die Länge L , der innere Durchmesser d und die Filmdicke d_F bzw. Partikelgröße d_P , die Trennung.

Das Bild B.3 zeigt ein Chromatogramm von zwei Substanzen. Idealerweise sind die Detektorsignale der Substanzen als Gauss-Peaks ausge-

bildet. Durch die chromatographische Trennung eluieren⁴ die Substanzen zu unterschiedlichen Retentionszeiten t_{R1} und t_{R2} am Ende der Säule. Eine nicht von der stationären Phase zurückgehaltene Substanz, wie z.B. Methan, eluiert zu der Zeit t_0 , auch Totzeit genannt. Diese Zeit ist durch die Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase bestimmt. Alternativ werden die reduzierten Retentionszeiten

$$t'_{R1} = t_{R1} - t_0 \quad (\text{B.2})$$

$$t'_{R2} = t_{R2} - t_0 \quad (\text{B.3})$$

verwendet. Diese Zeit entspricht der Zeit, die der jeweilige Analyt in der stationären Phase verbracht hat.

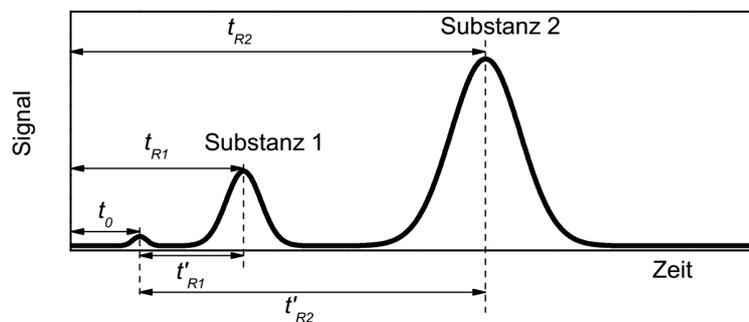


Abbildung B.3.: Beispiel für ein Chromatogramm

Ergänzend zu den Retentionszeiten kann man die Retentionsvolumina V_{R1} und V_{R2} verwenden. Diese geben das Volumen der mobilen Phase an, das zwischen Probenaufgabe und Detektion der Substanz durch die chromatographische Säule fließt. Über

$$V_{R1} = t_{R1} J_C \quad (\text{B.4})$$

$$V_{R2} = t_{R2} J_C \quad (\text{B.5})$$

⁴Eluieren, vom lat. *eluere* für auswaschen. Es bezeichnet das auswaschen der Analyten aus der stationären Phase bzw. aus der Säule.

sind die Retentionsvolumina und -zeiten mit einander verknüpft. Dabei ist J_C der Volumenfluss der mobilen Phase durch die Säule.

Aus der Retentionszeit t_R und der Totzeit t_0 lässt sich der Retentionsfaktor k bestimmen.

$$k = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad (\text{B.6})$$

Kleine Werte des Retentionsfaktors bedeuten eine schnelle Elution der betreffenden Substanz. Sie erscheinen im Chromatogramm unmittelbar nach den nicht zurückgehaltenen Substanzen bei t_0 auf.

Das Verhältnis der Retentionsfaktoren zweier chromatographisch getrennter Substanzen A und B ergibt den Selektivitätskoeffizient α .

$$\alpha = \frac{k_A}{k_B} \quad (\text{B.7})$$

Dieser Koeffizient ist ein Maß für die Trennung zweier Substanzen.

Die Trennstufenzahl N ist ein Maß für die Trennleistung für eine Substanz in dem chromatographischen System. Sie ist definiert als

$$N = \left(\frac{t_R}{\sigma} \right)^2 \quad (\text{B.8})$$

$$= 4 \left(\frac{t_R}{w_W} \right)^2 \quad (\text{B.9})$$

$$= 16 \left(\frac{t_R}{w_B} \right)^2 \quad (\text{B.10})$$

$$\approx 5,55 \left(\frac{t_R}{w_H} \right)^2 \quad (\text{B.11})$$

Dabei ist σ die Standardabweichung, $w_W = 2\sigma$ die Breite gemessen zwischen den Wendepunkten, $w_B = 4\sigma$ die Basisbreite und $w_H = 2\sqrt{2 \ln 2} \sigma$ die Halbwertsbreite. Die Gleichungen B.9-B.11 gelten nur für Gauß-Kurven. Die Gleichung B.8 lässt sich aber auch auf andere Signalformen

übertragen. Je größer die Trennstufenzahl ist desto besser ist die Trennleistung des chromatographischen Systems für die entsprechende Substanz. Als Alternative verwendet man auch die effektive Trennstufenzahl N_{eff} , bei der die Retentionszeit t_R durch die reduzierte Retentionszeit t'_R ersetzt wird.

Die chromatographische Auflösung R ist für ideale Gauß'sche Glockenkurven definiert.

$$R = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{2(\sigma_1 + \sigma_2)} \quad (\text{B.12})$$

$$= 2 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_{B1} + w_{B2}} \quad (\text{B.13})$$

$$= 1,18 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_{H1} + w_{H2}} \quad (\text{B.14})$$

Sie ist ein Kriterium dafür, wie gut zwei aufeinanderfolgende chromatographische Signale getrennt sind. Eine gute Trennung liegt für Auflösungen $R > 1$ vor, Werte bis $R = 0.5$ sind noch akzeptabel, siehe Abb. B.4. Benutzt man zusätzliche Auswert-Algorithmen, wie z.B. Dekonvolution, können auch noch niedrigere Auflösungen zu quantifizierbaren Messergebnissen führen.

Über die Auflösung sind die chromatographischen Kenngrößen Selektivitätskoeffizient α , Trennstufenzahl N und Retentionsfaktor k miteinander verknüpft.

$$R = \frac{1}{4} (\alpha - 1) \sqrt{N} \frac{k}{1 + k} \quad (\text{B.15})$$

Die Trennung auf der chromatographischen Säule ist temperaturabhängig, da der stoffspezifische Verteilungskoeffizient K^A temperaturabhängig ist. Die Trennung lässt sich über die Temperatur beeinflussen. Der Verteilungskoeffizient lässt sich wie folgt darstellen [78]:

$$K^A = \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (\text{B.16})$$

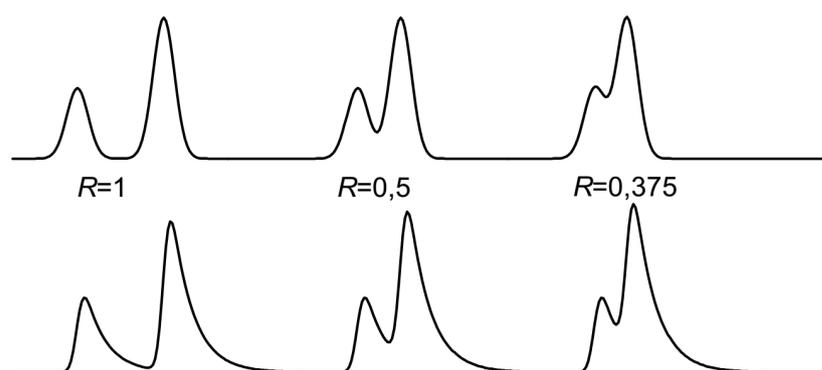


Abbildung B.4.: Beispiele für unterschiedliche Auflösungen. Die oberen drei Beispiele zeigen gaussförmige Signale, die unteren zeigen exponentiell modifizierter Gauss (EMG)-Signale. Alle Signale haben die selbe Breite und das Verhältnis des ersten Signals zum zweiten beträgt 1:2.

Dabei ist $\Delta G = \Delta H - \Delta ST$ die Gibbs'sche Freie Energie, mit ΔH der Enthalpie und ΔS der Entropie. Im Allgemeinen sind auch die Enthalpie und die Entropie temperaturabhängig, im Temperaturbereich bei denen Analyten typischerweise chromatographisch getrennt werden, ist diese Abhängigkeit gering. Man kann, im Rahmen eines idealen thermodynamischen Modells, die Enthalpie und die Entropie als feste Größen für einen Analyt ansehen [78]. Die beiden Größen hängen weiterhin noch von der verwendeten stationären Phase ab.

Auf eine analoge Weise lässt sich der Retentionsfaktor k in einer ähnlichen Weise darstellen:

$$k = \frac{1}{\beta} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (\text{B.17})$$

bzw.

$$\ln k = -\ln \beta - \frac{\Delta S}{R} + \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{B.18})$$

Die Größe $\beta = \frac{V_M}{V_S}$ ist das Phasenverhältnis aus dem Volumen der mobilen und der stationären Phase in der GC-Säule.

Durch die Zunahme der Temperatur T nimmt der Retentionsfaktor k ab. Dadurch eluieren Substanzen bei höheren Temperaturen bei kleineren Retentionszeiten $t_R = t_0 (k + 1)$. Das macht es zum einem nötig, die Temperatur während der Trennung genau zu kontrollieren, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, eröffnet aber auch die Möglichkeit, die Trennung zu beeinflussen.

Anhang C.

Flussberechnungen in der Gaschromatographie

Der Norm-Fluss bei einer Reihenschaltung von mehreren Kapillaren ergibt sich aus [79]

$$J_n = (p_i^2 - p_o^2) \frac{A}{\sum K_i} \quad (\text{C.1})$$

mit

$$K_i = T_i \eta(T_i) \frac{L_i}{d_i^4} \quad (\text{C.2})$$

als den Widerstandsparameter der i -ten Kapillare in einer Reihenschaltung von mehreren Kapillaren und der Konstanten

$$A = \frac{\pi T_n}{256 p_n} \quad (\text{C.3})$$

mit den Normbedingungen $T_n = 273,15 \text{ K}$ und $p_n = 101,325 \text{ kPa}$.

Die dynamische Viskosität von Helium ergibt sich nach [79]

$$\eta(T) = 3,6744 \cdot 10^{-7} \cdot T^{0,7} \quad (\text{C.4})$$

mit der Temperatur T in Kelvin.

Da die Steuersoftware des GCs nur die Vorgabe einer Kapillaren vorgesehen hat, ist es nötig eine Ersatzlänge zu berechnen und diese dem

Programm zur Verfügung zu stellen. Gibt man den Säuleninnendurchmesser vor, so bestimmt sich die Ersatzlänge, bei einer gleichen Temperatur für alle Kapillaren, zu

$$L_{ers} = \sum \left[L_i \left(\frac{d_{ers}}{d_i} \right)^4 \right] \quad (C.5)$$

Da bei dieser Ersatzlängen-Berechnung die Temperaturen der Transferleitungen nicht in Betracht gezogen wurden und diese im Allgemeinen von der GC-Ofentemperatur abweichen, kommt es zu einem abweichenden Fluss, der mit ansteigender GC-Ofentemperatur zunimmt. Für den Fall, dass die Ofentemperatur und die Temperatur der Transferleitungen übereinstimmen, stimmt der Fluss mit der Ersatzlänge mit dem realen Fluss überein. Um einen konstanten Fluss während des gesamten GC-Laufs zu gewährleisten, ist es nötig den Druck am Säulen-anfang manuell zu programmieren.

In dieser Arbeit wurde mit dem Druckprogramm im Konstantem-Fluss-Modus und mit einer Ersatzlänge von 24,6 m gearbeitet, so dass die angegebenen Flüsse geringer als die realen Flüsse sind. Die realen Flüsse sind bei einer Ofentemperatur von 40 °C um 23,7 % niedriger und bei 280 °C Ofentemperatur 7,7 % höher.

Des weiteren lässt sich die Totzeit der Kapillarenanordnung bestimmen [79]. Totzeit meint damit die Zeit, die ein nicht auf der GC-Säule zurückgehaltener Stoff benötigt, um die Kapillaren vom Anfang zum Ende zu passieren.

$$t_M = \frac{128\eta(T)L^2}{3d^2} \frac{p_i^3 - p_o^3}{(p_i^2 - p_o^2)^2} \quad (C.6)$$

Anhang D.

Chromatogramm und Massenspektrum

Durch die Kombination von Gaschromatograph und Massenspektrometer erhält man zweidimensionale Messdaten.

In der einen Dimension erhält man das Chromatogramm als Summe über alle gemessenen m/z -Werte, (siehe Abb. D.1a). Im Chromatogramm erscheinen die getrennten Substanzen als peak-förmige Signale, deren Integral proportional zu Masse der ins Mess-System injezierten Substanzmenge ist. Über das Chromatogramm ist damit die Quantifizierung möglich. Eine Identifizierung nur mit dem Chromatogramm ist nur durch die Retentionszeit¹ möglich. Für eine eindeutige Bestimmung muss der vermutete Stoff in einer zweiten Messung mit einem Standard dieses Stoffes gemessen werden. Wenn die Retentionszeiten der beiden Messungen im Rahmen der Messungenauigkeit übereinstimmen, hat man eine positive Identifizierung, wobei es möglich ist, dass eine andere Substanz die gleiche Retentionszeit hat. Eine Möglichkeit diesen Fall auszuschliessen, ist die Messung der gleichen Probe mit verschiedenen beschichteten Säulen.

Die zweite Dimension bilden die Massenspektren, die im Laufe des Chromatogramms mit dem MS aufgenommen werden. Im Massenspektrum, (siehe Abb. D.1b), erhält man für die verschiedenen m/z -Werte

¹oder mit von der Retentionszeit abgeleiteten Größen, wie z.B. der Retentionsindizes

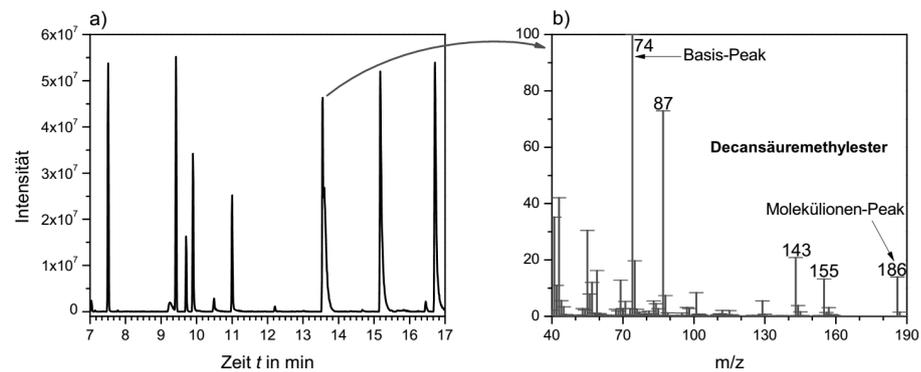


Abbildung D.1.: Beispiel für die zweidimensionalen Daten einer Messung mit einem GC-MS-System. a) Das Chromatogramm zeigt die zeitliche Auftrennung der verschiedenen Analyten. b) Zu jedem Punkt im Chromatogramm existiert ein Massenspektrum. Für ein aufgetrenntes chromatographisches Signal eines Stoffes, erhält man das dazugehörige substanzspezifische Massenspektrum.

peak-förmige Signale. Aus dem Muster des Massenspektrums läßt sich die chemische Zusammensetzung weitestgehend bestimmen, zum einem über die manuelle Interpretation [80] zum anderem durch einen Datenbankabgleich.

Ein Massenspektrum kann man sich als hochdimensionalen Vektor vorstellen. Jeder m/z -Wert entspricht einer Dimension. Benutzt man den m/z -Bereich von 40 bis 500 hat man einen 461-dimensionalen Vektor. Die Intensitäten werden auf die höchste Intensität normiert. Der m/z -Wert mit dieser maximalen Intensität wird als Basis-Peak bezeichnet.

Daneben unterscheidet man noch den Molekülionen-Peak, der durch das ionisierte nicht fragmentierte Ion erzeugt wird. Der Molekülionen-Peak ist besonders hilfreich für die Interpretation des Massenspektrums, da mit ihm die Molekülmasse bekannt ist.

Die Isotopen-Peaks sind zusätzliche Signale im Massenspektrum, die durch die verschiedenen Isotope der Atome eines Moleküls entstehen. So sind z.B. 98,9 % aller stabilen Kohlenstoffatome ^{12}C -Atome mit 6 Protonen und 6 Neutronen und ca. 1,1 % sind ^{13}C -Isotope mit einem Neutron mehr. Diese Verteilung liegt auch in den Kohlenwasserstoff-Molekülen vor.

Aus der Häufigkeit und den Verhältnissen der Isotopen-Peaks lässt sich auf die Anwesenheit und Anzahl von bestimmten Atomen, wie z.B. Chlor-, Brom- oder Siliziumatomen im Molekül, schließen.

Anhang E.

Verbreiterungsmechanismen im Flugrohr eines ToF-MS

Durch die anfängliche räumliche Verteilung der Ionen vor der Beschleunigung, erfahren Fragmentionen mit gleichen m/z -Werten unterschiedliche Beschleunigungen, da die Beschleunigungsstrecke im elektrischen Feld unterschiedlich lang ist. Dadurch liegt ein ortsabhängige effektive Beschleunigungsspannung $U_{B,eff}(x_{ion})$ vor.

$$U_{B,eff}(x_{ion}) = U_B \left(1 - \frac{x_{ion}}{x_B} \right) \quad (\text{E.1})$$

Dabei bezeichnet x_{ion} die Position des Fragmentions entlang der Beschleunigungsstrecke und x_B die maximale Beschleunigungsstrecke, also der Abstand zwischen den beiden Elektroden¹. Ionen, die sich mit kleinerem x_{ion} -Wert näher an der ersten Elektrode befinden, erfahren eine höhere Beschleunigung, müssen aber einen längeren Weg zurücklegen.

Es ergibt sich ein räumlicher Fokus bei einer einstufigen Beschleunigung hinter der zweiten Elektrode bei $x_F = 2x_B$. An diesem Punkt kommen alle Fragmentionen mit dem selben m/z -Wert zur selben Zeit an. Positioniert man an dieser Stelle den Detektor, kann die anfängliche räumliche Verteilung der Ionen kompensiert werden. Bei der einstufigen

¹Position der ersten Elektrode $x = 0$; Position der zweiten Elektrode $x = x_B$

Beschleunigung ist die Flugstrecke aber zu kurz. Durch eine mehrstufige Beschleunigung, z.B. mit einer Extraktionselektrode und einer Beschleunigerelektrode, und einer geeigneten Wahl der elektrischen Felder, lässt sich der räumliche Fokus x_F zu größeren Werten verschieben [81].

Durch die Verwendung eines Reflektors kann der Fokus gespiegelt werden, so dass die Flugstrecke nochmals verlängert werden kann, ohne auf den räumlichen Fokus zu verzichten.

Eine weitere Verbreiterung des Signals entsteht durch die anfänglich Energieverteilung der Ionen. Die Verteilung der kinetische Energie der Ionen ist gleichbedeutend mit einer Geschwindigkeitsverteilung der Ionen in der Ionenquelle, die einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung folgt und damit Temperaturabhängig ist. So besitzen einige Ionen im Moment der Beschleunigung schon eine höhere Anfangsgeschwindigkeit. Dadurch erreichen diese Ionen den Detektor eher als Ionen mit einer niedrigeren Anfangsgeschwindigkeit.

Dieser Geschwindigkeitsunterschied kann mit einem Reflektor kompensiert werden [39, 81–83]. Ein Reflektor besteht aus mehreren Elektroden mit einer großen Blendenöffnung. Die Elektroden sind mit ansteigenden Potentialen versehen. In dem Reflektor werden die Ionen bis zum Stillstand gebremst und anschliessend im Feld des Reflektors wieder beschleunigt, diesmal in die entgegengesetzte Richtung. Der Reflektor wirkt als Spiegel für die in einem kleinen Winkel² zum Lot einfallenden Ionen. Die Ionen eines m/z -Wertes mit einer höheren Anfangsgeschwindigkeit erreichen den Reflektor früher als die Ionen mit geringerer Anfangsgeschwindigkeit. Durch die höhere Geschwindigkeit dringen diese Ionen tiefer in den Reflektor ein, bevor sie gestoppt und in die entgegengesetzte Richtung beschleunigt werden. Dadurch legen schneller Ionen eine längere Strecke zurück. Durch die geeignete Abstimmung der Flugstrecke, der Größe des Reflektors und der Beschleunigungs- und Reflektorfelder lässt sich die anfängliche Geschwindigkeitsverteilung reduzieren.

²Winkelgröße 1° bis 2°

Ein Verbreiterungsmechanismus der eng mit der Anfangsgeschwindigkeit zusammenhängt, kann nicht durch einen Reflektor kompensiert werden. Ionen die sich anfänglich entgegen die Beschleunigungsrichtung bewegen, müssen erst durch das Beschleunigungsfeld abgebremst werden, bevor sie in die Richtung der Flugröhre beschleunigt werden. Dadurch kommen diese Ionen später am Detektor an. Die Zeit, die nötig ist, um diese Ionen zu stoppen wird als Umkehrzeit t_U bezeichnet und ergibt sich zu [81]:

$$t_U = \frac{mv_0}{qE_B} \quad (\text{E.2})$$

Dabei ist m die Masse des Ions, q seine Ladung und v_0 seine Anfangsgeschwindigkeit entgegen der Beschleunigungsrichtung; E_B ist das Beschleunigerfeld. Schwere Ionen sind stärker von diesem Effekt betroffen und durch ein starkes Beschleunigerfeld verringert sich die Umkehrzeit.

Die Coulomb-Abstoßung zwischen den Fragmentionen ist ein weiterer Signalverbreiterungsmechanismus der nicht vollständig kompensiert werden kann. Man kann diesen Effekt reduzieren, indem man hohe Ionendichten vermeidet, stärkere Beschleunigungsfelder benutzt oder die Flugzeit verlängert.

Anhang F.

Übereinstimmungskoeffizient

Um einen Vergleich zweier Massenspektren, z.B. beim Vergleich eines gemessenen Spektrums mit dem aus einer Datenbank, zu machen, ist es nötig eine Metrik einzuführen, mit der die Ähnlichkeit gemessen werden kann. Diese Metrik ist der Matching Coefficient (MC). Der MC basiert auf dem Kosinus des Winkels α zwischen den hochdimensionalen Vektoren zweier Massenspektren \mathbf{a} und \mathbf{b} und lässt sich berechnen als:

$$\cos \alpha = \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}}{|\mathbf{a}| |\mathbf{b}|} \quad (\text{F.1})$$

Diese Version des MC behandelt alle m/z -Werte gleich. Diese sind jedoch nicht gleichverteilt, da mehr Fragmente mit kleinen m/z -Werten existieren¹. Es ist deswegen sinnvoll größere m/z -Werte stärker zu gewichten als niedrige, da diese mehr Informationen über die Verschiedenartigkeit der Spektren tragen.

In [84] wird die gewichtete Intensität $a_{w,i}$ des i -ten m/z -Werts aus dem Produkt der ungewichteten Intensität a_i mit dem m/z -Wert i gebildet. Dabei werden die Faktoren noch durch die Exponenten x und y modifiziert. Optimale Werte für die Exponenten sind nach [84] $x = 0,53$ und

¹So haben z.B. alle Alkane ab Hexan im m/z -Bereich bis $m/z = 60$ weitgehend identische Spektren. Die höheren Alkane unterscheiden sich durch weitere Fragmente bei höheren m/z -Werten. Insbesondere ist der Molekül-Peak, obwohl meist nur einige Prozent des Basis-Peaks hoch, gut geeignet, um die Spektren den verschiedenen Alkanen zuzuordnen

$y = 1,3$.

$$a_{w,i} = a_i^x \cdot i^y \quad (\text{F.2})$$

Aus den so gewichteten Massenspektren \mathbf{a}_w und \mathbf{b}_w wird der MC nach Gleichung (F.1) berechnet.

Eine andere Möglichkeit, wie sie auch das verwendete Auswertungsprogramm Targetview nutzt, ist in [66, 67] beschrieben. Dabei besteht der MC aus einer Kombination von zwei Termen.

Der erste Term wird ähnlich wie der Kosinus des Winkels zwischen den beiden Spektren gebildet, allerdings wird mit dem m/z -Wert i gewichtet:

$$F_1 = \frac{\sum_i i \sqrt{a_i b_i}}{\sqrt{\sum_i i a_i \sum_i i b_i}} \quad (\text{F.3})$$

Der zweite Term verbindet die relativen Intensitäts-Verhältnisse benachbarter m/z -Werte der beiden Spektren \mathbf{a} und \mathbf{b} .

$$F_2 = \frac{1}{N} \sum_{j=2}^N \left(\frac{a_j}{a_{j-1}} \right)^n \left(\frac{b_j}{b_{j-1}} \right)^{-n} \quad (\text{F.4})$$

Dabei ist N die Anzahl gemeinsamer m/z -Werte der beiden Spektren und die Summierung erfolgt nur über die Intensitäten der gemeinsamen m/z -Werte. Die Größe n ist abhängig von der Größe der Verhältnisse. Sie ist $n = 1$ wenn das erste Verhältnis kleiner als das zweite Verhältnis ist und $n = -1$ im umgekehrten Fall.

Beide Terme F_1 und F_2 werden wie folgt kombiniert:

$$MC = \frac{N_u F_1 + N F_2}{N_u + N} \quad (\text{F.5})$$

N_u ist die Anzahl vorhandener m/z -Werte des gemessenen Spektrums.

Der MC nimmt, unabhängig von der Art der Berechnung, Werte zwischen 0 und 1 an. Bei einer sehr großen Übereinstimmung zwischen den beiden zu vergleichenden Spektren ist der MC zwischen 0,9 und 1,0.

Existiert keine Gemeinsamkeit der Spektren, so nimmt der MC den Wert 0 an. Akzeptable Werte für eine Übereinstimmung liegen bei Werten größer 0,7, in Ausnahmefällen auch 0,6. Beträgt der MC-Wert weniger als 0,5 kann man von keiner Übereinstimmung ausgehen.

Anhang G.

Lineare Regression

Bei einer Messung mit dem verwendeten TD-GC-ToF-MS-System korreliert die Konzentration x eines Analyten in der Luft mit dem Signal y des Mess-Systems. Damit gehört zu der i -ten Messung einer Messreihe das Wertepaar (x_i, y_i) . Dabei ist x_i die unabhängige Größe und y_i die abhängige Größe. Die Messwerte x und y sind gegenüber den wahren Werten, X und Y , bedingt durch Messunsicherheiten und -fehlern, verfälscht:

$$y = Y + \epsilon \quad (\text{G.1})$$

$$x = X + \eta \quad (\text{G.2})$$

Dabei sind die Fehler ϵ und η um einen Erwartungswert von 0 normalverteilt, d.h. es liegen keine systematischen Fehler vor.

$$\epsilon \propto N(0, \sigma_\epsilon^2) \quad (\text{G.3})$$

$$\eta \propto N(0, \sigma_\eta^2) \quad (\text{G.4})$$

Es wird davon ausgegangen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen den Konzentrationen x und den Mess-Signalen y vorliegt.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x \quad (\text{G.5})$$

Um die Parameter β_0 und β_1 zu bestimmen wird eine Summe χ^2 definiert, in der die Messpunkt mit den Parametern der Anpassungsfunktion verbunden sind, im Allgemeinen in der Form eines Abstandes. Die

Parameter $\hat{\beta}_0$ und $\hat{\beta}_1$, die zum kleinsten Wert von χ^2 führen, sind die besten empirischen Schätzwerte für β_0 und β_1 .

$$\min_{\beta_0, \beta_1} \chi^2 \quad (\text{G.6})$$

Folglich lassen sich die Schätzparameter aus

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial \beta_0} = 0 \quad (\text{G.7})$$

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial \beta_1} = 0 \quad (\text{G.8})$$

bestimmen.

Methoden der kleinsten Quadrate OLS

Die unabhängigen Größen x werden bei der Methode der kleinsten Quadrate¹ als nicht fehlerbehaftet angesehen. Für die zu minimierende Summe χ^2 wählt man den vertikalen Abstand der Messpunkte zu der Geraden.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i)^2 \quad (\text{G.9})$$

¹engl. Ordinary Least Square (OLS)

Mit den Größen

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{G.10})$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (\text{G.11})$$

$$Q_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (\text{G.12})$$

$$Q_{xy} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \quad (\text{G.13})$$

ergeben sich die Schätzer für β_0 und β_1 zu

$$\hat{\beta}_1 = \frac{Q_{xy}}{Q_{xx}} \quad (\text{G.14})$$

$$\hat{\beta}_0 = \bar{y} - \hat{\beta}_1 \bar{x} \quad (\text{G.15})$$

Der geschätzte Standardfehler der Daten vom Model lautet

$$s_e = \sqrt{\frac{\chi^2}{n-2}} \quad (\text{G.16})$$

$$= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{\beta}_0 - \hat{\beta}_1 x_i)^2}{n-2}} \quad (\text{G.17})$$

Die geschätzten Standardfehler für die Parameter $\hat{\beta}_1$ und $\hat{\beta}_0$ ergeben sich zu

$$s_{\hat{\beta}_1} = \frac{s_e}{\sqrt{Q_{xx}}} \quad (\text{G.18})$$

$$s_{\hat{\beta}_0} = s_e \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_{xx}}} \quad (\text{G.19})$$

Gewichtete Methode der kleinsten Quadrate WOLS

Bei der oben genannten Regressionsmethode wurden die Unsicherheiten der gemessenen Signale y nicht einbezogen. Dies ist nur gerechtfertigt wenn die Varianz der Unsicherheiten der y -Werte für alle x konstant bleibt, was auch als Homoskedazität bekannt ist. Dies ist nicht immer der Fall, oft vergrößern sich die Varianzen für steigende x (Heteroskedastizität). Um diese Änderung der Unsicherheit in der Regression zu berücksichtigen, wird die Gewichtete Methode der kleinsten Quadrate² benutzt und ein Gewichtungsfaktor eingeführt.

$$w_{yi} = \frac{1}{Err_{yi}^2} \quad (G.20)$$

Dabei ist Err_{yi} der Fehler, bzw. die empirische Standardabweichung der Messpunkte y_i , bestimmt aus wiederholten Messungen. Die Messwert y_i sind Mittelwert dieser wiederholten Messungen mit der gleichen Konzentration x .

Mit den gewichteten Größen

$$\chi_w^2 = \sum_{i=1}^n w_{yi}(y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i)^2 \quad (G.21)$$

$$\bar{x}_w = \frac{\sum_{i=1}^n w_{yi} x_i}{\sum_{i=1}^n w_{yi}} \quad (G.22)$$

$$\bar{y}_w = \frac{\sum_{i=1}^n w_{yi} y_i}{\sum_{i=1}^n w_{yi}} \quad (G.23)$$

$$Q_{xx,w} = \sum_{i=1}^n w_{yi}(x_i - \bar{x})^2 \quad (G.24)$$

$$Q_{xy,w} = \sum_{i=1}^n w_{yi}(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \quad (G.25)$$

²engl. Weighted Ordinary Least Square (WOLS)

ergeben sich die Schätzer für $\beta_{0,w}$ und $\beta_{1,w}$ zu

$$\hat{\beta}_{1,w} = \frac{Q_{xy,w}}{Q_{xx,w}} \quad (\text{G.26})$$

$$\hat{\beta}_{0,w} = \bar{y}_w - \hat{\beta}_{1,w} \bar{x}_w \quad (\text{G.27})$$

Der geschätzte Standardfehler der Daten vom Model ergibt sich zu

$$s_{e,w} = \sqrt{\frac{\chi_w^2}{n-2}} \quad (\text{G.28})$$

$$= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_{yi} (y_i - \hat{\beta}_{0,w} - \hat{\beta}_{1,w} x_i)^2}{n-2}} \quad (\text{G.29})$$

und die geschätzten Standardfehler für $\hat{\beta}_{1,w}$ und $\hat{\beta}_{0,w}$

$$s_{\hat{\beta}_{1,w}} = \frac{s_{e,w}}{\sqrt{Q_{xx,w}}} \quad (\text{G.30})$$

$$s_{\hat{\beta}_{0,w}} = s_e \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^n w_{yi}} + \frac{\bar{x}_w^2}{Q_{xx,w}}} \quad (\text{G.31})$$

Gewichtete Methode der totalen kleinsten Quadrate WTLS

Die verwendete gewichtete Methode der totalen kleinsten Quadrate, auf engl. Weighted Total Least Square (WTLS), orientiert sich an der Arbeit von Krystek und Anton, [85, 86]. Dabei werden nicht nur die Messunsicherheiten der y -Werte, sondern auch die Unsicherheiten der x -Werte berücksichtigt. Es wird der senkrechte Abstand der Messpunkte zur Geraden betrachtet. Dafür wird die folgende χ^2 -Funktion gebildet.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left[\frac{(x_i - X_i)^2}{\sigma_{x_i}^2} + \frac{(y_i - Y_i)^2}{\sigma_{y_i}^2} \right] \quad (\text{G.32})$$

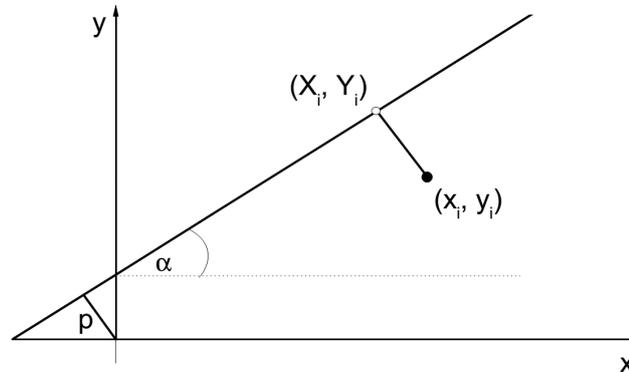


Abbildung G.1.: Alternative Parameter zur Beschreibung einer Geraden. p ist der Abstand der Geraden zum Nullpunkt und α ist der Anstiegswinkel.

Dabei ist $\sigma_{x_i}^2$ die Unsicherheit der x_i -Werte und $\sigma_{y_i}^2$ die Unsicherheit der y_i -Werte.

Durch eine alternative Wahl der Geradenparameter lässt sich das Optimierungsproblem vereinfachen. Statt den Anstieg β_1 und den Achsenabschnitt β_0 wählt man den Anstiegswinkel α und den Abstand der Geraden zum Koordinatenursprung p .

$$y \cos(\alpha) - x \sin(\alpha) - p = 0 \quad (\text{G.33})$$

Die Parameter β_0 und β_1 sind mit den neuen Parametern p und α verknüpft.

$$\beta_0 = \frac{p}{\cos(\alpha)} \quad (\text{G.34})$$

$$\beta_1 = \tan(\alpha) \quad (\text{G.35})$$

Damit lässt sich, nach [85], das zuvor zweidimensionale (β_0 und β_1)

Optimierungsproblem auf eine eindimensionale Optimierung bezüglich α reduzieren.

Für die Auswertung wurde ein Matlab-Algorithmus, [87], verwendet, mit dem die Parameter $\beta_0, \beta_1, \alpha, p$, und ihre Varianzen und Kovarianzen, sowie χ_{opt}^2 , bestimmt werden.

Anhang H.

Peak-Anpassung

Gauß-Funktion

Das Signal von chromatographisch aufgetrennten Substanzen entspricht im Idealfall einer Gauß'schen Glockenkurve.

$$f_G = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(t-t_g)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{H.1})$$

Dabei entspricht A dem Integral über die Funktion und die Standardabweichung σ beschreibt die Breite. Die Größe t_g entspricht der Position des Maximums und damit der Retentionszeit des Signals.

Reale chromatographische Signale weichen jedoch von diesem Ideal ab. Unterschiedliche Effekte führen zu Asymmetrien, d.h. es kommt zu Verbreiterungseffekten, die z.T. nur auf eine Seite des Signals einwirken. Man unterscheidet zwei Fälle. Eine Signalverbreiterung auf der linken, zuerst freigesetzten Seite wird als Peak-Fronting bezeichnet. Eine Verbreiterung auf der rechten, später freigesetzten Seite, bezeichnet man als Peak-Tailing.

Für diese asymmetrischen Signalverbreiterungen gibt es verschiedene Ursachen [39]. Das Peak-Fronting wird durch

- Überladung¹ der GC-Säule mit Analyt

¹Überladung heiße, dass mehr Analyt in die GC-Säule gelangt als die stationäre Phase aufnehmen kann.

- Ungleichmässige Verteilung der stationären Phase
- schlechte Löslichkeit des Analyten in der stationären Phase

erzeugt. Im Allgemeinen tritt Peak-Fronting selten auf.

Dahingegen ist das Peak-Tailing sehr häufig zu beobachten. Die Ursachen dafür sind auch vielfältiger:

- Überladung der GC-Säule mit Analyt, kann sowohl Fronting als auch Tailing verursachen
- Verwendung von Lösungsmittel, dass für den Analyten eine wesentlich höhere Löslichkeit als die stationäre Phase aufweist
- Wechselwirkungen von Analyten mit Silanol-Gruppen, siehe auch Kapitel 4.3.1
- Adsorption von Säuren auf Siliciumdioxid
- Tot-Volumen
- Zersetzung von Siliciumdioxid bei hohen pH-Werten und hohen Temperaturen

Zur Anpassung realer Signale, bieten sich zwei verschiedenen Funktionen an, bei denen eine Gauß-Verteilung mit einer exponentiellen Funktion

$$f_{exp} = A e^{-\frac{(t-t_g)}{\tau}} \quad (\text{H.2})$$

kombiniert werden. Dabei ist τ die Zeitkonstante der exponentiellen Funktion. Bei Peak-Fronting ist $\tau < 0$ und die exponentielle Funktion ansteigend, während beim Peak-Tailing $\tau > 0$ gilt, womit die exponentielle Funktion abfällt.

Exponentiell modifizierte Gauß-Funktion

Die exponentiell modifizierter Gauss (EMG)-Funktion entsteht durch die Faltung einer exponentiellen Funktion mit der Gauß-Verteilung [88, 89]. Man erhält als Ergebnis ein Produkt aus einer Amplitude, einem exponentiellen Term und einem Integral über eine Gaußfunktion.

$$f_{EMG}(t) = \frac{A_0}{\tau} \cdot \exp \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{\tau} \right)^2 - \frac{t - t_g}{\tau} \right] \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^z e^{-\frac{y^2}{2}} dy \quad (\text{H.3})$$

Die einzelnen Parameter stellen sich wie folgt dar: A_0 ist die Fläche der EMG-Funktion, t_g die Position der ursprünglichen Gauß-Funktion, σ die Breite der Gauß-Funktion und τ die Zeitkonstante der exponentiellen Modifikation. Die Variable z stellt sich dar als:

$$z = \frac{t - t_g}{\sigma} - \frac{\sigma}{\tau} \quad (\text{H.4})$$

Der Integralterm lässt sich auch durch die Fehlerfunktion $\text{erf}(x)$, bzw. die komplementäre Fehlerfunktion $\text{erfc}(x)$ darstellen.

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^z e^{-\frac{y^2}{2}} dy = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{erf} \left(\frac{z}{\sqrt{2}} \right) \quad (\text{H.5})$$

$$= \frac{1}{2} \text{erfc} \left(\frac{-z}{\sqrt{2}} \right) \quad (\text{H.6})$$

Damit ergibt sich für die EMG-Funktion

$$f_{EMG}(t) = \frac{A_0}{2\tau} \exp \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{\tau} \right)^2 - \frac{t - t_g}{\tau} \right] \text{erfc} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{t_g - t}{\sigma} + \frac{\sigma}{\tau} \right) \right]. \quad (\text{H.7})$$

Im Grenzfall $\tau \rightarrow 0$ geht die EMG-Funktion in die Gauß-Funktion über und für den Fall $\sigma \rightarrow 0$ geht die Funktion in eine exponentielle Funktion über.

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} f_{EMG}(t) = f_G(t) \quad (\text{H.8})$$

$$\lim_{\sigma \rightarrow 0} f_{EMG}(t) = f_{exp}(t) \quad (\text{H.9})$$

Der Vorteil dieser Funktion ist, neben der besseren Anpassung an asymmetrische Signale, die analytische Bestimmbarkeit der Momente m_i [89]. Das i -te Moment m_i einer Funktion $f(x)$ ist definiert als

$$m_i = \int x^i \cdot f(x) dx, \text{ mit } i = 0, 1, \dots \quad (\text{H.10})$$

Das nullte Moment ($i = 0$) ist identisch mit dem Integral über die Funktion und damit gleichbedeutend der Fläche unter der Funktion. Die höheren Momente können auf das nullte Moment normiert werden.

$$M_i = \frac{m_i}{m_0} \quad (\text{H.11})$$

Das auf diese Weise bestimmte erste (normierte) Moment M_1 entspricht dem Erwartungswert μ der Funktion. Dieser Wert ist im Allgemeinen nicht identisch mit dem Maximum, vielmehr stellt der Erwartungswert den Schwerpunkt der Funktion dar. Weitere Momente können zentriert werden, indem der Erwartungswert von den x -Werten abgezogen wird. Dadurch erhält man die Varianz s^2

$$s^2 = \bar{M}_2 = \frac{1}{m_0} \int (x - \mu)^2 \cdot f(x) dx, \quad (\text{H.12})$$

die Schiefe v

$$v = \bar{M}_3 = \frac{1}{m_0} \int (x - \mu)^3 \cdot f(x) dx \quad (\text{H.13})$$

und die Wölbung w

$$w = \bar{M}_4 = \frac{1}{m_0} \int (x - \mu)^4 \cdot f(x) dx. \quad (\text{H.14})$$

Für die EMG-Funktion lassen sich diese Werte aus den Parametern

A_0, t_g, τ und σ berechnen.

$$m_0 = A_0 \quad \text{Fläche unter dem Signal} \quad (\text{H.15})$$

$$\mu = t_g + \tau \quad \text{Erwartungswert} \quad (\text{H.16})$$

$$s^2 = \sigma^2 + \tau^2 \quad \text{Varianz} \quad (\text{H.17})$$

$$v = 2\tau^3 \quad \text{Schiefe} \quad (\text{H.18})$$

$$w = 3\sigma^4 + 6\sigma^2\tau^2 + 9\tau^4 \quad \text{Wölbung} \quad (\text{H.19})$$

Umgekehrt kann man auch aus den (geschätzten) Momenten eines realen chromatographischen Signals die Parameter bestimmen, um so Anfangsparameter für eine Kurvenanpassung zu erhalten.

Exponentiell-Gauß'sche Hybrid-Funktion

Ein weitere Funktion, die man zum Anpassen der realen chromatographischen Signale verwenden kann, ist die exponentiell-gauss'sche Hybrid (EGH)-Funktion. Auch diese Funktion ist eine Kombination aus einer exponentiellen und einer Gauß-Funktion. Diese Funktion erhält man, indem in der e-Funktion eines Gauß-Signals der Nenner modifiziert wird [89].

$$f_{EGH}(t) = H \exp \left[-\frac{(t - t_R)^2}{2\sigma^2 + \tau(t - t_R)} \right] \quad (\text{H.20})$$

Auch diese Funktion besitzt vier Parameter; H ist die Höhe des Signals im Maximum, t_R ist die Position dieses Maximums², σ ist die Standardabweichung der ursprünglichen Gauß-Verteilung und τ die Zeitkonstante des exponentiellen Abfalls. Dabei ist zu beachten, dass der Nenner nicht Null oder kleiner werden darf, was eine Einschränkung für die verwendeten Werte von t in Abhängigkeit von t_R, σ und τ bedeutet:

$$2\sigma^2 + \tau(t - t_R) > 0. \quad (\text{H.21})$$

²und damit mit der Retentionszeit identisch

Für diese Funktion gelten die beiden Grenzfälle.

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} f_{EGH}(t) = f_G(t) \quad (\text{H.22})$$

$$\lim_{\sigma \rightarrow 0} f_{EGH}(t) = f_{exp}(t) \quad (\text{H.23})$$

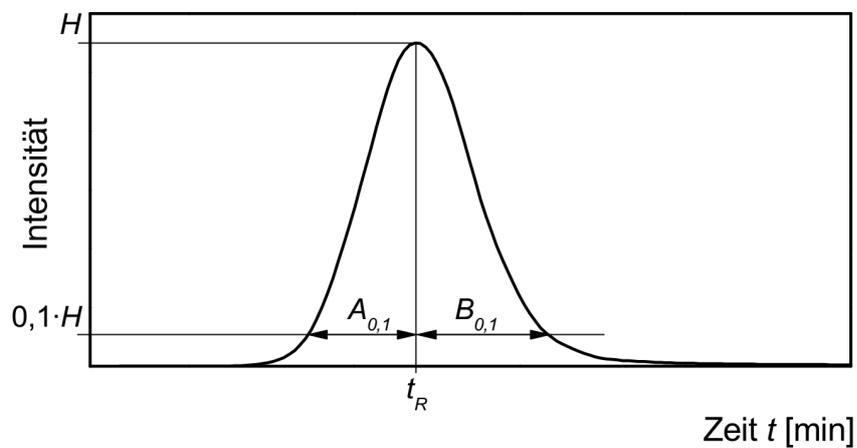


Abbildung H.1.: Die Parameter der EGH-Funktion können aus dem chromatographischen Signal graphisch bestimmt werden. H und t_R lassen sich direkt aus dem Signal-Maximum ablesen. Aus der Asymmetrie, $A_{0,1}$ und $B_{0,1}$, lassen sich die Parameter σ und τ bestimmen.

Ein Vorteil dieser Funktion ist, dass sich die vier Parameter leicht aus den Signaldaten ableiten lassen, siehe auch Abb. H.1. Aus der Position des Maximums ergeben sich die Werte für H und t_R . Die beiden Größen

σ und τ lassen sich über die Asymmetrie bestimmen.

$$\sigma^2 = \frac{-1}{2 \ln \alpha} (B_\alpha A_\alpha) \quad (\text{H.24})$$

$$\tau = \frac{-1}{\ln \alpha} (B_\alpha - A_\alpha) \quad (\text{H.25})$$

Dabei sind die Werte A_α und B_α die Abstände der Retentionszeit zu den Schnittpunkten einer Linie in α -facher Höhe des Maximums. Typische Werte für α sind 0,1 oder 0,5. Das Verhältniss von B_α zu A_α ergibt die Symmetrie T .

$$T = \frac{B_\alpha}{A_\alpha} \quad (\text{H.26})$$

Ein absolut symmetrisches Signal hat den Wert $T = 1,0$. Werte größer 1 bedeuten ein Peak-Tailing, Werte kleiner 1 entsprechen Signalen mit Peak-Fronting.

Im Gegensatz zur EMG-Funktion gibt es für die Momente der EGH-Funktion keine analytische Lösung. Die Momente lassen sich numerisch aus den Gleichungen (H.10) bis (H.14) bestimmen. Das zweite zentrierte und normierte Moment \bar{M}_2 , die Varianz s^2 , lässt sich näherungsweise mit

$$s^2 \approx \sigma^2 + \tau^2 - \frac{\sigma|\tau|}{5,577} \quad (\text{H.27})$$

bestimmen [89].

Vergleich der beiden Anpassfunktionen

Die Abb. H.2a) zeigt für ein reales chromatographisches Signal die Anpassung mit einer EMG- und einer EGH-Funktion. Die Asymmetrie ist mit $T = 1,015$ sehr gering und es liegt nur ein geringes Peak-Tailing vor. Deutlich ist zu sehen, insbesondere wenn man sich die Residuen ansieht, dass die EMG-Funktion nicht so gut an das Signal angepasst ist, wie die EGH-Funktion. Vorallem gibt es im Bereich des Maximums eine

Anhang H. Peak-Anpassung

starke Abweichung. Für die EMG-Funktion wurden die Anfangsparameter aus den numerisch bestimmten Momenten nach (H.15) bis (H.19) bestimmt. Für die EGH-Funktion wurden die Parameter aus dem Maximum des Chromatogramms bestimmt, bzw. nach (H.24) und (H.25) mit $\alpha = 0, 1$ errechnet.

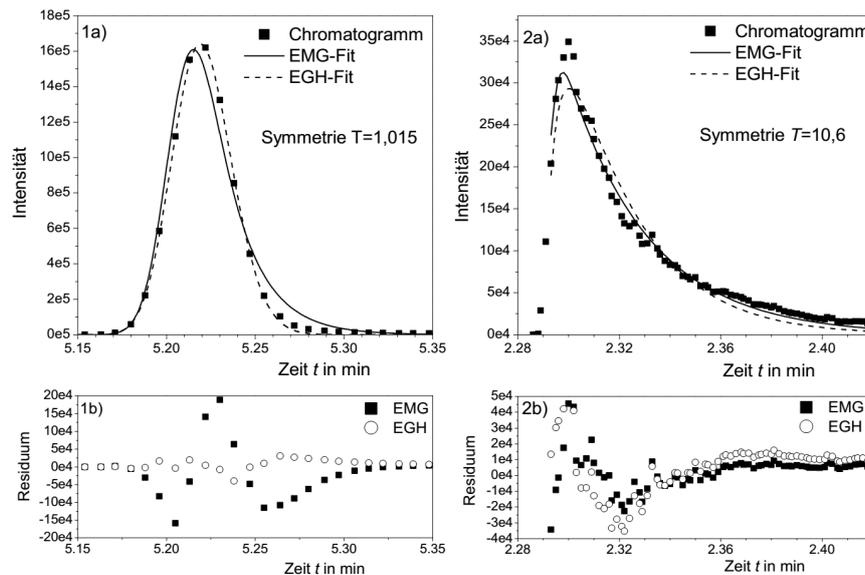


Abbildung H.2.: Anpassung von zwei chromatographischen Signalen mit der EMG- und EGH-Funktion. In Tabelle H.1 sind die Parameter der Anpassungen aufgelistet.

In Abb. H.2b) ist ein stark asymmetrisches chromatographisches Signal dargestellt. Die Symmetrie T beträgt 10,6. In diesem Fall ist die Anpassung der EMG-Funktion besser als im symmetrischen Fall, insbesondere im Bereich der abfallenden Flanke. Die EGH-Funktion konnte nicht so gut an dieses Signal angepasst werden, vor allem auf der rechten Flanke ist die Funktion zu niedrig. Das Maximum des Signals können

aber beide Funktionen nicht gut abbilden, wobei die EGH-Funktion die Position des Maximums besser bestimmt.

Tabelle H.1.: Schätz- und Anpassungsparameter für die Anpassung mit der EMG- und EGH-Funktion an ein chromatographisches Signal

	Parameter	Signal Abb. H.2a)	Signal Abb. H.2b)
aus Messdaten	m_0	70 208	12 513
	M_1 [min]	5,2232	2,3236
	\bar{M}_2 [min ²]	$5,87 \times 10^{-4}$	$8,26 \times 10^{-4}$
	\bar{M}_3 [min ³]	$5,40 \times 10^{-5}$	$4,14 \times 10^{-5}$
	\bar{M}_4 [min ⁴]	$8,33 \times 10^{-6}$	$2,58 \times 10^{-6}$
	Max	$1,62 \times 10^6$	$3,49 \times 10^5$
	t_{Max} [min]	5,2220	2,3000
	$A_{0,1}$ [min]	0,0369	0,0073
	$B_{0,1}$ [min]	0,0375	0,0771
	T	1,015	10,6
EMG-Funktion	A_0	$73\,403 \pm 1849$	$12\,810 \pm 220$
	t_g [min]	$5,2042 \pm 0,0030$	$2,2915 \pm 0,0004$
	σ [min]	$0,0119 \pm 0,0007$	$0,0036 \pm 0,0005$
	τ [min]	$0,0195 \pm 0,0039$	$0,0322 \pm 0,0011$
	s^2 [min ²]	$(5,22 \pm 1,69) \times 10^{-4}$	$(10,50 \pm 0,74) \times 10^{-4}$
	χ_{red}^2	$3,30 \times 10^9$	$1,44 \times 10^8$
	R_{korr}^2	0,9816	0,9833
EGH-Funktion	H	$(1,64 \pm 0,03) \times 10^6$	$293\,372 \pm 6673$
	t_R [min]	$5,2191 \pm 0,0005$	$2,3002 \pm 0,0001$
	σ [min]	$0,0166 \pm 0,0002$	$0,0122 \pm 0,0005$
	τ [min]	$0,0022 \pm 0,0006$	$0,0254 \pm 0,0011$
	s^2 [min ²]	$(2,74 \pm 0,07) \times 10^{-4}$	$(7,38 \pm 0,63) \times 10^{-4}$
	χ_{red}^2	$1,50 \times 10^8$	$3,15 \times 10^8$
	R_{korr}^2	0,9992	0,9636

Anhang I.

Diagramme zur Kalibrierung

Anhang I. Diagramme zur Kalibrierung

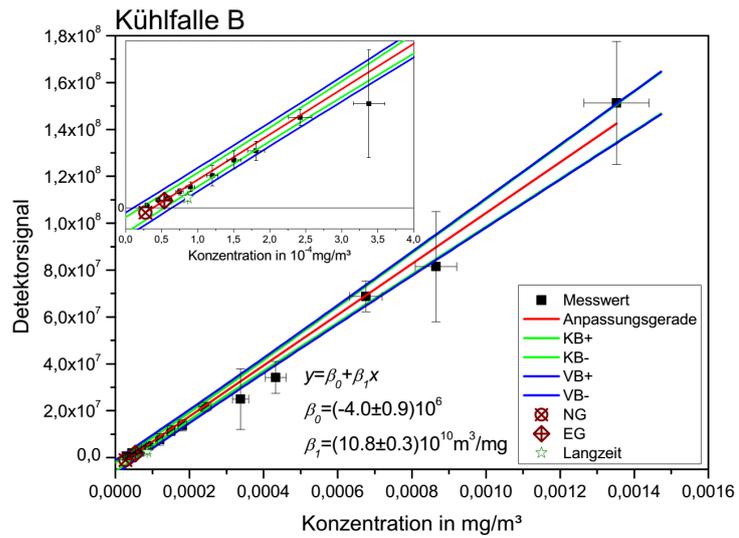
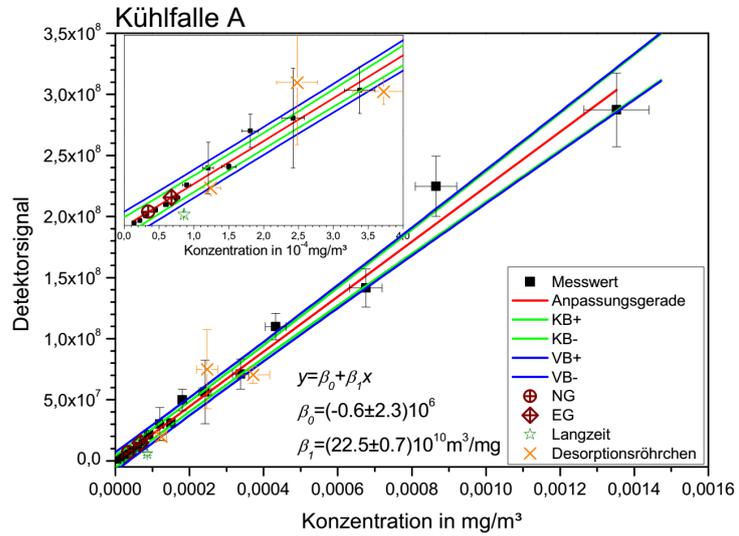


Abbildung I.1.: Kalibriergerade DMMP

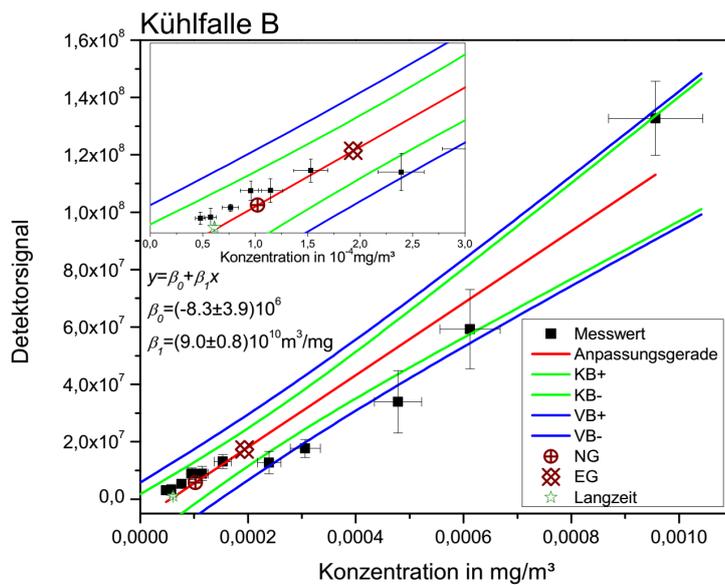
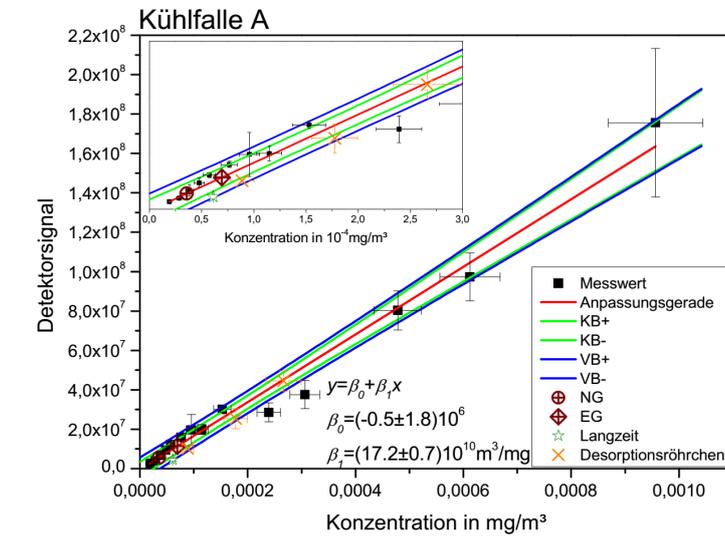


Abbildung I.2.: Kalibriergerade DEMP

Anhang I. Diagramme zur Kalibrierung

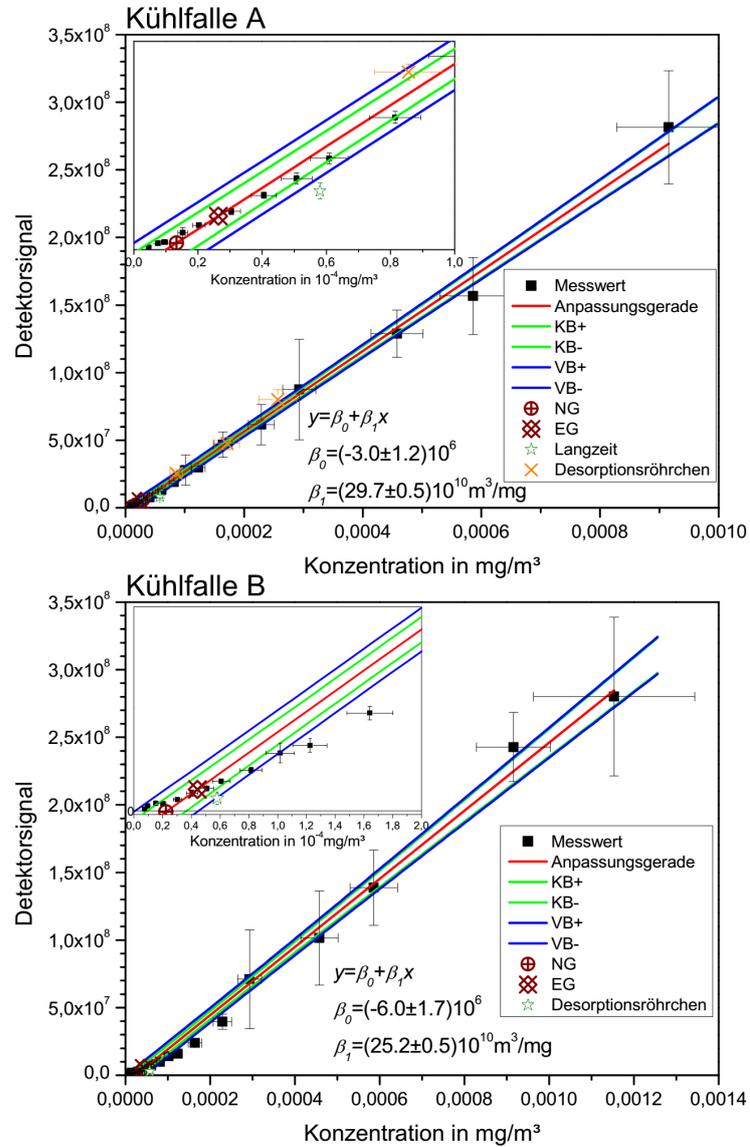


Abbildung I.3.: Kalibriergerade TEP

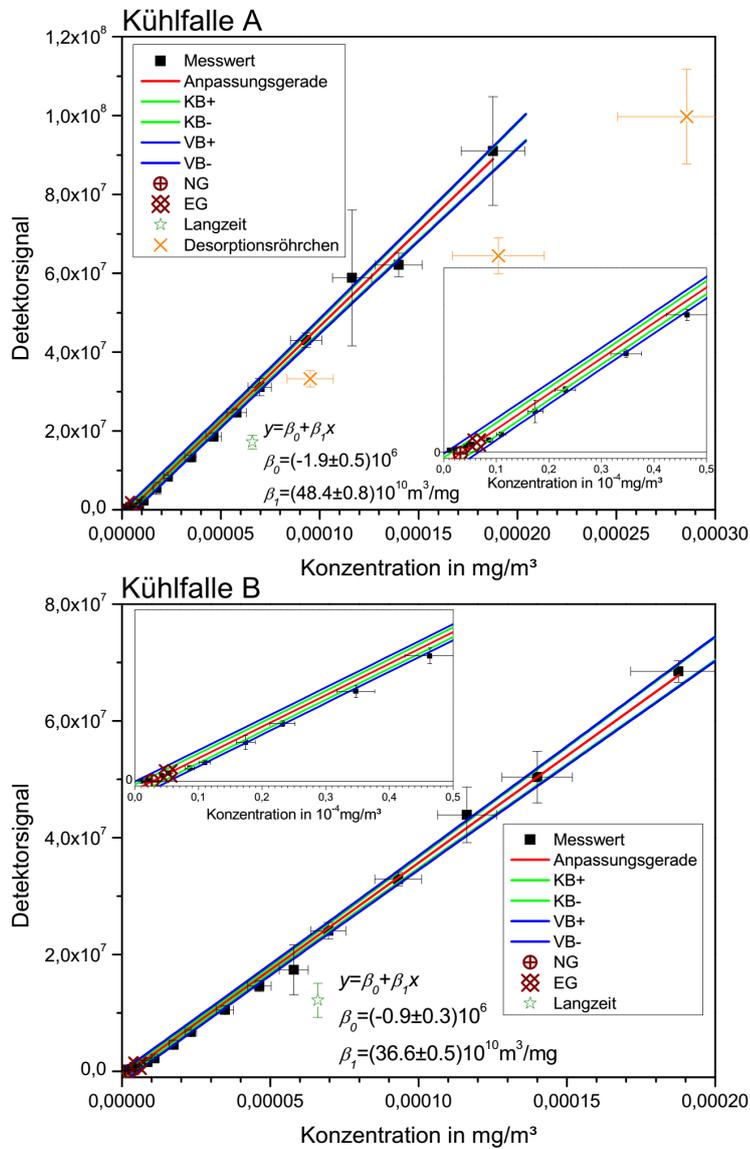


Abbildung I.4.: Kalibriergerade Methyl Salicylat

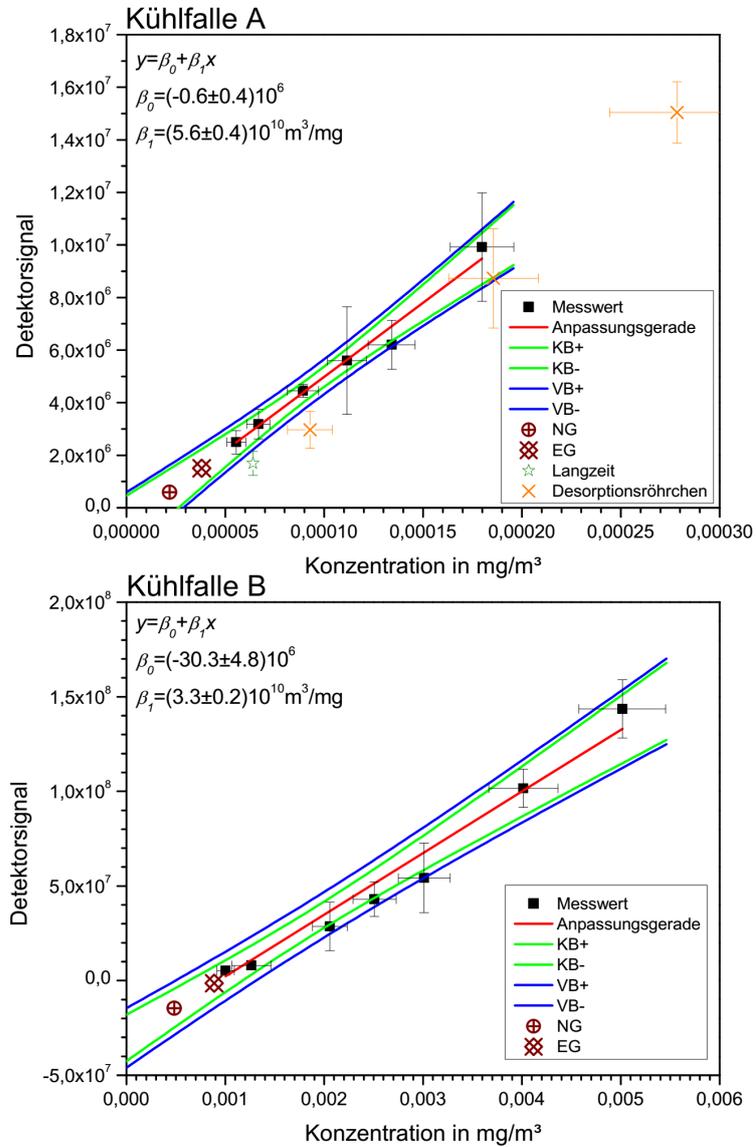


Abbildung I.5.: Kalibriergerade Malathion

Literaturverzeichnis

- [1] Pita, R. *Toxin weapons: From World War I to Jihadi Terrorism*. *Toxin Reviews*, 28(4): (2009), 219–237.
- [2] Tu, A. T. *Toxicological and chemical aspects of Sarin terrorism in Japan in 1994 and 1995*. *Toxin Reviews*, 26: (2007), 231–274.
- [3] *Projektumriss EXAKT*, August 2008. URL <http://www.bmbf.de/de/22173.php>. Letzter Aufruf 04.04.2014.
- [4] Bide, R. und Risk, D. *Inhalation toxicity of aerosolized nerve agents*. Technischer Bericht DRES TR 2000-063, Defence Research Establishment Suffield, Ralston ALTA (CAN), 2000.
- [5] Höfer, M. *Chemische Kampfstoffe*. *Chemie in unserer Zeit*, 36(3): (2002), 148–155.
- [6] Tucker, J. *War of nerves: Chemical warfare from World War I to Al-Qaeda*. Anchor, 2007.
- [7] Harris, R. und Paxman, J. *A higher form of killing*. Random House Trade Paperback Edition, 2002.
- [8] Lowenstein, E. B. *A history of sulfur mustard*. *SKINmed*, 9: (2011), 310–311.
- [9] Smith, S. L. *Toxic legacy: Mustard gas in the sea around us*. *Journal of Law, Medicine & Ethics*, 34–40. Symposium.

- [10] OPCW - *Convention on the prohibition of the development, production, stockpiling and use of chemical weapons and on their destruction*, 1992.
- [11] Morita, H.; Yanagisawa, N.; Nakajima, T.; Shimizu, M.; Hirabayashi, H.; Okudera, H.; Nohara, M.; Midorikawa, Y. und Mimura, S. *Sarin poisoning in Matsumoto, Japan*. *The Lancet*, 346: (1995), 290–293.
- [12] Ohbu, S.; Yamashina, A.; Takasu, N.; Yamaguchi, T.; Murai, T.; Nakano, K.; Matsui, Y.; Mikami, R.; Sakurai, K. und Hinohara, S. *Sarin poisoning on Tokyo Subway*. *Southern Medical Journal*, 90(6): (1997), 587–593.
- [13] Murakami, H. *Untergrundkrieg - Der Anschlag von Tokyo*. btb Verlag, 3. Auflage, 2004.
- [14] Beck, V. *Advances in life sciences and bioterrorism*. *European Molecular Biology Organization*, 4: (2003), S53–S56.
- [15] Sellström, Å.; Cairns, S. und Barbeschi, M. *Report on the alleged use of chemical weapons in the Ghouta area of Damascus on 21 August 2013*. United Nations, September 2013.
- [16] *France says 'at least 281' killed in Syria chemical attack*. *The Daily Star Lebanon*, 2. September 2013. URL <http://www.dailystar.com.lb/News/Middle-East/2013/Sep-02/229697-france-says-at-least-281-killed-in-syria-chemical-attack.ashx#axzz2qTZ0jon7>. Letzter Aufruf am 15.01.2014.
- [17] *Bodies still being found after alleged Syria chemical attack: opposition*. *The Daily Star Lebanon*, 22. August 2013. URL <http://www.dailystar.com.lb/News/Middle-East/2013/Aug-22/228268-bodies-still-being-found-after-alleged-syria-chemical-attack->

- opposition.ashx#axzz2chzutFua. Letzter Aufruf am 15.01.2014.
- [18] unbekannt. *Toxic industrial chemicals*. J R Army Med Corps, 148: (2002), 371–381.
- [19] Mishra, P. K.; Samarth, R. M.; Pathak, N.; Jain, S. K.; Banerjee, S. und Maudar, K. K. *Bhopal gas tragedy: Review of clinical and experimental findings after 25 years*. International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health, 22: (2009), 193–202.
- [20] Chauhan, S.; Chauhan, S.; D’Cruz, R.; Faruqi, S.; Singh, K.; Varma, S.; Singh, M. und Karthik, V. *Chemical warfare agents*. Environmental Toxicology and Pharmacology, 26: (2008), 113–122.
- [21] Smith, K. J.; Hurst, C. G.; Moeller, R. B.; Skelton, H. G. und Sidell, F. R. *Sulfur mustard: Its continuing threat as a chemical warfare agent, the cutaneous lesions induced, progress in understanding its mechanism of action, its long-term health effects, and new developments for protection and therapy*. Journal of the American Academy of Dermatology, 32: (1995), 765–776.
- [22] Karalliedde, L.; Wheeler, H.; Maclehose, R. und Murray, V. *Possible immediate and long-term health effects following exposure to chemical warfare agents*. Public Health, 114: (2000), 238–248.
- [23] Bide, R.; Armour, S. und Yee, E. *GB toxicity reassessed using newer techniques for estimation of human toxicity from animal inhalation toxicity data: New method for estimating acute human toxicity*. Journal of Applied Toxicology, 25: (2005), 393–409.
- [24] Namiesnik, J. *Generation of standard gaseous mixtures*. Journal of Chromatography, 300: (1984), 79–108.
- [25] Nelson, G. O. *Gas mixtures - preparation and control*. Lewis Publishers, 1992.

- [26] Altshuller, A. P. und Cohen, I. R. *Application of diffusion cells to the production of known concentrations of gaseous hydrocarbons.* Anal. Chem., 32(7): (1960), 802–810.
- [27] Gautrois, M. und Koppmann, R. *Diffusion technique for the production of gas standards for atmospheric measurements.* Journal of Chromatography A, 848: (1999), 239–249.
- [28] Antoine, C. *Tensions des vapeurs: nouvelle relation entre les tensions et les températures.* Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences, 107: (1888), 681–684.
- [29] Vautz, W. und Schmäh, M. *Hovacal[®] — a generator for multi-component humid calibration gases.* Int. J. Ion Mobil. Spec.
- [30] Langmuir, I. *The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids.* J. Am. Chem. Soc., 38: (1916), 2221–2295.
- [31] Brunauer, S.; Emmett, P. H. und Teller, E. *Adsorption of gases in multimolecular layers.* J. Am. Chem. Soc., 60: (1938), 309–319.
- [32] *DIN ISO 16000-6, Innenraumluftverunreinigungen - Teil 6: Bestimmung von VOC in der Innenraumluft und in Prüfkammern, Probenahme auf Tenax TA, thermische Desorption und Gaschromatographie mit MS oder MS-FID, November 2012.*
- [33] *EPA method TO-1, method for the determination of volatile organic compounds in ambient air using tenax adsorption and gas chromatography / mass spectrometry, April 1984.*
- [34] *Sigma-Aldrich - carbon physical characteristics.* online. URL http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Supelco/General_Information/1/carbon_physical_characteristics.pdf. Letzter Aufruf am 16.01.2014.

- [35] SIS - Scientific Instrument Services - Tenax TA breakthrough volume data, Juli 2013. URL <http://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxta.htm>. Letzter Aufruf am 30.07.2013.
- [36] Hübschmann, H.-J. *Handbook of GC/MS*. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2009.
- [37] Leclercq, P. A. und Cramers, C. A. *High-speed GC-MS*. *Mass Spectrometry Reviews*, 17: (1998), 37–49.
- [38] Korytár, P.; Janssen, H.-G.; Matisová, E. und Brinkmann, U. A. T. *Practical fast gas chromatography: Methods, instrumentation and applications*. *trends in analytical chemistry*, 21: (2002), 558–572.
- [39] Boyd, R. K.; Basic, C. und Bethem, R. A. *Trace quantitative analysis by mass spectrometry*. John Wiley & Sons, 2008.
- [40] Wiza, J. L. *Microchannel plate detectors*. *Nuclear Instruments and Methods*, 162: (1979), 587–601.
- [41] DIN 32465, *Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung*, November 2008.
- [42] Telgheder, U. und Molt, K. *Kalibrierung „all inclusive“*. *GIT Labor-Fachzeitschrift*, 4: (2010), 292–294.
- [43] Bartelt-Hunt, S. L.; Knappe, D. R. und Barlaz, M. A. *A review of chemical warfare agent simulants for the study of environmental behavior*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 38: (2008), 112–136.
- [44] Meylan, W. M. und Howard, P. H. *Estimating octanol-air partition coefficient with octanol-water partition coefficient and Henry's law constants*. *Chemosphere*, 61: (2005), 640–644.

- [45] Chemspider - the free chemical database, 2013. URL <http://www.chemspider.com/>. Letzter Aufruf am 17.07.2013.
- [46] Butrow, A. B.; Buchanan, J. H. und Tevault, D. E. *Vapor pressure of organophosphorus nerve agent simulant compounds*. J. Chem. Eng. Data, 54: (2009), 1876–1883.
- [47] Field, C.; Giordano, B.; Rogers, D.; Lubrano, A. und Rose-Pehrsson, S. *Characterization of thermal desorption instrumentation with a direct liquid desorption calibration method for trace 2,4,6-trinitrotoluene quantitation*. Journal of Chromatography A, 1227: (2012), 10–18.
- [48] Markes Internationa Ltd. - TDS-7 calibration: *Preparing and introducing thermal desorption standards using sorbent tubes*. Technischer Bericht 5, Markes Internationa Ltd., 2012.
- [49] United States Department of Energy - Table 4: *Protective Action Criteria (PAC) Rev 27 based on applicable 60-minute AEGLs, ERPGs, or TEELs. The chemicals are listed in alphabetical order and the values are presented in mg m⁻³*. online, February 2012. URL <http://www.atlantl.com/doe/teels/teel/Table4.pdf>. Letzter Aufruf am 07.11.2012.
- [50] United States Department of Energy - *Protective Action Criteria (PAC)*. <http://www.atlantl.com/DOE/teels/teel.html>. URL <http://www.atlantl.com/DOE/teels/teel.html>. Letzter Aufruf am 08.11.2012.
- [51] Hill, H. H. und Martin, S. J. *Conventional analytical methods for chemical warfare agents*. Pure Appl. Chem., 74: (2002), 2281–2291.
- [52] Mesilaakso, M. (Hg.). *Chemical weapons convention chemicals analysis: Sample collection, preparation and analytical methods*. John Wiley & Sons, 2005.

- [53] Sferopoulos, R. *A review of chemical warfare agent (CWA) detector technologies and commercial-off-the-shelf items*. Published by Human Protection and Performance Division DSTO Defence Science and Technology Organisation 506 Lorimer St Fishermans Bend, Victoria 3207 Australia, 2009.
- [54] Gunzer, F.; Zimmermann, S. und Baether, W. *Application of a non-radioactive pulsed electron source for ion mobility spectrometry*. *Anal. Chem.*, 82: (2010), 3756–3763.
- [55] Kanu, A. B.; Haigh, P. E. und Hill, H. H. *Surface detection of chemical warfare agent simulants and degradation products*. *Analytica Chimica Acta*, 553: (2005), 148–159.
- [56] Frishman, G. und Amirav, A. *Fast GC-PFPD system for field analysis of chemical warfare agents*. *Field Analytical Chemistry and Technology*, 4: (2000), 170–194.
- [57] Mukherjee, A.; Dunayevskiy, I.; Prasanna, M.; Go, R.; Tsekoun, A.; Wang, X.; Fan, J. und Patel, C. K. N. *Sub-parts-per-billion level detection of dimethyl methyl phosphonate (DMMP) by quantum cascade laser photoacoustic spectroscopy*. *Applied Optics*, 47: (2008), 1543–1548.
- [58] Ramana, B.; Meiera, D. C.; Evjua, J. K. und Semancik, S. *Designing and optimizing microsensors arrays for recognizing chemical hazards in complex environments*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 137: (2009), 617–629.
- [59] Kientz, C. *Chromatography and mass spectrometry of chemical warfare agents, toxins and related compounds: State of the art and future prospects*. *Journal of Chromatography A*, 814: (1998), 1–23.
- [60] McDaniel, L. N.; Romero, N. A.; Boyd, J.; Coimbatore, G. und Cobb, G. P. *Tandem capillary column gas chromatography-mass spectrometric*

- determination of the organophosphonate nerve agent surrogate dimethyl methylphosphonate in gaseous phase. Talanta, 81: (2010), 1568–1571.*
- [61] Muir, B.; Slater, B. J.; Cooper, D. B. und Timperley, C. M. *Analysis of chemical warfare agents I. Use of aliphatic thiols in the trace level determination of Lewisite compounds in complex matrices. Journal of Chromatography A, 1028: (2004), 313–320.*
- [62] Muir, B.; Quick, S.; Slater, B. J.; Cooper, D. B.; Moran, M. C.; Timperley, C. M.; Carrick, W. A. und Burnell, C. K. *Analysis of chemical warfare agents II. Use of thiols and statistical experimental design for the trace level determination of vesicant compounds in air samples. Journal of Chromatography A, 1068: (2005), 315–326.*
- [63] Muir, B.; Cooper, D. B.; Carrick, W. A.; Timperley, C. M.; Slater, B. J. und Quick, S. *Analysis of chemical warfare agents III. Use of bis-nucleophiles in the trace level determination of phosgene and perfluoroisobutylene. Journal of Chromatography A, 1098: (2005), 156–165.*
- [64] Smith, P.; Sng, M.; Eckenrode, B.; Leow, S.; D.Koch; Erickson, R.; Lepage, C. J. und Hook, G. *Towards smaller and faster gas chromatography-mass spectrometry systems for field chemical detection. Journal of Chromatography A, 1067: (2005), 285–294.*
- [65] Terzic, O.; Swahn, I.; Cretu, G.; Palit, M. und Mallard, G. *Gas chromatography-full scan mass spectrometry determination of traces of chemical warfare agents and their impurities in air samples by inlet based thermal desorption of sorbent tubes. Journal of Chromatography A, 1225: (2012), 182–192.*
- [66] Stein, S. E. *Estimating probabilities of correct identification from results of mass spectral library searches. Journal of American Society for Mass Spectrometry, 5: (1994), 316–323.*

- [67] McLafferty, F. W.; Zhang, M.-Y.; Stauffer, D. B. und Loh, S. Y. *Comparison of algorithms and databases for matching unknown mass spectra*. Journal of American Society for Mass Spectrometry, 9: (1998), 92–95.
- [68] Bermudez, V. *Computational study of the adsorption of trichlorophosphate, dimethyl methylphosphonate, and Sarin on amorphous SiO₂*. J. Phys. Chem. C, 111: (2007), 9314–9323.
- [69] Henderson, M.; Jin, T. und White, J. *A TPD/AES study of the Interaction of dimethyl methylphosphonate with alpha-Fe₂O₃ and SiO₂*. J. Phys. Chem., 90: (1986), 4607–4611.
- [70] Kanan, S. und Tripp, C. *An infrared study of adsorbed organophosphonates on silica: A prefiltering strategy for the detection of nerve agents on metal oxide sensor*. Langmuir, 17: (2001), 2213–2218.
- [71] Blumberg, L. M. *Theory of fast capillary gas chromatography - Part 3: Column performance vs. gas flow rate*. Journal of High Resolution Chromatography, 22: (1999), 403–413.
- [72] Blumberg, L. M. und Klee, M. S. *Optimal heating rate in gas chromatography*. Journal of Microcolumn Separations, 12: (2000), 508–514.
- [73] *Nist chemistry webbook*. URL <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Letzter Aufruf am 29.08.2012.
- [74] Fialkov, A. B.; Morag, M. und Amirav, A. *A low thermal mass fast gas chromatograph and its implementation in fast gas chromatography mass spectrometry with supersonic molecular beams*. Journal of Chromatography A, 1218: (2011), 9375–9383.
- [75] Contreras, J. A.; Wang, A.; Rockwood, A. L.; Tolley, H. D. und Lee, M. L. *Dynamic thermal gradient gas chromatography*. Journal of Chromatography A, 1302: (2013), 143–151.

- [76] Contreras, J. A.; Rockwood, A. L.; Tolley, H. D. und Lee, M. L. *Peak sweeping and gating using thermal gradient gas chromatography*. Journal of Chromatography A, 1278: (2013), 160–165.
- [77] Tswett, M. S. *Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode. Anwendung auf die Chemie des Chlorophylls*. Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft, 24: (1906), 384–393.
- [78] Blumberg, L. M. *Temperature-programmed gas chromatography*. Wiley-VCH Verlag, 2010.
- [79] Boeker, P.; Leppert, J.; Mysliwietz, B. und Lammers, P. S. *Comprehensive theory of the deans switch as a variable flow splitter: fluid mechanics, mass balance, and system behavior*. Analytical Chemistry, 85: (2013), 9021–9030.
- [80] Lee, T. A. *A beginner's guide to mass spectral interpretation*. John Wiley & Sons, 2003.
- [81] Weickhardt, C.; Moritz, F. und Grotemeyer, J. *Time-of-flight mass spectrometry: State-of-the-art in chemical analysis and molecular science*. Mass Spectrometry Reviews, 15: (1996), 139–162.
- [82] Guilhaus, M. *Principles and instrumentation in time-of-flight mass spectrometry*. Journal of Mass Spectrometry, 30: (1995), 1519–1532.
- [83] Doroshenko, V. M. und Cotter, R. J. *Ideal velocity focusing in a reflectron time-of-flight mass spectrometer*. American Society for Mass Spectrometry, 10: (1999), 992–999.
- [84] Kim, S.; Koo, I.; Wei, X. und Zhang, X. *A method of finding optimal weight factors for compound identification in gas chromatography-mass spectrometry*. Bioinformatics, 28: (2012), 1158–1163.

- [85] Krystek, M. und Anton, M. *A weighted total least-squares algorithm for fitting a straight line*. Measurement Science and Technology, 18: (2007), 3438–3442.
- [86] Krystek, M. und Anton, M. *A least-squares algorithm for fitting data points with mutually correlated coordinates to a straight line*. Measurement Science and Technology, 22: (2011), 1–9.
- [87] Anton, M. *Weighted total least squares straight line fit*, November 2007. URL <http://www.mathworks.de/matlabcentral/fileexchange/17466>. Letzter Aufruf am 19.04.2013.
- [88] Delley, R. *The peak width of nearly gaussian peaks*. Chromatographia, 18: (1984), 374–382.
- [89] Lan, K. und Jorgenson, J. W. *A hybrid of exponential and gaussian functions as a simple model of asymmetric chromatographic peaks*. Journal of Chromatography A, 915: (2001), 1–13.

Abkürzungen

ACh	Acetylcholin
AChE	Acetylcholinesterase
AEGL	Acute Exposure Guideline Level
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BTV	Breakthrough volume
C	Chloroform, CAS 67-66-3
CAS	Chemical Abstracts Service, eindeutiger internationaler Bezeichnungsstandard für Chemikalien
CBRNE	chemische, biologische, radiologische, nukleare und explosive Gefahrenstoffe
CEES	2-Chlorethyl Ethylsulfid, CAS 693-07-2
CEPS	Chlorethyl Phenylsulfid, CAS 5535-49-9
CSLR	Calibration Solution Loading Rig
CVD	Chemical Vapor Deposition
CWC	Chemical Weapons Convention
dbc	dynamic background compensation

DBP	Dibutylphthalat, CAS 84-74-2
DEEP	Diethyl Ethylphosphonate, CAS 78-38-6
DEMP	Diethyl Methylphosphonat, CAS 683-08-9
DIMP	Diisopropyl Methylphosphonat, CAS 1445-75-6
DMMP	Dimethyl Methylphosphonat, CAS 756-79-6
DNA	Deoxyribonucleic acid
EB	Ethylbutyrat, CAS 105-54-4
EGH	exponentiell-gauss'sche Hybrid
EI	Elektronenstoßionisation
EMG	exponentiell modifizierter Gauss
EPC	Electronic Pressure Controller
ERPG	Emergency Response Planning Guideline
FID	Flame Ionization Detector
FPD	Flame Photometric Detector
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
GA	Tabun, Ethyl N,N-Dimethylphosphoramidocyanidate, CAS 77-81-6
GB	Sarin, (RS)-propan-2-yl methylphosphonofluoridate, CAS 107-44-8
GC	Gaschromatograph

- GD** Soman, 3,3-Dimethylbutan-2-yl methylphosphonofluoridate, CAS 96-64-0
- GF** Cyclosarin, (RS)-Methylfluorophosphonsäureisocyclohexylester, CAS 329-99-7
- HD** Senfgas, Bis(2-chlorethyl)sulfid, CAS 505-60-2
- IMS** Ion Mobility Spectrometry
- L** D-Limonen, CAS 5989-27-5
- M** Myrcen, CAS 123-35-3
- Mal** Malathion, CAS 121-75-5
- MC** Matching Coefficient
- MCP** Microchannel Plate
- MFC** Mass Flow Controller
- MS** Massenspektrometer
- MSal** Methylsalicylat, CAS 119-36-8
- NIST** National Institute of Standards and Technology
- OLS** Ordinary Least Square
- OPCW** Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons
- PAC** Protective Action Criteria
- PCA** Principal Component Analysis
- PFTBA** Perfluorotributylamine, CAS 311-89-7

PLOT	Porous Layer Open Tubular
POS	Permeationsofensystem
SPS	Spritzenpumpensystem
TD	Thermodesorber
TEEL	Temporary Emergency Exposure Limit
TEP	Triethylphosphonat, CAS 78-40-0
TIC	Total Ion Count
ToF	Time-of-Flight
UN	United Nations
VE	S-(Diethylamino)ethyl O-ethyl ethylphosphonothioate, CAS 21738-25-0
VG	O,O-diethyl S-[2-(diethylamino)ethyl] phosphorothioate, auch als Amiton bekannt, CAS 78-53-5
VM	2-(ethoxy- methylphosphoryl) sulfanyl-N,N-diethylethanamine, CAS 21770-86-5
VOC	Volatile Organic Components
VR	N,N-diethyl-2-(methyl-(2-methylpropoxy)phosphoryl)sulfanylethanamine, auch als russisches VX bekannt, CAS 159939-87-4
VX	O-Ethyl-S-2-diisopropylaminoethylmethylphosphonothiolat, CAS 50782-69-9
WCOT	Wall-coated Open Tubular

- WIS** Wehrwissenschaftliches Institut für Schutztechnologien -
ABC-Schutz, Munster
- WOLS** Weighted Ordinary Least Square
- WTLS** Weighted Total Least Square

Abbildungsverzeichnis

2.1. Strukturformeln von drei Hautkampfstoffe	11
2.2. Signalübertragung im Nervensystem mittels Acetylcholin (ACh) als Transmitter und der Abbau des ACh mittels Acetylcholinesterase (AChE).	13
2.3. Strukturformeln von vier Nervenkampfstoffe	14
2.4. Das Lennard-Jones-Potential	20
2.5. Beispiel einer Adsorptionsisotherme	22
2.6. Aufbau eines Ionendetektors mit Mikrokanalplatten (MCP) in Chevron-Anordnung, nach [40]	32
2.7. Beispiel für die dynamische Hintergrundbereinigung (auf engl. dynamic background compensation (dbc)) anhand eines Chromatogramms eines C ₈ -C ₄₀ -Standards. Im unbearbeiteten Chromatogramm (oben) ist ein deutlicher Anstieg des Untergrundes, z.B. in Folge des Säulenblutens, sichtbar. Dieses kann mit der dynamischen Hintergrundbereinigung (unten) entfernt werden, was die weitere Bearbeitung der Signale vereinfacht.	34
2.8. Schematische Darstellung der Dekonvolution von drei überlagerten Signalen.	36
2.9. Graphische Darstellung der LOD-Bestimmung.	39
3.1. Strukturformeln der verwendeten Simulantien	46

3.2. Schema des Permeationsofensystem Calibrator CMK der Firma MCZ GmbH. In zwei mit Luft durchspülten Öfen befinden sich ein oder mehrere Permeations- (1) bzw. Diffusionsgefäße (2). In diesen Gefäßen befindet sich der Analyt in Reinform. In einer dahinter liegenden Mischkammer (3) wird die Probe mit einem zusätzlichen Luftstrom verdünnt. Die gesamte Luftversorgung erfolgt über ein MFC (4).	51
3.3. Schema des Spritzenpumpen-Systems HovaCal 3435SP-VOC der Firma IAS GmbH. Zwei Spritzen injizieren abwechselnd eine Stammlösung in einen Verdampfer. Dort werden die dann gasförmigen Analyten mit sauberer Druckluft vermischt. Über beheizte Kapillaren wird das Stoff-Luft-Gemisch für die Verdünnung weiter transportiert. An drei Ausgängen lassen sich die unterschiedlich verdünnten Gasgemische abgreifen.	53
3.4. Calibration Solution Loading Rig (CSLR) mit Desorptionröhrchen aus Edelstahl für Kontrollmessungen, aus [48].	55
3.5. Schaltbild des TT24-7	60

3.6.	a) Probe, bestehend aus einer leicht flüchtigen und einer schwer flüchtigen Substanz, z.B. Ethan (C_2H_6) und Triacontan ($C_{30}H_{62}$), werden in die Kühlfalle, von links nach rechts, geleitet. b) und c) Die beiden Substanzen dringen, abhängig von ihrer Flüchtigkeit, unterschiedlich weit in das Adsorbentbett ein. Dabei verbreitert sich die Ausdehnungen der leicht flüchtigen Substanz im Vergleich zu der der Schwer flüchtigen Substanzen stark. d) 1. Fokussierung - Bei der Desorption wird der Fluss umgekehrt und die beiden Substanzen werden freigegeben. Aufgrund ihrer verschiedenen Flüchtigkeit und Eindringtiefe auf dem Adsorbentbett verlassen die Substanzen die Kühlfalle in einem engen Zeitbereich e) 2. Fokussierung - Auf der kalten GC-Säule kondensieren die Substanzen in einem Band, wobei die Breite wiederum von der Flüchtigkeit abhängt.	61
3.7.	Schematischer Aufbau eines ToF-MS mit Reflektor.	64
4.1.	Messungen mit Injektion auf Desorptionsröhrchen und mit POS.	71
4.2.	Messungen mit Injektion auf Desorptionsröhrchen und mit Spritzenpumpen-System HovaCal 3435SP-VOC.	74
4.3.	Vergleich der Langzeitstabilität des POS und des SPS am Beispiel von TEP.	78
4.4.	Verlauf des desorbierten Anteils A für Chloroform bei verschiedenen Ausheizzeiten.	83
4.5.	Verlauf des desorbierten Anteils A für sechs verschiedene Komponenten und drei verschiedene Ausheizzeiten.	85
4.6.	Abhängigkeit der drei Parameter a) T_C (Wendepunkt), b) d und c) k der Richardsfunktion Gl. (4.2) von der Ausheizzeit t_1	88

4.7. Chromatogramme a) GC-Säule, b) original TT24-7, Kühlfalle mit Starttemperatur 20 °C und Ausheizstufen 200 °C für 1 min und 300 °C für 3 min, c) modifizierter TT24-7, Kühlfalle mit Starttemperatur 20 °C und Ausheizstufen 200 °C für 1 min und 300 °C für 3 min, d) modifizierter TT24-7, Kühlfalle Starttemperatur 20 °C mit Heizrate 1 °C s ⁻¹ auf 300 °C und dort für 5 min gehalten.	91
4.8. Normierte Chromatogramme der vier verschiedenen Messungen aus Abb. 4.7 für DMMP.	92
4.9. Abhängigkeit der Peakbreite von a) und b) dem Fluss in den Detektor, ohne Splitfluss und c) und d) dem Splitfluss. Deutlich ist ein Unterschied zwischen den gleich gepackten Kühlfällen A und B zu erkennen.	95
4.10. a) Abhängigkeit der Signalbreite von der Schichtdicke der stationären Phase; b) Auswirkung der Schichtdickenvariation auf das Signal von TEP	104
4.11. Einfluss der Variierung des Säulenfluss auf a) die Retentionszeit t_R , b) die Signalbreite σ_{EMG} und c) die Trennstufenzahl N	106
4.12. Einfluss der Variierung der Anfangstemperatur des GC-Ofens auf a) die Retentionszeit t_R , b) die Signalbreite σ_{EMG} und c) die Trennstufenzahl N	107
4.13. Einfluss der Variierung der Haltezeit der Anfangstemperatur des GC-Ofens auf a) die Retentionszeit t_R , b) die Signalbreite σ_{EMG} und c) die Trennstufenzahl N	109
4.14. a) Temperaturverlauf im GC-Ofen für die beiden Heizraten $\tau = 50 \text{ °C min}^{-1}$ und $\tau = 100 \text{ °C min}^{-1}$. b) Reduzierung der Retentionszeit von Dibutylphthalat und Dekan mit der Steigerung der Heizrate	110

4.15. Dekonvolutierte Elutionsprofile (gestrichelte rote Linie) der fünf Simulanten: DMMP 150 ng m^{-3} , DEMP 107 ng m^{-3} , TEP 102 ng m^{-3} , Methyl Salicylat (MSal) 116 ng m^{-3} und Malathion (Mal) 111 ng m^{-3} . Die vier benachbarten Elutionsprofile werden durch die blaue Punkt-Linie dargestellt.	113
4.16. a) Vollständiges Massenspektrum bei 5,184 min, dass sich aus der Überlagerung von Malathion mit DBP ergibt; b) dekonvolutierte Massenspektrum von Malathion bei 5,185 min, unsichere Massen werden durch rote Linien dargestellt; c) NIST Datenbankspektrum von Malathion - eine der Hauptmassen von Malathion, $m/z = 93$, fehlt in dem dekonvolutierten Spektrum. Für die Auswertung der Kalibriermessungen für Malathion wurde der Massenbereich auf $m/z = 98$ bis 175 beschränkt.	114
4.17. a) Filterfunktion $g(MC)$ mit Schwellwert $s = 0,6$ und b) Filterfunktion $h(t_R)$ mit der Breite $\Delta t = 1 \text{ s}$ und $\tau = 0,05 \text{ s}$	116
4.18. Klassische Gewichtung w_{y_i} mit den Varianzen der Messwerte und alternative Gewichtung w_i im Vergleich, für DMMP auf der Kühlfalle A.	119
4.19. Chromatogramm einer Messung von 30 pg Sarin auf Säule, gemessen am WIS.	145
4.20. Gemessene Spektren (nach oben aufgetragen) von a) Sarin, b) Senfgas, c) VX, d) Lewisit 1, e) Lewisit 2 und f) Lewisit 3 im Vergleich zu Datenbankspektren (nach unten aufgetragen).	146
5.1. Chromatogramm einer Messung von Alkanstandard mit TG-GC.	151
B.1. Schema eines Chromatographen	160
B.2. Querschnitt einer offenen, rohrförmigen Säule (links) und einer gepackten Säule, mit dem Durchmesser d und der Filmdicke d_F bzw. Partikelgröße d_P .	162

B.3.	Beispiel für ein Chromatogramm	163
B.4.	Beispiele für unterschiedliche Auflösungen. Die oberen drei Beispiele zeigen gaussförmige Signale, die unteren zeigen exponentiell modifizierter Gauss (EMG)-Signale. Alle Signale haben die selbe Breite und das Verhältnis des ersten Signals zum zweiten beträgt 1:2.	166
D.1.	Beispiel für die zweidimensionalen Daten einer Messung mit einem GC-MS-System. a) Das Chromatogramm zeigt die zeitliche Auftrennung der verschiedenen Analyten. b) Zu jedem Punkt im Chromatogramm existiert ein Massenspektrum. Für ein aufgetrenntes chromatographisches Signal eines Stoffes, erhält man das dazugehörige substanzspezifische Massenspektrum.	172
G.1.	Alternative Parameter zur Beschreibung einer Geraden. p ist der Abstand der Geraden zum Nullpunkt und α ist der Anstiegswinkel.	188
H.1.	Die Parameter der EGH-Funktion können aus dem chromatographischen Signal graphisch bestimmt werden. H und t_R lassen sich direkt aus dem Signal-Maximum ablesen. Aus der Asymmetrie, $A_{0,1}$ und $B_{0,1}$, lassen sich die Parameter σ und τ bestimmen.	196
H.2.	Anpassung von zwei chromatographischen Signalen mit der EMG- und EGH-Funktion. In Tabelle H.1 sind die Parameter der Anpassungen aufgelistet.	198
I.1.	Kalibriergerade DMMP	202
I.2.	Kalibriergerade DEMP	203
I.3.	Kalibriergerade TEP	204
I.4.	Kalibriergerade Methyl Salicylat	205
I.5.	Kalibriergerade Malathion	206

Tabellenverzeichnis

2.1. Geschätzte letale Dosen für verschieden chemische Kampfstoffe für Menschen, nach [20]	12
2.2. Flüchtigkeitsbereiche für die Verwendung unterschiedlicher Adsorbens-Materialien. Der Flüchtigkeitsbereich wird dabei mittels der Alkane angegeben.	25
3.1. Chemisch-physikalische Eigenschaften von chemischen Kampfstoffen und Simulantien (Teil 1)	47
3.2. Chemisch-physikalische Eigenschaften von chemischen Kampfstoffen und Simulantien (Teil 2), nach [43] sofern nicht anders angegeben.	48
3.3. PAC-Werte für chemische Kampfstoffe und Simulantien, in mg m^{-3} , nach [49]	57
4.1. Massenverlustrate der mit Simulantien gefüllten Permeationsgefäße.	68
4.2. Konzentrationen der Simulantien in Methanol für die Injektion auf Desorptionsröhrchen.	69
4.3. Einstellungen für die Verifizierung des Permeationsgerätes CMK Calibrator	70
4.4. Konzentrationen der Simulantien in Methanol für die Injektion auf Desorptionsröhrchen bzw. zur Verwendung im SPS.	72
4.5. Einstellungen für die Verifizierung des Spritzenpumpensystems HovaCal 3435SP-VOC.	73

4.6. Einstellungen für die Langzeitmessungen mit dem Permeationsofensystem CMK Calibrator	76
4.7. Einstellungen für die Langzeitmessungen mit dem Spritzenpumpensystem HovaCal 3435SP-VOC.	77
4.8. Einstellungen für die Vorversuche zum Gestuften Ausheizen mit Chloroform	82
4.9. Einstellungen für die Vorversuche zum Gestuften Ausheizen mit sechs Komponenten	84
4.10. Siedepunkt T_S und Dampfdruck p_D für die bei der gestuften Desorption genutzten Stoffe	86
4.11. Einstellungen für die Versuche zum Gestuften Ausheizen mit normalen und modifizierten TT24-7	90
4.12. Signalbreite $\sigma_{EMG} = \sqrt{\sigma_g^2 + \tau^2}$ der Signale von vier Substanzen.	92
4.13. Trennstufenzahl $N = \left(\frac{t_R}{\sigma_{EMG}}\right)^2$ der Signale von vier Substanzen.	93
4.14. Auflösung $R = \frac{t_{R,B} - t_{R,A}}{2(\sigma_{EMG,A} + \sigma_{EMG,B})}$ für zwei Substanzpaare A - B.	94
4.15. Konzentration C der fünf Simulantien in der Methanol-Lösung für die Verwendung im SPS.	120
4.16. Einstellungen für die Kalibriermessung.	122
4.17. Einstellungen des SPS für die verwendeten Konzentrationsstufen.	123
4.18. Parameter s der Filterfunktion g , Gl. 4.4, und Parameter t_{Soll} der Filterfunktion h , Gl. 4.5, sowie der in TargetView ausgewertet m/z -Bereich. Für alle Substanzen gelten die Parameter $\Delta t = 1$ s und $\tau = 0,05$ s der Filterfunktion h . . .	124
4.19. Ergebnisse der OLS-Anpassung $y = \beta_0 + \beta_1 x$	125
4.20. Ergebnisse der WOLS-Anpassung $y = \beta_0 + \beta_1 x$	126

4.21. Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze aus der OLS-Anpassung bestimmt, mit $\alpha = 0,05$. Der mittlere relative Vertrauensbereich für die Erfassungsgrenze beträgt 45 % und für die Bestimmungsgrenze 24 %.	128
4.22. Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze aus der WOLS-Anpassung bestimmt, mit $\alpha = 0,05$. Der mittlere relative Vertrauensbereich für die Erfassungsgrenze beträgt 40 % und für die Bestimmungsgrenze 28 %.	129
4.23. Erste und letzte Konzentrationsstufe, bei der die entsprechende Simulantie in mindestens 50 % der Messungen gemessen werden konnte. Mit Ausnahme von Mal ist die letzte nachgewiesene Konzentration durch das Übersteuern des Detektors bedingt.	131
4.24. Einstellungen für die Messungen mit Desorptionsröhrchen.	133
4.25. Ergebnisse Tube-Messungen.	134
4.26. Einstellungen für die Langzeit-Messung.	136
4.27. Ergebnisse zur Präzision.	137
4.28. Ergebnisse zur Genauigkeit der bestimmten Konzentration.	138
4.29. Zusammenstellung der Erfassungsgrenzen der Simulantien auf der Kühlfalle A im Vergleich zu den PAC-Werten der chemischen Kampfstoffe.	142
A.1. Toxine der Liste 1 der CWC	154
A.2. Ausgangsstoffe der Liste 1 der CWC	155
A.3. Toxine und Ausgangsstoffe der Liste 2 der CWC	156
A.4. Ausgangsstoffe der Liste 2 der CWC	157
A.5. Toxine und Ausgangsstoffe der Liste 3 der CWC	158
H.1. Schätz- und Anpassungsparameter für die Anpassung mit der EMG- und EGH-Funktion an ein chromatographisches Signal	200