

Entwicklung von Methoden der schnellen GC und CI-MS zum Einsatz in der Prozeß- und Produktanalytik von Fettalkoholen, Fettsäuren und Fettsäuremethylestern

Vom Fachbereich Chemie der Bergischen Universität - Gesamthochschule Wuppertal
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

genehmigte

Dissertation

von

Axel Patrick Ligon

aus Wuppertal

Wuppertal 2001

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Siegmund Gäß

an der Bergischen Universität - Gesamthochschule Wuppertal im Fachbereich Chemie,
Arbeitsgruppe Analytische Chemie

in der Zeit von August 1997 bis November 2001

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Siegmund Gäß, für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für die Stellung des Themas und die stete Diskussionsbereitschaft.

Für die Übernahme des Korreferats möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Michael Petz recht herzlich bedanken.

Hiermit möchte ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises Analytische Chemie für das außerordentlich gute Arbeitsklima sehr herzlich danken. Für seine stete Diskussionsbereitschaft danke ich Herrn Dr. Axel Boddenberg.

Herrn Axel Brakelmann und Heiko Wieck sowie den weiteren Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt danke ich für die Hilfe bei der Umsetzung technischer Ideen. Herrn Josef Luderich und Herrn Robin Brüning danke ich für die Anfertigung zahlreicher Glasgeräte.

Herrn Dr. Walter V. Turner sowie Frau Dipl.-Chem. Simone Wiesufer danke ich für die stete Diskussionsbereitschaft sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Dem Regionales Rechenzentrum der Universität zu Köln danke ich für die gewährte Unterstützung bei den zahlreichen Molekülberechnungen mit GAUSSIAN98.

Herrn Dr. Franz Rohrer am Forschungszentrum Jülich GmbH, ICG-II: Troposphäre, danke ich für die Berechnungen kinetischer Abläufe in der Ionenquelle.

Für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit danke ich der Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf.

Meiner Mutter
und
Simone

Inhaltsverzeichnis

Abstract	IV
Abkürzungsverzeichnis	VI
1 Einleitung	1
1.1 Prozeßanalytik	1
1.1.1 Einsatz der Gaschromatographie (GC)	1
1.1.2 Einsatz der Massenspektrometrie (MS).....	4
1.1.3 Einsatz der Spektroskopie.....	8
1.2 Prozeßanalytik der nativen Fettprodukte	9
1.3 Aufgabenstellung und Zielsetzung der Arbeit	9
2 Theoretische Grundlagen	11
2.1 Die schnelle Gaschromatographie	11
2.1.1 Definition	11
2.1.2 Effizienz von Kapillarsäulen.....	13
2.1.3 Analysengeschwindigkeit	20
2.1.4 Optimale Flußraten	26
2.2 Ionisationsverfahren in der MS.....	29
2.2.1 Entstehung des CI-Reaktandgasplasmas	30
2.2.2 Positive chemische Ionisation.....	31
2.2.2.1 Protonenübertragung.....	31
2.2.2.2 Hydrid-Abstraktion	32
2.2.2.3 Ladungsaustausch	33
2.2.2.4 Anlagerungsreaktion	34
2.2.3 Negative chemische Ionisation	34
2.2.3.1 Ladungsübertragung	34
2.2.3.2 Protonenabstraktion	35
2.2.3.3 Anlagerungsreaktionen	35
2.2.3.4 Elektronen-Einfang-Reaktion	35
3 Ergebnisse und Diskussion	37
3.1 Einsatz der Fast-GC zur Bestimmung von fettchemischen Produkten.....	37
3.1.1 Aufbau des Gaschromatographen	37
3.1.2 Verwendung von Mikrokapillarsäulen	37
3.1.3 Kapillarsäulen mit unpolaren stationären Phasen	39
3.1.3.1 Split-Einfluß.....	45

3.1.3.2	Verwendung von Kapillarsäulen mit ID < 100 µm	46
3.1.3.3	Kalibrierung	50
3.1.3.4	Vergleich von Fast-GC und konventioneller Prozeßanalytik	50
3.1.4	Kapillarsäulen mit mittelpolaren und polaren stationären Phasen.....	52
3.1.4.1	Die Optima-Trennsäule.....	52
3.1.4.2	Die WAX-Trennsäule	54
3.1.4.3	Die FFAP-Trennsäule	55
3.1.5	Verwendung von Multikapillarsäulen	57
3.1.6	Injektionssysteme.....	60
3.1.6.1	Der Siemens Stößelinjektor	60
3.1.6.2	Live-Dosierung	62
3.1.6.3	Injektor mit integrierter Stößel- und Live-Dosierung.....	63
3.1.6.4	Modifizierter HSGC-Injektor	64
3.1.6.5	Injektor mit kontinuierlicher Kapillardosierung	66
3.1.7	Erprobung der Fast-GC im Prozeß	70
3.2	Einsatz der Massenspektrometrie zur Bestimmung von Fettalkoholen.....	72
3.2.1	Wahl eines geeigneten Massenspektrometers.....	72
3.2.2	Auswahl der Ionisationsmethode.....	76
3.2.2.1	Elektronenstoß-Ionisation	76
3.2.2.2	Chemische Ionisation.....	79
3.2.2.3	Vergleich von EI und CI.....	87
3.2.3	Ammoniak als Reaktandgas.....	87
3.2.3.1	Reproduzierbarkeit der Ammoniak-CI-Messung	87
3.2.3.2	Einfluß der Temperatur auf die Intensität der Quasimolekülionen	90
3.2.3.3	Einfluß des CI-Gasdrucks auf die Intensität der Quasimolekülionen.....	92
3.2.3.4	Kalibrierung	93
3.2.3.5	Bestimmung der Nachweisgrenze.....	96
3.2.3.6	Stabilität des NH ₃ -CI-MS-Systems	97
3.2.3.7	Ermittlung von Response-Faktoren	98
3.2.3.8	Beobachtung der Reaktionskinetik in der Ionenquelle	101
3.2.4	Methylamine als Reaktandgase	103
3.2.5	Methanthiol als Reaktandgas	106
3.2.6	Schwefelwasserstoff als Reaktandgas	108
3.2.6.1	Kalibration einer Mischung von Hexa- und Octadecanol.....	111
3.2.6.2	Bestimmung der Nachweisgrenze.....	112
3.2.7	Vergleich der CI-Methoden	114
3.3	Theoretische Berechnung der Protonen- und Ammoniumaffinität.....	114

3.3.1	Berechnungsmethode.....	115
3.3.2	Protonenaffinitäten.....	116
3.3.3	Molekülgeometrien.....	122
3.3.4	Ammoniumaffinitäten der n-Alkohole.....	124
4	Zusammenfassung.....	128
5	Anhang.....	131
5.1	Geräteverzeichnis.....	131
5.2	Schnelle Gaschromatographie.....	132
5.2.1	Abhängigkeit der <i>k</i> -Werte vom Einlaßdruck.....	132
5.2.2	Relative Peakflächen in Abhängigkeit vom Split-Fluß.....	133
5.2.3	<i>H/ū</i> -Kurven und Chromatogramme weiterer Mikrokapillarsäulen.....	133
5.2.4	Einstellung bei Kalibriermessungen mit der HP-5-Säule.....	139
5.2.5	Vergleich von Fast-GC und bestehender Prozeßanalytik.....	140
5.2.6	Fast-GC-Kapillarsäulen mit mittelpolarer Phase.....	143
5.2.7	Fast-GC-Kapillarsäulen mit polarer Phase.....	144
5.2.8	Injektionssysteme.....	146
5.3	Direkte Massenspektrometrie.....	148
5.3.1	Wahl eines geeigneten Massenspektrometers.....	148
5.3.2	EI-Spektren der Fettalkohole.....	152
5.3.3	CI-Spektren der Fettalkohole.....	155
5.3.4	Ammoniak als CI-Gas.....	163
5.3.5	Kalibrierung der Alkohole mit Autosampler.....	164
5.3.6	Kalibrierung der Alkohole mit Dosierstößel.....	167
5.3.7	Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen der Ammoniak-CI-MS.....	170
5.3.8	Mit Methylamin beobachtete Reaktionskinetik in der Ionenquelle.....	175
5.3.9	EI-Spektrum von Methanthiol.....	176
5.3.10	Mit Methanthiol beobachtete Reaktionskinetik in der Ionenquelle.....	177
5.3.11	Nachweisgrenzen der H ₂ S-CI-MS.....	177
5.4	Abbildungsverzeichnis.....	181
5.5	Tabellenverzeichnis.....	187
6	Literatur.....	189

Abstract

Improving process control requires making analytical data available at shorter intervals. This leads to the further requirement that established analytical methods be made faster. In the present work, gas chromatography (GC) and mass spectrometry (MS) with chemical ionisation (CI) were developed for application in product and process analyses of fatty alcohols, fatty acids and fatty acid methyl esters.

Fast GC methods have the advantage over conventional GC methods of yielding a total or main-component analysis at time intervals of a few minutes. In order to separate mixtures of the fat products mentioned, capillary columns 10-m long and with 100- μm ID were used routinely. This meant that the temperature programs and pressure settings for conventional methods could not be used. The optimal heating rate for these columns turned out to be 40 to 70 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, depending on the starting temperature. A 3-bar column-head pressure of helium or nitrogen proved to be the best compromise between efficiency and speed of analysis. A pressure program from 3 to 8 bar, after the upper temperature limit (230 $^{\circ}\text{C}$) was reached, was necessary for the analysis of the fatty acids on the FFAP (free fatty acid phase) capillary column. In this way the fatty acids up to hexadecanoic acid could be analysed in about 5 min. Deviations from the narrow, symmetrical peak form were observed only for the octadecanoic acid (6.9 min) and higher acids. Because of the higher temperatures that could be used for the fatty alcohols and fatty acid methyl esters (310 $^{\circ}\text{C}$), no such peak broadening was observed with these components. Mixtures of these (C8 to C18) were separated on non-polar phases like DB-5 or HP-5 in less than 4 min, with good resolution and peak forms. The experimental data revealed that the capacity factor (k) is significantly dependent on pressure. Since k is a parameter in all H/\bar{u} equations and is used indirectly to calculate retention indices, this pressure dependence can, in view of the spreading use of fast GC, no longer be neglected.

A reduction in the tailing of the fatty alcohol peaks (octanol to octadecanol) from that observed with an automatic piston sampling valve was achieved through the use of a modified capillary injector. The lack of any moving parts subject to wear in the new injector proved to be an advantage in continuous use. This injection technique requires that the column-head pressure be held extremely constant, for otherwise the column may be overloaded or there may be an undesired injection. This injector is in principle useful for producing very short sample zones at the beginning of the separation capillary and can thus be used with capillary columns with ID < 100 μm . Under simulated process conditions, the injection of the fatty alcohol mixture was found to be very reproducible over 35 h (140 injections). The deviation of the weight content from the expected value amounted to 0.1 to 0.3 %, which is the usual error in GC.

With a Hewlett Packard GC-MSD (mass-selective detector) system (HP 6890/5973) operating in CI mode, fatty alcohols in technical mixtures were determined without chromatographic separation. This system allows important components (oven, interface, ion source, quadrupole) to be operated at optimal temperatures independently of each other. In addition, an integrated electronic mass-flow controller (MFC) makes possible a constant and reproducible reactant-gas flow, which is not attainable with a restriction capillary.

CI gases (e.g. methane, isobutane) with proton affinities (PA) too much lower than those of the fatty alcohols led to extensive fragmentation of the hydrocarbon chain, and the fragments overlapped with the quasi-molecular ions, making the evaluation of the spectra difficult. Ammonia, on the other hand, gave mainly the $[\text{M}+18]^+$ and $[\text{M}+35]^+$ adducts. There was no difficulty in assigning the signals to the corresponding fatty alcohols of a mixture, since fragment ions were produced only in lower intensity. At an ion-source temperature of 200 $^{\circ}\text{C}$ and an ammonia flow of 1.0 ml min^{-1} (MFC setting 20 %), the intensity of the $[\text{M}+35]^+$ signal was suppressed in favour of the $[\text{M}+18]^+$ signal. In a series of several hundred analyses, the $[\text{M}+18]^+$ signals were reproduced with a relative standard deviation of 0.2 %. With the

calibration method of DIN 32645, the detection limits of the fatty alcohols were determined as 0.01 to 0.02 %. While a linear relationship of signal intensity and weight content was found for binary mixtures of fatty alcohols over the entire mass range, so that a quantitative determination with sufficient precision was possible, this did not hold for mixtures with more than two components. Apparently, the ion-molecule reactions taking place in the ion source are very complex. Thus there were indications, for example, that the N_2H_7^+ ion is formed from NH_4^+ and NH_3 in a catalytic reaction in the presence of the alcohols, probably through the $[\text{M}+18]^+$ adduct. Since the extent of catalysis decreases in the sequence octanol to octadecanol, as was reflected in an exponential increase of the $[\text{M}+18]^+$ intensities in the spectra of equimolar mixtures, no simple dependence of the signal size on the weight content can be expected. Similar behaviour was observed with the methyl amines ($(\text{CH}_3)_{3-n}\text{NH}_n$) as reactant gases.

Hydrogen sulphide and methanethiol represent alternatives to ammonia and its methyl derivatives as CI gases. In the methanethiol plasma, the ions CH_3SH_2^+ , $\text{C}_2\text{H}_7\text{S}_2^+$ and $\text{C}_3\text{H}_9\text{S}_3^+$ were detected with slightly increasing intensity; the first of these brings about the protonation of the fatty alcohols. The quasi-molecular ions in the CI spectrum are the intense $[\text{M}-17]^+$ ion (intense) and the $[\text{M}-17+48]^+$ ion (protonated thioether); the intensity of the latter decreases exponentially with the carbon number of the fatty alcohol. Since the $[\text{M}-17]^+$ ion from decanol and the plasma ion $\text{C}_3\text{H}_9\text{S}_3^+$ have the same nominal mass (141 amu), methanethiol can be applied as reactant gas only with certain limitations. In the plasma from H_2S there were detected, in addition to the intense H_3S^+ ion, numerous polysulfane ions of the composition H_xS_n^+ , but these did not influence the formation of the quasi-molecular ions of the fatty alcohols. The $[\text{M}-17]^+$ ions observed in the CI spectra result from protonation of the fatty alcohols by H_3S^+ with ensuing loss of water. The $[\text{M}-1]^+$ ions also occur, but can be neglected because of their low intensity, so that the chemical ionisation of an equimolar mixture of the fatty alcohols leads to $[\text{M}-17]^+$ signals of almost the same size. The detection limit of the method, according to DIN 32645, was in the range 0.01 to 0.025 % (weight percent). In a process simulation in which the weight content of a fatty alcohol mixture was altered in favour of the higher-boiling alcohols, it was shown that H_2S -CI-MS is an appropriate method for technical process control.

Knowledge of the PA is helpful in choosing an appropriate reactant gas in CI-MS. As mentioned above, a great many fragmentation reactions are induced if the PA is too low, whereas too high a PA often leads to the formation of adducts with the reaction partner. The experimental determination of PA requires, however, a great investment in apparatus and time. Therefore the method B3LYP/6-31+G(d,p), which is integrated into GAUSSIAN98 and based on the standard density functional theory, was applied to the calculation of the PA of n-alkyl amines, n-alkyl thiols and n-alcohols, as well as the ammonium affinity of the n-alcohols. A linear relationship was found between these affinities and the quotient $n/(n+1)$, where n is the carbon number of the alkyl compound. This linear relationship also held for the gas-phase acidities of the n-alcohols. The correlation with $n/(n+1)$ leads to a limiting value of ΔH for very long alkyl chains. The highest possible PA, $PA_{298,\text{max}}(\text{RX})$, was calculated as 938.7, 828.2 and 816.9 kJ mol^{-1} for the n-alkyl amines, n-alkyl thiols and n-alcohols, respectively. A limiting value of 115.1 kJ mol^{-1} was found for the ammonium affinity $-\Delta H_{298,\text{max}}$ of the n-alcohols.

Abkürzungsverzeichnis

6-31G	Atomarer Basissatz aus Einelektronenfunktionen
abs.	absolut
ACM	Adiabatic Connection Methode
amu	Atom Mass Unit
API	Atmospheric Pressure Ionization
AT	Alltech
B3	Adiabatische 3-Parameter-Bindungsmethode von Becke
B3LYP	Standard-Hybrid-DFT aus B3 und LYP
BG	Bestimmungsgrenze
CE	Kapillarelektrophorese
CI	Chemische Ionisierung
CID	Collision-Induced Dissociation
CI-MS	Chemische-Ionisierungs-Massenspektrometrie
CS	Chromatographie-Service
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIN	Deutsche Industrienorm
EA	Elektronenaffinität
EG	Erfassungsgrenze
EI	Elektronenstoß-Ionisierung
EI-MS	Elektronenstoß-Ionisierung-Massenspektrometrie
EOV	efficiency-optimized gas velocity
EPA	U.S. Environmental Protection Agency
EPC	Electronic Pneumatics Control, Drucksteuerung
FA	Fettalkohol
FAB	Fast-Atom Bombardment
FAS	Fettalkoholsulfat
FE	Flächeneinheit
FFAP	Free Fatty Acids Phase
FI/FD	Feldionisation/Felddesorption
FIA	Flußinjektionsanalyse
FID	Flammenionisationsdetektor
FS	Fettsäure
FSME	Fettsäuremethylester
FT-ICR-MS	Fourier-Transform-Ion-Zyklotron-Resonanz-Massenspektrometer
G3	Gemischtes Ab-initio-Verfahren von Pople et al.
GC	Gaschromatographie
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
GCQ	Gas Chromatography Quadrupol

HETP	Height equivalent to a theoretical plate
HP	Hewlett Packard, Meßtechnik jetzt Agilent
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
HSGC	High-Speed-Gas-Chromatography
I bzw. Int.	Intensität
ICP-MS	induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie
ID	Innendurchmesser
IP	Ionisierungspotential
ITD	Ion-Trap-Detector
J&W	Jennings und Wohleb
KGaA	Kommandit Gesellschaft auf Aktien
LC/MS	Liquid-Chromatographie/Massenspektrometrie
LYP	nicht-lokale Korrelationsfunktion von Lee, Yang und Parr
M	Molare Masse, molares Teilchen bzw. molares Ion, Molarität
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis
MCC	Multi-Capillary Column
MFC	Mass Flow Controller
MIMS	Membran Introduction Mass Spectrometry
MP2	Møller-Plessert-Störungstheorie
MFC	Mass Flow Controller
MSD	Mass Selective Detection
NCI	negative chemische Ionisierung
NIR	Nah-Infra-Rot
NWG	Nachweisgrenze
OV	Ohio Valley
μP	Mikropoise, Viskositätseinheit
PA	Protonenaffinität
PCI	positive chemische Ionisierung
PEG	Polyethylenglykol
PGC	Prozeß-Gaschromatographie
PI	Photoionisation
PTV	Programmed-Temperature Vaporisation (Kaltaufgabe)
QCISD	Quadratic CI calculation including single and double substitutions
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
RE	Rekombinationsenergie
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
SFC	superkritische Flüssigchromatographie
SIM	Selected Ion Monitoring
SOV	speed-optimized gas velocity
TPA	Terephthalsäure

TOF-MS	Time-of-Flight-Mass-Spectrometry
VWN	lokale Korrelationsfunktion von Vosko, Wilk und Nusair
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Symbole

A	Peakfläche
a	Streudiffusion
b bzw. B	longitudinale Diffusion
B_H	B innerhalb der Funktion $H(F)$
B_Q	B innerhalb der Funktion $Q(F)$
c bzw. C	Widerstand gegen den Massentransport
C_H	C innerhalb der Funktion $H(F)$
C_Q	C innerhalb der Funktion $Q(F)$
d_c	innere Säulendurchmesser
d_s	Filmdicke der stationären Phase
D_m	Diffusionskoeffizient der Gasmoleküle in der mobilen Phase
D_s	Diffusionskoeffizient der Gasmoleküle in der stationären Phase
ΔE_{corr}	empirische Korrelationsfunktion
ΔE_{elec}	elektronische Energiedifferenz
$\Delta E_v(T)$	Änderung in der Besetzung der Schwingungsniveaus
F	Flußrate des Trägergases
F^+	positives Fragment-Ion
F_{minH}	effizienzoptimierte Flußrate
F_{minQ}	geschwindigkeitsoptimierte Flußrate
$f(P)$	Funktion von P
G	Funktionsfaktor von k
ΔG_{298}	freie Reaktionsenthalpie bei 298 K
GB	Gas-Phasen-Basizität
H	Effizienz, Bodenhöhe, früher HETP
H_{min}	minimale Bodenhöhe
h	reduzierte Bodenhöhe
ΔH_{acid}	Enthalpie der Gas-Phasen-Acidität
ΔH_f	Bildungsenthalpie
ΔH^0 bzw. ΔH_{298}	Reaktionsenthalpie bei 298 K
I	Steigungskonstante
j	Gaskompressionskorrektur
K	Verteilungskoeffizient oder Steigungskonstante
k	Kapazitätsfaktor
L	Säulenlänge
m_{max}	Peakhöhe am Maximum

n	Kohlenstoffkettenlänge
n_{Atom}	Atomanzahl von Carbeniumionen
N	Bodenzahl
N_c	Säulenbodenkapazität
N_{req}	erforderliche Bodenzahl
P	Druckverhältnis aus p_i und p_o
p_i	absoluter Einlaßdruck
p_o	Auslaßdruck
Δp	Druckdifferenz zwischen p_i und p_o
PA	Protonenaffinität
Q	Purnell-Kriterium (Totzeit pro Boden)
Q_{min}	minimales Purnell-Kriterium
Q_{minH}	Purnell-Kriterium an der optimale Gasgeschwindigkeit der H -Funktion
r	Radius
R_s	Auflösung
T	Temperatur, in Kelvin
T_c	Säulentemperatur
T_r	Bezugstemperatur
t_R	Retentionszeit
Δt_R	Differenz der Retentionszeiten
$t_{R,EOV}$	Retentionszeit am EOVS
$t_{R,SOV}$	Retentionszeit am SOVS
t_M	Totzeit
$S^\circ(H^+, T)$	Entropie des Protons
$S^\circ(NH_4^+, T)$	Entropie des Ammoniumions
ΔS_{298}	Reaktionsentropie bei 298 K
$\Delta S_A(T)$	gemittelte Entropie der NH_4^+ -Adduktbildung
$\Delta S_p(T)$	gemittelte Entropie der Protonierung
U	Spannung
\bar{u}	mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases
\bar{u}_{min}	optimale Trägergasgeschwindigkeit
\bar{u}_{minH}	optimale Trägergasgeschwindigkeit der H -Funktion
\bar{u}_{minQ}	optimale Trägergasgeschwindigkeit der Q -Funktion
u_o	Auslaßgeschwindigkeit des Trägergases
v	reduzierte Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase
\dot{V}_{fl}	Volumenstrom einer Flüssigkeit
V_o	Amplitudenpotential
w_h	Peakbreite in halber Höhe
ΔZPE	Differenz der Nullpunktsenergien

Griechische Buchstaben

α	Trennfaktor, relative Retention
β	Phasenverhältnis
δ	reduzierte Filmdicke
σ	Standardabweichung
ϑ	Temperatur, in Grad Celsius
η	Viskosität der mobilen Phase
φ	Flußratenumrechnungsfaktor

1 Einleitung

1.1 Prozeßanalytik

Die Ursprünge der heutigen Prozeßanalytik liegen in der zu Beginn des 20. Jahrhunderts einsetzenden Betriebs- und Rohstoffkontrolle, die sich zur heutigen Betriebsanalytik entwickelte. Bei der Auswahl der Verfahren entscheiden technische und wirtschaftliche Aspekte. Neben einer Beschreibung der Überwachung und der Steuerung technischer Prozesse sowie einer Charakterisierung der Produkte muß jede mögliche Kostenminimierung der Prozeßtechnik überlegt werden. Die Art der Probenahme ist bei fast allen Verfahren von entscheidender Bedeutung.

Zu unterscheiden sind Off-line- (Ermittlung des Meßwertes einer Probe im Labor), On-line- (Kopplung der Meßwerterfassung an den verfahrenstechnischen Prozeß), At-line- (Meßwerterfassung in einem separaten Meßraum und Bedienung durch Techniker möglich)¹ und In-line-Verfahren (Meßwertgeber ist in eine Prozeßleitung integriert). Eine Einteilung der Methoden ist nach dem Phasenzustand der Probe möglich, die gasförmig, flüssig, pulverförmig, spanförmig, stückig, gepreßt oder auch umgeschmolzen vorliegen kann.²

Automatische Probenahmesysteme erfordern häufig wesentlich höhere Investitionen als das Analysensystem selbst. Die Probenahme bei einer direkten Prozeßüberwachung kann entweder über einen Bypass oder eine Stichleitung erfolgen und zu den Analysensystemen geführt werden. Die häufigsten im Dauerbetrieb messenden Analysensysteme lassen sich allgemein in die drei Hauptgruppen Chromatographie, Massenspektrometrie und optische Spektroskopie unterteilen, die in den folgenden Abschnitten kurz erläutert werden.

1.1.1 Einsatz der Gaschromatographie (GC)

Die gerätetechnisch weitgehend ausgereifte Prozeß-Gas-Chromatographie (PGC) wird wegen ihrer hohen Verfügbarkeit und geringen Analysendauer immer häufiger zur Prozeßüberwachung und -regelung eingesetzt. Hierbei erfolgt oft eine direkte Kopplung an das Prozeßleitsystem.

Da Trennsäulen bis zu 400 °C erwärmt werden können, ist eine Trennung aller Stoffe möglich, die bis zu dieser Temperatur gasförmig vorliegen oder unzersetzt in gasförmige Derivate überführt werden können. Nachteilig wirken sich allerdings der diskontinuierliche Betrieb, die Notwendigkeit von hochreinen Betriebsgasen, hohe Systemkosten sowie Anforderungen an das Wartungspersonal aus.

Die ständige Weiterentwicklung der Lebensdauer und der Trennleistung bestehender Trennsäulen, die Flüssiginjektionsverfahren sowie die Verwendung unterschiedlicher Analysentemperaturen durch Mehrofentechniken führten zum heutigen Entwicklungsstand der PGC. Gerade der Einsatz von Mikrokapillarsäulen mit einem Innendurchmesser von etwa 0,15 mm beschleunigte die weitere Entwicklung.

Zur Verkürzung von GC-Analysenzeiten bieten sich verschiedene Ansätze an.³ Die Retentionszeiten lassen sich durch die Erhöhung von Analysentemperatur, Einlaßdruck oder durch Verkürzung der Kapillarsäule verringern. Diese Möglichkeiten sind durch die erforderliche Auflösung (minimale Auftrennung) eines Peakpaares im Chromatogramm beschränkt. Die Verwendung von Wasserstoff als schnelles Trägergas (geringere Viskosität) und der Einsatz von elektronischen Druck- und Flußreglern (Electronic Pneumatics Control, EPC) haben ebenfalls ihre Grenzen. Der deutlichste Effekt wird im Zusammenspiel von Länge und Innendurchmesser der Trennkapillare erreicht.

Mit abnehmendem Innendurchmesser der Trennsäulen erhöht sich die Trennstufenzahl bzw. verringert sich die Bodenhöhe der Kapillare, und durch die erforderlichen höheren Temperaturraten und Gasgeschwindigkeiten lassen sich kürzere Analysenzeiten erreichen. Zusätzlich ist bei konstanter Gasgeschwindigkeit eine Verkürzung der Analysenzeit proportional zur Verringerung des Innendurchmessers zu beobachten.

Diese schnelle GC kann die Analysenzeiten für viele Anwendungen drastisch verkürzen, bei denen heute noch die herkömmliche GC eingesetzt wird.

Die wesentliche Triebkraft für die schnelle GC ist die Forderung an die Analytik, Meßdaten in immer kürzerer Zeit für die Prozeßsteuerung bereitzustellen. Gleichzeitig sollen die bestehenden Methoden eine möglichst geringe Veränderung erfahren und die vorhandene technische Ausrüstung weiter zum Einsatz kommen.

Die wesentlichen Vorteile einer schnellen GC in der Produktion sind der höhere Probendurchsatz und die niedrigeren Betriebskosten pro Analysenlauf.

In den letzten Jahren wurden daher Entwicklungen in der Fast-GC bzw. High-Speed-GC vorangebracht. In der schnellen GC läßt sich eine Trennung innerhalb von Sekunden bis Minuten (High-Speed-GC) oder eine moderate Verkürzung der Trennzeit (Fast-GC) erreichen. Bei der High-Speed-GC erfolgt die Trennung durch kurze Säulen (bis zu 5 m) mit einem Innendurchmesser von 0,1 mm und kleiner. Der Einsatz dieser Technik in der Prozeßanalytik ist jedoch heute noch nicht routinemäßig möglich, da alle notwendigen Komponenten modular in ein bestehendes GC-System einbaut und aufwendig auf die Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit überprüft werden müssen.

Seit 1983 sind Kapillarsäulen mit kleinerem Innendurchmesser ($ID < 250 \mu\text{m}$) kommerziell erhältlich.^{4,5} Aufgrund des geringen Bekanntheitsgrades und der praktischen Schwierigkeiten, die bei konventionellen Gaschromatographen die Verwendbarkeit von solchen „Fast-GC-Säulen“ einschränken, werden sie jedoch nicht häufig eingesetzt. Mit einem konventionellen Gaschromatographen und Kapillarsäulen mit einem Innendurchmesser von $150 \mu\text{m}$ lassen sich bereits ohne zusätzliche Veränderung der Instrumentierung die Analysenzeiten um den Faktor drei verringern.^{6,7}

Bei der Überwachung von Destillations- und Fraktionierungsprozessen haben Prozeß-Gaschromatographen in der chemischen Produktion und Mineralölindustrie eine weite Verbreitung gefunden.⁸ Neben der Prozeßüberwachung und der Prozeßoptimierung dient die

GC der Analyse von Edukten, Produkten und der Raumluftüberwachung an den Produktionsstätten.

Proot und Sandra haben bereits 1986 gezeigt, daß eine schnelle Trennung von Fettsäuremethylestern (FSME) und nativen Ölen auf einer Trennkapillare mit kleinem Innendurchmesser (10 m x 0,1 mm) und einer unpolaren stationären Phase möglich ist.⁹ Unter Verwendung von Wasserstoff und isothermen Bedingungen gelang es, Erucasäuremethylester innerhalb von 90 Sekunden aus einer FSME-Mischung abzutrennen. Als Injektionssystem wurde ein normaler Split-Splitless-Injektor mit hoher Reproduzierbarkeit verwendet.

In der temperaturprogrammierten GC ist die Heizrate des Ofens der entscheidende Faktor für Auflösung und Retentionszeit. Durch die Verkleinerung der Säulendimensionen verringert sich entsprechend die Totzeit, so daß bedeutend höhere Heizraten ohne Auflösungsverluste möglich sind. Im Gegensatz zur Empfehlung von Giddings¹⁰ bzw. Blumberg und Klee,¹¹ wonach für einen optimalen Kompromiß zwischen Auflösung und Retention eine Heizrate von 10 bzw. 12 °C/Minute-Totzeit verwendet werden sollte, kommen bei der schnellen GC Heizraten von weit über 100 °C min⁻¹ mit Hilfe einer direkten Säulenwiderstandsheizung zur Anwendung.^{12,13} Diese hohen Heizraten führen zu extrem kurzen Analysenzeiten, wobei die notwendige Auflösung nur durch sehr schmale Anfangsbandbreiten erreicht werden kann. Gaschromatographen der jüngeren Generation werden zunehmend den Anforderungen an eine schnelle Chromatographie gerecht. So werden Hochdruck-EPCs, FIDs (Flammenionisationsdetektoren) mit Akquisitionsraten von 200 Hz, Quadrupol-Massenspektrometer mit Scangeschwindigkeiten bis zu 6750 Dalton sec⁻¹ sowie leistungsfähigere Luftthermostaten (120 °C min⁻¹) eingesetzt. Mit der Verwendung dieser Möglichkeiten lassen sich bereits mit Kapillarsäulen mit einem Innendurchmesser > 0,15 mm die Analysenzeiten um 30 bis 60 % verringern.⁶

Eine Verringerung des Säuleninnendurchmessers ist stets mit einem höheren Säuleneingangsdruck und geringerem Volumenfluß verbunden. Hieraus ergeben sich kleinere Peakbreiten und Probenkapazitäten, die eine sehr schnelle Dosierung von kleinsten Probenmengen notwendig macht. Um eine schmale Injektionsbande zu erhalten, wurden die Live-Dosierung und Live-Schaltung als Ersatz für die herkömmlichen Ventilschaltungen entwickelt. Äußerst kleine Probenpfropfen von bis zu fünf Millisekunden Breite lassen sich durch die Kombination von Kryofokussierung¹⁴ und ultraschneller Thermodesorption erreichen.^{3,15} Desweiteren sind sehr empfindliche Detektoren mit kleinem Volumen und kurzer Ansprechzeit erforderlich, um schmale Peaks ohne Auflösungsverlust zu erfassen.

Mit zunehmender Miniaturisierung der GC-Technologie gewinnt der WLD (Wärmeleitfähigkeitsdetektor) gegenüber dem FID mehr und mehr an Bedeutung. Bei einem Säulen-ID von 0,1 mm und weniger weisen sogenannte Mikro-WLD als Konzentrationsdetektoren eine größere Empfindlichkeit (kein zusätzliches Gas notwendig) als massenflußabhängige Detektoren wie der FID. Dieser Sachverhalt hat eine Entwicklung von der klassischen Makro-GC hin zur Mikro-GC begünstigt, deren wesentliche Bauteile (Injektor, Säule und Detektor) auf einem Silizium-Chip Platz finden.

Auch die Kopplung von Fast-GC-Kapillaren mit der Massenspektrometrie ist ohne Probleme durchführbar, da die Auslaß-Flüsse kleiner oder vergleichbar mit denen einer normalen Trennsäule sind und so zu keiner Überforderung des Pumpensystems führen. Eine wichtige Anforderung an das Massenspektrometer ist eine schnelle Scan-Rate, um die Probe bei einem schnellen Durchgang durch die Ionenquelle mit ausreichender Empfindlichkeit zu detektieren. Auf diese Weise konnte mit einem heute handelsüblichen GC/MS-System und einer Fast-GC-Kapillare eine Fettsäuremethylestermischung untersucht werden.¹⁶ Bei gleichbleibender Trenneffizienz ließen sich die Analysenzeiten um den Faktor zwei reduzieren.

Die Kopplung der High-Speed-GC mit der Massenspektrometrie kann zur Zeit aufgrund der benötigten Scangeschwindigkeiten nur mit Flugzeit-Massenspektrometern (TOF-MS) erfolgen.

Die in der Prozeßanalytik eingesetzte Mehrofentechnik und speziell die zweidimensionale GC gewinnen durch den Einsatz schneller Trennsäulen zunehmend an Bedeutung. Bei letzterer werden mit Hilfe eines Kopplungsmoduls zwei Säulen unterschiedlicher Polarität gekoppelt, wobei die erste Trennsäule eine langsame (normale) und die zweite eine sehr schnelle Trenngeschwindigkeit aufweist. Im Kopplungsstück wird mittels schneller Kryofokussierung und Thermodesorption eine schmale Eluatzone aus der ersten Säule auf die kurze High-Speed-Säule diskontinuierlich überführt, wo sie weiter aufgetrennt wird. Ähnlich einem GC-MS-System dient hierbei die zweite Säule als chromatographischer Scanner, so daß in einem Analysenlauf ein zweidimensionales Chromatogramm entsteht. In diesem Zusammenhang wird daher von orthogonaler Trennung oder umfassender zweidimensionaler GC gesprochen. Gerade bei sehr komponentenreichen Gemischen (z. B. der Petrochemie) lassen sich so Koelutionen, welche selbst bei hocheffizienten Säulen auftreten, vermeiden.¹⁷

Eine vielversprechende Entwicklung in der Säulentechnologie wurde mit der Multi-kapillarsäule der Firma Alltech eröffnet.¹⁸ Diese Säule kombiniert 919 gleichartige und mit flüssiger Phase beschichtete Kapillaren mit einem Innendurchmesser von 43 µm zu einer einzigen Glassäule (Außendurchmesser 2 mm). Die parallele Anordnung der Kapillaren ermöglicht es, die Probleme hinsichtlich Fluß, Volumen und Probenkapazität, die bei Fast-GC-Säulen mit kleinerem Innendurchmesser auftreten, zu beseitigen und vergleichbare Ergebnisse zu liefern.

Die verschiedenen Ansätze zur schnellen GC verdeutlichen den noch großen Entwicklungsbedarf, um der Forderung nach immer mehr Information in möglichst kurzer Zeit nach zu kommen. Neben der Prozeßanalytik werden die Umwelt- und Lebensmittelanalytik und die medizinische Diagnostik von dieser Entwicklung profitieren.

1.1.2 Einsatz der Massenspektrometrie (MS)

Massenspektrometer sind für Mehrkomponentenanalysen gut geeignet. Die zunehmende Verbesserung der MS-Bauweise mit vereinfachter Wartung der Bauteile sowie einfacher Bedienung der Steuerungs-Software haben in den vergangenen Jahren die Nachfrage nach

Massenspektrometern erhöht. Für die Prozeßsteuerung und -überwachung werden Analysatoren mit einer hohen Selektivität und Empfindlichkeit sowie einem großen Dynamikbereich (ppb bis Prozent) benötigt. Massenspektrometer erfüllen diese Forderungen. Eine weitere unabdingbare Voraussetzung für den industriellen Einsatz ist eine robuste Konstruktion der MS, da die Kosten eines Produktionsausfalls schnell die jeweiligen Anschaffungskosten übersteigen. Eine einfache Bedienung bzw. Automatisierung ist erwünscht. In den meisten Fällen sollen mehrere Probenströme erfaßt werden, wodurch eine flexible Programmierung notwendig wird. Die meisten Prozesse verlangen kurze Analysenzeiten (bis 30 s) mit hinreichend großer Genauigkeit.

Auf dem heutigen Stand der MS-Technik lassen sich Massenanalysatoren schon jetzt in der Prozeßanalytik einsetzen. Aufgrund ihres einfachen Gebrauches und ihrer moderaten Preise sind Quadrupol-Massenspektrometer (QMS), einfachfokussierende Sektormagnetfeld-Massenspektrometer und Ion-Trap-Detektoren (ITD) bevorzugt. Zur Prozeßsteuerung und -überwachung werden zunehmend Flug-Zeit-Massenspektrometer (TOF-MS)¹⁹ sowie GC/MS- und LC/MS-Kombinationen eingesetzt. Über Fourier-Transform-Ion-Zyklotron-Resonanz-Massenspektrometer (FT-ICR-MS) wird weniger berichtet.

Der erfolgreiche Einsatz von Massenspektrometern wird wesentlich von der passenden Probenahme- und Ionisationsmethode bestimmt. Diese sind grundsätzlich abhängig von der Beschaffenheit der Probe (Aggregatzustand, Viskosität etc.). Die Kopplung der Massenspektrometer mit Trenntechniken wie der Gaschromatographie, der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC), der superkritischen Flüssigchromatographie (SFC) und der Kapillarelektrophorese (CE) hat zur Entwicklung geeigneter Probenahme- und Ionisationstechniken geführt.²⁰

Bei der Probenahme aus der Gasphase wird meist ein Kapillareinlaß (Abb. 1-1) verwendet.

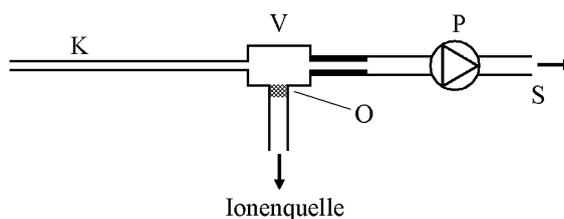


Abb. 1-1: Kapillareinlaß. K: Kapillare (ID \approx 0,3 mm, Länge \approx 1 m); V: Ventil; O: Öffnung (10 - 20 μ m) oder eine Sinterplatte; S: Vakuumschlauch (ID > 5 mm); P: Rotationspumpe.

Hierbei wird eine zweistufige Druckreduktion zur Überführung des Eluates vom Atmosphärendruck zum Hochvakuum des MS genutzt. In der ersten Stufe wird durch eine Drehschieberpumpe am Ende der Kapillare der Druck auf ungefähr 1 mbar eingestellt (ca. 1 m Länge, 0,3 mm ID). Die Kapillare besteht hierbei aus Stahl, Teflon oder Quarz. Sie wird erhitzt, um mögliche Kondensationen und Adsorptionen von flüchtigen Verbindungen zu verhindern. Über ein „molekulares Leck“, eine Öffnung mit einigen Mikrometer Durchmesser (Flußrestriktion ins MS), erfolgt die Probenüberführung in die Ionenquelle.

Diese Technik eignet sich gut zur On-line-Überwachung, da geringe Response-Zeiten (50 ms) erreicht werden. Die parallele Überwachung mehrerer Gasquellen ist hier sehr einfach. Über zuverlässige Messungen, zum Beispiel in der Raumluftanalyse, in der Außenluftüberwachung oder bei der Gärung, wurde berichtet.^{21,22} Zusätzlich kann zur Injektion eine direkte Gasprobennahme mittels eines gepulsten elektromagnetischen Ventils, welches am Massenspektrometer angeschlossen ist, betrieben werden.^{23,24} Der Gebrauch eines solchen pulsierenden Ventils mit einem FT-ICR-MS²³ oder einem Quadrupol-Ion-Trap-MS²⁴ bewährte sich für die kurzzeitige Einleitung von flüchtigen Komponenten. Membraneinlässe können auch zur Probenahme aus Gasen verwendet werden.²⁵

In GC/MS-Systemen werden beim Einsatz von gepackten Säulen Split-Techniken vor und/oder nach der Säule angewandt. Mikrokapillarsäulen können dagegen direkt mit dem Massenspektrometer gekoppelt werden.

Zur Probenahme aus Flüssigkeiten werden hauptsächlich Atmosphären-Druck-Ionisierung (Atmospheric Pressure Ionization – API)²⁶ oder Membraneinlaßsysteme verwendet,^{27, 28} um die hohe Gasmenge bei der Verdampfung der Flüssigkeit im Vakuum anzupassen.

Die API-Quellen sind in ihrem mechanischen Aufbau sehr komplex und erfordern ein anspruchsvolles differentielles Vakuum, um vom Atmosphärendruck in der Ionenquelle zum Hochvakuum des Detektors zu gelangen.

Membran-Einlaß-Massenspektrometer (Membran Introduction Mass Spectrometry = MIMS) besitzen aufgrund ihrer Einfachheit, vielseitigen Verwendbarkeit und Empfindlichkeit zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten. Die Zuführung des Analyten in das Massenspektrometer erfolgt über eine Polymermembran. Dieser Permeationsprozeß läßt sich in Absorptionsvorgänge innerhalb der Membran, die Diffusion durch die Membran und die Verdampfung an der Oberfläche ins Vakuum unterteilen. Jeder Schritt ist direkt abhängig von den molekularen Eigenschaften des Analyten und des Membranmaterials. Zusätzlich besitzt die Temperatur einen bedeutenden Einfluß auf die Permeationsrate. Da die Durchdringung der Membran kontinuierlich verläuft, können je nach Material kurze Response-Zeiten von 0,1 bis 100 s erzielt werden. Gelöste Gase und organische Bestandteile in wäßrigen Lösungen können am besten mit hydrophoben Polymeren (z. B. Silikongummi), welche Wasser diskriminieren, untersucht werden. In organischen Lösungsmitteln läßt sich selbst Wasser mit Hilfe von polaren Membranen wie Polyethylterephthalaten bestimmen.^{29,30} Auch können Chlorierungsprodukte von organischen Aminen im sub-ppm-Bereich und die Reaktion von Chloraminen in Wasser überwacht werden.^{31,32} Im allgemeinen werden zwei Basis-Konfigurationen des Membraneinlasses für die Probenahme von Gasen aus Flüssigkeiten eingesetzt (Abb. 1-2). Bei der Umfluß-Konfiguration wird das Ende der MS-Probenzuleitung, an welchem sich eine Membranspitze befindet, in die Probelösung getaucht. Innerhalb der Leitung herrscht Vakuum, so daß die permeierten Substanzen direkt in das Massenspektrometer überführt werden. Ein anderes Prinzip, ähnlich dem eines FIA-Systems, wird bei der Durchfluß-Konfiguration verfolgt. Hierbei befindet sich die Membran innerhalb oder nahe der Ionenquelle und wird ständig mit der Probelösung durchströmt.^{28, 33}

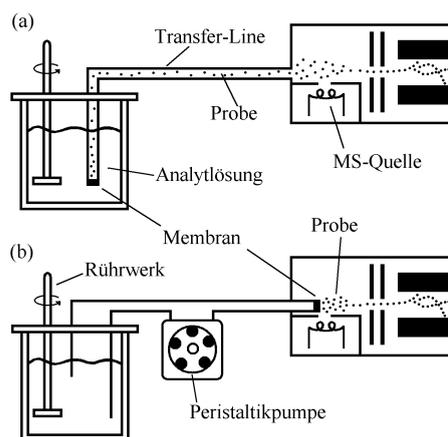


Abb. 1-2: Vergleich von (a) Umfluß- und (b) Durchfluß-Konfiguration für Membraneinlässe.³³

Einige Mikroliter der flüssigen Probe können auch über einen herkömmlichen direkten Probeneinlaß,³⁴ zum Beispiel über eine beheizte dünne Kapillare mit molekularem Leck²¹ oder über ein Ventil-Interface zur invertierten Probennahme,³⁵ in ein Massenspektrometer geleitet werden. Bei diesen Techniken muß jedoch stets auf die Qualität des Vakuums geachtet werden, wenn eine kontinuierliche On-line-Überwachung durchgeführt werden soll, um die notwendige Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

Die wichtigsten Einsatzgebiete der Prozeß-Massenspektrometer mit Kapillareinlaßsystemen oder MIMS sind die Überwachung von biologischen Fermentationsprozessen, von chemischen Reaktionen sowie der Halbleiterproduktion. Bei der Überwachung von Fermentationsprozessen wird die Analyse von gelösten Gasen und Komponenten durch den Einsatz von Membraneinlässen erleichtert. On-line-Analysen ermöglichen die Bestimmung von Metabolysen, so daß dies als erste Stufe einer Optimierung und Kontrolle von Fermentationsprozessen angesehen werden kann. Für die Analyse/Überwachung des Gasraumes solcher Prozesse werden Quadrupolfilter und magnetische Analysatoren eingesetzt, wobei die Gasprobe durch den Überdruck im Gärungsbehälter zum Massenspektrometer gelangt. Die Proben werden im allgemeinen mit Hilfe von Kapillareinlässen genommen, aber auch Membraneinlässe werden eingesetzt.³⁶ Am häufigsten findet die Probenahme direkt aus der Fermentationsflüssigkeit statt, wobei große Anstrengungen bei der Entwicklung geeigneter Membraneinlaßtechniken unternommen wurden. Blatt- und röhrenförmige Membranen aus Silikongummi oder Teflon, die eine große thermische Beständigkeit aufweisen (z. B. bei der Sterilisation), werden eingesetzt.

Der Einsatz der reinen MS-Separation ohne vorherige chromatographische Trennung verspricht neben Analysenzeiten, welche erheblich kürzer als bei konventionellen analytischen Instrumenten sind, eine gleichzeitige Bestimmung komplexer Substanzgemische. So konnte durch den Einsatz eines mobilen TOF-MS mit resonanter Laser-Ionisation und Kapillareinlaß

eine Vielzahl von Substanzen in Verbrennungsrauchgasen und Kaffeeröstgasen mit einer Zeitauflösung von 20 ms erfaßt werden.^{19,37}

Die aus Gasphasenmessungen erhaltenen Primärdaten werden für On-line-Berechnungen der Produktkonzentrationen verwendet, die für die Prozeßsteuerung notwendig sind. Eine Kalibrierung der Meßtechnik ist unvermeidlich, wenn quantitative Ergebnisse benötigt werden. Nur durch interne Standards läßt sich eine Normierung der MS-Signale erreichen. Bei fehlender Kalibrierung zeigt dennoch die relative Änderung der gelösten Bestandteile den aktuellen Zustand an, so daß eine Prozeßsteuerung möglich ist. Die Verwendung von Elektronenstoßionisation (EI) macht aufgrund der starken Fragmentierung eine Analyse von Mischungen schwierig. Daher wird zur Bildung von charakteristischen Ionen in zunehmendem Maße die chemische Ionisation (CI) eingesetzt, die gleichzeitig zu einer Empfindlichkeitserhöhung führt. So zeigte ein modifiziertes Ion-Trap-Massenspektrometer (mit CI-MSⁿ und Membraneinlaß) eine sehr hohe Empfindlichkeit für Verschmutzungen in Wasser.³⁸ Auf diese Weise konnten sieben Bestandteile im sub-ppb-Bereich bestimmt werden.

Die Geschwindigkeit, Selektivität und Empfindlichkeit der MS-Messungen machen die Massenspektrometrie zu einem nützlichen Werkzeug bei der Überwachung von chemischen Reaktionen. So sind für die Gasanalyse in thermischen Prozessen bereits kommerzielle Massenspektrometer etabliert. Selbst in der Halbleiterindustrie dienen Massenspektrometer zur Kontrolle der Materialhomogenität innerhalb von Legierungen. Zum Beispiel wurde mit Hilfe eines QMS eine Si/Ge-Kristallschicht untersucht.³⁹

1.1.3 Einsatz der Spektroskopie

Spektroskopische Methoden sind empfindliche Sensoren, um schnell und berührungslos Meßdaten über den morphologischen und chemischen Aufbau von Werkstoffen und Oberflächen zu erhalten. Durch Variationen der eingestrahnten Wellenlänge sowie unterschiedliche Einstrahl- oder Detektionswinkeln kann mehr Gewicht auf Reflexion (Oberflächenbeschaffenheit) oder Absorption (chemische Zusammensetzung) gelegt werden. Für Voruntersuchungen stehen Prozeßspektrometer im gesamten Wellenlängenbereich (UV, VIS, NIR, IR, Fluoreszenz) zur Verfügung.

Für den Einsatz in der Prozeßanalytik haben sich aktive Regelsysteme („dynamical alignment“) durch die Verringerung der optischen Elemente (Spiegel) auf die unbedingt notwendige Mindestanzahl und temperaturstabile Detektoren bewährt. Aufgrund der erhöhten Anforderungen an die Stabilität der Systeme kann oft mit einer Bypass-Leitung oder mit einer Lichtleiterkopplung zum Analysengerät in einer Meßwarte gearbeitet werden, ohne eine Anpassung des optischen Meßsystems an die rauen Bedingungen der Prozeßumgebung durchführen zu müssen.

1.2 Prozeßanalytik der nativen Fettprodukte

Die aus Naturfetten hergestellten Produkte (Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäuremethylester u.v.a) bestehen meist aus zahlreichen Homologen. Die Art und Anzahl dieser Homologen hängt vom Ausgangsrohstoff und der Verarbeitung ab. So lassen sich native Fettprodukte an der Art ihrer Nebenprodukte den verschiedenen Herkunftsorten zuordnen. Zur Bestimmung, Überwachung und Steuerung des Produktionsprozesses einzelner Fettprodukte kommen Prozeß-(Routine)-Gaschromatographen (PGC/RGC) mit Injektionseinheit, Trennsäule und Flammenionisationsdetektor zum Einsatz. Wegen der zeitlichen Verzögerung zwischen Probeninjektion, Analysenergebnis und resultierender Prozeßsteuerung werden zunächst nur die Hauptkomponenten der technischen Fettproduktgemische quantifiziert. Die so ermittelten Meßgrößen sind die Grundlage für eine exakte Regelung und Steuerung der Produktionsanlage. Die Analyse unbekannter Nebenkomponenten sowie Verunreinigungen erfolgt erst in einer weiteren Produktanalytik, bei der wichtige chemische Kennzahlen (z. B. die Carbonylzahl bei Fettalkoholen) als Qualitätskriterium ermittelt werden.

Trotz der vielseitigen Einsatzmöglichkeiten von Prozeß-Gaschromatographen weisen diese neben langen Analysenzeiten einen weiteren Nachteil auf. Aufgrund ihres komplexen Aufbaus benötigen automatisierte Prozeß-Gaschromatographiesysteme einen hohen Wartungsaufwand (Gasversorgung, Thermostatisierung, Probenaufbereitung, etc.).

Für den Einsatz neuer Analysenverfahren müssen zusätzlich Beschaffungs- und Betriebskosten, Zuverlässigkeit, Meß- und Querempfindlichkeit, Reproduzierbarkeit der Meßgrößen über einen längeren Zeitraum u.v.a. berücksichtigt werden.

Eine Möglichkeit zur direkten Analyse von Stoffgemischen besteht in der Verwendung neu entwickelter massenspektrometrischer Techniken. Diese können zur Erfassung fettchemischer Produkte und Stoffgemische ohne chromatographische Trennung in der Prozeßanalytik eingebunden werden. Der Einsatz der Massenspektrometrie zur Fettproduktanalytik hat bisher nur in Form der GC/MS-Kopplung zur Analyse von acetylierten Fettalkoholen Eingang gefunden,⁴⁰ so daß diese Methode noch Forschung bedarf, bevor sie zum optimalen Einsatz in der Prozeßanalytik kommt.

1.3 Aufgabenstellung und Zielsetzung der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Erhöhung der Analysengeschwindigkeit der auf gaschromatographischen Verfahren basierenden konventionellen Prozeß- und Produktanalytik von nativen Fettprodukten. Auf den Gebieten der Gaschromatographie und der Massenspektrometrie sollen dazu neue Methoden entwickelt und auf ihre Eignung hin überprüft werden.

Zur Fortentwicklung der sich im Prozeß befindlichen Gaschromatographie sind geeignete Trennsäulen der schnellen Gaschromatographie auszuwählen und in die bestehende Analytik zu integrieren. Hierzu ist es notwendig, die Trennleistung in Abhängigkeit von Gasfluß und Temperatur zu optimieren. Mit dem optimierten System werden im Anschluß Kalibrier- und

Vergleichsmessungen zur bestehenden Analytik durchgeführt. Der Einsatz der schnellen Gaschromatographie erfordert eine sehr schnelle Dosierung von kleinsten Probenmengen. Basierend auf dem im Prozeß verwendeten Injektionssystem sollen daher verschiedene Injektionskonzepte zur Reduktion der Probenmenge entwickelt werden.

Zur direkten Bestimmung von Fettalkoholen, ohne eine vorhergehende chromatographische Trennung, soll die CI-Massenspektrometrie eingesetzt werden. Neben der Auswahl eines geeigneten Reaktandgases sind Aussehen und Reproduzierbarkeit der Massenspektren sowie Einfluß von Temperatur und Reaktandgasdruck auf die Fragmentierung zu überprüfen. Nach Optimierung soll geprüft werden, ob die quantitative Bestimmung der Fettalkohole in verschiedenen Gemischen möglich ist.

In der Massenspektrometrie mit positiver chemischer Ionisation ist die Kenntnis der Protonenaffinitäten von Analyt und Reaktandgas bedeutend. Da die Protonenaffinitäten der untersuchten Fettalkohole nicht bekannt sind, sollen diese mit Hilfe von Dichtefunktionalmethoden berechnet werden. Zusätzlich sind der Einfluß der Fettalkoholkettenlänge auf die Protonenaffinität und mögliche Wasserstoffbrückenbindungen zu ermitteln.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Die schnelle Gaschromatographie

Die Prinzipien und Theorie der schnellen Gaschromatographie (Fast-GC) wurden bereits 1962 diskutiert.^{41,42,43} So zeigten Desty und Goldup,⁴¹ daß eine Trennung von 15 Kohlenwasserstoffen innerhalb von wenigen Sekunden möglich ist.⁴⁴ Nach der Dosierung aus der Dampfphase erfolgte die Trennung über eine Kapillarsäule von 1,2 m Länge und einem Innendurchmesser von 0,035 mm. Zur Aufzeichnung des Chromatogramms kam ein Galvanometer zum Einsatz. Obwohl von Golay,⁴⁵ Giddings,⁴³ Guiochon^{46,47} und anderen⁴⁸ das experimentelle/theoretische Fundament für die Nutzung der Fast-GC erarbeitet wurde, blieben in den Jahren danach die Anwendungen in der täglichen Routine begrenzt.

Die Hauptursachen für das geringe Interesse an der schnellen Gaschromatographie in der Routineanalytik waren neben den noch sehr dominierenden gepackten Säulen der noch große Entwicklungsbedarf in der Kapillar-GC. So mußten erst zahlreiche Probleme wie z.B. die Entwicklung von flexiblen Kapillarsäulen, reproduzierbaren Beschichtungstechniken der stationären Polymer-Phase und geeigneten Injektionstechniken überwunden werden. Erst 1979 war die Technologie zur kommerziellen Herstellung der heute bekannten Quarzkapillarsäulen soweit fortgeschritten, daß sie in der Routine- und Prozeßanalytik Einzug fanden.^{49,50} Danach wurde die Entwicklung der schnellen Kapillar-GC methodisch und apparativ ständig vorangetrieben. Aber trotz der Arbeiten von Huber und Poppe⁵¹, Cramers,^{52,53,54,55} Sandra,^{9,56,57} Sacks^{14,58,59} und Blumberg^{60,61,62,63} kam es bei den Anwendern bis heute zu keiner breiten Nutzung der schnellen GC. Mit der Mikroelektronik und der zunehmenden Miniaturisierung von GC-Bauteilen wächst erst in jüngster Zeit das Interesse an der schnellen Gaschromatographie. In der entsprechenden Fachliteratur tauchen immer öfter die Begriffe Fast-GC, Super-Fast-GC (High-Speed-GC, Very-Fast-GC) und Ultra-Fast-GC auf, die auf verschiedenen Konzeptionen und Techniken beruhen.

2.1.1 Definition

Ein Chromatogramm kann von wenigen Sekunden bis zu vielen Stunden dauern und aus nur einigen bis zu vielen hundert Peaks bestehen. Daher läßt sich die Geschwindigkeit der Gaschromatographie als Anzahl der Peaks pro Zeit definieren, so daß sich die Geschwindigkeit invers zur Peakbreite verhält. Als Anhaltspunkte für die Geschwindigkeit in der GC gelten:

- | | |
|-----------------|-------------------------------------|
| – Normal-GC | durchschnittliche Peakbreite 10 s |
| – Fast-GC | durchschnittliche Peakbreite 1 s |
| – Super-Fast-GC | durchschnittliche Peakbreite 0,1 s |
| – Ultra-Fast-GC | durchschnittliche Peakbreite 0,01 s |

Diese willkürliche Einteilung eignet sich gut, um die recht unklare Bezeichnung „schnelle Gaschromatographie“ genauer zu definieren. Mit den abnehmenden Peakbreiten in den einzelnen schnellen GC-Arten müssen aber neuartige Injektionstechniken sowie Säulentemperierungs- und Detektionsmethoden bereit gestellt werden. Da gleichzeitig auch Säulendurchmesser und Säulenlänge abnehmen, werden stets höhere Einlaßdrücke benötigt, um den auftretenden Strömungswiderstand ($\Delta p \sim r^{-2}, L$) zu überwinden. Bei gegebenem Einlaßdruck wächst die Analysengeschwindigkeit mit Abnahme der erforderlichen Bodenzahl. Auch kommt es zu einer Zunahme der Analysengeschwindigkeit bei Erhöhung des Einlaßdruckes bei konstanter Bodenzahl (siehe Gleichung 2.40). Wenn nur die zu einer Trennung erforderliche Bodenzahl ausgenutzt wird, kann ebenfalls eine Steigerung der Analysengeschwindigkeit erreicht werden. In Abb. 2-1 sind für die oben getroffene Klassifizierung der GC-Geschwindigkeiten die erforderlichen Einlaßdrücke in Abhängigkeit von der erforderlichen Bodenzahl dargestellt.

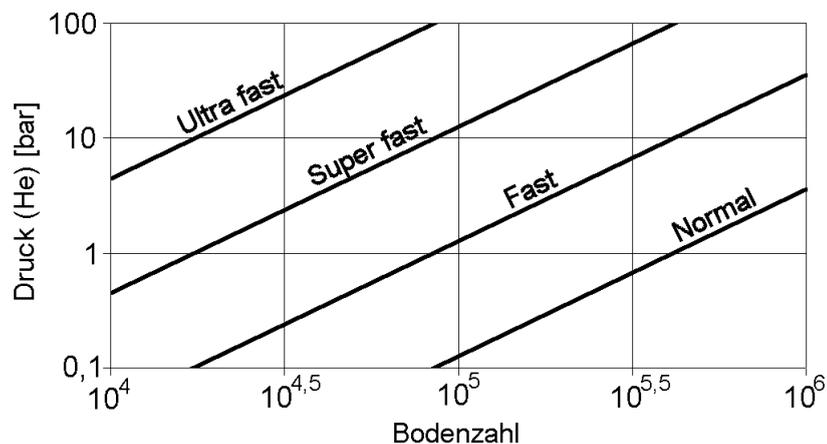


Abb. 2-1: Erforderlicher Einlaßdruck in Abhängigkeit von der Bodenzahl für unterschiedliche GC-Geschwindigkeiten.

Die Mehrheit der gaschromatographischen Trennungen wird unter nichtisothermen Bedingungen durchgeführt. Für ein vorhandenes Trennproblem werden häufig spezielle Heizprogramme angewandt. Aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte der Komponenten in einem Gemisch können durch die Wahl eines günstigen Temperaturprogrammes größere Analysengeschwindigkeiten erzielt werden. Zu beachten ist hierbei, daß in der isothermen GC mit steigender Temperatur die Trennleistung abnimmt und es so zunehmend zu Koelutionen kommt. Bei konstanter Bodenzahl führt eine größere Heizrate zu kürzeren Analysenzeiten (Abb. 2-2) bzw. erfordern kleine Bodenzahlen höhere Heizraten (bei konstantem Produkt aus Heizrate und Bodenzahl), um die gleiche Trennung zu gewährleisten.

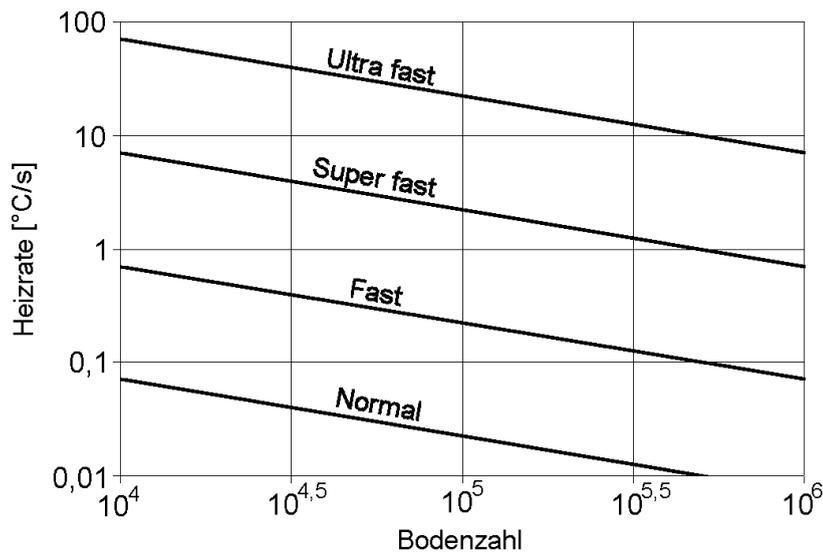


Abb. 2-2: Erforderliche Heizrate in Abhängigkeit von der Bodenzahl für unterschiedliche GC-Geschwindigkeiten.

2.1.2 Effizienz von Kapillarsäulen

Mitte der 50er Jahre wurden die wesentlichen und heute noch anerkannten Gleichungen zur Peakverbreiterung in gaschromatographischen Säulen basierend auf den zwei grundlegenden Arbeiten von van Deemter, Zuiderweg und Klinkenberg⁶⁴ für gepackte Säulen und von Golay⁶⁵ für offene Kapillarsäulen veröffentlicht. Sowohl die van-Deemter- als auch die Golay-Gleichung beschreiben die Effizienz H , in älteren Literaturen auch als Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens (Height Equivalent to a Theoretical Plate = HETP) bezeichnet, als Funktion der durchschnittlichen linearen Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} der mobilen Phase. Die Grundgleichung (van Deemter) dieser Beziehung lautet:

$$H = a + \frac{b}{\bar{u}} + c\bar{u} \quad (2.1)$$

Die drei Koeffizienten a , b und c berücksichtigen Diffusionsvorgänge des Analyten innerhalb der Säule. In gepackten Säulen wandern die Analytmoleküle auf verschiedenen langen Wegen durch das Füllgut und tragen so zu einer Bandenverbreiterung bei. Dieser Vorgang, den der Koeffizient a berücksichtigt, wird als Streudiffusion (Eddy-Diffusion) bezeichnet. In offenen Kapillarsäulen mit ungestörtem Gasstrom wird der Koeffizient a Null, so daß sich die van-Deemter-Gleichung 2.1 zur Golay-Gleichung 2.2 vereinfacht:

$$H = \frac{b}{\bar{u}} + c\bar{u} \quad (2.2)$$

Die longitudinale Diffusion b , zu der auch die Streudiffusion gezählt werden kann, erfaßt die molekulare Diffusion der Analytmoleküle antiparallel und parallel zur Strömungsrichtung der mobilen Phase. Der Effekt der Nicht-Gleichgewichtseinstellung zwischen mobiler und stationärer Phase, auch als Widerstand gegen den Massentransfer in der Säule bezeichnet, geht in den Koeffizient c ein und wird oft als Summe zweier Koeffizienten (siehe unten) ausgedrückt.

Beim Einsatz von offenen Kapillaren in der schnellen Gaschromatographie verliert die Golay-Gleichung mit zunehmendem Vordruck rasch ihre Gültigkeit, da sie nur für niedrige Vordrücke theoretisch abgeleitet wurde. Ein Ansatz für den gesamten Druckbereich wurde bereits Ende der 50er Jahre von Giddings theoretisch abgeleitet.^{66, 67, 68} In der ebenfalls nicht linearen Giddings-Gleichung 2.3 ist die Effizienz H eine Funktion der linearen Strömungsgeschwindigkeit:

$$H = f(P) \cdot \left(\frac{b}{u_o} + c_1 u_o \right) + c_2 u_o j \quad (2.3)$$

$$\text{mit } b = 2 D_m, \quad c_1 = \frac{G^2 d_c^2}{32 D_m}, \quad G^2 = \frac{1+6k+11k^2}{3(1+k)^2} \quad \text{und} \quad c_2 = \frac{2k d_s^2}{3(1+k)^2 D_s} \quad (2.4)$$

In den drei Koeffizienten (b , c_1 , c_2) ist D_m der Diffusionskoeffizient der Gasmoleküle in der mobilen Phase bei Säulen-Auslaßdruck, D_s der Diffusionskoeffizient der Gasmoleküle in der stationären Phase, d_c der innere Durchmesser des Säulenrohres, d_s die Filmdicke der stationären Phase, G ein Trennfaktor und k der Kapazitätsfaktor. Da im Gegensatz zur Golay-Gleichung D_m für den Auslaßdruck angegeben wird, muß der Druckabfall längs der Säule berücksichtigt werden. Dies geschieht durch den Druckkorrekturfaktor $f(P)$ von Giddings:

$$f(P) = \frac{9 (P^4 - 1)(P^2 - 1)}{8 (P^3 - 1)^2} \quad (2.5)$$

P , das Verhältnis aus absolutem Einlaßdruck p_i und Auslaßdruck p_o , wird als relativer bzw. reduzierter Druck bezeichnet:

$$P = p_i / p_o \quad (2.6)$$

Wegen der Kompressibilität des Trägergases sind die Dichte, der Druck und die Geschwindigkeit an jedem Punkt in der Säule verschieden. Mit dem Gaskompressionskorrekturfaktor j von James und Martin⁶⁹ kann aus der Auslaßgeschwindigkeit des Trägergases die mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit berechnet werden:

$$\bar{u} = u_o \cdot j \quad \text{mit} \quad j = \frac{3(P^2 - 1)}{2(P^3 - 1)} \quad (2.7)$$

Für hohe Drücke, wie sie bei der schnellen Gaschromatographie erforderlich sind, kann für $f(P) = 9/8$ und für $j = 3/2P$ eingesetzt werden. Die Giddings-Gleichung und alle bekannten Modifikationen sind unvollständig, da die pneumatischen Variablen u_o und P voneinander abhängig sind:^{60,70}

$$u_o = f(p_o, \bar{u}) \quad P = f(p_o, \bar{u}) \quad (2.8)$$

Es läßt sich zeigen, daß sich für niedrige Vordrücke die Giddings-Gleichung 2.3 mit Gleichung 2.8 zur Golay-Gleichung 2.2 vereinfacht, wobei c_1 und c_2 zu c werden:

$$H = \frac{b}{\bar{u}} + c\bar{u} \quad \text{mit} \quad c = c_1 + c_2 \quad (2.2)$$

Im Gegensatz zu Dickfilmsäulen ($d_s \geq 1 \mu\text{m}$), bei denen der Einfluß von c_2 in zahlreichen Publikationen nachgewiesen wurde, kann dieser bei echten Dünnsäulen ($d_s \leq 0,1 \mu\text{m}$) vernachlässigt werden. Dadurch vereinfacht sich der Koeffizient c zu $c = c_1$. Es sei hier darauf hingewiesen, daß eine Verdoppelung der Filmdicke zu einer Zunahme von c_2 um den Faktor vier führt, wenn der Kapazitätsfaktor hiervon unberührt bleibt.

Das Minimum der Golay-Funktion, das heißt der kleinste Wert für die Bodenhöhe H_{\min} bzw. die beste Säuleneffizienz, ergibt sich bei der optimalen mittleren Trägergasgeschwindigkeit \bar{u}_{\min} zu:

$$H_{\min} = 2\sqrt{bc} \quad \text{bei} \quad \bar{u}_{\min} = \sqrt{\frac{b}{c}} \quad (2.9)$$

Blumberg konnte zeigen, daß bei hohen Vordrücken ($P \gg 1$) die Giddings-Gleichung 2.3, unter Berücksichtigen der Gleichungen 2.8, zu Gleichung 2.10 wird, in der die Effizienz H ebenfalls als Funktion der mittleren Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} dargestellt ist:⁶⁰

$$H = \frac{B}{\bar{u}^2} + C_1\bar{u}^2 + C_2\bar{u} \quad (2.10)$$

$$\text{mit} \quad B = \frac{81d_c^2 D_m p_o}{1024L\eta}, \quad C_1 = \frac{G^2 L\eta}{D_m p_o}, \quad C_2 = c_2 = \frac{2k d_s^2}{3(1+k)^2 D_s} \quad (2.11)$$

Hierbei ist p_o der absolute Auslaßdruck, L die Säulenlänge und η die Viskosität der mobilen Phase. In dieser Arbeit werden die Konstanten B , C_1 und C_2 in Gleichung 2.10 für hohe Vordrücke groß geschrieben. Diese Blumberg-Gleichung unterscheidet sich nun wesentlich von der Golay-Gleichung, da beim Übergang von niedrigem zu hohem Vordruck der Einfluß der Säulenlänge zunehmend größer wird. Selbst die mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit läßt sich nicht mehr aus der Auslaßgeschwindigkeit des Trägergases und dem Gaskompressionskorrekturfaktor j nach James und Martin berechnen. Das Lösen der Gleichung 2.8 führt zu einer Proportionalität von \bar{u} und $\sqrt{u_o}$:⁶⁰

$$\bar{u} = \frac{3d_c}{16} \cdot \sqrt{\frac{p_o u_o}{L\eta}} \quad (2.12)$$

Hiernach ist die mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit nicht mehr direkt vom Verhältnis zwischen Einlaßdruck und Auslaßdruck abhängig, sondern nur noch von der Säulenlänge, dem Auslaßdruck, der Viskosität der mobilen Phase und dem inneren Durchmesser des Säulenrohres. Wie bereits erwähnt, kann für Dünnsäulen der filmdickenabhängige Koeffizient C_2 vernachlässigt werden, so daß die Blumberg-Gleichung zu einer Golay-Gleichung zweiter Art wird:

$$H = \frac{B}{\bar{u}^2} + C_1 \bar{u}^2 \quad (2.13)$$

Die in Abb. 2-3 dargestellten Kurven der Gleichung 2.13 verdeutlichen die Abhängigkeit der Effizienz (Bodenhöhe) H von der Säulenlänge, unabhängig vom Einlaßdruck p_i . Es ist erkennbar, daß bei sehr dünnen Filmen das Minimum der Bodenhöhe H_{\min} (Effizienzoptimum) durch Längenänderung der Säule keine Veränderung erfährt.

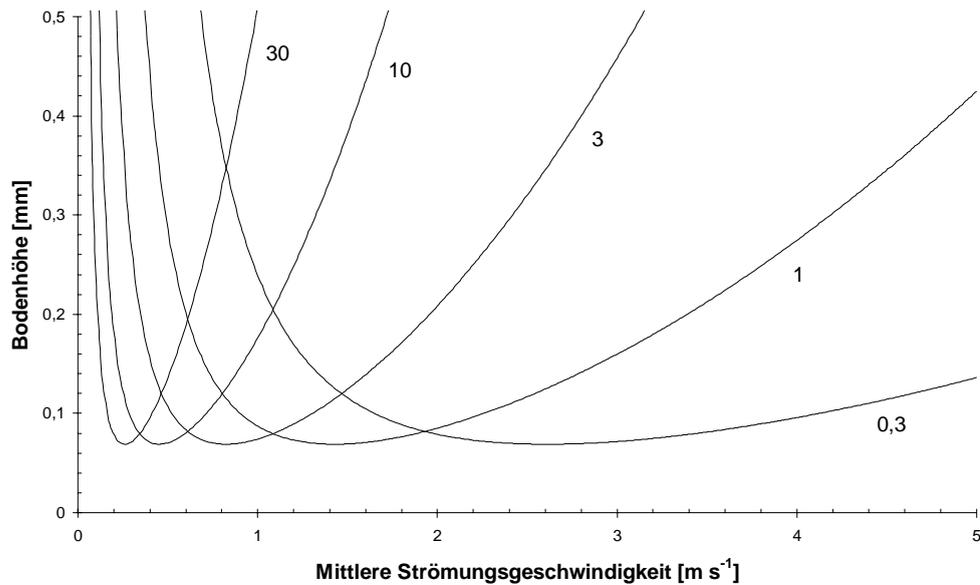


Abb. 2-3: Bodenhöhe H als Funktion der mittleren linearen Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} der Gleichung 2.13. Parameter: $d_s = 0$, Trägergas He 100 °C, $D_m = 0,2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $d_c = 0,1 \text{ mm}$, $p_o = 10^5 \text{ Pa}$, $k = 1$. Der Zahlenwert an jeder Kurve steht für die Säulenlänge in Meter.

Durch Differenzieren der Gleichung 2.13 nach \bar{u} und Gleichsetzen des Ergebnisses mit Null erhält man Ausdrücke für die Minimum-Werte der mittleren linearen Strömungsgeschwindigkeit \bar{u}_{\min} und für die entsprechende minimale Effizienz H_{\min} :

$$\bar{u}_{\min} = 4 \sqrt[4]{\frac{B}{C_1}} = \sqrt[4]{\frac{9 d_c D_m p_o}{32 G L \eta}} \quad H_{\min} = 2 \sqrt{B C_1} = \frac{9 d_c G}{16} \quad (2.14)$$

Beim Vergleich der Gleichungen 2.9 mit den Gleichungen 2.14 ist die große Ähnlichkeit für die minimale Bodenhöhe H_{\min} auffallend. Tatsächlich unterscheiden sich die minimalen Bodenhöhen von niedrigem zu hohem Einlaßdruck nur um den Faktor $7/16 d_c G$. Anders verhält es sich mit der minimalen mittleren Trägergasgeschwindigkeit. \bar{u}_{\min} ist bei hohem Einlaßdruck von zwei Variablen abhängig: d_c und L . Der Quotient von L zu d_c wird in der chromatographischen Praxis oft als Schätzwert für die zu erwartende Säuleneffizienz gebraucht:

$$N_c = L/d_c \quad (2.15)$$

Daher wird dieser Quotient N_c auch oft als Säulenbodenkapazität bezeichnet. Somit verhält sich \bar{u}_{\min} für Dünnsäulen und hohe Einlaßdrücke umgekehrt proportional zur Wurzel der Säulenbodenkapazität. Ein weiterer Unterschied der Blumberg-Gleichung zur Golay-Gleichung besteht in der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit. Bei niedrigem Einlaßdruck besitzt nur der temperaturabhängige Diffusionskoeffizient der Analytmoleküle in

der mobilen Phase D_m einen Einfluß auf \bar{u}_{\min} ($\bar{u}_{\min} \sim T^{1,75}$).⁷¹ Für hohe Einlaßdrücke hingegen ist noch die Viskosität der mobilen Phase zu berücksichtigen, so daß sich \bar{u}_{\min} proportional zur Quadratwurzel der Temperatur verhält.⁶⁰ Bei Dickfilmsäulen bzw. bei der Verwendung von Filmdicken von einigen μm darf der Koeffizient C_2 in der Blumberg-Gleichung 2.10 nicht mehr vernachlässigt werden, da in Gleichung 2.11 das Quadrat der Filmdicke erscheint. In Abb. 2-4 sind die H/\bar{u} -Kurven aus Abb. 2-3 unter Berücksichtigung des filmdickenabhängigen Koeffizienten C_2 für verschiedene Säulenlängen dargestellt. Aus dem Vergleich von Abb. 2-3 und 2-4 ist erkennbar, daß sich der Koeffizient C_2 auf die Lage von H_{\min} und \bar{u}_{\min} auswirkt. Mit abnehmender Säulenlänge wird das Minimum der Bodenhöhe größer und das der Gasgeschwindigkeit kleiner. Dieses Verhalten von Dickfilmsäulen gegenüber Dünnsäulen ist bekannt. Nach Blumberg läßt sich für hohe Drücke folgende Feststellung treffen: Bei gegebenem Innendurchmesser und gegebener Filmdicke verhält sich eine kurze Säule wie eine Dickfilmsäule und eine lange Säule wie eine Dünnsäule.⁶⁰

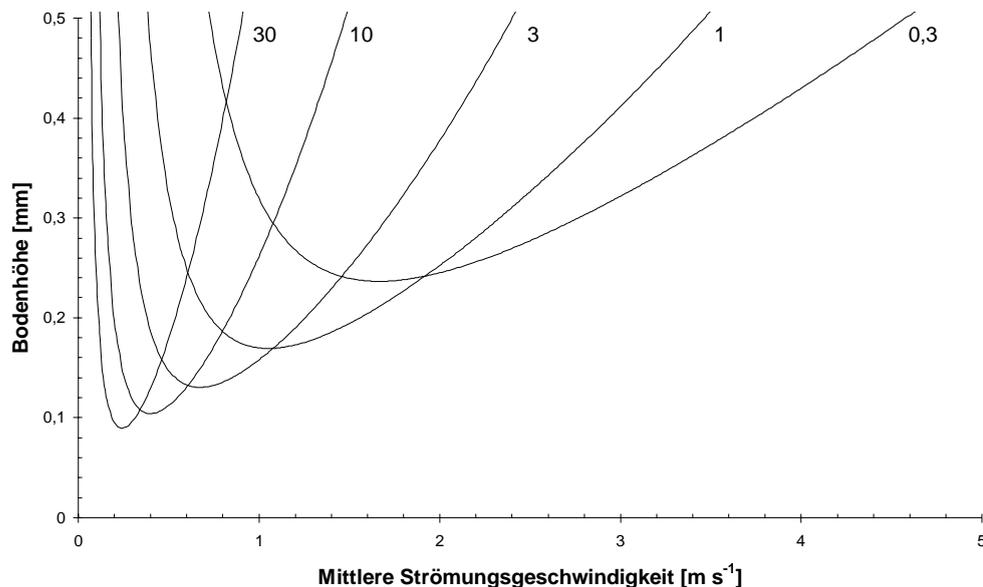


Abb. 2-4: Bodenhöhe H als Funktion der mittleren linearen Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} der Gleichung 2.10. Parameter wie in Abb. 2-3, zusätzlich: $d_s = 1 \mu\text{m}$, $D_s = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Der Zahlenwert an jeder Kurve steht für die Säulenlänge in Meter.

Durch Differenzieren der Blumberg-Gleichung 2.10 mit Hilfe der Software Mathematica⁷² ergibt sich:

$$\bar{u}_{\min} = \sqrt[3]{\frac{2B}{2C_1\bar{u}_{\min} + C_2}} \quad (2.16)$$

Durch die Einführung der sogenannten reduzierten Filmdicke δ (basierend auf dem Verhältnis \bar{u}_{\min} zu H_{\min} der Gleichung 2.13 für eine echte Dünnsäule) ist eine Näherung der Minima-Werte möglich:

$$\delta = C_2 \frac{\bar{u}_{\min}(C_2=0)}{H_{\min}(C_2=0)} = \frac{d_s^2 G_2}{D_s} \sqrt{\frac{32 D_m P_o}{9 d_c L \eta}} \quad \text{mit} \quad G_2 = \frac{k}{\sqrt[4]{3(1+k)^2(1+6k+11k^2)^3}} \quad (2.17)$$

Voraussetzung für die Näherung ist, daß zwischen den Minima der Gleichungen 2.13 und 2.10 ein Zusammenhang besteht:

$$H_{\min} = H_{\min}(C_2=0) \cdot \frac{\sqrt[3]{(1+\delta)^4} + 2\delta \cdot \sqrt[3]{(1+\delta)} + 1}{2 \sqrt[3]{(1+\delta)^2}} \quad \bar{u}_{\min} = \frac{\bar{u}_{\min}(C_2=0)}{\sqrt[3]{1+\delta}} \quad (2.18)$$

Der Fehler, der sich durch diese Näherung ergibt, beträgt für \bar{u}_{\min} im Durchschnitt etwa 3 %.

Selten wird eine Säule an den Minima der H/\bar{u} -Kurven betrieben, sondern meist bei höheren Trägergasgeschwindigkeiten. Eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit oberhalb des Minimums erhöht die Analysengeschwindigkeit, wobei der Verlust an Trennleistung durch den Einsatz einer längeren Säule kompensiert werden kann. Wie wichtig die korrekte Auswahl der Gasgeschwindigkeit ist, verdeutlicht die Abb. 2-5, in der für eine Dünnsäule ($C_2 \neq 0$) die jeweiligen reduzierten H/\bar{u} -Kurven für hohen (a) und niedrigen Einlaßdruck (b) dargestellt sind. Wie zu erkennen ist, besitzt die Kurve für den hohen Einlaßdruck einen schärferen Verlauf als die Kurve für den niedrigen Einlaßdruck.

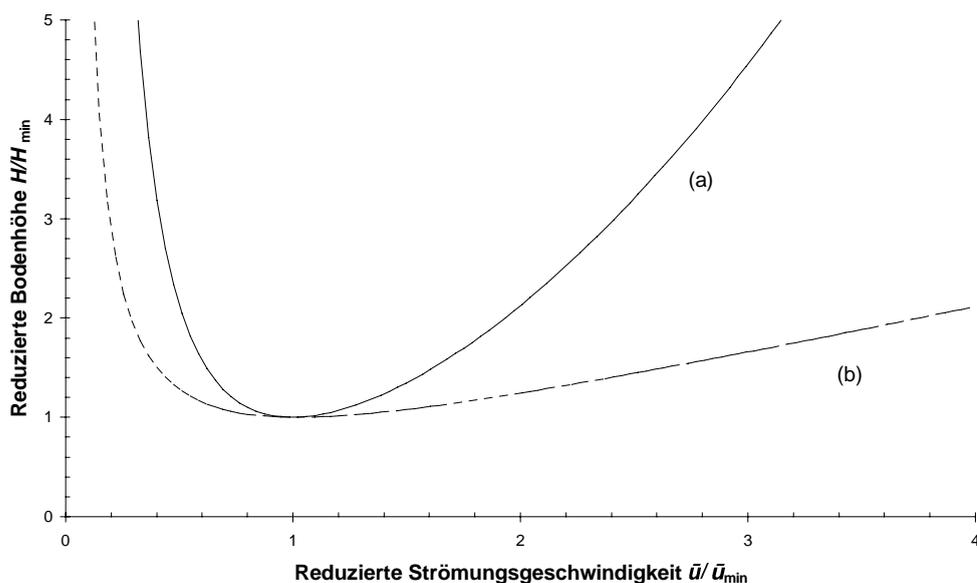


Abb. 2-5: Reduzierte Bodenhöhe H/H_{\min} einer Dünnsäule bei hohem Druck (a) und niedrigem Druck (b) als Funktion der reduzierten Strömungsgeschwindigkeit \bar{u}/\bar{u}_{\min} .

Bei einer Erhöhung der reduzierten Strömungsgeschwindigkeit von eins (Minimum) auf zwei, verliert die Säule bei niedrigem Druck etwa 20 % an Effizienz. Bei hohem Druck dagegen beträgt der Verlust an Effizienz etwa 50 %. Die Konsequenz aus diesem Sachverhalt ist, daß die korrekte Auswahl der Trägergasgeschwindigkeit gegenüber der normalen Gaschromatographie an Bedeutung gewinnt und für eine schnelle Analysengeschwindigkeit von entscheidender Wichtigkeit ist.

2.1.3 Analysengeschwindigkeit

Als Maß für die Analysengeschwindigkeit wird oft die Totzeit t_M verwendet. Da ein nicht-retardierter Analyt in einer bestimmten Zeit die Säulenlänge passiert, kann die Totzeit (Retentionszeit der nicht zurückgehaltenen Substanz, Durchflußzeit) durch Division der Säulenlänge L durch die mittlere lineare Gasgeschwindigkeit \bar{u} berechnet werden:

$$t_M = \frac{L}{\bar{u}} \quad (2.19)$$

Dies gilt nur unter der Annahme, daß die Volumenanteile außerhalb der Säule vernachlässigt werden können. Eine Optimierung der Analysengeschwindigkeit über die Totzeit durch die Variation der Säulenlänge und der mittleren Gasgeschwindigkeit bei gegebener Bodenzahl N wurde erstmals von Scott und Hazelden für niedrigen Einlaßdruck vorgenommen.⁷³

Ein formales Kriterium für die Optimierung der Analysengeschwindigkeit wurde Anfang der 50er Jahre von Purnell vorgeschlagen, bei dem für das Optimum der Analysengeschwindigkeit das Minimum des Verhältnisses H/\bar{u} empfohlen wurde.^{74,75} Für eine Beziehung zwischen der Totzeit t_M in Gleichung 2.19 und der Gasgeschwindigkeit \bar{u} sowie der Bodenzahl N kann die von Martin und Synge eingeführte Gleichung 2.20 verwendet werden:⁷⁶

$$N = \frac{L}{H} \quad \text{oder} \quad L = H \cdot N \quad (2.20)$$

Durch Ersetzen von L in Gleichung 2.19 folgt:

$$t_M = Q \cdot N \quad (2.21)$$

In Gleichung 2.21 steht Q für das Purnell-Kriterium zur Optimierung der Analysengeschwindigkeit:

$$Q = \frac{H}{\bar{u}} \quad (2.22)$$

Beim Vergleich von 2.20 und 2.21 fällt die Analogie beider Gleichungen auf. So kommt H in Gleichung 2.20 die Rolle einer intensiven Größe (systemunabhängige Eigenschaft) zu, die als Säulenlänge pro Boden interpretiert werden kann. Entsprechend ist in Gleichung 2.21 Q eine intensive Größe. Q besitzt Zeiteinheiten und kann als die erforderliche Zeit der Analytmoleküle für die zurückgelegte Distanz H gedeutet werden. Aus diesem Grund wird Q auch als Verweildauer der Analytmoleküle pro Boden bezeichnet. H und Q können somit als Kriterien zur Säulenoptimierung angesehen werden. Für Gleichung 2.20 bedeutet dies, daß H für eine gegebene Säulenlänge L oder für ein gegebenes N minimiert werden kann. Für Gleichung 2.21 gilt dies analog: Q kann minimiert werden für eine gegebene Totzeit t_M oder für ein gegebenes N .

Aus Gleichung 2.22 und der Blumberg-Gleichung 2.10 folgt:⁶¹

$$Q = \frac{B}{\bar{u}^3} + C_1 \bar{u} + C_2 \quad (2.23)$$

Dieses für hohe Einlaßdrücke und variable Filmdicken gültige Purnell-Kriterium, Gleichung 2.23, besitzt interessante Eigenschaften. Deutlich werden diese bei der genaueren Betrachtung der Minima dieser Funktion:

$$Q_{\min} = \frac{4}{\sqrt[4]{27}} \cdot \sqrt[4]{B C_1^3} + C_2 \quad \bar{u}_{\min Q} = \sqrt[4]{3} \cdot \sqrt[4]{\frac{B}{C_1}} \quad (2.24)$$

Der Minimum-Wert $\bar{u}_{\min Q}$ erfährt keine Beeinflussung durch den filmdickenabhängigen Koeffizienten C_2 , so daß bei konstantem B - und C_1 -Koeffizient und Vergrößerung der Filmdicke die Q/\bar{u} -Kurve eine Parallelverschiebung zu größeren Verweildauern pro Boden erfährt.

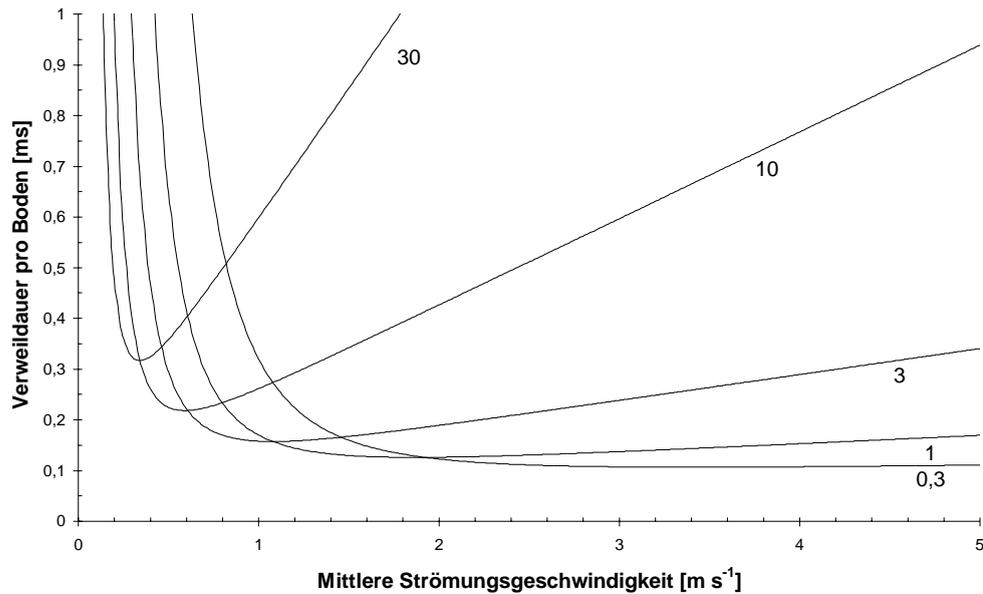


Abb. 2-6: Verweildauer pro Boden Q als Funktion der mittleren linearen Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} der Gleichung 2.23. Parameter wie in Abb. 2-4. Der Zahlenwert an jeder Kurve steht für die Säulenlänge in Meter.

Dieser Sachverhalt ergibt sich aus der Tatsache, daß die Gasmoleküle des Analyten film-dickenabhängige Diffusionswege innerhalb der stationären Phase zurücklegen müssen, bevor sie vom Trägergas zum nächsten Boden transportiert werden können.

Da sich nun für eine Kapillarsäule zwei Gasgeschwindigkeiten bestimmen lassen, $\bar{u}_{\min H}$ und $\bar{u}_{\min Q}$, kann folgende Aussage getroffen werden: Die optimale Gasgeschwindigkeit $\bar{u}_{\min H}$ ist gleichbedeutend einer effizienzoptimierten Gasgeschwindigkeit (EOV = efficiency-optimized gas velocity) und $\bar{u}_{\min Q}$ ist gleichbedeutend einer geschwindigkeitsoptimierten Gasgeschwindigkeit (SOV = speed-optimized gas velocity). Eine Trennung mit geschwindigkeitsoptimierter Gasgeschwindigkeit besitzt daher ein Minimum an Totzeit bei gegebener Bodenzahl.

Das Purnell-Kriteriums $Q_{\min H}$ für die effizienzoptimierte Gasgeschwindigkeit lautet:

$$Q_{\min H} = \frac{H_{\min}}{\bar{u}_{\min H}} \quad (2.25)$$

Zur Überführung in das Purnell-Kriterium Q_{\min} für die geschwindigkeitsoptimierte Gasgeschwindigkeit, müssen, ähnlich wie bei der Blumberg-Gleichung 2.10, zwei Betrachtungen für die Filmdicke getroffen werden. Für echte Dünnsäulen kann der Koeffizient C_2 vernachlässigt werden. Hier erhält man für beide Minimum-Werte:

$$Q_{\min} = \frac{2}{\sqrt[4]{27}} \cdot Q_{\min H} (C_2 = 0) \approx 0,8774 \cdot Q_{\min H} (C_2 = 0) \quad (2.26)$$

$$\bar{u}_{\min Q} = \sqrt[4]{3} \cdot \bar{u}_{\min H} (C_2 = 0) \approx 1,3161 \cdot \bar{u}_{\min H} (C_2 = 0) \quad (2.27)$$

Bei variabler Filmdicke ($C_2 \neq 0$) ist wieder die reduzierte Filmdicke δ , Gleichung 2.17, notwendig:

$$Q_{\min} = Q_{\min} (C_2 = 0) \cdot \left(\frac{\sqrt[4]{27}}{2} \cdot \delta + 1 \right) = \left(\frac{2}{\sqrt[4]{27}} + \delta \right) \cdot Q_{\min H} (C_2 = 0)$$

$$Q_{\min} = \left(\frac{2}{\sqrt[4]{27}} + \delta \right) \cdot \frac{2 \sqrt[3]{1+\delta}}{\sqrt[3]{(1+\delta)^4} + 2\delta \cdot \sqrt[3]{1+\delta} + 1} \cdot Q_{\min H} \quad (2.28)$$

$$\bar{u}_{\min Q} = \bar{u}_{\min Q} (C_2 = 0) = \sqrt[4]{3} \cdot \sqrt[3]{1+\delta} \cdot \bar{u}_{\min H} \quad (2.29)$$

Um nun den Einfluß der geschwindigkeitsoptimierten Gasgeschwindigkeit SOV auf die Retentionzeit eines Peaks (t_R) bei hohem Einlaßdruck zu klären, muß zuvor ein Zusammenhang zwischen Retentionszeit und dem Purnell-Kriterium gefunden werden. Nach der Theorie beträgt die für eine erfolgreiche Trennung bzw. Auflösung erforderliche Bodenzahl N_{req} :

$$N_{req} = 16 R_s^2 \left[\frac{1+k}{k} \right]^2 \left[\frac{\alpha}{\alpha-1} \right]^2 \quad (2.30)$$

Dabei kann die experimentell bestimmte Auflösung ausgedrückt werden als:

$$R_s = \frac{\Delta t_R}{4\sigma} \quad (2.31)$$

Für Peaks der gleichen Größe benötigt man für eine Basislinientrennung einen Wert von $R_s > 1,5$, wobei Δt_R die Differenz der Retentionszeiten, σ die Standardabweichung (in Zeiteinheiten) des zweiten Peaks eines kritischen Paares, α der Trennfaktor (relative Retention) und k der Kapazitätsfaktor ist. Wenn die primäre Anforderung nach der erforderlichen Auflösung erfüllt ist, kann als zweites Ziel eine Minimierung der Retentionszeit durchgeführt werden. Die Gleichung für die Retentionszeit, welche minimiert werden soll, ist gegeben durch:

$$t_R = t_M (k+1) \quad (2.32)$$

Die Totzeit kann durch die Gleichung 2.21 substituiert werden. Man erhält:

$$t_R = (k+1)N Q \quad (2.33)$$

Durch Kombination der Gleichungen 2.30 und 2.33 erhält man für die Retentionszeit t_R :

$$t_R = 16 R_s^2 \frac{(1+k)^3}{k^2} \frac{\alpha^2}{(\alpha-1)^2} Q \quad (2.34)$$

Mit $R_s = 1,5$ für eine Basislinientrennung wird die Gleichung 2.34 zu: ⁵⁵

$$t_R = 36 \frac{(1+k)^3}{k^2} \frac{\alpha^2}{(\alpha-1)^2} Q \quad (2.36)$$

Bei dieser Gleichung ist der Einfluß aller drei Glieder von Interesse. Der Ausdruck $(1+k)^3/k^2$ durchläuft bei $k = 2$ ein Minimum. Das bedeutet, daß die Retentionszeit bei konstantem Q für gleiche Auflösung R_s ebenfalls ein Minimum bei $k = 2$ durchläuft. Daher sollte man den Kapazitätsfaktor der Peaks durch eine geeignete Auswahl der stationären Phase diesem Wert annähern. Da der Trennfaktor von zwei aufeinanderfolgenden Substanzen einer homologen Reihe konstant ist und von k abhängt, ist ebenfalls eine gewisse Minimierung durch Wahl der stationären Phase möglich. Hier sei noch erwähnt, daß neben der stationären Phase auch das Phasenverhältnis und die Säulentemperatur einen Einfluß auf k ausüben. Wie oben schon erläutert, durchläuft das Purnell-Kriterium Q bei hohen Einlaßdrücken ein Minimum Q_{\min} . An diesem Punkt besitzt ebenfalls die Totzeit t_M ihr Minimum. Somit durchläuft die Retentionszeit t_R ein Minimum für eine gegebene Bodenzahl. Dies ist die höchste Analysengeschwindigkeit bei der geschwindigkeitsoptimierten Gasgeschwindigkeit SOV für eine erforderliche Bodenzahl N_{req} .

Die Gleichung 2.33 für die Beziehung von Retentionszeit und Purnell-Kriterium kann auch geschrieben werden als:

$$t_R = (k+1)N \frac{H}{\bar{u}} \quad (2.37)$$

Mit Hilfe der reduzierten Größen von Knox, bei der dimensionslose Ausdrücke für die reduzierte Bodenhöhe (h) und die reduzierte Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase (v) verwendet werden, ^{77,78}

$$h = \frac{H}{d_c} \quad , \quad v = \frac{u_o d_c}{D_m} \quad , \quad (2.38)$$

ist es möglich, die Retentionszeit in Abhängigkeit von der reduzierten Strömungsgeschwindigkeit, der Bodenhöhe und der erforderlichen Bodenzahl sowie dem Säulendurchmesser d_c für niedrige Druckbedingungen ($P = 1$) zu formulieren:⁵⁵

$$t_R = N_{req} \cdot \frac{h}{v} \cdot \frac{d_c^2}{j D_m} \cdot (1+k) \quad (2.39)$$

Mit Hilfe der von Blumberg für die mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} unter hohen Druckbedingungen ($P \gg 1$) abgeleiteten Gleichung 2.12 und der Beziehung in Gleichung 2.20 kann analog zu Gleichung 2.39 eine Beziehung für hohen Druck gewonnen werden:

$$t_R = \frac{16}{3} \cdot N_{req}^{1/2} \cdot \frac{h^{3/2}}{v^{1/2}} \cdot d_c \cdot \left(\frac{\eta}{D_m P_o} \right)^{1/2} \cdot (1+k) \quad (2.40)$$

Folgendes läßt sich für beide Druckbedingungen aus den Gleichungen 2.39 und 2.40 feststellen: Unter hohen Druckbedingungen ($P \gg 1$) verhalten sich die Analysenzeiten t_R linear proportional zum Säulendurchmesser d_c , anstatt zum Quadrat d_c^2 , wie es bei niedrigem Einlaßdruck der Fall ist. Dies gilt nur unter der Voraussetzung, daß die Konstanten und reduzierten Größen voneinander unabhängig und unveränderlich bleiben. Dieser Zusammenhang zwischen Retentionszeit und Säulendurchmesser wurde bereits Ende der 60er Jahre von Knox und Saleem erwähnt.⁴²

Das Verhältnis der Retentionszeiten bei effizienzoptimierter Gasgeschwindigkeit $t_{R,EOV}$ und bei geschwindigkeitsoptimierter Gasgeschwindigkeit $t_{R,SOV}$ kann mit Hilfe der Gleichungen 2.26 und 2.33 für eine Dünnsäule ($C_2 = 0$) für hohen Einlaßdruck ermittelt werden:

$$\frac{t_{R,SOV}}{t_{R,EOV}} = \frac{Q_{min}}{Q_{minH}} = \frac{2}{\sqrt[4]{27}} \approx 0,8774 \quad (2.41)$$

Für Dünnsäulen ergibt sich eine Reduzierung der Analysenzeit von 12 % beim Übergang von EOV zu SOV. Gleichzeitig ist ein Verlust an Effizienz von 16 % zu beobachten (durch Umstellen der Gleichungen 2.26 und 2.27).

Die Beziehung $t_{R,SOV}/t_{R,EOV} = Q_{min}/Q_{minH}$ in Gleichung 2.41 gilt für beide Betrachtungen von C_2 , so daß für Kapillarsäulen mit variabler Filmdicke ($C_2 \neq 0$) die reduzierte Filmdicke δ (Gleichung 2.17) zusätzlich notwendig wird. Bei einer reduzierten Filmdicke von $\delta = 0,54$ (entspricht den Parametern in Abb. 2-4 für eine Säule mit 10 m Länge) ergibt sich so eine Reduzierung der Analysenzeit von 19 % und ein Verlust an Effizienz von 24 %. Ist die Bodenzahl so groß, daß die Auflösung einen Wert von drei erreicht, kann die hier ungebrauchte Säuleneffizienz gegen die Analysenzeit getauscht werden. Auf diese Weise

kann eine weitere Reduzierung der Analysenzeit durch die Erhöhung der Gasgeschwindigkeit über den SOV hinaus oder durch die Verwendung kürzerer Säulen bewirkt werden.

2.1.4 Optimale Flußraten

Während die mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} eine eher theoretische Größe ist, besitzt die Flußrate F als Kontrollparameter praktische Bedeutung. So kann Retentionsverhalten nicht nur in Zeiteinheiten (Retentionszeit, Purnell-Kriterium) sondern auch in Volumen- bzw. Flußeinheiten ausgedrückt werden. Das entsprechende Retentionsvolumen ergibt sich aus dem Produkt der Retentionszeiten mit dem Volumenstrom am Säulenausgang F , auch als Flußrate (flow rate) bezeichnet, der auf die Säulentemperatur korrigiert wird. Das Retentionsvolumen der Totzeit entspricht demnach:

$$V_M = t_M \cdot F \quad (2.42)$$

Analog gilt für das Gesamtretentionsvolumen eines Analyten am Säulenausgang:

$$V_R = t_R \cdot F \quad (2.43)$$

Die zur Berechnung der Retentionsvolumina benötigte Flußrate ist direkt proportional zur Auslaßgeschwindigkeit des Trägergases u_o und kann wie folgt beschrieben werden:⁷⁹

$$u_o = \frac{F}{\varphi d_c^2 p_o} \quad \text{mit} \quad \varphi = \frac{\pi T_r}{4 p_r T_c} \quad (2.44)$$

Zur Umrechnung der Flußrate von einer Bezugstemperatur T_r (typisch: 0 °C oder 25 °C) und einem Bezugsdruck (1013 hPa) auf die Bedingungen der Säule ist der Flußratenumrechnungsfaktor φ notwendig. Aus der Gleichung 2.44 ist erkennbar, daß die Flußrate zusätzlich vom Querschnitt der Säule ($\pi d_c^2/4$) und dem Auslaßdruck p_o abhängt. Da die mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit unter isothermen Bedingungen zwei optimale Werte besitzt (effizienz- und geschwindigkeitsoptimiert), lassen sich die dazugehörigen Flußraten mit Hilfe der Gleichung 2.44 berechnen.

Ausgehend von den Gleichungen 2.12 und 2.44 kann die mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit für hohe Einlaßdrücke auch als Funktion der Flußrate formuliert werden:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{9F}{256L\eta\varphi}} \quad (2.45)$$

Durch Substitution der Gleichung 2.10 mit Gleichung 2.45 kann die Effizienz H als Funktion der Flußrate des Trägergases für variable Filmdicke und hohen Einlaßdruck, gekennzeichnet durch Großbuchstaben für die Konstanten, geschrieben werden als:^{62,63}

$$H = \frac{9}{8} \left(\frac{B_H}{F} + C_{1H} F \right) + C_{2H} \sqrt{F} \quad (2.46)$$

$$\text{mit } B_H = 2 d_c^2 D_m p_o \varphi, \quad C_{1H} = \frac{G^2}{32 D_m p_o \varphi}, \quad C_{2H} = \frac{k d_s^2}{8(1+k)^2 D_s \sqrt{L\eta\varphi}} \quad (2.47)$$

Bei der Betrachtung der Koeffizienten B_H , C_{1H} und C_{2H} fällt auf, daß sich die Säulenlänge und die Viskosität der mobilen Phase nur im filmdickeabhängigen Koeffizienten C_{2H} befinden und die Säulenlänge nur bei Dickfilmsäulen Einfluß nimmt.

Das Minimum der Gleichung 2.43, auch als effizienzoptimierte Flußrate $F_{\min H}$ bezeichnet, kann für eine Dünnsäule ($C_{1H} = 0$) abgeleitet werden als:

$$F_{\min H} (C_{2H} = 0) = \sqrt{\frac{B_H}{C_{1H}}} = \frac{8\varphi d_c D_m p_o}{G} \quad (2.48)$$

Für eine Säule mit variabler Filmdicke ($C_{1H} \neq 0$) gilt:

$$F_{\min H} = \frac{F_{\min H} (C_{2H} = 0)}{\sqrt[3]{(1+\delta)^2}} \quad (2.49)$$

Auf ähnliche Weise kann durch eine Substitution der Gleichung 2.23 mit der Gleichung 2.45 die Verweildauer pro Boden Q als Funktion der Flußrate des Trägergases bei variabler Filmdicke und bei hohem Einlaßdruck geschrieben werden als:⁶¹

$$Q = \frac{9}{8} \left(\frac{B_Q}{\sqrt{F^3}} + C_Q \sqrt{F} \right) + C_2 \quad (2.50)$$

$$B_Q = 12 d_c^2 D_m p_o \sqrt{L\eta\varphi} \quad C_Q = \frac{3G^2 \sqrt{L\eta}}{16 D_m p_o \sqrt{\varphi}} \quad (2.51)$$

Wie schon am Beispiel der Gleichung 2.23 für eine Q/\bar{u} -Kurve erwähnt, erfährt die Q/F -Kurve ebenfalls durch den Einfluß der Filmdicke in Koeffizient C_2 eine Parallelverschiebung zu größeren Q -Werten. Die Minima dieser Kurven besitzen daher stets dieselbe geschwindigkeitsoptimierte Flußrate $F_{\min Q}$:

$$F_{\min Q} = \sqrt{3} \cdot \sqrt{\frac{B_Q}{C_Q}} = \sqrt{3} \cdot \frac{8 \varphi d_c D_m p_o}{G} \quad (2.52)$$

Aus dieser Beziehung ist zu erkennen, daß $F_{\min Q}$ unabhängig vom Einlaßdruck p_i , der Filmdicke d_s und der Säulenlänge L ist. Gleichzeitig erhält man bei dieser Flußrate die größte Reduktion der Analysenzeit ($t_{R,SOV}$).

Für den Zusammenhang von $F_{\min Q}$ und $F_{\min H}$ müssen beide Fälle für C_2 betrachtet werden. Bei Dünnfilmsäulen ($C_2 = 0$) erfährt der Proportionalitätsterm in Gleichung 2.27 formal eine Quadrierung, so daß für die geschwindigkeitsoptimierte Flußrate gilt:

$$F_{\min Q} = \sqrt{3} \cdot F_{\min H} (C_{2H} = 0) \quad (2.53)$$

Für Säulen mit variabler Filmdicke ($C_2 \neq 0$) gewinnt man ebenfalls durch die Quadrierung des Proportionalitätsterms in Gleichung 2.29 die Beziehung:

$$F_{\min Q} = \sqrt{3} \cdot \sqrt[3]{(1+\delta)^2} \cdot F_{\min H} \quad (2.54)$$

In Abb. 2-7 sind die H/F - und die Q/F -Kurven für eine Säulenlänge von 10 m dargestellt. Die Minima $F_{\min Q}$ und $F_{\min H}$ repräsentieren die beiden optimalen Gasflußraten für eine vorgegebene Säulenlänge. Ihr Unterschied entspricht bei hohem Einlaßdruck in etwa $\sqrt{3}$.

Analyten mit höherem Molekulargewicht eluieren in der Regel später bedingt durch die Abnahme ihres Diffusionskoeffizienten D_m , so daß die optimale Gasgeschwindigkeit für diese späteren Peaks geringer sein wird als für frühere Peaks. Aus diesem Grund sollte eine Optimierung der Strömungsgeschwindigkeit bzw. Flußrate für spät eluierende Komponenten vorgezogen werden. Allgemein läßt sich empfehlen, daß spät eluierende Analyten auf Effizienz und früh eluierende Analyten auf Geschwindigkeit (kleinste Verweildauer pro Boden) hin optimiert werden sollten, um eine genügend große Trennleistung zu gewährleisten.

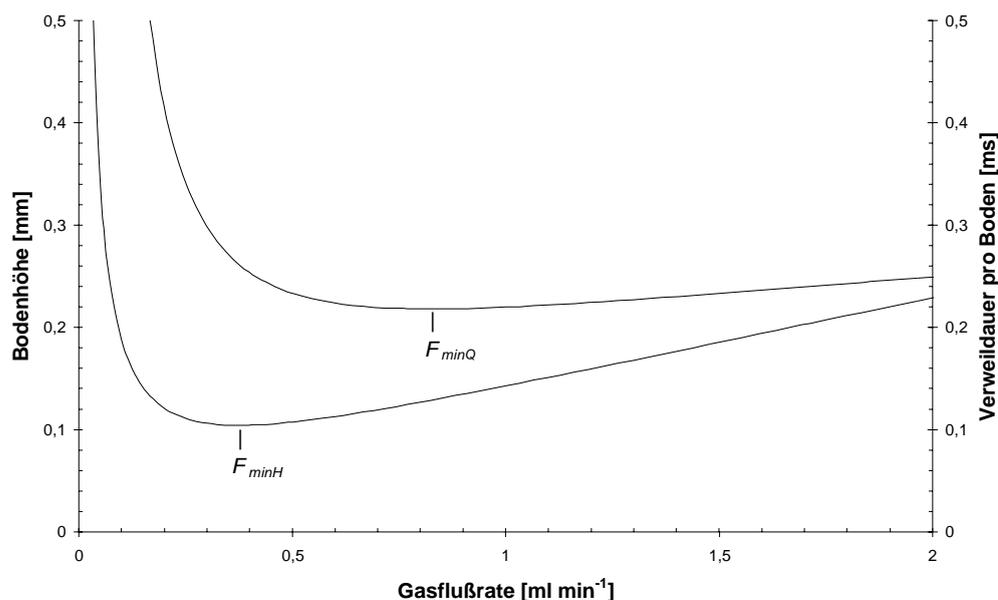


Abb. 2-7: Bodenhöhe H und Purnell-Kriterium Q als Funktion der Flußrate F entsprechend Gleichungen 2.46 und 2.50. Parameter wie in Abb. 2-4 für eine Säulenlänge von 10 m.

2.2 Ionisationsverfahren in der MS

In der Massenspektrometrie ist die Ionisation durch Elektronenstoß (Electron Impact, EI) die verbreitetste Ionisationstechnik. Sie ist bei allen GC/MS-Geräten als Standardmethode anzutreffen. Hierbei wechselwirken in der Regel 70 eV-Elektronen (von aufgeheizten Wolfram- oder Rheniumdrähten emittiert) mit organischen Molekülen, die neben einer Ionisation zu M^+ (Gleichung 2.55) auch eine ausgiebige Fragmentierung erfahren. Beim Elektronenstoß überträgt das Elektron nicht seine gesamte Energie auf das Molekül.



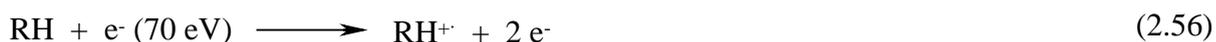
Für die Ionisation organischer Moleküle sind 7 bis 10 eV erforderlich. Bis zu 6 eV werden beim Ionisationsvorgang zur inneren Energie des entstandenen Ions beigesteuert, was zu Fragmentierungsreaktionen führt. Der Vorteil der ausgiebigen Fragmentierung ist die Ausbildung eines substanzspezifischen Fragment-Ionen-Musters, das mit Hilfe von Datenbanken oft leicht zu identifizieren ist. Bei unbekanntem Verbindungen ist vielfach eine sichere Ermittlung des Molekulargewichtes über ein erzeugtes Molekülion M^+ nicht möglich, da es häufig so instabil ist, daß es nicht mit gewünschter Sicherheit nachgewiesen werden kann.

Zur Bestimmung von Molekulargewichten hat sich neben der Felddesorption⁸⁰ und der Ionisation mit strahlenden Isotopen⁸¹ die von Munson und Field⁸² entwickelte chemische Ionisation (Chemical Ionization, CI) zu einer weit verbreiteten Arbeitstechnik etabliert.

Für die Durchführung der CI ist im Gegensatz zur EI eine geschlossene Ionenquelle erforderlich. In der Hochvakuum-Umgebung des Massenspektrometers muß in der Ionenquelle ein Druck des Reaktandgases^a von bis zu 2 Torr aufrecht gehalten werden, um eine schonende Ionisation zu erreichen. Hierdurch ist erheblich weniger Energie zur Ionisation der Moleküle notwendig. Das Ausmaß der Fragmentierung kann innerhalb gewisser Grenzen gesteuert und damit der Anteil an molekularen Strukturinformationen durch Änderung der Versuchsbedingungen variiert werden. So kann durch die Nutzung spezifischer CI-Reaktionstypen (z. B. Protonenübertragung bei der positiven CI) bestimmter Reaktandgase eine zusätzliche Selektivität erreicht werden.

2.2.1 Entstehung des CI-Reaktandgasplasmas

Bei der CI sind immer zwei Reaktionsschritte notwendig. Im ersten, der Primärreaktion, wird durch Elektronenstoß (70 eV-Elektronen) das eingeleitete Reaktandgas ionisiert und teilweise, je nach Reaktandgas, fragmentiert. Das so gebildete Reaktandgasplasma besteht aus einer



Vielzahl stabiler Cluster, deren Zusammensetzung typisch für das eingesetzte Gas ist. Diese Cluster entstehen durch Stöße der geladenen Primärteilchen mit ungeladenen Reaktandgasteilchen sowie Selbstsolvation. Es entstehen hierbei geladene und ungeladene Radikale sowie Ionen, die positiv als auch negativ sein können.



Im zweiten Reaktionsschritt, der Sekundärreaktion, setzen sich die Moleküle M des Analyten mit den Ionen des Reaktandgases um. Der Ablauf der Sekundärreaktion bestimmt das



Aussehen der CI-Spektren. Verläuft die Reaktion endotherm (thermodynamisch ungünstig), wird die Bildung des Quasimolekülions MH^+ im Massenspektrometer unterdrückt, und dieses Ion ist im CI-Spektrum nicht beobachtbar. Die Entstehung von MH^+ ist noch von weiteren

^a Es sei hier darauf hingewiesen, das der Begriff „Reaktandgas“ nach der deutschen Etymologie eigentlich mit *t* (Reaktantgas) geschrieben werden muß. Es gilt folgende Definition: Das zu reagierende Gas → Reaktandgas; Das reagierende Gas → Reaktantgas. Eine klare Differenzierung fehlt bislang in der deutschsprachigen Literatur, wobei sich die *d*-Schreibweise, die auch hier verwendet wird, durchgesetzt hat.

Parametern, wie Reaktandgasdruck, Temperatur und Aufenthaltsdauer der Ionen in der Ionenquelle abhängig.

Bei der Vielzahl von möglichen Reaktionen in der Gasphase entstehen nicht nur positive, sondern auch negativ geladene Analytmoleküle. Zur Nutzung dieser zusätzlichen Information über das Analytmolekül besitzen moderne GC/MS-Systeme die Fähigkeit, neben positiven Ionen (positive chemical ionization, PCI) auch negative Ionen (negative chemical ionization, NCI) durch Umpolung der Analysatorpotentiale sowie spezieller Multiplier zu detektieren.

2.2.2 Positive chemische Ionisation

Bei der positiven chemischen Ionisierung sind vier Hauptreaktionen hervorzuheben:

- Protonenübertragung
- Hydrid-Abspaltung
- Ladungsaustausch
- Anlagerungsreaktion

Wie bei allen Gasphasenreaktionen bilden sich Übergangskomplexe, die je nach Affinität der beteiligten Reaktionspartner erhalten bleiben oder zerfallen. In Abhängigkeit vom verwendeten Reaktandgas lassen sich einer oder mehrere dieser Prozesse heranziehen, um die beobachteten Produktionen zu erklären.

2.2.2.1 Protonenübertragung

Zur Bildung von positiven Ionen durch Ion-Molekül-Reaktionen wird die Protonenübertragungsreaktion (Protonierung) am häufigsten angewendet. Die Protonierung des Analyten führt stets zur Bildung eines Quasimolekülions MH^+ , welches oft Ursprung einer meist unerwünschten Fragmentierung ist. Die Protonenübertragungsreaktionen können in Analogie



zu Reaktionen in der kondensierten Phase als Brønsted-Säure-Base-Reaktionen aufgefaßt werden.⁸³ Daher kann die Protonenübertragung nur eintreten, wenn die Protonenaffinität PA des Analytmoleküls M größer ist als die Protonenaffinität des Reaktandgases RH .

Die Protonenaffinität ist als Reaktionsenthalpie ΔH° der folgenden Gleichung 2.60 definiert:⁸⁴



Die Übertragung der Protonen ist stets ein exothermer Prozeß. Ist die Differenz (Exothermizität) der PA -Werte von Analytmolekül und Reaktandgas groß und kann diese Energiedifferenz nicht in ausreichendem Maße über das Analytmolekül verteilt werden, so

bestimmt diese die Stabilität der Quasimolekülonen MH^+ . Für das Ausmaß einer möglichen Fragmentierung ist neben der Exothermizität die Temperatur des Reaktandgases entscheidend, da sie stets Energiebeiträge zur jeweiligen inneren Energie der Molekülonen liefert. Die Reaktionen verlaufen über Kollisionskomplexe, deren Lebensdauer ebenfalls von der Temperatur beeinflusst wird. So bilden sich neben dem Quasimolekülion oft Anlagerungsprodukte (Addukte) des Reaktandgases in wechselnder Konzentration.

Als Reaktandgase werden in der Regel Methan, Isobutan oder Ammoniak verwendet (Tab. 2-1). Methan gilt im Bezug auf Fragmentierungsverhalten organischer Moleküle (Spektren ähneln EI-Spektren) und Selektivität als „hartes“ CI-Gas. Im Gegensatz dazu gelten Isobutan und insbesondere Ammoniak als „weiche“ CI-Gase. Diese bilden neben MH^+ oft Addukte der Masse $[M+57]^+$ für Isobutan und $[M+18]^+$ bzw. $[M+35]^+$ für Ammoniak. Ammoniak neigt gegenüber den meisten Analyten zur Adduktbildung.

Tab. 2-1: Protonenaffinitäten einiger Reaktandgase und ausgewählter organischer Verbindungen.⁸⁵

Reaktandgas/ org. Verbindung	Protonenaffinität [kJ mol ⁻¹] (298 K)	Reaktandgas/ org. Verbindung	Protonenaffinität [kJ mol ⁻¹] (298 K)
H ₂	422,3	CH ₃ CH ₂ CHO	786,0
CH ₄	543,5	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	786,5
C ₂ H ₆	596,3	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	789,2
i-C ₄ H ₁₀	677,8	(CH ₃) ₂ O	792,0
C ₂ H ₄	680,5	CH ₃ CH ₂ COOH	797,2
H ₂ O	691	(CH ₃) ₂ CO	812,0
H ₂ S	705	CH ₃ COOCH ₃	821,6
CH ₂ O	712,9	CH ₃ CH ₂ COOCH ₃	830,2
HCOOH	742,0	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	836,4
CH ₃ OH	754,3	NH ₃	853,6
CH ₃ CHO	768,5	HOCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	874,8
CH ₃ CH ₂ OH	776,4	CH ₃ NH ₂	899,0
HCOOCH ₃	782,5	(CH ₃) ₂ NH	929,5
CH ₃ COOH	783,7	(CH ₃) ₃ N	948,9

2.2.2.2 Hydrid-Abstraktion

Bei der Erzeugung des Reaktandgasplasmas können je nach CI-Gas Ionenarten entstehen, die eine Hydridionenaffinität besitzen. In Analogie zur Protonenübertragung verläuft die Hydrid-Abstraktion exotherm, wenn das Reaktandgasion eine höhere Hydridaffinität besitzt als das Analytmolekül. Da die neue Bindung am später neutralen CI-Gasion geknüpft wird, wird die freiwerdende Reaktionsenthalpie größtenteils von diesem aufgenommen. Dieser Reaktionstyp



führt zum Beispiel zur Bildung des Hauptplasmaions $t\text{-C}_4\text{H}_9^+$ bei der $i\text{-Butan-Cl}$ ⁸⁶ oder zur Hydrid-Abstraktion aus Alkylketten durch das im Methanplasma enthaltene C_2H_5^+ -Ion.

Oft lassen sich neben der erwünschten Protonenübertragungsreaktion auch Hydrid-Abstraktionen im Massenspektrum beobachten. Bei langkettigen Kohlenwasserstoffen mit funktionellen Gruppen erfolgt nicht selten an der Kohlenwasserstoffkette die Hydrid-Abstraktion und an der funktionellen Gruppe die Protonierung, so daß neben MH^+ auch $[\text{M-H}]^+$ zu finden ist.

2.2.2.3 Ladungsaustausch

Beim Ladungsaustausch bzw. bei der Ladungsübertragung erfolgt die Ionisierung des Analytmoleküls M durch den Transfer eines Elektrons vom Reaktandgasion R^+ :



Wie bei der Elektronenstoß-Ionisation, ist die Elektronenzahl der beteiligten radikalischen Ionen stets ungerade. Oft führt die auftretende Fragmentierung zu Ionen wie in einem EI-Spektrum. Der Grad der Fragmentierung wird durch das Ionisationspotential IP des Reaktandgases bestimmt.⁸⁷ Der Ladungsaustausch verläuft exotherm, wenn die Elektronenaffinität EA des Analyten kleiner ist als die des Elektronendonators R bzw. wenn die Rekombinationsenergie RE des Reaktandgasions größer ist als das Ionisationspotential des Analyten. Die Rekombinationsenergie ist als Reaktionsenthalpie ΔH° in Gleichung 2.63 definiert als:



Daher gilt für die Reaktionsenthalpie der Gleichung 2.62 $\Delta H = IP(\text{M}) - RE(\text{R}^+)$. Der Großteil der organischen Verbindungen sowie die meisten Edelgase (Argon, Krypton, Xenon) und Inertgase besitzen ein IP von 15 eV und kleiner.⁸⁸ Aus diesem Grund lassen sich sonst inerte Gase zur Ionisation von Analytmolekülen einsetzen.

Je nach der Reaktionsteilnehmer unterscheidet man zwischen einem symmetrischen Ladungsaustausch ($\Delta H = 0$) zwischen gleichen und einem unsymmetrischen Ladungsaustausch ($\Delta H \neq 0$) zwischen verschiedenen Reaktanden.⁸⁹ In Analogie zu Reaktionen in der kondensierten Phase werden die Ladungsaustauschprozesse oft als Redox-Reaktionen bezeichnet.⁸³

2.2.2.4 Anlagerungsreaktion

Bei vielen Molekülen sind Ionenübertragungsreaktionen (Protonenübertragung- und Hydrid-Abstraktion) thermodynamisch ungünstig. In solchen Fällen können die Analytmoleküle mit dem Reaktandgas Assoziations- bzw. Clusterbildungsreaktionen auf der Basis von asymmetrischen Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Ein verstärktes Auftreten solcher Addukte wird beobachtet, wenn sich die Protonenaffinität des Reaktandgases oberhalb des Analyten befindet. Hohe Reaktandgasdrücke, wie sie in der Ionenquelle bei der CI vorherrschen, begünstigen die Adduktbildung durch Kollisionsstabilisierung mittels Neutralteilchen (z.B. X = He):



Tritt keine Kollisionsstabilisierung ein, zerfallen die Edukte. Bei niedrigen Reaktandgasdrücken ist die Rückreaktion der Gleichung 2.64 bevorzugt.^{86,90}

Diese Adduktbildung kann ebenfalls mit einer Lewis-Säure-Base-Reaktion verglichen werden. So entstehen zum Beispiel bei Verwendung von Ammoniak als Reaktandgas neben NH_4^+ auch NH_3 -Solvatationsprodukte $NH_4^+(NH_3)_n$ $n = 1, \dots, 20$ mit abnehmender Signalintensität. Diese Ammoniumcluster können ihrerseits mit dem Analytmolekül Addukte der Reihenfolge $[M+18]^+$, $[M+35]^+$, $[M+52]^+$ etc. bilden.

2.2.3 Negative chemische Ionisation

Die Erzeugung von negativen Ionen kann durch Ladungstransfer, Abstraktion azider Wasserstoffatome oder Anlagerung thermischer Elektronen erfolgen.

2.2.3.1 Ladungsübertragung

Zur Ladungsübertragung zwischen den Reaktionspartnern kommt es, wenn die Elektronenaffinität EA des Analyten M größer ist als die des Elektronendonators R. In der Praxis sind



diese Ladungstransferreaktionen nur von geringer Bedeutung, da sie bisher nur wenig untersucht wurden. Zwar wurden neben einfachen Ladungsübertragungsreaktionen auch Reaktionen von Nitroaromaten sowie NO_2 publiziert,⁹¹ aber dies verhalf dieser Technik nicht zum Durchbruch.

2.2.3.2 Protonenabstraktion

Im Gegensatz zur Protonenübertragungsreaktion in der PCI, erfolgt bei der Protonenabstraktion die Protonenübertragung vom Analytmolekül zum Reaktandgas. Alle Substanzen mit azidem Wasserstoff wie z. B. Alkohole, Phenole, Ketone, Säuren werden auf diese Weise zugänglich.



Die Protonenabstraktion kann nur ablaufen, wenn die PA des Reaktandgasions größer ist als die der korrespondierenden Base des Analytmoleküls. Als Reaktandgasion wird meist eine starke Base gewählt, z. B. H^- , NH_2^- , OH^- und CH_3O^- .⁹²

Die Protonenabstraktionsreaktion gewinnt in Ionisationsstudien zunehmend an Bedeutung, da neben der hohen Effizienz die Bildung der $(M-H)^-$ -Ionen wertvolle molekulare Masseninformationen liefert. So lassen sich z. B. mit OH^- , dessen PA recht hoch ist, Protonen zahlreicher organischer Moleküle mit einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit entfernen.

2.2.3.3 Anlagerungsreaktionen

Die Anlagerungsreaktion tritt analog zu den positiven Ionen auch bei negativen Ionen auf. Daher werden negative Ionen (Analyt) in Anwesenheit von polaren Molekülen wie z. B.



Wasser solvatisiert. Die Adduktbildung kann neben einer Assoziation bei schwachen Basen zu einer neuen kovalenten Bindung führen. Die gebildeten Ionen sind stabiler als vergleichbare Assoziate. Desweiteren können diese Assoziate beim Durchlaufen einer Substitutionsreaktion, vergleichbar zu einer S_N2 -Reaktion in Lösung, ebenfalls stabile Ionen bilden.

2.2.3.4 Elektronen-Einfang-Reaktion

Der Elektroneneinfang zur Bildung negativer Ionen ist das am häufigsten genutzte NCI-Ionisationsverfahren. Für einen erfolgreichen Elektroneneinfang sind langsame (thermische) Elektronen notwendig. Die thermische Energie dieser Elektronen beträgt bis zu 15 eV.



Bei höheren Energien kommt es zum Einfang von Elektronen mit anschließender Dissoziation. Da die Elektronen im CI-Plasma eine wesentlich höhere Mobilität besitzen als mögliche schwerere positive Reaktandionen, ist der Elektroneneinfang als Ionisationsmethode

bis zu 1000fach empfindlicher als Ionen-Molekül-Reaktionen. So können für Substanzen mit hoher Elektronenaffinität höhere Empfindlichkeiten erreicht werden als durch die PCI. Insbesondere Substanzen mit einem hohen Anteil an Halogenen oder Nitrogruppen liefern einen hohen NCI-Response. In der Praxis wird daher die Elektroneneinfangreaktion für die Detektion von polychlorierten Kohlenwasserstoffen im Spurenbereich eingesetzt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Einsatz der Fast-GC zur Bestimmung von fettchemischen Produkten

Für den Einsatz der schnellen Gaschromatographie zur Bestimmung von Fettalkoholen, Fettsäuren und Fettsäuremethylestern waren in dieser Arbeit eine Reihe von Untersuchungen notwendig. Dazu zählte die Auswahl geeigneter Trennsäulen und eines geeigneten Trägergases sowie die Anwendung eines Temperaturprogrammes und eines modifizierten Injektionssystems. Abschließend erfolgte eine Erprobung der entwickelten Fast-GC im Prozeß.

3.1.1 Aufbau des Gaschromatographen

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, Fast-GC-Methoden auf die in der Prozeßüberwachung eingesetzten Routine-Gaschromatographen der Firma Siemens (SiChromat 1 und RGC 202 Edition II) zu übertragen. Diese bestehen aus folgenden Bauelementen: Dosiereinheit (Dosierstößel, Siemens), Trennsäule, Detektor (FID) und Integrator bzw. Computer zur Datenerfassung.

Die flüssige Probe, z. B. Fettalkoholgemisch mit wechselnder Zusammensetzung, wird durch einen pneumatisch angetriebenen Dosierstößel in den Gaschromatographen injiziert (siehe Abb. 3-21). Die Trennsäule, das wichtigste Bauelement des Routine-Gaschromatographen, sollte eine vollständige Trennung der Hauptkomponenten und kurze Analysenzeiten ermöglichen. Säulenschaltungen (Rückspülung, „Live“-Schaltung, Heart-Cut, multidimensionale Trennung) lassen auch den Betrieb von mehreren Säulen in einem Gaschromatographen zu.⁹³ Aus Gründen der Zuverlässigkeit und Wartungsfreundlichkeit werden einfache Trennsysteme bevorzugt.

Da es sich bei den zu analysierenden fettchemischen Produkten um kohlenwasserstoffähnliche Verbindungen handelt, können diese mit einem FID bestimmt werden. Die auf diese Weise ermittelten Peakflächen korrelieren mit dem gesuchten Gehalt der Einzelkomponenten in den fettchemischen Proben. Durch die hohe Empfindlichkeit des FID ist sowohl der Einsatz in der Prozeß- als auch in der Produktanalytik möglich.

3.1.2 Verwendung von Mikrokapillarsäulen

Bei der Übertragung konventioneller GC-Methoden auf die Bedingungen der Fast-GC sind einige Forderungen zu berücksichtigen: Die Elutionsreihenfolge der Komponenten sollte nicht verändert werden, so daß eine erneute und aufwendige Identifizierung von Peaks nicht wiederholt werden muß. Weiterhin müssen das Temperaturprogramm und der Trägergasdruck am Säuleneingang (Säulenkopf) auf die neuen Säulenabmessungen, das Phasenverhältnis

(Verhältnis der Volumina der stationären und mobilen Phase) sowie den Trägergastyp abgestimmt werden.

In Tab. 3-1 sind die Säulencharakteristika der gängigsten Kapillarsäulen zusammengestellt. In diesem Zusammenhang finden sich in der Literatur oft die vom Innendurchmesser abhängigen Begriffe wie Microbore (0,05 - 0,15 mm), Capillary (0,18 - 0,32 mm) und Megabore (0,45 - 0,53 mm).

Tab. 3-1: Säulencharakteristika.

Säulen ID [mm]	Theoretische Bodenzahl pro Meter	Kapazität pro Komponente [ng]	Split- Verhältnis ^a	Betriebsdruck [bar] ^b	He-Fluß bei 100°C [ml min ⁻¹] ^b	Totzeit [min] ^b
0,05	17200	5-6	10718	6,32	0,23	0,20
0,10	8600	18-22	1339	2,76	0,45	0,44
0,15	5800	44-53	396	1,61	0,68	0,72
0,20	4300	76-92	166	1,07	0,91	1,06
0,25	3400	120-140	85	0,76	1,14	1,47
0,32	2700	190-230	40	0,51	1,45	2,16
0,45	1900	360-440	14	0,28	2,05	3,86
0,53	1600	500-600	8	0,21	2,41	5,18

^a Für eine Injektionsmenge von 0,2 µl im Normalbetrieb. ^b Säulenlänge entspricht ID x 100000

Tab. 3-1 ermöglicht einen ersten Überblick über die Anforderungen und Möglichkeiten von kommerziell erhältlichen Trennsäulen. Auffallend sind die hohen Effizienzen (Bodenzahl pro Meter) und Split-Verhältnisse der Mikrokapillarsäulen (Microbore). So hat eine Trennsäule mit 0,10 mm Innendurchmesser (ID) etwa die 3-fache Effizienz gegenüber einer Standard-Säule mit 0,32 mm ID. Diese höhere Effizienz kann durch eine Verkürzung der Trennsäulen (siehe Kapitel 2.1.3, Seite 20) gegen eine kürzere Analysendauer getauscht werden. Um eine Überladung der Trennsäulen zu vermeiden (beschränkte Probenkapazität), sind bei den Mikrokapillarsäulen hohe Split-Verhältnisse am Injektor einzustellen. Bei einer Säule mit 0,05 mm ID ist so ein Split-Verhältnis von etwa 1 : 10700 erforderlich, was einen geräuschvollen Split-Fluß von 2460 ml min⁻¹ verursacht. Bei solchen Split-Flüssen treten bei der Verwendung von Standard-Split-Injektoren große Diskriminierungen während der Injektion auf, mit dem Ergebnis, daß geringere Mengen der hochsiedenden Probenbestandteile auf die Trennsäule gelangen.

Die niedrigen Flußraten der Mikrokapillarsäulen sind prädestiniert für einen Gebrauch in der GC/MS, da diese kein Problem für das Pumpensystem des Massenspektrometers darstellen. Zusätzlich wird durch das Vakuum der Betriebsdruck innerhalb oder gegen Ende der Kapillare herabgesetzt, so daß eine höhere Effizienz entsteht. Die Totzeit steht im direkten Zusammenhang mit der Retentionszeit (siehe Kapitel 2.1, Seite 11). Beim Übergang von 0,32 mm zu 0,10 mm ID kommt es zu einer Verringerung der Totzeit um den Faktor 5, und entsprechendes ist für die Retention zu erwarten. Bei einer derartigen Verkürzung der

Retentionszeit kommt der Injektion und der Detektion eine wichtige Rolle zu, um die geforderte Auflösung zu erreichen. Ist die Injektion zu langsam oder die Datenrate bei der Detektion von sehr schmalen Peaks zu gering, so kommt es zu einer unerwünschten Bandenverbreiterung. Aus diesem Grund sollten Inlet-Liner von 1 mm ID und Injektionsintervalle von < 250 ms für einen Split-Splitless-Injektor oder eine Kombination von Kryofokussierung und ultraschneller Thermodesorption eingesetzt werden. Die Detektoren müssen speziell für geringe Kapillarflüsse entwickelt sein. Die zusätzliche Verwendung von Make-up-Gas reduziert das Totvolumen des Detektors und kompensiert die geringen Kapillarflüsse. Die durchschnittlichen Peakbreiten erreichen Werte von < 1 s und erfordern somit Abtastraten von 200 Hz.

3.1.3 Kapillarsäulen mit unpolaren stationären Phasen

Um die Vorteile der schnellen GC für die bestehende Prozeß- und Produktanalytik von fettchemischen Produkten nutzen zu können, wurden – wegen der besseren Handhabbarkeit – zu Beginn der Untersuchungen Kapillarsäulen mit unpolaren stationären Phasen zur Trennung der Fettalkohole (FA) verwendet. Grundlage bildeten dabei die in der etablierten Prozeßgaschromatographie eingesetzten Standardtrennsäulen wie beispielsweise die DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm; 5 % Diphenyl-, 95 % Dimethyl-Polysiloxan) von J&W (Jennings und Wohleb). Die GC-Trennung einer typischen Mischung nativer Fettalkohole (Octanol bis Octadecanol) auf einer solchen Standardsäule ist in Abb. 3-1 dargestellt.

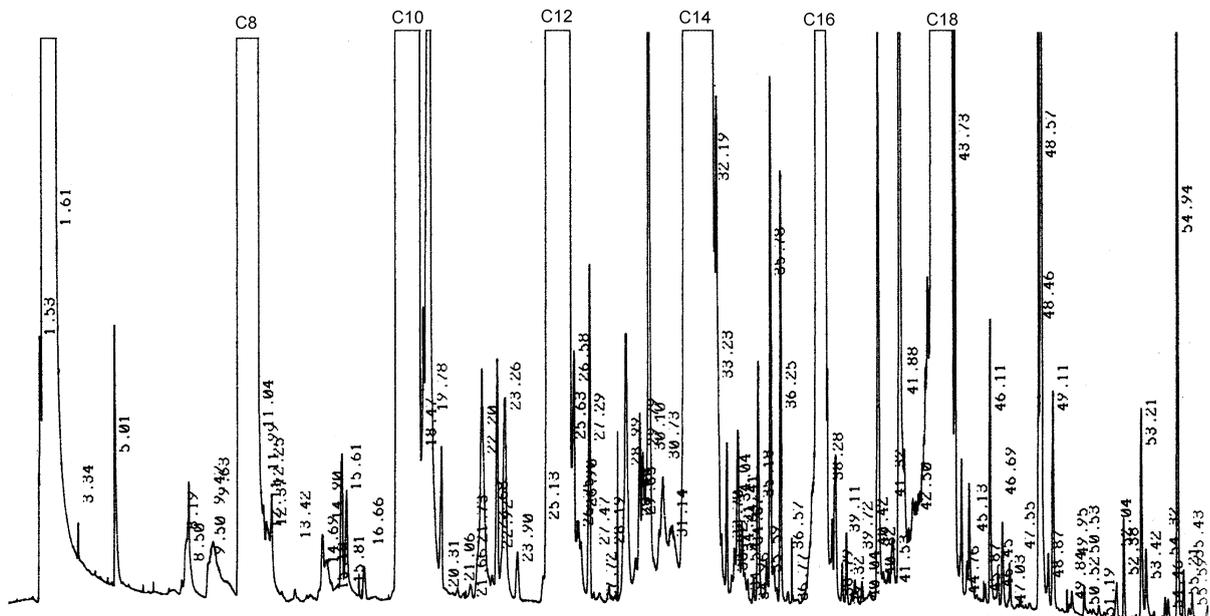


Abb. 3-1: Trennung einer typischen Fettalkoholmischung (technisches Produkt, Octanol bis Octadecanol) mit einer Kapillarsäule DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm); Lösungsmittel: Methanol; Trägergas: 0,65 bar Helium; Temperaturprogramm: 50 °C / 4 °C min⁻¹ / 310 °C.

Zur Ermittlung der Trennung von Haupt- und Nebenkomponenten wurde bei leicht überladener Säule gearbeitet (Abb. 3-1 und nachfolgende Chromatogramme). Aus diesem Grund erscheinen die Hauptkomponenten als breite und abgeschnittene Peaks.

Die Verwendung von 10 m x 0,10 mm ID Kapillarsäulen zur Auftrennung von Fettsäuremethylestern (FSME) ist seit langem bekannt,⁹ so daß der Einsatz einer solchen Mikrokapillarsäule auch für Fettalkohole erfolgversprechend erschien. Für eine erste Prognose der einzusetzenden Methode wurde die von Hewlett-Packard (Agilent) entwickelte und kostenlos erhältliche Software „GC Method Translator“ verwendet.^{94,95} Nach Eingabe der im Prozeß relevanten Parameter (Abb. 3-1) und Wahl der entsprechenden Dimensionen der Mikrokapillarsäule, wurde für den günstigsten Fall eine Zunahme der Analysengeschwindigkeit um Faktor 8 ermittelt (siehe Tab. 3-2). Die erhaltenen Werte sind ein erster Anhaltspunkt für den Einsatz der Fast-GC in der Prozeßanalytik. Es ist erkennbar, daß die Temperaturprogramme ($< 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) und Druckeinstellungen nicht mehr verwendet werden können. Für die Auftrennung der Alkoholmischungen wurde daher von dem üblichen Temperaturprogramm, welches im Prozeßbetrieb noch Verwendung findet, abgerückt.

Tab. 3-2: Mit Hilfe der Software „GC Method Translator“ ermittelte Parameter für eine Fast-GC-Trennsäule (Geschwindigkeitszunahme: Faktor 8).

	Standardkapillarsäule ^a	Mikrokapillarsäule ^b
	30 m x 0,25 mm x 0,25 μm	10 m x 0,10 mm x 0,10 μm
Einlaßdruck Helium [bar]	0,65	4,10
Flußrate [ml min^{-1}]	0,72	0,80
Temperaturprogramm	50 $^\circ\text{C}$ / 4 $^\circ\text{C min}^{-1}$ / 310 $^\circ\text{C}$	50 $^\circ\text{C}$ / 32,3 $^\circ\text{C min}^{-1}$ / 310 $^\circ\text{C}$
Split für 0,5- μl -Probe	1 : 25	1 : 444

^a Original-Methode. ^b Transfer-Methode

Der Gaschromatograph Siemens SiChromat 1, der für die Ausarbeitung von Fast-GC-Methoden zur Verfügung stand, besitzt eine programmierbare Heizrate von maximal $25 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (Abb. 3-2). Da bei dieser Heizrate Trennleistung und Analysenzeit noch nicht optimal sind, wurde ein automatisch ablaufender Heizvorgang (50 bis 310 $^\circ\text{C}$) verwendet, welcher eigentlich nur zum schnellen Erreichen einer gewählten Temperatur vorgesehen ist.

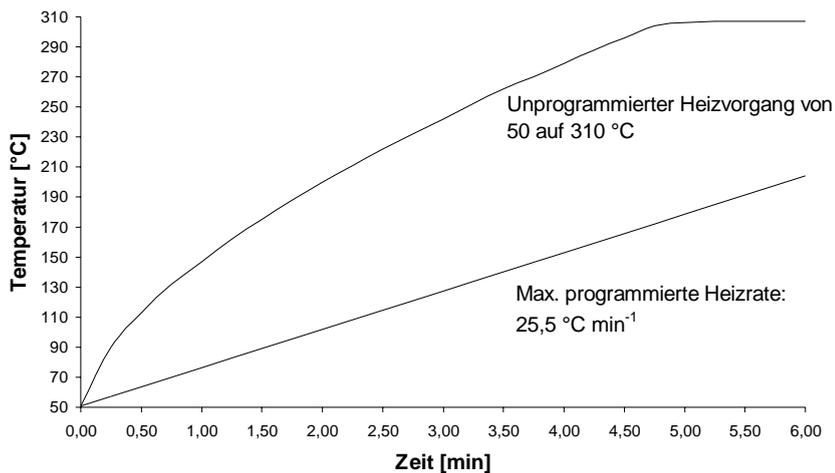


Abb. 3-2: Vergleich der Heizraten des Siemens SiChromat 1.

Zu Beginn beträgt die Steigerungsrate etwa 70 °C min^{-1} und ab 130 °C etwa 40 °C min^{-1} . Das Temperaturprofil (Abb. 3-2) erwies sich als reproduzierbar und optimal für eine Auftrennung eines Fettalkoholgemisches (Octanol bis Octadecanol) bei Verwendung von Helium oder Stickstoff als Trägergas (vgl. Abb. 3-3). Für Wasserstoff läßt sich dieses

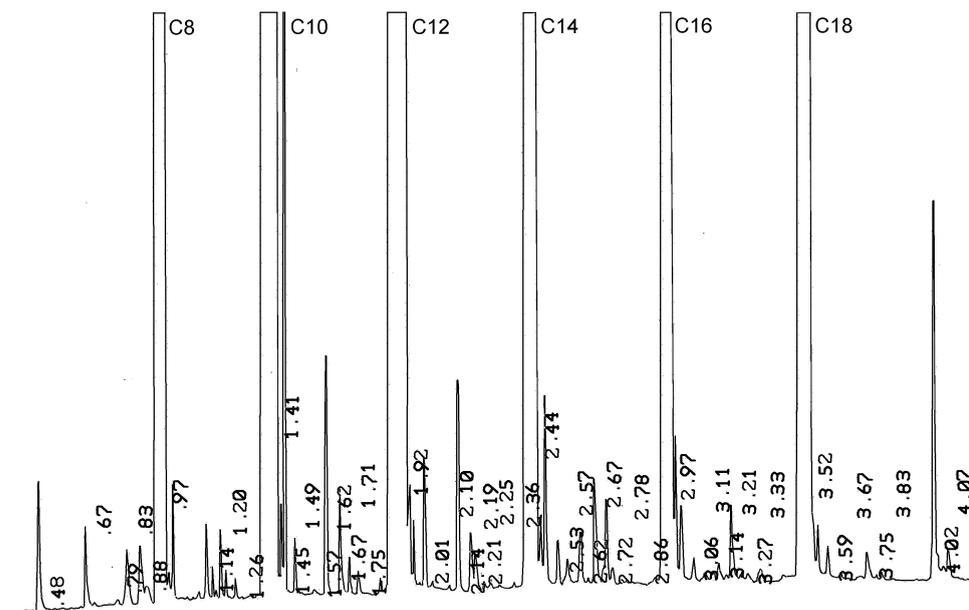


Abb. 3-3: Ausschnitt der Trennung einer Fettalkoholmischung (technisches Produkt, Octanol bis Octadecanol) mit einer Mikrokapillarsäule HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 µm); Injektion der unverdünnten Probe: 1 µl; Split: 430 ml min⁻¹; Trägergas: 3,00 bar Stickstoff; Temperaturprogramm: 75 °C bis 310 °C automatischer Heizvorgang.

Temperaturprogramm nur eingeschränkt anwenden, da aufgrund seiner Viskosität eine annähernd doppelt so große Heizrate ($> 120\text{ °C min}^{-1}$) für eine optimale Trennung notwendig wäre. Diese Heizrate kann aber nur von sehr wenigen kommerziellen Gaschromatographen erreicht werden. Weiterhin birgt der Einsatz von Wasserstoff in der GC-Prozeßanalytik ein

nicht abschätzbares Gefahrenpotential beim Auftreten von Leckagen in den Gaszuleitungen oder bei einem Bruch der Trennsäule.

In Abhängigkeit von der stationären und mobilen Phase sowie der Temperatur besitzt die hier eingesetzte HP-5 Fast-GC-Kapillare 50.000 bis 100.000 Böden. Zur Bestimmung der Effizienz wurde in der vorliegenden Arbeit Hexadecanol bei 220 °C verwendet. Hexadecanol besitzt aufgrund seiner zentralen Lage im Gesamtchromatogramm (Fettalkohole und Wachsester) die Eigenschaft einer Indikator- oder Markierungssubstanz, mit deren Hilfe sich Veränderungen an den Einstellungen und Auswirkungen auf die Trennung schnell überprüfen lassen. Abb. 3-4 zeigt für Hexadecanol die für die Trägergase Stickstoff, Helium und Wasserstoff ermittelten Bodenhöhen als Funktion der mittleren linearen Strömungsgeschwindigkeit. Tab. 3-3 gibt die Kurven-Parameter sowie die theoretischen Werte im Effizienzoptimum an, wie sie sich aus den Kurven in Abb. 3-4 ergeben. Erwartungsgemäß ist Stickstoff effizienter als Helium und Wasserstoff.^{96,97} Die Differenz der Minima zwischen dem niedrigsten Wert (Stickstoff) und dem höchsten

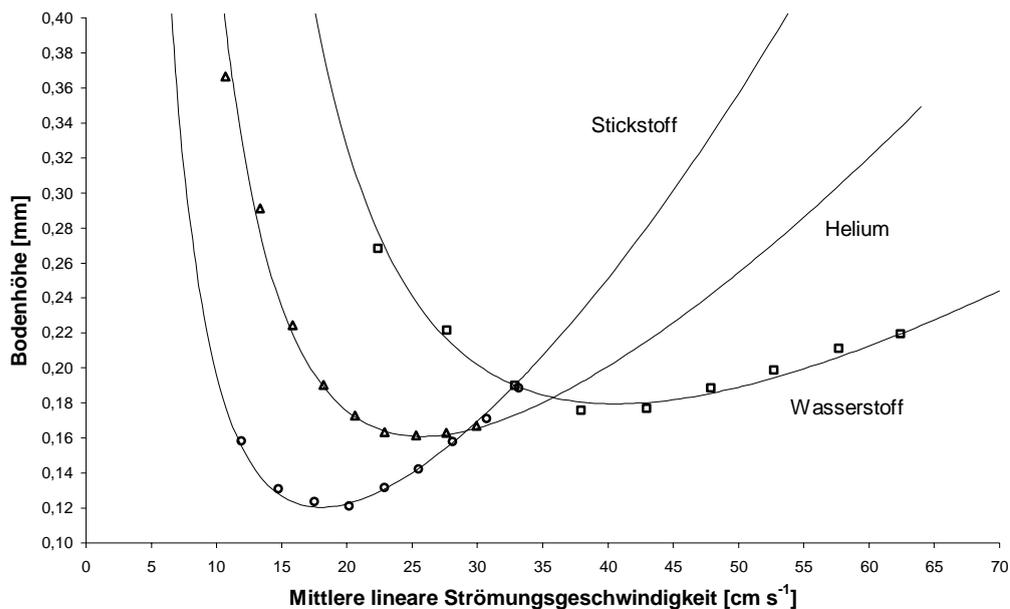


Abb. 3-4: Ermittelte Bodenhöhe als Funktion der mittleren linearen Strömungsgeschwindigkeit für Hexadecanol und eine HP-5-Säule (10 m x 0,10 mm x 0,10 µm); Temperatur: 220 °C; Split-Fluß: 450 ml min⁻¹.

Wert (Wasserstoff) liegt bei 30 %. Es ist gut erkennbar, daß der ansteigende Teil der Kurve für Wasserstoff weniger steil ist als für Stickstoff und Helium. Die Unterschiede in der Bodenhöhe können durch eine etwas längere Säule ausgeglichen werden. Die Tatsache, daß bei einer höheren Gasgeschwindigkeit gearbeitet werden kann, macht Wasserstoff für die Fast-GC so interessant, da gegenüber Stickstoff und Helium eine Geschwindigkeitszunahme um den Faktor zwei zu erwarten ist.⁹⁸ Das Auftreten von drei Schnittpunkten bzw. eines Schnittpunktbereiches zwischen 30 und 35 cm s⁻¹ ist für diesen Typ von Kapillarsäulen

charakteristisch (vgl. Abb. 3-4). Da die Helium-Kurve durch die Kurven von Stickstoff und Wasserstoff eingeschlossen wird, kann durch diese beiden Gase der gesamte

Tab. 3-3: Parameter der Kurven in Abb. 3-4 für Hexadecanol bei 220°C; Säule: HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 µm).

		Trägergas		
		Stickstoff	Helium	Wasserstoff
B	[mm cm ² s ⁻²]	16,5	41,4	110,9
C_1	[mm s ² cm ⁻²]	9,81·10 ⁻⁵	3,86·10 ⁻⁵	1,36·10 ⁻⁵
C_2	[mm s cm ⁻¹]	2,10·10 ⁻³	2,83·10 ⁻³	2,21·10 ⁻³
D_m	[cm ² s ⁻¹] ^a	0,053	0,142	0,173
D_s	[cm ² s ⁻¹] ^b	6,1·10 ⁻⁸	5,4·10 ⁻⁸	7,1·10 ⁻⁸
k^c		1,860	1,805	1,603
H_{\min}	[mm]	0,121	0,161	0,179
\bar{u}_{\min}	[cm s ⁻¹]	18,0	25,8	40,6

^a Ermittelt aus B und C_1 der Blumberg-Gleichung.

^b Ermittelt aus C_2 der Blumberg-Gleichung.

^c Ermittelt aus C_1 und C_2 der Blumberg-Gleichung.

Gasgeschwindigkeitsbereich abgedeckt werden. Die mittlere Stellung von Helium wird deutlich beim Vergleich der Gasviskositäten bei 220 °C (N₂: 255,4 µP, He: 273,9 µP, H₂: 125,2 µP) sowie der Diffusionskoeffizienten von Hexadecanol in der mobilen Phase (siehe Tab. 3-3). Helium besitzt eine mit Stickstoff vergleichbare Viskosität η und einen mit Wasserstoff vergleichbaren D_m -Wert. Beide Größen kommen als Quotient in den Koeffizienten B und C_1 der Blumberg-Gleichung 2.10 vor und sind daher ausschlaggebend für den Verlauf der H/\bar{u} -Kurven.

Bei der theoretischen Beschreibung des Trennvorganges (siehe Kapitel 2.1.1) werden stets Gasvolumina in der Säule entsprechend der Kompressibilität des Trägergases korrigiert. Der Druckeinfluß auf die Verteilung und die Kinetik des Stoffaustausches zwischen den Phasen bleibt hierbei unberücksichtigt. Weder die Zustandsgleichung eines idealen Gases noch das Henrysche Gesetz dürften unter diesen Bedingungen exakt gültig sein. Aus diesem Grund wurden bei der Bestimmung der H/\bar{u} -Kurven der HP-5 Mikrokapillarsäule (Abb. 3-4) die Kapazitätsfaktoren k für die jeweiligen Fettalkohole und Trägergase ermittelt. Aus dem bekannten Ausdruck für die Gesamt- bzw. Bruttorententionszeit t_R folgt für den Kapazitätsfaktor:

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} = t_R \cdot \frac{\bar{u}}{L} - 1 \tag{3.1}$$

Hierin bedeutet t_M die Totzeit, L die Trennsäulenlänge und \bar{u} die mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases. Um eine eventuelle Druckabhängigkeit der Kapazitäts-

faktoren zu überprüfen, wurden für Stickstoff die so ermittelten k -Werte gegen den entsprechenden Einlaßdruck aufgetragen (Abb. 3-5). Die entsprechende Abhängigkeit für Wasserstoff und Helium ist im Anhang (Abschnitt 5.2.3) in den Abb. 5-1 und 5-2 dargestellt.

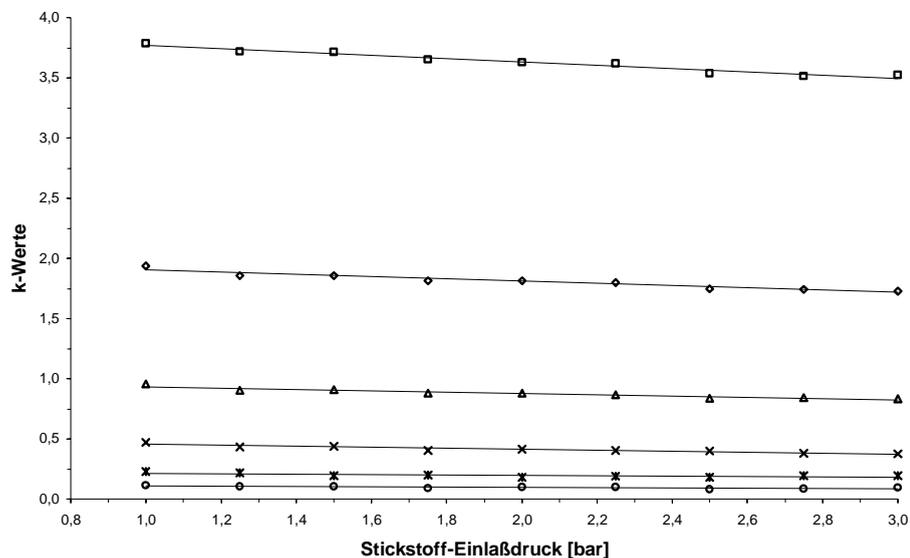


Abb. 3-5: Abhängigkeit der k -Werte vom mittleren Einlaßdruck; HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 µm); Trägergas: Stickstoff; Säulentemperatur: 220 °C; in aufsteigender Reihenfolge geradzahlige Fettalkohole von Octanol bis Octadecanol.

In Tab. 3-4 sind die jeweiligen maximalen und minimalen k -Werte für die geradzahligen Fettalkohole von Octanol bis Octadecanol in Abhängigkeit vom Trägergas Helium, Stickstoff und Wasserstoff aufgelistet. Anhand der experimentell ermittelten Daten wird deutlich, daß entgegen der verbreiteten Auffassung der Kapazitätsfaktor eine Druckabhängigkeit zeigt.

Tab. 3-4: k -Werte der Fettalkohole (Octanol bis Octadecanol) im Bereich von 1 - 3 bar Helium; 220 °C.

Trägergas	k -Werte					
	Octanol	Decanol	Dodecanol	Tetradecanol	Hexadecanol	Octadecanol
Wasserstoff	0,078 / 0,056	0,159 / 0,135	0,333 / 0,267	0,774 / 0,677	1,657 / 1,536	3,412 / 3,195
Helium	0,113 / 0,079	0,227 / 0,172	0,486 / 0,371	0,977 / 0,832	1,972 / 1,760	3,846 / 3,603
Stickstoff	0,109 / 0,086	0,216 / 0,183	0,456 / 0,373	0,935 / 0,823	1,904 / 1,718	3,770 / 3,494

Somit gilt auch in der GC der von der Flüssigchromatographie bekannte Effekt, daß mit steigendem Systemdruck die k -Werte abnehmen.^{99,100} Allerdings ist diese Abhängigkeit geringer. In gleicher Weise wie k nimmt daher auch der Verteilungskoeffizient K mit der Erhöhung des Druckes in der Säule ab. Es gilt:

$$K = k \cdot \beta \tag{3.2}$$

Hierin entspricht β dem Phasenverhältnis, also dem Quotienten aus den Volumina der mobilen und stationären Phase. Da der Kapazitätsfaktor in alle H/\bar{u} -Gleichungssysteme eingeht und indirekt auch für die Berechnung der relativen Retention r und der Retentionsindices I verwendet wird, kann mit der Verbreitung der unterschiedlichsten Varianten der schnellen GC die Druckabhängigkeit der k -Werte nicht länger vernachlässigt werden.

3.1.3.1 Split-Einfluß

Eine extrem kleine Startbandenbreite des Analyten in engen Säulen ist im Falle der gängigen Split-Dosierung nur durch ein großes Split-Verhältnis zu erreichen (Tab. 3-1). Zur Charakterisierung der Trennsäulen mit Split-Injektionssystemen lassen sich Injektionstechniken wie der Dosierstößel (siehe Kapitel 3.1.6.1), der Spritzen-Autosampler oder die Dosierung mit halbautomatischer Spritze einsetzen. Der prozeßnahe Dosierstößel wurde verwendet, da dieser gegenüber den Spritzen-Techniken den Vorteil besitzt, Injektionen von hochsiedenden Gemischen oder Komponenten durchführen zu können, ohne daß es zu einer Verstopfung oder Blockierung von Bauteilen kommt.

Um eine Abkühlung des Injektors durch die großen Split-Flüsse zu vermeiden und so eine gleichmäßige Verdampfung des Analyten zu gewährleisten, wurden zusätzlich mehrere Wicklungen der Trägergaszuleitung um den Injektionsblock gelegt. Die Gruppe der Fettalkohole erfordert hohe Injektionstemperaturen. Alle Injektionen erfolgten bei 340 °C, um einer möglichen Abkühlung durch den Split-Fluß entgegenzuwirken. Die Wirkung des Split-Flusses auf die Bodenhöhe und die Peakfläche von Hexadecanol ist in den Abb. 3-6 und 3-7 dargestellt. In Abb. 3-6 wird deutlich, daß erst bei

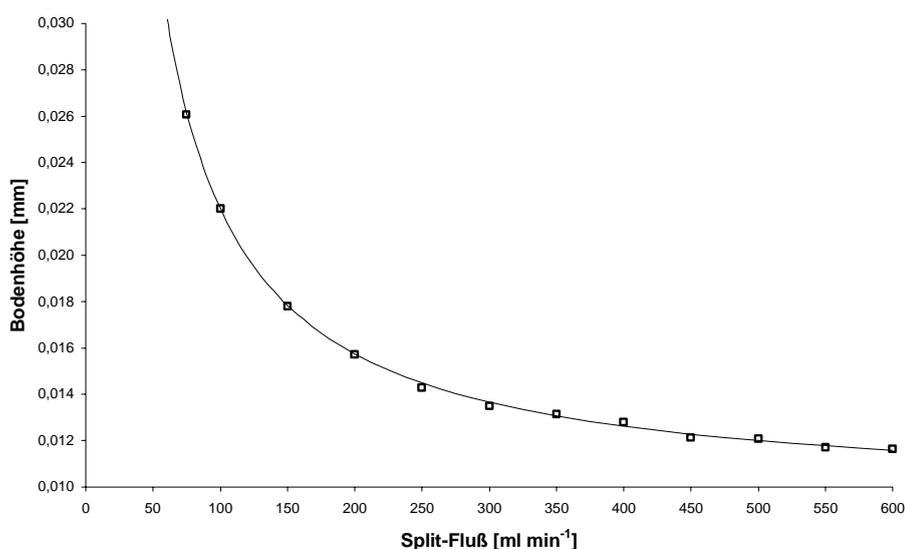


Abb. 3-6: Abhängigkeit der Bodenhöhe vom Split-Verhältnis; 1 mM Hexadecanol; HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 µm); Stickstoff 1,75 bar; Säulentemperatur: 220 °C; Injektionstemperatur: 340 °C.

Split-Flüssen ab ca. 400 ml min⁻¹ für eine Trennsäule mit 10 Meter Länge und 100 µm ID eine minimale Bodenhöhe und damit eine maximale Trennleistung erreicht werden kann. Unter diesen Bedingungen sind die Probenkapazität bzw. die Aufnahmefähigkeit der stationären Phase sowie die Diffusionsvorgänge innerhalb und zwischen den Phasen nahezu optimal. Eine beginnende Überladung äußert sich in einer schlechteren Trennleistung.

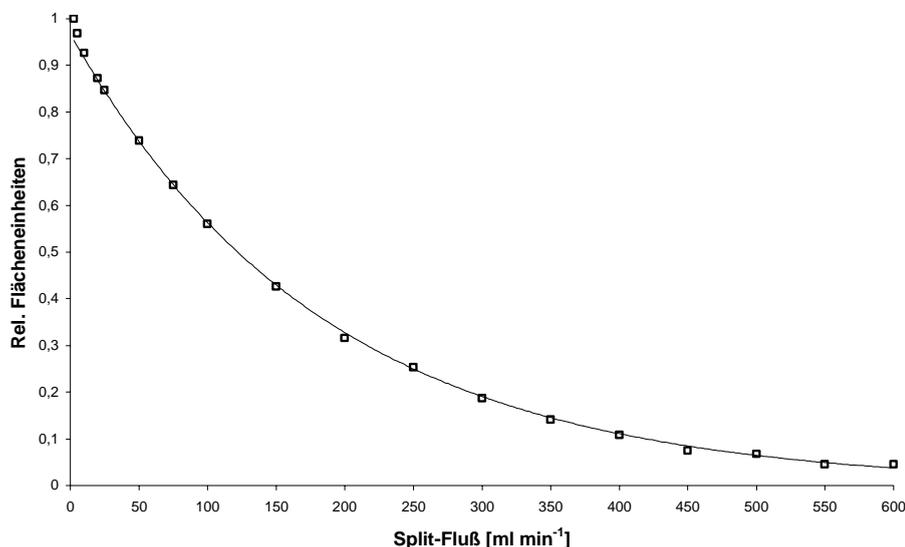


Abb. 3-7: Abhängigkeit der rel. Flächeneinheiten vom Split-Verhältnis; 1 mM Hexadecanol; HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 µm); Stickstoff 1,75 bar; Säulentemperatur: 220 °C; Injektionstemperatur: 340 °C.

Die Split-Leistung des Injektors ist mitentscheidend für den Einsatz der Fast-GC. Der in dieser Arbeit verwendete Split-Injektor mit Dosierstößel und 4 mm ID Quarz-Liner ergab keinen linearen Zusammenhang zwischen dem eingestellten Split-Fluß und der Peakfläche (Abb. 3-7). Aus diesem Grund kann bei einer Verdopplung des Split-Flusses nicht mehr auf eine Halbierung der Injektionsmenge geschlossen werden. Abhilfe könnte hier die Verwendung von Linern mit 1 oder 2 mm-ID liefern, wodurch gleichzeitig das Totvolumen reduziert würde. Bei einer genaueren Untersuchung des Split-Verhaltens zeigte sich, daß unabhängig vom Split-Fluß ein konstantes Verhältnis der Peakflächen der Fettalkohole (Octanol bis Octadecanol, je 1 mM) in Bezug auf Hexanol vorlag (siehe Tab. 5-1, Anhang). So betrug das Verhältnis Octadecanol/Hexanol über alle Split-Einstellungen im Mittel 2,53. Daher kann davon ausgegangen werden, daß bei hohen Spliteinstellungen keine nennenswerte Diskriminierung eintritt.

3.1.3.2 Verwendung von Kapillarsäulen mit ID < 100 µm

Aus den Abb. 3-1 und 3-3 geht hervor, daß die Trennleistung einer 10 m langen Kapillarsäule mit ID = 100 µm mit der einer konventionellen Säule (Länge: 30 m, ID = 250 µm) vergleichbar ist. Vorteile ergeben sich aus der deutlich kürzeren Analysenzeit. Auch bei diesen Säulen lassen sich die Fettalkoholmischungen unverdünnt injizieren (Abb. 3-3 und

3-8). Trotz der Überladung der Kapillare ist bei einer Injektionsmenge von 0,1 µl pro Hauptkomponente und einem Split-Fluß von 430 ml min⁻¹ kaum ein Tailing zu erkennen.

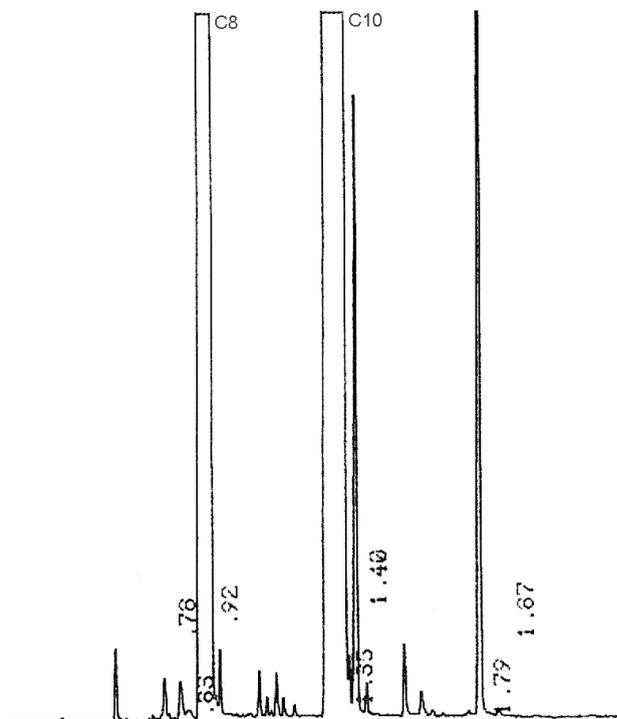


Abb. 3-8: Chromatogramm einer Octanol/Decanol-Mischung; Säule: Hewlett Packard HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 µm); Injektion: 0,2 µl unverdünnte Probe; Split: 430 ml min⁻¹; Trägergas: 3,00 bar Stickstoff; Säulentemperatur: 140 °C.

Auch die für natives Decanol charakteristische Nebenkomponente ist annähernd basisliniengetrennt. Somit ist dieser Säulentyp in der Lage Fettalkoholmischungen unbekannter Zusammensetzung direkt und ohne Verwendung von Lösungsmittel schnell zu analysieren (siehe Kapitel 3.1.3.4).

Inwieweit sich diese Ergebnisse auf Säulen mit kleinerem Innendurchmesser (50, 30 und 25 µm) übertragen lassen, wurde überprüft. Alle Säulen besaßen ein Phasenverhältnis β von 250. Zu Beginn wurde die AT-5-Säule der Fa. Alltech (5 m x 0,05 mm x 0,05 µm) eingesetzt (siehe Abb. 3-9). Wie zu erkennen ist, sinkt aufgrund der Überladung die Trennleistung gegenüber der HP-5 deutlich. Ein größerer Split-Fluß oder der Einsatz von Lösungsmitteln ermöglicht auf Kosten der kleineren Nebensignale eine deutliche Verbesserung der Peakform der Fettalkohole. Der Zeitgewinn beim Übergang von 100 µm zu 50 µm ID beträgt unter diesen Bedingungen nur 5 %, kann aber durch einen höheren Einlaßdruck bei entsprechend schlechterer Trennleistung gesteigert werden. Ähnliche Ergebnisse wurden bei Säulen mit 30 µm und 25 µm ID gefunden (siehe Anhang 5.2.3).

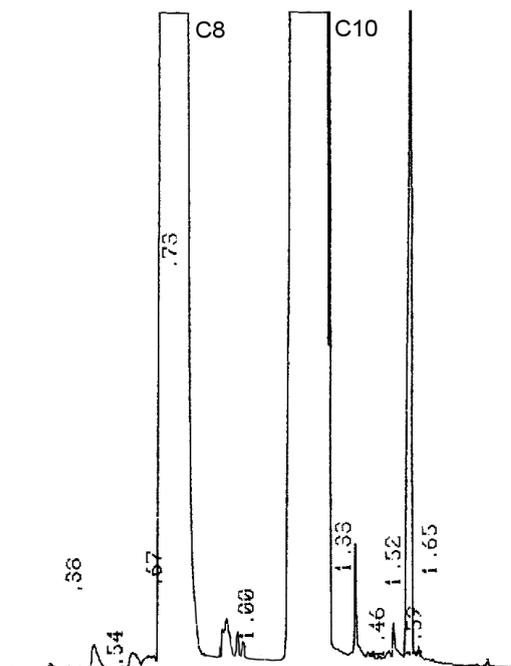


Abb. 3-9: Chromatogramm einer Octanol/Decanol-Mischung; Säule: Alltech AT-5 (5 m x 0,05 mm x 0,05 μm); Injektion: 0,2 μl unverdünnte Probe; Split: 850 ml min^{-1} ; Trägergas: 4,50 bar Stickstoff; Säulentemperatur: 140 $^{\circ}\text{C}$.

Die Hauptursache für die schlechteren Ergebnisse bei Verwendung von Kapillaren mit ID < 100 μm in den Routine-Gaschromatographen SiChromat 1 bzw. SiChromat RGC 202 Edition II begründet. Diese prozeßnahen Gaschromatographen besitzen einen FID mit einer Datenrate von nur 50 Hz. Bei dieser Datenrate können nur Peaks mit einer Breite von $\geq 0,003$ min (in halber Peakhöhe) erfaßt werden, so daß es hier zu einem Informationsverlust bzw. zu einer scheinbaren Koelution von kleinen Peaks kommt (vgl. Abb. 3-8 und 3-9). Trotz dieser technischen Einschränkung war die Bestimmung der H/\bar{u} -Kurven für diese Mikrokapillaren möglich, wenn verdünnte Lösungen verwendet wurden. Es wurde darauf geachtet, daß die Peakbreite in halber Höhe nie Werte von 0,008 min unterschritt, was mehr als das Doppelte der Mindestbreite ist. Unter den gewählten Bedingungen konnte keine Überladung der stationären Phase festgestellt werden. Dennoch gaben Integrator und Auswertesysteme die Peakbreiten oft nicht genügend genau an, so daß Bödenhöhe und Bodenzahl stark fehlerbehaftet sind. Ein Ausweg besteht darin, die Peakbreite aus den Werten für die Peakfläche A und die Peakhöhe am Maximum m_{max} zu bestimmen. Unter der Annahme, daß die Peaks Gauß-Kurven entsprechen, kann die Peakfläche durch folgende Funktion angegeben werden:

$$A = m_{\text{max}} \cdot \sigma \cdot \sqrt{2\pi} \quad (3.3)$$

Hierin ist σ die Standardabweichung des Peaks. Da die Peakbreite in halber Höhe durch

$w_h = 2,3548 \cdot \sigma$ gegeben ist, erhält man durch Einsetzen in Gleichung 3.3:

$$w_h = 0,9394 \cdot \frac{A}{m_{\max}} \tag{3.4}$$

Somit entspricht die Peakbreite in halber Höhe 94 % des Quotienten aus Peakfläche und Peakhöhe. Die auf diese Weise ermittelten Bodenhöhen als Funktion der mittleren linearen Strömungsgeschwindigkeit befinden sich in Anhang 5.2.3.

Zur Überprüfung der Gültigkeit der Meßdaten können der aus den H/\bar{u} -Kurven ermittelte Koeffizient B sowie der Diffusionskoeffizient D_m herangezogen werden. Nach der Blumberg-Geichung 2.10 gilt:

$$B = \frac{81 d_c^2 D_m p_o}{1024 L \eta} = const. \cdot \frac{d_c^2}{L} \tag{3.5}$$

Die Einführung der Konstanten ist hier nur möglich, wenn für ein Trägergas Temperaturkonstanz gewährleistet ist. Somit gilt für den Vergleich zweier Säulen:

$$B_1 \frac{L_1}{d_{c,1}^2} = B_2 \frac{L_2}{d_{c,2}^2} \tag{3.6}$$

Aus Gleichung 3.6 kann so bei einer Änderung der Säulendimensionen der zu erwartende Wert für B errechnet werden. In Tab. 3-5 sind die B -Werte für die untersuchten Mikrokapillarsäulen zusammengestellt. Trotz der unterschiedlichen Säulentemperaturen ϑ von bis zu 35 °C bestätigen die ermittelten Werte für B und den Diffusionskoeffizienten des Analyten (Hexadecanol) in der mobilen Phase D_m die Gültigkeit von Gleichung 3.6.

Tab. 3-5: Vergleich der B -Koeffizienten für verschiedene Trennsäulen; Trägergas: Stickstoff.

Trennsäule	B [mm cm ² s ⁻²]	$B \cdot L / d_c^2$ [cm ² s ⁻²]	D_m [cm ² s ⁻¹]	ϑ [°C]
HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 µm)	16,5	1,65·10 ⁷	0,053	220
AT-5 (5 m x 0,05 mm x 0,05 µm)	10,0	2,00·10 ⁷	0,066	245
C-5 (3 m x 0,03 mm x 0,03 µm)	5,5	1,83·10 ⁷	0,060	245
SBP-5 (2,5 m x 0,025 mm x 0,025 µm)	4,1	1,64·10 ⁷	0,055	255
C-5 (10 m x 0,03 mm x 0,03 µm)	1,5	1,67·10 ⁷	0,056	255

3.1.3.3 Kalibrierung

Aufgrund der hervorragenden Trennleistung (Abb. 3-3 und 3-8) wurden Kalibriermessungen der in Isopropanol gelösten Fettalkohole Octanol bis Octadecanol mit einer HP-5 Kapillare durchgeführt. Da die nativen Fettprodukte überwiegend aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, ist der Einsatz des Flammenionisationsdetektors (FID) sinnvoll, da er selektiv auf organische Verbindungen mit C-H-Gruppierungen anspricht. Die mit Hilfe des FID gewonnenen Chromatogramme weisen gaußförmige Peaks auf, deren Flächen in der Regel proportional zur C-Konzentration des Analyten in der Probe sind. Zur Überprüfung dieses Sachverhaltes wurden 0,25, 1, 5, 50, 100 und 500 mM Kalibrierlösungen der Fettalkohole hergestellt. Die Einstellungen des Gaschromatographen befinden sich im Anhang 5.2.4.

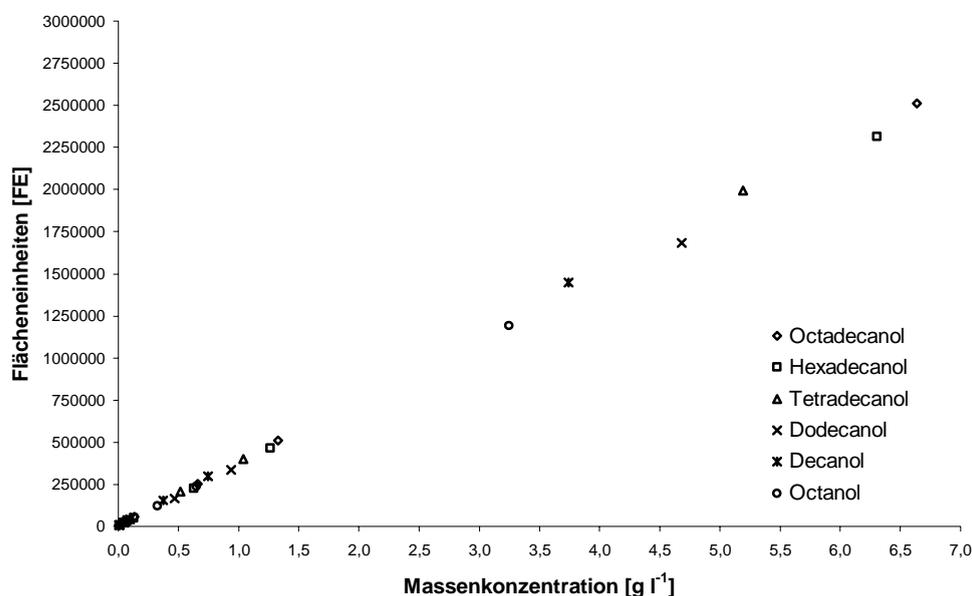


Abb. 3-10: Kalibrierung der Fettalkohole Octanol bis Octadecanol; Split: 320 ml min⁻¹; Trennsäule: HP-5 (10 m x 0,1 mm x 0,1 µm).

Wie in Abb. 3-10 zu erkennen ist, liegen die Meßwerte auf einer Geraden. Der lineare Verlauf konnte bis weit in den Prozentbereich ohne eine Drift beobachtet werden. Die Response-Faktoren der Fettalkohole lagen bei eins, was eine einfache Umrechnung von Flächenprozent in Massenprozent erlaubt.

3.1.3.4 Vergleich von Fast-GC und konventioneller Prozeßanalytik

Nach der Kalibrierung konnte ein Vergleich mit der bestehenden Prozeßanalytik durchgeführt werden. Hierzu wurden sechs Realproben, deren Zusammensetzung bekannt war, auf der HP-5 Mikrokapillarsäule mit Standardinjektor aufgetrennt. Als Beispiel für die Trennleistung der HP-5 Mikrokapillare sind zum Vergleich nachfolgend die Chromatogramme einer

Realprobe mit der Bezeichnung *Anlage 25 Kopf 1* vom 06.10.98 dargestellt (Abb. 3-11).

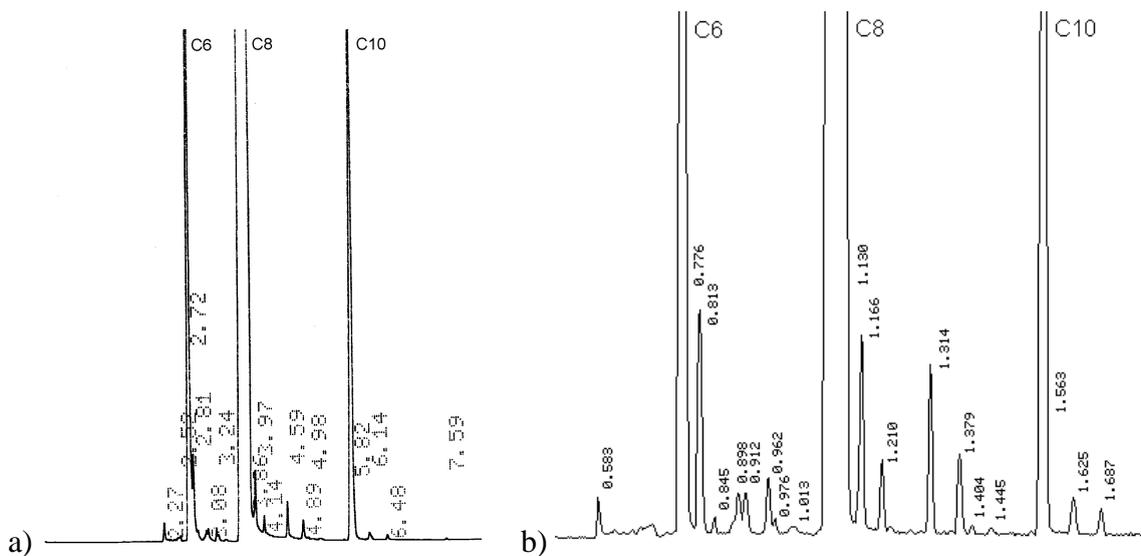


Abb. 3-11: Chromatogramme einer Realprobe aus der *Anlage 25 Kopf 1* vom 06.10.98 a) mit normaler Kapillarsäule DB-5 und b) mit Mikrokapillarsäule HP-5.

Tab. 3-6: Vergleich der verwendeten Kapillarsäulen (*Anlage 25 Kopf 1* vom 06.10.98).

	Normale DB-5 Kapillarsäule		HP-5 Mikrokapillarsäule	
	t_R [min]	Gehalt [%]	t_R [min]	Gehalt [%]
Hexanol	2,72	5,61	0,776	5,59
Octanol	3,86	90,51	1,130	89,73
Decanol	5,82	3,21	1,563	3,02

Die Chromatogramme der hier nicht abgebildeten weiteren fünf Realproben befinden sich im Anhang 5.2.5. Im Vergleich zu den normalen Kapillarsäulen ermöglichten die Mikrokapillarsäulen neben dem enormen Zeitgewinn auch eine bessere Trennung der Nebenkomponten an der Peak-Basis der Fettalkohole. Auch ergaben die mittels Mikrokapillarsäulen gemessenen Proben stets einen etwas geringeren Gehalt an erwünschtem Alkohol. Dieses Ergebnis ist auf die bessere Trennleistung und somit bessere Integration der Komponenten zurückzuführen. Bei Proben mit nur einer Hauptkomponente ist die Analysendauer etwa um den Faktor 5 geringer. Für Mehrkomponentengemische, bei denen ein säulentypisches Temperaturprogramm verwendet wurde, läßt sich nur ein Zeitgewinn um den Faktor 3,5 erreichen, da bei der konventionellen Chromatographie bereits speziell optimierte Programme zum Einsatz kamen.

Um die schnelle Gaschromatographie auf Dauer zu etablieren, ist zur Vermeidung von Bandenverbreiterungen eine veränderte Injektionsmethode notwendig. Eine Möglichkeit ist die Kombination von Live-Dosierung und Stößel-Dosierung zu einer kompakten Injektionseinheit (siehe Kapitel 3.1.6).

3.1.4 Kapillarsäulen mit mittelpolaren und polaren stationären Phasen

Die industrielle Herstellung von Fast-GC-Kapillarsäulen mit 100 μm ID und kleiner ist zur Zeit noch mit Problemen verbunden. Diese äußern sich unter anderem darin, daß innerhalb einer Charge Schwankungen in der Effizienz möglich sind. Aus diesem Grund wurden neben der HP-5 Mikrokapillarsäule vier weitere Säulen mit unterschiedlicher stationärer Phase getestet. Zu den Mischungen der Fettalkohole wurden auch Mischungen der Fettsäuremethylester und Fettsäuren eingesetzt. Folgende Mikrokapillaren mit 100 μm ID wurden untersucht: Optima- $\delta 3$ und Optima- $\delta 6$ von Macherey & Nagel, HP-Wax von Hewlett-Packard und CS-FFAP von CS-Chromatographie Service. Alle hier getesteten Säulen waren in der Lage, in unterschiedlichster Art und Weise Fettalkohole und Fettsäuremethylester zu trennen. Für die sehr polaren Fettsäuren konnte nur die FFAP-Säule die Erwartungen erfüllen.

3.1.4.1 Die Optima-Trennsäule

Die stationären Phasen in der modernen Kapillar-Gas-Chromatographie besitzen ein Polysiloxan-Grundgerüst (ausgenommen z. B. Phasen auf Polyethylenglycol-Basis). Durch verschiedene Reste, die mit dem Grundgerüst verknüpft sind, ergibt sich eine Palette unterschiedlich polarer Phasen. Aus diesem Grund findet jede Phase mit ihrer relativ festgelegten Polaritätsgrenze Anwendung bei Analyten mit vergleichbarer Polarität.

Macherey-Nagel ging bei der Entwicklung der Optima- $\delta 3$ und der Optima- $\delta 6$ einen Schritt weiter. Diese stationären Phasen bestehen aus einem quervernetzten, streng alternierenden Polysiloxan mit Methyl- und speziell modifizierten Phenyl-Gruppen. Diese Modifizierung zeichnet sich durch eine sogenannte „Autoselektivität“ aus und deckt einen weiten Polaritätsbereich ab. Das verwendete Methyl-Phenyl-Polysiloxan ist relativ unpolar, dennoch kann im Gegensatz zu Standard-Phasen durch polarere Analyten ein Dipolmoment induziert werden. Dadurch können Analytmoleküle stärker mit der Phase in Wechselwirkung treten. Auch bei höheren Temperaturen schwächt diese Wechselwirkung kaum ab. Im Vergleich zu herkömmlichen Phasen reicht die Polarität der Optima- $\delta 3$ von der SE-54 bis zur OV-1701 (Ohio Valley) und die der Optima- $\delta 6$ von der OV-17 bis zur OV-210. Darüber hinaus werden häufig auch Selektivitätsunterschiede gegenüber herkömmlichen Phasen beobachtet.^{101,102}

Zunächst wurden die Trenneigenschaften der autoselektiven Phasen Optima- $\delta 3$ und Optima- $\delta 6$ für Realproben der Fettalkohole und Fettsäuremethylester untersucht (Abb. 3-12 und 3-13). Zum Vergleich wurden diese Mischungen auch auf der HP-5 unter gleichen Bedingungen getrennt (Chromatogramme im Anhang 5.2.6).

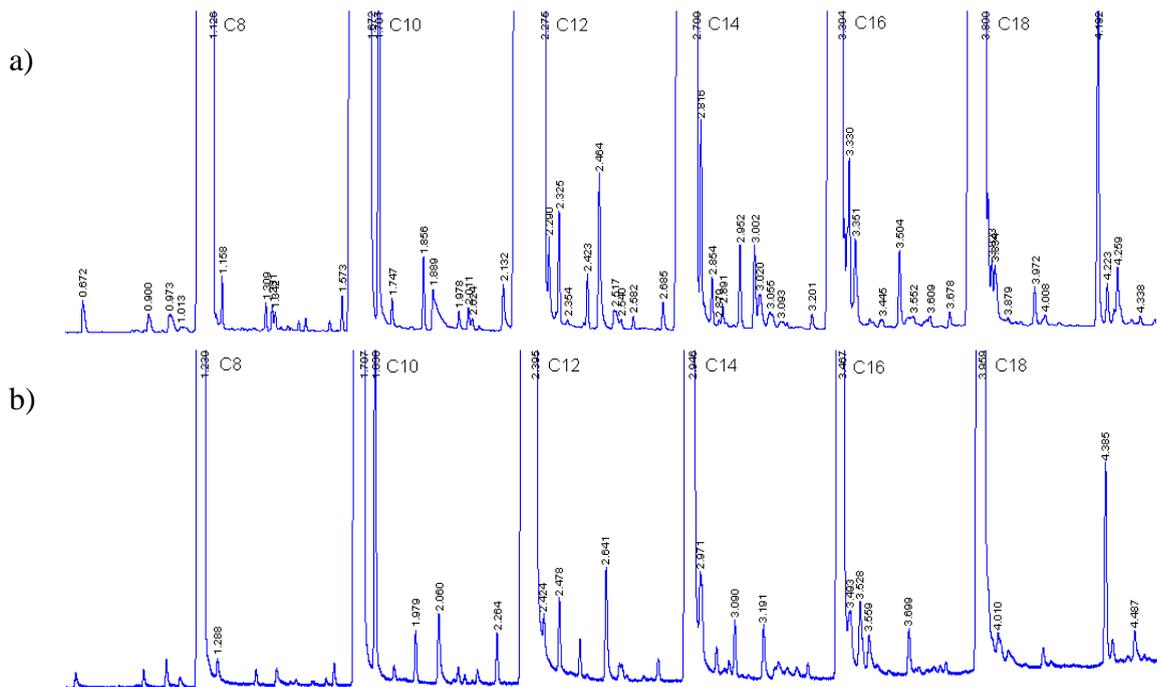


Abb. 3-12: Trennung einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit einer Mikrokapillarsäule Optima-δ3 (a) bzw. Optima-δ6 (b) (10 m x 0,10 mm x 0,10 μm); Injektion: 0,5 μl unverdünnte Probe; Split: 750 : 1; Trägergas: 3,00 bar Helium; Temperaturprogramm: 75 °C / 70 °C min⁻¹ / 110 °C / 55 °C min⁻¹ / 150 °C / 45 °C min⁻¹ / 310 °C.

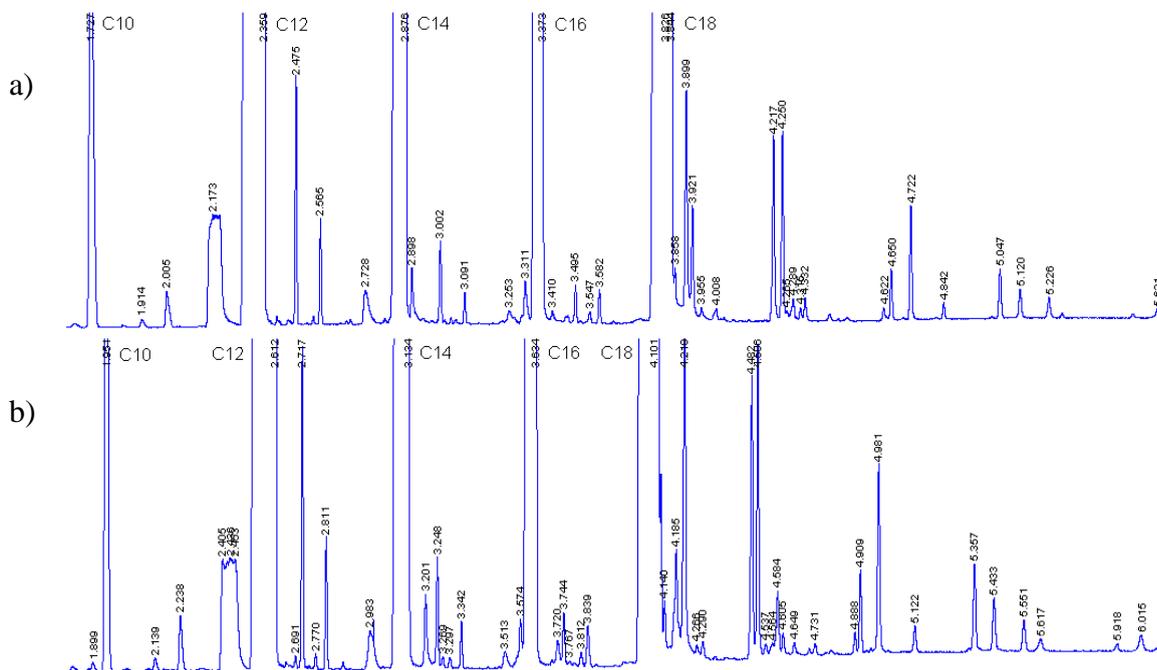


Abb. 3-13: Trennung einer Fettsäuremethylestermischung (Decan- bis Octadecansäuremethylester) mit einer Mikrokapillarsäule Optima-δ3 (a) bzw. Optima-δ6 (b) (10 m x 0,10 mm x 0,10 μm); Injektion: 0,5 μl unverdünnte Probe; Split: 750 : 1; Trägergas: 3,00 bar Helium; Temperaturprogramm: 75 °C / 70 °C min⁻¹ / 110 °C / 55 °C min⁻¹ / 150 °C / 45 °C min⁻¹ / 310 °C.

Beim Vergleich der Chromatogramme, die mit den Mikrokapillarsäulen Optima- $\delta 3$, Optima- $\delta 6$ und HP-5 erhalten wurden, ist festzustellen, daß die Retentionszeiten der Fettalkohole und Fettsäuremethylester bei Verwendung der Optima- $\delta 3$ oder HP-5 ähnlich sind. Auch die Trennleistung der Optima- $\delta 3$ ist vergleichbar mit der HP-5 und wie diese für die Untersuchung von Fettalkoholen geeignet. Für Fettsäuremethylester ermöglicht der Einsatz der Optima- $\delta 6$ eine etwas bessere Trennung der Nebenkomponenten.

3.1.4.2 Die WAX-Trennsäule

Für die Trennung von Alkoholen, Aromaten, essentiellen Ölen, Lösungsmitteln und Glykolen reichen unpolare Phasen oft nicht aus. Neben den mittelpolaren Trifluorpropyl- (OV-210) und polaren Cyanopropyl-Polysiloxanen (OV-1701) werden häufig hochpolare Phasen aus Polyethylenglykol (PEG) verwendet. Polyethylenglykole sind die gebräuchlichsten Nicht-Siloxane, die als stationäre Phasen Verwendung finden. Diese Phasen zeigen bei zu hoher Betriebstemperatur störende Zersetzungen. Daher werden Polyethylenglykol-Phasen zunehmend chemisch an die Kapillarinnenseite gebunden, so daß ein größerer Temperaturbereich (20 bis 250 °C) genutzt werden kann.

Auf einer HP-WAX-Säule (gebundenes Polyethylenglykol) wurden Testmischungen der Fettalkohole und Fettsäuremethylester bei leicht geändertem Temperaturprogramm getrennt (Abb. 3-14). Im Vergleich zu den unpolaren und mittelpolaren Säulen, sind Änderungen

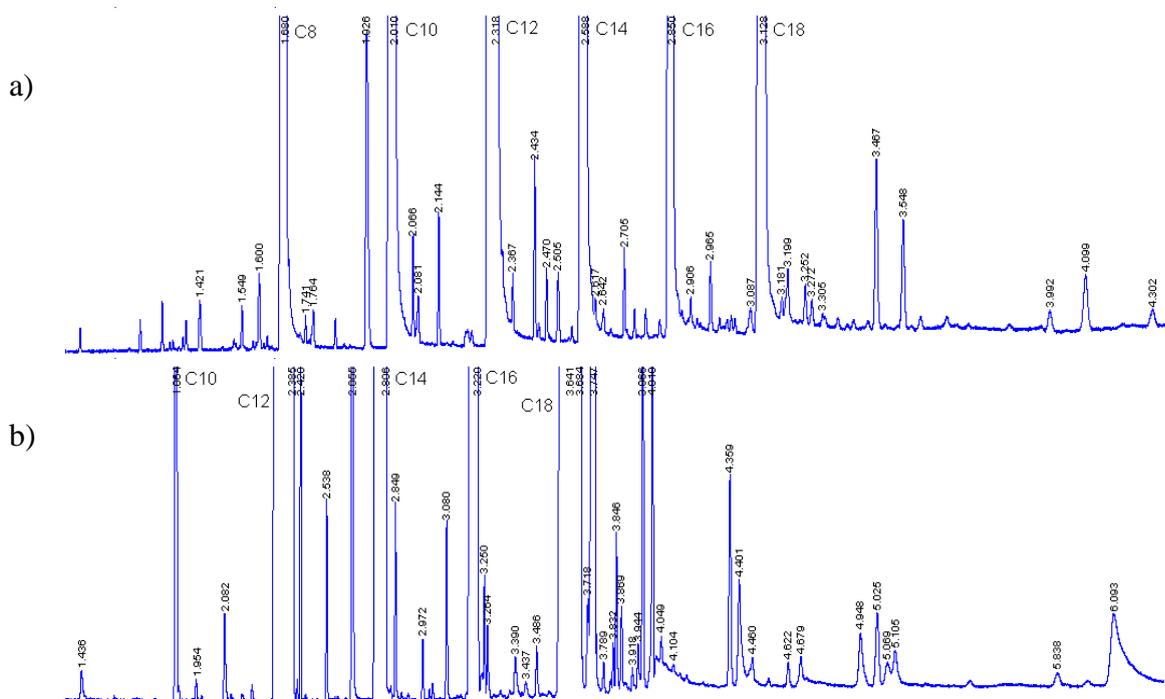


Abb. 3-14: Trennung einer (a) Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) und (b) Fettsäuremethylestermischung (Decan- bis Octadecansäuremethylester) mit einer Mikrokapillarsäule HP-WAX (10 m x 0,10 mm x 0,10 μ m); Injektion: 0,5 μ l unverdünnte Probe; Split: 750 : 1; Trägergas: 3,00 bar Helium; Temperaturprogramm: 75 °C / 70 °C min⁻¹ / 110 °C / 55 °C min⁻¹ / 150 °C / 45 °C min⁻¹ / 260 °C.

in der Retentionsreihenfolge einiger Nebensubstanzen zu beobachten. Innerhalb der Estermischung ist dieser Effekt besonders gut zu erkennen. Insgesamt sind die WAX-Trennsäulen für die GC-Bestimmung der fettchemischen Produkte nur wenig geeignet.

3.1.4.3 Die FFAP-Trennsäule

Für die Analyse von freien Fettsäuren und Phenolen reicht die Polarität einer PEG-Phase oft nicht aus. Durch Modifikation des PEG zu PEG-2-Nitroterephthalsäure (PEG-TPA) wird eine hochpolare Phase (Free Fatty Acid Phase, FFAP) erhalten, welche die Analyse aller freien Säuren von Ethansäure bis Tetracosansäure ohne vorhergehende Derivatisierung innerhalb einer Trennung ermöglicht. Die durch chemische Bindung an die Kapillarwand und Quervernetzung bedingte starre Struktur der stationären Phase verhindert den Abbau durch die Säuren. Auch eine wiederholte Injektion großer Volumina von organischen Lösungsmitteln und Wasser, was beispielsweise zum langsamen Abbau von unpolaren Phasen führt, schadet dieser Phase nicht. Wie bei den WAX-Säulen liegt auch hier die Temperaturgrenze bei etwa 250 °C.

Wie oben erwähnt, sind Phasen mit geringerer Polarität nicht geeignet, um ein Fettsäuregemisch ohne starkes „Fronting“ oder „Tailing“ aufzutrennen. Aus diesem Grund wurde bei der Firma CS-Chromatographie Service eine Mikrokapillarsäule mit PEG-TPA-Phase als Sonderanfertigung bezogen, die die Bezeichnung CS-FS-FFAP-CB-0.1 erhielt. Da die Säulentemperatur maximal auf 220 °C eingestellt werden konnte, zeigte dieser Säulentyp bei Fettsäuren ab Tetradecansäure einen überproportionalen Anstieg der Retentionszeiten und eine Verschlechterung der Peakform im Vergleich zu einer HP-5-Säule bei der Trennung der Fettalkohole. Um dennoch eine akzeptable Trennung bei kurzer Analysendauer zu ermöglichen, wurde nach Erreichen der Endtemperatur des Temperaturprogrammes ein Druckprogramm begonnen. Das für alle untersuchten Substanzmischungen verwendete Druck- und Temperaturprogramm ist in Abb. 3-15 dargestellt.

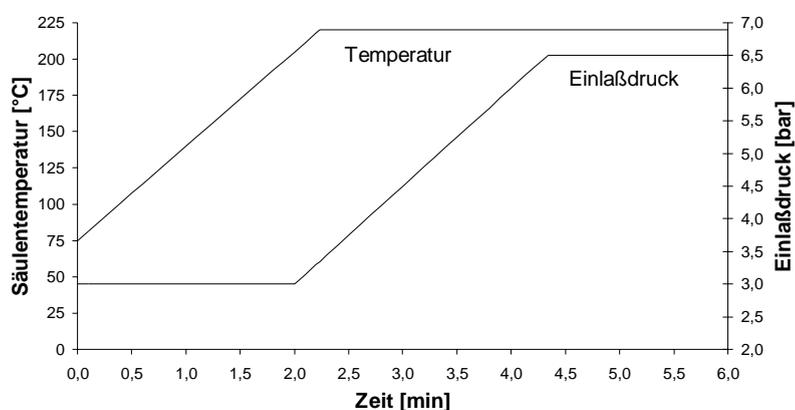


Abb. 3-15: Druck- und Temperaturprogramm für eine FFAP-Trennsäule.

Abb. 3-16 zeigt das unter diesen Bedingungen erhaltene Chromatogramm für eine Fettsäuremischung (Butansäure bis Octadecansäure). Die Chromatogramme einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) und einer Fettsäuremethylestermischung (Hexan- bis Octadecansäuremethylester) befinden sich im Anhang 5.2.7.

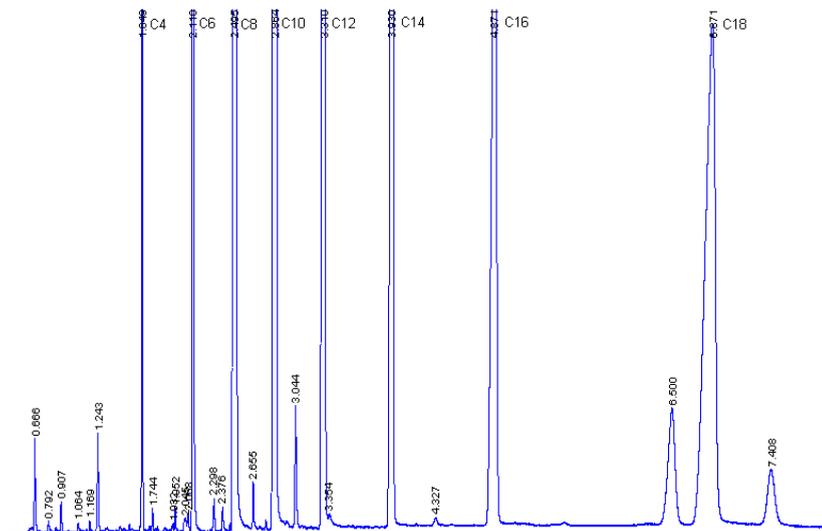


Abb. 3-16: Trennung einer Fettsäuremischung (Butansäure bis Octadecansäure) mit einer Mikrokapillarsäule CS-FS-FFAP-CB-0.1 (10 m x 0,10 mm x 0,10 µm); Injektion: 0,5 µl unverdünnte Probe; Split: 600 : 1; Trägergas: Helium; Druckprogramm: 3,0 bar, 2 min, mit 1,5 bar min⁻¹ auf 6,5 bar; Temperaturprogramm: 75 °C, 65 °C min⁻¹, 220 °C.

Die aus den Chromatogrammen ermittelten Retentionszeiten sind für die drei Substanzklassen in Tab. 7 wiedergegeben.

Tab. 3-7: Retentionszeiten [min] der Fettsäuren, Fettalkohole und Fettsäuremethylester; Mikrokapillarsäule CS-FS-FFAP-CB-0.1 (10 m x 0,10 mm x 0,10 µm).

Substanzklasse	C4	C6	C8	C10	C12	C14	C16	C18
Fettsäure	1,049	2,110	2,495	2,864	3,310	3,930	4,871	6,871
Fettalkohol	n. b.	n. b.	1,563	1,972	2,352	2,678	3,057	3,587
Fettsäuremethylester	n. b.	0,908	1,233	1,633	2,104	2,307	2,773	3,265

Fettsäuren und Fettsäuremethylester ergeben im Gegensatz zu den Fettalkoholen (siehe Anhang 5.2.7) schlanke Peaks mit schwachem Tailing. Das Tailing-Verhalten der Fettalkohole beruht auf der substanzspezifischen Wechselwirkung mit der FFAP-Phase. Die Trennung von Gemischen der Fettalkohole und Fettsäuremethylester ist vergleichbar mit Trennungen auf einer HP-Kapillarsäule.

Das Chromatogramm eines Fettsäureschnitts Hexa-/Octadecansäure (Abb. 3-17) zeigte im Vergleich zum Referenzchromatogramm ein neues Signal bei 6,5 min. Es muß davon ausgegangen werden, daß entweder eine Verunreinigung von der Octadecansäure-Fraktion getrennt wurde oder während der Lagerung eine chemische Umwandlung (z. B. Oxidation)

eintrat. Letztere dürfte aufgrund fehlender ungesättigter Bindungen in der Kohlenwasserstoffkette nicht von Bedeutung sein.

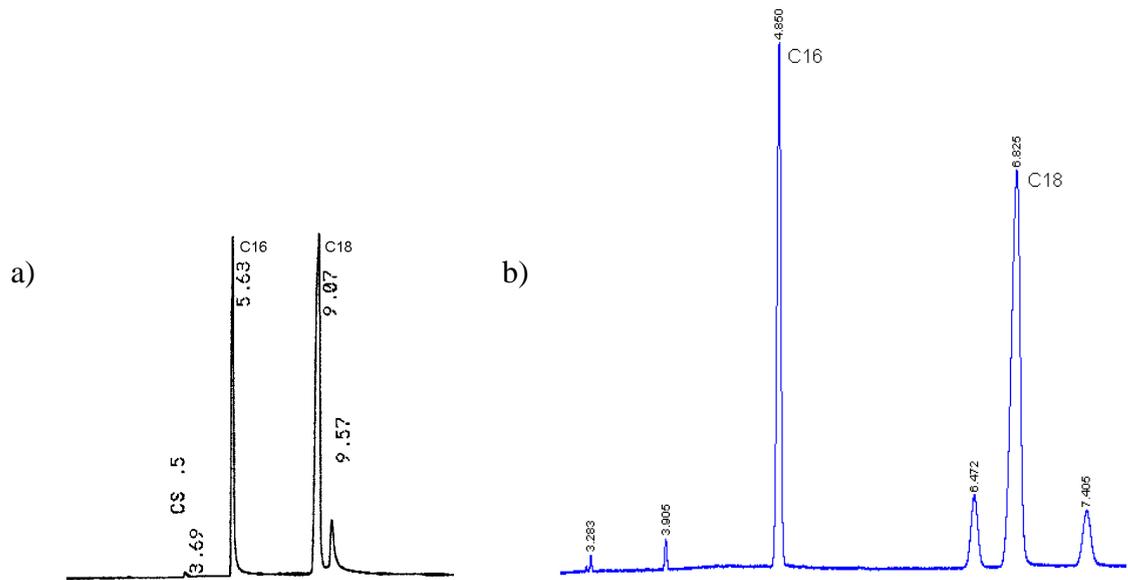


Abb. 3-17: Trennung eines Fettsäureschnitts Hexa-/Octadecansäure; a) mit normaler Kapillarsäule CS-FFAP und b) mit Mikrokapillarsäule CS-FS-FFAP-CB-0.1 (10 m x 0,10 mm x 0,10 µm); Injektion: Spritze 0,5 µl unverdünnte Probe; Split: 600 : 1; Trägergas: Helium; Druckprogramm: 3,0 bar / 2 min / 1,5 bar min⁻¹ / 6,5 bar / 5,67 min; Temperaturprogramm: 75 °C / 65 °C min⁻¹ / 220 °C / 7,77 min.

3.1.5 Verwendung von Multikapillarsäulen

Eine sehr interessante Entwicklung in der Trennsäulenteknologie wurde mit den Multikapillarsäulen (MCC = Multi Capillary Column) der Firma Alltech eingeleitet.¹⁸ Bei diesem Säulentyp sind 919 parallel angeordnete Kapillaren mit 43 µm ID zu einer einzigen, sehr spröden, wabenförmigen Glassäule mit etwa 2 mm Außendurchmesser und 1 m Länge zusammengelegt (Abb. 3-18).¹⁰³ Die Trenngeschwindigkeit und der Einlaßdruck werden

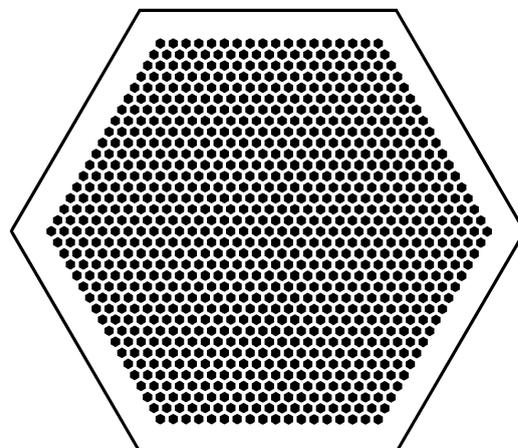


Abb. 3-18: Querschnitt durch die Alltech-Multikapillarsäule.¹⁰³

durch die große Zahl von Einzelkapillaren bestimmt. Wegen des großen Gesamtquerschnitts ist ein Betrieb mit hohen Trägergasflüssen (40 bis 200 ml min⁻¹) möglich. Die im Kapitel 3.1.2 beschriebene Problematik der Probenkapazität und Flußrate für Trennsäulen mit kleinerem ID (< 100 µm) wird durch den Parallelbetrieb reduziert. Daher kann dieser Säulentyp wie eine normale Kapillarsäule, ohne eine Reduktion von Flußrate und Injektionsmenge, betrieben werden.

Bei einer Filmdicke von etwa 0,2 µm besitzt die Multikapillare bei 95 °C durchschnittlich 13500 Böden pro Meter bzw. pro Säule.¹⁰³ Jede einzelne Kapillare besitzt eine der Blumberg-Gleichung (siehe Kapitel 2.1.2) gehorchende H/\bar{u} -Kurve, welche nach dem Austritt der Probe in die Verbindungskapillare zum Detektor durch die parallele Anordnung der 919 Kapillaren eine Veränderung erfährt. Der von der Filmdicke abhängige C_2 -Koeffizient strebt hierbei gegen Null und die relevante Konstante B wächst um mehr als den Faktor 10. Hierdurch besitzen Multikapillaren einen veränderten H/\bar{u} -Kurvenverlauf. Im Gegensatz zur Standardkapillarsäule erreicht die H/\bar{u} -Kurve der Multikapillarsäule – Angaben des Herstellers zufolge – nach dem schnellen Abfall kein eindeutiges Minimum und bleibt bis zur Druckgrenze des Trägergases relativ flach. Daher können bei hohen Flußraten Verbindungen mit hohem k -Wert schnell eluieren.

Zur Bestimmung der H/\bar{u} -Kurven der Fettalkohole wurden die Gasflüsse der eingesetzten Trägergase (Helium, Stickstoff, Schwefelhexafluorid und Wasserstoff) in Abhängigkeit vom Säulenvordruck verändert. Aus der Alkoholfraktion Dodecanol bis Octadecanol wurde Hexadecanol aufgrund der optimalen Peakform und Isolation im Chromatogramm ausgewählt. Die für diesen Alkohol berechnete Bodenhöhe wurde jeweils gegen die mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases aufgetragen (Abb. 3-19). Der Vergleich

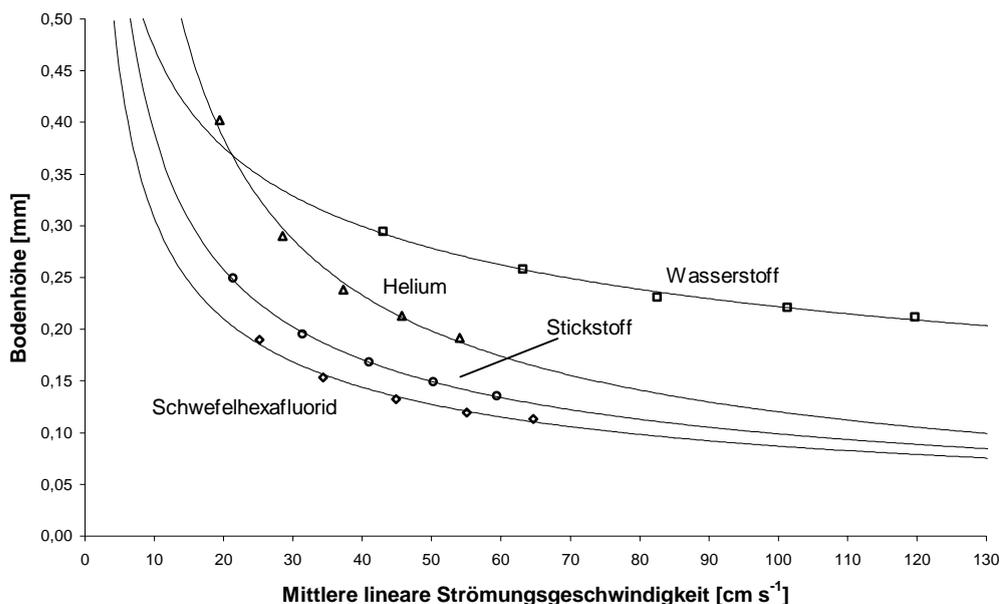


Abb. 3-19: H/\bar{u} -Kurven für Hexadecanol (Alltech SE-54 Multikapillarsäule 200°C).

der H/\bar{u} -Kurven in Abb. 3-19 zeigt erwartungsgemäß, daß mit Stickstoff, abgesehen von SF_6 , die größte Effizienz erreicht wird. Zum Vergleich der Chromatogramme der Alltech MC-5 Multikapillarsäule im Siemens GC SiChromat 1 mit denen der HP-5 Mikrokapillare (10 m x 0,1 mm x 0,1 μm) wurden Untersuchungen mit Helium nach Einbau und Konditionierung der MCC durchgeführt. Die Komponenten eines Alkoholgemisches (Dodecanol bis Octadecanol) wurden innerhalb von 2 min bei 3 bar Trägergasdruck eluiert (Abb. 3-20). Bei genauer Betrachtung des Chromatogramms lassen sich die Nebenkomponenten zwischen den Alkoholen nur vermuten. Die Injektion einer kleineren Menge durch einen höheren Split-Fluß oder Verdünnung erbrachte keine Verbesserung. Die Ursache der unsymmetrischen und teils nicht basisgetrennten Peaks (vgl. die Analyse mit der HP-5 oder auch der AT-5, 5 m x 0,05 mm x 0,05 μm) dürften Bandenverbreiterungen sein, die beim Übergang des Analyten von der ersten Anschlußkapillare zur MCC und danach zur zweiten Anschlußkapillare entstehen. Hierbei ändert sich der ID von ca. 320 μm auf ca. 1700 μm . Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, daß die Diffusionswege des Analyten innerhalb der 43 μm Kapillaren aufgrund des sechseckigen Querschnitts nicht überall gleich sind. Auch dies kann zur Vergrößerung des Koeffizienten B beitragen, so daß die tatsächliche Effizienz der MCC deutlich schlechter ist als die erwartete.

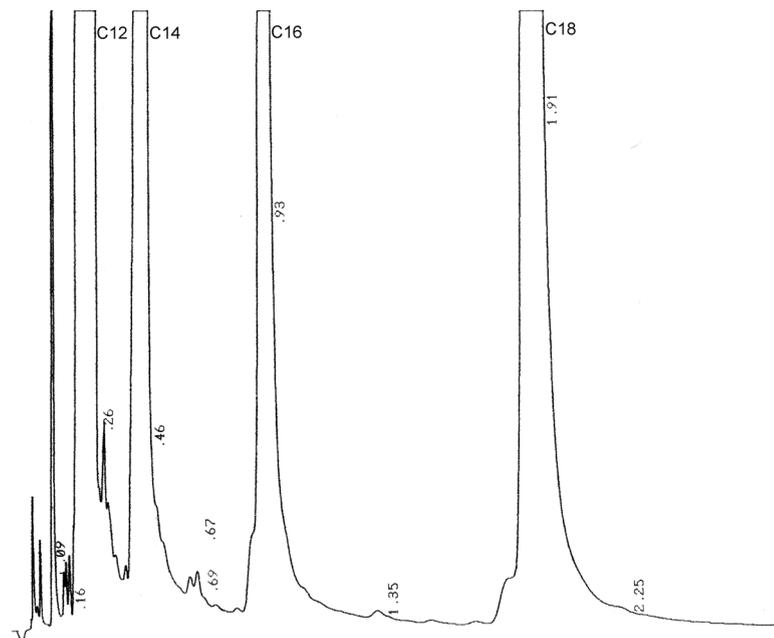


Abb. 3-20: Chromatogramm einer Fettalkoholmischung (Dodecanol bis Octadecanol) mit einer Alltech MC-5 (1 m x 0,20 μm); Injektion: 0,1 μl unverdünnte Probe; Split: 500 ml min^{-1} ; Trägergas: 3,00 bar Helium; Temperatur: 200 $^{\circ}\text{C}$.

Das Chromatogramm in Abb. 3-20 verdeutlicht, daß die MCC gegenüber den Standard- und Fast-GC-Kapillaren hinsichtlich der Trennleistung unterlegen ist. Durch die Limitierung der theoretischen Bodenzahl (bedingt durch die Säulenlänge) sind der Auflösung gewisse Grenzen gesetzt. Obwohl im Vergleich zu den Standardkapillaren die Analysengeschwindigkeit signifikant größer ist, läßt sich gegenüber den Fast-GC-Kapillaren kaum

noch ein Geschwindigkeitsvorteil erkennen. Aufgrund der großen Probenkapazität kann aber der Einsatz für Screening- und Fingerprint-Analysen in Erwägung gezogen werden.¹⁰⁴

3.1.6 Injektionssysteme

Für eine ausreichende Trennleistung muß die Probe bei der Injektion als möglichst schmale Zone (Bande) auf die Säule überführt werden. Die Verringerung des Säuleninnendurchmessers in der schnellen Gaschromatographie ist stets mit einem höheren Säuleneingangsdruck und geringerem Volumenfluß verbunden. Hieraus ergeben sich kleinere Peakbreiten, aber auch kleinere Probenkapazitäten, die eine sehr schnelle Dosierung von kleinsten Probenmengen notwendig machen. Bei Split-Injektoren, welche wegen der einfachen Bauweise und Bedienung weite Verbreitung gefunden haben, nimmt mit abnehmendem Säuleninnendurchmesser das Problem der nichtlinearen Probenaufgabe zu. Splitless Injektionen (z. B. On-column Injektion) sind bei kleinem ID noch sehr schwierig oder unmöglich. Durch Entwicklungen wie Live-Dosierung,¹⁰⁵ Live-Schaltung⁹³ oder „fast-moving“ Ventilschaltung¹⁰⁶ kann die Breite der Injektionsbande deutlich verringert werden. Basierend auf dem bisher in der Prozeß-GC eingesetzten Stößelinjektor (Abb. 3-21) wurden in dieser Arbeit unterschiedliche Injektionskonzepte zur Reduktion der Probenpfropfenbreite für den Einsatz in der Fast-GC entwickelt und erprobt.

3.1.6.1 Der Siemens Stößelinjektor

Bei der Untersuchung der Trennleistung der HP-5 Mikrokapillarsäule (siehe 3.1.3, Seite 39) für fettchemische Produkte wurde die Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) stets mit Injektionsspritze und hohem Split-Fluß auf die Trennsäule aufgebracht. In der Prozeß-GC werden über eine beheizte Bypass- bzw. Ringleitung permanent fettchemische Produkte dem Gaschromatographen zugeführt. Der Einsatz von Injektionssystemen mit Spritze ist durch ein mögliches Abkühlen und Erstarren der Probe in der Injektionsnadel nicht ratsam. Daher kommen beheizte und ständig mit Probe durchspülte Flüssigdosierventile (Stößelinjektoren – Automatic Piston Sampling Valve) zum Einsatz (Abb. 3-21). Ein pneumatisch angetriebener Dosierstößel, der auch Schieberstößel^{107,108} bezeichnet wird, befördert die Probe vom Probendurchgangsteil in den Verdampfungsraum des Split-Injektors, wo der Stößel ballistisch auf bis zu 400 °C aufgeheizt wird. Die Dosiermenge ist über die Größe der Nut (0,2 bis 10 µl) und den eingestellten Split-Fluß regelbar. Dosierstößel und Probendurchgang werden mit Hilfe von zwei Teflonringdichtungen gegenüber dem Trägergasdruck und dem Transportdruck der flüssigen Probe abgedichtet. Unter den gewählten Bedingungen von 3 bar Trägergasdruck und einer Injektionstemperatur von 320 bis 340 °C erwiesen sich die Teflondichtungen als sehr anfällig. So konnten plastische

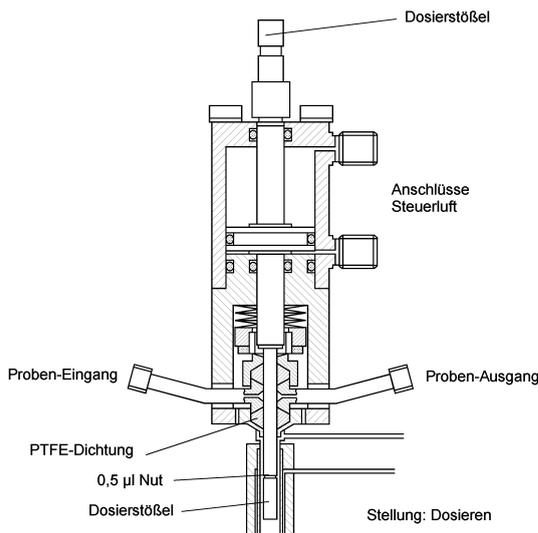


Abb. 3-21: Dosierstößel (Siemens) für die Flüssiginjektion.¹⁰⁸

Verformungen entlang des Stößels sowie eine Ablagerung innerhalb der Stößelnut festgestellt werden. Diese führten beim Probenwechsel zu Memory-Effekten, welche nach etwa 10 Injektionen verschwanden.

Bei den mittels der Stößelinjektion (Abb. 3-22) erhaltenen Chromatogrammen war die Trennung schlechter als nach einer Spritzeninjektion (Abb. 3-3). Ursache hierfür könnte eine nicht gleichmäßige und von den Komponenten abhängige Verdampfung sein, so daß es nicht zur Bildung einer kurzen Probenpfropfenzone kommt.

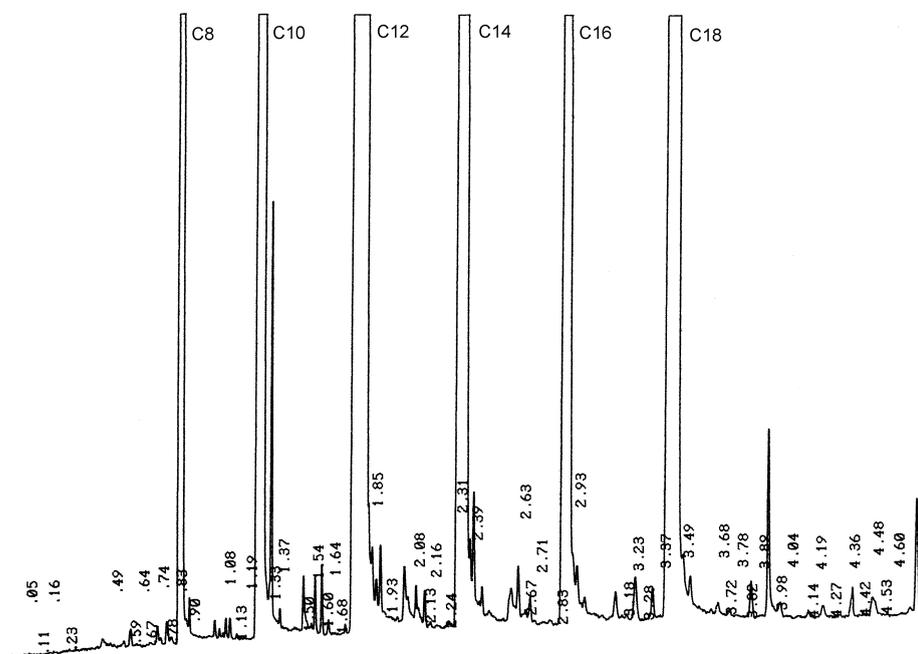


Abb. 3-22: Chromatogramm einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) nach Standardstößeldosierung; Mikrokapillarsäule HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 µm). Injektion: 0,5 µl unverdünnte Probe, Dosierstößel; Split: 450 ml min⁻¹; Trägergas: 3,00 bar Stickstoff; Temperaturprogramm: 75 °C bis 310 °C automatischer Heizvorgang.

3.1.6.2 Live-Dosierung

Die Möglichkeit zur Dosierung von sehr kleinen gasförmigen Probenmengen durch regelbare Gasströme wird bei der von Siemens entwickelten und auch für die Prozeßanalytik geeigneten Live-Dosierung realisiert (Abb. 3-23). Die Live-Dosierung entstammt der Live-Schaltung,⁹³ welche bei der Säulenschaltung in Doppelofensystemen eingesetzt wird.

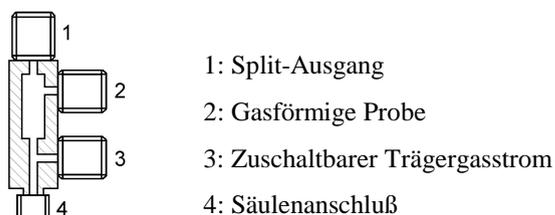


Abb. 3-23: Schematische Darstellung der Siemens Live-Dosierung.

Dabei werden gasförmige Proben, die am Anschluß 2 ins Bauteil gelangen und mit Hilfe des Trägergasstroms (Anschluß 3) über den Split-Ausgang 1 herausgespült werden, über die schlagartige Reduzierung des Trägergasdruckes dosiert. Auf diese Weise werden die Bandenbreiten bei der Injektion der Probe reduziert und damit bessere Trennungen der Komponenten erreicht.

Um die Live-Dosierung in der Fast-GC von fettchemischen Produkten zu erproben, wurde das Dosierbauteil (Abb. 3-23) zwischen Dosierstößel und Trennsäule eingebaut. Nach erfolgter Stößelinjektion wurde bei geringem Split (150 ml min^{-1}) versucht, über eine kurzzeitige und schlagartige Reduktion des Trägergasdrucks am Anschluß 3 kleine Injektionsbanden zu generieren. Für fettchemische Produkte mit nur einer Hauptkomponente (z. B. einer Octanol-Fraktion) gelang dies zufriedenstellend (Abb. 3-24). Bei Mehrkomponentengemischen

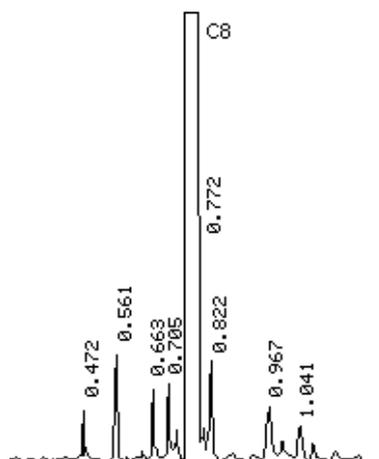


Abb. 3-24: Chromatogramm einer Octanol-Fraktion nach kombinierter Stößel- und Live-Dosierung; Mikrokapillarsäule HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 µm); Injektion: unverdünnte Probe; Split: 150 ml min^{-1} ; Trägergas: 3,00 bar Stickstoff; Temperaturprogramm: 140 °C .

(z. B. Fettalkoholgemische Octanol bis Octadecanol) kam es aber je nach Dauer der Trägergasreduktion zu Diskriminierungen der Hochsieder und zusätzlich zu einer unerwünschten Überladung der Säule mit den niedrig siedenden Bestandteilen. Ursache hierfür ist die nicht gleichmäßige Verdampfung des Gemisches während der Stößeldosierung. Die hierdurch bedingte Bildung eines Gradienten innerhalb des Probenpfropfens erfordert eine andere Art der Verdampfung oder eine andere Bauform des Injektionsgehäuses.

3.1.6.3 Injektor mit integrierter Stößel- und Live-Dosierung

Auf Basis des Stößelinjektors und der für gasförmige Substanzen bereits im Einsatz befindlichen Live-Dosierung wurde in Zusammenarbeit mit der feinmechanischen Werkstatt ein modifizierter Injektor aus Edelstahl (Abb. 3-25) hergestellt, um die in Kapitel 3.1.6.2 bei der Live-Dosierung beobachteten Diskriminierungen zu verringern.

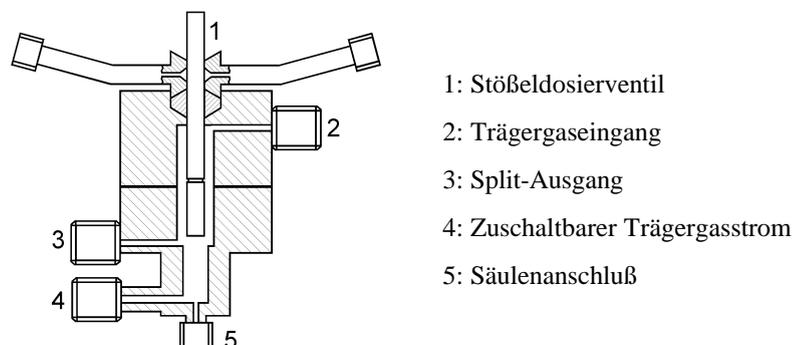


Abb. 3-25: Schematische Darstellung eines Injektors mit integrierter Stößel- und Live-Dosierung.

Bei dieser neuartigen Kombination aus Stößel- und Live-Dosierung wird nach dem Verdampfen des Analyten durch Zuschalten eines zusätzlichen Trägergasstromes (Anschluß 4) ein entsprechender Teil auf die Trennsäule gegeben, während der Rest über den Split-Anschluß 3 bei niedrigem Split-Fluß aus der Injektionskammer gespült wird. Hierdurch lassen sich geringe Splitflüsse einstellen.

Zum Vergleich der Injektionstechniken wurde auch hier eine Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) auf einer HP-5 (10 m x 0,1 mm x 0,1 µm)-Kapillarsäule bei 3 bar Stickstoff getrennt (Abb. 3-26). Das mit Hilfe des modifizierten Injektors erhaltene Chromatogramm (Abb. 3-26) ist einschließlich der Peakflächen bis auf einige Signale der Nebenkomponenten mit dem Chromatogramm der Stößeldosierung in Abb. 3-22, vergleichbar. Die scheinbare Verschlechterung der Empfindlichkeit für die Nebenkomponenten läßt sich mit dem konstruktionsbedingten Fehlen eines „Glasinlets“ sowie der unpolierten Innenoberfläche erklären. Vorteil des Injektors ist die Reduzierung des Split-Flusses von

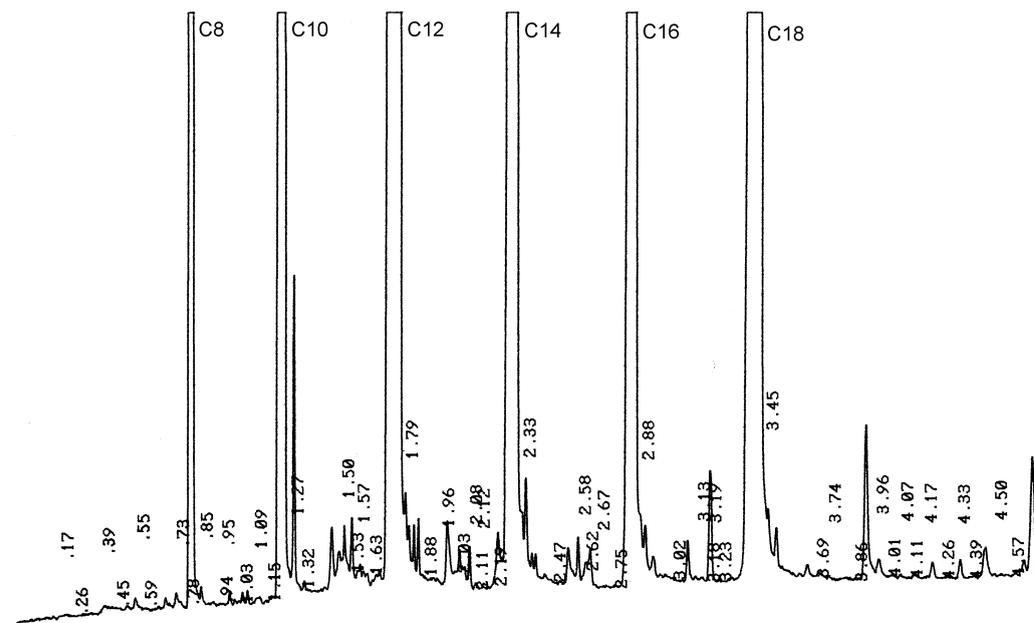


Abb. 3-26: Chromatogramm einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) unter Verwendung eines Injektors mit integrierter Stößel- und Live-Dosierung; Mikrokapillarsäule HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 µm); Injektion: unverdünnte Probe; Split: 180 ml min⁻¹; Trägergas: 3,00 bar Stickstoff; Temperaturprogramm: 75 °C bis 310 °C automatischer Heizvorgang.

450 ml min⁻¹ auf 180 ml min⁻¹. Unter der Voraussetzung, daß keine Adsorption und keine zusätzliche Diskriminierung stattfinden, ist der Einsatz eines Injektionsmoduls mit integrierter Stößel- und Live-Dosierung für die Prozeßanalytik denkbar.

3.1.6.4 Modifizierter HSGC-Injektor

In einem weiteren Ansatz wurde das aus der High-Speed-GC (HSGC) bekannte Injektionsprinzip für gasförmige Analyten, bei dem die Probe seitlich vor der Trennsäule verdampft wird,^{3,109} mit der Stößeldosierung gekoppelt. Abb. 3-27 zeigt den aus Edelstahl

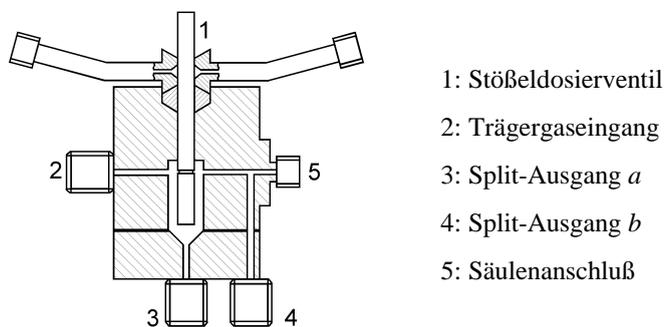


Abb. 3-27: Schematische Darstellung eines modifizierten HSGC-Injektors.

bestehenden Injektor. In diesem Injektor wird die Probe mittels Stößel direkt vor der Trennsäule verdampft und nach kurzer Verweilzeit an der Säulenöffnung vorbei zum Split-

Ausgang *b* (Anschluß 4) geführt. Das durch den Stößel bedingte Totvolumen wird über den Split-Ausgang *a* (Anschluß 3) entfernt. Durch eine Dosierdauer von 1,5 s und eine nachfolgende Verweilzeit von 2,1 s im Verdampfungsraum sollte eine homogene gasförmige Probe erzeugt werden. Für die eigentliche Injektion wurde ein Magnetventil am Split-Ausgang *b* (Anschluß 4) geöffnet und die Probe bei einer Split-Strömung von 1500 ml min⁻¹ schnell an der Säulenöffnung vorbeigeführt.

Bei dem Vergleich der Chromatogramme mit Standardstößeldosierung (Abb. 3-22) und Dosierung mittels modifiziertem HSGC-Injektor (Abb. 3-28) ist ein ähnliches Tailing der

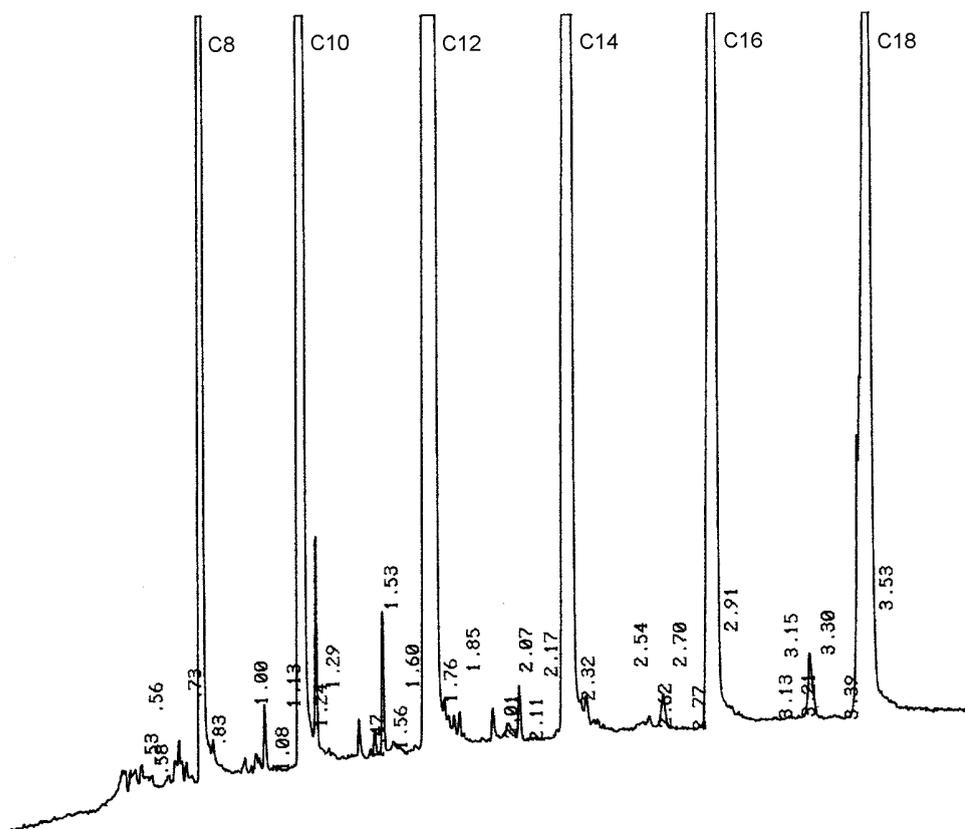


Abb. 3-28: Chromatogramm einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) nach Injektion mit dem modifizierten HSGC-Injektor; Mikrokapillarsäule HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 µm); Injektion: unverdünnte Probe; Split: 180 ml min⁻¹; Trägergas: 3,00 bar Stickstoff; Temperaturprogramm: 75 °C bis 310 °C automatischer Heizvorgang.

Peaks zu beobachten. Ebenfalls kann durch diese Art der Injektion keine Verringerung der Bandenbreite erreicht werden. Weiterhin ist eine Diskriminierung der hochsiedenden Bestandteile zu erkennen, die an dem noch zu kalten Gasstrom liegen könnte. Dieser führt aufgrund des hohen Split-Flusses zur Abkühlung des Injektors und somit zur teilweisen Kondensation der Hochsieder.

3.1.6.5 Injektor mit kontinuierlicher Kapillardosierung

Die Kapillardosierung ist eine weit verbreitete Methode zur Prüfgaserzeugung, mit der primäre Standards in hoher Verdünnung hergestellt werden können.^{110,111} Die Methode basiert auf der kontinuierlichen Vermischung von geringen Massen- bzw. Volumenströmen gasförmiger und flüssiger Beimengungen über Kapillaren mit Gasströmen. Diese Dosiertechnik besitzt neben einer kurzen Einstellzeit und einer einfachen Handhabung auch einen hohen dynamischen Arbeitsbereich. In Abb. 3-29 ist ein Injektor mit kontinuierlicher Kapillardosierung schematisch dargestellt. Zu Testzwecken wurde zunächst ein Silikonseptum verwendet, um die Dosierkapillare abzudichten.

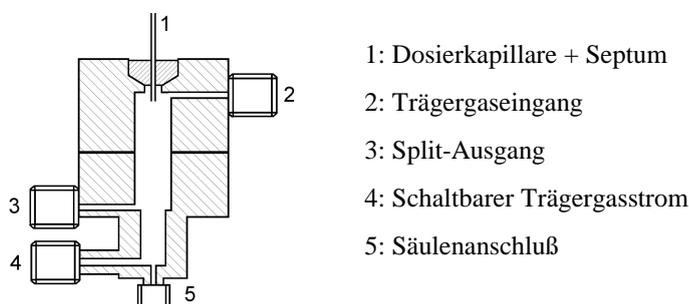


Abb. 3-29: Schematische Darstellung eines Injektors mit kontinuierlicher Kapillardosierung.

Als Dosierkapillare kam eine in der HPLC übliche Edelstahlkapillare (1 m x 130 µm) zum Einsatz. Der kontinuierliche Volumenstrom der Probe, welcher durch einen definierten Überdruck durch die Dosierkapillare in den Injektor befördert wird, läßt sich durch folgende Gleichung berechnen:¹¹⁰

$$\dot{V}_{fl} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8 \eta l} \cdot 10^3 \tag{3.7}$$

Hierin ist \dot{V}_{fl} [ml s⁻¹] der aus der Kapillare austretende Volumenstrom der flüssigen Probe, r [cm] der Kapillarradius, Δp [mbar] die treibende Druckdifferenz, η [dPa s] die dynamische Viskosität der Probe bei der Temperatur der Kapillare und l [cm] die Länge der Kapillare. Da die Trennsäule mit einem Vordruck von 3,1 bar (Anschluß 4) betrieben wurde, mußte ein etwas höherer Flüssigkeitsdruck in der Dosierkapillare herrschen. Bei einem Flüssigkeitsüberdruck von ca. 0,3 bar wurden etwa 6 µl min⁻¹ in den Injektor dosiert. Am Anschluß 2 wurde ein Druck von 3,0 bar angelegt, so daß die Trennsäule stets von der heißen, gasförmigen Probe abgeschirmt war. Für die eigentliche Injektion wurde der Trägergasstrom (Anschluß 4) mit Hilfe eines Magnetventils 0,9 s unterbrochen, wodurch es nach Druckabbau zur Injektion kam. Der Splitfluß (Anschluß 3) wurde nach gewählten Flüssigkeitsüberdruck eingestellt und entsprach hier 50 ml min⁻¹.

Die Verwendung des neuen Injektors zur Analyse einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) ergab das in Abb. 3-30 gezeigte Chromatogramm. Im Vergleich zur Stößel-dosierung (Abb. 3-22) wurde eine deutliche Verringerung des Peaktailings erreicht. Und obwohl eine um den Faktor zwei größere Menge injiziert wurde, sind dennoch alle Peaks der NebenkompONENTEN klar erkennbar. Vermutlich werden mit dieser Injektionstechnik sehr kleine Probezonen am Anfang der Trennkapillare erzeugt, was als Voraussetzung

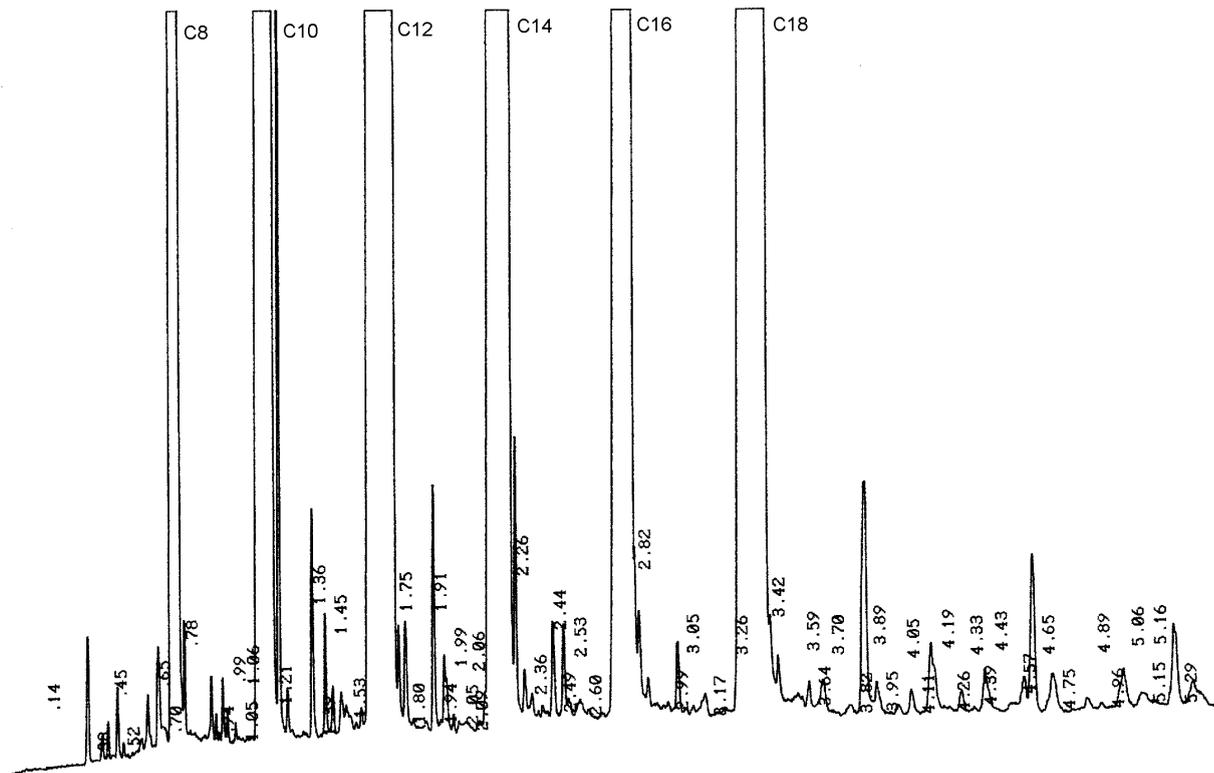


Abb. 3-30: Chromatogramm einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) unter Verwendung eines Injektors mit kontinuierlicher Kapillardosierung; Mikrokapillarsäule HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 µm); Injektion: unverdünnte Probe; Split: 50 ml min⁻¹; Trägergas: 3,10 bar Stickstoff; Temperaturprogramm: 75 °C bis 310 °C automatischer Heizvorgang.

für analytische Trennungen gilt. Durch das Fehlen mechanischer Teile verringert sich die regelmäßige Wartung des Injektors. Sofern ein konstanter Vordruck der Dosierkapillare und eine ausreichende Probenstabilität gewährleistet sind, kann dieser Injektor zusammen mit Fast-GC- und Ultra-Fast-GC-Säulen mit Innendurchmessern < 100 µm und Längen < 10 m betrieben werden.

Für den Dauerbetrieb ist es vorteilhaft, die Dosierkapillare mittels einer Siemens-Graphitdichtung am Anschluß 1 zu fixieren (Abb. 3-31). Als Dosierkapillare wurde eine

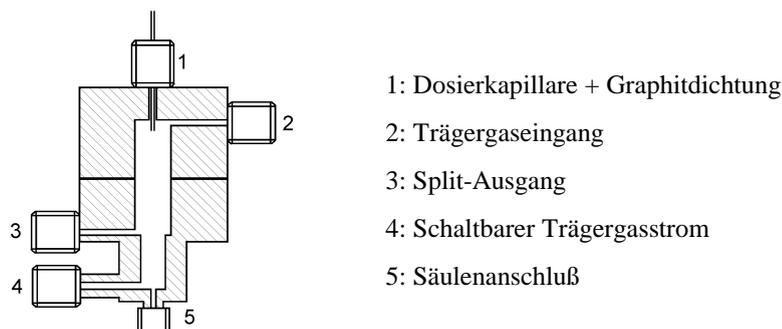


Abb. 3-31: Modifizierter Injektor zur Kapillardosierung.

beheizte (110 °C) Edelstahlkapillare (2 m x 130 µm) verwendet. Die Dosierung der Fettalkoholmischung (siehe Anhang 5.2.8 C) erfolgte kontinuierlich mit einem Überdruck von 0,325 bar Helium aus einem Edelstahlgefäß in den Injektor. Zur Injektion wurde der Trägergasstrom (Anschluß 4) mit Hilfe eines Magnetventils für 0,9 s unterbrochen. Aufgrund der kontinuierlichen Förderung in den Injektor kann davon ausgegangen werden, daß die Zusammensetzung der gasförmigen Fettalkohole der tatsächlichen Zusammensetzung der Lösung entspricht. Die Fettalkohole Octanol und Decanol wurden in doppelt so hoher Konzentration wie die Fettalkohole Dodecanol bis Octadecanol vorgelegt, da sie gleichzeitig als Lösungsmittel dienen.

Zu Beginn der Untersuchungen wurde die Einstellphase des Injektionssystems nach der Druckeinstellung im Edelstahlgefäß ermittelt (Abb. 3-32 und 5-19 im Anhang).

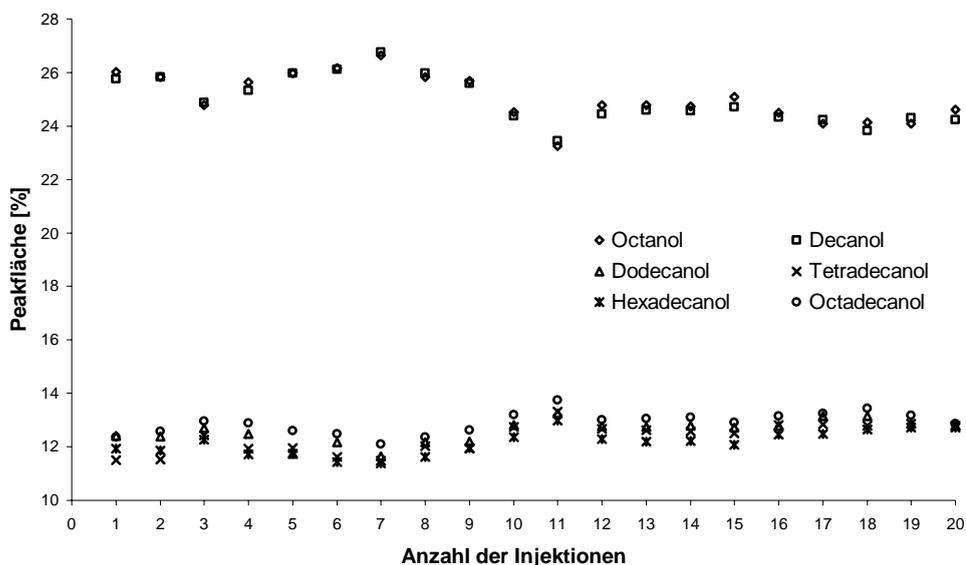


Abb. 3-32: Änderung der prozentualen Peakfläche der Fettalkohole Octanol bis Octadecanol während der Equilibrierungsphase; 20 Injektionen in 300 min.

In den Abb. 3-32 und 5-19 im Anhang wird deutlich, daß sich nach einer Einstellzeit von etwa 150 min (ca. 10 Proben, mit 15 min Gesamtlaufzeit pro Analyse einschließlich Abkühlung)

die Injektionsmenge stabilisiert. Die jeweiligen Peakflächen unterliegen keiner so großen Schwankung, so daß von einer homogenen gasförmigen Probenzusammensetzung im Injektor ausgegangen werden kann.

Um die Tauglichkeit des Injektors für die Prozeß-GC zu überprüfen, wurde nach einer Equilibrierungszeit von 150 min alle 15 min eine Injektion mit einer anschließenden temperaturprogrammierten Trennung durchgeführt. Nach 35 Stunden wurde die Versuchsreihe beendet. Die ermittelten Peakflächen in Prozent sind in den Abb. 3-33 und 5-20 im Anhang gegen die Anzahl der Injektionen aufgetragen.

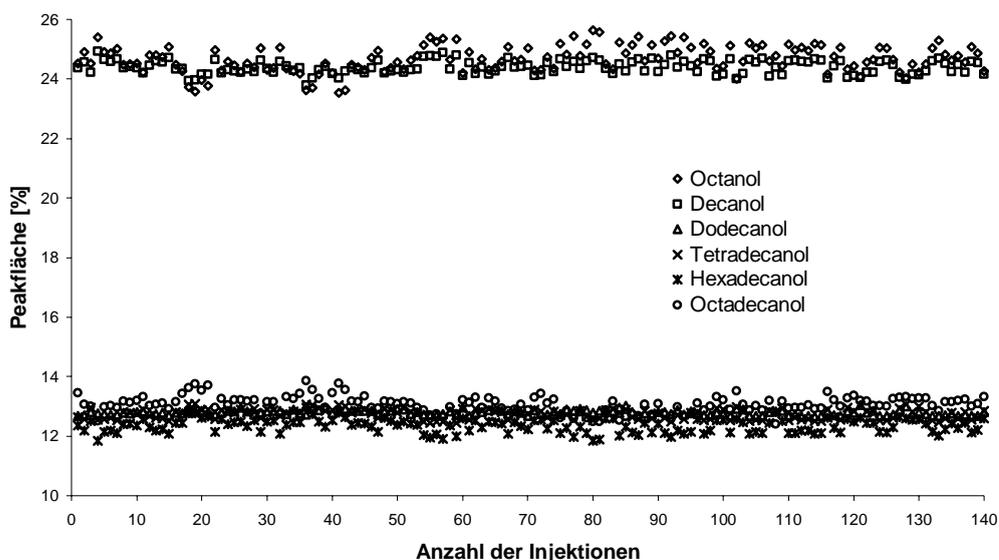


Abb. 3-33: Prozentuale Peakfläche der Fettalkohole Octanol bis Octadecanol bei wiederholter Injektion; 140 Injektionen in 35 h.

Es ist gut erkennbar, daß trotz schwankender Injektionsmengen, welche durch die Geometrie des Injektors, die Schaltzeit des Magnetventils oder die thermische Konvektion der Probe im Injektor bedingt sein können, kaum eine Änderung in der prozentualen Peakfläche auftritt. In Tab. 3-8 und 3-9 sind die statistischen Kenngrößen aller 140 Injektionen zusammengefaßt.

Tab. 3-8: Ermittelte Kenngrößen bei wiederholter Injektion.

	Octanol		Decanol		Dodecanol	
	FE	FE-%	FE	FE-%	FE	FE-%
Mittelwert	263954	24,7	261219	24,4	137019	12,8
Std.abw.	22660	0,4	24783	0,2	13787	0,1
rel. Std.abw. [%]	8,6	1,8	9,4	0,9	10,0	0,7

	Tetradecanol		Hexadecanol		Octadecanol	
	FE	FE-%	FE	FE-%	FE	FE-%
Mittelwert	136617	12,7	132320	12,3	140302	13,1
Std.abw.	14581	0,2	14822	0,2	16550	0,3
rel. Std.abw. [%]	10,7	1,3	11,2	1,8	11,8	2,1

Tab. 3-9: Gegenüberstellung von Erwartungs- und Meßwerten der Fettalkoholmischung.

Gehalt [%]	Octanol	Decanol	Dodecanol	Tetradecanol	Hexadecanol	Octadecanol
Erwartet	25,0	24,7	12,7	12,5	12,1	13,0
Gemessen	24,7	24,4	12,8	12,7	12,3	13,1

In Anbetracht der Tatsache, daß die Injektionsgeometrie noch einer Optimierung bedarf, ist die Kapillardosierung eine mögliche Alternative zur bestehenden Stößeldosierung. Im Gegensatz zur Stößeldosierung wird hier nur ein Magnetventil (am Anschluß 4) für die Injektion benötigt.

Zur Klärung der Frage, ob sich der Analyt im Injektor zersetzt, wurden sowohl die eingesetzte Fettalkoholmischung als auch die am Split-Ausgang aufgefangene Mischung auf einer DB-5-Säule (10 m x 0,1 mm x 0,1 µm) in einem HP6890 GC untersucht. Da keine Unterschiede in den Chromatogrammen zu beobachten waren, ist eine Zersetzung im Injektor auszuschließen.

3.1.7 Erprobung der Fast-GC im Prozeß

Zur Erprobung der Leistungsfähigkeit der Fast-GC unter realen Prozeßbedingungen (Fettalkoholproduktion der Fa. Cognis, Düsseldorf) wurde eine HP-5-Säule (10 m x 0,1 mm x 0,1 µm) parallel zur bestehenden GC-Standardsäule (DB-5, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) betrieben. Aufgrund eines scheinbaren Effizienzverlustes unter den vorgegebenen Bedingungen wurde diese Kapillarsäule zur Überprüfung unter Laborbedingungen zunächst wieder aus der Prozeßanalytik genommen. Es zeigte sich, daß zum Erreichen der ursprünglichen Effizienz der vorgegebene Einlaßdruck von 3 bar Stickstoff auf 2,6 bar gesenkt werden mußte. Vergleicht man die Chromatogramme vor (Abb. 3-22) und nach den 15000 Injektionen (Abb. 3-34), so sind nahezu keine Unterschiede feststellbar.

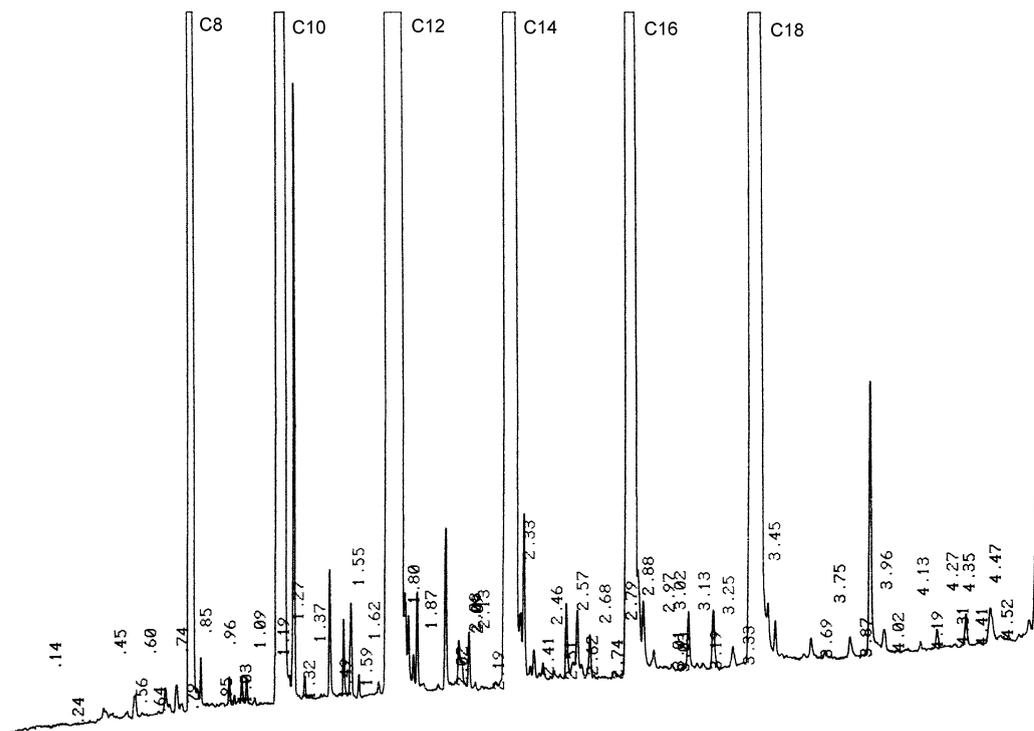


Abb. 3-34: Kontrollchromatogramm einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) nach 15000 Injektionen mit der Standardstoßeldosierung; Mikrokapillarsäule HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 µm); Injektion: 0,5 µl unverdünnte Probe; Split: 450 ml min⁻¹; Trägergas: 2,60 bar Stickstoff; Temperaturprogramm: 75 °C bis 310 °C automatischer Heizvorgang.

Unter der Annahme, daß bei beiden Messungen sowohl die Retentionsfaktoren k als auch die Diffusionskoeffizienten D_s der Analyten in der stationären Phase unverändert bleiben, ist der verringerte Einlaßdruck nur durch eine Zunahme der Filmdicke d_s zu erklären. Die Filmdicke wirkt sich ausschließlich auf den C_2 -Koeffizienten in der Blumberg-Gleichung 2.10 aus:

$$C_2 = \frac{2k d_s^2}{3(1+k)^2 D_s} \tag{2.11}$$

Eine Zunahme der Filmdicke verursacht daher eine Vergrößerung von C_2 , was sich in einem steileren Anstieg der H/\bar{u} -Kurve und in einer schlechteren Trenneffizienz bei unverändertem Einlaßdruck äußert. Die Zunahme der Filmdicke kann nur durch die zusätzliche Beschichtung oder ein Quellen der stationären Phase durch hochsiedende Komponenten der Probe erklärt werden. Nach einem erneuten Einsatz der Trennsäule in der Prozeßkontrolle war keine weitere Verschlechterung der Trenneffizienz zu beobachten, so daß von einer begrenzten Aufnahmefähigkeit der Phase auszugehen ist. Inwieweit neben der Beschaffenheit der Probe auch die Injektionsanzahl einen Einfluß auf die Filmdicke und scheinbare Verschlechterung der Trennleistung ausübt, konnte in dieser Arbeit nicht ermittelt werden.

3.2 Einsatz der Massenspektrometrie zur Bestimmung von Fettalkoholen

Um die Massenspektrometrie zur Bestimmung von Fettalkoholen einsetzen zu können, waren eine Reihe von Voruntersuchungen notwendig. Dazu zählte die Auswahl eines geeigneten Massenspektrometers sowie der Ionisationsmethode, die Überprüfung der Stabilität und Reproduzierbarkeit von Massenspektren sowie die Untersuchung der Einflüsse auf die Fettalkohol-Fragmentierung. Die Kalibrierung der Fettalkohol-Signale (Octanol bis Octadecanol) aus unterschiedlichen Fettalkoholgemischen sowie die Bestimmung der Verfahrenskenngrößen erfolgten nach diesen Untersuchungen.

3.2.1 Wahl eines geeigneten Massenspektrometers

Für den Einsatz der Massenspektrometrie war es notwendig, die kommerziell erhältlichen GC-MS-Typen auf ihre Reproduzierbarkeit und Robustheit hin zu überprüfen. Hierzu wurde eine zuvor verdampfte Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) über eine beheizte Restriktionskapillare (1 m x 25 µm) in das Massenspektrometer überführt (Einstellparameter siehe Anhang 5.3.1). Zum Vergleich wurden fünf GC-Massenspektrometer, drei mit Quadrupolmassenfilter und zwei mit einem Ion-Trap-Detektor, ausgewählt (Tab. 3-10).

Tab. 3-10: Ausgewählte GC-Massenspektrometer.

Hersteller	Typbezeichnung	Ionentrennsystem
Finnigan MAT	GCQ	Ion-Trap
Hewlett-Packard	HP 5973 MSD	Quadrupol
Shimadzu	QP-5050A	Quadrupol
ThermoQuest	Voyager	Quadrupol
Varian	Saturn 2000	Ion-Trap

Massenspektrometer mit Tripel-Quadrupol-Ionentrennsystem sowie TOF-Massenspektrometer kamen aufgrund ihrer noch recht hohen Anschaffungskosten nicht in Betracht. Bei der Wahl der Ionisationsmethode wurde von der Elektronenstoßionisation (siehe 3.2.2) wegen der zu starken Fragmentierung der Kohlenwasserstoffkette der Alkohole Abstand genommen und die selektivere chemische Ionisation mit Methan, Isobutan und Ammoniak bevorzugt.

Beim Vergleich der CI-Massenspektren einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) (Abb. 3-35 bis 3-39 bzw. Abb. 5-21 bis 5-27, Anhang 5.3.1) fällt das etwas schlechtere Signal/Rausch-Verhältnis der Ion-Traps gegenüber den Quadrupol-Massenspektrometern auf. Weiterhin sind die Signale der Ion-Traps im CI-Betrieb mit Methan höher als mit Isobutan. Dieses Ergebnis deutet auf eine kollisionsinduzierte Dissoziation (CID) beim Eintritt in die Ionenfalle hin. Beim Speichervorgang (ca. 20 ms) werden die Ionen nicht wie bei der ICR-MS auf Kreisbahnen geführt, sondern innerhalb eines hochfrequenten elektrischen Feldes als eine Art Wolke gespeichert, in der die ionisierten Alkohole eine Stoßfragmentierung erfahren.

Nach der Theorie der chemischen Ionisation ermöglichen CI-Gase mit hohen Protonenaffinitäten (PA) einen schonenden und selektiven Zugang zu Molekül- bzw. Quasimolekülonen. Aufgrund der höheren Protonenaffinität von Isobutan gegenüber Methan

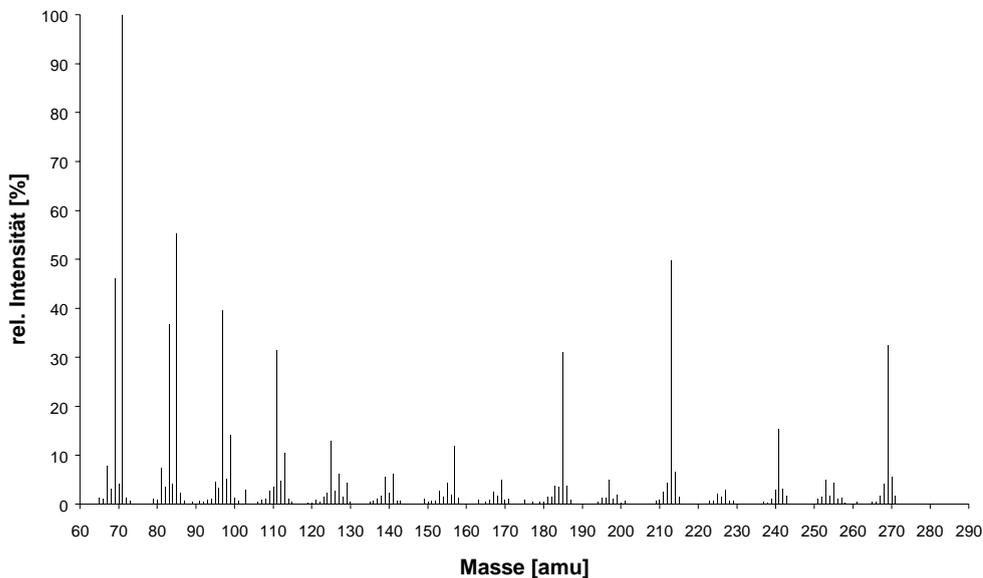


Abb. 3-35: Methan-CI-Massenspektrum einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit dem Finnigan MAT GCQ.

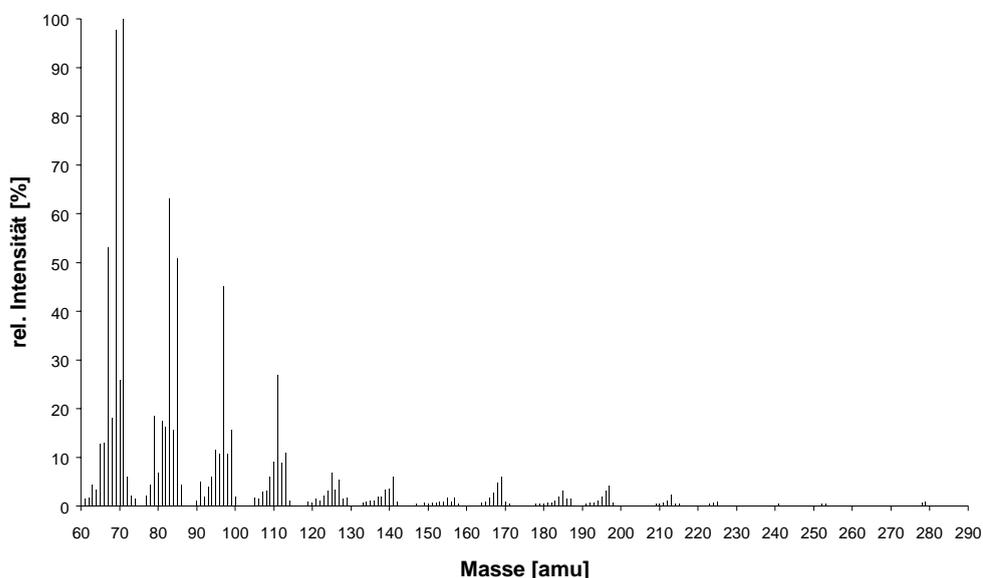


Abb. 3-36: Isobutan-CI-Massenspektrum einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit dem Finnigan MAT GCQ.

sollten verstärkt Quasimolekülonen der Fettalkohole auftreten. Tatsächlich aber werden mit Isobutan als Reaktandgas (Abb. 3-36) Quasimolekülonen wie M-1 oder M-17 (vgl. Kapitel 3.2.2.2) nicht oder nur mit geringer Intensität beobachtet. Ammoniak, welches eine noch

größere PA als Isobutan besitzt, stand für die Messungen mit den Ion-Trap-Detektoren nicht zur Verfügung. Das Varian Saturn 2000, das einen lizenzierten Ion-Trap-Detektor der Fa. Finnigan enthält, lieferte ein ähnliches Massenspektrum wie das Finnigan GCQ. Aus diesem Grund schieden die beiden Ion-Trap-Detektoren als Analysatoren aus.

Mit den drei Quadrupol-Massenspektrometern wurden ähnliche Ergebnisse erhalten, so daß die Entscheidung für ein Gerät schwierig war. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, daß jeder Hersteller eine andere Strategie bei den verwendeten Materialien (z. B. für Ionenquelle und Quadrupole), der Geometrie, dem Vakuumpumpensystem und der Ansteuerung verfolgt. So besitzt das Voyager-Massenspektrometer von Thermoquest ein Dual-Turbo-Differenzial-Pumpensystem zur Erzeugung eines Vakuumgradienten zwischen Ionenquelle und Detektor, was zur Steigerung der Empfindlichkeit beiträgt, und eine Ionenquelle, die ohne Umrüstung sowohl für den EI- wie auch CI-Betrieb geeignet ist. Beim Shimadzu QP-5050A umströmt das CI-Gas von der Rückseite den Repeller, so daß eine homogene CI-Gas-Konzentration in der Ionenquelle erzeugt werden kann. Beim HP 5973 MSD strömt das CI-Gas am Ende der Restriktionskapillare bzw. GC-Kapillare zusammen mit der Fettalkohol-Probe in die Ionenquelle. Die Fettalkohole sind zu diesem Zeitpunkt weitgehend vom CI-Gas „ummantelt“. Desweiteren können die verschiedenen Bauteile unabhängig voneinander beheizt werden. Der GC-Ofen, das GC/MS-Interface, die MS-Ionenquelle und der MS-Quadrupol können hier bei optimalen Temperaturen betrieben werden. Ein weiteres wichtiges Bauteil, welches das HP-GC/MS-System gegenüber anderen GC/MS-Systemen auszeichnet, ist ein integrierter Massendurchflußregler für das Reaktandgas. Im Gegensatz zur Durchflußregelung mittels einer Restriktionskapillare (Shimadzu QP-5050A) gewährleistet dieser einen konstanten, definierten und reproduzierbaren Fluß des CI-Gases. Im direkten

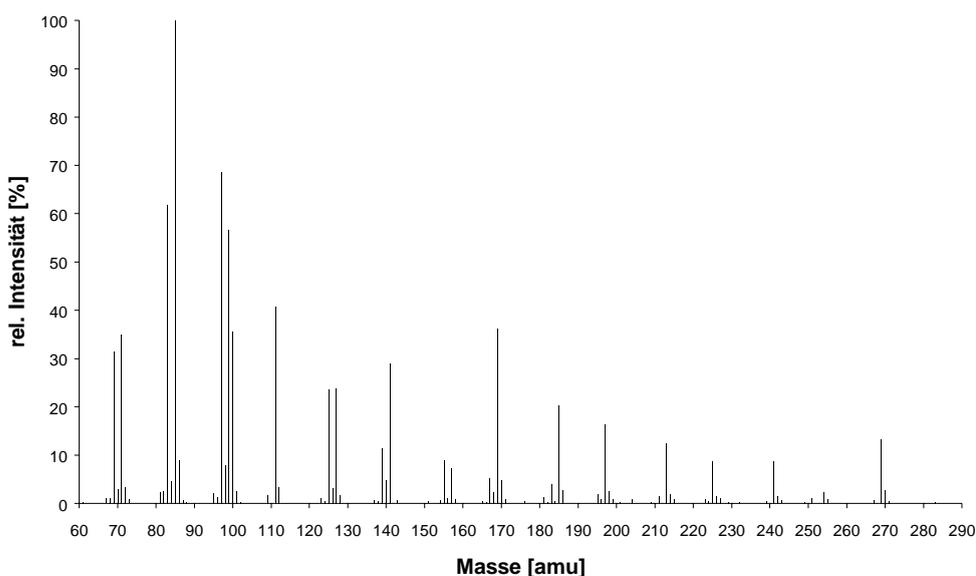


Abb. 3-37: Methan-CI-Massenspektrum einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit dem HP 5973 MSD.

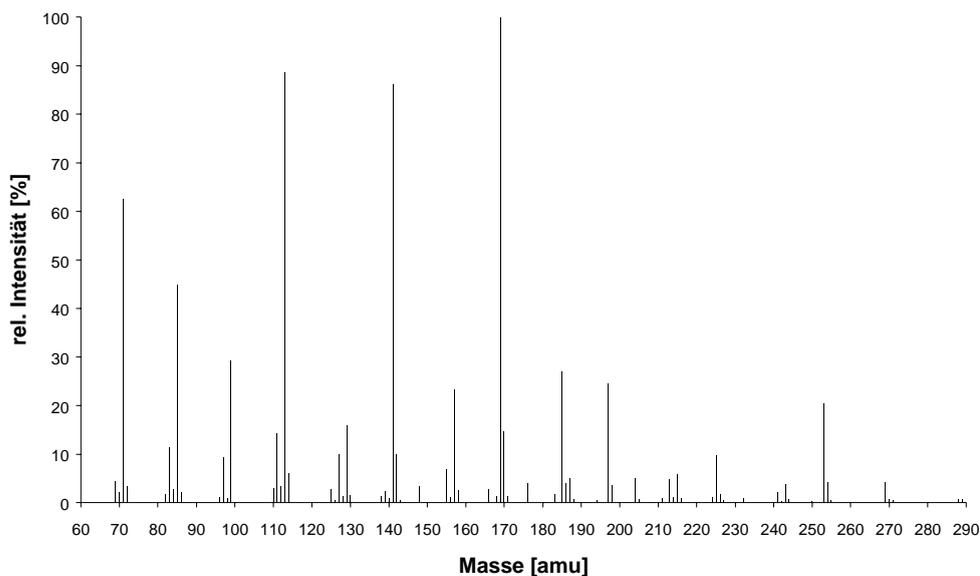


Abb. 3-38: Isobutan-CI-Massenspektrum einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit dem HP 5973 MSD.

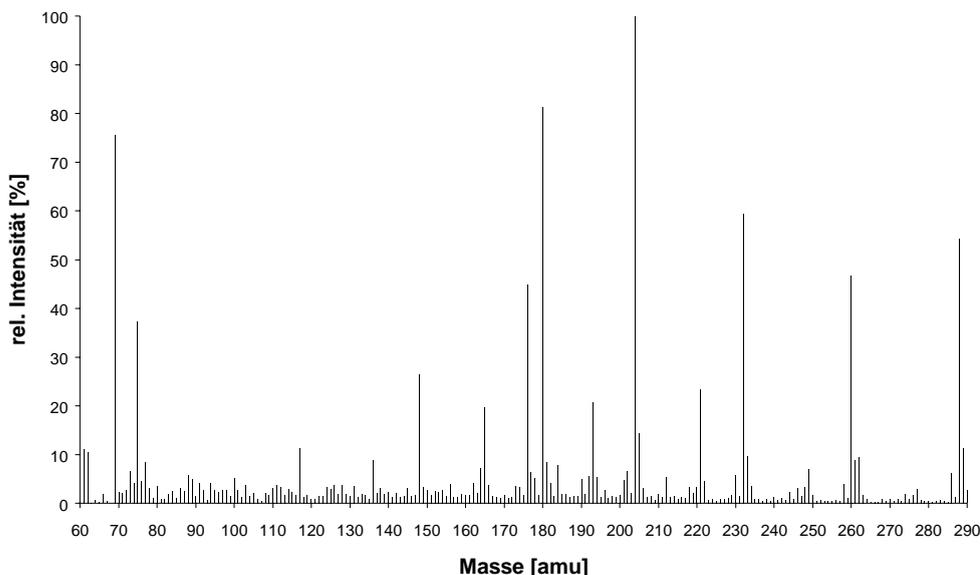


Abb. 3-39: Ammoniak-CI-Massenspektrum einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit dem HP 5973 MSD.

Vergleich lieferte der HP-MSD Massenspektren mit dem geringsten Signal/Rausch-Verhältnis. Auch sind weniger Fragmentionen unterhalb 100 amu zu erkennen. Allgemein läßt sich für Methan und Isobutan unabhängig von der Art des Ionentrennsystems feststellen, daß es bei einer zu großen inneren Energie des Reaktand-Gases oder beim Auftreten einer Hydrid-Abstraktion zur Bildung charakteristischer Fragmentierungsreihen kommt. Die Reihe 57, 71, 85, 99, 113 etc. entspricht Ionen mit Alkanstruktur und die Reihe 55, 69, 83, 97, 111

etc. denen mit Alkenstruktur. Beide Reihen entstehen aus den Fettalkoholen und sind daher unspezifisch. Die Ionen, die aus der Wasserabspaltung $[M-17]^+$ stammen, überlagern sich mit denen aus dem Abbau der Kohlenwasserstoffkette. Beim Auftreten solcher Fragmentierungsreihen sind also nur die Ionen $[M-1]^+$ spezifisch und sollten in größtmöglicher Intensität erzeugt werden. Mit Ammoniak als Reaktandgas sollte keine oder nur eine geringe Fragmentierung der Kohlenwasserstoffkette der Fettalkohole auftreten (siehe Kapitel 3.2.2) und bevorzugt Addukte mit dem Ammonium-Ion $[M+18]^+$ gebildet werden. Dieses erwartete Verhalten läßt sich mit dem HP-MSD in ausreichendem Maße nachweisen. Gleichzeitig sind hier noch Addukte der Form $[\text{ROH}\cdots\text{N}_2\text{H}_7]^+$ mit der Masse $[M+35]^+$ zu beobachten. Dieses thermodynamisch instabile Addukt kann als Maß zur Beurteilung der Qualität des Ionisationsvorganges verwendet werden. Bei allen Massenspektrometern wurde versucht, dieselbe Temperatur für Ionenquelle und Interface zu gewährleisten. Das Auftreten des Adduktes $[M+35]^+$ beim HP-MSD bedeutet zwar einen Informationsverlust an $[M+18]^+$, der aber durch eine deutlich höhere Betriebstemperatur der Ionenquelle unterdrückt werden kann. Ein weiterer Vorteil der höheren Temperatur besteht in der Vermeidung einer Kontamination der Ionenquelle, was zu einer Verringerung der Empfindlichkeit führen kann.

3.2.2 Auswahl der Ionisationsmethode

Für die Analyse der Fettalkohole waren Voruntersuchungen notwendig, um ein geeignetes Ionisierungsverfahren zu ermitteln. Hierzu wurden die Massenspektren einer direkt injizierten Fettalkoholmischung auf das Vorkommen intensitätsstarker, charakteristischer „Quasi-Molekülonen“ untersucht. Da das Auftreten von Fragmentionen quantitative Aussagen behindert, sind Signale von Quasi-Molekülonen der Fettalkohole, die keiner Fragmentierung unterliegen, optimal.

3.2.2.1 Elektronenstoß-Ionisation

Zu Beginn wurde das Fragmentierungsverhalten der Fettalkohole in der EI-Quelle des HP-MSD 5890 untersucht. Die Elektronenstoß-Ionisierung (Electron-Impact Ionisation) ist die älteste und am besten beschriebene Ionisationsmethode. Fettalkohole zeigen bei Beschuß mit Elektronen das für Kohlenwasserstoffe typische Fragmentierungsmuster. Das in Abb. 3-40 dargestellte EI-Massenspektrum von Octanol zeigt, daß sich die Gruppen der Fragmentionen um jeweils eine CH_2 -Einheit unterscheiden. In Tab. 3-11 sind einzelnen

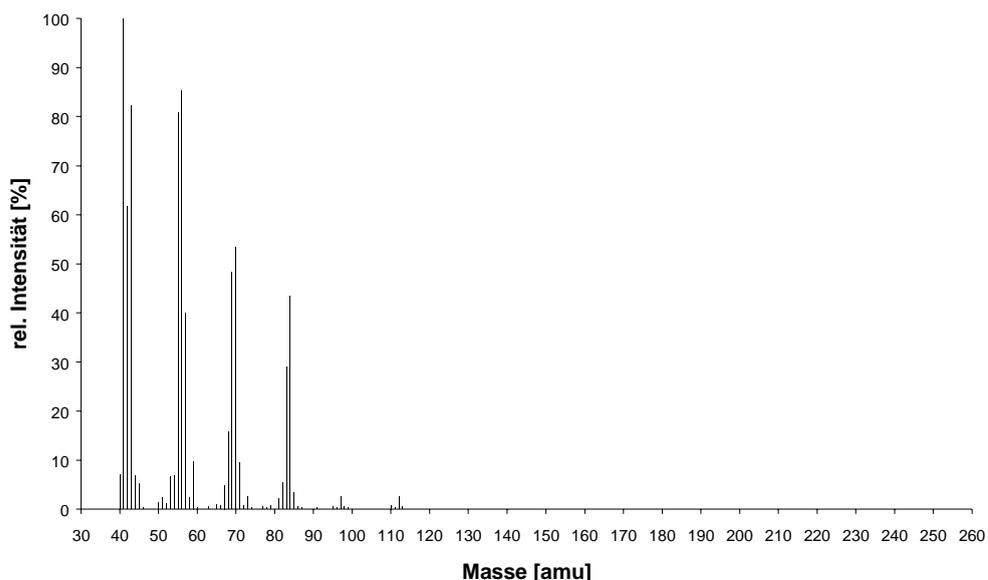


Abb. 3-40: EI-Massenspektrum von Octanol ($M = 130,2 \text{ g mol}^{-1}$).

Massen die möglichen Strukturen der Fragmentionen zugeordnet. Diese Zuordnung wurde massenspektrometrisch nicht bewiesen, sondern beruht auf bekannten Fragmentierungsmechanismen und einer Übertragung auf die Fragmentierungsreaktionen der Fettalkohole.¹¹² Der Massenbereich umfaßte 40 bis 300 amu, um einen eventuellen störenden

Tab. 3-11: Ausgewählte Fragmentionen des EI-Massenspektrums von Octanol.

Masse [amu]	Fragment-Ion	rel. Intensität [%]
41	$\text{CH}_3\text{-CH=CH}^+$	100
42	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}^+$	62
43	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$	82
55	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH=CH}^+$	81
56	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}^+$	85
57	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$	40
69	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH=CH}^+$	48
70	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}^+$	53
71	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$	10

Einfluß durch Spurengase sowie Luft und Wasser auszuschließen. Je nach den Bedingungen in der Ionenquelle sowie Temperatur- und Druckverhältnissen innerhalb des Massenspektrometers, werden aus den Fettalkoholen charakteristische positive Ionen F^+ gebildet, welche durch die Gleichungen 3.8 bis 3.14 definiert werden können.¹¹² Hierbei

$$F^+ = M + 1 \quad (3.8)$$

$$F^+ = M \quad (3.9)$$

$$F^+ = M - 1 \quad (3.10)$$

$$F^+ = M - (17 + n \cdot 14) \quad (3.11)$$

$$F^+ = M - (18 + n \cdot 14) \quad (3.12)$$

$$F^+ = M - (19 + n \cdot 14) \quad (3.13)$$

$$F^+ = M - 31 \quad (3.14)$$

ist M das Molekulargewicht der Alkohole und n eine Fragmentierungszahl, welche ganzzahlige Werte ≥ 0 annimmt. Die Bildung der Fragmente in Gleichung 3.8 und 3.9 werden bei Elektronenstoßionisation nicht und bei chemischer Ionisation selten beobachtet. Bei der chemischen Ionisation treten weitaus häufiger die charakteristischen Ionen der Gleichung 3.10 (Abspaltung von H bzw. H_2 nach Protonenübertragung) und Gleichung 3.11 (Abspaltung von OH bzw. H_2O nach Protonenübertragung) auf. Fragmente, welche sich durch die Gleichungen 3.12 (Abspaltung von H_2O) und 3.13 (Abspaltung von H_2O und H) beschreiben lassen, entstehen ausschließlich durch thermische Zersetzung und sind charakteristisch für die Elektronenstoßionisation. Die Abspaltung von $CH_2=OH^+$ (Gleichung 3.14) tritt im geringen Maße bei primären Alkoholen auf.

Tab. 3-12: Typische Massendifferenzen zum Molekülion im oberen Massenbereich der Fettalkohole (Masse in amu).

Alkohol	M	M-1	M-17	M-18	M-19	M-31
$C_8H_{17}OH$	130	129	113	112	111	99
$C_{10}H_{21}OH$	158	157	141	140	139	127
$C_{12}H_{25}OH$	186	185	169	168	167	155
$C_{14}H_{29}OH$	214	213	197	196	195	183
$C_{16}H_{33}OH$	242	241	225	224	223	211
$C_{18}H_{37}OH$	270	269	253	252	251	239

In Tab. 3-12 sind die für den oberen Massenbereich zu erwartenden Fragmentationen der Fettalkohole zusammengefaßt. Vergleicht man die EI-Massenspektren von Octanol und einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol), lassen sich nahezu identische Fragmentierungsmuster feststellen (Abb. 3-40 und 3-41 bzw. im Anhang Abb. 5-28 bis 5-32 für die übrigen Homologen). Octanol und die Homologen weisen keine spezifischen Fragmentationen auf, welche eine Unterscheidung der Stoffe ermöglicht. Bei dieser Methode sind die zur Unterscheidung erforderlichen Molekülionen nicht stabil genug. Daher kann die Elektronenstoß-Ionisation zur direkten massenspektrometrischen Analyse von Fettalkoholgemischen im Rahmen dieser Arbeit nicht eingesetzt werden.

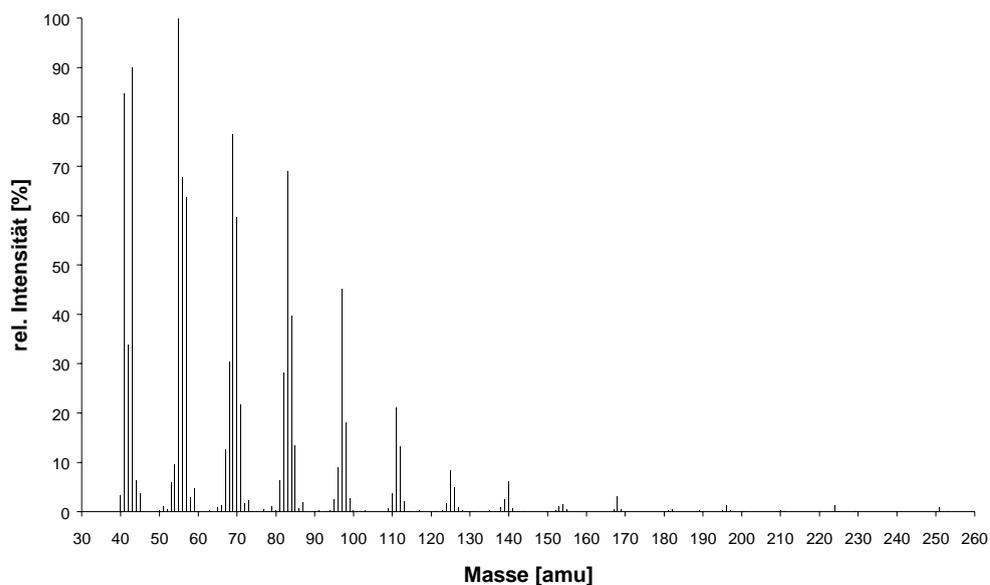


Abb. 3-41: EI-Massenspektrum einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol).

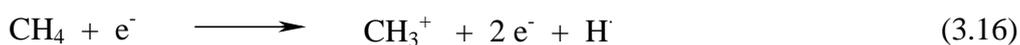
3.2.2.2 Chemische Ionisation

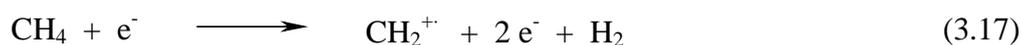
Um fragmentreiche Massenspektren, wie sie in der EI auftreten, zu vermeiden, wird oft die CI-Massenspektrometrie herangezogen. Bei der chemischen Ionisation wird ein Überschuß an Reaktandgas mit den Probemolekülen in die Ionenquelle eingelassen und durch Elektronenbeschuß ionisiert. Bei einem Druck von bis zu 2 Torr (etwa 10^5 -fach wie in der EI) müssen die Elektronen- und Ionenaustrittsöffnungen verkleinert und die Pumpleistung des Vakuumsystems entsprechend erhöht werden. Bei dieser im Vergleich zur EI „weicheren“ Ionisierungstechnik, die auf Ion-Molekül-Reaktionen beruht, verbleibt die überschüssige Energie im Molekülion, wenn sie für eine nachfolgende Fragmentierung zu gering ist. Erfolgt die Ionisierung durch Protonenübertragung, ist das Fragmentierungsverhalten von der Differenz der Protonenaffinitäten der Reaktionspartner abhängig (siehe Kapitel 2.2). Die Protonenaffinitäten sind nicht für alle Substanzklassen (z.B. Fettalkohole) bekannt oder variieren mit den unterschiedlichen experimentellen bzw. theoretischen Bestimmungsmethoden.^{84,85}

Zur Bestimmung der Fettalkohole wurde nach einer selektiven Protonenübertragung gesucht, da sie im Gegensatz zur EI eine schonende Ionisation ermöglicht. Zu Beginn wurden die klassischen CI-Gase Methan, Isobutan und Ammoniak eingesetzt.

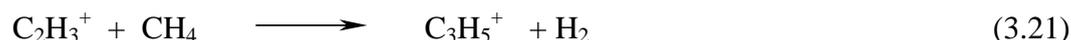
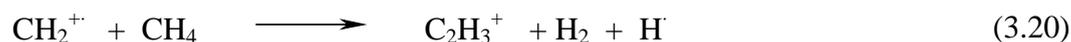
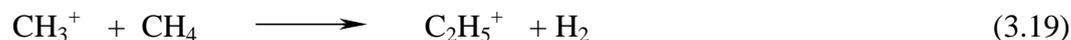
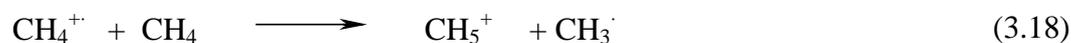
Methan

Folgende Primärreaktionen lassen sich bei der chemischen Ionisation mit Methan beobachten:

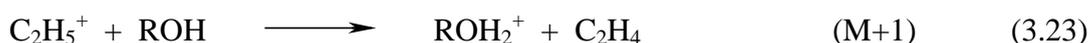




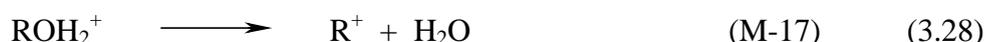
Weitere homologe Produkte sind CH^+ (13 amu) und C^+ (12 amu).¹¹³ Durch nachfolgende Ion-Molekül-Reaktionen bilden sich im Reaktandgasplasma für die Ionisation wichtige und thermodynamisch begünstigte Reaktandgas-Kationen:



Die CI-Gaszusammensetzung wird sowohl vom Gasdruck als auch von der Temperatur der Ionenquelle sowie der Energie der Elektronen beeinflusst. Bei einem Druck von 1 Torr setzt sich das Reaktandgasplasma wie folgt zusammen: 48 % CH_5^+ , 40 % C_2H_5^+ und 6 % C_3H_5^+ .¹¹⁴ Die für die chemische Ionisation verantwortlichen Plasma-Ionen reagieren hauptsächlich im Sinne einer Protonenübertragung oder Hydrid-Abstraktion.⁸² Die Protonenaffinitätsdifferenz zwischen Methan und den untersuchten Fettalkoholen ist mit etwa 260 kJ mol^{-1} (vgl. Abschnitte 2.2.2.1 und 3.3.2) noch vergleichsweise groß. Nach der Ionisation reicht die übertragene Energie zur Bildung zahlreicher charakteristischer Fragmentationen (ähnlich der EI) aus. Aus diesem Grund wird Methan oft auch als ein eher „härteres“ CI-Gas bezeichnet. Die Sekundärreaktionen der wichtigsten Reaktandgasionen mit den Fettalkoholen lassen sich wie folgt beschreiben:



Die Selbstsolvatisierung von ROH nach der Protonierung zu Clustern bis zum Trimeren $[\text{3M}+1]^+$ wurde zuerst von Dizidic und McCloskey beobachtet.¹¹⁵ Diese Clusterbildung trat auch bei den Fettalkoholen ein (siehe Abb. 3-42). Die Ionenspezies $[\text{M}+1]^+$ wurden bei keinem Alkohol nachgewiesen, da diese unter den gewählten Bedingungen sofort in $[\text{M}-1]^+$ (Gleichungen 3.24 bis 3.26) sowie nach Abspaltung von Wasser zu $[\text{M}-17]^+$ (Gleichung 3.28) zerfallen.



Im unteren Massenbereich der Fettalkohole sind die aus der EI bekannten Fragmentierungsmuster langkettiger Alkylreste zu erkennen. Zur Veranschaulichung sind in den Abb. 3-42 und 3-43 die CH₄-CI-Massenspektren von Octanol bzw. eines Fettalkoholgemisches (Octanol bis Octadecanol) dargestellt. Die Spektren der übrigen Homologen befinden sich im Anhang (Abb. 5-33 bis 5-37). In den Massenspektren der Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) (Abb. 3-43) ist zu erkennen, daß sich ausschließlich die Signale [M-1]⁺ und

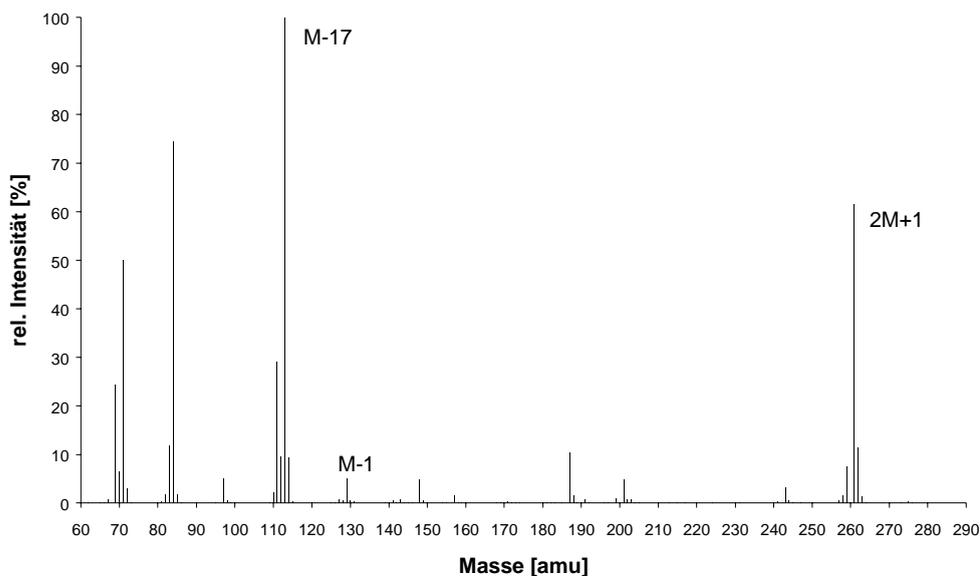


Abb. 3-42: Methan-CI-Massenspektrum von Octanol (M = 130 g/mol).

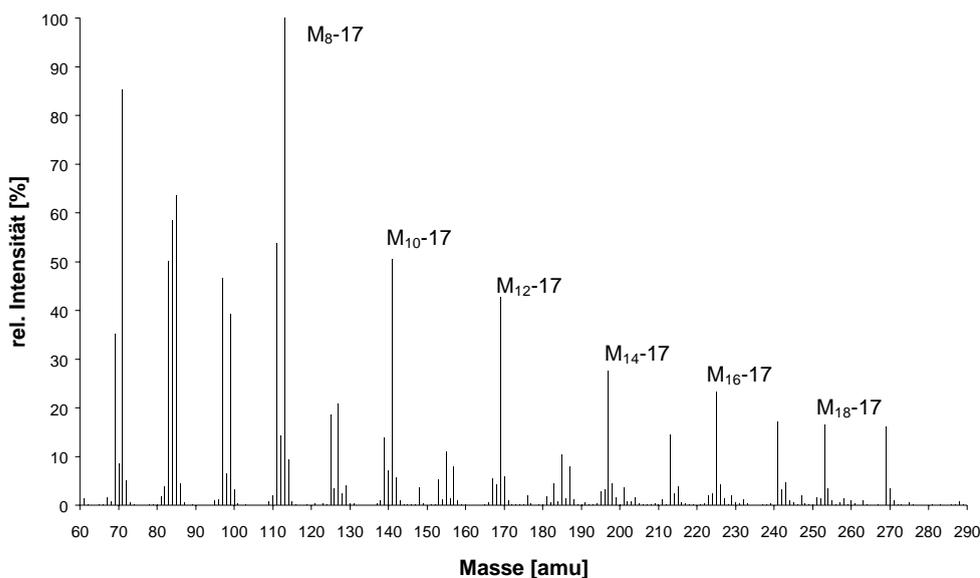
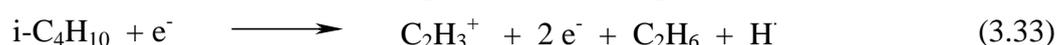
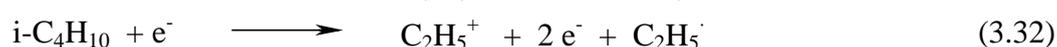
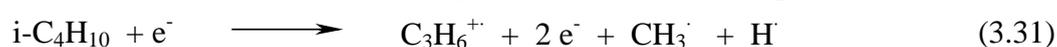
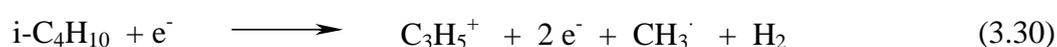
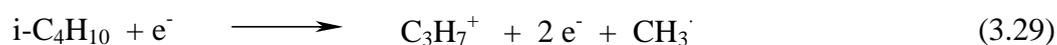


Abb. 3-43: Methan-CI-Massenspektrum einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol).

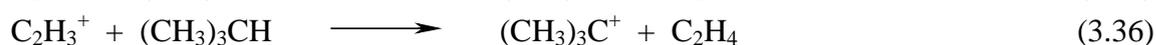
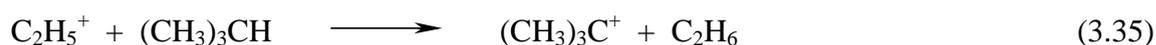
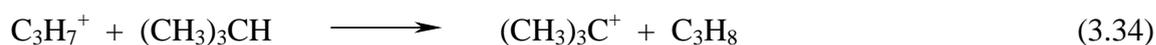
[M-17]⁺ den einzelnen Fettalkohole zuordnen lassen. Die Fragmentionen der Alkylreste sind für eine quantitative Bewertung nicht geeignet, da nicht ausgeschlossen werden kann, daß es zu Überlagerungen der Signale kommt.

Isobutan

Die Protonenaffinität von Isobutan beträgt 677,8 kJ mol⁻¹,⁸⁵ so daß die Protonenaffinitätsdifferenz zu den Fettalkoholen mit etwa 125 kJ mol⁻¹ nur halb so groß ist wie bei Methan. Aufgrund der kleineren Differenz sollte die Fragmentierung der Fettalkohole geringer sein. Für Substanzklassen mit großen Protonenaffinitäten wie den Fettalkoholen (siehe Abschnitt 3.3.2) kann Isobutan zu gewünschten fragmentarmen Massenspektren führen. Die Bestrahlung von Isobutan mit Elektronen erzeugt zahlreiche Primärionen:

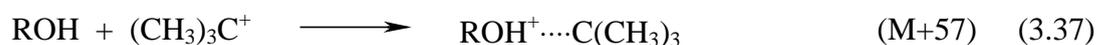


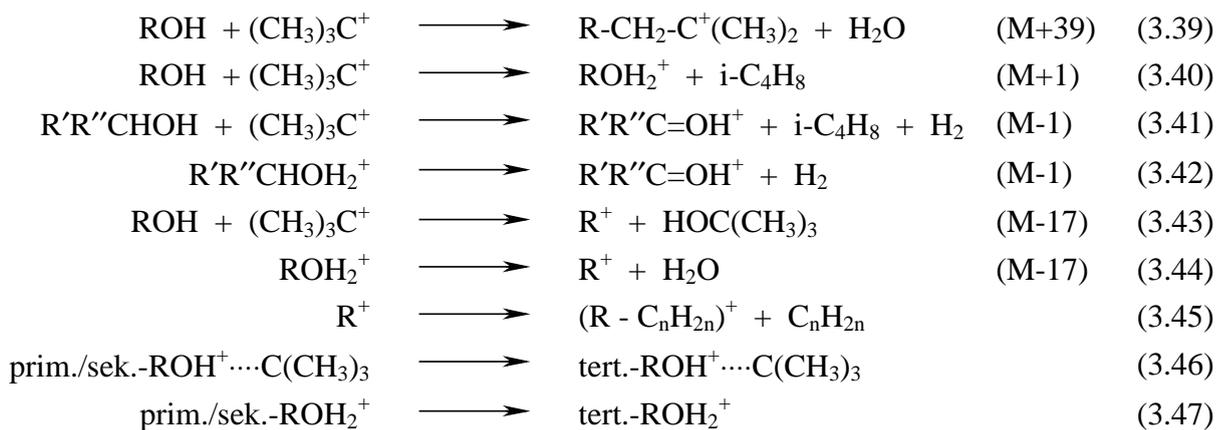
Weitere Primärionen geringerer Intensität sind C₄H₁₀⁺ (58 amu), C₄H₉⁺ (57 amu), C₃H₃⁺ (39 amu), C₂H₄⁺ (28 amu) und CH₃⁺ (15 amu).¹¹³ Im Isobutan-Plasma reagieren die gebildeten Primärionen mit weiteren Isobutan-Molekülen zu dem für die Ionisation der Fettalkohole wichtigen (CH₃)₃C⁺, welches durch eine Hydrid-Abstraktion gebildet wird:



Das Hauptplasmaion (CH₃)₃C⁺ (57 amu) ist mit einem Anteil von ca. 80 % vertreten.¹¹³ Die Zusammensetzung des Plasmas ist stark abhängig von Innendruck und Temperatur der Ionenquelle, so daß auf konstante Bedingungen geachtet werden muß. Analog zu den Methanplasmaionen reagieren die Plasmaionen des Isobutan mit dem Analyten in einer Protonenübertragung oder Hydridabstraktion. Auch lassen sich Addukte der Alkohole mit (CH₃)₃C⁺ und Cluster der Zusammensetzung (ROH)₂H⁺ beobachten, welche bei höherer Temperatur rasch zerfallen und daher nur eingeschränkt beobachtbar sind.

Für das Reaktionsverhalten von Alkoholen in einem Isobutan-Plasma sind Molekülgröße, Stereochemie und andere strukturelle Aspekte entscheidend.¹¹⁶ Folgende Ion-Molekül-Reaktionen lassen sich in Abhängigkeit von den gewählten Bedingungen beobachten:





Das intensivste Signal der Fettalkohole wird stets vom $[\text{M}-17]^+$ -Ion erzeugt (s. Abb. 3-44 und 3-45 sowie Abb. 5-38 bis 5-41 im Anhang). Zusätzlich erscheinen bei Analysen der Einzelkomponenten das Addukt $[\text{M}+57]^+$ und das Dimere $[2\text{M}+1]^+$. Letztere nehmen mit zunehmender Kettenlänge der Alkohole an Intensität ab. Bei Gemischanalysen treten die Intensitäten dieser Ionen in den Hintergrund oder verschwinden völlig. Die bei der Methan-Cl stark auftretende Fragmentierung der Kohlenwasserstoffkette tritt hier nur in geringem Maße auf. Diese Fragmentierung erwies sich als recht konstant, so daß die Quantifizierung einzelner Fettalkohole im Gemisch über das $[\text{M}-17]^+$ -Signal möglich ist. Im Isobutan-Cl-Massenspektrum der Fettalkoholmischung (Abb. 3-45) lassen sich die $[\text{M}-17]^+$ -Signale der einzelnen Fettalkohole eindeutig zuordnen.

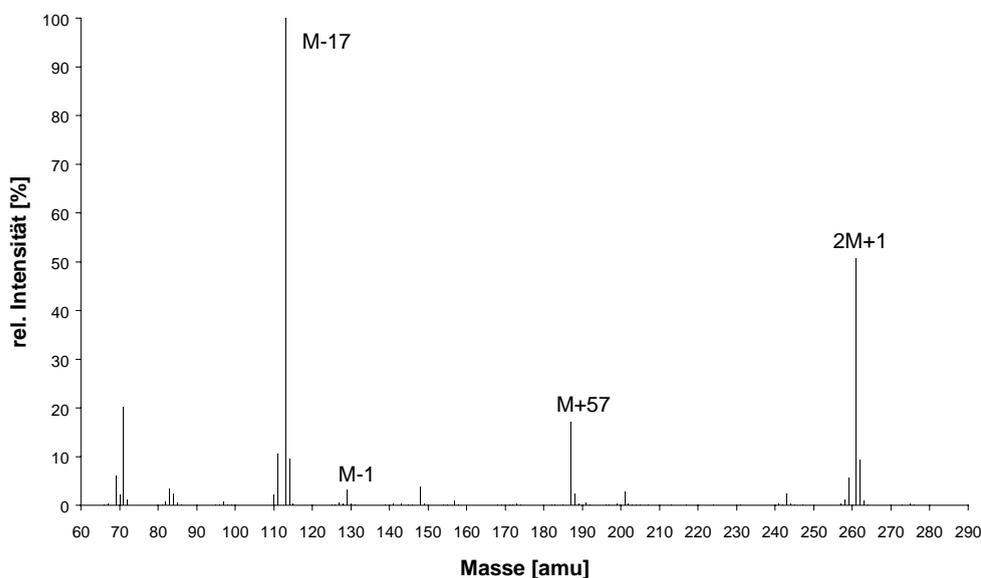


Abb. 3-44: Isobutan-Cl-Massenspektrum von Octanol ($M = 130 \text{ g/mol}$).

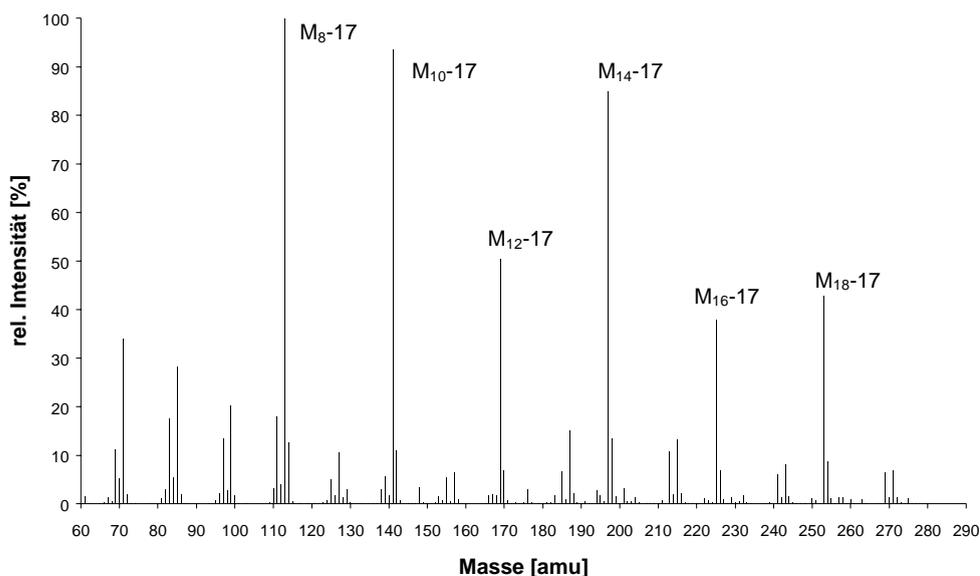
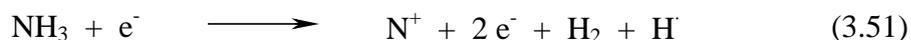
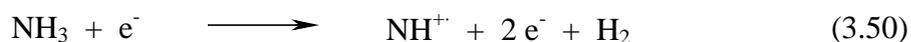
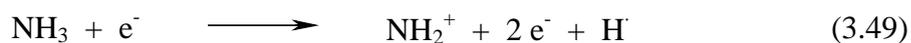
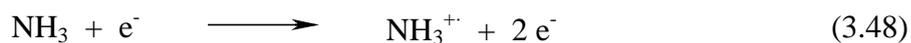


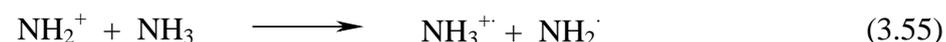
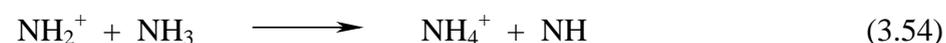
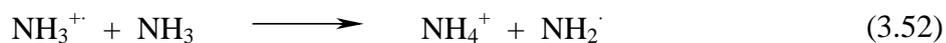
Abb. 3-45: Isobutan-CI-Massenspektrum einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol).

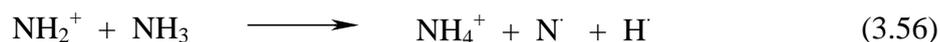
Ammoniak

Im Gegensatz zu den CI-Gasen Methan und Isobutan besitzt Ammoniak mit $853,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ eine höhere Protonenaffinität als die untersuchten Fettalkohole (siehe Abschnitt 3.3.2).⁸⁵ Aufgrund der sich hieraus ergebenden Differenz der Protonenaffinitäten von etwa 50 kJ mol^{-1} zugunsten von Ammoniak finden keine Protonenübertragungsreaktionen mehr statt. Es treten bevorzugt nur noch Reaktionen auf, bei denen es zur Bildung von Addukten kommt, die sich besonders zur Quantifizierung eignen. Bei der chemischen Ionisierung mit Ammoniak entstehen folgende Primärionen:



Neben den Hauptprodukten $\text{NH}_3^{+\cdot}$ (17 amu) und NH_2^+ (16 amu), die in Anteilen von 57 % bzw. 38 % gebildet werden, entstehen in analoger Weise auch NH^+ und N^+ .¹¹³ Durch die in den Gleichungen 3.52 bis 3.56 dargestellten Ion-Molekül-Reaktionen entsteht das für die CI wichtige Teilchen NH_4^+ (18 amu). Die Bildung ist auch hier von den Bedingungen in der Ionenquelle abhängig:¹¹⁷



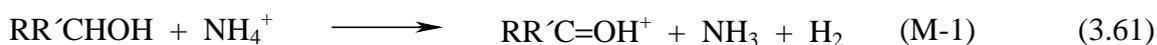
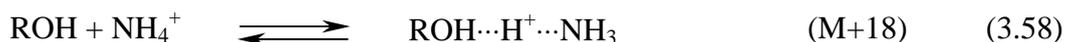


Die Gleichungen 3.52 bis 3.56 lassen erkennen, daß die Reaktionen bevorzugt in Richtung NH_4^+ verlaufen. Bei einem CI-Gasdruck von 15 Pa sind 94 % NH_4^+ und 3 % NH_3^+ vorhanden. Erst bei kleineren Gasdrücken (< 10 Pa) ist das Teilchen NH_2^+ zu beobachten.¹¹⁸ Da bei der CI in der Regel mit Gasdrücken oberhalb von 20 Pa gearbeitet wird, verschieben sich die Gleichgewichte verstärkt zu NH_4^+ . Zusätzlich kommt es durch Selbstsolvatation (vgl. Abschnitt 2.2.2.4) zur Bildung von Clustern. Die Clusterbildung ist bei hohen CI-Gasdrücken durch die eintretende Stoßstabilisierung sehr ausgeprägt. Hohe Temperaturen begünstigen dagegen die Bildung von NH_4^+ . Bei den in dieser Arbeit gewählten Bedingungen (siehe Anhang 5.3.1) kann die Solvathülle aus bis zu vier NH_3 -Molekülen bestehen:

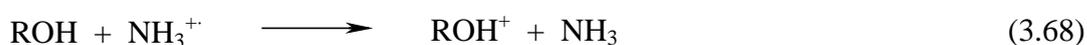
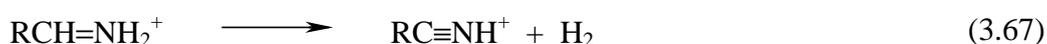
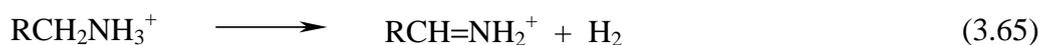
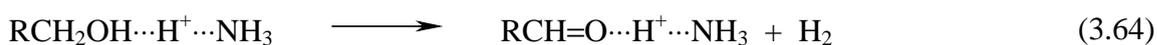
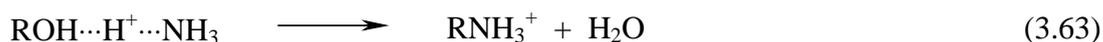


Das Plasma setzt sich demzufolge hauptsächlich aus den Ionen NH_4^+ , $\text{NH}_4^+ \cdot \text{NH}_3$ (35 amu) und $\text{NH}_4^+ \cdot 2 \text{NH}_3$ (52 amu) zusammen. Die solvatisierten Ionen der dritten und vierten Stufe ($\text{NH}_4^+ \cdot 3 \text{NH}_3$; $\text{NH}_4^+ \cdot 4 \text{NH}_3$) sind aufgrund ihrer kleinen Konzentration im Plasma zu vernachlässigen.

Die Wechselwirkungen von Alkoholen mit den Ionen des Ammoniakplasmas wurden von Gülaçar et al. untersucht.¹¹⁹ Neben der Ionenquellentemperatur sind für den Reaktionsverlauf auch die Molekülstruktur und die Stereochemie von Bedeutung. Hauptsächlich werden die Addukte $[\text{M}+18]^+$ und $[\text{M}+35]^+$ gebildet. Zusätzliche Reaktionswege, wie sie bei Methan und Isobutan zu beobachten sind, sind thermodynamisch ungünstig und treten daher nicht auf. Die Hauptreaktionswege lassen sich folgendermaßen beschreiben:¹¹⁹



Folgereaktionen sind:



Die Reaktionen 3.58 und 3.59 machen deutlich, daß auch Alkohole in die Solvathülle von NH_4^+ eingebaut werden. Bei höheren Temperaturen werden die gebildeten Cluster- bzw. Addukte der Zusammensetzung $[\text{M}+18+n17]^+$ schnell destabilisiert. Dagegen begünstigt ein hoher CI-Druck die Bildung der Addukte. Aus diesem Grund muß ein optimaler Kompromiß von CI-Gasdruck und CI-Temperatur in der Ionenquelle gefunden werden. Die Abb. 3-46 und 3-47 zeigen das Ammoniak-CI-Massenspektrum von Octanol bzw. einer Fettalkoholmischung von Octanol bis Octadecanol. Die Spektren der übrigen Homologen befinden sich im Anhang (Abb. 5-43 bis 5-47).

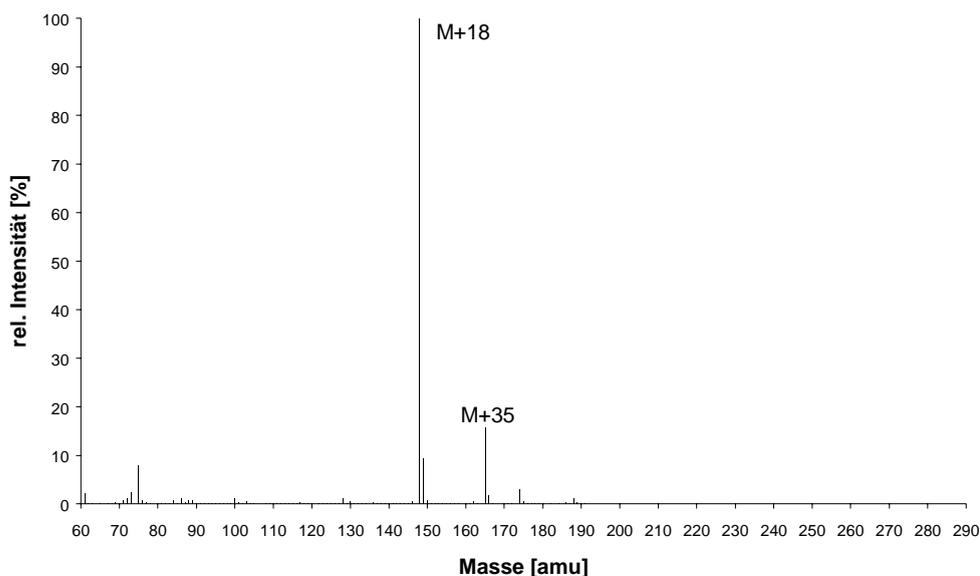


Abb. 3-46: NH_3 -CI-Massenspektrum von Octanol ($\text{M} = 130 \text{ g/mol}$).

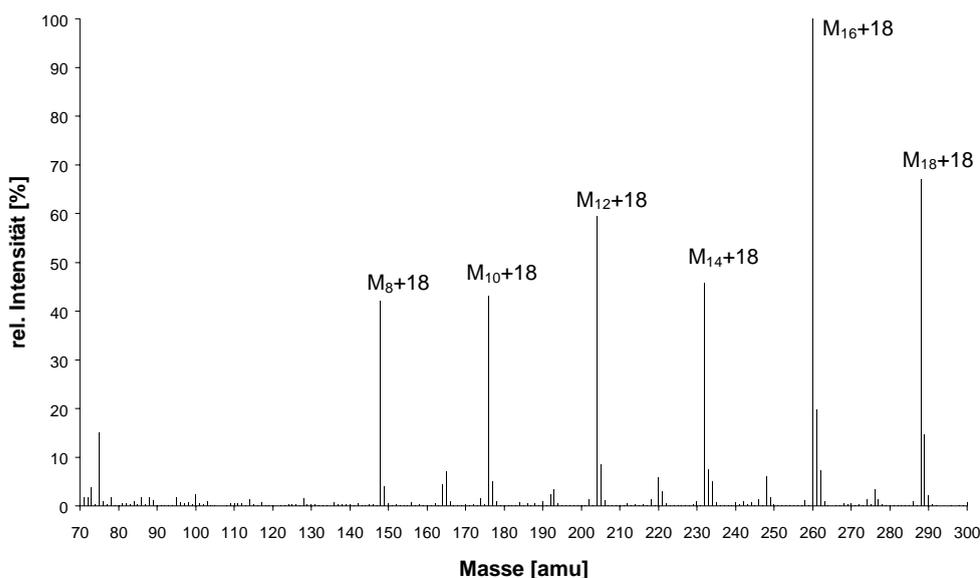


Abb. 3-47: NH_3 -CI-Massenspektrum einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol).

3.2.2.3 Vergleich von EI und CI

Beim Vergleich der oben gezeigten Massenspektren einer Fettalkoholmischung, welche durch unterschiedliche Ionenquellen (EI, CI) und CI-Gase (Methan, Isobutan, Ammoniak) erzeugt wurden, ist zu erkennen, daß ohne vorherige chromatographische Trennung nur bei Bildung von Quasi-Molekülonen eine Quantifizierung möglich ist. Daher ist die Verwendung der EI in dieser Arbeit nicht geeignet. Weiterhin ist der Einsatz von CI-Gasen mit einer hohen Protonenaffinitätsdifferenz zu den Fettalkoholen (Methan, Isobutan) aufgrund der noch zu großen Fragmentierung der Kohlenwasserstoffkette nicht sinnvoll. Bei der NH_3 -CI hingegen bilden sich hauptsächlich $[\text{M}+18]^+$ -Addukte (Abb. 3-47). Die Zuordnung der jeweiligen Adduktensignale zu den entsprechenden Fettalkoholen einer Mischung ist jederzeit gegeben. Die Signale der zusätzlich gebildeten Addukte $[\text{M}+35]^+$ sind vergleichsweise schwach und können vernachlässigt werden. Fragmentationen treten im gesamten untersuchten Massenbereich kaum in Erscheinung. Für eine verbesserte Prozeßregelung ist daher die Online-Quantifizierung von Fettalkoholgemischen mittels NH_3 -CI-MS ein vielversprechender Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen.

3.2.3 Ammoniak als Reaktandgas

In Vorversuchen konnte gezeigt werden, daß Ammoniak als CI-Gas eine sehr geringe Fragmentierung bei gleichzeitiger Bildung der Quasimolekülonen $[\text{M}+18]^+$ bewirkt. Dies ist eine gute Voraussetzung zur Prozeßanalytik von Fettalkoholen, die einer genaueren Untersuchung der Möglichkeiten von quantitativen Messungen bedarf. Hierbei ist die Stabilität und die Reproduzierbarkeit des Systems von entscheidender Bedeutung.

3.2.3.1 Reproduzierbarkeit der Ammoniak-CI-Messung

Das NH_3 -CI-MS-System wurde bei konstanter Geräteeinstellung (Temperatur, CI-Gasfluß und Probe) betrieben. Zur besseren Zuordnung der Signale sind die molaren Massen der Addukte der einzelnen Fettalkohole $[\text{M}+18]^+$, $[\text{M}+35]^+$ und $[\text{M}+52]^+$ in Tab. 3-13 aufgeführt.

Tab. 3-13: Molare Massen der $[\text{M}+18]^+$ -, $[\text{M}+35]^+$ - und $[\text{M}+52]^+$ -Addukte der Fettalkohole.

Fettalkohol	M [g mol ⁻¹]	$[\text{M}+18]^+$	$[\text{M}+35]^+$	$[\text{M}+52]^+$
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	130,2	148,3	165,3	182,3
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$	158,3	176,3	193,4	210,4
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$	186,3	204,4	221,4	238,4
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH}$	214,4	232,4	249,5	266,5
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$	242,4	260,5	277,5	294,5
$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$	270,5	288,5	305,6	322,6

Zur Messung der Reproduzierbarkeit wurden die absoluten Signalintensitäten von Decanol ($M = 158 \text{ g mol}^{-1}$) wegen des bei Raumtemperatur noch flüssigen Aggregatzustandes verwendet. Hierzu wurden sieben aufeinanderfolgende Meßreihen (über mehrere Tage verteilt) mit jeweils 100 Injektionen mittels Auto-Sampler durchgeführt. Die Fettalkoholprobe gelangte nach einer chromatographischen Trennung (HP-5 Kapillare der Dimensionen $10 \text{ m} \times 0,1 \text{ mm} \times 0,1 \mu\text{m}$) in das Massenspektrometer. Die Trennsäule wurde bei späteren Untersuchungen durch eine 40 cm langen Restriktionskapillare ersetzt. Abb. 3-48 zeigt den Verlauf der absoluten Intensitäten der Signale $[M+18]^+$ und $[M+35]^+$ von Decanol über einen Zeitraum von etwa 20 Stunden (700 Injektionen), wobei der Abstand zwischen zwei Injektionen ca. 2 min betrug. Für beide Signale ist ein langsamer linearer Anstieg (Drift)

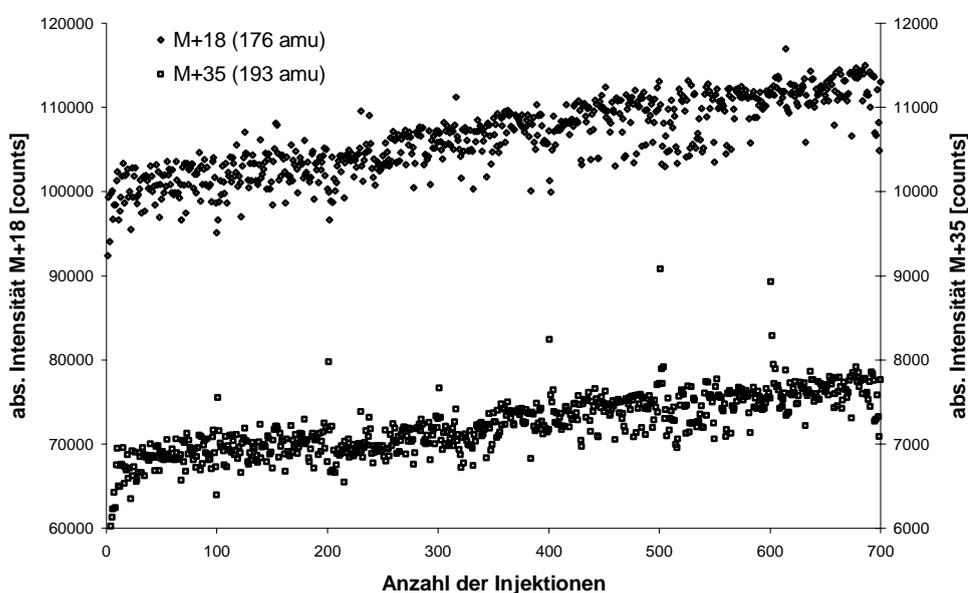


Abb. 3-48: Verlauf der absoluten Intensitäten der Signale $[M+18]^+$ und $[M+35]^+$ von Decanol über 700 Injektionen.

erkennbar. Die Reststandardabweichung der zugrunde liegenden Geraden beträgt für das Signal $[M+18]^+$ 2,1 % und für das Signal $[M+35]^+$ 3,0 %. Trotz dieser Drift zeigen die relativen Intensitätsanteile ($I_i/\Sigma I_i$) eine gute Konstanz (Abb. 5-48 im Anhang 5.3.4), so daß eine ausreichende Genauigkeit der Messung im Rahmen einer Prozeßanalytik gewährleistet ist. Auf dieser Basis beträgt die Standardabweichung für das Signal $[M+18]^+$ 0,2 % und für das Signal $[M+35]^+$ 2,4 %. Als Ursache der Drift ist eine langsame Zunahme der effektiven Injektionsmenge denkbar. Dieser Einfluß wird durch die Betrachtung der relativen Intensitätsanteile (Abb. 5-48) oder durch das Verhältnis der beiden Signale (I_{M+18}/I_{M+35})

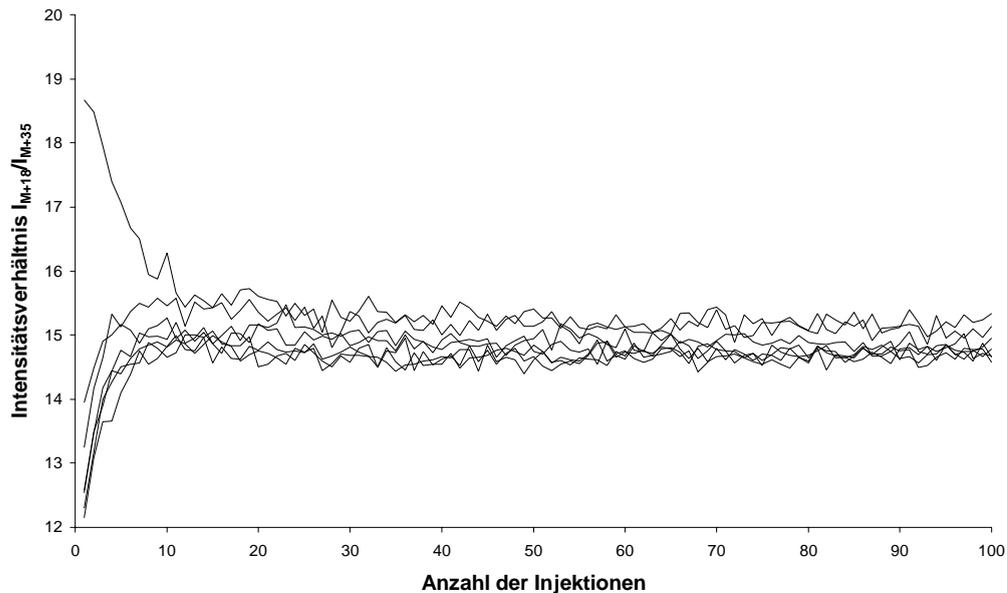


Abb. 3-49: Intensitätsverhältnis (I_{M+18}/I_{M+35}) von Decanol während einer Meßreihe mit 100 Injektionen.

vernachlässigbar (Abb. 3-49). Die Auftragung dieses Verhältnisses gegen die Anzahl der Injektionen zeigt eine hohe Reproduzierbarkeit an. Bei dieser Art der Darstellung sind Abweichungen innerhalb der ersten zehn Messungen erkennbar. Wahrscheinlich ist dies auf noch nicht vollständig temperierte Bauelemente des Hewlett Packard GC-MSD-Systems zurückzuführen, so daß die Eliminierung der ersten zehn Injektionen jeder Meßreihe zu einer noch kleineren Standardabweichung führt. Im späteren Dauerbetrieb dürfte dieses Problem nicht mehr auftreten. Sollten dennoch größere Schwankungen bei dieser Art der Darstellung zu erkennen sein, so ist dies ein Hinweis auf mangelnde Reproduzierbarkeit und damit auf ein schlechtes Zusammenspiel der Einzelkomponenten des Systems (Massendurchflußregler, Ionenquelle, MS-Quadrupol, Detektor). So zeigte sich zum Beispiel in Voruntersuchungen zur Wahl des CI-MS-Systems (siehe Abschnitt 3.2.1), daß das Shimadzu QP-5050A keine ausreichend reproduzierbare Spektren lieferte (siehe Abb. 5-49 im Anhang 5.3.4). Es traten große Schwankungen im Signalverhältnis (I_{M+18}/I_{M+35}) auf, welche auf die Art der CI-Gas-Zuführung zurückzuführen waren. So wurde hier der Fluß des CI-Gases nicht durch einen Massedurchflußregler kontrolliert, wie beim HP-MSD, sondern über eine kurze Restriktionskapillare. Der Fluß über die Restriktionskapillare ist jedoch abhängig vom Vordruck des Druckminderers der CI-Gasflasche und vom Druck in der Ionenquelle. Auftretende Schwankungen, z. B. durch das automatische Nachregeln des Druckminderers, wirken sich daher direkt auf die CI-Gaskonzentration in der Ionenquelle des Massenspektrometers und somit auf die Massenspektren aus. Darüber hinaus unterscheiden sich die hier eingesetzten Geräte im Aufbau der Ionenquelle, insbesondere in der Anordnung von Proben- und CI-Gaseinlaß.

3.2.3.2 Einfluß der Temperatur auf die Intensität der Quasimolekülonen

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde nur noch das HP-MSD verwendet. In diesem ist die Temperatur von Interface, Ionenquelle und Quadrupol separat regelbar. Zur vollständigen Verdampfung der Probe wurde der Injektor bei einer Temperatur von 320 °C gehalten. Die Trennsäule wurde durch eine 40 cm lange, unbelegte methyldesaktivierte Quarzkapillare (50-µm-ID) ersetzt. Diese Restriktionskapillare wurde, zur Verhinderung einer Bandenverbreiterung durch die Kapillare selbst, im Ofenraum auf 280 °C temperiert. Das anschließende GC/MS-Interface wurde auf eine Temperatur von 240 °C gesetzt. Eine zu hohe Interface-Temperatur bedingt eine höhere innere Energie des Analyten, was zu einer stärkeren Fragmentierung führen kann. Zusätzlich fördert die Wärmestrahlung des Interface ein Aufheizen der Ionenquelle. Eine zu niedrige Interface-Temperatur begünstigt dagegen unerwünschte Wechselwirkungen des Analyten mit der Wand der Restriktionskapillare.

Die Abhängigkeit der Signale $[M+18]^+$ und $[M+35]^+$ der Fettalkohole (Octanol bis Octadecanol) von der Ionenquellentemperatur ist in den Abb. 3-50 und Abb. 3-51 dargestellt. Im Gegensatz zu dem $[M+18]^+$ -Signal, das annähernd linear mit der Temperatur abnimmt, ist bei den Addukten $[M+35]^+$ ein exponentieller Verlauf zu erkennen. Zur Optimierung der Temperatur der Ionenquelle müssen mehrere Aspekte berücksichtigt werden. Zur Unterdrückung des $[M+35]^+$ -Signals bei gleichzeitiger Erzeugung eines intensiven $[M+18]^+$ -Signals muß ein entsprechender Temperaturkompromiß gefunden werden.

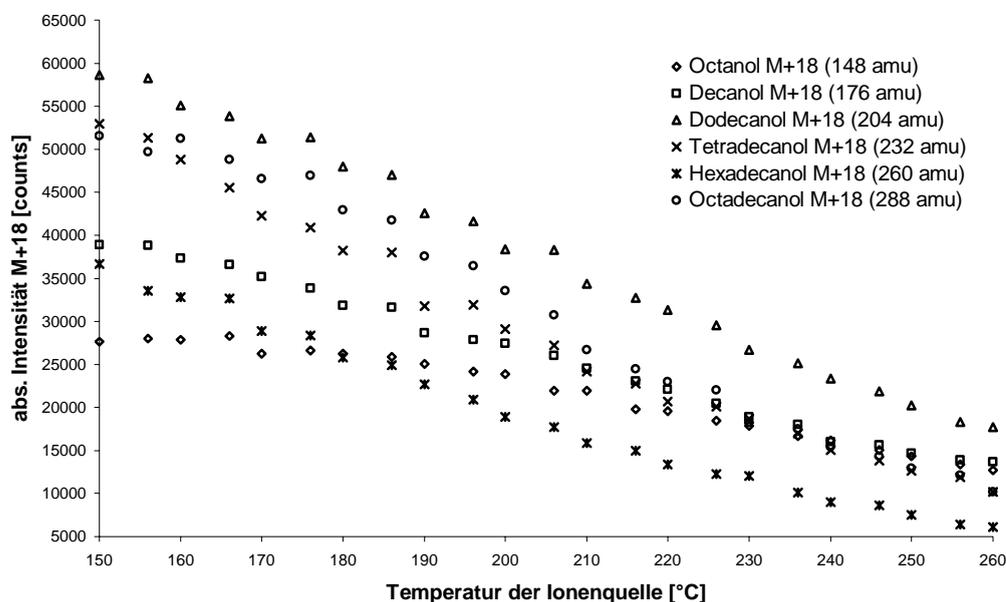


Abb. 3-50: Intensität der $[M+18]^+$ -Signale einer Fettalkoholmischung in Abhängigkeit von der Temperatur der Ionenquelle (Mittelwerte).

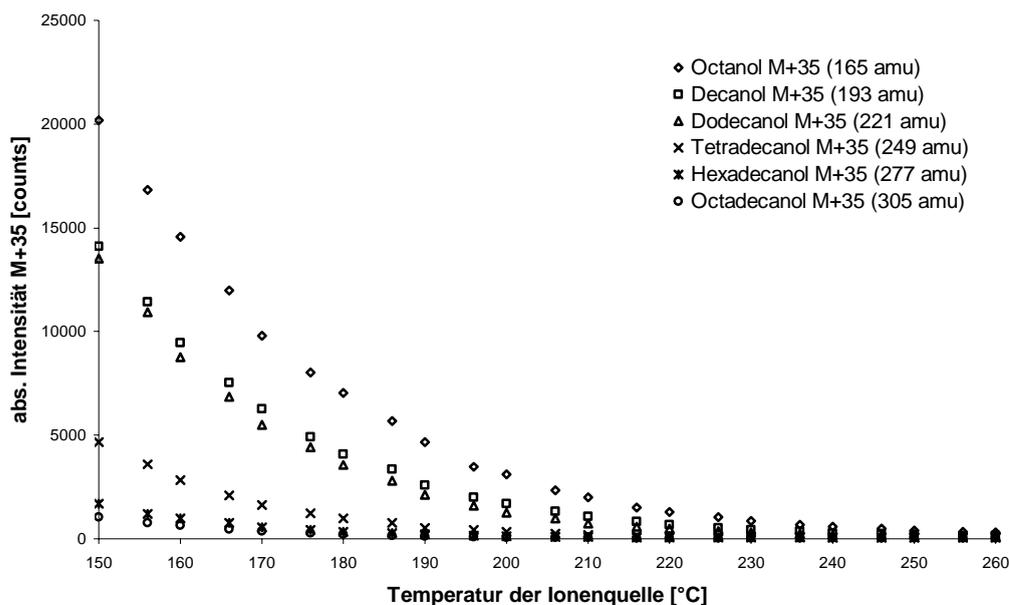


Abb. 3-51: Intensität der [M+35]⁺-Signale einer Fettalkoholmischung in Abhängigkeit von der Temperatur der Ionenquelle (Mittelwerte).

Betrachtet man das Intensitätsverhältnis von [M+18]⁺ zu [M+35]⁺ des Fettalkoholgemisches (Abb. 3-52), so erkennt man, daß bei einer Temperatur von ca. 200 °C in der Ionenquelle die [M+35]⁺-Signale nahezu unterdrückt sind. Die [M+18]⁺-Signale hingegen besitzen noch eine

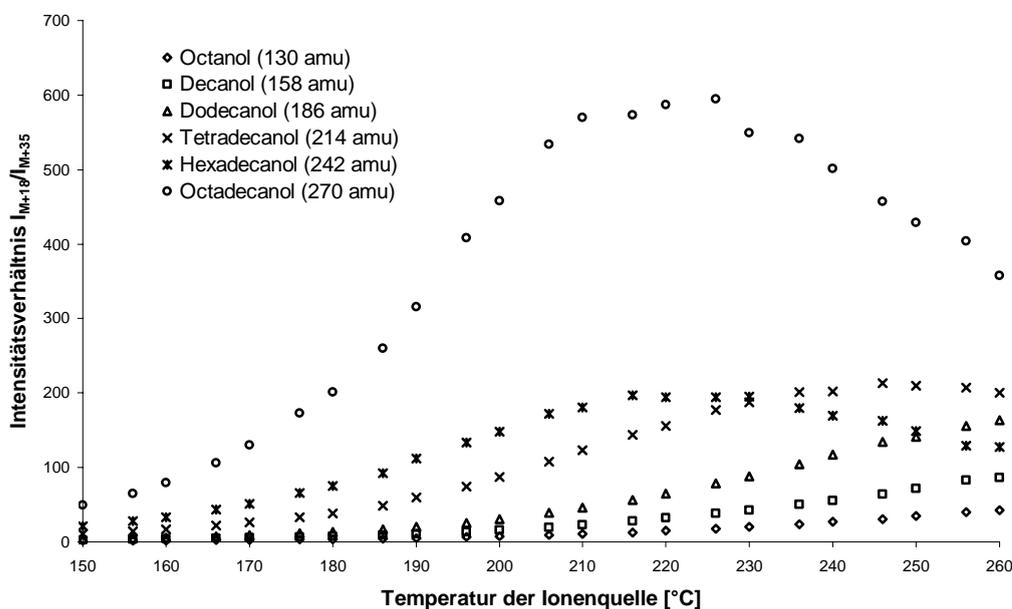


Abb. 3-52: Intensitätsverhältnis I_{M+18}/I_{M+35} der Fettalkohole Octanol bis Octadecanol in Abhängigkeit von der Temperatur der Ionenquelle (Mittelwerte).

ausreichende Intensität, um eine empfindliche Messung zu gewährleisten. Aus diesem Grund wurde bei allen weiteren Messungen eine Temperatur von 200 °C für die Ionenquelle gewählt.

3.2.3.3 Einfluß des CI-Gasdrucks auf die Intensität der Quasimolekülonen

Zur weiteren Optimierung des NH₃-CI-MS-Systems wurde zunächst am Beispiel von Decanol der Einfluß des NH₃-CI-Gasdrucks auf die [M+18]⁺- und [M+35]⁺-Signale untersucht. Dazu wurde eine Decanol-Probe mehrfach injiziert und der NH₃-CI-Gasdruck bzw. -fluß mittels Massendurchflußregler (MFC – Mass Flow Controller) variiert.

In den verschiedenen Bereichen des Massenspektrometers herrschen unterschiedliche Drücke. Der Druck in der Reaktionskammer der Ionenquelle (bis zu 2 Torr) ist deutlich höher als im Quadrupol und im Detektor (10⁻⁴ bis 10⁻⁵ Torr). Das am Gerät angebrachte Vakuummeßgerät zeigt lediglich die Druckverhältnisse im hinteren Teil des Analysators an. Der Druck in der Reaktionskammer der Ionenquelle kann somit nur indirekt ermittelt werden. Der Gerätehersteller geht davon aus, daß die gemessenen Drücke proportional zu denen in der Ionenquelle sind. Um den Einfluß des CI-Gasdrucks auf die [M+18]⁺- und [M+35]⁺-Signale von in Octanol gelöstem Decanol zu untersuchen, wurden die Einstellungen des MFC von 2 % bis 30 % (0,1 bis 1,5 ml min⁻¹) variiert, was einem Druckbereich von 1,75·10⁻⁵ bis 1,3·10⁻⁴ Torr entsprach.¹²⁰ Die Intensität der [M+18]⁺- und [M+35]⁺-Signale von Decanol in Abhängigkeit vom NH₃-CI-Gasfluß ist in Abb. 3-53 dargestellt. Danach nimmt die absolute

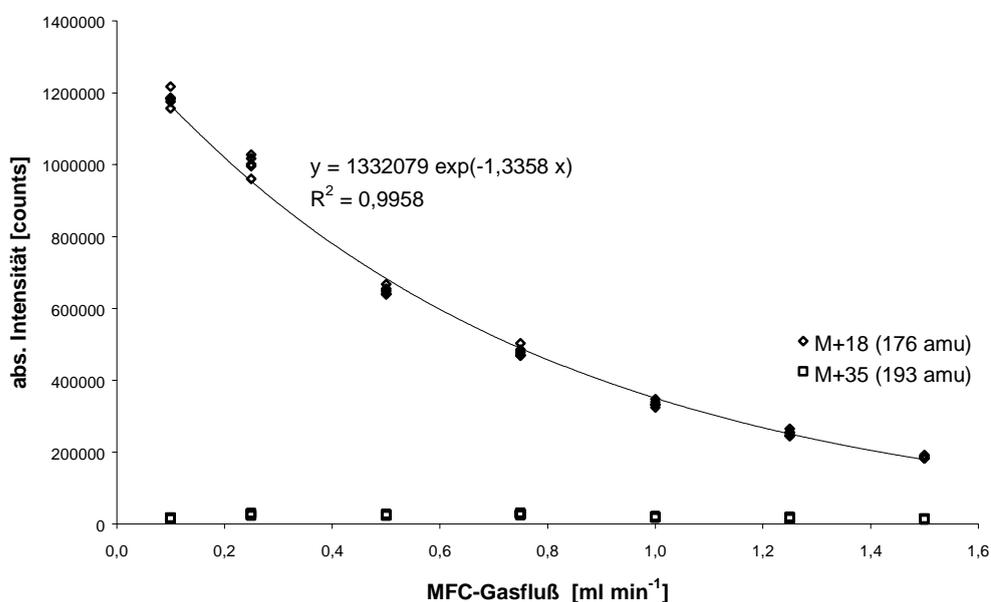
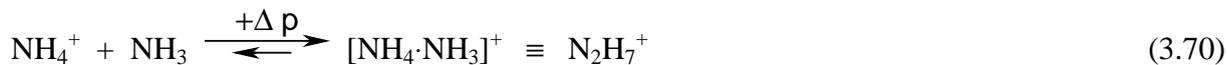


Abb. 3-53: Intensität der [M+18]⁺- und [M+35]⁺-Signale von Decanol in Abhängigkeit vom NH₃-CI-Gasfluß.

Intensität des [M+18]⁺-Signals mit steigendem NH₃-CI-Gasfluß exponentiell ab. Daß hohe Intensitäten bei niedrigen NH₃-CI-Gasflüssen erhalten werden,¹²¹ ist auf eine geringere

Bildung von Ammonium-Clustern zurückzuführen. Höhere NH₃-Gasdrücke begünstigen die Bildung der Cluster (Gleichung 3.70) und damit der [M+35]⁺-Addukte.



Um die Clusterbildung der Ammonium-Ionen sowie die Bildung von [M+35]⁺-Addukten zu reduzieren, haben Keough und DeStefano dem NH₃-CI-Gas Helium zugemischt.¹²² Da Helium zum Transport des Analyten bis in das MSD technisch notwendig war, bewirkte dieses Trägergas eine erwünschte Unterdrückung der [M+35]⁺-Signale. Tatsächlich wurde jedoch nur eine geringe Intensitätserhöhung von [M+35]⁺ mit zunehmendem Druck beobachtet (Abb. 3-53). Die Stabilität der Addukte [M+35]⁺ wird demnach durch eine Druckerhöhung, in Anwesenheit von Helium und im Gegensatz zur Temperaturerhöhung, kaum beeinflusst. Für die übrigen Fettalkohole ergab sich ein analoges Bild. Wie in Abb. 3-53 zu erkennen ist, gehorchen die Intensitäten der Addukte [M+18]⁺ mit steigendem CI-Gasdruck bzw. CI-Gasfluß einer exponentiellen Funktion. Bei der Auftragung des natürlichen Logarithmus der Intensitäten gegen den CI-Gasfluß wurde ein linearer Zusammenhang erhalten (Abb. 3-54). Zur nachfolgenden Kalibrierung der Fettalkohole wurde bei der vom Hersteller empfohlenen Einstellung des MFC von 20 % (1,0 ml min⁻¹) gearbeitet.

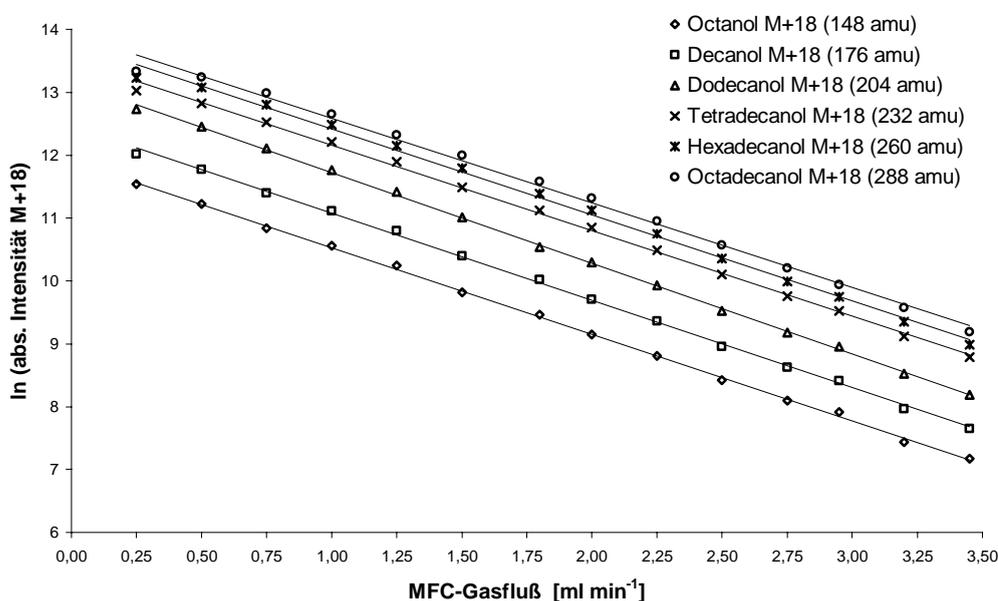


Abb. 3-54: Abhängigkeit von ln(I_{M+18}) vom NH₃-CI-Gasfluß (Fettalkoholgemisch: Octanol bis Octadecanol; Mittelwerte).

3.2.3.4 Kalibrierung

Zur Kalibrierung wurde ausschließlich das Signal des einfachen Adduktes [M+18]⁺ verwendet, welches das intensivste Signal der Fettalkohole ist. Die Massenspektren wurden

im SIM-Modus (Selected Ion Monitoring) zur selektiven Erfassung der einzelnen Fettalkoholaddukte aufgezeichnet. Im Gegensatz zum üblichen Scan-Modus läßt sich beim SIM-Modus eine erhöhte Meßfrequenz und damit eine höhere Empfindlichkeit erreichen. Unerwünschte Signale werden hierbei nicht erfaßt, was die quantitative Auswertung vereinfacht.

Für die Kalibrierung der Fettalkohole war die Auswahl des Lösungsmittels von entscheidender Bedeutung. Da bei der Probenahme im Produktionsbetrieb mittels Bypassleitung und Stößeldosierung kein interner Standard oder Lösungsmittel vorgesehen ist, wurde hier zunächst Octanol als Lösungsmittel für Decanol bis Octadecanol verwendet. Für Octanol hingegen wurde Decanol eingesetzt. Das Lösungsmittel konkurriert in gleicher Weise wie der zu bestimmende Fettalkohol mit den Ammoniumionen im CI-Plasma. Aus diesem Grund ist ein Einfluß auf die Empfindlichkeit und die Nachweisgrenze der Methode zu erwarten.

Abb. 3-55 zeigt den linearen Verlauf der Kalibrierfunktion von Octanol. Die Kalibriergeraden der übrigen Homologen sind im Anhang zu finden (Abb. 5-50 bis 5-52 und Tab. 5-11 bis 5-14 im Anhang). Die Verfahrenskenngrößen der Fettalkohol-Bestimmung sind in Tab. 3-14 zusammengestellt.

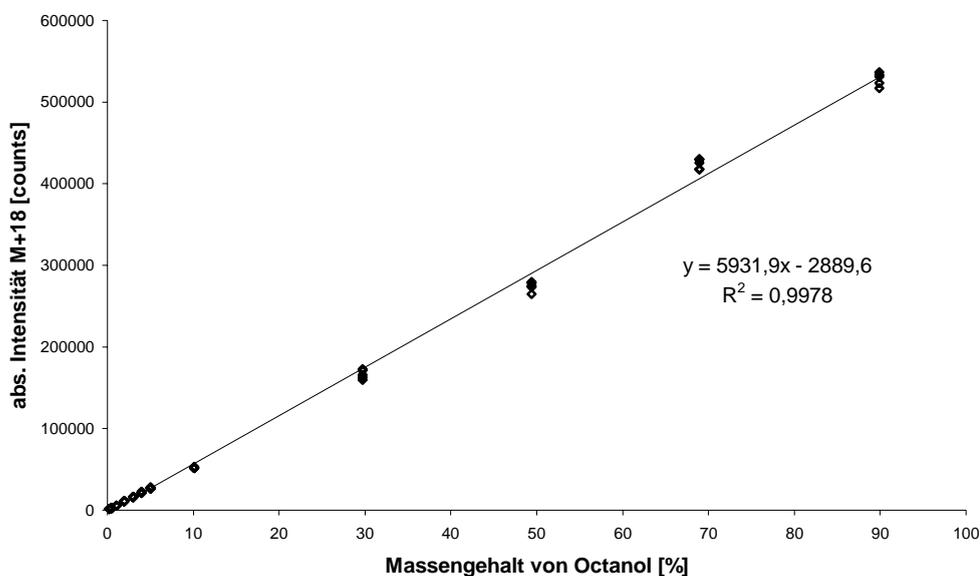


Abb. 3-55: Kalibriergerade von Octanol.

Zunächst wurden die Kalibrierproben mittels Autosampler (Spritzeninjektion) ins GC/MS-System überführt. Im Gegensatz zu Octanol und Decanol, welche bei Raumtemperatur im flüssigen Aggregatzustand vorliegen, war bei Dodecanol und Tetradecanol eine Injektion nur noch bedingt möglich. Insbesondere die Fettalkoholmischungen von Hexadecanol und Octadecanol in Octanol, die bei Raumtemperatur nur bis zu einem Massengehalt von 10 %

flüssig sind, stellten für diese Art der Probenaufgabe mittels GC-Injektionsspritze eine technische Begrenzung dar.

Tab. 3-14: Verfahrenskenngrößen der Fettalkohol-Bestimmung.

Verfahrenskenngrößen	Octanol	Decanol	Dodecanol
Anzahl der Meßwerte	60	65	65
Steigung	5932 Int. abs. · % ⁻¹	8368 Int. abs. · % ⁻¹	9651 Int. abs. · % ⁻¹
y-Achsenabschnitt	-2890 Int. abs.	2250 Int. abs.	-5280 Int. abs.
Korrelationskoeffizient	0,9989	0,9987	0,9989
Verfahrens-Standardabweichung	0,014 %	0,014 %	0,014 %
Verfahrens-Variationskoeffizient	6,45%	7,34 %	6,78 %

Verfahrenskenngrößen	Tetradecanol	Hexadecanol	Octadecanol
Anzahl der Meßwerte	55	200	138
Steigung	10587 Int. abs. · % ⁻¹	10357 Int. abs. · % ⁻¹	13737 Int. abs. · % ⁻¹
y-Achsenabschnitt	-12296 Int. abs.	3922 Int. abs.	5373 Int. abs.
Korrelationskoeffizient	0,9952	0,9928	0,9886
Verfahrens-Standardabweichung	0,015 %	0,026 %	0,032 %
Verfahrens-Variationskoeffizient	15,81 %	9,41 %	14,46 %

Die Kalibrierfunktionen verlaufen für die ersten drei Fettalkohole (Octanol, Decanol und Dodecanol) über einen Konzentrationsbereich von 0,1 % bis 90 % linear. Tetradecanol, Hexadecanol und Octadecanol konnten wegen des beschriebenen Injektionsproblems zunächst nur im unteren Konzentrationsbereich von 0,1 % bis 10 % (Hexadecanol und Octadecanol) bzw. bis 50 % (Tetradecanol) gemessen werden. Auch diese Kalibrierfunktionen verlaufen linear. Die Wahl eines homologen Fettalkohols als Lösungsmittel simuliert die realen Verhältnisse in der Prozeßüberwachung. Aus Tab. 3-14 läßt sich entnehmen, daß die Steigung der Kalibriergeraden in der Reihenfolge Octanol bis Tetradecanol zunimmt. Dies bedeutet, daß die Intensität der Fettalkohol-Addukte $[M+18]^+$ ansteigt, was auf ihre zunehmende Stabilität zurückgeführt werden kann. Die Steigungen der Kalibriergeraden von Hexadecanol und Octadecanol weichen aus noch unbekannter Ursache von diesem Trend ab.

Um eine Kalibrierung für die höheren Fettalkohole über den gesamten Konzentrationsbereich zu ermöglichen, war eine geeignete Injektionseinheit notwendig. Als technische Lösung wurde der Siemens-Dosierstößel, wie er auch in den Routine-Gaschromatographen (SiChromat 1, siehe Abschnitt 3.1.6.1) verwendet wird, eingesetzt. Durch Verwendung des Dosierstößels mußte das NH_3 -CI-MS-System neu kalibriert werden. Abgesehen vom Injektionsvolumen von 0,5 µl unterscheidet sich der Dosierstößel in Aufbau und Funktionsweise erheblich vom HP-Autosampler.

Für Tetradecanol bis Octadecanol ist wie bei den kurzkettigen Fettalkoholen ein linearer Verlauf der Kalibrierfunktion zu erwarten. Der Dosierstößel wurde für die beiden hochsiedenden Fettalkohole Hexa- und Octadecanol getestet. Die Ergebnisse dieser Kalibrierung sind im Anhang (Abb. 5-53 und 5-54 sowie Tab. 5-15 und 5-16) aufgeführt. Es zeigt sich, daß die Kalibriergeraden der höheren Fettalkohole über einen weiten Konzentrationsbereich (bis 60 %) linear verlaufen. Aufgrund der unterschiedlichen Injektionsarten ergeben sich andere Werte für die Verfahrenskenngrößen als bei der Injektion mit dem HP-Autosampler.

3.2.3.5 Bestimmung der Nachweisgrenze

In Anlehnung an die Kalibriergeradenmethode der DIN 32645 wurden die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen (NWG, EG, BG) der NH₃-CI-MS-Methode für Fettalkohole ermittelt.¹²³ Hierzu wurden elf Kalibrierproben im Massengehaltsbereich bis 0,1 % angesetzt und jeweils fünfmal gemessen. In Abb. 3-56 ist exemplarisch der Verlauf der Kalibriergeraden zur Nachweisgrenzenbestimmung für Octanol dargestellt. Die übrigen Abbildungen befinden sich im Anhang (Abb. 5-55 bis 5-59). In Tab. 3-15 sind die Verfahrenskenngrößen aufgelistet, die sich aus den Kalibriermessungen im Bereich der Nachweisgrenze ergeben. Die mittlere Bestimmungsgrenze von 0,04 % ist ausreichend für die quantitative Bestimmung der Fettalkohole im Rahmen der Prozeßanalytik.

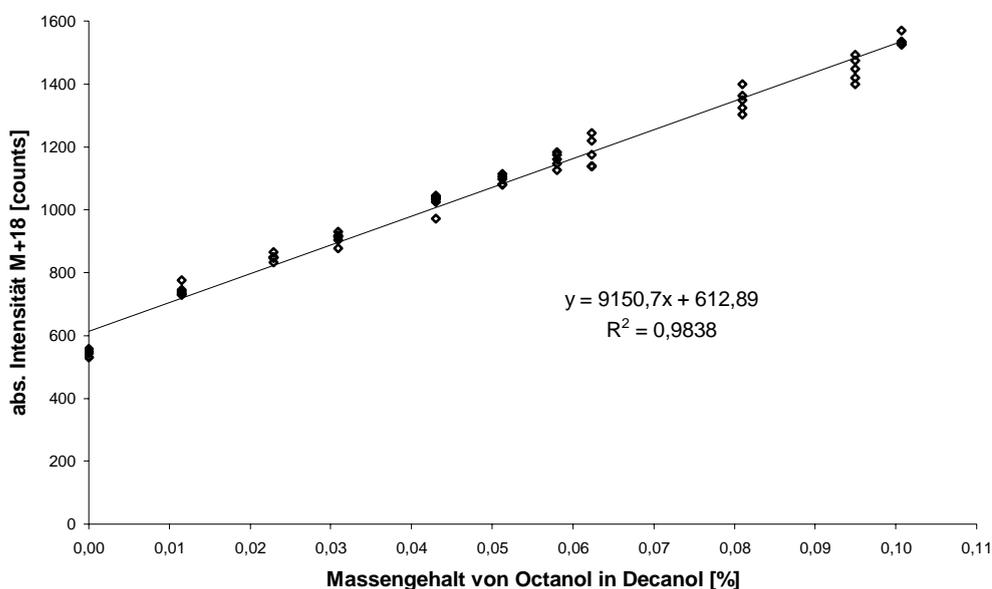


Abb. 3-56: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der NWG, EG und BG von Octanol.

Tab. 3-15: Verfahrenskenngrößen der Fettalkohole aus Kalibriermessungen im Bereich der Nachweisgrenze.

Verfahrenskenngrößen	Octanol	Decanol	Dodecanol
Anzahl der Meßwerte	55	55	55
Steigung	9150,7 Int. abs.·% ⁻¹	11340 Int. abs.·% ⁻¹	16480 Int. abs.·% ⁻¹
y-Achsenabschnitt	612,9 Int. abs.	1533,3 Int. abs.	1256,6 Int. abs.
Korrelationskoeffizient	0,9918	0,9826	0,9673
Verfahrens-Standardabweichung	0,004 %	0,006 %	0,009 %
Verfahrens-Variationskoeffizient	8,13 %	11,35 %	16,34 %
Nachweisgrenze	0,01 %	0,02 %	0,02 %
Erfassungsgrenze	0,02 %	0,03 %	0,05 %
Bestimmungsgrenze	0,03 %	0,05 %	0,07 %

Verfahrenskenngrößen	Tetradecanol	Hexadecanol	Octadecanol
Anzahl der Meßwerte	55	55	55
Steigung	17053 Int. abs.·% ⁻¹	17327 Int. abs.·% ⁻¹	14479 Int. abs.·% ⁻¹
y-Achsenabschnitt	- 8,68 Int. abs.	45,27 Int. abs.	55,98 Int. abs.
Korrelationskoeffizient	0,9893	0,9811	0,9916
Verfahrens-Standardabweichung	0,005 %	0,006 %	0,002 %
Verfahrens-Variationskoeffizient	9,43	12,18 %	8,80 %
Nachweisgrenze	0,01 %	0,01 %	0,006 %
Erfassungsgrenze	0,02 %	0,03 %	0,01 %
Bestimmungsgrenze	0,04 %	0,05 %	0,02 %

3.2.3.6 Stabilität des NH₃-CI-MS-Systems

Die Stabilität des MS-System ist entscheidend für die Genauigkeit späterer quantitativer Messungen. So sollten in der Ionenquelle zu jedem Zeitpunkt optimale und reproduzierbare Ionisierungsbedingungen vorliegen. Am Beispiel der Kalibrierung von Decanol wurde die Stabilität überprüft. Hierzu wurden fünf Meßreihen an fünf Tagen aufgezeichnet. Zur Stabilitätsuntersuchung wurden die optimierten Einstellungen für die Ionenquellentemperatur von 200 °C und für den MFC von 20 % (1,0 ml min⁻¹ NH₃-CI-Gas) verwendet. In Abb. 3-57 sind die fünf Kalibriergeraden dargestellt. Die Abweichungen der Steigungen untereinander betragen durchschnittlich nur 1,0 %. Trotz dieser Stabilität muß bei einem Dauerbetrieb im Produktionsprozeß in regelmäßigen Abständen eine Stabilitätskontrolle durchgeführt werden, da es in der Ionenquelle zu Ablagerungen sowie zu einer Verringerung der vom Filament emittierten Elektronen kommen kann.

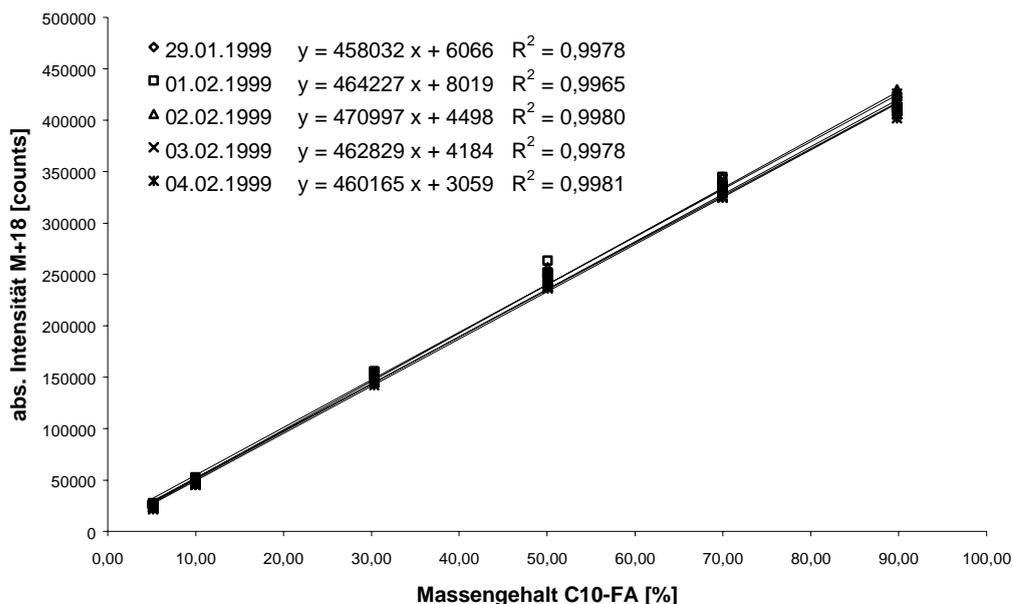


Abb. 3-57: Stabilität des NH_3 -CI-MS-Systems über 5 Tage (Decanol-Kalibrierung).

3.2.3.7 Ermittlung von Response-Faktoren

Der Einsatz von Response-Faktoren bzw. -Funktionen zur direkten quantitativen Bestimmung ohne eine regelmäßige Stabilitätsüberprüfung mittels Kalibration ist in der Gaschromatographie für zahlreiche Verbindungsklassen möglich. Die Quantifizierung über Response-Faktoren setzt voraus, daß diese konstant und unabhängig von der Zusammensetzung der Probe sind. In der Massenspektrometrie ist diese Voraussetzung nicht ohne weiteres gegeben, da der Verlauf der Ionisation meist schon durch kleinere Konzentrationsänderungen der Probe beeinflusst wird.

Zur Überprüfung einer möglichen Verwendung von Response-Faktoren in der Massenspektrometrie der Fettalkohole mußte zunächst der Einfluß von hohen Split-Flüssen am Stößelinjektor auf die Intensitäten der $[\text{M}+18]^+$ -Signale ermittelt werden. Hierzu wurde eine stoffmengenäquivalente Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) bei unterschiedlichen Split-Einstellungen jeweils zehnmal analysiert. Der Verlauf der absoluten Intensität der $[\text{M}+18]^+$ -Signale ist in Abhängigkeit vom eingestellten Split-Fluß in Abb. 3-58 dargestellt. Das gefundene nichtlineare Verhalten ist vergleichbar mit dem, der beim Einsatz des Stößelinjektors in der Gaschromatographie beobachtet wird (siehe Abschnitt: 3.1.3.1). Im Unterschied zur Gaschromatographie wird der Maximalwert nicht bei kleinster Spalteinstellung erreicht, sondern liegt bei etwa 20 ml min^{-1} . Als Ursache für dieses Maximum sind die in zunehmendem Maße auftretenden und von der Teilchendichte abhängigen Quench- und Abschirmvorgänge in der Ionenquelle denkbar. Zusätzlich ist ein Anstieg der absoluten Intensität der $[\text{M}+18]^+$ -Signale mit zunehmender Kohlenstoffzahl der Alkohole erkennbar. Um starken Schwankungen im Bereich des Intensitätsmaximums (Scheitelpunkt)

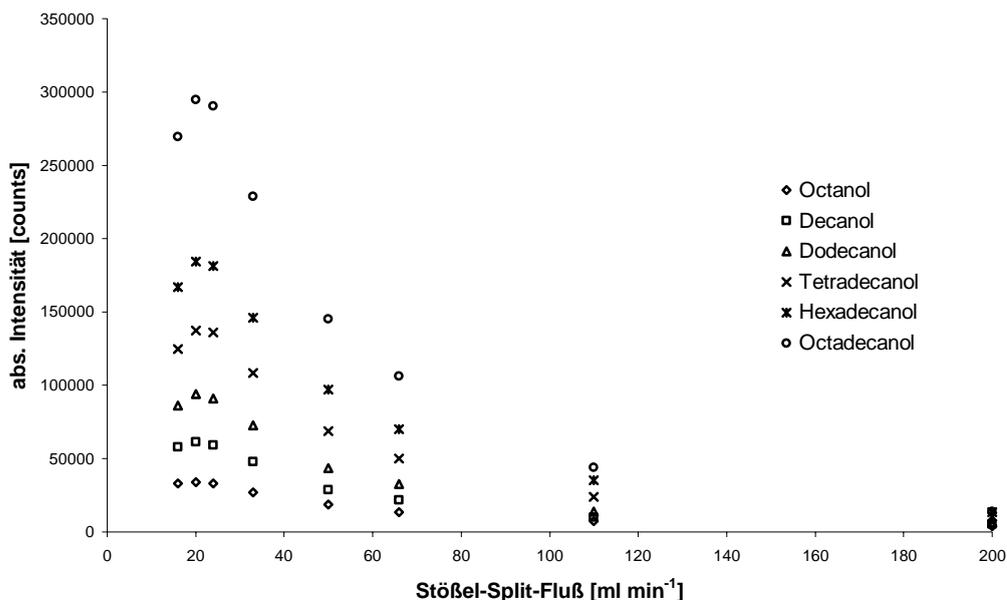


Abb. 3-58: Abhängigkeit der abs. Intensität der Fettalkohol-Addukte (M+18) vom Split-Fluß des Stößel-injektors.

vorzubeugen, wurde ein Split von 75 ml min⁻¹ am Stößelinjektors eingestellt. Für die Ermittlung der Response-Faktoren wurde sowohl eine stoffmengen- als auch eine massenäquivalente Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) je hundertmal gemessen. Die so gewonnenen Intensitätsanteile ($I_i / \sum I_i$) der Fettalkohole sind in den Abb. 3-59 und 3-60 dargestellt. Die aus den Messungen für beide Mischungen ermittelten Intensitätsanteile sowie die dazugehörigen Response-Faktoren, bezogen auf C18-FA, sind in Tab. 3-16 zusammengestellt.

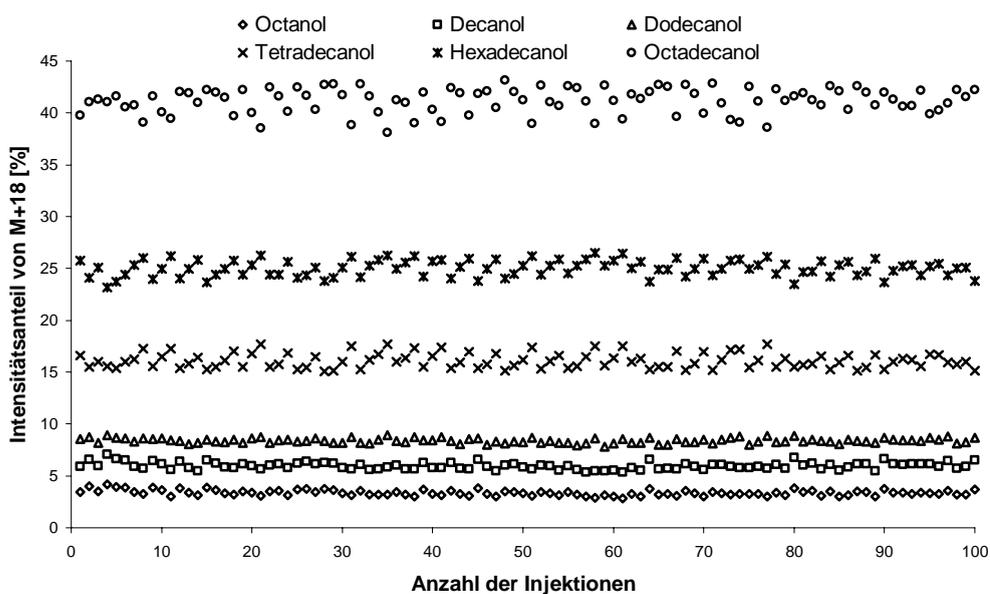


Abb. 3-59: Intensitätsanteile einer stoffmengenäquivalenten Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol).

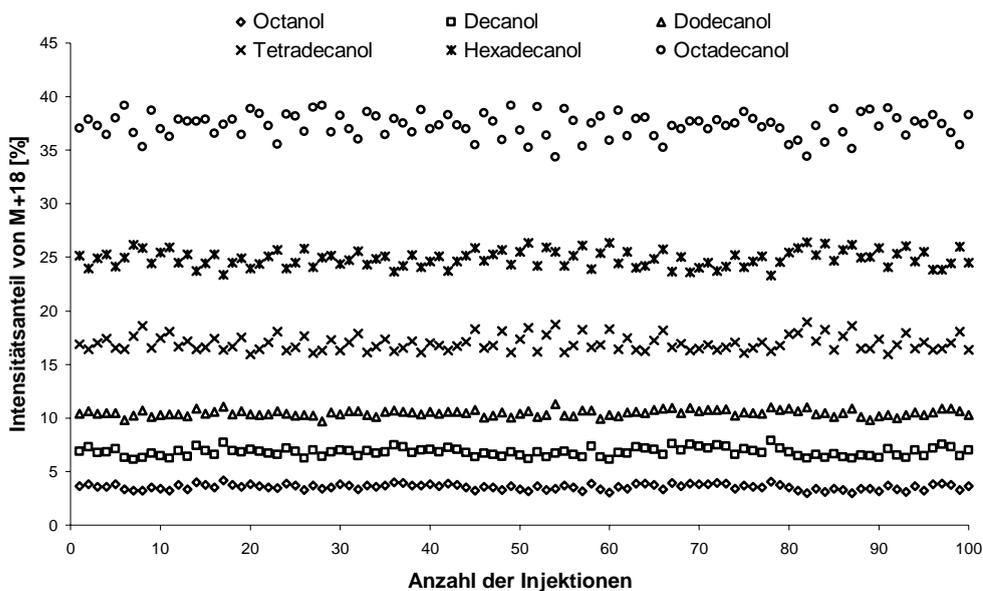


Abb. 3-60: Intensitätsanteile einer massenäquivalenten Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol).

Tab. 3-16: Ermittelte Intensitätsanteile, relative Standardabweichung und Response-Faktoren einer stoffmengen- und massenäquivalenten Fettalkoholmischung.

Fettalkohol	stoffmengenäquivalente Mischung			massenäquivalente Mischung		
	Int.-anteil ^a	rel. Std.abw. [%] ^b	RF ^c	Int.-anteil ^a	rel. Std.abw. [%] ^b	RF ^c
Octanol	0,0337	0,26	12,234	0,0355	0,26	10,498
Decanol	0,0596	0,34	6,905	0,0682	0,40	5,465
Dodecanol	0,0839	0,24	4,909	0,1046	0,29	3,565
Tetradecanol	0,1610	0,74	2,557	0,1699	0,74	2,196
Hexadecanol	0,2502	0,79	1,646	0,2487	0,78	1,500
Octadecanol	0,4117	1,21	1,000	0,3730	1,13	1,000

^a Intensitätsanteil; ^b relative Standardabweichung; ^c Response-Faktoren (bezogen auf das Signal größter Intensität)

In Abb. 3-61 ist der natürliche Logarithmus der ermittelten Response-Faktoren als Funktion der Kohlenstoffzahl der Fettalkohole graphisch dargestellt. Es ist erkennbar, daß die Funktionen für die stoffmengen- bzw. massenäquivalenten Mischungen nicht übereinstimmen. Eine Transformation der Funktionen in die jeweils andere konnte nicht erreicht werden. Mit Hilfe der Response-Funktion für die massenäquivalente Mischung wurde der Gehalt in Massenprozent der stoffmengenäquivalenten Mischung berechnet (Tab. 3-17).

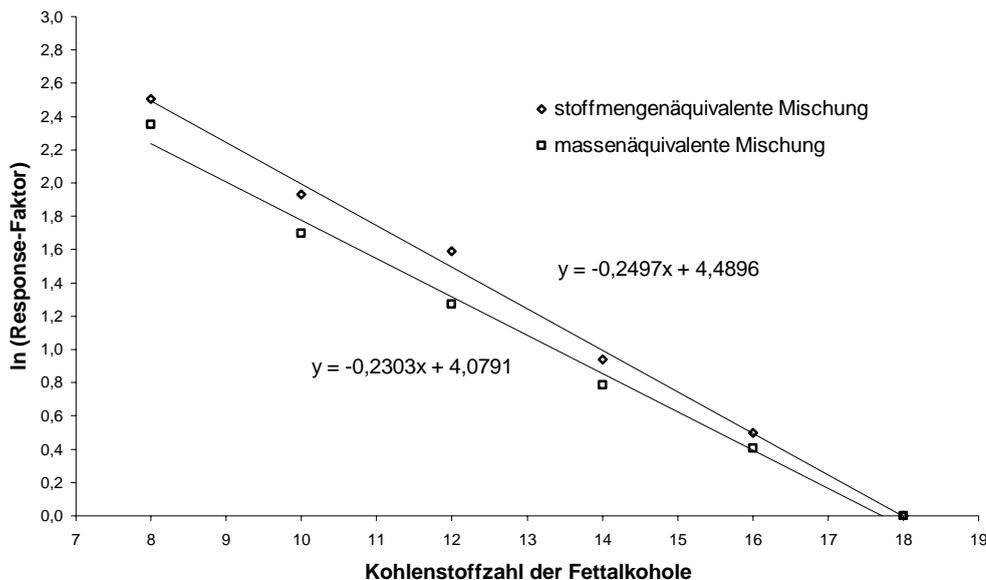


Abb. 3-61: Natürlicher Logarithmus der Response-Faktoren als Funktion der Kohlenstoffzahl der Fettkohole einer stoffmengen- bzw. massenäquivalenten Mischung.

Tab. 3-17: Gehaltsbestimmung der stoffmengenäquivalenten Mischung mit Hilfe der Response-Funktion für die massenäquivalente Mischung.

Fettkohol	Gehalt der stoffmengenäquivalenten Mischung [%] ^a		
	berechneter Wert ^b	tatsächlicher Wert ^c	Abweichung [%]
Octanol	16,65	12,28	4,37
Decanol	15,36	13,07	2,29
Dodecanol	14,12	15,23	-1,12
Tetradecanol	16,72	17,52	-0,80
Hexadecanol	17,73	19,81	-2,08
Octadecanol	19,42	22,09	-2,67

^a Massenprozent; ^b über Response-Funktion für die massenäquivalente Mischung; ^c über molare Masse berechnet und mittels GC verifiziert

Die gefundenen Abweichungen machen deutlich, daß die Anforderungen für eine quantitative Analyse nicht erfüllt sind. Eine qualitative Prozeßkontrolle der Fettkohole ist dennoch möglich. Die Vorgänge innerhalb der Ionenquelle sind offenbar sehr komplex und bilden zum jetzigen Zeitpunkt eine unüberwindbare Hürde für die quantitative Analyse mittels NH₃-CI-MS.

3.2.3.8 Beobachtung der Reaktionskinetik in der Ionenquelle

Um das theoretische Verständnis der bei der Ionisierung der Fettkohole ablaufenden Reaktionen zu verbessern, wurde der zeitliche Verlauf der Intensitäten von Schlüsselionen in

der Ionenquelle untersucht. Am Beispiel von Decanol wurden neben den Signalen bei 176 amu und 193 amu ebenfalls die Ionen NH_4^+ (18 amu) und N_2H_7^+ (35 amu) im SIM erfasst.

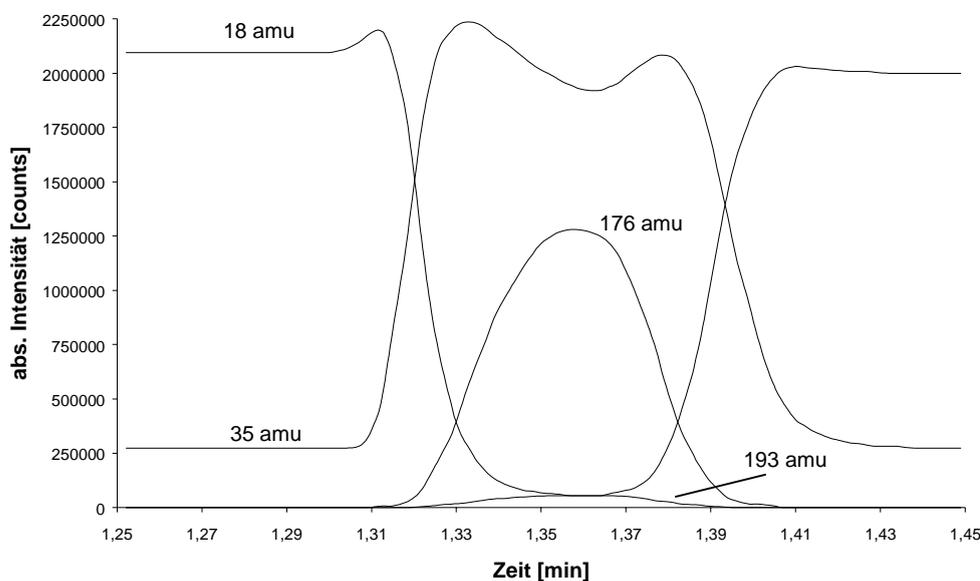
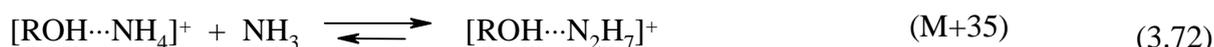


Abb. 3-62: Intensitätsverlauf der Ionen NH_4^+ (18 amu), N_2H_7^+ (35 amu), $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}\cdots\text{NH}_4^+$ (176 amu) und $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}\cdots\text{N}_2\text{H}_7^+$ (193 amu) bei einer MFC-Einstellung von 10 %.

Vor dem Eintreten von Decanol in die Ionenquelle liegen NH_4^+ und N_2H_7^+ in einem konstanten, aber druckabhängigen Verhältnis vor (Gleichung 3.70). In Anwesenheit des Alkohols sinkt die Intensität von NH_4^+ erwartungsgemäß, die Intensität von $[\text{M}+18]^+$ nimmt gemäß Gleichung 3.71 zu:



Gleichzeitig kommt es zu einem sprunghaften Anstieg der N_2H_7^+ -Ionen. Dieser läßt sich durch eine schnelle, temperaturabhängige Reaktion von $[\text{ROH}\cdots\text{NH}_4]^+$ mit NH_3 entsprechend den Gleichungen 3.72 und 3.73 erklären:



Die gebildeten $[\text{M}+35]^+$ -Ionen zerfallen zu dem Alkohol und N_2H_7^+ . Dadurch steigt das Signal von N_2H_7^+ an und der Alkohol steht für einen weiteren Reaktionszyklus, vergleichbar mit einer Katalyse, zur Verfügung. Da bei der gewählten Ionenquellentemperatur von 200 °C die Konzentration von $[\text{M}+35]^+$ gegenüber $[\text{M}+18]^+$ sehr gering ist, können die Gleichungen 3.72 und 3.73 vereinfacht werden zu:

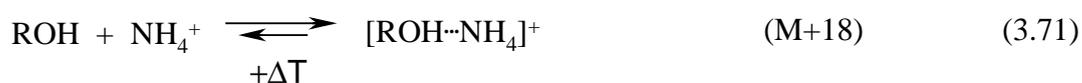


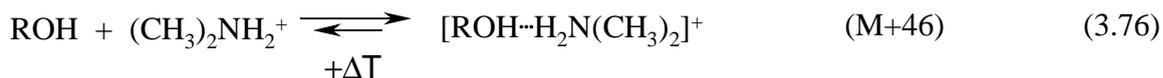
Hinweise auf diesen Reaktionsverlauf der Katalyse wurden auch für tert-Pentanol mit Hilfe der FT-Massenspektrometrie im Rahmen einer Niedrigdruck-CI-Untersuchung von Cody gefunden.¹²⁴

In Zusammenarbeit mit dem Institut IGC-II des Forschungszentrums Jülich wurde der Reaktionsverlauf, basierend auf den Gleichungen 3.70 bis 3.73 und den experimentellen Werten, simuliert (siehe Abschnitt 5.3.8). Dieser stimmt für alle beteiligten Ionen (NH_4^+ , N_2H_7^+ , $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}\cdots\text{NH}_4]^+$, $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}\cdots\text{N}_2\text{H}_7]^+$) mit dem experimentellen Reaktionsverlauf in Abb. 3-62 überein (vgl. Abb. 5-60 im Anhang). Gleichzeitig konnten die Lebensdauern der Ionen für die jeweiligen Hin- und Rück-Reaktionen angepaßt werden. Aufgrund dieser Daten können Aussagen über die Lebensdauer der Ionen und die relativen Geschwindigkeitskonstanten getroffen werden. So ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zur Bildung von $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}\cdots\text{NH}_4]^+$ etwa um den Faktor 5,6 größer als diejenige zur Bildung von $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}\cdots\text{N}_2\text{H}_7]^+$. Gleichzeitig ist die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalles $[\text{M}_{10+35}]^+$ -Adduktes etwa um den Faktor 76,9 größer als die für den Zerfall des $[\text{M}_{10+18}]^+$ -Adduktes. Das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten nimmt aufgrund der Ergebnisse zugunsten von $[\text{M}+18]^+$ von Octanol zu Octadecanol exponentiell zu. Weiter ist zu beachten, daß die Zahl der Stöße an der OH-Gruppe von Octanol zu Octadecanol abnimmt. Somit besitzen die niedrigen Alkohole einen weitaus höheren katalytischen Einfluß (Gleichung 3.71 bis 3.73) zur Bildung von N_2H_7^+ und bilden dadurch stets kleinere Mengen an meßbaren $[\text{M}+18]^+$ -Ionen. Das hierdurch resultierende kleinere $[\text{M}+18]^+$ -Signal von Octanol gegenüber Octadecanol (ca. Faktor 10) unterliegt stärker dem Grundrauschen und erschwert die Bestimmung geringer Änderungen der Konzentration.

3.2.4 Methylamine als Reaktandgase

Die sterische Abschirmung des Alkohol-Ammonium-Adduktes durch eine oder mehrere Methylgruppen am Stickstoff könnte eine unerwünschte Dimerisierung des Reaktandgases verhindern. Daher wurden die Methylderivate des Ammoniaks (Mono-, Di- und Trimethylamin) als Reaktandgase für die chemische Ionisation der Fettalkohole untersucht. Die möglichen Addukte der n-Alkohole mit den Aminen sind in den Gleichungen 3.71, 3.75 bis 3.77 dargestellt:





Beim Einsatz von Mono-, Di- und Trimethylamin kommt es im Vergleich zu Ammoniak zur Bildung schwererer Alkoholaddukte, welche eine quantitative Analyse erleichtern, da sie sich vom Massenbereich der häufig auftretenden Fragmentationen der Alkylkette (30 – 120 amu) zunehmend entfernen.

Zunächst wurde die Intensität der reaktiven protonierten Spezies des Monomethylamin CH_3NH_3^+ (32 amu) und $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{H}^+$ (63 amu) in Abhängigkeit von der MFC-Einstellung (~Ionenquellendruck) untersucht, da nur eine hohe Intensität von CH_3NH_3^+ erwünscht ist.

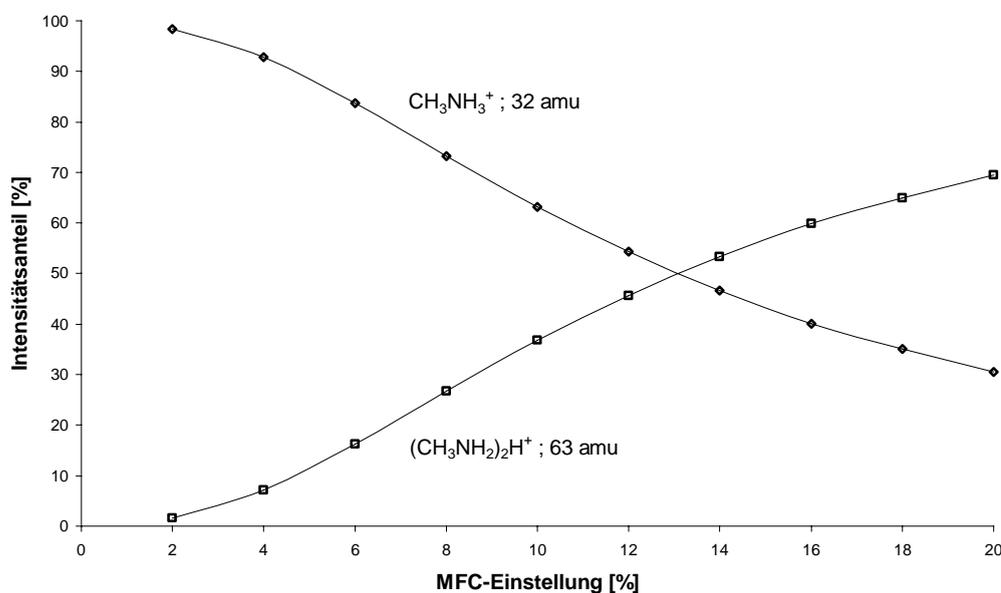


Abb. 3-63: Intensitätsanteil der Ionen CH_3NH_3^+ (32 amu) und $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{H}^+$ (63 amu) in Abhängigkeit von der MFC-Einstellung.

Der in Abb. 3-63 gezeigte Verlauf wurde bereits von Munson¹¹⁷ gefunden. Danach beträgt bei einer MFC-Einstellung von 2 % die Intensität des Ions CH_3NH_3^+ (32 amu) 98 %. Die nachfolgenden Untersuchungen einer stoffmengenäquivalenten Fettalkoholmischung wurden daher bei einer MFC-Einstellung von 2 % durchgeführt. Aus den erhaltenen Massenspektren (Abb. 3-64) und der zeitlichen Änderung der Intensität von CH_3NH_3^+ (32 amu) und $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{H}^+$ (63 amu) (Anhang 5.3.9, Abb. 5-61) konnte auch hier auf eine katalytische Wirkung der Alkohole geschlossen werden. Im Vergleich zur chemischen

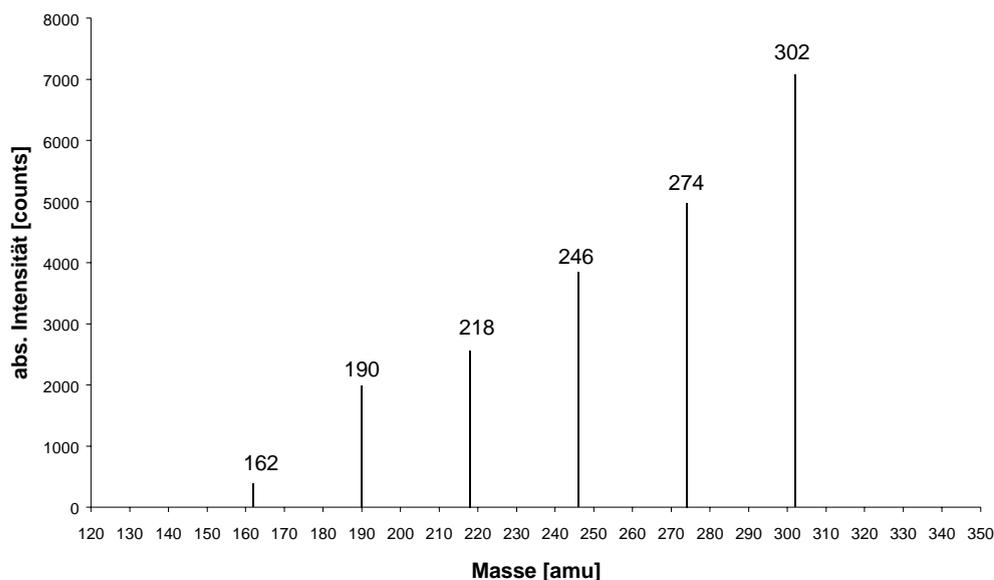
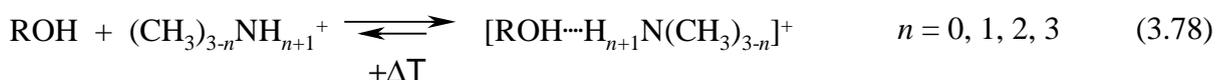


Abb. 3-64: Intensitäten der Addukte $[M+32]^+$ einer stoffmengenäquivalenten Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) bei einer MFC-Einstellung für Monomethylamin von 2 % (SIM).

Ionisation mit Ammoniak ist die Intensität aller Fettalkohol-Addukte verringert. Auch der Wechsel zu Dimethylamin und Trimethylamin erbrachte keine Verbesserung zugunsten des Monoadduktes. Mit Trimethylamin nahm die Intensität sogar soweit ab, daß nur das Addukt von Octadecanol erkennbar war. Hieraus läßt sich die Intensitätsreihenfolge $I_{M+18} > I_{M+32} > I_{M+46} > I_{M+60}$ für die Addukte ableiten, welche mit der Anzahl der Methylgruppen am Stickstoff korreliert. Der für Ammoniak beobachtete Anstieg der Dimerenintensität beim Eintritt des Fettalkohols in die Ionenquelle konnte ebenfalls für die Methylamine beobachtet werden, wobei das Dimere des Trimethylamin $((CH_3)_3N)_2H^+$ nicht mehr vom Grundrauschen des Massenspektrometers zu unterscheiden war. Die Gleichungen für diese katalytische Reaktion der n-Alkohole mit den Methylaminen sind in 3.78 und 3.79 wiedergegeben:



Die katalytische Wirkung der Fettalkohole besteht darin, daß diese die Aktivierungsenergie zur Bildung der dimeren Methylamine verringern. Während der Bildung der Quasimolekülonen der Fettalkohole kommt es daher stets zu einer Konzentrationserhöhung der Reaktandgas-Dimeren. Bei NH_3 und CH_3NH_2 war zusätzlich die Bildung von Reaktandgas-Trimeren zu beobachten.

3.2.5 Methanthiol als Reaktandgas

Aufgrund der oben beschriebenen katalytischen Wirkung der Fettalkohole, hinsichtlich der Bildung von Reaktandgas-Dimeren bei Verwendung von Ammoniak und seinen Methylderivaten und der damit verbundenen Abnahme der Intensität der Addukt-Signale, wurde nach weiteren Reaktandgasen mit geringer Protonenaffinitätsdifferenz zu den Alkoholen gesucht. Hierbei mußten die physikalischen Eigenschaften berücksichtigt werden, da konstruktionsbedingt nur gasförmige oder sehr leicht zu verdampfende Substanzen als CI-Gas verwendet werden können. Methanthiol (CH_3SH) besitzt mit einer Protonenaffinität von $773,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ gute Voraussetzungen für eine weiche chemische Ionisation. Im Vergleich zu Isobutan ($\text{PA} = 677,8 \text{ kJ mol}^{-1}$) sind nur geringe Fragmentierungen der Fettalkohole ($\text{PA}: 800 - 810 \text{ kJ mol}^{-1}$) zu erwarten. Zur Durchführung der CI-MS-Analysen wurde eine CH_3SH -Gasflasche (Merck, Synthese-Qualität) über ein Nadelventil direkt an den MFC des Massenspektrometers angeschlossen und auf 1 bar Vordruck eingeregelt. Nach der Equilibrierung des Systems wurde das für die chemische Ionisation wichtige Reaktandgasplasma untersucht, welches in der Literatur noch nicht beschrieben wurde. Das entsprechende MS-Spektrum ist in Abb. 3-65 dargestellt.

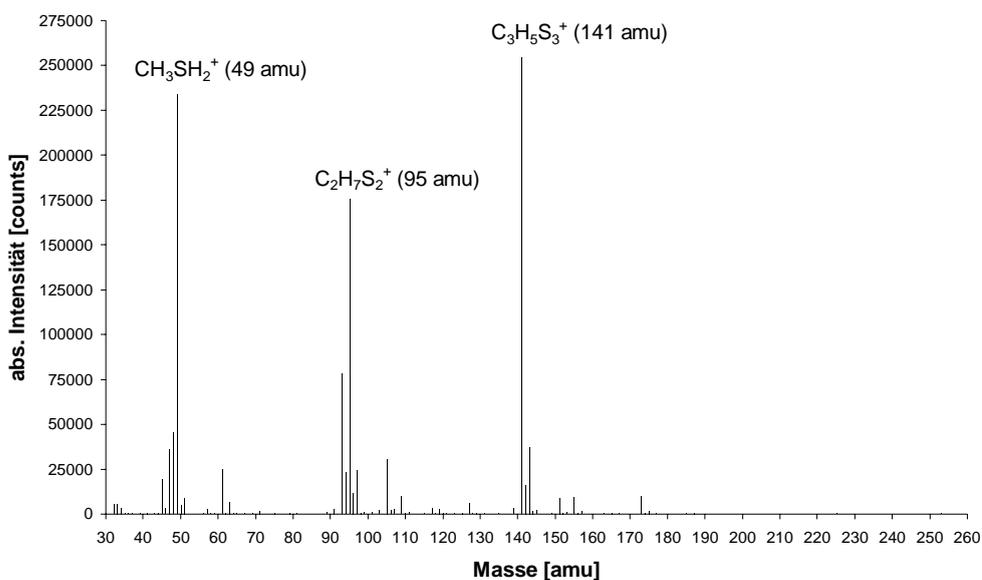
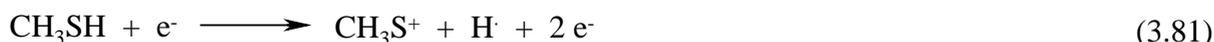
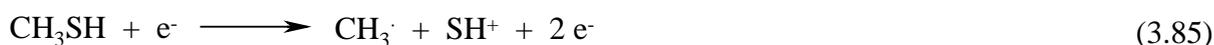
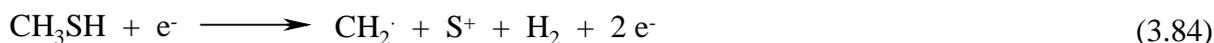
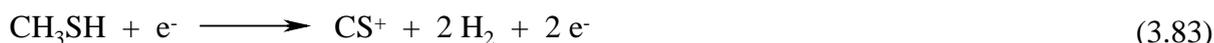
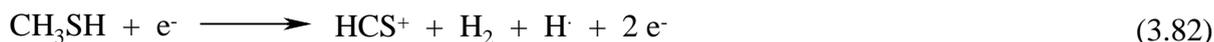


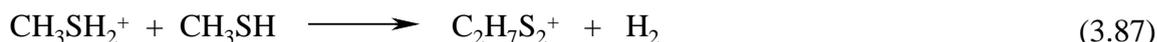
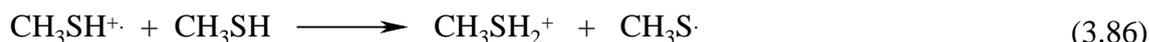
Abb. 3-65: Ionen des CH_3SH -Plasmas.

In Analogie zur chemischen Ionisation von NH_3 , H_2O^{125} und CH_3OH und mit Hilfe des EI-Spektrums aus der NIST-Datenbank⁸⁸ (Anhang, Abb. 5-62) lassen sich folgende Primärreaktionen für das CH_3SH -Plasma formulieren:





Durch Ion-Molekül-Reaktionen werden folgende Sekundärionen gebildet:



Im Gegensatz zur Elektronenstoß-Ionisation von Methanthiol, bei der es hauptsächlich zur Bildung von CH_3S^+ (47 amu) kommt, entstehen im Plasma aufgrund des höheren Ionenquellendruckes bevorzugt das monomere CH_3SH_2^+ (49 amu), das dimere $\text{C}_2\text{H}_7\text{S}_2^+$ (95 amu) und das trimere $\text{C}_3\text{H}_9\text{S}_3^+$ (141 amu). Das für die Protonierung der Fettalkohole wichtige CH_3SH_2^+ -Ion wurde hinsichtlich der zeitlichen Änderung seiner Intensität (Anhang, Abb. 5-63) untersucht. Methanthiol zeigt aufgrund der Signale bei 95 und 141 amu, wie auch andere Verbindungen mit hoher Protonenaffinität, eine große Tendenz zur Solvation gebildeter Ionen.

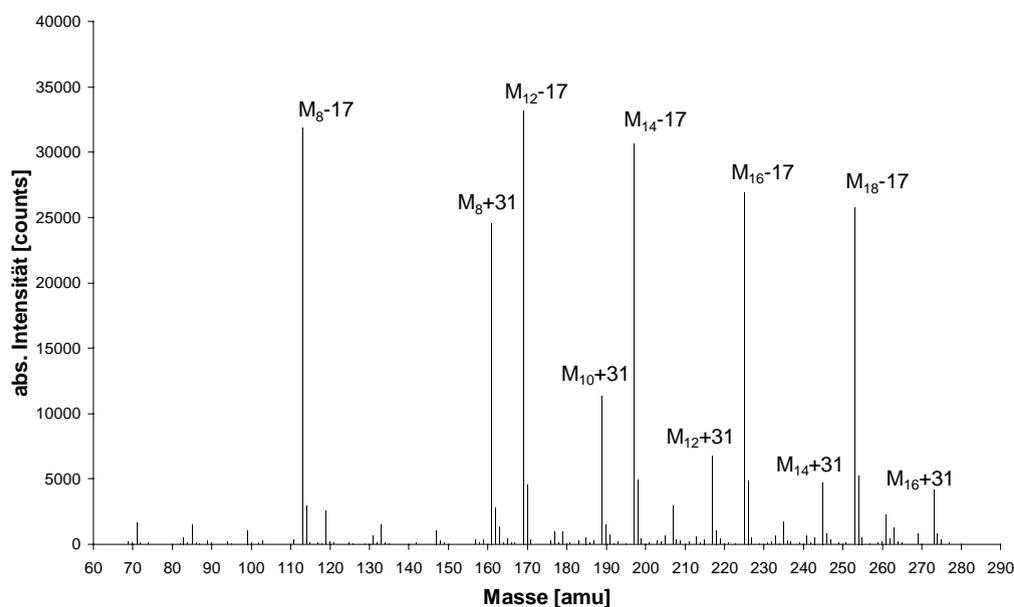


Abb. 3-66: CI-MS-Spektrum einer Fettalkoholmischung nach Abzug der CH_3SH -Plasmaionen.

Im Massenspektrum der Fettalkohole (Abb. 3-66) sind nur zwei Arten von Quasimolekülonen erkennbar:



Neben den Primärionen R^+ (M-17) bilden sich protonierte „Thioether“ $[\text{R-SH-CH}_3]^+$ (M-17+48), deren Intensität mit zunehmender Kohlenstoffkettenlänge abnimmt. Die Massen der möglichen Quasimolekülonen sind in Tab. 3-18 zusammengestellt. Auffallend ist die

Tab. 3-18: Überblick über die möglichen Quasimolekülonen der Fettalkohole.

	M	M-1	M-17	M-17+48
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	130	129	113	161
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$	158	157	141	189
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$	186	185	169	217
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH}$	214	213	197	245
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$	242	241	225	273
$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$	270	269	253	301

Übereinstimmung der Massen des $[\text{M-17}]^+$ -Ions von Decanol und des Plasmaions $\text{C}_3\text{H}_9\text{S}_3^+$. Beide besitzen eine Nominalmasse von 141 amu, so daß Methanthiol als Reaktandgas für die Bestimmung von Decanol nicht eingesetzt werden kann. Dieser Umstand erklärt das Fehlen eines Signals bei $m/z = 141$ in Abb. 3-66. Darüber hinaus führt CH_3SH als Reaktandgas zu einer Intensitätsverteilung auf $[\text{M-17}]^+$ - und $[\text{M-17+48}]^+$ -Ionen, was für eine quantitative Auswertung Nachteile mit sich bringen kann.

3.2.6 Schwefelwasserstoff als Reaktandgas

Eine CI-Gas-Alternative zu Ammoniak und seinen Methylderivaten sowie Methanthiol ist aufgrund von Protonenaffinität, Aggregatzustand und Molekülgröße Schwefelwasserstoff ($\text{PA} = 705,0 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die Differenz der Protonenaffinität zu der der Alkohole ist groß genug, um eine Adduktbildung auszuschließen. Andererseits ist die Protonenaffinitätsdifferenz geringer als bei Isobutan, so daß weniger Fragmentationen zu erwarten sind.

Da die chemische Ionisation mittels H_2S bis heute eine noch wenig bekannte Methode ist und keine aufschlußreiche Literatur gefunden werden konnte, wurden zunächst die Ionen

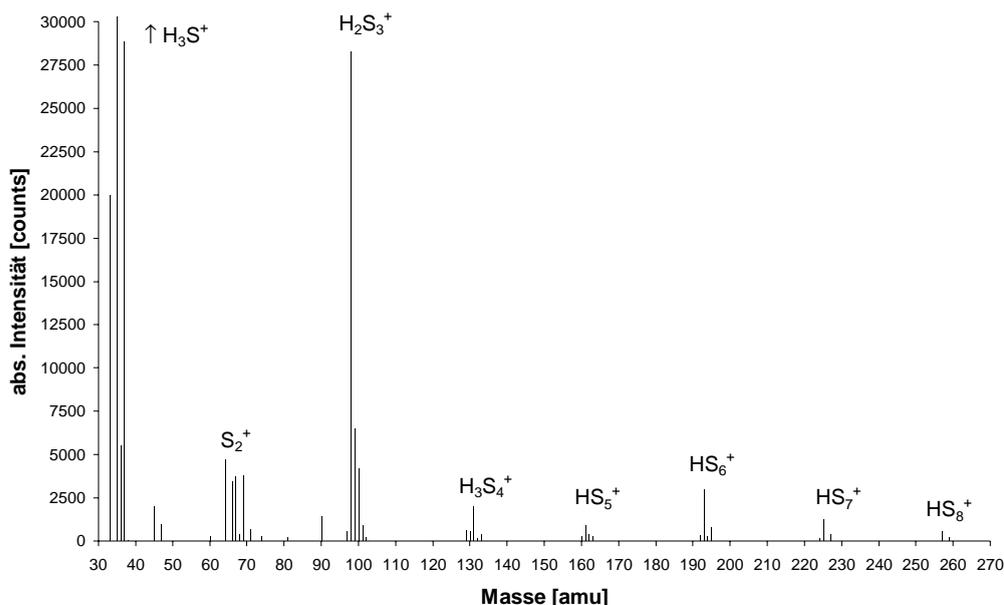


Abb. 3-67: Ionen des H₂S-Plasmas.

des H₂S-Plasmas näher betrachtet (Abb. 3-67). Die im regelmäßigen Abstand von 32 amu auftretenden Signalgruppen lassen sich als Polysulfane H_xS_n⁺ deuten. Eine sehr große Stabilität besitzt hier das H₂S₃⁺-Ion. Um die Entstehung dieser Ionen zu erklären, mußten aufgrund der fehlenden Literatur zahlreiche Annahmen gemacht werden. In Analogie zur chemischen Ionisation mit NH₃ und H₂O¹²⁵ lassen sich folgende Primär-Reaktionen formulieren:



Die Sekundärionen entstehen anschließend in Protonenübertragungs- und Anlagerungsreaktionen sowie stoßinduzierter Dissoziation (CID):



Das in einer Protonenübertragungsreaktion entstehende H₃S⁺ (35 amu) kann als wichtigste Spezies bei der Protonierung der Alkohole angesehen werden. Eine Protonierung der

Alkohole durch andere Plasma-Ionen ist wenig wahrscheinlich. In der von Decker et al. beobachteten Reaktion 3.97 zerfällt in Gegenwart von Helium (Helium dient in dieser Arbeit stets als Trägergas) das sekundär gebildete H_2S_2^+ (66 amu) zu S_2^+ (64 amu).¹²⁶ Dieses könnte mit dem im Überschuß vorhandenen H_2S zu den Polysulfanen reagieren:



Die Bildung der Polysulfane ausgehend von H_2S_2^+ kann aufgrund der Exothermizität von Reaktion 3.97 ausgeschlossen werden. Eine höhere Bildungswahrscheinlichkeit und Stabilität von H_2S_3^+ gegenüber den höheren Polysulfanen erklärt seine große Intensität im Plasma.

Um das Reaktionsverhalten der Fettalkohole bei der chemischen Ionisation mit H_2S zu untersuchen, wurde eine H_2S -Gasflasche (Merck, Synthese-Qualität) über ein Nadelventil direkt an den CI-MFC des Massenspektrometers angeschlossen und auf 1 bar Vordruck eingeregelt. Nach der Equilibrierung des Systems wurde eine nahezu massenäquivalente Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) injiziert. Das entsprechende Massenspektrum nach Substraktion des Untergrundes ist in Abb. 3-68 dargestellt. Im Massenbereich

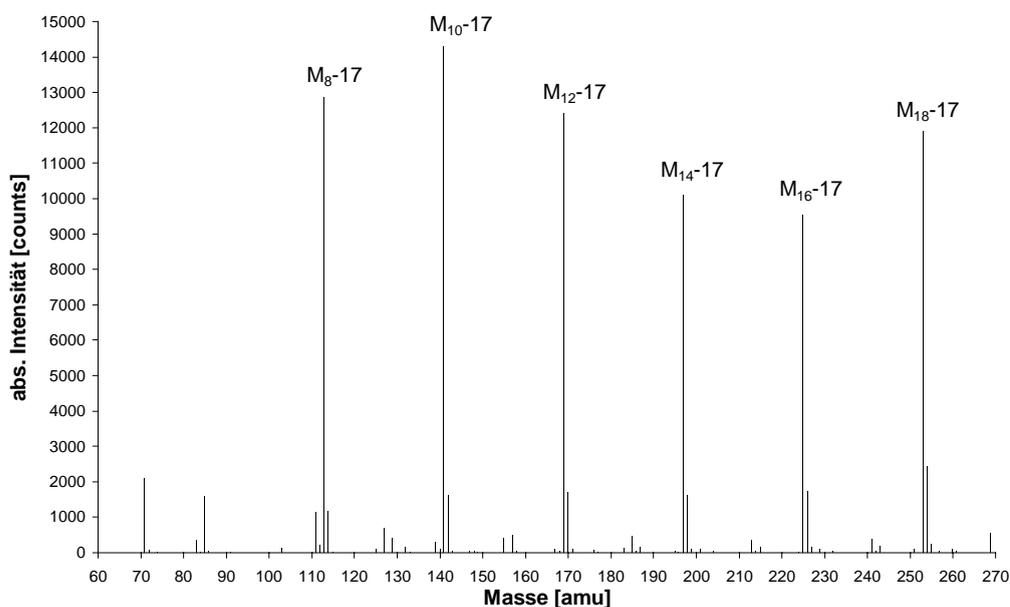


Abb. 3-68: CI-MS-Spektrum einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit H_2S als Reaktandgas.

von 113 bis 253 amu sind die $[\text{M}-17]^+$ -Ionen der einzelnen Fettalkohole deutlich zu erkennen. Dagegen treten die gebildeten $[\text{M}-1]^+$ -Ionen nur schwach aus dem Untergrund heraus. Daher sind bei einer quantitativen Analyse keine störenden Fragmentionen zu berücksichtigen.

Da für die Untersuchungen eine nahezu massenäquivalente Fettalkoholmischung bei ca. 100 °C in einem nicht abgeschlossenen Kreislauf gefördert wurde, verdampfte stets ein Teil der Fettalkohole, je nach Siedepunkt mehr oder weniger stark, aus der Mischung. Dieser

Sachverhalt wurde zu einer Prozeßsimulation ausgenutzt. Im SIM-Modus wurde dazu in unregelmäßigen Abständen eine CI-MS-Messung durchgeführt und die Intensitätsanteile der

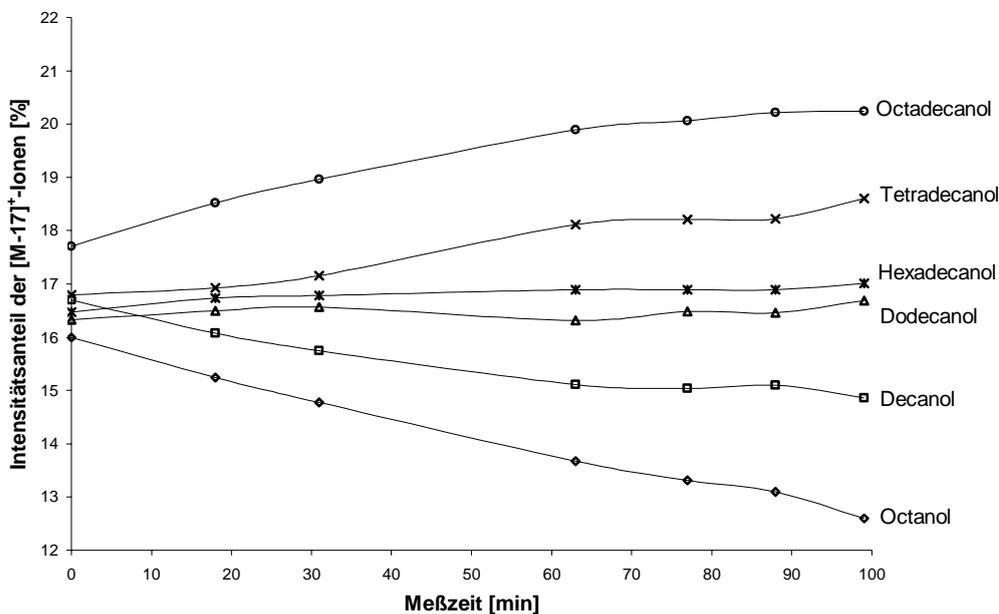


Abb. 3-69: Zeitliche Änderung der Zusammensetzung einer im offenen Kreislauf geförderten Fettalkoholmischung.

[M-17]⁺-Signale ermittelt. In Abb. 3-69 ist die zeitliche Änderung der Fettalkoholzusammensetzung gut erkennbar. Da aus der Mischung bevorzugt Octanol und Decanol verdampfen, steigen im gleichen Maße die Konzentrationen von Tetra-, Hexa- und Octadecanol an. Der etwas geringere Anstieg von Hexadecanol weist auf noch vorhandene Probleme bei der Integration des TIC-Signals hin.

3.2.6.1 Kalibration einer Mischung von Hexa- und Octadecanol

Bei Verwendung des CI-Gases Ammoniak und des Dosierstößels (vgl. Abschnitt 3.2.3.4) ergab sich für Hexa- und Octadecanol ein weiter linearer Bereich bis zu Konzentrationen von ca. 60 %. Bei höheren Konzentrationen zeigten sich zunehmend Abweichungen von der Linearität, die aus einer möglichen unreproduzierbaren Verdampfung im verwendeten Stößelinjektor resultieren.

Im Gegensatz zur chemischen Ionisation mit NH₃ zeigte sich bei den Untersuchungen mit H₂S eine gleichmäßigere Verteilung der Intensitäten für die Komponenten einer Fettalkoholmischung Octanol bis Octadecanol (Abb. 3-68). Daher wurden unter der Annahme, daß Hexadecanol ein ähnliches Verdampfungsverhalten wie Octadecanol besitzt, sieben Mischungen der beiden Alkohole hergestellt und mit der H₂S-CI-MS unter den bereits beschriebenen

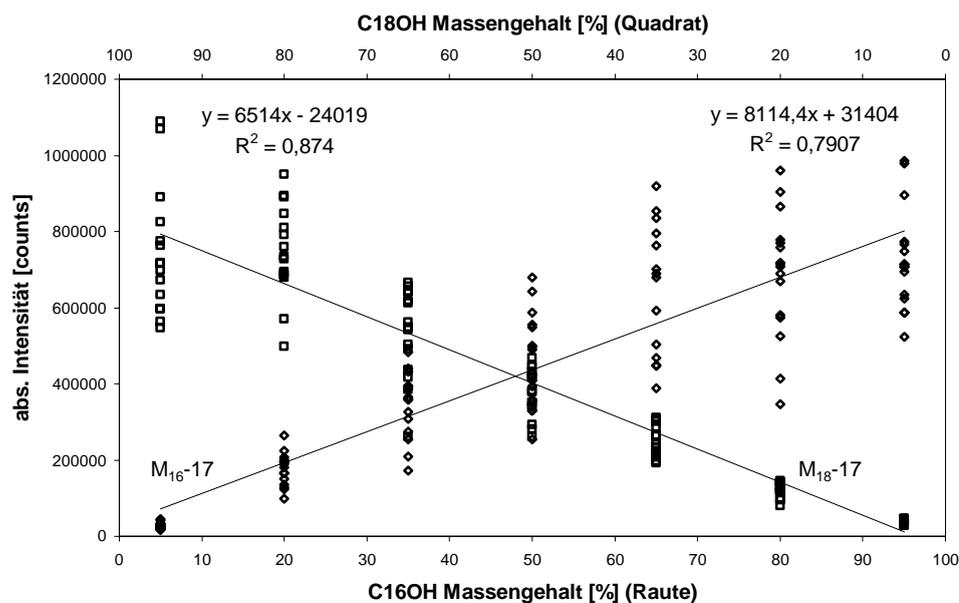


Abb. 3-70: Kalibrierung eines Zweikomponentengemisches von Hexa- und Octadecanol.

Standardeinstellungen 15mal gemessen. Die Stößeldosierung erfolgte bei einem Split-Fluß von 1500 ml, um eine Signalübersättigung des Detektors und somit ein Verlassen des Linearitätsbereiches zu vermeiden. Die ermittelten Kalibriergeraden sind in Abb. 3-70 dargestellt. Bei einer ungleichmäßigen Verdampfung verlieren beide Fettalkohole annähernd zu gleichen Teilen an Intensität, so daß über die entsprechenden Intensitätsanteile dieser Nachteil nahezu eliminiert werden kann.

3.2.6.2 Bestimmung der Nachweisgrenze

Für die Ermittlung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen wurde die Kalibriergeradenmethode in Anlehnung an die DIN 32645 verwendet.¹²³ Insgesamt wurden zehn bis zwölf Kalibrierproben im Massegehaltsbereich von ca. 0,001 % bis 0,1 % jeweils zehnmal gemessen. Als Lösungsmittel wurde Methanol verwendet, da es nahezu keine meßbare Reaktion mit H₂S eingeht. Zur Injektion kam ein HP-Autosampler mit Injektionsspritze zum Einsatz. In Abb. 3-71 ist der Verlauf der Kalibriergeraden für Octanol exemplarisch dargestellt. Die Kalibriermessungen der übrigen Fettalkohole sind in den Abb. 5-64 bis 5-68 (Anhang 5.3.12) dargestellt. Die Kalibrierfunktionen der Fettalkohole Octanol, Decanol und Dodecanol sind über den gesamten Meßbereich von 0,015 % bis 0,1 % linear. Für Tetradecanol, Hexadecanol und Octadecanol zeigt sich eine minimale Abweichung von der Linearität. Aus Tab. 3-19 läßt sich entnehmen, daß die Steigung der Kalibriergeraden in der Reihenfolge Octanol bis Tetradecanol tendentiell abnimmt, was auf das bereits oben beschriebene unterschiedliche Ionisationsverhalten der Fettalkohole zurückgeführt werden kann. So ist die Anzahl der erfolgreichen Stöße bei Octanol größer als bei Octadecanol.

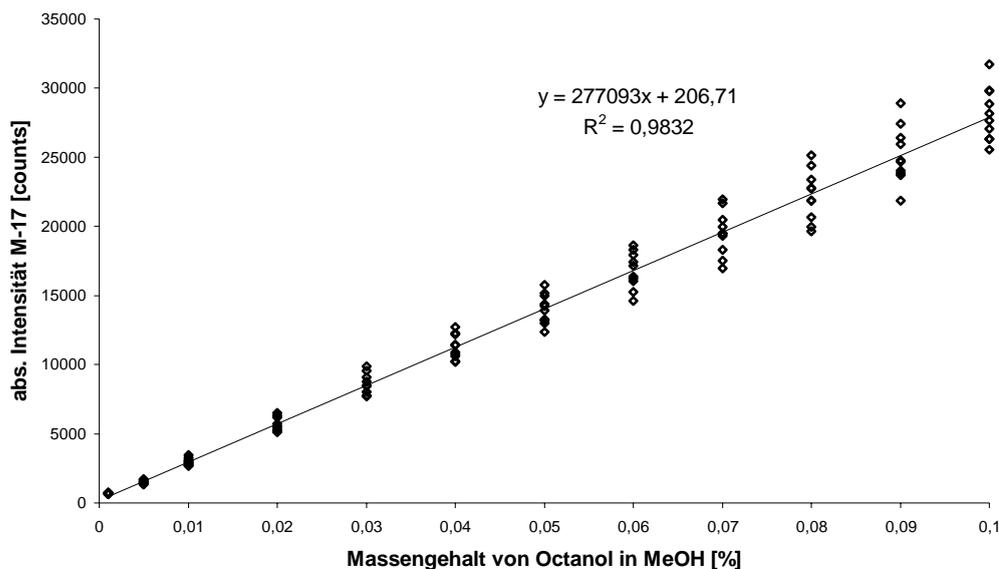


Abb. 3-71: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der NWG, EG und BG von Octanol (H₂S-CI-MS).

Tab. 3-19: Verfahrenskenngrößen der Fettalkohol-Bestimmung.

Verfahrenskenngrößen	Octanol	Decanol	Dodecanol
Anzahl der Meßwerte	120	120	120
Steigung*	277092,6 Int. abs. · % ⁻¹	111553,8 Int. abs. · % ⁻¹	114250,0 Int. abs. · % ⁻¹
y-Achsenabschnitt	206,7 Int. abs.	-163,8 Int. abs.	-521,6 Int. abs.
Korrelationskoeffizient	0,9916	0,9959	0,9817
Verfahrens-Standardabweichung*	0,0043 %	0,0030 %	0,0064 %
Verfahrens-Variationskoeffizient	9,278 %	6,414 %	13,766 %
Nachweisgrenze*	0,010 %	0,007 %	0,015 %
Erfassungsgrenze*	0,021 %	0,014 %	0,030 %
Bestimmungsgrenze*	0,034 %	0,023 %	0,050 %

Verfahrenskenngrößen	Tetradecanol	Hexadecanol	Octadecanol
Anzahl der Meßwerte	100	100	120
Steigung*	42436,0 Int. abs. · % ⁻¹	25429,2 Int. abs. · % ⁻¹	14965,8 Int. abs. · % ⁻¹
y-Achsenabschnitt	-618,9 Int. abs.	-323,7 Int. abs.	102,4 Int. abs.
Korrelationskoeffizient	0,9762	0,9437	0,9881
Verfahrens-Standardabweichung*	0,0064 %	0,0102 %	0,0051 %
Verfahrens-Variationskoeffizient	11,719 %	18,487 %	11,052 %
Nachweisgrenze*	0,016 %	0,025 %	0,012 %
Erfassungsgrenze*	0,031 %	0,049 %	0,024 %
Bestimmungsgrenze*	0,051 %	0,081 %	0,040 %

* Massenprozent

Auffallend ist die im Vergleich zu den anderen Fettalkoholen schlechte Nachweisgrenze von Hexadecanol. Aufgrund der geringen Massenauflösung des Quadrupol-Massenspektrometers, ist eine klare Unterscheidung des H₂S-Plasma-Ions HS₇⁺ (225 amu) und des [M₁₆₋₁₇]⁺-Ions (225 amu) nicht möglich. Daher liegt die Nachweisgrenze für Hexadecanol oberhalb der Signalintensität des Plasma-Ions.

3.2.7 Vergleich der CI-Methoden

Von allen eingesetzten CI-Gasen zur Bestimmung der Fettalkohole besitzen nur Ammoniak und Schwefelwasserstoff die Fähigkeit intensive Quasi-Molekülonen zu bilden. Bei der NH₃-CI entsteht neben dem [M+35]⁺-Addukt das deutlich intensivere [M+18]⁺-Addukt, über das eine eindeutige Zuordnung zu dem jeweiligen Fettalkohol möglich ist. Die Verwendung von Response-Faktoren zur quantitativen Bestimmung von Fettalkoholmischungen mit mehr als zwei Komponenten war nicht zufriedenstellend. Dies ist auf eine katalytische Wirkung der Fettalkohole zurückzuführen, durch die aus NH₄⁺ das weniger reaktive N₂H₇⁺ gebildet wird. Das Ausmaß dieser katalytischen Reaktion nimmt aber mit der Kettenlänge der Fettalkohole exponentiell ab.

Eine CI-Gas-Alternative zu Ammoniak stellt Schwefelwasserstoff dar. Bei der H₂S-CI bilden sich im Plasma neben H₃S⁺ zahlreiche Polysulfane H_xS_n⁺ mit niedriger Intensität. Nach der Protonierung der Fettalkohole durch H₃S⁺ und anschließender Wasserabspaltung entstehen hauptsächlich [M-17]⁺-Ionen. Mit vernachlässigbarer Intensität sind [M-1]⁺-Ionen nachzuweisen. Die Nachweisgrenze der Fettalkohole von ca. 0,025 % (Massenprozent) und eine unter simulierten Prozeßbedingungen durchgeführten Gemischanalyse verdeutlichten die Möglichkeiten der H₂S-CI-MS im Rahmen der Prozeßsteuerung.

3.3 Theoretische Berechnung der Protonen- und Ammoniumaffinität

In der Massenspektrometrie mit chemischer Ionisation (CI-MS) ist es für die richtige Wahl des Reaktandgases nützlich, die Protonenaffinität des Analyten zu kennen. Wird gegenüber dem Analyten ein Reaktandgas mit einer niedrigeren Protonenaffinität (PA) gewählt, tritt neben der Protonenübertragung auch eine Fragmentierung auf, welche von der Größe der PA-Differenz abhängig ist.¹²⁷ Bei Reaktandgasen mit größerer PA bilden sich häufig Addukte, die auf kationischen Wasserstoffbrückenbindungen beruhen. Die Differenz der PAs von Reaktandgas und Analyt ist entscheidend für die Größe des Addukt-Komplexes, welcher aus einer Vielzahl von Molekülen des Reaktandgases bestehen kann.^{128,129} Um ein einfaches Massenspektrum zu erhalten, ist ausschließlich die Bildung von Monoaddukten [M+X]⁺ bei gleichzeitiger Vermeidung von höheren Addukten [nM+mX]⁺ wichtig.

Die Mehrzahl aller experimentell bestimmten PAs wurde mit Hilfe von relativen Methoden, wie der kinetischen oder thermodynamischen sowie aus den jeweiligen Gasphasen-Gleich-

gewichtskonstanten in Bezug auf einen absoluten Standard ermittelt, welche aus Messungen der Ionisationsschwelle oder theoretischen Berechnungen stammen.⁸⁵ Die experimentelle Bestimmung der PAs gestaltet sich apparativ sehr aufwendig.^{130,131,132}

Die theoretische Berechnung der PA und möglicher Addukt-Komplexe eröffnet einen Zugang zu Absolutwerten. Hierfür stehen seit langem semiempirische und ab-initio-Verfahren sowie Dichtefunktionaltheorien (DFT) zur Verfügung. Sehr gute Übereinstimmungen zwischen experimentellen und berechneten Molekülenergien liefern Kalkulationen mittels G3,¹³³ G3(MP2)¹³⁴ und DFT/B3LYP.^{135,136} In der Regel werden für Strukturberechnungen von Molekülen ab-initio-Rechnungen angestrebt, die aber, wie etwa bei der G3(MP2)-Methode, bei großen Molekülen schnell an die Grenzen der Kapazität der Rechner stoßen. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit die von Becke, Lee, Yang und Parr entwickelte und im Software-Paket GAUSSIAN98¹³⁷ enthaltene DFT/B3LYP-Methode verwendet.

Zur Bestimmung der PA von höheren n-Alkylverbindungen und der Ammonium-Affinität der n-Alkohole sowie deren Abhängigkeit von der Länge der Kohlenstoffkette wurden bisher keine theoretischen Berechnungen durchgeführt, obwohl für die niederen n-Alkylverbindungen schon einige experimentelle und theoretische Untersuchungen bekannt sind.^{128,138,139,140} Für diese in der Industrie wichtigen Zwischenprodukte wurden daher mit Hilfe des leistungsfähigen DFT/B3LYP-Verfahrens die entsprechenden Energiewerte berechnet, die bei einfachen GC-CI-MS-Untersuchungen als Entscheidungshilfe für die Wahl des Reaktand-Gases dienen können.

In natürlichen und technischen Produkten dominieren geradzahlige n-Alkylverbindungen. Aus diesem Grund wurde der Schwerpunkt der Berechnungen auf diese Verbindungen gelegt. Da die ersten drei ungeradzahligen n-Alkylverbindungen einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf die späteren Berechnungen haben, wurden sie mit berücksichtigt.

3.3.1 Berechnungsmethode

Die Molekülenergien wurden unter Zuhilfenahme der Standard-Hybriddichtefunktionalmethode DFT/B3LYP berechnet, welche sich in vielen Arbeiten als leistungsstarke Methode bewährt hat.^{141,142} DFT/B3LYP basiert in Näherung auf der adiabatischen 3-Parameter Bindungsmethode (Adiabatic Connection Method, ACM) von Becke und besteht aus einer Kombination von Slater-,¹⁴³ Hartree-Fock-¹⁴⁴ und Becke-Austauschfunktionen¹³⁶ mit der lokalen Korrelationsfunktion von Vosko, Wilk und Nusair (VWN)¹⁴⁵ und der nicht-lokalen von Lee, Yang und Parr (LYP).¹³⁵ Als Basissatz wurde 6-31G¹⁴⁶ verwendet, welche mit einer einfach diffusen (+)¹⁴⁷ und einer (d,p)-Polarisationsfunktion¹⁴⁸ erweitert wurde.

Als geometrische Basis zur Optimierung der Struktur der Alkylverbindungen wurde die linear gestreckte Form gewählt. Die Möglichkeit einer Umwicklung der geladenen funktionellen Gruppe durch die Kohlenwasserstoffkette vor, während oder nach der Protonierung wurde zunächst nicht berücksichtigt,¹⁴⁹ da die Zahl der möglichen Geometrien unüberschaubar ist.

3.3.2 Protonenaffinitäten

Die Protonenaffinität von Molekülen ist allgemein definiert als negative Reaktionsenthalpie für die bimolekulare Protonierungsreaktion:



Für die Berechnung der Protonenaffinität wurde folgende Gleichung verwendet:^{150,151,152}

$$PA(A) = -\Delta H = -\Delta E_{elec} - \Delta ZPE + \Delta E_v(T) + C \quad (3.100)$$

Hierin entspricht ΔE_{elec} der elektronischen Energiedifferenz der protonierten und unprotonierten Formen, ΔZPE der Differenz der Nullpunktsenergien und $\Delta E_v(T)$ der Änderung in der Besetzung der Schwingungsniveaus in Abhängigkeit von der Temperatur. Unter der Annahme, daß sich die Translations- und Rotationsänderungen klassisch verhalten, ist eine Korrektur C notwendig.

Wie bei allen DFT-Modellen ist auch bei B3LYP die Berechnung der Polarisationswechselwirkung (wie z. B. mit MP2) noch eine große Herausforderung. Die B3LYP-Funktion vergrößert den Becke-Korrekturgradienten für die Austauschfunktion und die Lee-Yang-Parr-Korrelationsfunktion mit einem kleinen Betrag zum HF-Austausch. Während dies die Berechnungsleistung für Dissoziationsenergien steigert, hat dies keinen Einfluß auf Polarisationswechselwirkungen, welche für die traditionelle Korrelation gebraucht werden.

Curtiss et al.¹³³ und Hammerum¹⁵³ demonstrierten, daß die mit der G3-Methode berechneten Protonenaffinitäten gut mit den experimentellen Werten für kleine Moleküle übereinstimmen. Zum Vergleich wurden die Protonenaffinitäten der primären Alkohole C1 bis C3 mit B3LYP und G3 bei 298 K berechnet. Das Ergebnis zeigt Tab. 3-20. Die hier verwendeten experimentellen Werte ($PA_{298Ref.}$) entstammen der kritischen Bewertung von Hunter und Lias und werden allgemein als Standard angesehen.^{85,88} Die gute Übereinstimmung der

Tab. 3-20: Vergleich der berechneten Protonenaffinitäten mit G3 und B3LYP (kJ mol⁻¹).

Alkohol	PA_{298G3}^a	$PA_{298B3LYP}^b$	$PA_{298Ref.}^c$
CH ₃ OH	755,1	753,2	754,3
C ₂ H ₅ OH	777,7	773,0	776,4
C ₃ H ₇ OH	785,4	779,7	786,5

^a PA_{298} berechnet mit G3: Approximative Bestimmung von QCISD(T)/G3large; G3large ist ein modifizierter 6-311+G(3df,2p) Basissatz. ^b PA_{298} berechnet mit B3LYP/6-31+G(d,p).

^c Experimentelle Referenzwerte: Hunter und Lias (Lit. 85).

G3-Werte mit den experimentellen Werten ist auffallend. Auch der Vergleich mit den B3LYP-Energiewerten zeigt, daß die DFT-Methode für kleine Moleküle sehr gut einsetzbar ist. Für größere Moleküle ab etwa zehn Atomen macht sich die Problematik des quantenmechanischen Modells B3LYP bemerkbar. Die für die größeren Moleküle auftretende Differenz kann als die noch fehlende Korrelationskomponente ΔE_{corr} zur elektronischen

Energie verstanden werden. Eine empirische Korrelationsfunktion $\Delta E_{corr}(n)$, abhängig von der Kohlenstoffkettenlänge n , wurde aus der Differenz der in der Literatur bereits bekannten PAs und der mit B3LYP berechneten Energiewerte entwickelt und zur jeweiligen ΔE_{elec} addiert.

Tab. 3-21: Protonenaffinitäten von n-Alkylaminen, n-Alkylthiolen und n-Alkoholen (kJ mol⁻¹).

Verbindung	$PA_{298}B3LYP^a$	$\Delta E_{corr}(n)$	$PA_{298}Cal^b$	$PA_{298}Ref^c$	Diff ^d
CH ₃ NH ₂	897,8	-1,1	896,7	899,0	-2,3
C ₂ H ₅ NH ₂	910,0	0,8	910,8	912,0	-1,2
C ₃ H ₇ NH ₂	915,1	2,4	917,5	917,0	0,5
C ₄ H ₉ NH ₂	918,1	3,8	921,9	921,5	0,4
C ₅ H ₁₁ NH ₂	919,7	5,0	924,7	923,5	1,2
C ₆ H ₁₃ NH ₂	920,6	6,1	926,7	927,5	-0,8
C ₈ H ₁₇ NH ₂	921,4	7,9	929,3	928,9	0,4
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	921,8	9,2	931,0	930,4	0,6
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	922,1	10,1	932,2		
C ₁₄ H ₂₉ NH ₂	922,2	10,9	933,1		
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	922,3	11,5	933,8		
C ₁₈ H ₃₇ NH ₂	922,4	12,2	934,6		
CH ₃ SH	769,2	-1,5	767,7	773,4	-5,7
C ₂ H ₅ SH	786,0	1,9	787,9	789,6	-1,7
C ₃ H ₇ SH	792,9	5,0	797,9	794,9	3,0
C ₄ H ₉ SH	796,2	7,6	803,8	801,7	2,1
C ₅ H ₁₁ SH	798,1	9,8	807,9		
C ₆ H ₁₃ SH	799,2	11,7	810,9		
C ₈ H ₁₇ SH	800,2	14,6	814,8		
C ₁₀ H ₂₁ SH	800,7	16,5	817,2		
C ₁₂ H ₂₅ SH	800,9	17,8	818,7		
C ₁₄ H ₂₉ SH	801,1	18,8	819,9		
C ₁₆ H ₃₃ SH	801,2	19,8	821,0		
C ₁₈ H ₃₇ SH	801,3	21,1	822,4		
CH ₃ OH	753,2	0,3	753,5	754,3	-0,8
C ₂ H ₅ OH	773,0	3,0	776,0	776,4	-0,4
C ₃ H ₇ OH	779,7	5,5	785,2	786,5	-1,3
C ₄ H ₉ OH	783,7	7,7	791,4	789,2	2,2
C ₅ H ₁₁ OH	785,9	9,8	795,7		
C ₆ H ₁₃ OH	787,6	11,5	799,1		
C ₈ H ₁₇ OH	788,1	14,5	802,6		
C ₁₀ H ₂₁ OH	788,5	16,8	805,3		
C ₁₂ H ₂₅ OH	788,8	18,4	807,2		
C ₁₄ H ₂₉ OH	788,9	19,6	808,5		
C ₁₆ H ₃₃ OH	788,9	20,5	809,4		
C ₁₈ H ₃₇ OH	789,0	21,2	810,2		

^a PA_{298} berechnet mit B3LYP/6-31+G(d,p). ^b Summe aus $PA_{298}B3LYP$ und $\Delta E_{corr}(n)$. ^c Experimentelle Referenzwerte: Hunter and Lias (Lit. 85). ^d Differenz zwischen $PA_{298}Cal$ und $PA_{298}Ref$.

Diese Korrelationsfunktion ist abhängig vom Typ des verwendeten quantenmechanischen Modells und muß für jedes Modell neu berechnet werden. In dieser Arbeit wurde ein einfaches Polynom dritten Grades zur Berechnung von $\Delta E_{corr}(n)$ verwendet. Die Verwendung eines höheren Polynoms brachte keine Verbesserung. Die Protonenaffinitäten von n-Alkylaminen, n-Alkylthiolen und n-Alkoholen, berechnet mit B3LYP bei 298 K, sind in Tab. 3-21 und Abb. 3-72 dargestellt. In Tab. 3-21 befinden sich zusätzlich die experimentellen Werte ($PA_{298Ref.}$) und die empirisch ermittelten Korrelationen $\Delta E_{corr}(n)$.

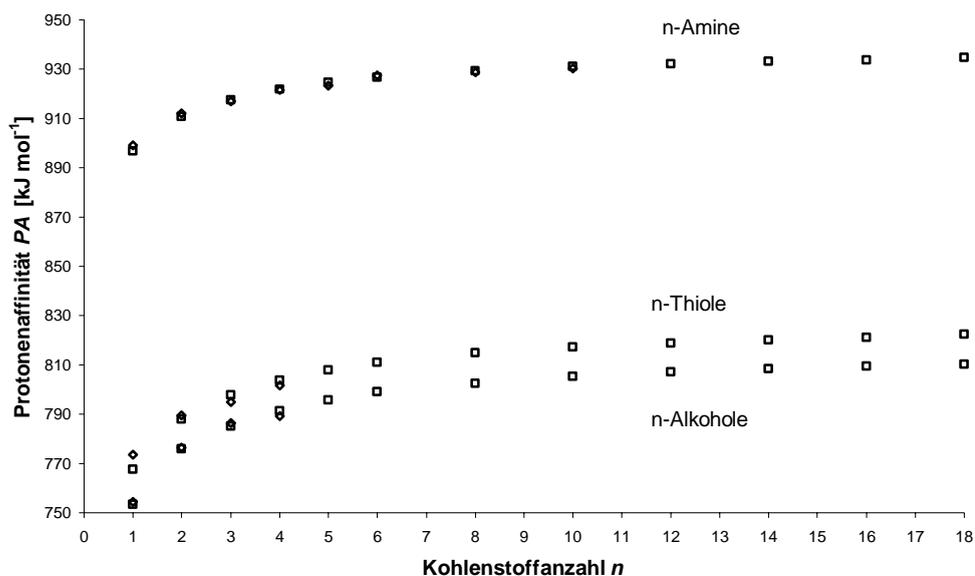


Abb. 3-72: Berechnete PA_{298} der Alkylverbindungen als Funktion der Kohlenstoffzahl n . (Legende: \square = diese Arbeit; \diamond = experimentelle Referenzwerte)

Als durchschnittliche Differenz der Nullpunktenergien der protonierten und unprotonierten Formen wurde für die Amine $39,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, Thiole $27,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ und Alkohole $32,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ermittelt. Zur Berechnung der Gasphasen-Basizität ($GB = -\Delta G_{298}$) wurden folgende arithmetisch gemittelten Entropien der Protonierung $\Delta S_p(T)$ für die n-Alkylverbindungen bestimmt: Amine: $-4,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; Thiole: $+4,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; Alkohole: $+7,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Für die Entropie des Protons $S^o(H^+, T)$ empfiehlt sich ein Wert von $108,95 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.¹⁵⁴

In Abb. 3-72 ist erkennbar, daß sich die berechneten PAs der n-Alkylverbindungen einem Grenzwert nähern. Durch die Änderung der x-Achsen-Definition von n zu $n/(n+1)$ ergibt sich ein linearer Verlauf (Abb. 3-73).

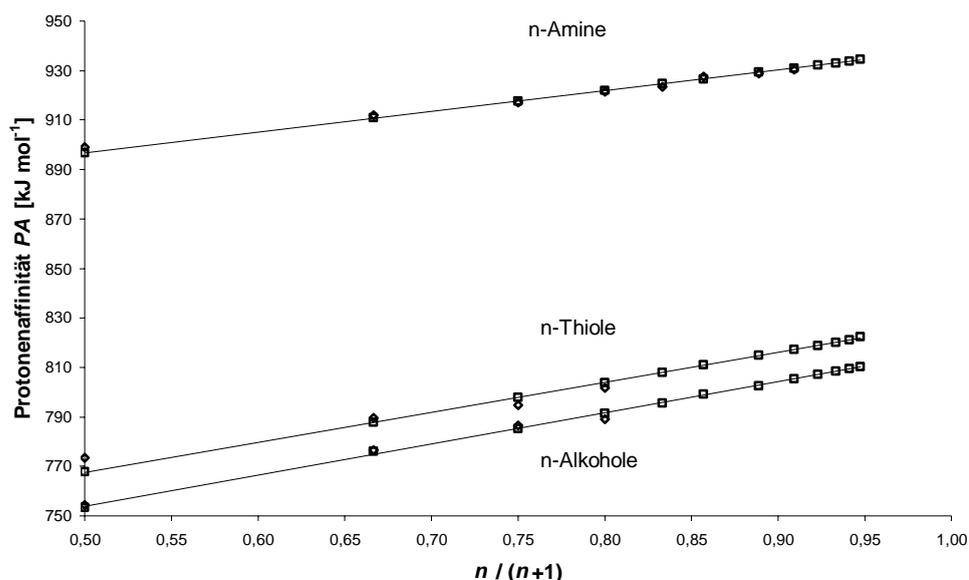


Abb. 3-73: Berechnete PA_{298} der Alkylverbindungen als Funktion des Quotienten $n/(n+1)$. (Legende: \square = diese Arbeit; \diamond = experimentelle Referenzwerte)

Gleichung 3.101 zeigt die Beziehung zwischen den PAs der n-Alkylverbindungen und ihrer Kohlenstoffzahl:

$$PA(RX) = I \cdot \left(\frac{n}{n+1} \right) + PA(HX) \quad n \geq 0 \quad (3.101)$$

Hierin ist der konstante Term $PA(HX)$ gleichbedeutend einem Wert für $n = 0$ und kann als Protonenaffinität des Stammoleküls (NH_3 , H_2S , H_2O) betrachtet werden. Die ermittelten Parameter I_{298} und $PA_{298}(HX)$ der Gleichung 3.101 sind in Tab. 3-22 zusammengestellt.

Tab. 3-22: Berechnete Parameter der Gleichung 3.101 für n-Alkylamine, n-Alkylthiole und n-Alkohole (kJ mol^{-1}).

RX	HX	I_{298}	$PA_{298}(HX)$	$PA_{298}(HX)\text{Ref}^a$	Diff ^c	$PA_{298, \max}(RX)^d$
n-Amine ^b	NH_3	76.8 ± 1.9	860.5 ± 1.5	853.6	6.9	937.3 ± 3.4
n-Amine	NH_3	84.2	854.5	853.6	0.9	938.7
n-Thiole	H_2S	121.2	707.0	705.0	2.0	828.2
n-Alkohole	H_2O	125.8	691.1	691.0	0.1	816.9

^a Hunter und Lias (Lit. 85). ^b Parameter für alle Amine bis C10, ohne C7 und C9 aus Hunter und Lias (Lit. 85). ^c Differenz zwischen $PA_{298}(HX)$ und $PA_{298}(HX)\text{Ref}$. ^d Größtmögliche $PA_{298}(RX)$: Summe aus I_{298} und $PA_{298}(HX)$.

Bei den aus experimentellen Referenzwerten der n-Alkylamine ermittelten Parametern wurden wegen der besseren Vergleichbarkeit mit den kalkulierten Parametern n-Heptyl- und n-Nonylamin nicht berücksichtigt. Bei sehr großem n vereinfacht sich Gleichung 3.101 zu einer einfachen Summe, deren Ergebnis die größtmögliche Protonenaffinität $PA_{298, \max}(RX)$ der jeweiligen untersuchten Systeme angibt (Tab. 3-22).

Bei Betrachtung der Gleichung 3.101 erkennt man, daß der Beitrag jeder weiteren Kohlenstoffeinheit zur PA des Moleküls immer kleiner wird und der Reihe 1/2, 1/6, 1/12, 1/20, 1/30, 1/42, 1/56, usw. folgt, wie in Gleichung 3.102 beschrieben.

$$\Delta PA(I) = \frac{I}{n(n+1)} \quad n \neq 0 \quad (3.102)$$

1982 veröffentlichte Holmes eine empirische Beziehung zwischen der reziproken Anzahl von Atomen n_{atom} in Carbeniumionen und der Ionisationsenergie IE bzw. Bildungsenthalpie ΔH_f .¹⁵⁵ Wird Gleichung 3.101 in Form der Holmes-Beziehung dargestellt, erhält man:

$$PA(RX) = K \frac{1}{n_{\text{Atom}}} + PA_{\text{max}}(RX) \quad n \neq 0 \quad (3.103)$$

Die Gleichungen 3.101 und 3.103 deuten auf eine gemeinsame physikalische Basis hin. Im Gegensatz zur Gleichung 3.101 besitzt Gleichung 3.103 eine negative Steigung K und einen y-Achsenabschnitt, der gleichbedeutend mit $PA_{298, \text{max}}(HX)$ ist. Der Quotient der Steigungen K und I ist immer -3, unabhängig von der Funktionalität der Alkylkette, so daß die funktionelle Gruppe als ein entsprechend einfaches Atom erscheint. Die Bedeutung dieser Beobachtung ist noch nicht geklärt.

In diesem Zusammenhang ergibt sich die Frage, welche physikalisch-chemische Bedeutung dem Parameter I_{298} zukommt und ob Gleichung 3.101 auch für andere thermodynamische Gasphasen-Eigenschaften von Molekülen gilt. Zur Überprüfung bieten sich die literaturbekannten Enthalpien der Gasphasen-Azidität (ΔH_{acid}) der n-Alkohole C1 bis C10 an (Gleichung 3.104).¹⁵⁶



Nach dem Einsetzen der experimentellen Referenzwerte in Gleichung 3.101 erhält man für I_{298} und $\Delta H_{\text{acid}, 298}(\text{H}_2\text{O})$ Werte von $-(83,8 \pm 1,1) \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $(1638,2 \pm 0,9) \text{ kJ mol}^{-1}$ mit einem Bestimmtheitsmaß von $r^2 = 0,9984$. Der auf experimentellen Daten basierende Wert für $\Delta H_{\text{acid}, 298}(\text{H}_2\text{O})$ beträgt $1636,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.¹⁵⁷

Ob dieses Verhalten der Aziditätsenthalpien der Alkohole allgemein gültig ist, muß noch geklärt werden. Ebenso fehlt die Bestätigung für den erst kürzlich beobachteten nichtlinearen Trend von ΔG_{acid} unter Gleichgewichtsbedingungen.¹⁵⁸ Inwieweit die Reaktionsbedingungen und die verwendeten Gerätschaften in das Ergebnis einfließen, ist ebenfalls noch nicht bekannt.

Zur Klärung der Frage, ob ein linearer Trend der Aziditätsenthalpien auch bei Aminen und Thiolen zu finden ist, wurden die jeweiligen Alkylsysteme von C0 bis C3 mittels der G3-Methode berechnet und den experimentellen Referenzwerten gegenübergestellt

(siehe Tab. 3-23).⁸⁸ Bei der genauen Analyse dieser Daten kann auf eine Linearität

Tab. 3-23: Berechnete Aziditätsenthalpien von Aminen und Thiolen mit G3 (kJ mol⁻¹).

Verbindung	$\Delta H_{298}G3$	$\Delta H_{298}Ref^a$	Diff ^b
NH ₃	1689,8	1691,6	1,8
CH ₃ NH ₂	1686,6	1687	0,4
C ₂ H ₅ NH ₂	1670,1	1671	0,9
C ₃ H ₇ NH ₂	1665,1	1667	1,9
H ₂ S	1464,1	1467,3	3,2
CH ₃ SH	1491,0	1654	163,0
C ₂ H ₅ SH	1480,4	1488	7,6
C ₃ H ₇ SH	1474,8	1482	7,2
C ₄ H ₉ SH		1480	

^a Hunter und Lias (Lit. 85). ^b Differenz zwischen $\Delta H_{298}G3$ und $\Delta H_{298}Ref$.

mit $n(n+1)$ für die Alkylverbindungen geschlossen werden. Im Gegensatz zu den Alkoholen liegen hier die Basismoleküle bis zu 4 % unterhalb der Geraden. Sehr auffallend ist auch die große Diskrepanz bei CH₃SH zwischen berechnetem Energiewert und experimentellem Referenzwert. Hier ist entweder von einem Druckfehler in der Literatur oder einem Meßfehler auszugehen.

Zur Klärung des abweichenden Verhaltens von NH₃ und H₂S zu den Alkylverbindungen, wurden die protonierten und deprotonierten Spezies von NH₃, H₂S und H₂O mit der G3-Methode berechnet und ihre Bindungslängen H–X in Tab. 3-24 aufgelistet. Beim Vergleich der Bindungslängen ist erkennbar, daß die Anionen von NH₃ und H₂S, im Gegensatz zu H₂O und den jeweiligen Alkylsystemen der drei Basismoleküle (hier nicht aufgeführt), einen größeren Bindungsabstand aufweisen als die Kationen. Die Ursache hierfür konnte nicht ergründet werden.

Tab. 3-24: Berechnete Bindungslängen H–X (Å) von NH₃, H₂S und H₂O mit G3.

X	H ₃ X ⁺	H ₂ X	HX ⁻
HN	1,029	1,017	1,042
S	1,347	1,339	1,353
O	0,991	0,969	0,980

Bei allen in dieser Arbeit berechneten n-Alkyl-Systemen kann der jeweilige Substituent als Elektronensenke verstanden werden. Daher ist die Zunahme der Alkylkettenlänge mit einer Erhöhung der Elektronendichte am Substituenten verbunden. Die Elektronendichte am Substituenten sollte aber bei einer ausreichend langen Alkylkette einen Grenzwert annehmen. Aus diesem Grund ist es denkbar, daß die Steigung *I*, bezogen auf das zu untersuchende System, als maximaler induktiver Effekt oder Polarisation angesehen werden kann. Der

Einfluß der n-Alkylkette auf die Elektronendichte am Substituenten und somit auf eventuell vorhandene nichtbindende Elektronenpaare, müßte daher auch bei auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Beziehung zwischen $n(n+1)$ und der freiwerdenden Bindungsenergie führen.

3.3.3 Molekülgeometrien

Wie in der Berechnungsmethode schon erwähnt, kann die Molekülgeometrie einen entscheidenden Einfluß auf Gasphaseneigenschaften (z. B. Protonenaffinität) haben und gegen den gefundenen linearen Trend auftreten. Bei allen hier berechneten Alkylsystemen ist vor, während oder nach der Protonierung oder Deprotonierung eine Umwicklung oder Faltung der Kohlenstoffkette um den funktionellen Kopf denkbar. Gerade bei langkettigen Molekülen ist die Anzahl der Möglichkeiten unüberschaubar.

Einen Ausweg bieten hier die Berechnungen von Norrman und McMahon für das C10-Carboxylat-Anion.¹⁵⁹ Die Autoren bestimmten für dieses Anion die Gasphasen-Azidität und führten Berechnungen durch, die eine größere Stabilität für die zyklische Konformation der Kohlenstoffkette um die negativ geladene Endgruppe aufwies. Daher wurde diese geometrische Struktur des gefalteten n-Dekansäureanions für alle C10-Spezies übernommen

Tab. 3-25: Berechnete Energien der Protonierung und Konformationsänderung von Decanol, Decanthiol und Decylamin (in kJ mol⁻¹)^a.

Edukt	Produkt	ΔH_{298} B3LYP	ΔG_{298} B3LYP
un-C ₁₀ H ₂₁ OH	fo-C ₁₀ H ₂₁ OH	+22,1	+22,4
un-C ₁₀ H ₂₁ OH ₂ ⁺	fo-C ₁₀ H ₂₁ OH ₂ ⁺	-6,9	+8,3
un-C ₁₀ H ₂₁ SH	fo-C ₁₀ H ₂₁ SH	+27,6	+29,8
un-C ₁₀ H ₂₁ SH ₂ ⁺	fo-C ₁₀ H ₂₁ SH ₂ ⁺	+19,1	+21,8
un-C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	fo-C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	+25,7	+27,0
un-C ₁₀ H ₂₁ NH ₃ ⁺	fo-C ₁₀ H ₂₁ NH ₃ ⁺	+10,5	+15,0

^a fo = gefaltet (folded), un = ungefaltet (unfolded)

und Berechnungen zur PA durchgeführt. Die in Tab. 3-25 angeführten Energien gelten für das Gleichgewicht von ungefalteter und gefalteter Konformation. Wie zu erkennen ist, liegt das Gleichgewicht sowohl für die protonierte als auch die unprotonierte Form aller drei Verbindungsklassen auf der Seite der gestreckten Konformation. In der Gasphase ist eine

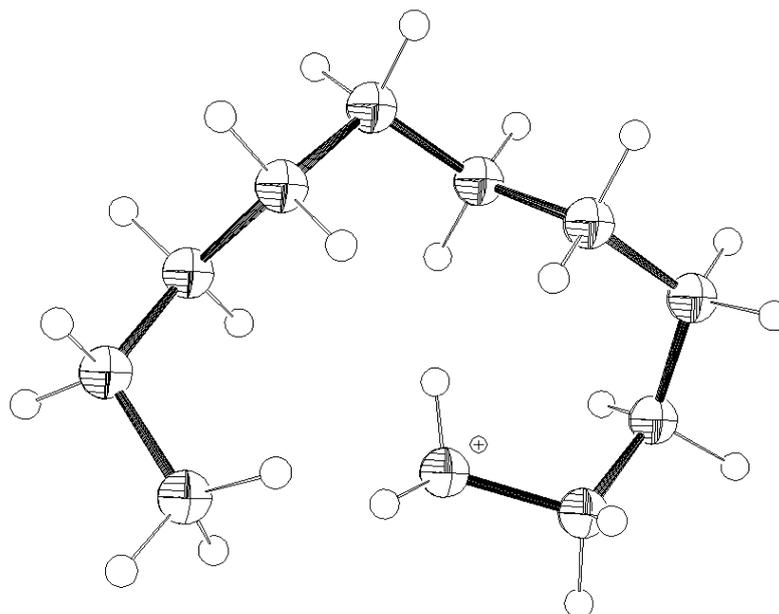


Abb. 3-74: Berechnete Konformation von protoniertem Decanol mit B3LYP/6-31+G(d,p).

Faltung, bedingt durch den Raum wirkenden Feld-Effekt, nicht zu erwarten. Bei den Alkoholen kann als Ursache hierfür unter anderem die sterische Hinderung durch die Wasserstoffe am Sauerstoff angenommen werden.

In ähnlicher Weise wurden die Anionen von Butanol und Decanol berechnet. Wie aus den Daten der Tab. 3-26 zu entnehmen ist, erfolgen auch die Deprotonierungen nur vom gestreckten Molekül aus.

Tab. 3-26: Berechnete Gasphasen-Aciditäten der gefalteten und ungefalteten Form von Butanol und Decanol (kJ mol^{-1})^a.

Edukt	Produkt	ΔH_{298} B3LYP	ΔG_{298} B3LYP
un-C ₄ H ₉ OH	fo-C ₄ H ₉ OH	+6,5	+6,8
un-C ₄ H ₉ O ⁻	fo-C ₄ H ₉ O ⁻	-2,8	+1,1
un-C ₁₀ H ₂₁ OH	fo-C ₁₀ H ₂₁ OH	+22,1	+22,4
un-C ₁₀ H ₂₁ O ⁻	fo-C ₁₀ H ₂₁ O ⁻	-5,8	-1,5

^a fo = gefaltet (folded), un = ungefaltet (unfolded)

Das Decanolat-Anion besitzt in der gefalteten Form eine etwas größere Stabilität. Das Verhältnis von gefalteter zu gestreckter Form beträgt 65 : 35. Die negative Ladung sollte sowohl hier wie auch bei dem von Norrman und McMahon¹⁵⁹ untersuchten C10-Carboxylat-Anion (Abb. 3-75) für diese Stabilität ausschlaggebend sein.

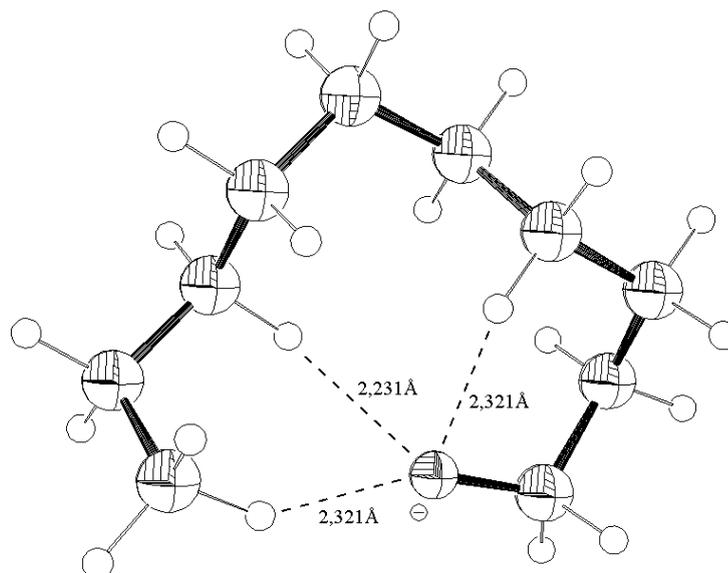
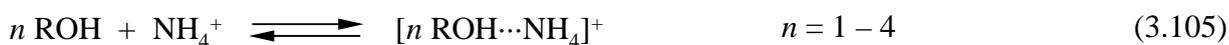


Abb. 3-75: Berechnete Konformation von deprotoniertem Decanol mit B3LYP/6-31+G(d,p).

Zusätzlich ist zu beachten, daß die Berechnungen für 25 °C durchgeführt wurden. Reale Bedingungen in der Massenspektrometrie liegen aber oft höher als 100 °C, wodurch sich das Verhältnis zugunsten der gestreckten Form ändert. Berechnungen des Butylat-Anions (in Analogie zu den Ergebnissen von Norman und McMahon) zeigen, daß mit kürzerer Alkylkette die Stabilität der Anionen in der gefalteten Form abnimmt.

3.3.4 Ammoniumaffinitäten der n-Alkohole

In der CI-MS mit NH_3 als Reaktandgas existieren bisher nur für das Stammolekül H_2O sowohl experimentelle als auch theoretische Untersuchungen.^{132,160,161} Zwar wurden die Addukte der n-Alkohole bis Propanol (Gleichung 3.105) mittels TOF-MS beschrieben, aber bisher noch nicht ihre Ammoniumaffinitäten bestimmt.¹²⁸



Die bei der Bildung der Addukte von Alkoholen und Ammoniumionen freiwerdende Bindungsenergie ist entscheidend für deren Stabilität. Die Werte für $-\Delta H_{298}$ in Tab. 3-27 zeigen, daß sie zu den starken Wasserstoffbrückenbindungen gehören.¹⁶²

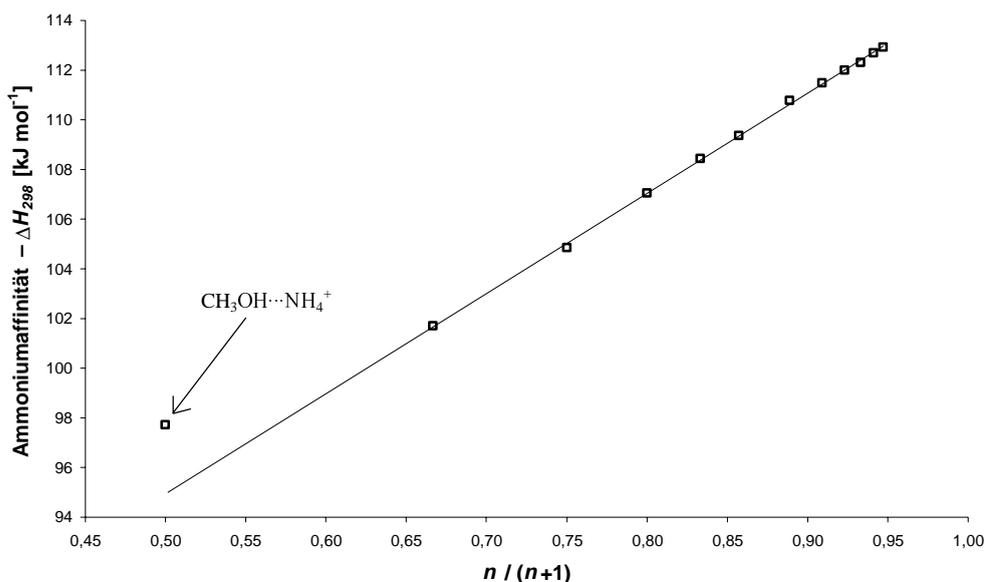
In dieser Arbeit wurde die $\text{O} \cdots \text{HN}$ -Bindungsenergie mit Hilfe von Gleichung 3.100 berechnet, wobei auf der Seite der Edukte stets die Energien von NH_4^+ berücksichtigt wurden. Die Funktion $\Delta E_{\text{corr}}(n)$ wurde, basierend auf den berechneten $-\Delta H_{298}$ B3LYP und dem angestrebten linearen Funktionsverlauf mit $n/(n+1)$, mit einem empirischen Skalierungsfaktor von 0,2 multipliziert. Voraussetzung hierfür war, daß der induktive Effekt einen ähnlichen

Tab. 3-27: Ammonium-Affinitäten von n-Alkoholen und H₂O ($-\Delta H$ in kJ mol⁻¹).

Verbindung	$-\Delta H_{298}$ B3LYP ^a	ΔE_{corr}	$-\Delta H_{298}$ Cal ^b	$-\Delta H_{298}$ Ref ^c	Diff ^d
H ₂ O	86,2	-0,6	85,6	86,2	0,6
CH ₃ OH	97,7	0,0	97,7	98,2	0,5
C ₂ H ₅ OH	101,1	0,6	101,7	104,0	2,3
C ₃ H ₇ OH	103,7	1,1	104,8	106,4	1,6
C ₄ H ₉ OH	105,5	1,5	107,0	108,1	1,0
C ₅ H ₁₁ OH	106,5	1,9	108,4	109,2	0,7
C ₆ H ₁₃ OH	107,1	2,3	109,4	110,1	0,7
C ₈ H ₁₇ OH	107,9	2,9	110,8	111,0	0,2
C ₁₀ H ₂₁ OH	108,1	3,4	111,5	111,7	0,2
C ₁₂ H ₂₅ OH	108,3	3,7	112,0	112,2	0,1
C ₁₄ H ₂₉ OH	108,4	3,9	112,3	112,5	0,2
C ₁₆ H ₃₃ OH	108,6	4,1	112,7	112,7	0,0
C ₁₈ H ₃₇ OH	108,7	4,2	112,9	112,9	0,0

^a Mit Hilfe von B3LYP berechnete $-\Delta H_{298}$. ^b Summe aus ΔH_{298} B3LYP + ΔE_{corr} . ^c Berechnet mit Hilfe von Gleichung 3.106 und der oben berechneten PA der n-Alkohole. ^d Differenz: ΔH_{298} Cal. - ΔH_{298} Ref.

Einfluß auf die Wasserstoffbrückenbindung ausübt wie auf die Protonenaffinität (PA) und somit die oben ermittelten Werte für $\Delta E_{corr}(n)$ bei der PA-Berechnung der Alkohole nur einer entsprechenden Skalierung bedurften. Die so berechneten freiwerdenden Ammoniumaffinitäten sind in Tab. 3-27 aufgelistet und in Abb. 3-76 als Funktion von $n/(n+1)$ dargestellt.


Abb. 3-76: Berechnete Ammonium-Affinitäten $-\Delta H_{298}$ der n-Alkohole als Funktion von $n/(n+1)$.

Gleichung 3.106, welche von Meot-Ner auf der Basis experimenteller Daten von 48 verschiedensten einfachen bimolekularen Addukten abgeleitet wurde, erlaubt einen Vergleich dieser Wasserstoffbrückenbindungsenergien mit den berechneten Ammonium-Affinitäten.^{128,132}

$$\Delta H_{298}(\text{kJ mol}^{-1}) = (125,60 \pm 6,38) - (0,26 \pm 0,03) \cdot \Delta PA_{298} \quad (3.106)$$

Hierin bedeutet ΔPA_{298} die Differenz der Protonenaffinitäten der an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligten Moleküle. Für diese Gleichung wurden die oben berechneten PAs der n-Alkohole (Tab. 3-21) sowie von Ammoniak verwendet. Die ΔZPE der Alkoholaddukte beträgt im Mittel $4,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, für H_2O $7,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Für die Bestimmung von $-\Delta G(T)$ wurden folgende Entropien berechnet: $S^{\circ}(\text{NH}_4^+, T) = 206,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $\Delta S_A(T) = 69,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (als Richtgröße für die arithmetisch gemittelte Entropie der NH_4^+ -Adduktbildung der n-Alkohole).

Abgesehen von H_2O und CH_3OH lassen sich die übrigen Ammonium-Affinitäten durch die Gleichung 3.101 beschreiben. Als Parameter hierfür konnten $I_{298} = 40,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $-\Delta H_{298}(\text{H}_2\text{O}) = 74,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet werden. In Analogie zur Protonenaffinität beträgt die größtmögliche Ammoniumaffinität der n-Alkohole $-\Delta H_{298, \text{max}} = 115,1 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Die theoretisch ermittelten Strukturen der $[\text{ROH} \cdots \text{NH}_4]^+$ -Addukte sind vergleichbar mit der des Wasserclusters H_5O_2^+ .¹⁶³ In den berechneten Addukten (Abb. 3-77) ist der Brückenwasserstoff unsymmetrisch zwischen ROH und NH_3 angeordnet, wobei die Gruppierung $\text{O} \cdots \text{HN}$ stets linear ist, so daß der Vektor des Dipolmomentes von ROH parallel zu dieser Bindung verläuft. Mit zunehmender Kohlenstoffkettenlänge streben die Bindungsabstände zwischen O und HN asymptotisch einer minimalen Bindungslänge von $1,527 \text{ \AA}$ zu.

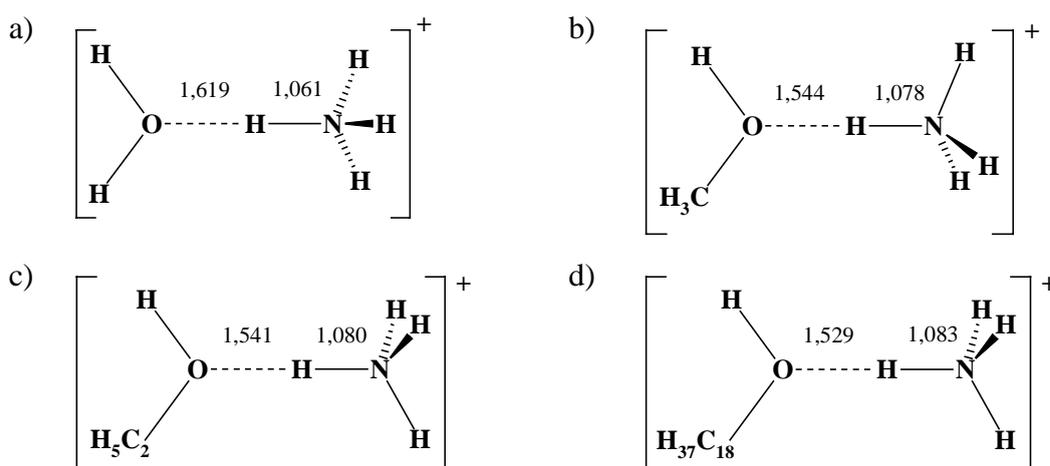


Abb. 3-77: Mit B3LYP/6-31+G(d,p) berechnete Strukturen der Ammonium-Addukte von a) Wasser, b) Methanol, c) Ethanol und d) Octadecanol (Bindungsabstände in Å).

Abb. 3-77 zeigt, daß die optimierten Strukturen von H_2O und CH_3OH beträchtlich von denen der höheren Alkohole abweichen. Der Energieunterschied zwischen dem kalkulierten $-\Delta H_{298}$ und dem durch Gleichung 3.101 berechneten Wert beträgt für H_2O $10,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ und für CH_3OH $2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. In der Gleichung 3.106 von Meot-Ner fehlt die Berücksichtigung dieser Strukturunterschiede. Dennoch korrelieren die mit dieser Gleichung ermittelten Energiewerte gut mit den hier berechneten Werten (Tab. 3-27).

4 Zusammenfassung

Zur Verbesserung der Kontrolle und Steuerung chemischer Prozesse müssen Analysendaten in kürzerer Folge bereitgestellt werden. Daher ergibt sich die Forderung nach einer Verkürzung der Analysenzeiten etablierter Bestimmungsmethoden. In der vorliegenden Arbeit wurden Methoden der schnellen Gaschromatographie (GC) und der Massenspektrometrie (MS) mit chemischer Ionisation (CI) zum Einsatz in der Prozeß- und Produktanalytik von Fettalkoholen, Fettsäuren und Fettsäuremethylestern entwickelt.

Gegenüber konventionellen GC-Methoden besitzt die schnelle GC den Vorteil, eine Gesamt- bzw. Hauptkomponentenanalyse in Zeitintervallen von einigen Minuten zu ermöglichen. Zur Auftrennung von Gemischen der genannten fettchemischen Produkte wurden routinemäßig Kapillarsäulen mit einer Länge von 10 m und einem Innendurchmesser (ID) von 100 µm verwendet. Dabei waren die Temperaturprogramme und Druckeinstellungen der konventionellen Methoden nicht mehr verwendbar. Es zeigte sich, daß je nach Starttemperatur die optimale Heizrate für diesen Säulentyp zwischen 40 und 70 °C min⁻¹ lag. Im Hinblick auf Effizienz und Analysengeschwindigkeit erwies sich ein Säulenvordruck von 3 bar Stickstoff oder Helium als bester Kompromiß. Zur Analyse der Fettsäuren mit der FFAP (Free Fatty Acid Phase)-Kapillarsäule war nach Erreichen der Temperaturobergrenze von 230 °C ein Druckprogramm von 3 bis 8 bar sinnvoll. Auf diese Weise ließen sich die Fettsäuren bis Hexadecansäure in ca. 5 min bestimmen. Abweichungen von der schmalen symmetrischen Peakform wurden erst bei der Octadecansäure beobachtet, die nach etwa 6,9 min eluierte. Aufgrund höherer Säulentemperaturen (310 °C) trat keine entsprechende Peakverbreiterung bei den Fettalkoholen und Fettsäuremethylestern auf, deren Gemische (C8 bis C18) an unpolaren Phasen wie DB-5 oder HP-5 in weniger als 4 min bei guter Auflösung und Peakform getrennt wurden. Anhand der experimentellen Daten konnte gezeigt werden, daß der Kapazitätsfaktor (*k*) deutlich druckabhängig ist. Da *k* in alle *H/ū*-Gleichungssysteme eingeht und indirekt auch für die Berechnung der Retentionsindices verwendet wird, kann mit der Verbreitung der schnellen GC die Druckabhängigkeit der *k*-Werte nicht länger vernachlässigt werden.

Durch die Verwendung eines modifizierten Kapillarinjektors konnte im Vergleich zum Stößelinjektor das Peaktailing der Fettalkohole (Octanol bis Octadecanol) verringert werden. Das Fehlen beweglicher Teile wie im Stößelinjektor, die einem ständigen Verschleiß unterliegen, wirkt sich im Dauerbetrieb vorteilhaft aus. Bei dieser Injektionstechnik muß der Säulenvordruck äußerst konstant gehalten werden, da sonst die für die Probenaufgabe wichtigen Druckverhältnisse im Injektor geändert werden und es entweder zu einer Überladung der Säule oder zu einer ungewollten Injektion kommen kann. Dieser Injektor ist grundsätzlich zur Erzeugung sehr kleiner Probezonen am Anfang der Trennkapillare geeignet und daher in Verbindung mit Kapillarsäulen mit ID < 100 µm einsetzbar. Unter simulierten Prozeßbedingungen wurde über 35 Stunden (140 Injektionen) eine gute Reproduzierbarkeit

der Injektion einer Fettalkoholmischung gefunden. Die Abweichung der so bestimmten Massengehalte vom Erwartungswert betrug 0,1 bis 0,3 % und entsprach damit dem üblichen Fehler in der GC.

Mit einem GC-MSD (mass-selective detektor)-System der Firma Hewlett Packard (HP 6890/5973) mit chemischer Ionisation wurden Fettalkohole in technischen Gemischen ohne chromatographische Trennung bestimmt. Bei diesem System konnten wichtige Bauteile (Ofen, Interface, Ionenquelle und Quadrupol) bei optimalen Temperaturen unabhängig voneinander betrieben werden. Darüber hinaus ermöglichte ein integrierter elektronischer Massendurchflußregler (MFC) im Unterschied zur Flußregelung mittels Restriktionskapillare einen konstanten und reproduzierbaren Reaktandgasfluß.

Der Einsatz von CI-Gasen (z. B. Methan, Isobutan) mit einer Protonenaffinität, die deutlich kleiner ist als die der Fettalkohole, erschwerte aufgrund von Überlagerungen mit Fragmentionen der Kohlenwasserstoffkette die Auswertung der gebildeten Quasi-Molekülonen. Mit Ammoniak dagegen entstand neben dem $[M+35]^+$ - hauptsächlich das $[M+18]^+$ -Addukt. Die Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Fettalkoholen einer Mischung war problemlos möglich, da Fragmentionen mit nur geringer Intensität auftraten. Bei einer Ionenquellentemperatur von 200 °C und einem NH_3 -Fluß von $1,0 \text{ ml min}^{-1}$ (MFC-Einstellung 20 %) konnte die Intensität der $[M+35]^+$ - zugunsten der $[M+18]^+$ -Signale unterdrückt werden. In einer Versuchsreihe über mehrere hundert Messungen ergab sich eine gute Reproduzierbarkeit der Intensitätsanteile der $[M+18]^+$ -Signale mit einer relativen Standardabweichung von 0,2 %. Mit Hilfe der Kalibriergeradenmethode der DIN 32645 wurden die Nachweisgrenzen der Fettalkohole zu 0,01 bis 0,02 % bestimmt. Während für binäre Gemische der Fettalkohole über den gesamten Massenbereich ein linearer Zusammenhang von Signalintensität und Massengehalt gefunden wurde, der eine quantitative Bestimmung mit ausreichender Genauigkeit ermöglichte, war dies für Gemische mit mehr als zwei Komponenten nicht möglich. Offenbar sind die in der Ionenquelle ablaufenden Ion-Molekül-Reaktionen sehr komplex. So wurden Hinweise erhalten, daß das N_2H_7^+ -Ion in einer katalytischen Reaktion aus NH_4^+ und NH_3 in Anwesenheit der Alkohole vermutlich über das $[M+18]^+$ -Addukt gebildet wird. Da das Ausmaß der Katalyse in der Reihe von Octanol zu Octadecanol abnimmt, was sich in den Spektren stoffmengenäquivalenter Mischungen in einer exponentiellen Zunahme der $[M+18]^+$ -Intensitäten äußerte, ist keine einfache Abhängigkeit der Signalgröße vom Massengehalt zu erwarten. Ein ähnliches Verhalten wurde mit den Methylaminen $((\text{CH}_3)_{3-n}\text{NH}_n)$ als Reaktandgasen beobachtet.

Eine CI-Gas-Alternative zu Ammoniak und seinen Methylderivaten stellen Schwefelwasserstoff und Methanthiol dar. Im Methanthiol-Plasma ließen sich mit leicht steigender Intensität die Ionen CH_3SH_2^+ , $\text{C}_2\text{H}_7\text{S}_2^+$ und $\text{C}_3\text{H}_9\text{S}_3^+$ nachweisen, von denen ersteres die Protonierung der Fettalkohole verursacht. Als Quasi-Molekülonen traten im CI-Spektrum das intensitätsstarke $[M-17]^+$ - und das $[M-17+48]^+$ -Ion (protonierter Thioether) auf, dessen Intensität mit der Kohlenstoffzahl der Fettalkohole exponentiell abnahm. Da das $[M-17]^+$ -Ion von Decanol und das Plasmaion $\text{C}_3\text{H}_9\text{S}_3^+$ dieselbe Nominalmasse besitzen (141 amu), kann

Methanthiol nur mit Einschränkung als Reaktandgas eingesetzt werden. Mit H_2S wurden im Plasma neben dem intensiven H_3S^+ -Ion zahlreiche Polysulfan-Ionen der Zusammensetzung H_xS_n^+ mit geringer Intensität nachgewiesen, die aber keinen Einfluß auf die Bildung von Quasi-Molekülonen der Fettalkohole haben. Die in den CI-MS-Spektren beobachteten $[\text{M}-17]^+$ -Ionen entstehen nach Protonierung der Fettalkohole durch H_3S^+ und anschließender Wasserabspaltung. Ebenfalls vorkommende $[\text{M}-1]^+$ -Ionen können wegen der äußerst geringen Intensität vernachlässigt werden, so daß die chemische Ionisation einer stoffmengenäquivalenten Mischung der Fettalkohole zu $[\text{M}-17]^+$ -Signalen mit annähernd gleicher Größe führt. Die Nachweisgrenze der Methode nach DIN 32645 lag im Bereich von 0,01 bis 0,025 % (Massenprozent). In einer Prozeßsimulation, in welcher sich der Massengehalt einer Fettalkoholmischung zugunsten der hochsiedenden Alkohole änderte, konnte gezeigt werden, daß die H_2S -CI-MS als Methode zur Kontrolle und Steuerung technischer Prozesse geeignet ist.

Für die Auswahl eines geeigneten Reaktandgases in der CI-MS sind Kenntnisse über die Protonenaffinitäten (PA) hilfreich. Wie oben erwähnt, kann eine zu kleine PA des Reaktandgases in erheblichem Umfang Fragmentierungsreaktionen induzieren, während eine zu große PA häufig die Bildung von Addukten der Reaktionspartner fördert. Die experimentelle Bestimmung der PA erfordert jedoch einen hohen apparativen und zeitlichen Aufwand. Daher wurde die in GAUSSIAN98 integrierte und auf der Standard-Dichtefunktionaltheorie beruhende B3LYP/6-31+G(d,p)-Methode zur Berechnung der Protonenaffinitäten von n-Alkylaminen, n-Alkylthiolen und n-Alkoholen sowie der Ammoniumaffinität der n-Alkohole verwendet. Für diese Affinitäten und dem aus der Kohlenstoffanzahl n bestehenden Quotienten $n/(n+1)$ wurde ein linearer Zusammenhang gefunden. Dieser lineare Zusammenhang ergab sich ebenfalls für die Gasphasen-Acidität der n-Alkohole. Die Korrelation mit $n/(n+1)$ führt zu einer Begrenzung von ΔH für sehr große Alkylkettenlängen. Als größtmögliche Protonenaffinität $PA_{298,max}(RX)$ für die n-Alkylamine, n-Alkylthiole und n-Alkohole wurden 938,7, 828,2 bzw. 816,9 kJ mol^{-1} berechnet; für die Ammoniumaffinität $-\Delta H_{298,max}$ der n-Alkohole ergab sich ein Grenzwert von 115,1 kJ mol^{-1} .

5 Anhang

5.1 Geräteverzeichnis

Gaschromatographie

GC-Ofen:	Siemens SiChromat 1 und Siemens RGC 202 Edition II
Trennsäule:	HP-5 (10 m × 100 µm × 0,1 µm)
Injektion:	Siemens Dosierstößel, 0,5 µl Dosier-Nut
Detektion:	FID
GC-Ofen:	Hewlett Packard 6890
Trennsäule:	HP-5 (10 m × 100 µm × 0,1 µm), HP-5 (10 m × 100 µm × 0,1 µm), HP-5 (10 m × 100 µm × 0,1 µm),
Injektion:	HP-Autosampler Series 6890, 5,0 µl HP-Spritze
Detektion:	FID

Massenspektrometrie

EI-GC/MSD

GC-Ofen:	Hewlett Packard 5890
MSD:	Hewlett Packard 5970
Ionenquelle:	Elektronenstoß-Ionisierung, 70 eV
Trennsäule:	HP-5 (30 m × 0,32 mm × 0,25 µm)
Injektor:	Gerstel KAS 3 Kaltaufgabesystem, split/splitless
Massentrennung:	Quadrupol
Detektor:	Elektronenvervielfacher (Channeltron)
Datenaufnahme:	Scan-Modus

CI-GC/MSD

GC-Ofen:	Hewlett Packard 6890
MSD:	Hewlett Packard 5973
Ionenquelle:	Chemische Ionisierung
Trennsäule:	HP-5 (10 m × 100 µm × 0,1 µm)
Restriktion:	Methyldeaktivierte Kapillare (0,4 m × 50 µm) bzw. (0,807 m × 50 µm)
Injektor:	HP-Autosampler Series 6890, 5,0 µl HP-Spritze bzw. Siemens Dosierstößel, 0,5 µl Dosier-Nut
Massentrennung:	Quadrupol
Detektor:	Elektronenvervielfacher (Channeltron), K and M Electronics, Model No.: 7534MH1
Datenaufnahme:	SIM- bzw. Scan-Modus

5.2 Schnelle Gaschromatographie

5.2.1 Abhängigkeit der k -Werte vom Einlaßdruck

Zur Überprüfung einer Druckabhängigkeit von Retentionsfaktoren der Fettalkohole wurde für eine HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,1 µm) Kapillarsäule die entsprechende Abhängigkeit für Wasserstoff und Helium ermittelt.

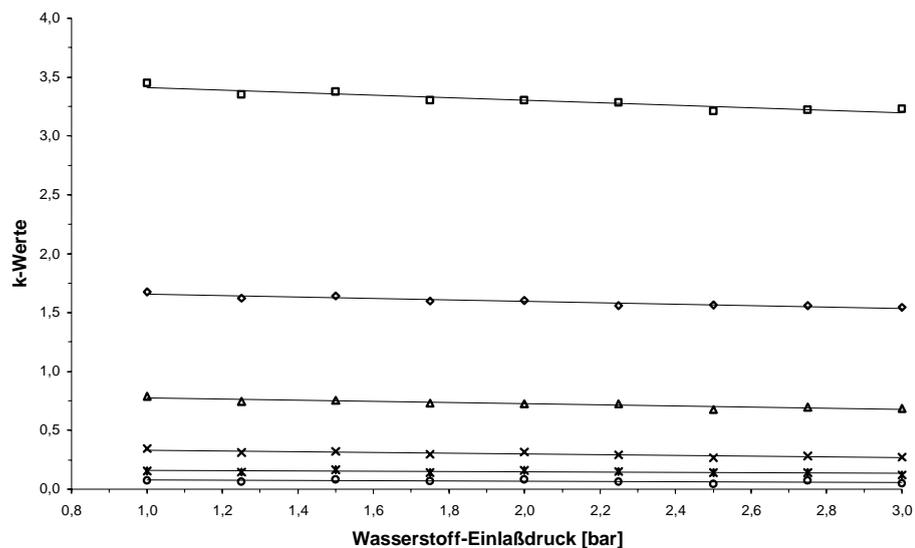


Abb. 5-1: Abhängigkeit der k -Werte vom mittleren Einlaßdruck; Säule: HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 µm); Trägergas: Wasserstoff; Säulentemperatur: 220 °C; in aufsteigender Reihenfolge Werte für Octanol bis Octadecanol.

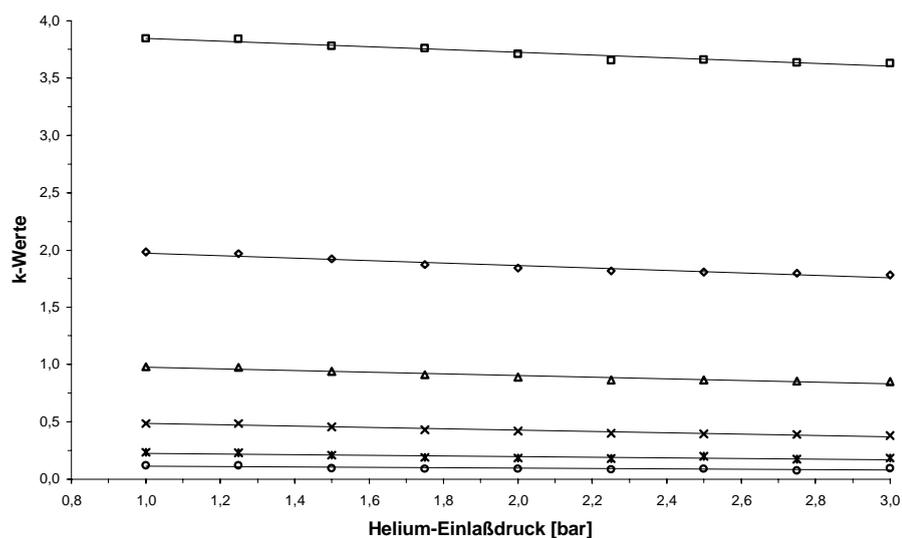


Abb. 5-2: Abhängigkeit der k -Werte vom mittleren Einlaßdruck; Säule: HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 µm); Trägergas: Helium; Säulentemperatur: 220 °C; in aufsteigender Reihenfolge Werte für Octanol bis Octadecanol.

5.2.2 Relative Peakflächen in Abhängigkeit vom Split-Fluß

Zur genaueren Untersuchung des Split-Verhaltens wurden die Peakflächen der Fettalkohole (Octanol bis Octadecanol, je 1 mM) bezogen auf Hexanol ermittelt.

Tab. 5-1: Relative Peakflächen der Fettalkohole (Octanol bis Octadecanol, bezogen auf Hexanol) in Abhängigkeit vom Split-Fluß; HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 µm); Stickstoff 1,75 bar, Säulentemperatur: 220 °C; Injektionstemperatur: 340 °C.

Split-Fluß [ml min ⁻¹]	relative Peakfläche					
	Octanol	Decanol	Dodecanol	Tetradecanol	Hexadecanol	Octadecanol
5	1,39	1,68	1,99	2,19	2,41	2,56
10	1,40	1,66	1,95	2,13	2,35	2,48
20	1,39	1,66	1,97	2,15	2,35	2,49
40	1,39	1,66	1,97	2,16	2,37	2,53
80	1,39	1,68	1,99	2,17	2,40	2,53
160	1,41	1,68	2,00	2,20	2,40	2,56
320	1,44	1,73	2,06	2,31	2,53	2,66

Aus der Tab. 5-1 ist zu entnehmen, daß bei allen Split-Einstellungen die relative Peakfläche konstant bleibt und keine Diskriminierung für hohe Split-Einstellungen eintritt.

5.2.3 H/\bar{u} -Kurven und Chromatogramme weiterer Mikrokapillarsäulen

Um die Trennleistung von verschiedenen dimensionierten Kapillarsäulen im Vergleich zu einer HP-5-Kapillarsäule (10 m x 0,10 mm x 0,1 µm) zu ermitteln, wurden mit dem Siemens SiChromat 1 neben den Chromatogrammen einer Octanol/Decanol-Mischung auch die H/\bar{u} -Kurven von Hexadecanol erstellt.

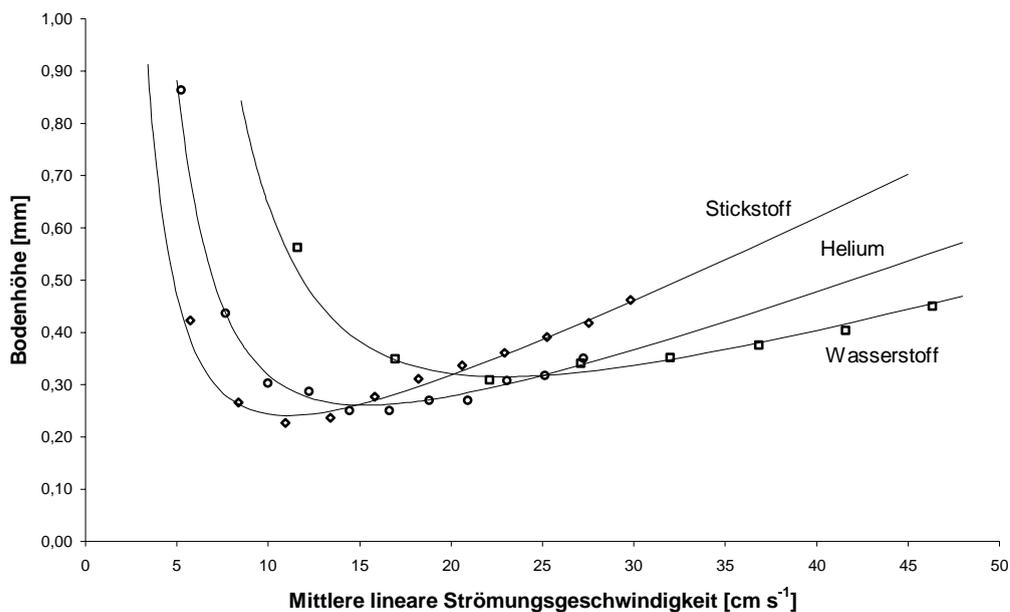
A) Alltech AT-5 (5 m x 0,05 mm x 0,05 μm)

Abb. 5-3: Bodenhöhe als Funktion der mittleren linearen Strömungsgeschwindigkeit für Hexadecanol und eine AT-5-Säule (5 m x 0,05 mm x 0,05 μm); Temperatur: 245 °C.

Tab. 5-2: Parameter der Kurven in Abb. 5-3; Hexadecanol bei 245 °C; Säule: AT-5 (5 m x 0,05 mm x 0,05 μm).

		Trägergas		
		Stickstoff	Helium	Wasserstoff
B	[mm cm ² s ⁻²]	10,0	20,7	55,5
C_1	[mm s ² cm ⁻²]	$3,33 \cdot 10^{-5}$	$1,53 \cdot 10^{-5}$	$5,87 \cdot 10^{-6}$
C_2	[mm s cm ⁻¹]	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$
D_m	[cm ² s ⁻¹] ^a	0,066	0,146	0,179
D_s	[cm ² s ⁻¹] ^b	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$4,6 \cdot 10^{-8}$
k^c		1,240	1,130	1,185
H_{\min}	[mm]	0,241	0,260	0,315
\bar{u}_{\min}	[cm s ⁻¹]	11,1	15,3	22,9

^a Ermittelt aus B und C_1 der Blumberg-Gleichung.

^b Ermittelt aus C_2 der Blumberg-Gleichung.

^c Ermittelt aus C_1 der Blumberg-Gleichung.

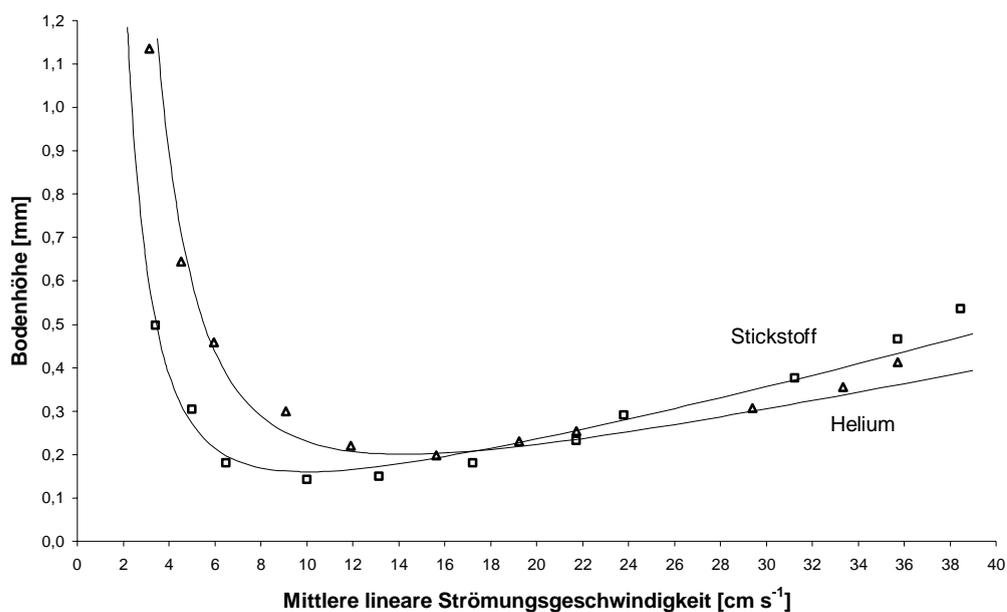
B) *Capillaris SE-54* (3 m x 0,03 mm x 0,03 μ m)

Abb. 5-4: Bodenhöhe als Funktion der mittleren linearen Strömungsgeschwindigkeit für Hexadecanol und eine SE-54-Säule (3 m x 0,03 mm x 0,03 μ m); Temperatur: 245 °C.

Tab. 5-3: Parameter der Kurven in Abb. 5-4; Hexadecanol bei 245°C; Säule: SE-54 (3 m x 0,03 mm x 0,03 μ m).

		Trägergas	
		Stickstoff	Helium
B	[mm cm ² s ⁻²]	5,5	13,8
C_1	[mm s ² cm ⁻²]	$5,57 \cdot 10^{-5}$	$2,21 \cdot 10^{-5}$
C_2	[mm s cm ⁻¹]	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$
D_m	[cm ² s ⁻¹] ^a	0,060	0,162
D_s	[cm ² s ⁻¹] ^b	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$
k^c		1,06	1,05
H_{\min}	[mm]	0,161	0,201
\bar{u}_{\min}	[cm s ⁻¹]	10,0	14,2

^a Ermittelt aus B und C_1 der Blumberg-Gleichung .

^b Ermittelt aus C_2 der Blumberg-Gleichung.

^c Ermittelt aus C_1 der Blumberg-Gleichung.

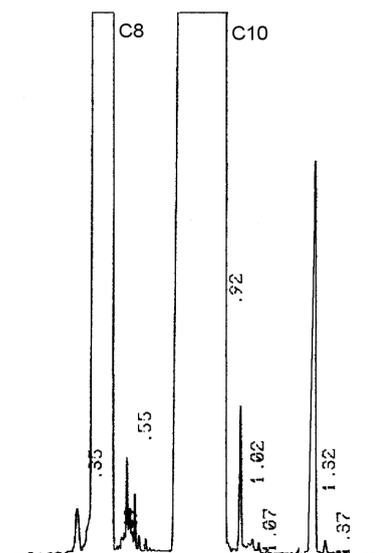


Abb. 5-5: Chromatogramm einer Octanol/Decanol-Mischung; Säule: Capillaris SE-54 (3 m x 0,03 mm x 0,03 µm); Injektion: Spritze 0,2 µl; Split: 500 ml min⁻¹; Trägergas: 4,00 bar Stickstoff; Temperatur: 150 °C.

C) Supelco SBP-5 (2,5 m x 0,025 mm x 0,025 µm)

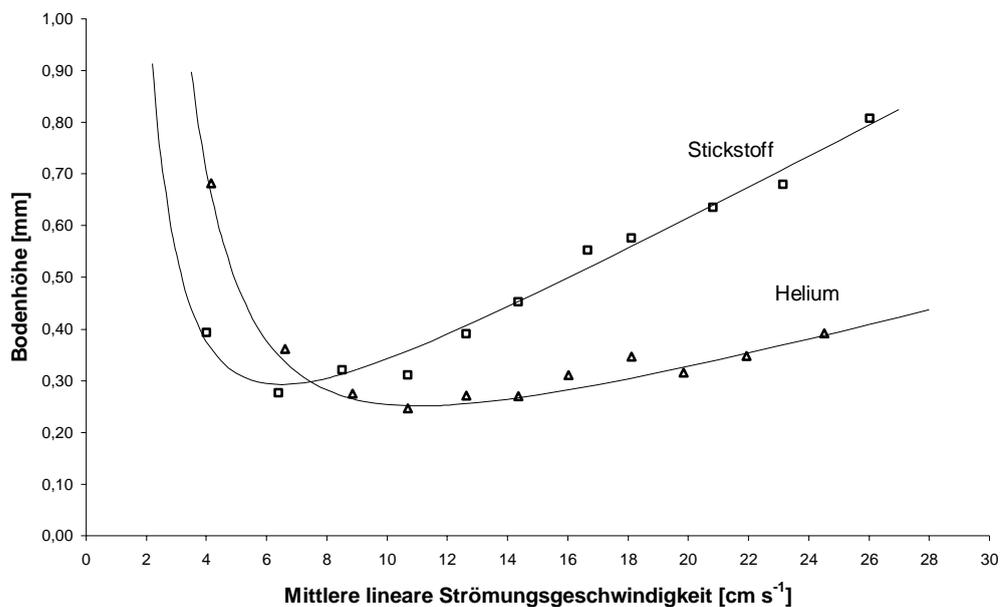


Abb. 5-6: Bodenhöhe als Funktion der mittleren linearen Strömungsgeschwindigkeit für Hexadecanol und eine SBP-5-Säule (2,5 m x 0,025 mm x 0,025 µm); Temperatur: 255 °C.

Tab. 5-4: Parameter der Kurven in Abb. 5-6; Hexadecanol bei 255°C; Säule: SBP-5 (2,5 m x 0,025 mm x 0,025 µm).

	Trägergas	
	Stickstoff	Helium
B [mm cm ² s ⁻²]	4,1	10,35
C_1 [mm s ² cm ⁻²]	$1,28 \cdot 10^{-5}$	$5,25 \cdot 10^{-6}$
C_2 [mm s cm ⁻¹]	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
D_m [cm ² s ⁻¹] ^a	0,055	0,148
D_s [cm ² s ⁻¹] ^b	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$6,5 \cdot 10^{-9}$
k^c	0,554	0,587
H_{\min} [mm]	0,293	0,251
\bar{u}_{\min} [cm s ⁻¹]	6,5	11,1

^a Ermittelt aus B und C_1 der Blumberg-Gleichung.

^b Ermittelt aus C_2 der Blumberg-Gleichung.

^c Ermittelt aus C_1 der Blumberg-Gleichung.

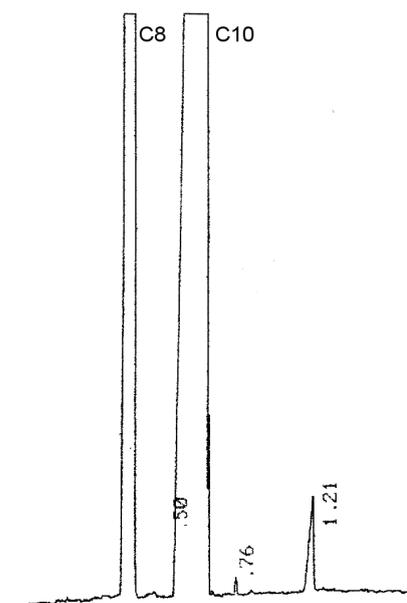


Abb. 5-7: Chromatogramm einer Octanol/Decanol-Mischung; Säule: Supelco SBP-5 (2,5 m x 0,025 mm x 0,025 µm); Injektion: Spritze 0,1 µl; Split: 630 ml min⁻¹; Trägergas: 4,00 bar Stickstoff; Temperatur: 160 °C.

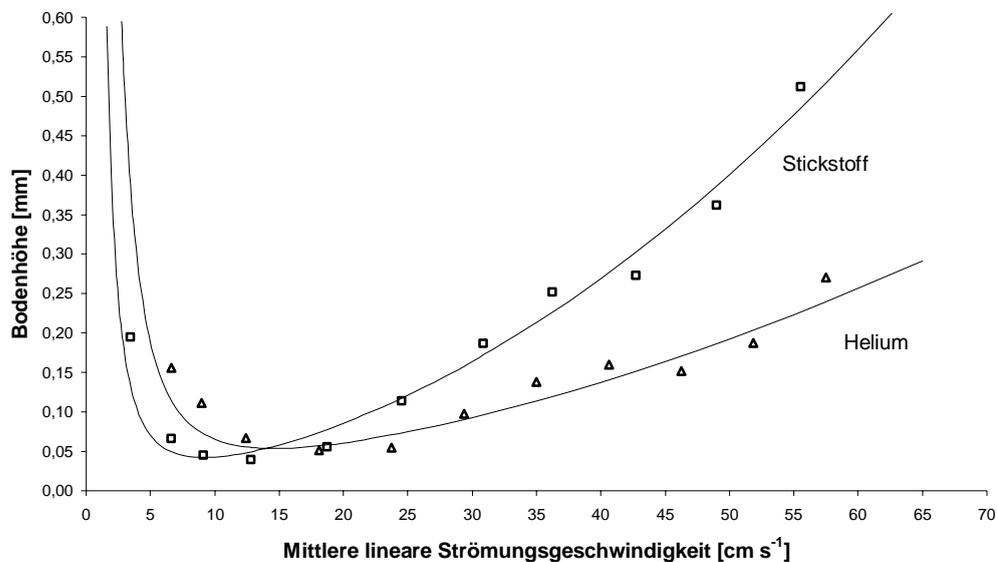
D) *Capillaris SE-54 (10 m x 0,03 mm x 0,03 μm)*

Abb. 5-8: Bodenhöhe als Funktion der mittleren linearen Strömungsgeschwindigkeit für Hexadecanol und eine SE-54-Säule (10 m x 0,03 mm x 0,03 μm); Temperatur: 255 °C.

Tab. 5-5: Parameter der Kurven in Abb. 5-8; Hexadecanol bei 255°C; Säule: SE-54 (10 m x 0,03 mm x 0,03 μm).

	Trägergas		
	Stickstoff	Helium	
B	[mm cm ² s ⁻²]	1,5	4,5
C_1	[mm s ² cm ⁻²]	$13,03 \cdot 10^{-5}$	$4,42 \cdot 10^{-5}$
C_2	[mm s cm ⁻¹]	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
D_m	[cm ² s ⁻¹] ^a	0,056	0,179
D_s	[cm ² s ⁻¹] ^b	$6,1 \cdot 10^{-8}$	$5,4 \cdot 10^{-8}$
k^c		4,393	4,716
H_{\min}	[mm]	0,042	0,054
\bar{u}_{\min}	[cm s ⁻¹]	9,2	14,6

^a Ermittelt aus B und C_1 der Blumberg-Gleichung.

^b Ermittelt aus C_2 der Blumberg-Gleichung.

^c Ermittelt aus C_1 der Blumberg-Gleichung.

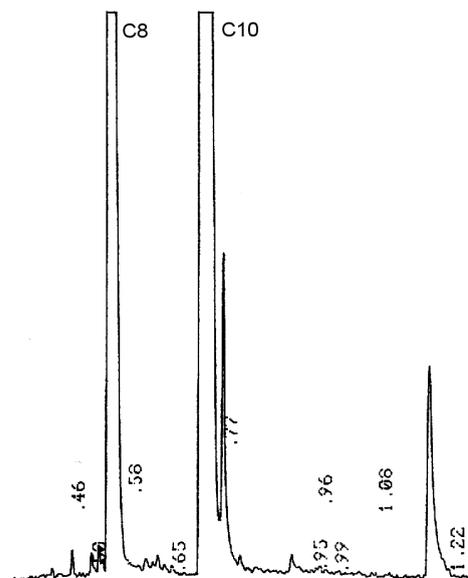


Abb. 5-9: Chromatogramm einer Octanol/Decanol-Mischung; Säule: Capillaris SE-54 (10 m x 0,03 mm x 0,03 µm); Injektion: Spritze 0,1 µl; Split: 500 ml min⁻¹; Trägergas: 30 bar Helium; Temperatur: 170 °C.

5.2.4 Einstellung bei Kalibriermessungen mit der HP-5-Säule

Chromatograph:	SiChromat PGC 202 Edition II
Trennsäule:	HP-5 (10 m x 0,1 mm x 0,1 µm)
Ofen:	75 °C; 70 °C min ⁻¹ ; 110 °C; 55 °C min ⁻¹ ; 150 °C; 45 °C min ⁻¹ ; 275 °C
Injektor-Temperatur:	320 °C
Detektor-Temperatur:	310 °C
Trägergas:	Helium 3 bar
Split:	320 ml min ⁻¹
FID:	Luft 2 bar, Wasserstoff 2 bar
Injektionsart:	Stößeldosierung
Stößel:	Dosierung/Heizung ein: 0,01 min; Heizung aus: 0,035 min; Dosierung aus: 0,04 min

5.2.5 Vergleich von Fast-GC und bestehender Prozeßanalytik

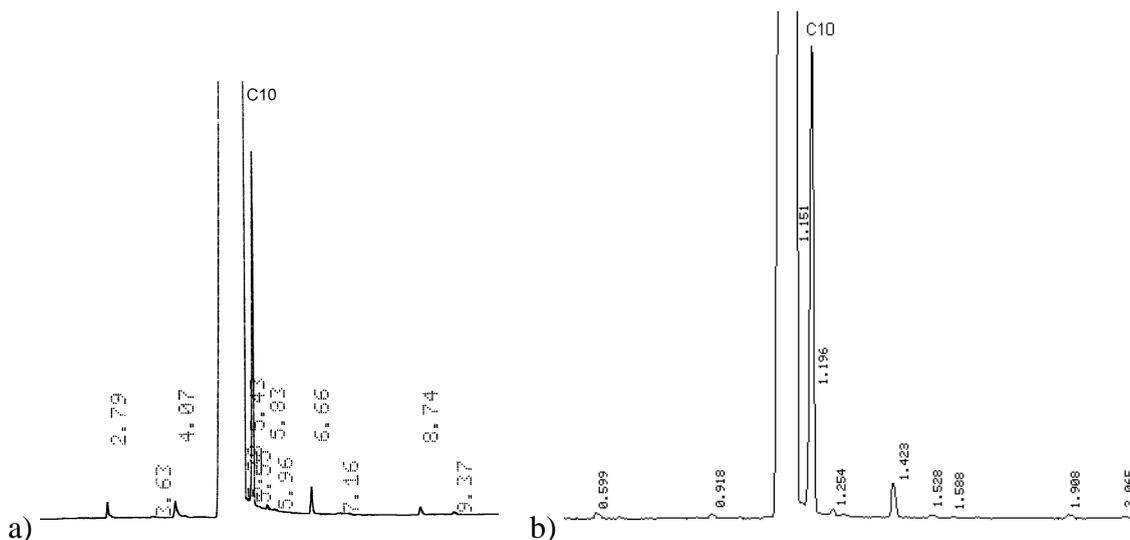


Abb. 5-10: Chromatogramme einer Realprobe aus der *Anlage 25 Kopf 2* vom 06.10.1998 a) mit einer normalen DB-5-Kapillarsäule und b) mit einer HP-5-Mikrokapillarsäule.

Tab. 5-6: Vergleich der verwendeten Kapillarsäulen (Realprobe aus *Anlage 25 Kopf 2* vom 06.10.1998).

	Normale DB-5 Kapillarsäule		HP-5 Mikrokapillarsäule	
	t_R [min]	Gehalt [%]	t_R [min]	Gehalt [%]
Decanol	5,38	98,86	1,151	98,82

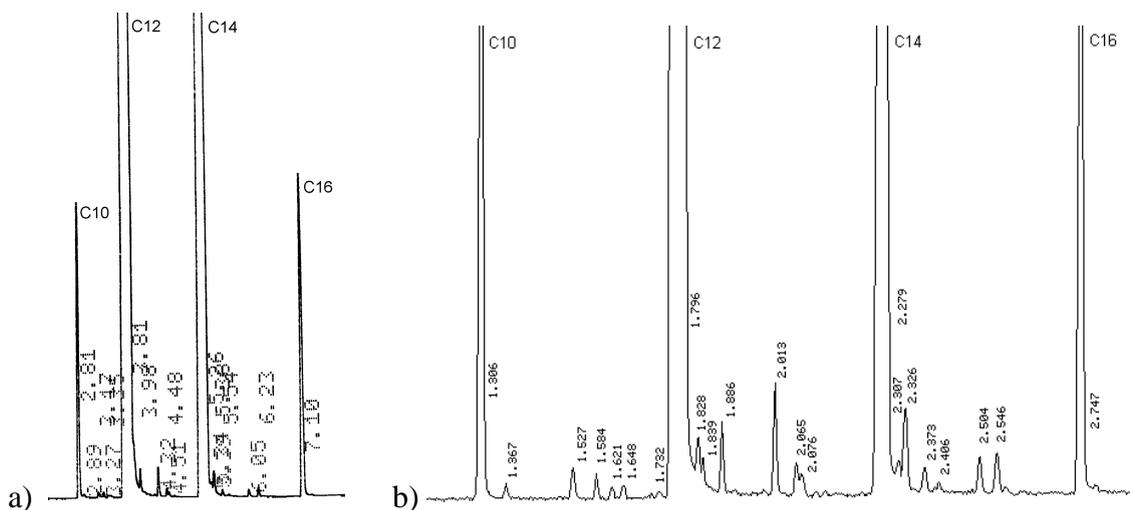


Abb. 5-11: Chromatogramme einer Realprobe aus der *Anlage 23 Kopf 2* vom 06.10.1998 a) mit einer normalen DB-5-Kapillarsäule und b) mit einer HP-5-Mikrokapillarsäule.

Tab. 5-7: Vergleich der verwendeten Kapillarsäulen (Realprobe aus Anlage 23 Kopf 2 vom 06.10.1998).

	Normale DB-5 Kapillarsäule		HP-5 Mikrokapillarsäule	
	t _r [min]	Gehalt [%]	t _r [min]	Gehalt [%]
Decanol	2,81	0,76	1,306	0,99
Dodecanol	3,81	69,43	1,796	71,56
Tetradecanol	5,26	28,02	2,279	25,19
Hexadecanol	7,10	1,54	2,747	1,47

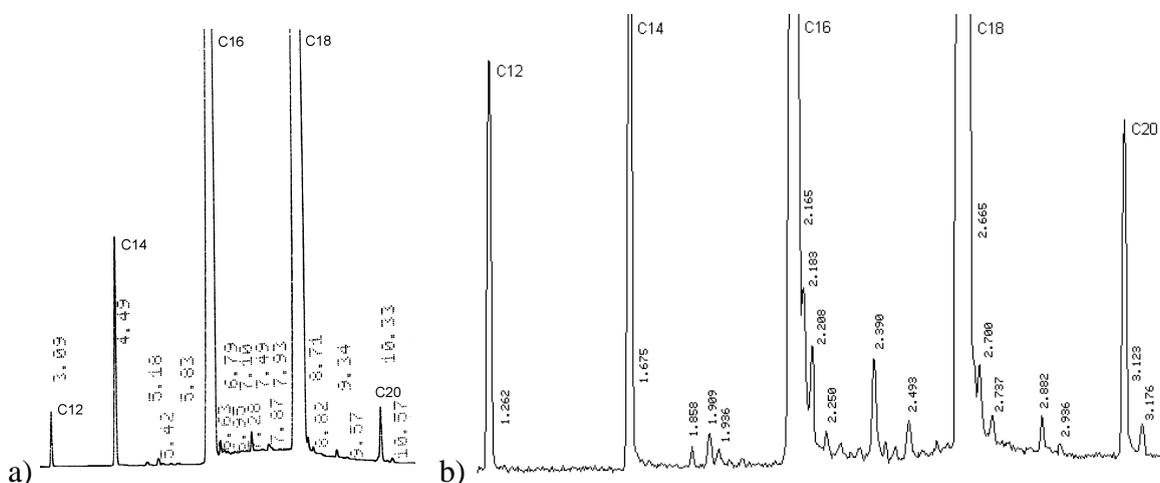


Abb. 5-12: Chromatogramme einer Realprobe aus der Anlage 23 Kopf 3 vom 06.10.1998 a) mit einer normalen DB-5-Kapillarsäule und b) mit einer HP-5-Mikrokapillarsäule.

Tab. 5-8: Vergleich der verwendeten Kapillarsäulen (Realprobe aus Anlage 23 Kopf 3 vom 06.10.1998).

	Normale DB-5 Kapillarsäule		HP-5 Mikrokapillarsäule	
	t _r [min]	Gehalt [%]	t _r [min]	Gehalt [%]
Dodecanol	3,09	0,29	1,262	0,53
Tetradecanol	4,49	1,58	1,675	1,56
Hexadecanol	6,63	38,96	2,165	37,95
Octadecanol	8,71	58,07	2,665	58,76
Eicosanol	10,33	0,48	3,123	0,41

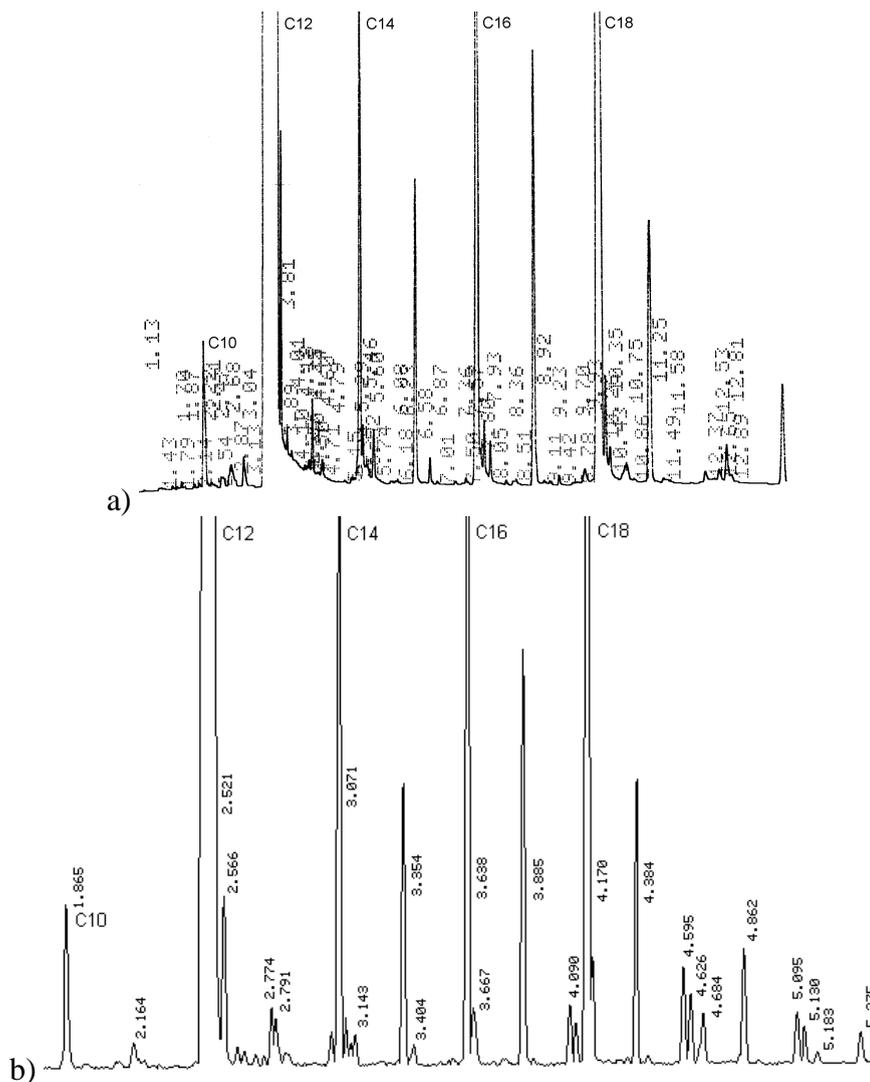


Abb. 5-13: Chromatogramme einer Realprobe aus der Anlage 25 Sumpf vom 06.10.1998 a) mit einer normalen DB-5-Kapillarsäule und b) mit einer HP-5-Mikrokapillarsäule.

Tab. 5-9: Vergleich der verwendeten Kapillarsäulen (Realprobe aus Anlage 25 Sumpf vom 06.10.1998).

	Normale DB-5 Kapillarsäule		HP-5 Mikrokapillarsäule	
	t _r [min]	Gehalt [%]	t _r [min]	Gehalt [%]
Decanol	2,31	0,36	1,865	0,31
Dodecanol	3,81	87,90	2,521	87,19
Tetradecanol	5,46	0,91	3,071	1,31
Hexadecanol	7,80	2,06	3,638	1,81
Octadecanol	10,26	4,91	4,170	4,00

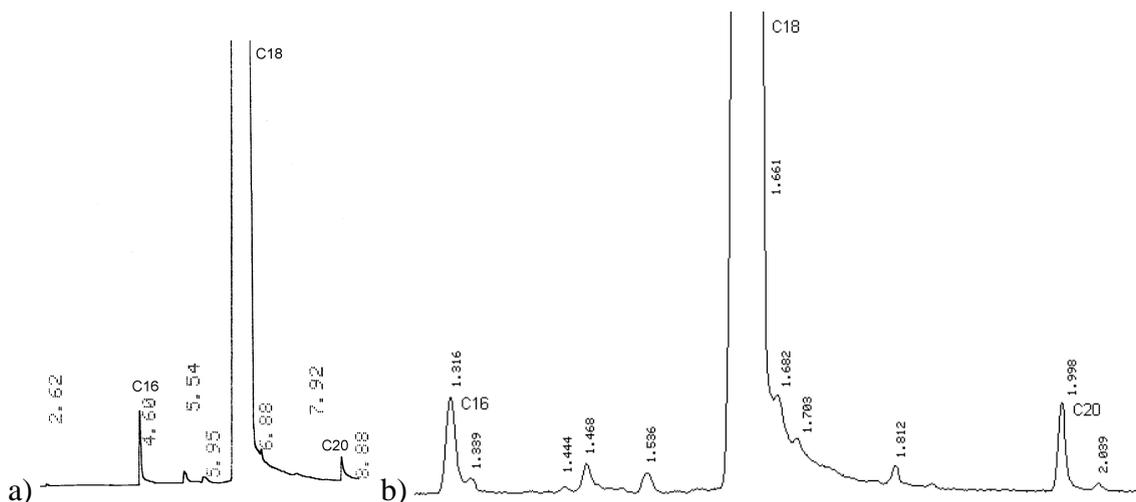


Abb. 5-14: Chromatogramme einer Realprobe aus der Anlage 26 Kopf 3 vom 06.10.1998 a) mit einer normalen DB-5-Kapillarsäule und b) mit einer HP-5-Mikrokapillarsäule.

Tab. 5-10: Vergleich der verwendeten Kapillarsäulen (Realprobe aus Anlage 26 Kopf 3 vom 06.10.1998).

	Normale DB-5 Kapillarsäule		HP-5 Mikrokapillarsäule	
	t _r [min]	Gehalt [%]	t _r [min]	Gehalt [%]
Hexadecanol	4,60	0,44	1,316	0,56
Octadecanol	6,88	98,98	1,661	98,64
Eicosanol	8,88	0,20	1,998	0,41

5.2.6 Fast-GC-Kapillarsäulen mit mittelpolarer Phase

Einstellung des Gaschromatographen

- Gaschromatograph: HP 6890 + Autosampler
- Trennsäule: HP-5, HP-Wax, MN Optima-δ3 und -δ6 (10 m x 0,10 mm x 0,1 µm)
- Ofen: 75 °C; 70 °C min⁻¹; 110 °C; 55 °C min⁻¹; 150 °C; 45 °C min⁻¹; 310 °C bzw. 260 °C bei der HP-Wax
- Injektor-Temperatur: 310 °C bzw. 260 °C bei der HP-Wax-Säule
- Detektor-Temperatur: 320 °C bzw. 260 °C bei der HP-Wax-Säule
- Trägergas: Helium 3,0 bar
- Split: 800 bis 1000 : 1
- FID: H₂: 40 ml/min ; Luft: 450 ml/min ; Makeup: 45 ml/min
- Injektionsmenge: 0,5 µl

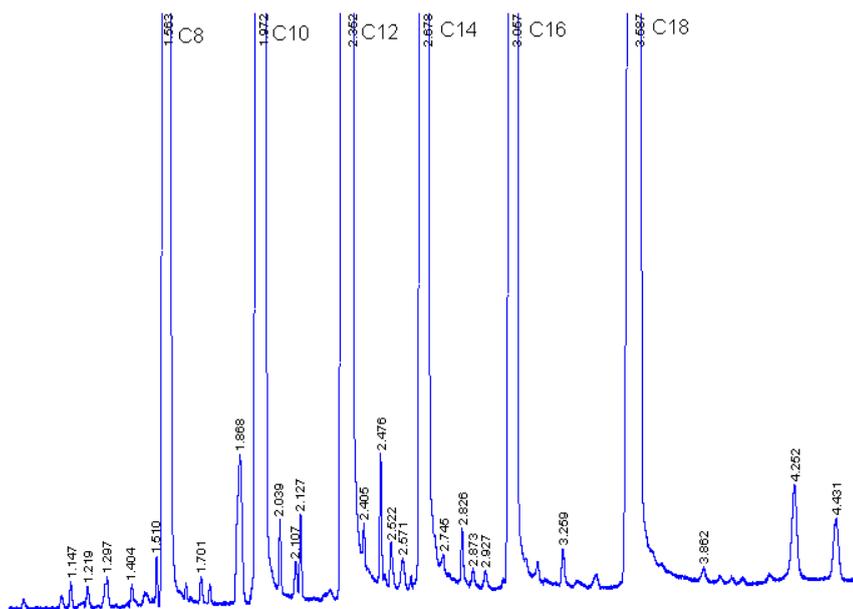


Abb. 5-17: Trennung einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit der CS FS-FFAP-CB-0.1-Mikrokapillarsäule (10 m x 100 µm x 0,1 µm).

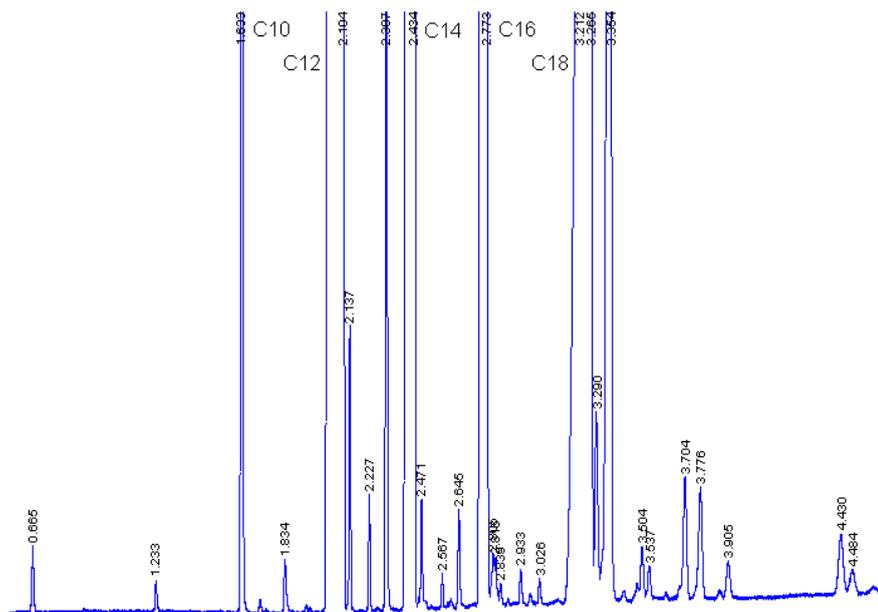


Abb. 5-18: Trennung einer Fettsäuremethylestermischung (Decan- bis Octadecansäuremethylester, Realprobe aus U2 Anl. 32) mit der CS FS-FFAP-CB-0.1-Mikrokapillarsäule (10 m x 100 µm x 0,1 µm).

5.2.8 Injektionssysteme

A) *Kopplung Stößelinjektor/Live-Dosierung*

Einstellung des Siemens SiChromat 1

Trennsäule:	HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,1 µm)
Ofen:	75 – 310 °C auto
Injektions-Temperatur:	310 °C
Detektor-Temperatur:	320 °C
Stößel:	Dos./Heiz. ein: 0,01 min; Dos/Heiz. aus: 0,035 min;
Trägergas:	Stickstoff 3,0 bar
Schaltträgergas:	Stickstoff 3,1 bar nach 0,075 min (modifizierter Injektor)
FID:	Luft 2 bar, Wasserstoff 2 bar
Injektionsmenge:	0,2 µl - Stößel
Split:	450 ml min ⁻¹ bzw. 180 ml min ⁻¹ je nach Injektortyp

B) *Veränderte Bauform der Live-Dosierung*

Einstellung des Siemens SiChromat 1

Trennsäule:	HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,1 µm)
Ofen:	75 – 310 °C auto
Injektions-Temperatur:	310 °C
Detektor-Temperatur:	320 °C
Stößel:	Dos./Heiz. ein: 0,01 min; Dos/Heiz. aus: 0,035 min;
Trägergas:	Stickstoff 3,0 bar
FID:	Luft 2 bar, Wasserstoff 2 bar
Injektionsmenge:	0,5 µl - Stößel
Split:	a) 85 ml min ⁻¹ bzw. b) 1500 ml min ⁻¹ nach 0,07 min

C) *Kontinuierliche Kapillardosierung*

Einstellung des Siemens SiChromat 1

Trennsäule:	HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,1 µm)
Ofen:	75 – 310 °C auto
Injektions-Temperatur:	310 °C
Detektor-Temperatur:	320 °C
FID:	Luft 2 bar, Wasserstoff 2 bar
Schaltzeit:	0,9 s (Magnetventil am Anschluß 4)
Trägergas:	Anschluß 2: Stickstoff 3,0 bar Anschluß 4: Stickstoff 3,1 bar
Dosierkapillare:	Edelstahlkapillare (1 m x 120 µm)
Dosiervordruck:	bis 3,425 bar (Helium über der Mischlösung)
Dosiermenge:	bis 6,8 µl min ⁻¹ (bei einem Differenzdruck von 0,325 bar)
Split:	50 ml min ⁻¹ bzw. 39 ml min ⁻¹

Zusammensetzung der Fettalkoholmischung:

Octanol, 99,5 %	80,144 g	≅ 25,0 %
Decanol, 99,0 %	79,087 g	≅ 24,7 %
Dodecanol, 98,0 %	40,784 g	≅ 12,7 %
Tetradecanol, 98,0 %	40,127 g	≅ 12,5 %
Hexadecanol, 96,0 %	38,772 g	≅ 12,1 %
Octadecanol, 96,0 %	41,542 g	≅ 13,0 %

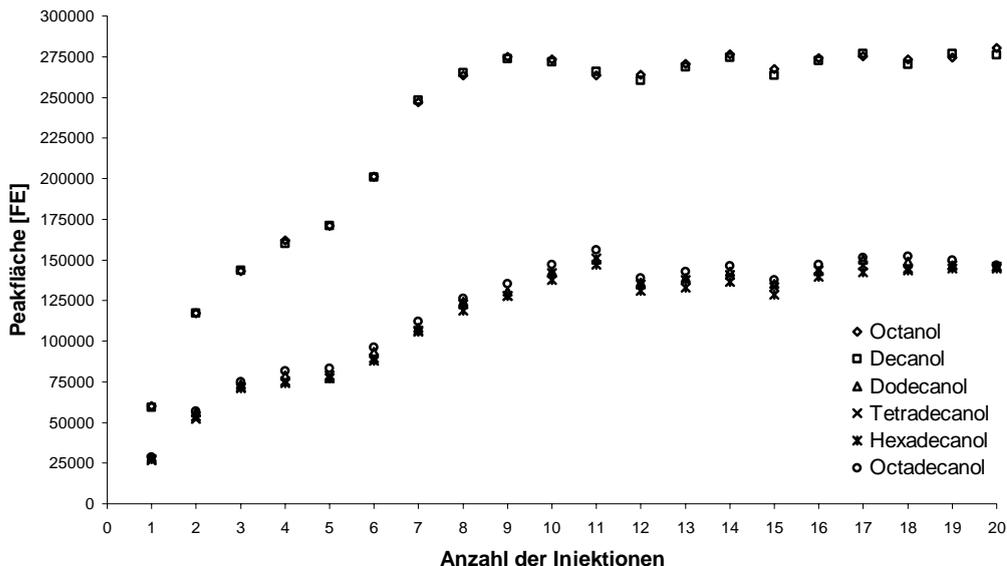


Abb. 5-19: Änderung der Peakfläche [FE] der Fettalkohole Octanol bis Octadecanol während der Equilibrierungsphase; 20 Injektionen in 300 min.

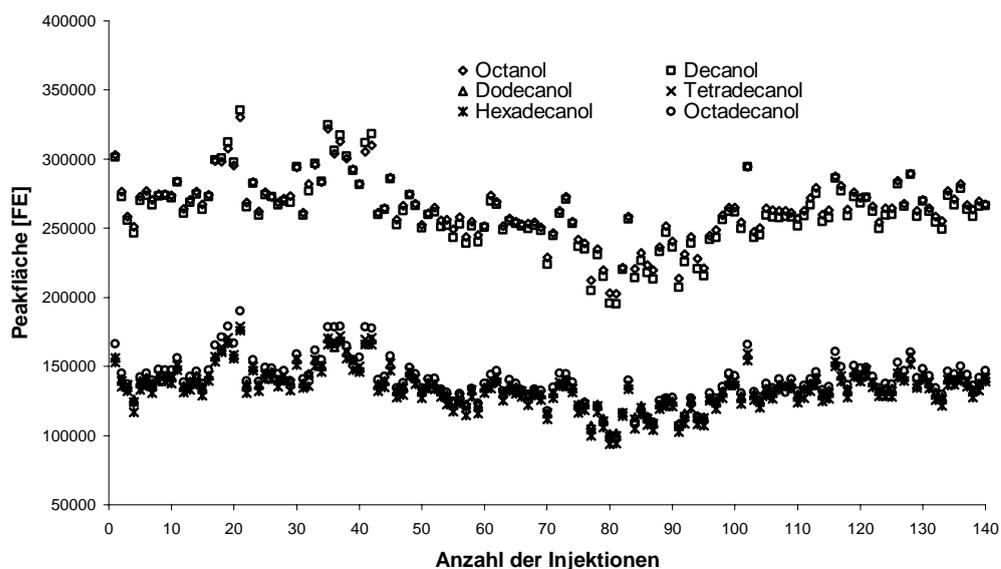


Abb. 5-20: Änderung der Peakfläche [FE] der Fettalkohole Octanol bis Octadecanol über 140 Injektionen.

5.3 Direkte Massenspektrometrie

5.3.1 Wahl eines geeigneten Massenspektrometers

Zum Vergleich der Massenspektrometer GCQ (Finnigan MAT), HP 5973 MSD (Hewlett-Packard), QP-5050A (Shimadzu), Voyager (ThermoQuest) und Saturn 2000 (Varian) wurde in Demonstrationsversuchen eine Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) über eine durch den GC-Ofen beheizte Restriktionskapillare in das jeweilige Massenspektrometer überführt. Folgende Geräteparameter wurden eingestellt:

Injektions-Temperatur:	280 °C
Injektions-Volumen:	0,5 µl
Trägergas:	Helium 4.6; 2,0 bar (Säulenvordruck)
Split:	1 : 400
Säule:	unbelegte CS-Fused-Silica Kapillare (1 m × 25 µm)
Ofen-Temperatur:	280 °C
GC/MS-Interface-Temperatur:	280 °C
Ionenquellen-Temperatur:	200 °C (CI-Gas: Methan, Isobutan)
Ionenquellen-Temperatur:	150 °C (CI-Gas: Ammoniak)

A) *Finnigan MAT GCQ*

Ionentrennsystem:	Ion-Trap-Detektor
Scan-Bereich:	10 – 1000 amu
Auflösung:	besser als 10 %-Taldefinition
Scan-Geschwindigkeit:	10000 amu s ⁻¹ max.

In den Abb. 3-35 und 3-36 (Seite 73 und folgende) sind die CI-Massenspektren bei Verwendung von Methan und Isobutan dargestellt.

B) *Hewlett-Packard HP 5973 MSD*

Ionentrennsystem:	Quadrupol
Scan-Bereich:	1,6 – 800 amu in Stufen von 0,1 amu
Auflösung:	Einheitsmassenauflösung über dem gesamten Scan-Bereich
Massenstabilität:	0,15 amu über 12 Stunden
Scan-Geschwindigkeit:	5200 amu s ⁻¹ in Stufen von 0,1 amu

In den Abb. 3-37 bis 3-39 (Seite 74 und folgende) sind die CI-Massenspektren bei Verwendung von Methan, Isobutan und Ammoniak dargestellt.

C) Shimadzu QP-5050A

Ionentrennsystem:	Quadrupol
Scan-Bereich:	10 – 900 amu
Auflösung:	R = 2M (50 %-Taldefinition)
Massenstabilität:	0,1 amu / 24 Stunden
Scan-Geschwindigkeit:	6000 amu s ⁻¹ max.

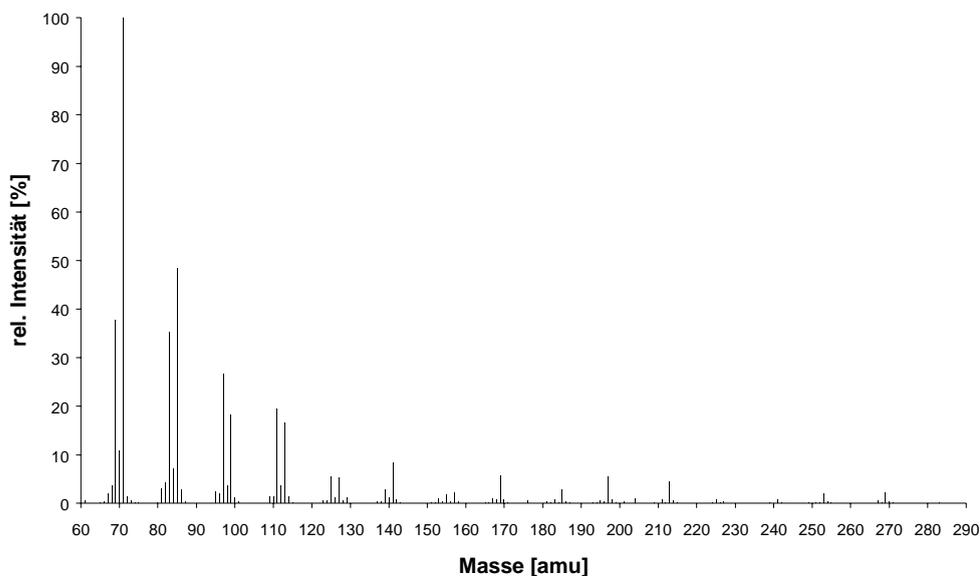


Abb. 5-21: Methan-CI-Massenspektrum der Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit einem Shimadzu QP-5050A.

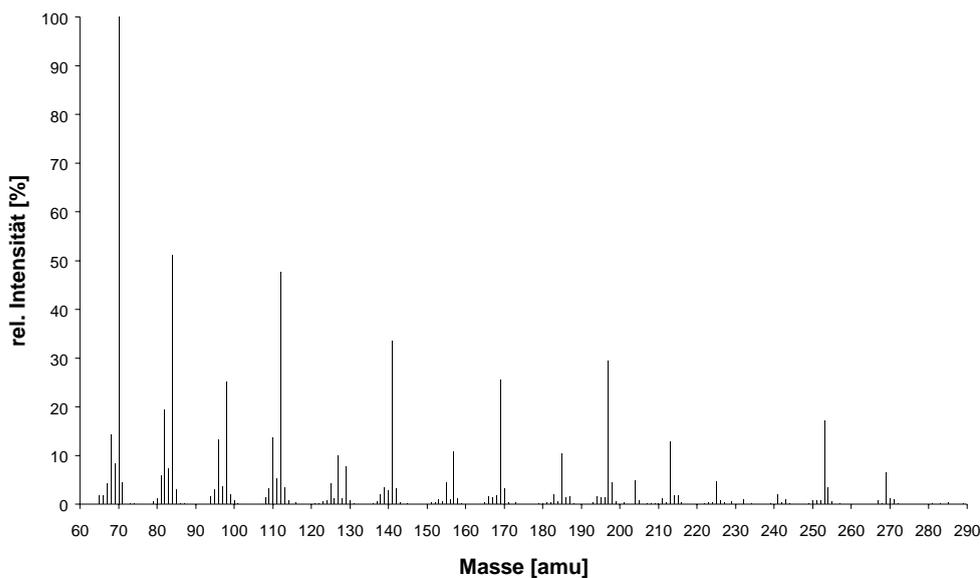


Abb. 5-22: Isobutan-CI-Massenspektrum der Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit einem Shimadzu QP-5050A.

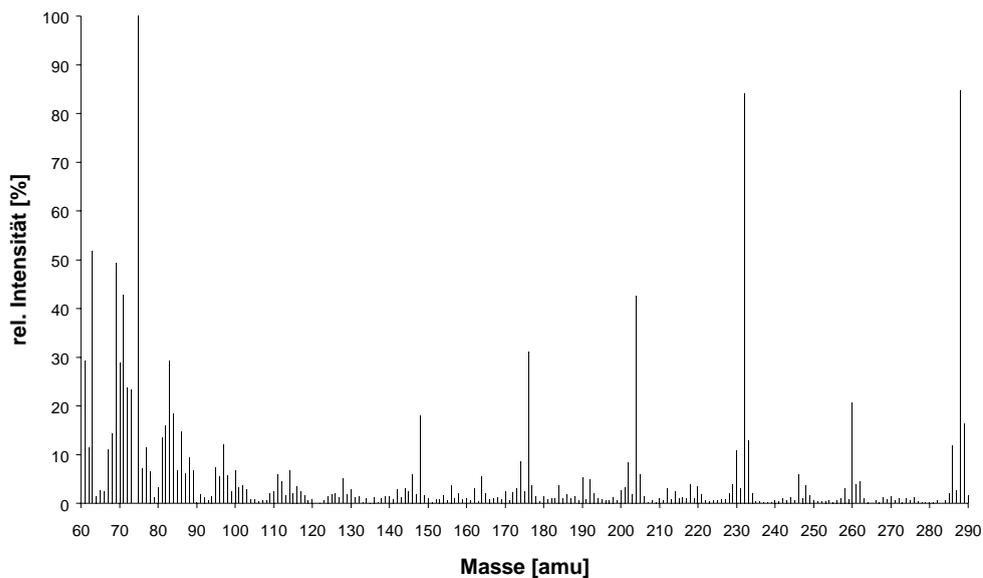


Abb. 5-23: Ammoniak-CI-Massenspektrum der Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit einem Shimadzu QP-5050A.

D) ThermoQuest Voyager

Ionentrennsystem: Quadrupol
Scan-Bereich: 2 – 1000 amu
Auflösung: 2000 bei 800 amu (2,5)
Scan-Geschwindigkeit: n. b.

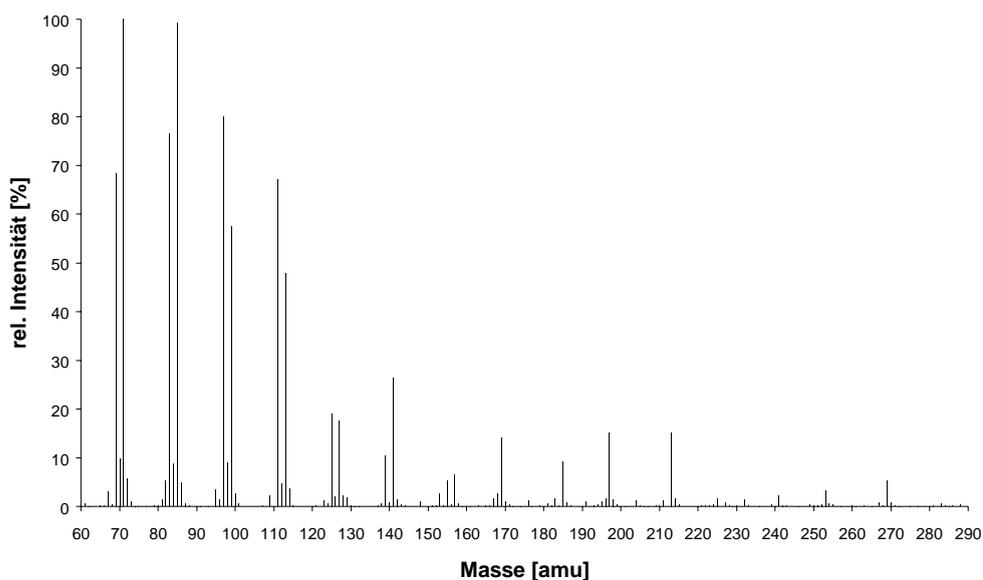


Abb. 5-24: Methan-CI-Massenspektrum der Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit einem ThermoQuest Voyager.

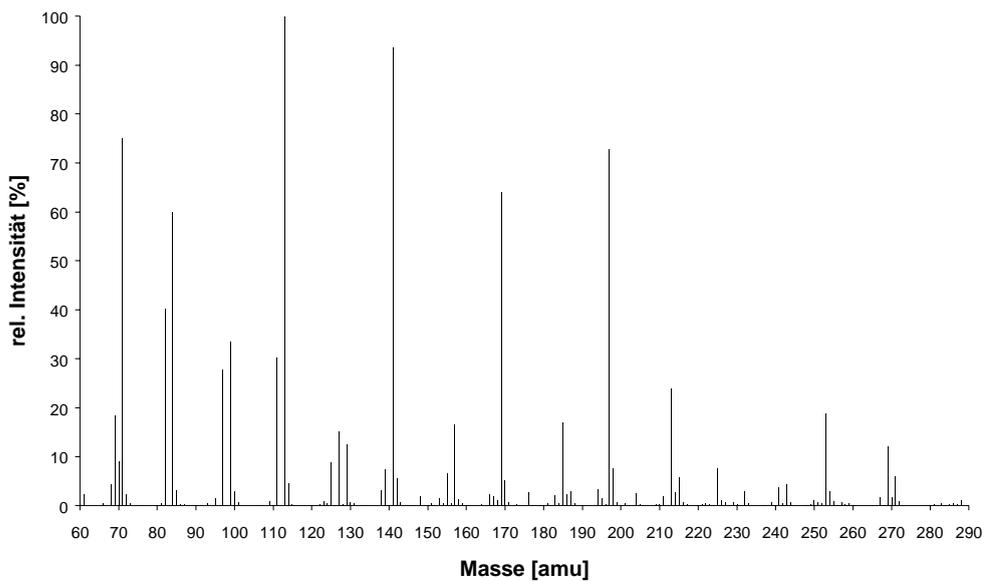


Abb. 5-25: Isobutan-CI-Massenspektrum der Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit einem ThermoQuest Voyager.

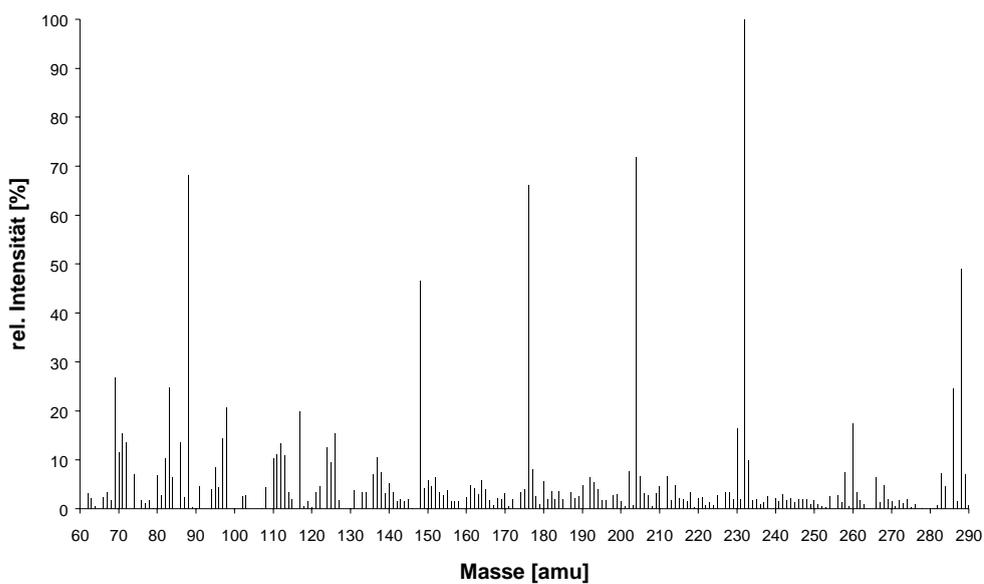


Abb. 5-26: Ammoniak-CI-Massenspektrum der Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit einem ThermoQuest Voyager.

E) Varian Saturn 2000

Ionentrennsystem:	Ion-Trap-Detektor
Scan-Bereich:	10 – 650 amu
Auflösung:	besser als 10 %-Taldefinition
Scan-Geschwindigkeit:	5600 amu s ⁻¹ max.

Folgenden Geräteeinstellungen wurde verändert:

Injektions-Volumen:	1,0 µl
Split:	1 : 2000
Säule:	unbelegte CS-Fused-Silica Kapillare (1 m × 50 µm)

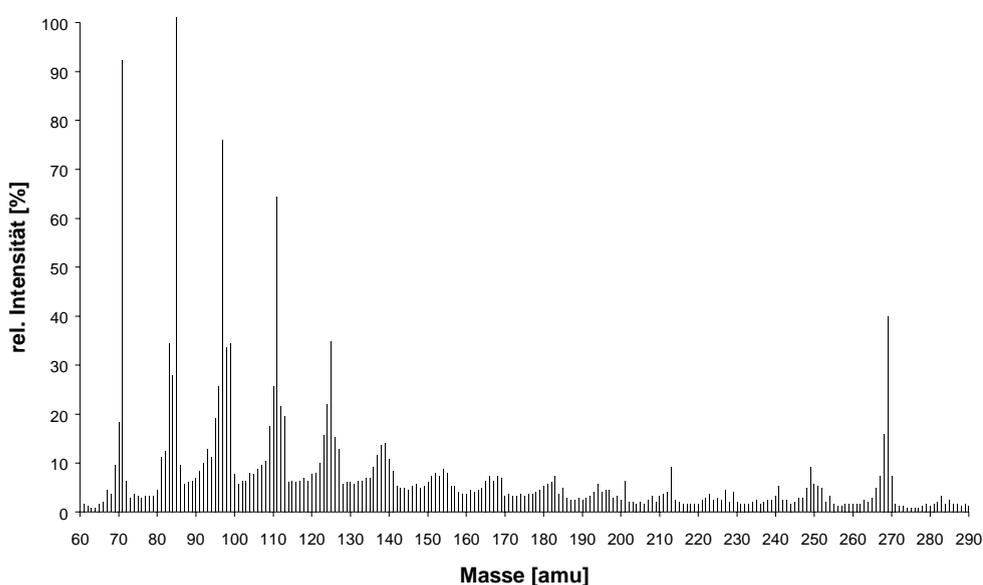


Abb. 5-27: Isobutan-CI-Massenspektrum der Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit einem Varian Saturn 2000.

5.3.2 EI-Spektren der Fettalkohole

Zur Ermittlung des Fragmentierungsverhaltens unter EI-Bedingungen wurden die Fettalkohole in dem GC/MS-System HP-MSD 5890 untersucht. Bei dieser „harten“ Ionisierung tritt aufgrund der starken Fragmentierung der Kohlenwasserstoffkette der Fettalkohole eine Vielzahl von Signalen im Massenspektrum auf. In Abb. 3-40 (Seite 77) befindet sich das EI-Massenspektrum von n-Octanol sowie in Abb. 3-41 (Seite 79) das einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol).

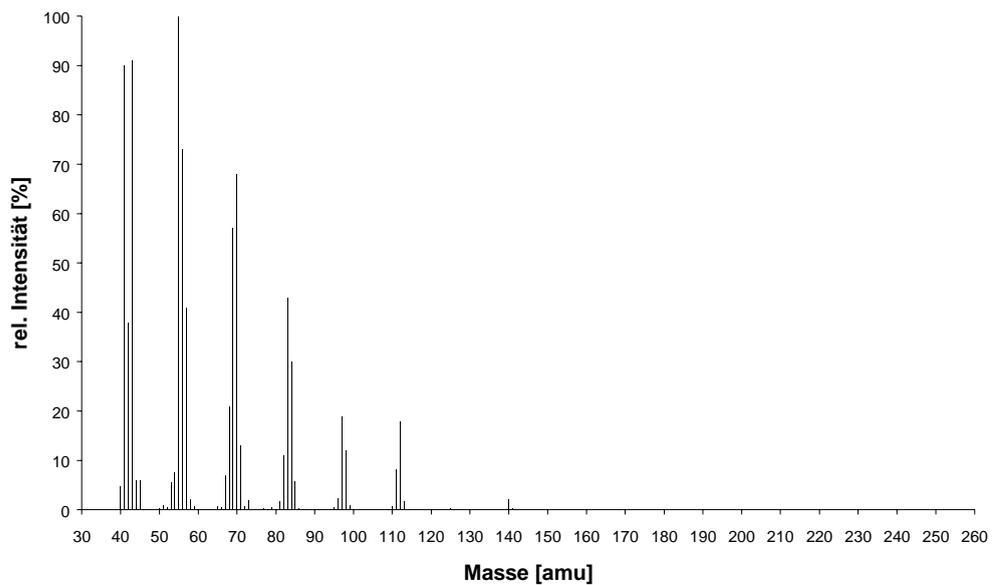


Abb. 5-28: EI-Massenspektrum von Decanol ($M = 158,3 \text{ g mol}^{-1}$).

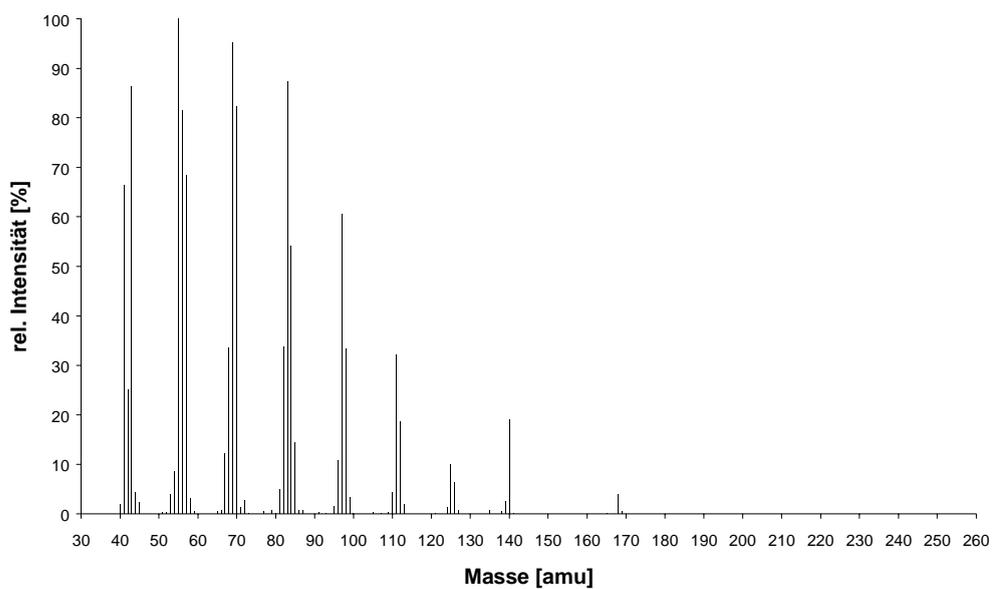


Abb. 5-29: EI-Massenspektrum von Dodecanol ($M = 186,3 \text{ g mol}^{-1}$).

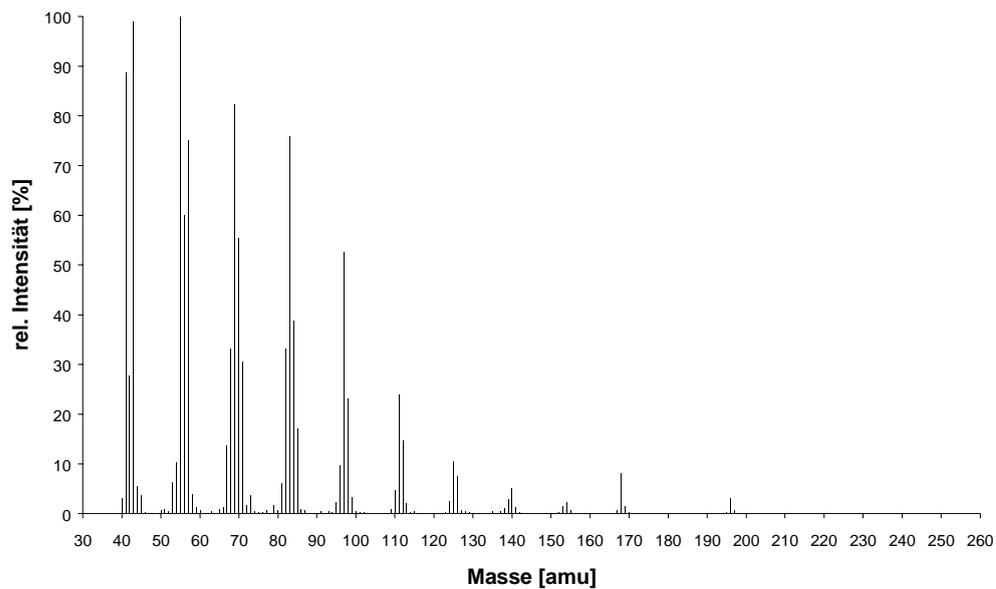


Abb. 5-30: EI-Massenspektrum von Tetradecanol ($M = 214,4 \text{ g mol}^{-1}$).

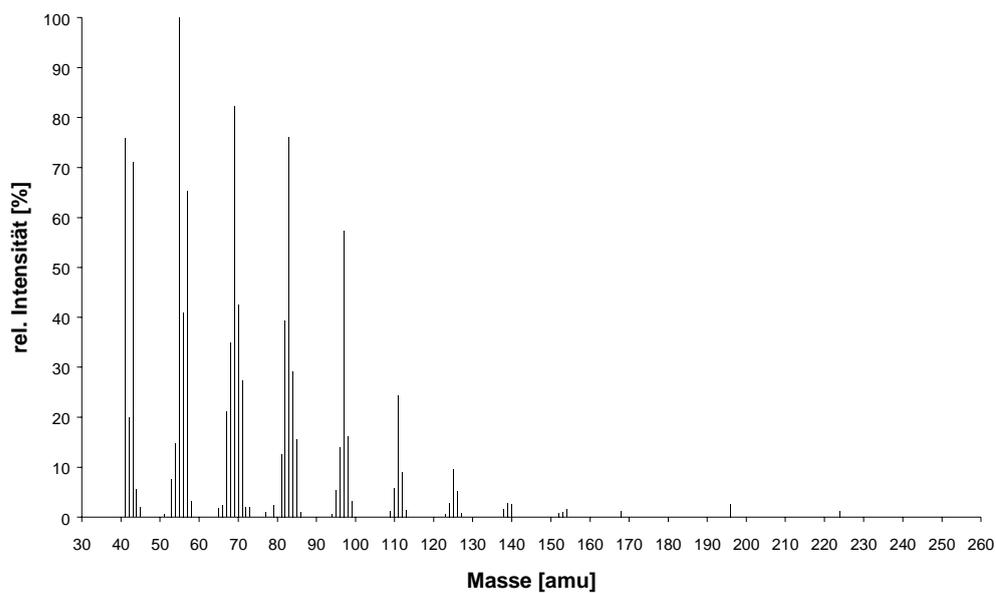


Abb. 5-31: EI-Massenspektrum von Hexadecanol ($M = 242,4 \text{ g mol}^{-1}$).

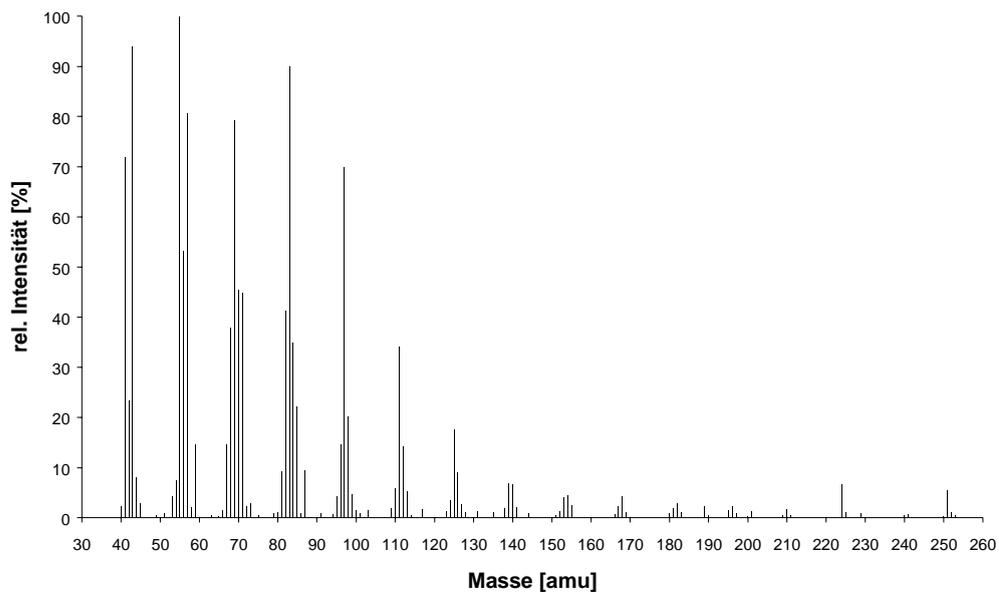


Abb. 5-32: EI-Massenspektrum von Octadecanol ($M = 270,5 \text{ g mol}^{-1}$).

5.3.3 CI-Spektren der Fettalkohole

Zur Vermeidung von fragmentreichen Massenspektren wie bei der Elektronenstoß-Ionisation wurde die chemische Ionisation als „weichere“ Ionisationstechnik im HP-MSD 5973 verwendet. Zu Beginn wurden die klassischen CI-Gase Methan, Isobutan und Ammoniak eingesetzt.

A) Methan-CI-Massenspektren der Fettalkohole Decanol bis Octadecanol

In Abb. 3-42 (Seite 81) befindet sich das Methan-CI-Massenspektrum von n-Octanol und in Abb. 3-43 (Seite 81) das einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol).

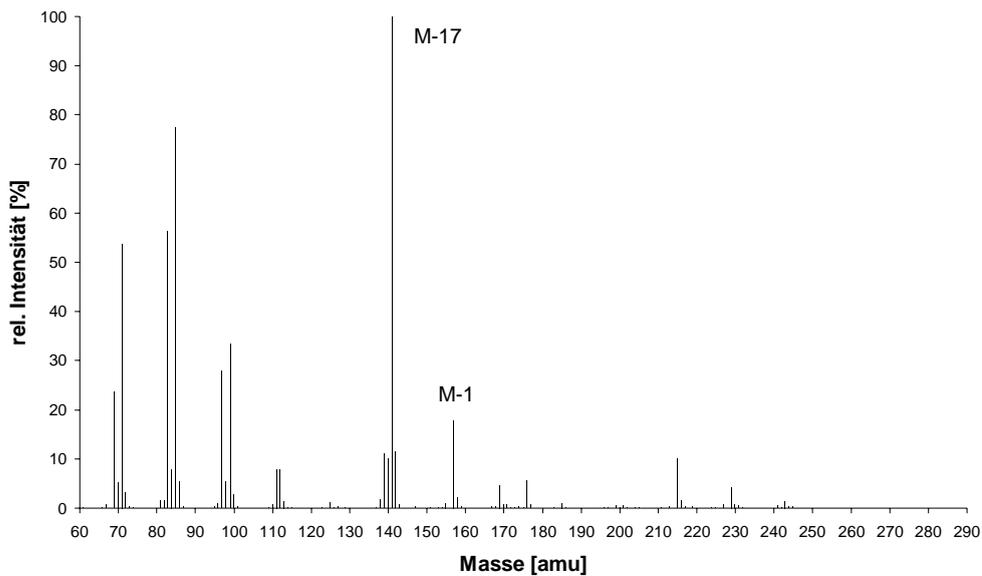


Abb. 5-33: Methan-Cl-Massenspektrum von Decanol ($M = 158 \text{ g mol}^{-1}$).

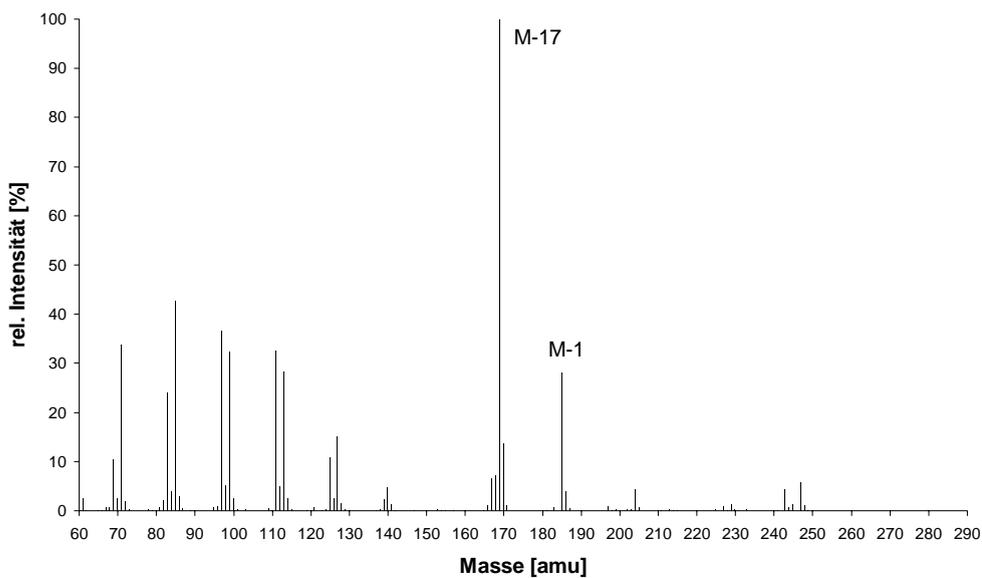


Abb. 5-34: Methan-Cl-Massenspektrum von Dodecanol ($M = 186 \text{ g mol}^{-1}$).

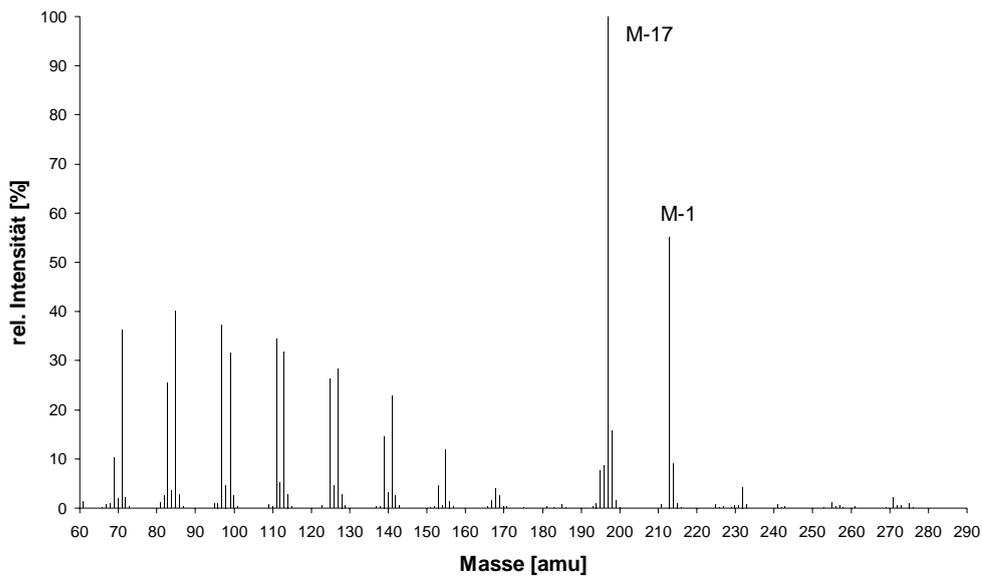


Abb. 5-35: Methan-Cl-Massenspektrum von Tetradecanol ($M = 214 \text{ g mol}^{-1}$).

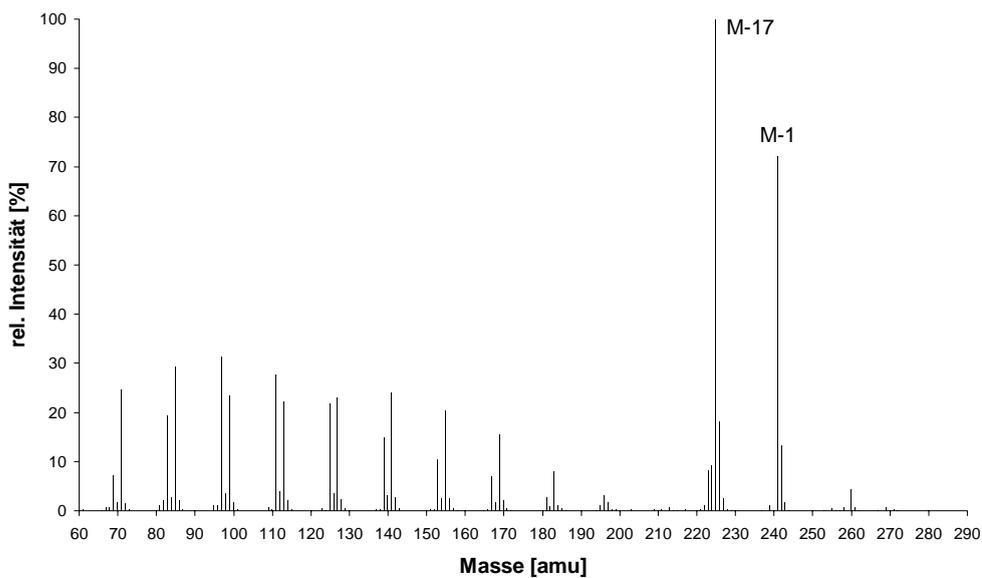


Abb. 5-36: Methan-Cl-Massenspektrum von Hexadecanol ($M = 242 \text{ g mol}^{-1}$).

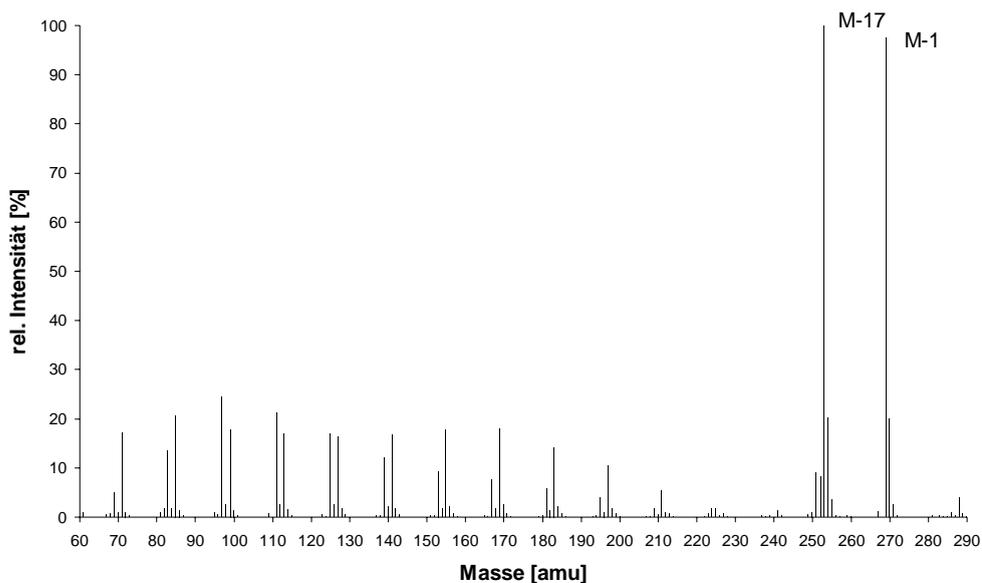


Abb. 5-37: Methan-CI-Massenspektrum von Octadecanol ($M = 270 \text{ g mol}^{-1}$).

B) Isobutan-CI-Massenspektren der Fettalkohole Decanol bis Octadecanol

In Abb. 3-44 (Seite 83) befindet sich das Isobutan-CI-Massenspektrum von n-Octanol sowie in Abb. 3-45 (Seite 84) das einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol).

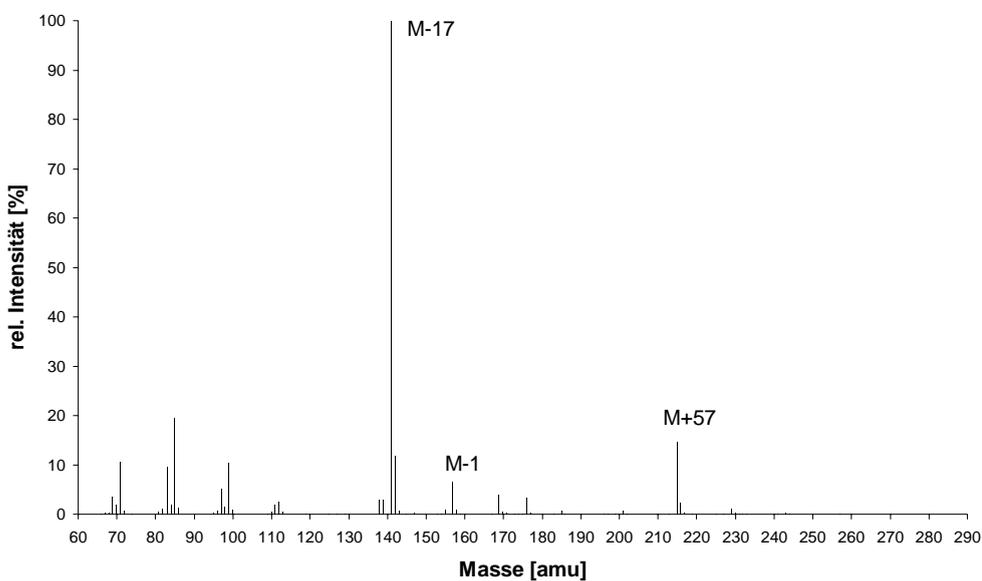


Abb. 5-38: Isobutan-CI-Massenspektrum von Decanol ($M = 158 \text{ g mol}^{-1}$).

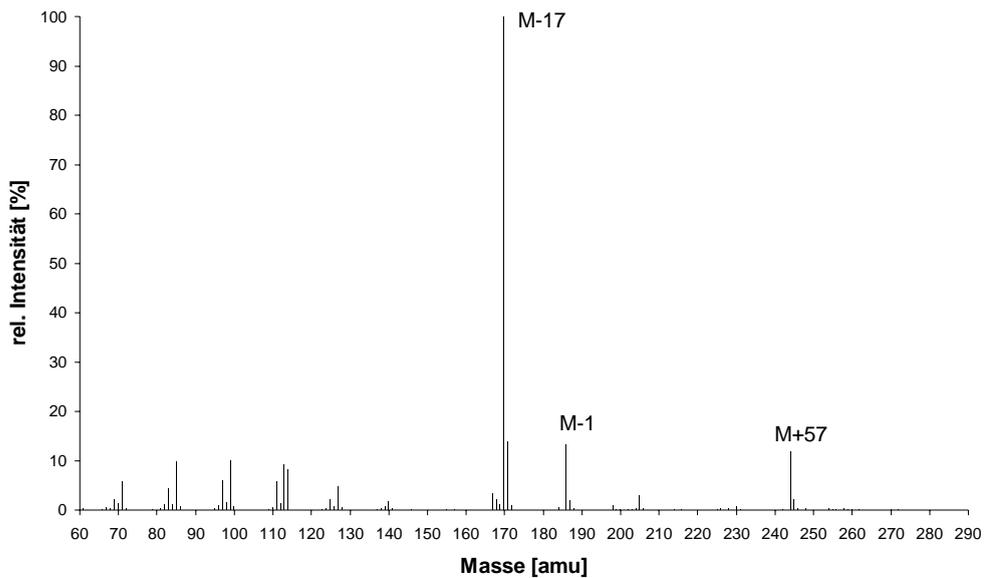


Abb. 5-39: Isobutan-CI-Massenspektrum von Dodecanol ($M = 186 \text{ g mol}^{-1}$).

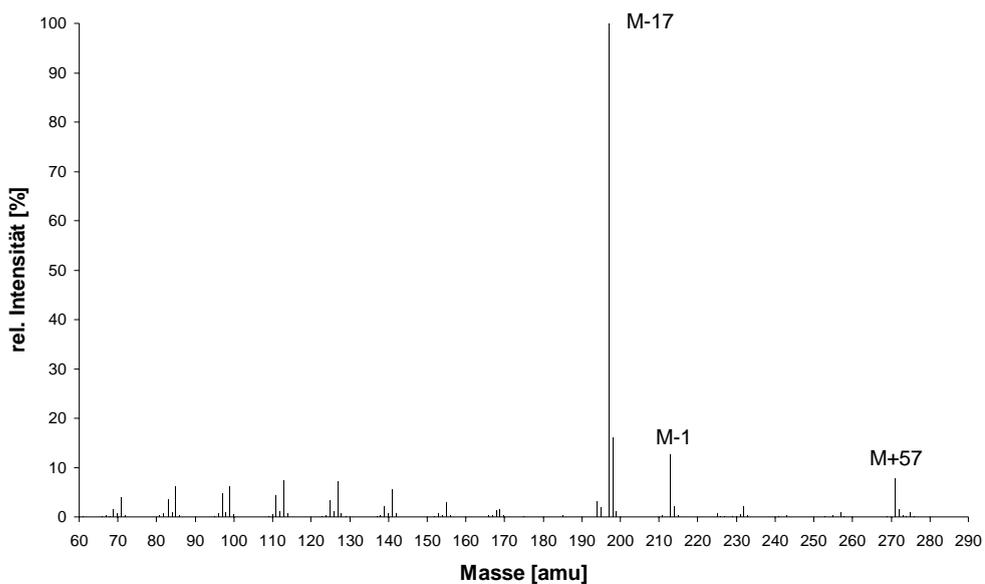


Abb. 5-40: Isobutan-CI-Massenspektrum von Tetradecanol ($M = 214 \text{ g mol}^{-1}$).

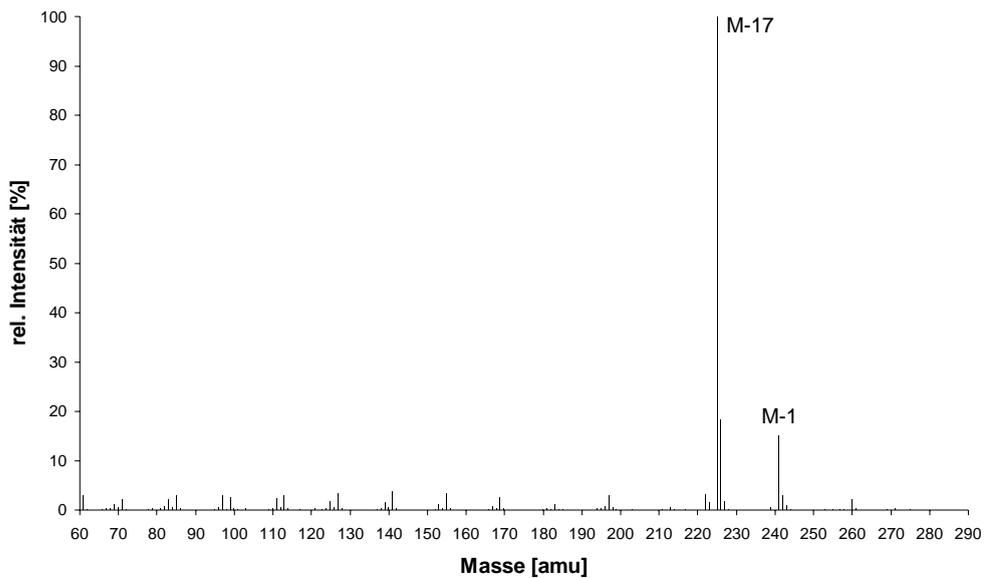


Abb. 5-41: Isobutan-CI-Massenspektrum von Hexadecanol ($M = 242 \text{ g mol}^{-1}$).

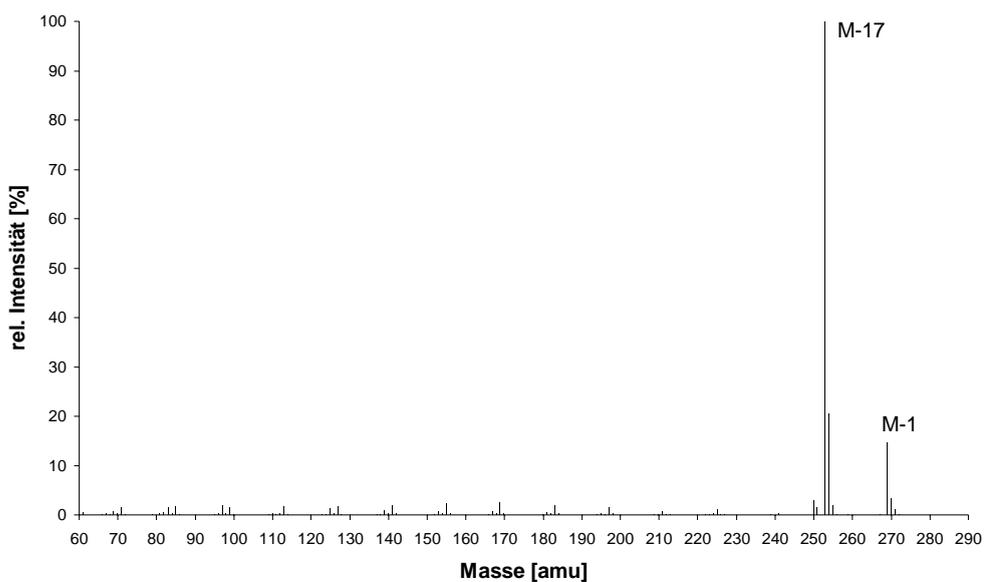


Abb. 5-42: Isobutan-CI-Massenspektrum von Octadecanol ($M = 270 \text{ g mol}^{-1}$).

C) Ammoniak-CI-Massenspektren der Fettalkohole Decanol bis Octadecanol

In Abb. 3-46 (Seite 86) befindet sich das Ammoniak-CI-Massenspektrum von n-Octanol sowie in Abb. 3-47 (Seite 86) das einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol).

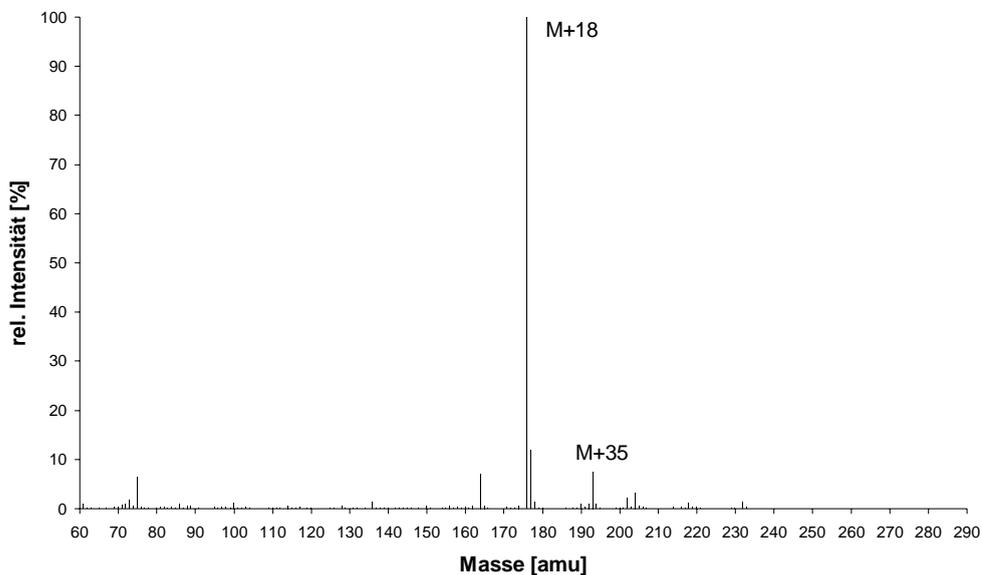


Abb. 5-43: Ammoniak-CI-Massenspektrum von Decanol ($M = 158 \text{ g mol}^{-1}$).

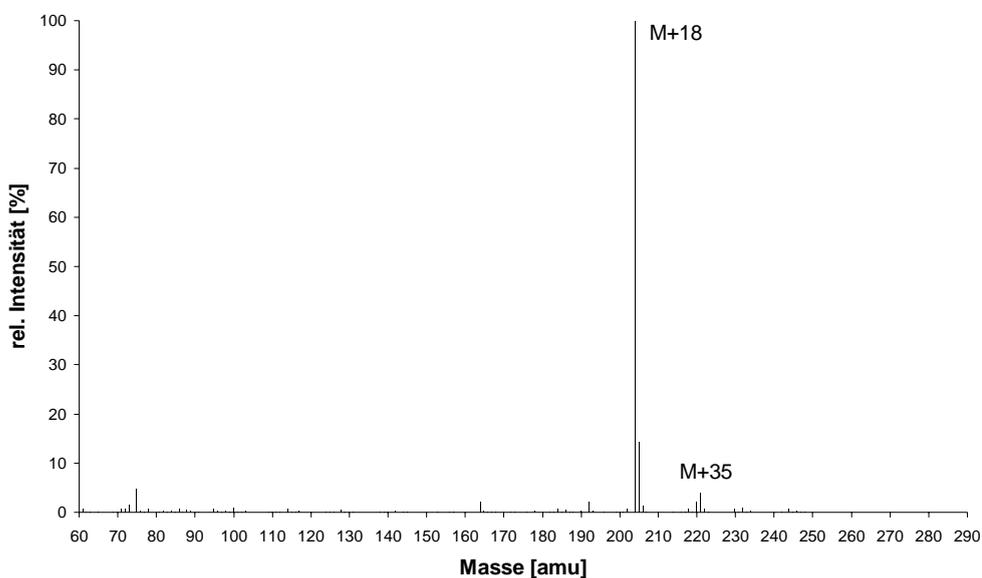


Abb. 5-44: Ammoniak-CI-Massenspektrum von Dodecanol ($M = 186 \text{ g mol}^{-1}$).

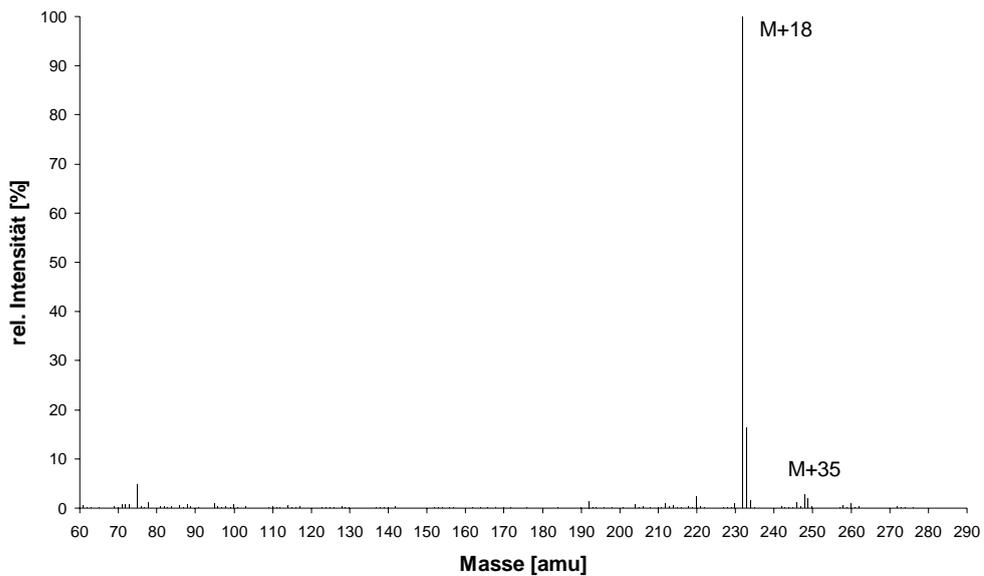


Abb. 5-45: Ammoniak-CI-Massenspektrum von Tetradecanol ($M = 214 \text{ g mol}^{-1}$).

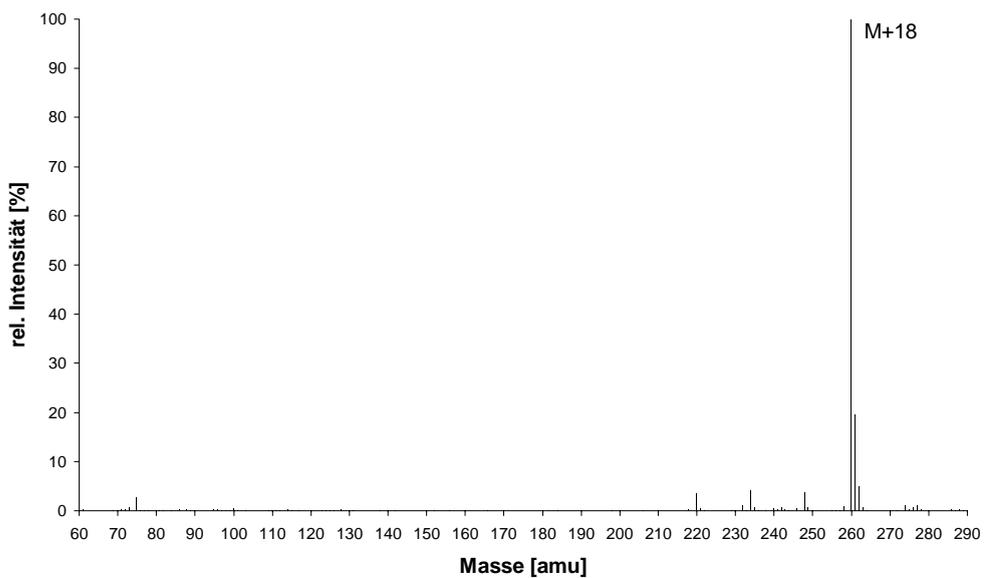


Abb. 5-46: Ammoniak-CI-Massenspektrum von Hexadecanol ($M = 242 \text{ g mol}^{-1}$).

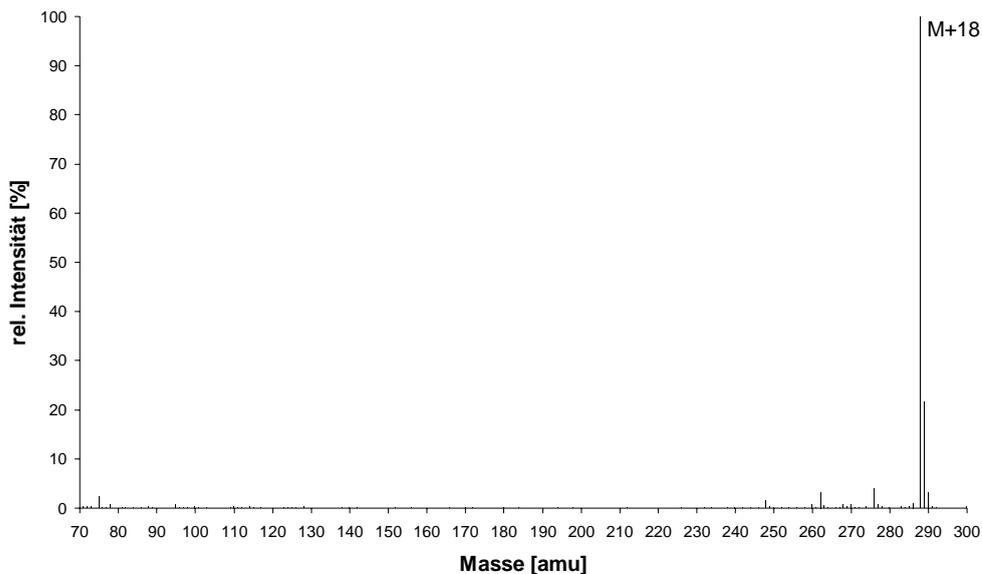


Abb. 5-47: Ammoniak-CI-Massenspektrum von Octadecanol ($M = 270 \text{ g mol}^{-1}$).

5.3.4 Ammoniak als CI-Gas

Zur Messung der Reproduzierbarkeit wurden die absoluten Signalintensitäten von Decanol ($M = 158 \text{ g mol}^{-1}$) wegen des bei Raumtemperatur noch flüssigen Aggregatzustandes verwendet. Hierzu wurden sieben aufeinanderfolgende Meßreihen (über mehrere Tage verteilt) mit jeweils 100 Injektionen mittels eines Auto-Samplers durchgeführt. Abb. 3-48 (Seite 88) zeigt den Verlauf der absoluten Intensitäten der Signale $[M+18]^+$ und $[M+35]^+$ von

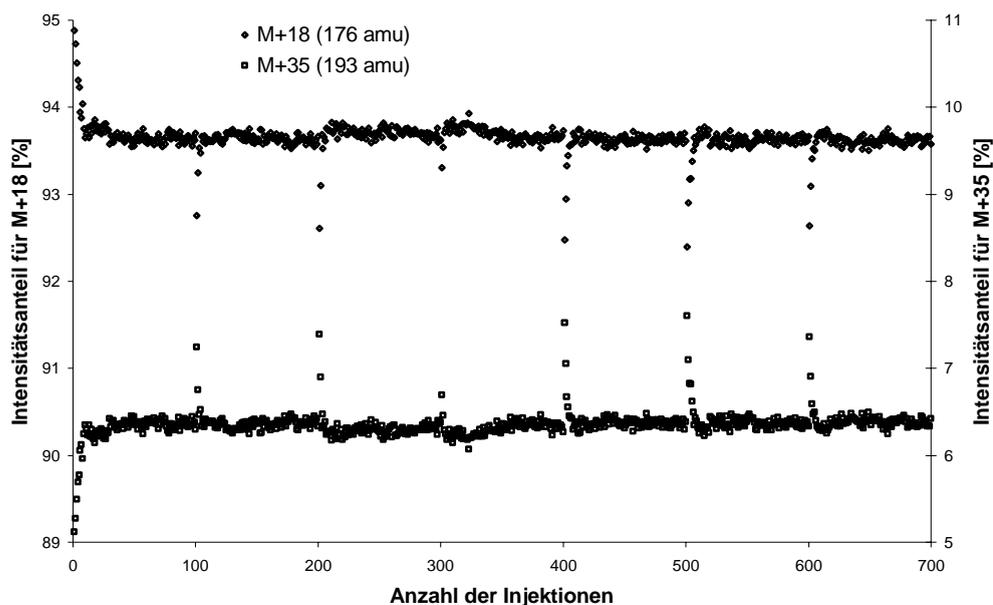


Abb. 5-48: Verlauf der Intensitätsanteile der $(M_{10}+18)$ - und $(M_{10}+35)$ -Signale.

Decanol über einen Zeitraum von 700 Injektionen, wobei der Abstand zwischen zwei Injektionen ca. 2 min betrug. Die der Betrachtung der Intensitätsanteile ($I_i/\Sigma I_i$) in Abb. 5-48 zeigt eine gute Konstanz.

Bei der Untersuchung der Reproduzierbarkeit mit den GC-Massenspektrometern HP 5973-MSD (Abb. 3-49, Seite 89) und Shimadzu QP-5050A (Abb. 5-49), konnte das QP-5050A nicht überzeugen. Es traten große Schwankungen im Signalverhältnis (I_{M+18}/I_{M+35}) auf, welche ihre Ursache in der Verwendung einer Restriktionskapillare zur CI-Gas-Zuführung hatten.

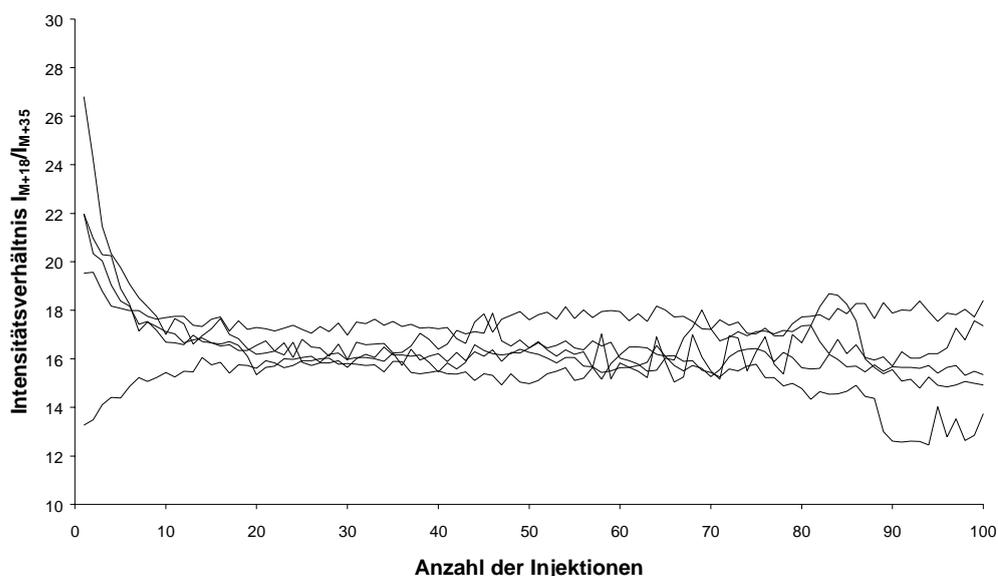


Abb. 5-49: Intensitätsverhältnis (I_{M+18}/I_{M+35}) von Decanol über 5 Meßreihen mit je 100 Injektionen bei Verwendung des Shimadzu QP-5050A.

5.3.5 Kalibrierung der Alkohole mit Autosampler

Für die Kalibrierung der Fettalkohole wurden jeweils 10 bis 13 Standards mit Massengehalten von 0 bis 100 % verwendet. Die einzelnen Proben wurden fünfmal mit dem NH_3 -CI-MS-System vermessen. Für Decanol bis Octadecanol diente Octanol als Lösungsmittel. Octanol wurde in Decanol gelöst. Das NH_3 -CI-MS-System wurde bei folgender Geräteeinstellung betrieben:

Injektions-Temperatur:	320 °C
Injektions-Volumen:	0,5 µl
Trägergas:	Helium 4.6; 3,0 bar (Säulenvordruck)
Injektor:	HP-Autosampler Series 6890, 5,0 µl HP-Spritze, slow injektion
Split:	Splitless
Säule:	Methyldeaktivierte CS-Kapillare (0,4 m × 50 µm)
Ofen-Temperatur:	280 °C

GC/MS-Interface-Temperatur:	240 °C
Ionenquellen-Temperatur:	200 °C
MS-Quadrupol-Temperatur:	106 °C
CI-Gas:	Ammoniak 3.8 (wasserfrei)
Massedurchflußregler:	20 % (1,0 ml min ⁻¹); 0,6 bar (Vordruck)
SIM-Modus:	Octanol, [M+18] ⁺ (148,3 amu)
	Decanol, [M+18] ⁺ (176,3 amu)
	Dodecanol, [M+18] ⁺ (204,4 amu)
	Tetradecanol, [M+18] ⁺ (232,4 amu)
	Hexadecanol, [M+18] ⁺ (260,5 amu)
	Octadecanol, [M+18] ⁺ (288,5 amu)

In Abb. 3-55 (Seite 94) ist der lineare Verlauf der Kalibrierfunktion von Octanol veranschaulicht.

Tab. 5-11: Verfahrenskenngrößen der Bestimmung von Octanol.

Verfahrenskenngrößen	Octanol (M = 130 g/mol)
Anzahl der Meßwerte	60
Steigung	5932 Int. abs.·% ⁻¹
y-Achsenabschnitt	-2890 Int. abs.
Korrelationskoeffizient	0,9989
Verfahrens-Standardabweichung	0,014 %
Verfahrens-Variationskoeffizient	6,45 %

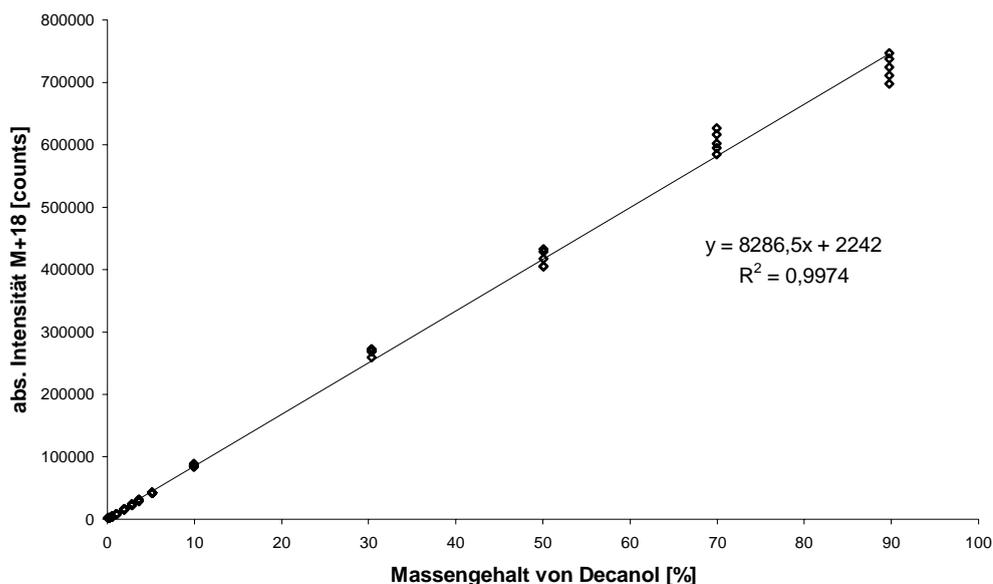


Abb. 5-50: Kalibriergerade von Decanol.

Tab. 5-12: Verfahrenskenngrößen der Bestimmung von Decanol.

Verfahrenskenngrößen	Decanol (M = 158 g/mol)
Anzahl der Meßwerte	65
Steigung	8368 Int. abs.·% ⁻¹
y-Achsenabschnitt	2250 Int. abs.
Korrelationskoeffizient	0,9987
Verfahrens-Standardabweichung	0,014 %
Verfahrens-Variationskoeffizient	7,34 %

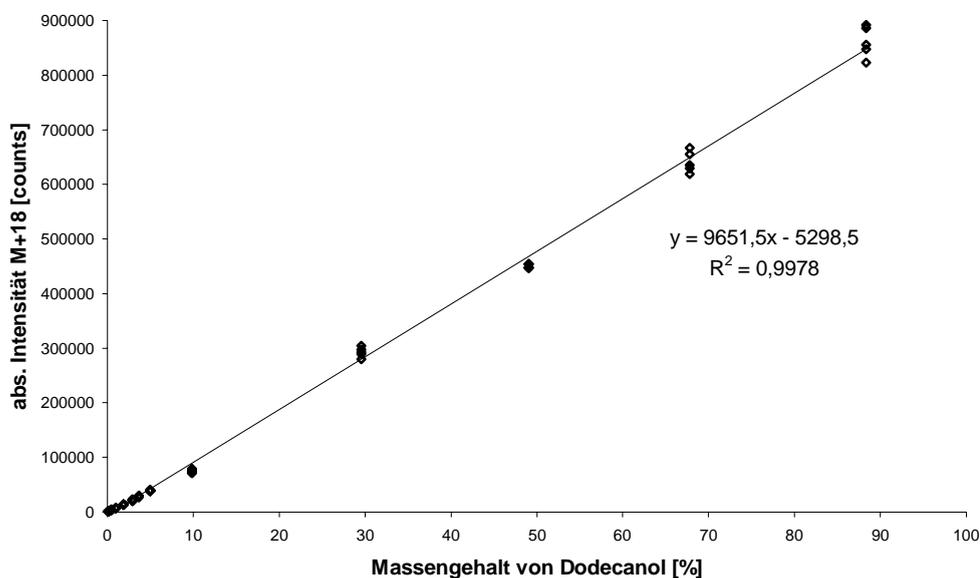


Abb. 5-51: Kalibriergerade von Dodecanol.

Tab. 5-13: Verfahrenskenngrößen der Bestimmung von Dodecanol.

Verfahrenskenngrößen	Dodecanol (M = 186 g/mol)
Anzahl der Meßwerte	65
Steigung	9651 Int. abs.·% ⁻¹
y-Achsenabschnitt	-5280 Int. abs.
Korrelationskoeffizient	0,9989
Verfahrens-Standardabweichung	0,014 %
Verfahrens-Variationskoeffizient	6,78 %

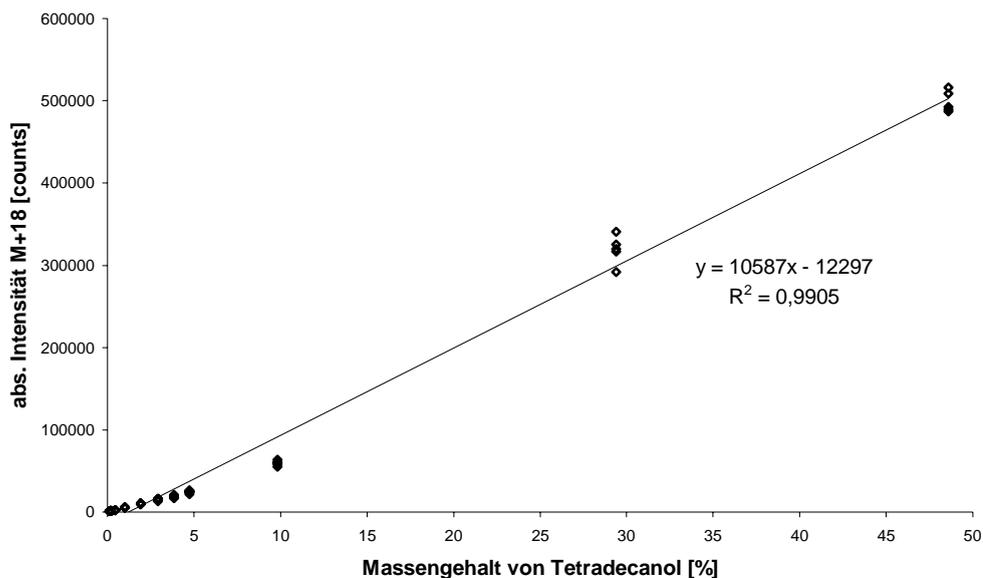


Abb. 5-52: Kalibriergerade von Tetradecanol.

Tab. 5-14: Verfahrenskenngrößen der Bestimmung von Tetradecanol.

Verfahrenskenngrößen	Tetradecanol (M = 214 g/mol)
Anzahl der Meßwerte	55
Steigung	10587 Int. abs.·% ⁻¹
y-Achsenabschnitt	-12296 Int. abs.
Korrelationskoeffizient	0,9952
Verfahrens-Standardabweichung	0,015 %
Verfahrens-Variationskoeffizient	15,81 %

5.3.6 Kalibrierung der Alkohole mit Dosierstößel

Für die Kalibrierung von Hexadecanol wurden 6 Standards mit Massengehalten von 0 % bis 100 % angesetzt. Wegen der Injektionsprobleme mit den höheren Fettalkoholen wurde der Dosierstößel der Firma Siemens (siehe Abb. 3-21, Seite 61) verwendet. Pro Standard wurden insgesamt 50 bis 70 Messungen durchgeführt. Abb. 5-53 zeigt den linearen Verlauf der Kalibrierfunktion bis zu einem Massengehalt von ca. 60 %. Die beiden oberen Kalibrierpunkte liegen außerhalb des linearen Bereiches der NH₃-CI-MS-Methode. Dies liegt wahrscheinlich an den noch nicht vollständig optimierten Geräteeinstellungen (Split, Injektor, MS etc.) für den verwendeten Dosierstößel. Octanol diente als Lösungsmittel. Das NH₃-CI-MS-System wurde bei folgenden Geräteeinstellungen betrieben:

Injektions-Temperatur:	340 °C
Injektions-Volumen:	0,5 µl
Trärgas:	Helium 4.6; 3,0 bar (Säulenvordruck)
Injektor:	Siemens Dosierstößel
Zuleitungs-Temperatur:	105 °C bis 110 °C
Split:	100:1
Säule:	Methyldeaktivierte CS-Kapillare (0,807 m × 50 µm)
Ofen-Temperatur:	300 °C
GC/MS-Interface-Temperatur:	250 °C
Ionenquellen-Temperatur:	200 °C
MS-Quadrupol-Temperatur:	106 °C
CI-Gas:	Ammoniak 3.8 (wasserfrei)
Massedurchflußregler:	20 % (1,0 ml min ⁻¹); 0,6 bar (Vordruck)
SIM-Modus:	Octanol, [M+18] ⁺ (148,3 amu) Decanol, [M+18] ⁺ (176,3 amu) Dodecanol, [M+18] ⁺ (204,4 amu) Tetradecanol, [M+18] ⁺ (232,4 amu) Hexadecanol, [M+18] ⁺ (260,5 amu) Octadecanol, [M+18] ⁺ (288,5 amu)

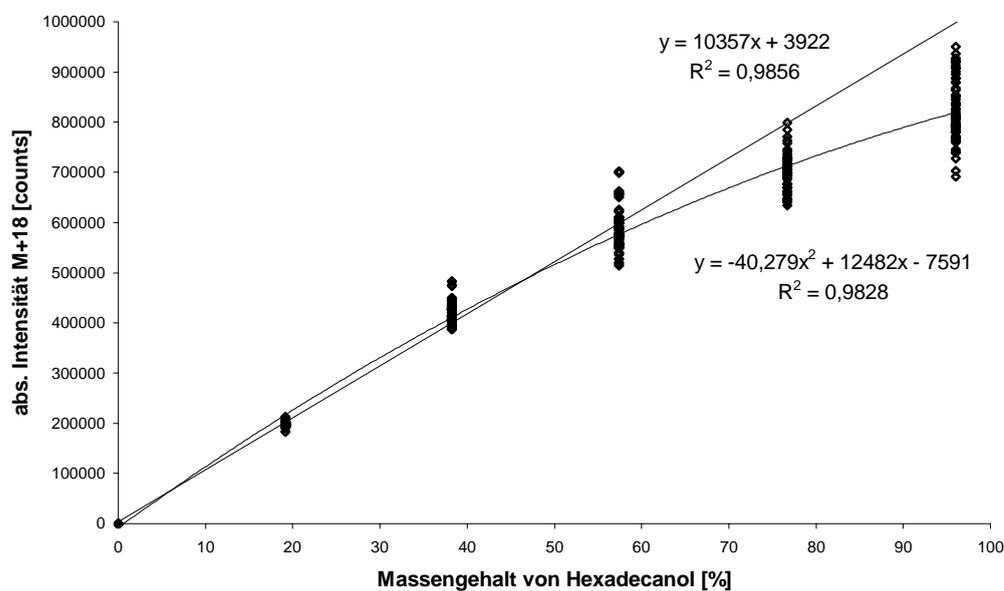


Abb. 5-53: Kalibrierfunktion von Hexadecanol.

Tab. 5-15: Verfahrenskenngrößen der Bestimmung von Hexadecanol bis zu einem Massegehalt von 57,42 %.

Verfahrenskenngrößen	Hexadecanol (M = 242 g/mol)
Anzahl der Meßwerte	200
Steigung	10357 Int. abs.·% ⁻¹
y-Achsenabschnitt	3922 Int. abs.
Korrelationskoeffizient	0,9928
Verfahrens-Standardabweichung	0,026 %
Verfahrens-Variationskoeffizient	9,41 %

Für die Kalibrierung von Octadecanol wurden 5 Standards mit Massegehalten von 0 % bis 80 % angesetzt (Abb. 5-54). Es kam der Dosierstößel der Firma Siemens (siehe Abb. 3-21, Seite 61) zum Einsatz. Pro Standard wurden insgesamt 3 bis 50 Messungen durchgeführt. Während der Kalibrierung trat ein Defekt am Filament der CI-Ionenquelle auf. Die Kalibrierung ist aus diesem Grund kritisch zu betrachten. Als Lösungsmittel wurde Octanol benutzt. Es wurden die Geräteeinstellungen der Hexadecanol-Kalibrierung verwendet.

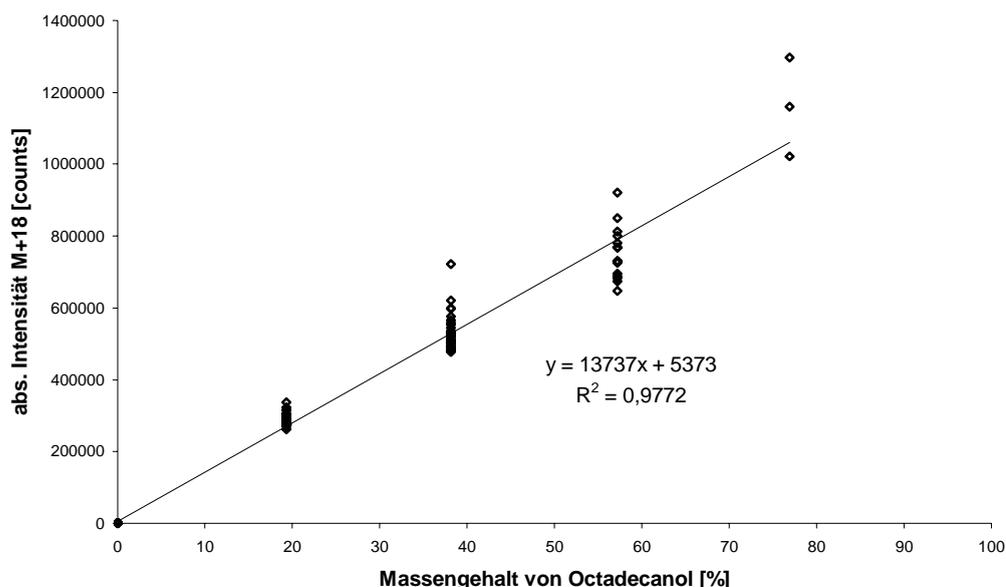


Abb. 5-54: Kalibrierfunktion von Octadecanol.

Tab. 5-16: Verfahrenskenngrößen der Bestimmung von Octadecanol bis zu einem Massegehalt von 80 %.

Verfahrenskenngrößen	Octadecanol (M = 270 g/mol)
Anzahl der Meßwerte	138
Steigung	13737 Int. abs.·% ⁻¹
y-Achsenabschnitt	5373 Int. abs.
Korrelationskoeffizient	0,9886
Verfahrens-Standardabweichung	0,032 %
Verfahrens-Variationskoeffizient	14,46 %

5.3.7 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen der Ammoniak-CI-MS

Zur Ermittlung von Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze wurden für jeden Fettalkohol zehn Kalibrierlösungen mit einem Massegehalt von 0,01 % bis 0,1 % jeweils fünfmal gemessen. Zur Berechnung der Grenzwerte wurde die Kalibriergeradenmethode der DIN 32645 benutzt. In Abb. 3-56 (Seite 96) und in den Abb. 5-55 bis Abb. 5-59 ist der Verlauf der Kalibriergeraden im Bereich der Nachweisgrenze dargestellt. Es wurden die Geräteeinstellungen der Octanol-Kalibrierung verwendet.

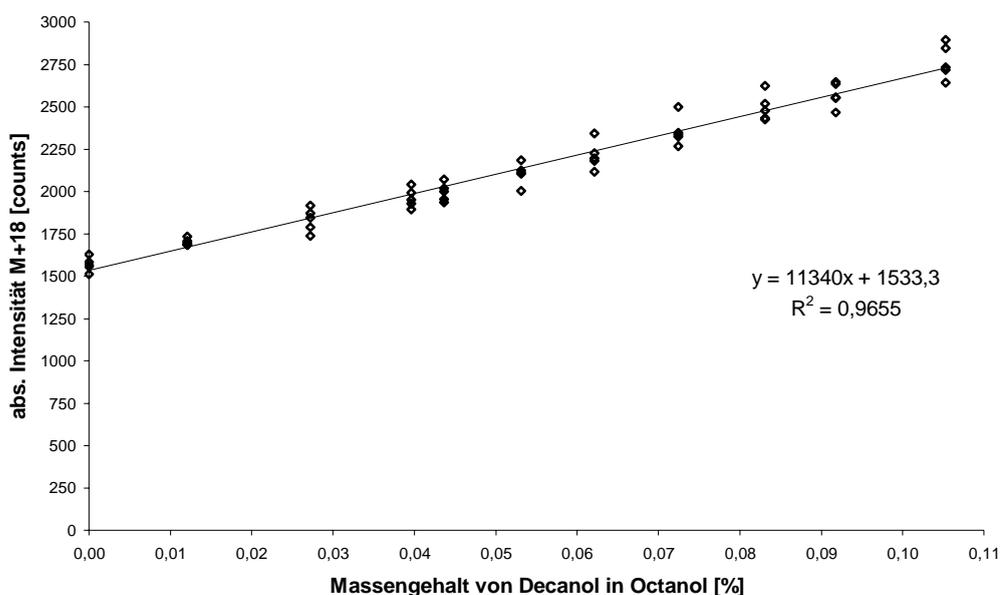


Abb. 5-55: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der NWG, EG und BG von Decanol (NH₃-CI-MS).

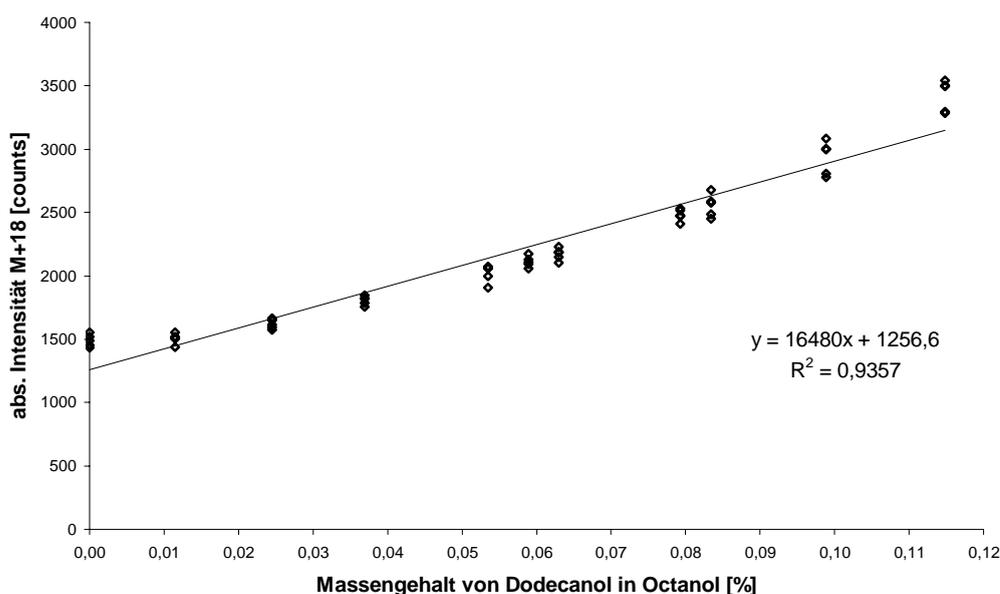


Abb. 5-56: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der NWG, EG und BG von Dodecanol (NH₃-CI-MS).

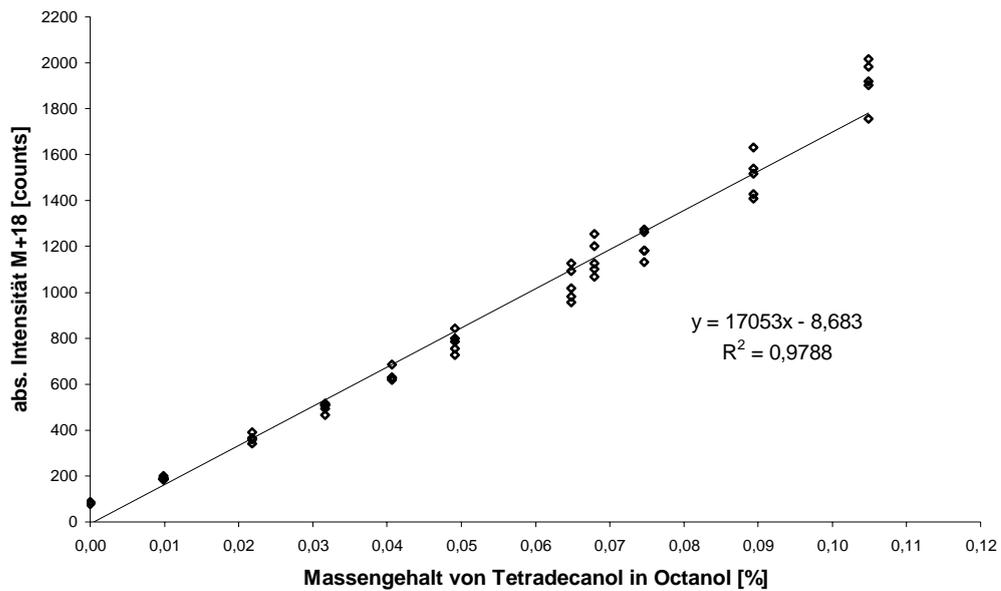


Abb. 5-57: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der NWG, EG und BG von Tetradeanol (NH₃-CI-MS).

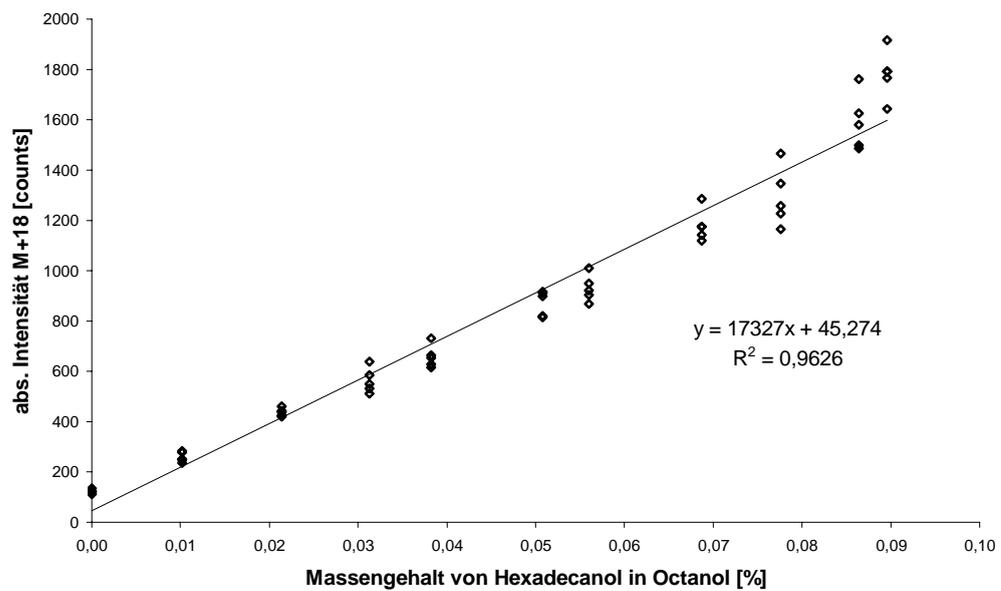


Abb. 5-58: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der NWG, EG und BG von Hexadecanol (NH₃-CI-MS).

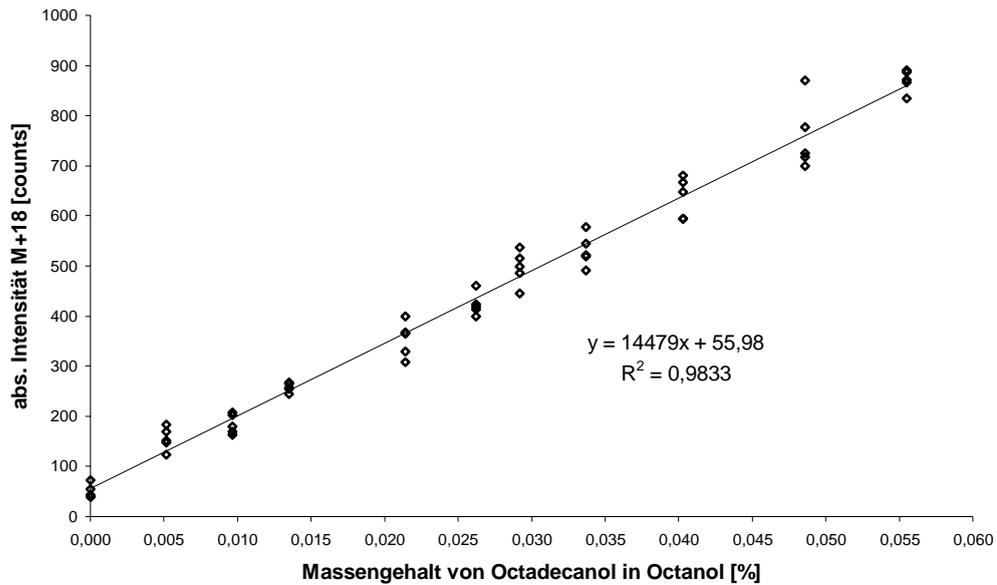
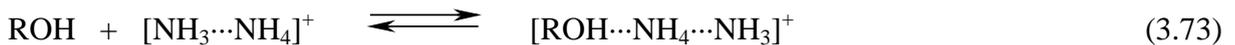
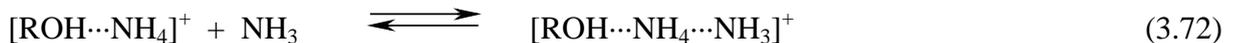
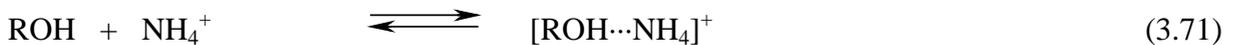
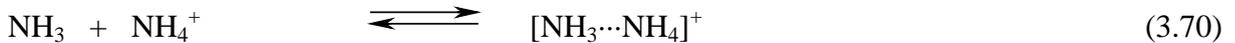


Abb. 5-59: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der NWG, EG und BG von Octadecanol (NH₃-CI-MS).

5.3.8 Theoretische Anpassung der NH₃/ROH-Reaktionskinetik

Für die theoretische Anpassung der NH₃/ROH Reaktionskinetik in der Ionenquelle wurde folgender Mechanismus zugrunde gelegt:



Es wurde davon ausgegangen, daß die Aufenthaltsdauer der Moleküle in der Ionenquelle sehr viel größer ist als die Zeitskala der Reaktionen. In diesem Fall vereinfacht sich die Behandlung des dynamischen Systems. Nur die Signalform von ROH wird stark durch die Injektion und durch die Dynamik in der Ionenquelle beeinflusst. Unter den obigen Annahmen jedoch stellen sich die einzelnen Ionen schnell genug auf den durch die Ionenquelle wandernden Injektionspuls von ROH ein und das dynamische Verhalten der Ionen bedarf keiner gesonderten Betrachtung. Das System befindet sich zu jedem Zeitpunkt in einem stationären Zustand, welcher nur durch die Konzentration von ROH bestimmt wird. Aus diesem Grund sind die einzelnen Geschwindigkeitsparameter nur mit einem gemeinsamen, frei wählbaren Skalierungsfaktor S_f bestimmbar.

Im Experiment (Abb. 3-62) ist der Gesamtionenstrom nach der Zugabe von ROH bis zum Verschwinden von ROH nicht konstant, sondern steigt scheinbar proportional mit ROH an. Damit ist die Bilanzierung der Ionen innerhalb eines Systems, in dem die Ionen ineinander

umwandelt und keine Ionen zusätzlich gebildet werden, eigentlich nicht möglich. Deswegen wurden die Ionenströme der vier gemessenen Massen M_i ($i = 1...4$) auf den Gesamtionenstrom

$\sum_{i=1..4} M_i(t)$ nach folgender Gleichung normiert:

$$M_i(\text{normiert}, t) = M_i(t) \cdot \frac{\sum_{i=1}^4 M_i(t=0)}{\sum_{i=1}^4 M_i(t)} \quad (5.1)$$

wobei in den Messungen $M_i(t=0) = M_i(t=\infty)$ ist.

Für die Anpassung wurden sechs Geschwindigkeitsparameter der vier Hin- und Rückreaktionen sowie Parameter für die Beschreibung eines ROH-Injektionspulses benutzt. Die Parameter der vier Hin-Reaktionen lassen sich dabei nicht von den Konzentrationen von NH_3 und ROH trennen, da diese nicht explizit in der Ionenquelle gemessen wurden bzw. nicht in der gleichen Einheit wie die Ionenströme vorliegen. Aus diesem Grund kann die Anpassung bei den Hin-Reaktionen prinzipiell nur Lebensdauern der Ionen bezüglich dieser Reaktionen bestimmen.

Der nicht gemessene ROH-Puls wurde durch Überlagerung von mehreren Gauß-Funktionen angenähert. Im vorliegenden Ergebnis wurden 5 Gauss-Funktionen überlagert; die Anpassung mit nur drei oder auch nur zwei Gauß-Funktionen war aber nicht wesentlich ungünstiger. Insgesamt wurden die sechs kinetischen Parameter k_{1r} , k_{2r} , k_{3h} , k_{3r} , k_{4h} und k_{4r} (Hin- und Rück-Geschwindigkeitskonstanten der vier Gleichungen 5.1 bis 5.4) zusammen mit 15 Parametern für die Beschreibung des Pulses von ROH aus der Überlagerung von fünf Gauß-Funktionen (jeweils Mittelwert, Standardabweichung und Skalierungsfaktor; also 21 Parameter) angepasst.

Die eigentliche Anpassung der Parameter erfolgte iterativ nach dem Levenberg-Marquardt Algorithmus.¹⁶⁴ Zur numerischen Lösung wurden die Differentialgleichungen des obigen Mechanismus mit geschätzten Parametern von dem Programm FACSIMILE zeitabhängig integriert.¹⁶⁵ Aus den numerisch erhaltenen Zeitreihen der vier Ionen und den Messungen wurde die Summe der Abweichungsquadrate berechnet und vom Levenberg-Marquardt Algorithmus zur verbesserten Parameterschätzung genutzt. Der Levenberg-Marquardt Algorithmus stellt dabei nichts weiter als ein effizientes Verfahren dar, um das Minimum der Summe der Abweichungsquadrate zu finden. Die Software-Oberfläche zur Datenübernahme und die Verknüpfung des Levenberg-Marquardt Algorithmus mit dem iterativen Aufruf des FORTRAN-Programms FACSIMILE wurde am Institut ICG-II des Forschungszentrums Jülich von Theo Brauers und Franz Rohrer in der Programmiersprache IDL¹⁶⁶ entwickelt und wird dort unter dem Namen "EASY" für die einfache Anpassung kinetischer Messungen genutzt.

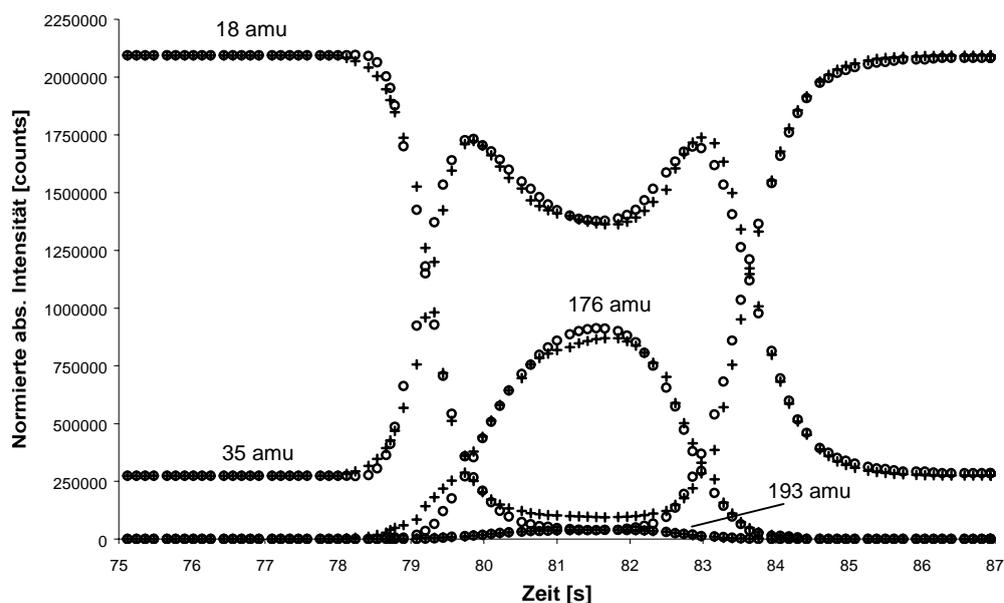


Abb. 5-60: Vergleich der experimentellen und berechneten Intensitätsverläufe der Ionen NH_4^+ (18 amu), N_2H_7^+ (35 amu), $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}\cdots\text{NH}_4^+$ (176 amu) und $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}\cdots\text{N}_2\text{H}_7^+$ (193 amu) bei einer MFC-Einstellung von 10 %. (Legende: o = experimentelle Werte; + = berechnete Werte)

Ergebnis der Anpassung

Gleichung 3.70

Hin-Reaktion: $\tau_{1h}^{-1} = k_{1h} \cdot [\text{NH}_3] = 274510 / 2094118 \cdot k_{1r}$ (Vorgabe) ; $[\text{NH}_3]$ in counts

Der Faktor $274510 / 2094118$ entspricht Signalintensitäten 35 amu ($t = 0$) / 18 amu ($t = 0$).

Rück-Reaktion: $\tau_{1r}^{-1} = k_{1r} = S_f \cdot 2,29 \text{ s}^{-1}$

Gleichung 3.71

Hin-Reaktion: $\tau_{2h}^{-1} = k_{2h} \cdot [\text{ROH}] = S_f \cdot 0,1 \cdot [\text{ROH}] \text{ s}^{-1}$ (Vorgabe)

Rück-Reaktion: $\tau_{2r}^{-1} = k_{2r} = S_f \cdot 12,7 \text{ s}^{-1}$

Gleichung 3.72

Hin-Reaktion: $\tau_{3h}^{-1} = k_{3h} \cdot [\text{NH}_3] = S_f \cdot 56,9 \text{ s}^{-1}$

Rück-Reaktion: $\tau_{3r}^{-1} = k_{3r} = S_f \cdot 1161 \text{ s}^{-1}$

Gleichung 3.73

Hin-Reaktion: $\tau_{4h}^{-1} = k_{4h} \cdot [\text{ROH}] = S_f \cdot 0,0178 \cdot [\text{ROH}] \text{ s}^{-1}$

Rück-Reaktion: $\tau_{4r}^{-1} = k_{4r} = S_f \cdot 969 \text{ s}^{-1}$

5.3.9 Mit Methylamin beobachtete Reaktionskinetik in der Ionenquelle

Zur Klärung einer möglichen katalytischen Wirkung der Fettalkohole bei der Bildung der Dimeren des Methylamin wurden die Ionen CH_3NH_3^+ (32 amu), $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{H}^+$ (63 amu) und $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}\cdots\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ (190 amu) bei der chemischen Ionisation von Decanol mittels Methylamin bei einer MFC-Einstellung von 2 % bestimmt. Wie erwartet bildete sich das $[\text{M}+32]^+$ -Ion von Decanol. Analog zu Ammoniak nahm die Bildung des $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{H}^+$ -Ions beim Eintritt von Decanol in die Ionenquelle sprunghaft zu.

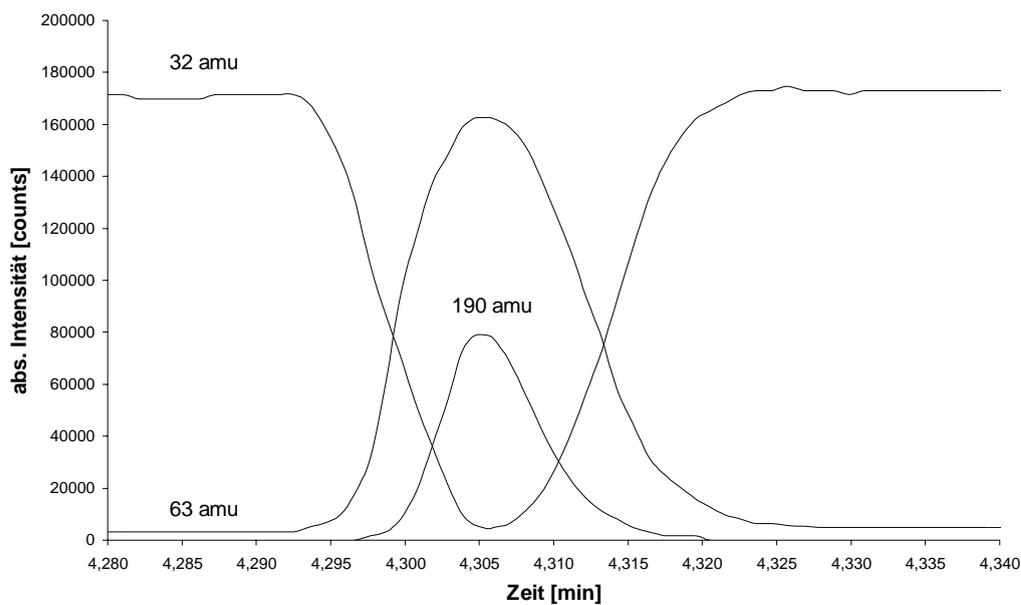


Abb. 5-61: Intensitätsverlauf der Ionen CH_3NH_3^+ (32 amu), $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{H}^+$ (63 amu) und $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}\cdots\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ (190 amu) bei einer MFC-Einstellung von 2 %.

5.3.10 EI-Spektrum von Methanthiol

Mit Hilfe des in Abb. 5-62 dargestellten EI-Massenspektrums von Methanthiol ließen sich in der CI-Ionenquelle die wichtigen Plasma-Ionen ermitteln.

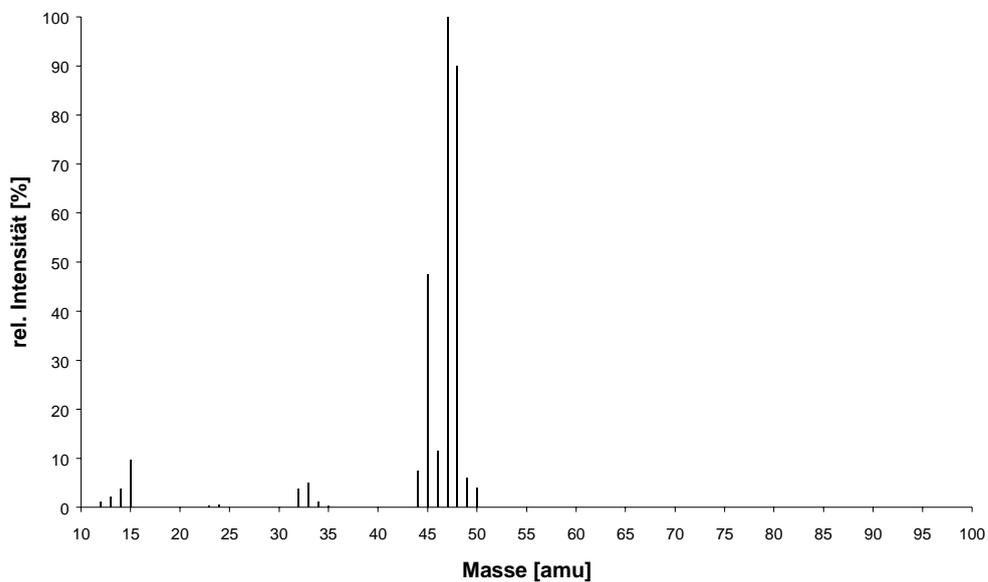


Abb. 5-62: EI-Massenspektrum von Methanthiol (NIST-Datenbank).⁸⁸

CS^+ (44 amu), CHS^+ (45 amu), CH_2S^+ (46 amu), CH_3S^+ (47 amu) und CH_3SH^+ (48 amu).

5.3.11 Mit Methanthiol beobachtete Reaktionskinetik in der Ionenquelle

Zur Klärung der Ionisationsvorgänge während der chemischen Ionisation der Fettalkohole mittels Methanthiol wurden die Ionen CH_3SH_2^+ (49 amu), $\text{C}_2\text{H}_7\text{S}_2^+$ (95 amu), $\text{C}_3\text{H}_9\text{S}_3^+$ (141 amu), $\text{C}_8\text{H}_{17}^+$ (113 amu) und $\text{C}_8\text{H}_{17}^+\cdots\text{CH}_3\text{SH}$ (161 amu) bei der chemischen Ionisation von Octanol mittels Methylamin bei einer MFC-Einstellung von 20 % bestimmt.

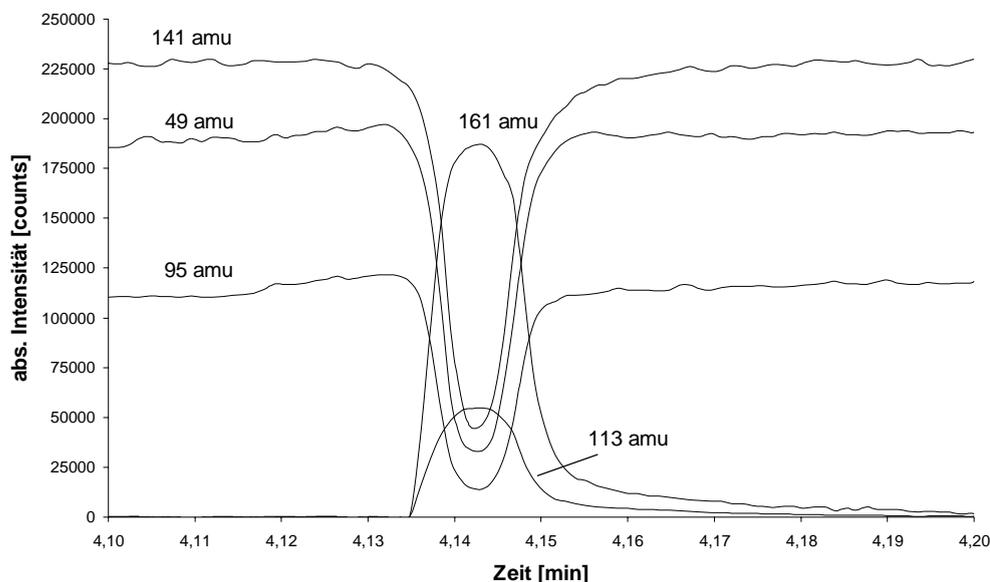


Abb. 5-63: Intensitätsverlauf der Ionen CH_3SH_2^+ (49 amu), $\text{C}_2\text{H}_7\text{S}_2^+$ (95 amu), $\text{C}_3\text{H}_9\text{S}_3^+$ (141 amu), $\text{C}_8\text{H}_{17}^+$ (113 amu) und $\text{C}_8\text{H}_{17}^+\cdots\text{CH}_3\text{SH}$ (161 amu) bei einer MFC-Einstellung von 20 %.

5.3.12 Nachweisgrenzen der H_2S -CI-MS

Zur Ermittlung von Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze wurden für jeden Fettalkohol (Octanol bis Octadecanol) zehn bis zwölf Kalibrierlösungen zwischen 0,001 % und 0,1 % (gelöst in Methanol) Massengehalt jeweils zehnmals, mit dem H_2S -CI-MS-System, vermessen. Zur Berechnung der Grenzwerte wurde die Kalibriergeradenmethode in Anlehnung an die DIN 32645 angewandt. In den Abb. 3-71 (Seite 113) und Abb. 5-64 bis 5-68 ist der Verlauf der Kalibriergeraden im Bereich der Nachweisgrenze dargestellt.

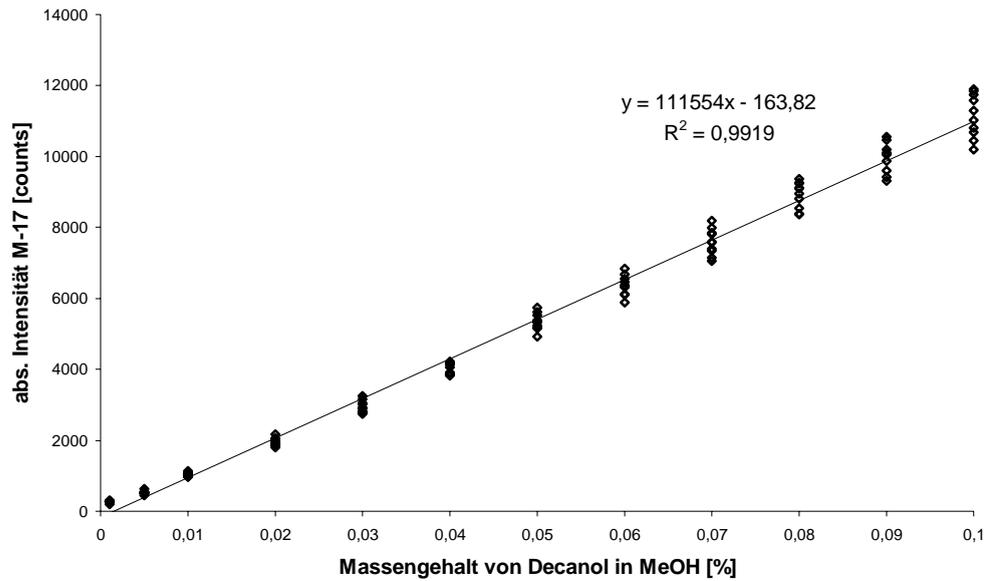


Abb. 5-64: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der NWG, EG und BG von Decanol (H₂S-CI-MS).

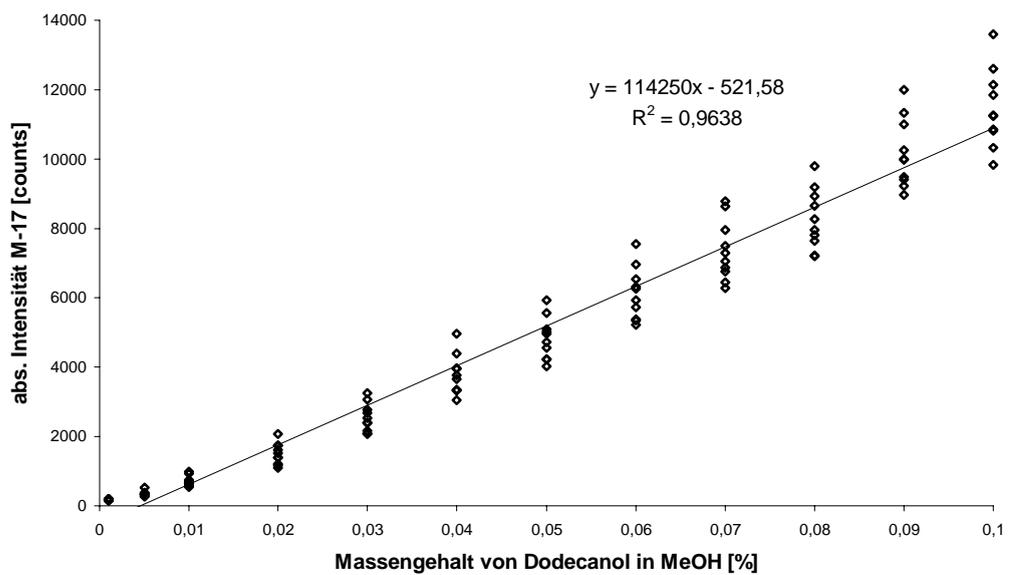


Abb. 5-65: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der NWG, EG und BG von Dodecanol (H₂S-CI-MS).

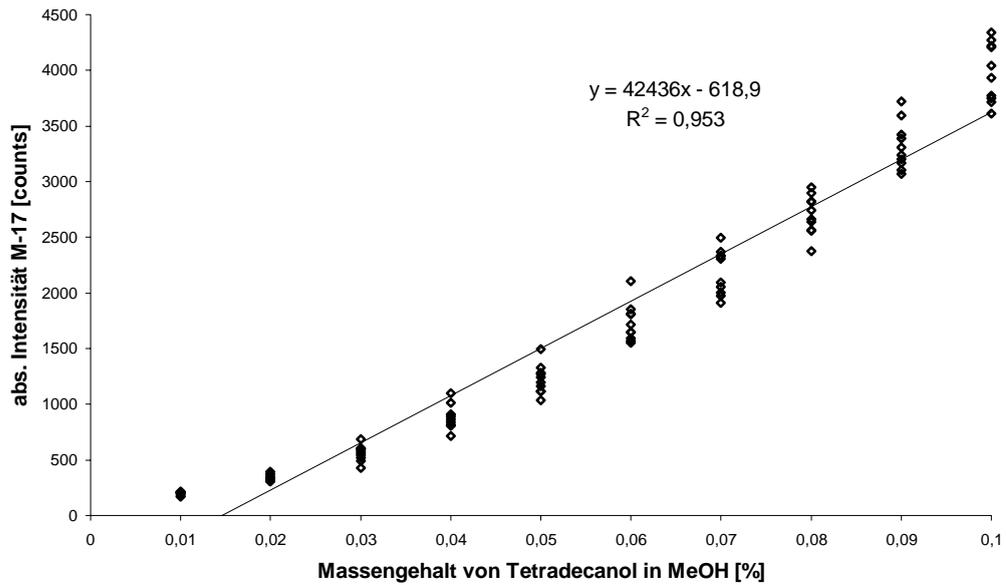


Abb. 5-66: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der NWG, EG und BG von Tetradeanol (H₂S-CI-MS).

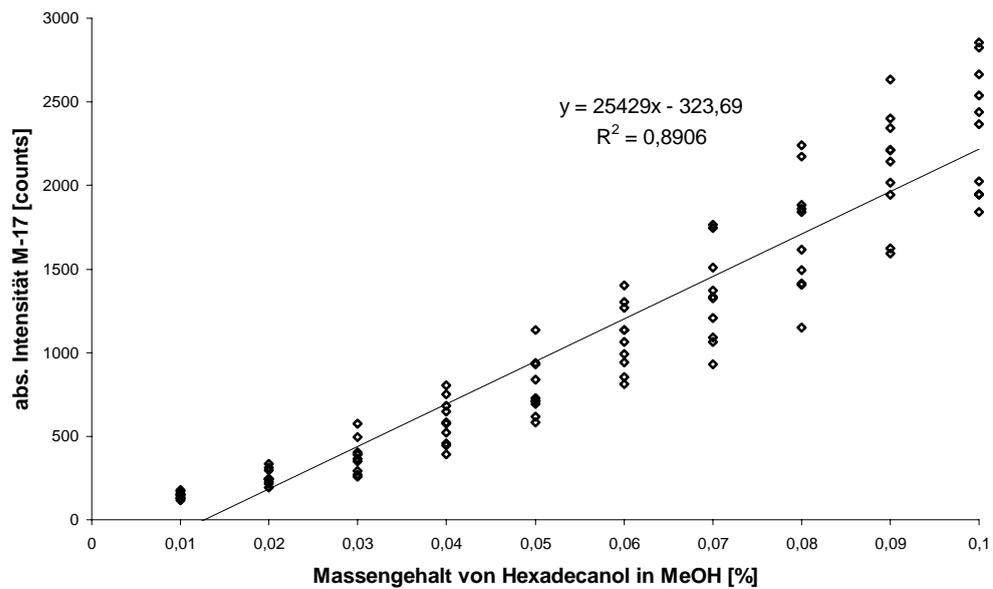


Abb. 5-67: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der NWG, EG und BG von Hexadecanol (H₂S-CI-MS).

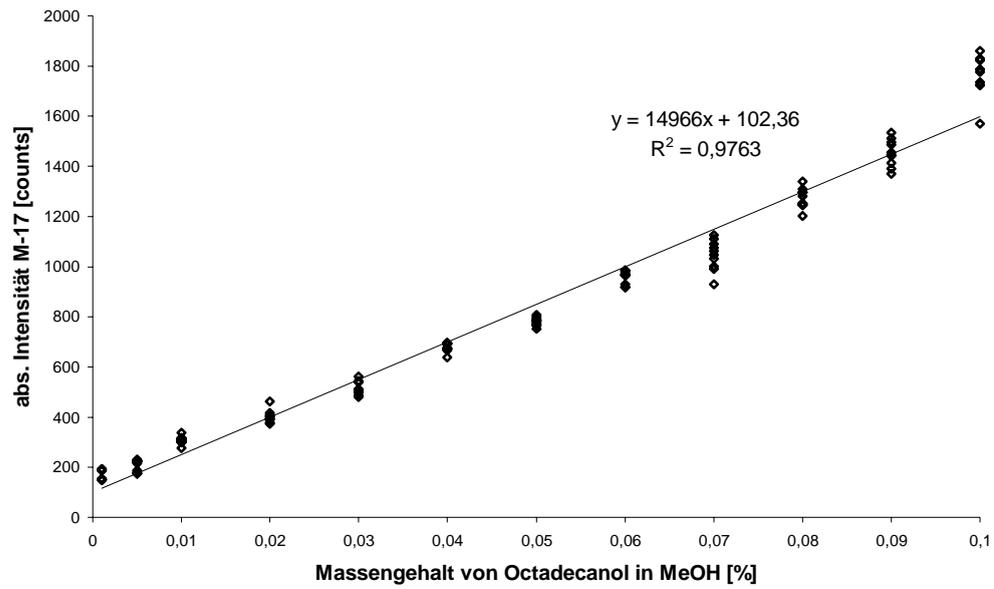


Abb. 5-68: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der NWG, EG und BG von Octadecanol (H_2S -CI-MS).

5.4 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1:	Kapillareinlaß. K: Kapillare (ID \approx 0,3 mm, Länge \approx 1 m); V: Ventil; O: Öffnung (10 - 20 μm) oder eine Sinterplatte; S: Vakuumschlauch (ID $>$ 5 mm); P: Rotationspumpe.	5
Abb. 1-2:	Vergleich von (a) Umfluß- und (b) Durchfluß-Konfiguration für Membraneinlässe.	7
Abb. 2-1:	Erforderlicher Einlaßdruck in Abhängigkeit von der Bodenzahl für unterschiedliche GC-Geschwindigkeiten.	12
Abb. 2-2:	Erforderliche Heizrate in Abhängigkeit von der Bodenzahl für unterschiedliche GC-Geschwindigkeiten.	13
Abb. 2-3:	Bodenhöhe H als Funktion der mittleren linearen Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} der Gleichung 2.13. Parameter: $d_s = 0$, Trägergas He 100 °C, $D_m = 0,2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $d_c = 0,1 \text{ mm}$, $p_o = 10^5 \text{ Pa}$, $k = 1$. Der Zahlenwert an jeder Kurve steht für die Säulenlänge in Meter.	17
Abb. 2-4:	Bodenhöhe H als Funktion der mittleren linearen Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} der Gleichung 2.10. Parameter wie in Abb. 2-3, zusätzlich: $d_s = 1 \mu\text{m}$, $D_s = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Der Zahlenwert an jeder Kurve steht für die Säulenlänge in Meter.	18
Abb. 2-5:	Reduzierte Bodenhöhe H/H_{\min} einer Dünnschichtsäule bei hohem Druck (a) und niedrigem Druck (b) als Funktion der reduzierten Strömungsgeschwindigkeit \bar{u}/\bar{u}_{\min} .	19
Abb. 2-6:	Verweildauer pro Boden Q als Funktion der mittleren linearen Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} der Gleichung 2.23. Parameter wie in Abb. 2-4. Der Zahlenwert an jeder Kurve steht für die Säulenlänge in Meter.	22
Abb. 2-7:	Bodenhöhe H und Purnell-Kriterium Q als Funktion der Flußrate F entsprechend Gleichungen 2.46 und 2.50. Parameter wie in Abb. 2-4 für eine Säulenlänge von 10 m.	29
Abb. 3-1:	Trennung einer typischen Fettalkoholmischung (technisches Produkt, Octanol bis Octadecanol) mit einer Kapillarsäule DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm); Lösungsmittel: Methanol; Trägergas: 0,65 bar Helium; Temperaturprogramm: 50 °C / 4 °C min^{-1} / 310 °C.	39
Abb. 3-2:	Vergleich der Heizraten des Siemens SiChromat 1.	41
Abb. 3-3:	Ausschnitt der Trennung einer Fettalkoholmischung (technisches Produkt, Octanol bis Octadecanol) mit einer Mikrokapillarsäule HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 μm); Injektion der unverdünnten Probe: 1 μl ; Split: 430 ml min^{-1} ; Trägergas: 3,00 bar Stickstoff; Temperaturprogramm: 75 °C bis 310 °C automatischer Heizvorgang.	41
Abb. 3-4:	Ermittelte Bodenhöhe als Funktion der mittleren linearen Strömungsgeschwindigkeit für Hexadecanol und eine HP-5-Säule (10 m x 0,10 mm x 0,10 μm); Temperatur: 220 °C; Split-Fluß: 450 ml min^{-1} .	42
Abb. 3-5:	Abhängigkeit der k -Werte vom mittleren Einlaßdruck; HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 μm); Trägergas: Stickstoff; Säulentemperatur: 220 °C; in aufsteigender Reihenfolge geradzählige Fettalkohole von Octanol bis Octadecanol.	44
Abb. 3-6:	Abhängigkeit der Bodenhöhe vom Split-Verhältnis; 1 mM Hexadecanol; HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 μm); Stickstoff 1,75 bar; Säulentemperatur: 220 °C; Injektionstemperatur: 340 °C.	45
Abb. 3-7:	Abhängigkeit der rel. Flächeneinheiten vom Split-Verhältnis; 1 mM Hexadecanol; HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 μm); Stickstoff 1,75 bar; Säulentemperatur: 220 °C; Injektionstemperatur: 340 °C.	46
Abb. 3-8:	Chromatogramm einer Octanol/Decanol-Mischung; Säule: Hewlett Packard HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 μm); Injektion: 0,2 μl unverdünnte Probe; Split: 430 ml min^{-1} ; Trägergas: 3,00 bar Stickstoff; Säulentemperatur: 140 °C.	47
Abb. 3-9:	Chromatogramm einer Octanol/Decanol-Mischung; Säule: Alltech AT-5 (5 m x 0,05 mm x 0,05 μm); Injektion: 0,2 μl unverdünnte Probe; Split: 850 ml min^{-1} ; Trägergas: 4,50 bar Stickstoff; Säulentemperatur: 140 °C.	48
Abb. 3-10:	Kalibrierung der Fettalkohole Octanol bis Octadecanol; Split: 320 ml min^{-1} ; Trennsäule: HP-5 (10 m x 0,1 mm x 0,1 μm).	50

- Abb. 3-11: Chromatogramme einer Realprobe aus der *Anlage 25 Kopf 1* vom 06.10.98 a) mit normaler Kapillarsäule DB-5 und b) mit Mikrokapillarsäule HP-5. 51
- Abb. 3-12: Trennung einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit einer Mikrokapillarsäule Optima- $\delta 3$ (a) bzw. Optima- $\delta 6$ (b) (10 m x 0,10 mm x 0,10 μm); Injektion: 0,5 μl unverdünnte Probe; Split: 750 : 1; Trägergas: 3,00 bar Helium; Temperaturprogramm: 75 °C / 70 °C min^{-1} / 110 °C / 55 °C min^{-1} / 150 °C / 45 °C min^{-1} / 310 °C. 53
- Abb. 3-13: Trennung einer Fettsäuremethylestermischung (Decan- bis Octadecansäuremethylester) mit einer Mikrokapillarsäule Optima- $\delta 3$ (a) bzw. Optima- $\delta 6$ (b) (10 m x 0,10 mm x 0,10 μm); Injektion: 0,5 μl unverdünnte Probe; Split: 750 : 1; Trägergas: 3,00 bar Helium; Temperaturprogramm: 75 °C / 70 °C min^{-1} / 110 °C / 55 °C min^{-1} / 150 °C / 45 °C min^{-1} / 310 °C. 53
- Abb. 3-14: Trennung einer (a) Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) und (b) Fettsäuremethylestermischung (Decan- bis Octadecansäuremethylester) mit einer Mikrokapillarsäule HP-WAX (10 m x 0,10 mm x 0,10 μm); Injektion: 0,5 μl unverdünnte Probe; Split: 750 : 1; Trägergas: 3,00 bar Helium; Temperaturprogramm: 75 °C / 70 °C min^{-1} / 110 °C / 55 °C min^{-1} / 150 °C / 45 °C min^{-1} / 260 °C. 54
- Abb. 3-15: Druck- und Temperaturprogramm für eine FFAP-Trennsäule. 55
- Abb. 3-16: Trennung einer Fettsäuremischung (Butansäure bis Octadecansäure) mit einer Mikrokapillarsäule CS-FS-FFAP-CB-0.1 (10 m x 0,10 mm x 0,10 μm); Injektion: 0,5 μl unverdünnte Probe; Split: 600 : 1; Trägergas: Helium; Druckprogramm: 3,0 bar, 2 min, mit 1,5 bar min^{-1} auf 6,5 bar; Temperaturprogramm: 75 °C, 65 °C min^{-1} , 220 °C. 56
- Abb. 3-17 Trennung eines Fettsäureschnitts Hexa-/Octadecansäure; a) mit normaler Kapillarsäule CS-FFAP und b) mit Mikrokapillarsäule CS-FS-FFAP-CB-0.1 (10 m x 0,10 mm x 0,10 μm); Injektion: Spritze 0,5 μl unverdünnte Probe; Split: 600 : 1; Trägergas: Helium; Druckprogramm: 3,0 bar / 2 min / 1,5 bar min^{-1} / 6,5 bar / 5,67 min; Temperaturprogramm: 75 °C / 65 °C min^{-1} / 220 °C / 7,77 min. 57
- Abb. 3-18: Querschnitt durch die Alltech-Multikapillarsäule. 57
- Abb. 3-19: H/\bar{u} -Kurven für Hexadecanol (Alltech SE-54 Multikapillarsäule 200°C). 58
- Abb. 3-20: Chromatogramm einer Fettalkoholmischung (Dodecanol bis Octadecanol) mit einer Alltech MC-5 (1 m x 0,20 μm); Injektion: 0,1 μl unverdünnte Probe; Split: 500 ml min^{-1} ; Trägergas: 3,00 bar Helium; Temperatur: 200 °C. 59
- Abb. 3-21: Dosierstößel (Siemens) für die Flüssiginjektion. 61
- Abb. 3-22: Chromatogramm einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) nach Standardstößeldosierung; Mikrokapillarsäule HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 μm). Injektion: 0,5 μl unverdünnte Probe, Dosierstößel; Split: 450 ml min^{-1} ; Trägergas: 3,00 bar Stickstoff; Temperaturprogramm: 75 °C bis 310 °C automatischer Heizvorgang. 61
- Abb. 3-23: Schematische Darstellung der Siemens Live-Dosierung. 62
- Abb. 3-24: Chromatogramm eines C8-Fettalkoholschnitts nach kombinierter Stößel- und Live-Dosierung; Mikrokapillarsäule HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 μm); Injektion: unverdünnte Probe; Split: 150 ml min^{-1} ; Trägergas: 3,00 bar Stickstoff; Temperaturprogramm: 140 °C. 62
- Abb. 3-25: Schematische Darstellung eines Injektors mit integrierter Stößel- und Live-Dosierung. 63
- Abb. 3-26: Chromatogramm einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) unter Verwendung eines Injektors mit integrierter Stößel- und Live-Dosierung; Mikrokapillarsäule HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 μm); Injektion: unverdünnte Probe; Split: 180 ml min^{-1} ; Trägergas: 3,00 bar Stickstoff; Temperaturprogramm: 75 °C bis 310 °C automatischer Heizvorgang. 64
- Abb. 3-27: Schematische Darstellung eines modifizierten HSGC-Injektors. 64
- Abb. 3-28: Chromatogramm einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) nach Injektion mit dem modifizierten HSGC-Injektor; Mikrokapillarsäule HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 μm); Injektion: unverdünnte Probe; Split: 180 ml min^{-1} ; Trägergas: 3,00 bar Stickstoff; Temperaturprogramm: 75 °C bis 310 °C automatischer Heizvorgang. 65
- Abb. 3-29: Schematische Darstellung eines Injektors mit kontinuierlicher Kapillardosierung. 66
- Abb. 3-30: Chromatogramm einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) unter Verwendung eines Injektors mit kontinuierlicher Kapillardosierung; Mikrokapillarsäule HP-5 (10 m x

0,10 mm x 0,10 μm); Injektion: unverdünnte Probe; Split: 50 ml min^{-1} ; Trägergas: 3,10 bar Stickstoff; Temperaturprogramm: 75 °C bis 310 °C automatischer Heizvorgang.	67
Abb. 3-31: Modifizierter Injektor zur Kapillardosierung.	68
Abb. 3-32: Änderung der prozentualen Peakfläche der Fettalkohole Octanol bis Octadecanol während der Equilibrierungsphase; 20 Injektionen in 300 min.	68
Abb. 3-33: Prozentuale Peakfläche der Fettalkohole Octanol bis Octadecanol bei wiederholter Injektion; 140 Injektionen in 35 h.	69
Abb. 3-34: Kontrollchromatogramm einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) nach 15000 Injektionen mit der Standardstößeldosierung; Mikrokapillarsäule HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 μm); Injektion: 0,5 μl unverdünnte Probe; Split: 450 ml min^{-1} ; Trägergas: 2,60 bar Stickstoff; Temperaturprogramm: 75 °C bis 310 °C automatischer Heizvorgang.	71
Abb. 3-35: Methan-CI-Massenspektrum einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit dem Finnigan MAT GCQ.	73
Abb. 3-36: Isobutan-CI-Massenspektrum einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit dem Finnigan MAT GCQ.	73
Abb. 3-37: Methan-CI-Massenspektrum einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit dem HP 5973 MSD.	74
Abb. 3-38: Isobutan-CI-Massenspektrum einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit dem HP 5973 MSD.	75
Abb. 3-39: Ammoniak-CI-Massenspektrum einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit dem HP 5973 MSD.	75
Abb. 3-40: EI-Massenspektrum von Octanol ($M = 130,2 \text{ g mol}^{-1}$).	77
Abb. 3-41: EI-Massenspektrum einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol).	79
Abb. 3-42: Methan-CI-Massenspektrum von Octanol ($M = 130 \text{ g/mol}$).	81
Abb. 3-43: Methan-CI-Massenspektrum einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol).	81
Abb. 3-44: Isobutan-CI-Massenspektrum von Octanol ($M = 130 \text{ g/mol}$).	83
Abb. 3-45: Isobutan-CI-Massenspektrum einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol).	84
Abb. 3-46: NH_3 -CI-Massenspektrum von Octanol ($M = 130 \text{ g/mol}$).	86
Abb. 3-47: NH_3 -CI-Massenspektrum einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol).	86
Abb. 3-48: Verlauf der absoluten Intensitäten der Signale $[\text{M}+18]^+$ und $[\text{M}+35]^+$ von Decanol über 700 Injektionen.	88
Abb. 3-49: Intensitätsverhältnis ($I_{\text{M}+18}/I_{\text{M}+35}$) von Decanol während einer Meßreihe mit 100 Injektionen.	89
Abb. 3-50: Intensität der $[\text{M}+18]^+$ -Signale einer Fettalkoholmischung in Abhängigkeit von der Temperatur der Ionenquelle (Mittelwerte).	90
Abb. 3-51: Intensität der $[\text{M}+35]^+$ -Signale einer Fettalkoholmischung in Abhängigkeit von der Temperatur der Ionenquelle (Mittelwerte).	91
Abb. 3-52: Intensitätsverhältnis $I_{\text{M}+18}/I_{\text{M}+35}$ der Fettalkohole Octanol bis Octadecanol in Abhängigkeit von der Temperatur der Ionenquelle (Mittelwerte).	91
Abb. 3-53: Intensität der $[\text{M}+18]^+$ - und $[\text{M}+35]^+$ -Signale von Decanol in Abhängigkeit vom NH_3 -CI-Gasfluß.	92
Abb. 3-54: Abhängigkeit von $\ln(I_{\text{M}+18})$ vom NH_3 -CI-Gasfluß (Fettalkoholgemisch: Octanol bis Octadecanol; Mittelwerte).	93
Abb. 3-55: Kalibriergerade von Octanol.	94
Abb. 3-56: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der NWG, EG und BG von Octanol.	96
Abb. 3-57: Stabilität des NH_3 -CI-MS-Systems über 5 Tage (Decanol-Kalibrierung).	98
Abb. 3-58: Abhängigkeit der abs. Intensität der Fettalkohol-Addukte ($\text{M}+18$) vom Split-Fluß des Stößelinjektors.	99

Abb. 3-59: Intensitätsanteile einer stoffmengenäquivalenten Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol).	99
Abb. 3-60: Intensitätsanteile einer massenäquivalenten Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol).	100
Abb. 3-61: Natürlicher Logarithmus der Response-Faktoren als Funktion der Kohlenstoffzahl der Fettalkohole einer stoffmengen- bzw. massenäquivalenten Mischung.	101
Abb. 3-62: Intensitätsverlauf der Ionen NH_4^+ (18 amu), N_2H_7^+ (35 amu), $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}\cdots\text{NH}_4^+$ (176 amu) und $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}\cdots\text{N}_2\text{H}_7^+$ (193 amu) bei einer MFC-Einstellung von 10 %.	102
Abb. 3-63: Intensitätsanteil der Ionen CH_3NH_3^+ (32 amu) und $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{H}^+$ (63 amu) in Abhängigkeit von der MFC-Einstellung.	104
Abb. 3-64: Intensitäten der Addukte $[\text{M}+32]^+$ einer stoffmengenäquivalenten Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) bei einer MFC-Einstellung für Monomethylamin von 2 % (SIM).	105
Abb. 3-65: Ionen des CH_3SH -Plasmas.	106
Abb. 3-66: CI-MS-Spektrum einer Fettalkoholmischung nach Abzug der CH_3SH -Plasmaionen.	107
Abb. 3-67: Ionen des H_2S -Plasmas.	109
Abb. 3-68: CI-MS-Spektrum einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit H_2S als Reaktandgas.	110
Abb. 3-69: Zeitliche Änderung der Zusammensetzung einer im offenen Kreislauf geförderten Fettalkoholmischung.	111
Abb. 3-70: Kalibrierung eines Zweikomponentengemisches von Hexa- und Octadecanol.	112
Abb. 3-71: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der NWG, EG und BG von Octanol (H_2S -CI-MS).	113
Abb. 3-72: Berechnete PA_{298} der Alkylverbindungen als Funktion der Kohlenstoffzahl n . (Legende: \square = diese Arbeit; \diamond = experimentelle Referenzwerte)	118
Abb. 3-73: Berechnete PA_{298} der Alkylverbindungen als Funktion des Quotienten $n/(n+1)$. (Legende: \square = diese Arbeit; \diamond = experimentelle Referenzwerte)	119
Abb. 3-74: Berechnete Konformation von protoniertem Decanol mit B3LYP/6-31+G(d,p).	123
Abb. 3-75: Berechnete Konformation von deprotoniertem Decanol mit B3LYP/6-31+G(d,p).	124
Abb. 3-76: Berechnete Ammonium-Affinitäten – ΔH_{298} der n -Alkohole als Funktion von $n/(n+1)$.	125
Abb. 3-77: Mit B3LYP/6-31+G(d,p) berechnete Strukturen der Ammonium-Addukte von a) Wasser, b) Methanol, c) Ethanol und d) Octadecanol (Bindungsabstände in Å).	126
Abb. 5-1: Abhängigkeit der k -Werte vom mittleren Einlaßdruck; Säule: HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 μm); Trägergas: Wasserstoff; Säulentemperatur: 220 °C; in aufsteigender Reihenfolge Werte für Octanol bis Octadecanol.	132
Abb. 5-2: Abhängigkeit der k -Werte vom mittleren Einlaßdruck; Säule: HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 μm); Trägergas: Helium; Säulentemperatur: 220 °C; in aufsteigender Reihenfolge Werte für Octanol bis Octadecanol.	132
Abb. 5-3: Bodenhöhe als Funktion der mittleren linearen Strömungsgeschwindigkeit für Hexadecanol und eine AT-5-Säule (5 m x 0,05 mm x 0,05 μm); Temperatur: 245 °C.	134
Abb. 5-4: Bodenhöhe als Funktion der mittleren linearen Strömungsgeschwindigkeit für Hexadecanol und eine SE-54-Säule (3 m x 0,03 mm x 0,03 μm); Temperatur: 245 °C.	135
Abb. 5-5: Chromatogramm einer Octanol/Decanol-Mischung; Säule: Capillaris SE-54 (3 m x 0,03 mm x 0,03 μm); Injektion: Spritze 0,2 μl ; Split: 500 ml min^{-1} ; Trägergas: 4,00 bar Stickstoff; Temperatur: 150 °C.	136
Abb. 5-6: Bodenhöhe als Funktion der mittleren linearen Strömungsgeschwindigkeit für Hexadecanol und eine SBP-5-Säule (2,5 m x 0,025 mm x 0,025 μm); Temperatur: 255 °C.	136
Abb. 5-7: Chromatogramm einer Octanol/Decanol-Mischung; Säule: Supelco SBP-5 (2,5 m x 0,025 mm x 0,025 μm); Injektion: Spritze 0,1 μl ; Split: 630 ml min^{-1} ; Trägergas: 4,00 bar Stickstoff; Temperatur: 160 °C.	137

- Abb. 5-8: Bodenhöhe als Funktion der mittleren linearen Strömungsgeschwindigkeit für Hexadecanol und eine SE-54-Säule (10 m x 0,03 mm x 0,03 μm); Temperatur: 255 °C. 138
- Abb. 5-9: Chromatogramm einer Octanol/Decanol-Mischung; Säule: Capillaris SE-54 (10 m x 0,03 mm x 0,03 μm); Injektion: Spritze 0,1 μl ; Split: 500 ml min^{-1} ; Trägergas: 30 bar Helium; Temperatur: 170 °C. 139
- Abb. 5-10: Chromatogramme einer Realprobe aus der *Anlage 25 Kopf 2* vom 06.10.1998 a) mit einer normalen DB-5-Kapillarsäule und b) mit einer HP-5-Mikrokapillarsäule. 140
- Abb. 5-11: Chromatogramme einer Realprobe aus der *Anlage 23 Kopf 2* vom 06.10.1998 a) mit einer normalen DB-5-Kapillarsäule und b) mit einer HP-5-Mikrokapillarsäule. 140
- Abb. 5-12: Chromatogramme einer Realprobe aus der *Anlage 23 Kopf 3* vom 06.10.1998 a) mit einer normalen DB-5-Kapillarsäule und b) mit einer HP-5-Mikrokapillarsäule. 141
- Abb. 5-13: Chromatogramme einer Realprobe aus der *Anlage 25 Sumpf* vom 06.10.1998 a) mit einer normalen DB-5-Kapillarsäule und b) mit einer HP-5-Mikrokapillarsäule. 142
- Abb. 5-14: Chromatogramme einer Realprobe aus der *Anlage 26 Kopf 3* vom 06.10.1998 a) mit einer normalen DB-5-Kapillarsäule und b) mit einer HP-5-Mikrokapillarsäule. 143
- Abb. 5-15: Trennung einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit einer Mikrokapillarsäule HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 μm). 144
- Abb. 5-16: Trennung einer Fettsäuremethylestermischung (Decan- bis Octadecansäuremethylester, Realprobe aus U2 Anlage 32) mit einer Mikrokapillarsäule HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 μm). 144
- Abb. 5-17: Trennung einer Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit der CS FS-FFAP-CB-0.1-Mikrokapillarsäule (10 m x 100 μm x 0,1 μm). 145
- Abb. 5-18: Trennung einer Fettsäuremethylestermischung (Decan- bis Octadecansäuremethylester, Realprobe aus U2 Anl. 32) mit der CS FS-FFAP-CB-0.1-Mikrokapillarsäule (10 m x 100 μm x 0,1 μm). 145
- Abb. 5-19: Änderung der Peakfläche [FE] der Fettalkohole Octanol bis Octadecanol während der Equilibrierungsphase; 20 Injektionen in 300 min. 147
- Abb. 5-20: Änderung der Peakfläche [FE] der Fettalkohole Octanol bis Octadecanol über 140 Injektionen. 147
- Abb. 5-21: Methan-CI-Massenspektrum der Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit einem Shimadzu QP-5050A. 149
- Abb. 5-22: Isobutan-CI-Massenspektrum der Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit einem Shimadzu QP-5050A. 149
- Abb. 5-23: Ammoniak-CI-Massenspektrum der Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit einem Shimadzu QP-5050A. 150
- Abb. 5-24: Methan-CI-Massenspektrum der Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit einem ThermoQuest Voyager. 150
- Abb. 5-25: Isobutan-CI-Massenspektrum der Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit einem ThermoQuest Voyager. 151
- Abb. 5-26: Ammoniak-CI-Massenspektrum der Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit einem ThermoQuest Voyager. 151
- Abb. 5-27: Isobutan-CI-Massenspektrum der Fettalkoholmischung (Octanol bis Octadecanol) mit einem Varian Saturn 2000. 152
- Abb. 5-28: EI-Massenspektrum von Decanol ($M = 158,3 \text{ g mol}^{-1}$). 153
- Abb. 5-29: EI-Massenspektrum von Dodecanol ($M = 186,3 \text{ g mol}^{-1}$). 153
- Abb. 5-30: EI-Massenspektrum von Tetradecanol ($M = 214,4 \text{ g mol}^{-1}$). 154
- Abb. 5-31: EI-Massenspektrum von Hexadecanol ($M = 242,4 \text{ g mol}^{-1}$). 154
- Abb. 5-32: EI-Massenspektrum von Octadecanol ($M = 270,5 \text{ g mol}^{-1}$). 155
- Abb. 5-33: Methan-CI-Massenspektrum von Decanol ($M = 158 \text{ g mol}^{-1}$). 156
- Abb. 5-34: Methan-CI-Massenspektrum von Dodecanol ($M = 186 \text{ g mol}^{-1}$). 156

Abb. 5-35: Methan-CI-Massenspektrum von Tetradecanol ($M = 214 \text{ g mol}^{-1}$).	157
Abb. 5-36: Methan-CI-Massenspektrum von Hexadecanol ($M = 242 \text{ g mol}^{-1}$).	157
Abb. 5-37: Methan-CI-Massenspektrum von Octadecanol ($M = 270 \text{ g mol}^{-1}$).	158
Abb. 5-38: Isobutan-CI-Massenspektrum von Decanol ($M = 158 \text{ g mol}^{-1}$).	158
Abb. 5-39: Isobutan-CI-Massenspektrum von Dodecanol ($M = 186 \text{ g mol}^{-1}$).	159
Abb. 5-40: Isobutan-CI-Massenspektrum von Tetradecanol ($M = 214 \text{ g mol}^{-1}$).	159
Abb. 5-41: Isobutan-CI-Massenspektrum von Hexadecanol ($M = 242 \text{ g mol}^{-1}$).	160
Abb. 5-42: Isobutan-CI-Massenspektrum von Octadecanol ($M = 270 \text{ g mol}^{-1}$).	160
Abb. 5-43: Ammoniak-CI-Massenspektrum von Decanol ($M = 158 \text{ g mol}^{-1}$).	161
Abb. 5-44: Ammoniak-CI-Massenspektrum von Dodecanol ($M = 186 \text{ g mol}^{-1}$).	161
Abb. 5-45: Ammoniak-CI-Massenspektrum von Tetradecanol ($M = 214 \text{ g mol}^{-1}$).	162
Abb. 5-46: Ammoniak-CI-Massenspektrum von Hexadecanol ($M = 242 \text{ g mol}^{-1}$).	162
Abb. 5-47: Ammoniak-CI-Massenspektrum von Octadecanol ($M = 270 \text{ g mol}^{-1}$).	163
Abb. 5-48: Verlauf der Intensitätsanteile der (M_{10+18})- und (M_{10+35})-Signale.	163
Abb. 5-49: Intensitätsverhältnis (I_{M+18}/I_{M+35}) von Decanol über 5 Meßreihen mit je 100 Injektionen bei Verwendung des Shimadzu QP-5050A.	164
Abb. 5-50: Kalibriergerade von Decanol.	165
Abb. 5-51: Kalibriergerade von Dodecanol.	166
Abb. 5-52: Kalibriergerade von Tetradecanol.	167
Abb. 5-53: Kalibrierfunktion von Hexadecanol.	168
Abb. 5-54: Kalibrierfunktion von Octadecanol.	169
Abb. 5-55: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der NWG, EG und BG von Decanol (NH_3 -CI-MS).	170
Abb. 5-56: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der NWG, EG und BG von Dodecanol (NH_3 -CI-MS).	170
Abb. 5-57: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der NWG, EG und BG von Tetradecanol (NH_3 -CI-MS).	171
Abb. 5-58: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der NWG, EG und BG von Hexadecanol (NH_3 -CI-MS).	171
Abb. 5-59: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der NWG, EG und BG von Octadecanol (NH_3 -CI-MS).	172
Abb. 5-60: Vergleich der experimentellen und berechneten Intensitätsverläufe der Ionen NH_4^+ (18 amu), N_2H_7^+ (35 amu), $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}\cdots\text{NH}_4^+$ (176 amu) und $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}\cdots\text{N}_2\text{H}_7^+$ (193 amu) bei einer MFC-Einstellung von 10 %. (Legende: o = experimentelle Werte; + = berechnete Werte)	174
Abb. 5-61: Intensitätsverlauf der Ionen CH_3NH_3^+ (32 amu), $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{H}^+$ (63 amu) und $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}\cdots\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ (190 amu) bei einer MFC-Einstellung von 2 %.	175
Abb. 5-62: EI-Massenspektrum von Methanthiol (NIST-Datenbank).	176
Abb. 5-63: Intensitätsverlauf der Ionen CH_3SH_2^+ (49 amu), $\text{C}_2\text{H}_7\text{S}_2^+$ (95 amu), $\text{C}_3\text{H}_9\text{S}_3^+$ (141 amu), $\text{C}_8\text{H}_{17}^+$ (113 amu) und $\text{C}_8\text{H}_{17}^+\cdots\text{CH}_3\text{SH}$ (161 amu) bei einer MFC-Einstellung von 20 %.	177
Abb. 5-64: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der NWG, EG und BG von Decanol (H_2S -CI-MS).	178
Abb. 5-65: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der NWG, EG und BG von Dodecanol (H_2S -CI-MS).	178
Abb. 5-66: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der NWG, EG und BG von Tetradecanol (H_2S -CI-MS).	179
Abb. 5-67: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der NWG, EG und BG von Hexadecanol (H_2S -CI-MS).	179
Abb. 5-68: Kalibrierfunktion für die Bestimmung der NWG, EG und BG von Octadecanol (H_2S -CI-MS).	180

5.5 Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1:	Protonenaffinitäten einiger Reaktandgase und ausgewählter organischer Verbindungen	32
Tab. 3-1:	Säulencharakteristika.	38
Tab. 3-2:	Mit Hilfe der Software „GC Method Translator“ ermittelte Parameter für eine Fast-GC-Trennsäule (Geschwindigkeitszunahme: Faktor 8).	40
Tab. 3-3:	Parameter der Kurven in Abb. 3-4 für Hexadecanol bei 220°C; Säule: HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 µm).	43
Tab. 3-4:	<i>k</i> -Werte der Fettalkohole (Octanol bis Octadecanol) im Bereich von 1 - 3 bar Helium; 220 °C.	44
Tab. 3-5:	Vergleich der <i>B</i> -Koeffizienten für verschiedene Trennsäulen; Trägergas: Stickstoff.	49
Tab. 3-6:	Vergleich der verwendeten Kapillarsäulen (<i>Anlage 25 Kopf 1</i> vom 06.10.98).	51
Tab. 3-7:	Retentionszeiten [min] der Fettsäuren, Fettalkohole und Fettsäuremethylester; Mikrokapillarsäule CS-FS-FFAP-CB-0.1 (10 m x 0,10 mm x 0,10 µm).	56
Tab. 3-8:	Ermittelte Kenngrößen bei wiederholter Injektion.	70
Tab. 3-9:	Gegenüberstellung von Erwartungs- und Meßwerten der Fettalkoholmischung.	70
Tab. 3-10:	Ausgewählte GC-Massenspektrometer.	72
Tab. 3-11:	Ausgewählte Fragmentationen des EI-Massenspektrums von Octanol.	77
Tab. 3-12:	Typische Massendifferenzen zum Molekülion im oberen Massenbereich der Fettalkohole (Masse in amu).	78
Tab. 3-13:	Molare Massen der [M+18] ⁺ -, [M+35] ⁺ - und [M+52] ⁺ -Addukte der Fettalkohole.	87
Tab. 3-14:	Verfahrenskenngrößen der Fettalkohol-Bestimmung.	95
Tab. 3-15:	Verfahrenskenngrößen der Fettalkohole aus Kalibriermessungen im Bereich der Nachweisgrenze.	97
Tab. 3-16:	Ermittelte Intensitätsanteile, relative Standardabweichung und Response-Faktoren einer stoffmengen- und massenäquivalenten Fettalkoholmischung.	100
Tab. 3-17:	Gehaltsbestimmung der stoffmengenäquivalenten Mischung mit Hilfe der Response-Funktion für die massenäquivalente Mischung.	101
Tab. 3-18:	Überblick über die möglichen Quasimolekülionen der Fettalkohole.	108
Tab. 3-19:	Verfahrenskenngrößen der Fettalkohol-Bestimmung.	113
Tab. 3-20:	Vergleich der berechneten Protonenaffinitäten mit G3 und B3LYP (kJ mol ⁻¹).	116
Tab. 3-21:	Protonenaffinitäten von n-Alkylaminen, n-Alkylthiolen und n-Alkoholen (kJ mol ⁻¹).	117
Tab. 3-22:	Berechnete Parameter der Gleichung 3.101 für n-Alkylamine, n-Alkylthiole und n-Alkohole (kJ mol ⁻¹).	119
Tab. 3-23:	Berechnete Aziditätsenthalpien von Aminen und Thiolen mit G3 (kJ mol ⁻¹).	121
Tab. 3-24:	Berechnete Bindungslängen H-X (Å) von NH ₃ , H ₂ S und H ₂ O mit G3.	121
Tab. 3-25:	Berechnete Energien der Protonierung und Konformationsänderung von Decanol, Decanthiol und Decylamin (in kJ mol ⁻¹).	122
Tab. 3-26:	Berechnete Gasphasen-Aciditäten der gefalteten und ungefalteten Form von Butanol und Decanol (kJ mol ⁻¹).	123
Tab. 3-27:	Ammonium-Affinitäten von n-Alkoholen und H ₂ O (-Δ <i>H</i> in kJ mol ⁻¹).	125
Tab. 5-1:	Relative Peakflächen der Fettalkohole (Octanol bis Octadecanol, bezogen auf Hexanol) in Abhängigkeit vom Split-Fluß; HP-5 (10 m x 0,10 mm x 0,10 µm); Stickstoff 1,75 bar, Säulentemperatur: 220 °C; Injektionstemperatur: 340 °C.	133
Tab. 5-2:	Parameter der Kurven in Abb. 5-3; Hexadecanol bei 245°C; Säule: AT-5 (5 m x 0,05 mm x 0,05 µm).	134

Tab. 5-3:	Parameter der Kurven in Abb. 5-4; Hexadecanol bei 245°C; Säule: SE-54 (3 m x 0,03 mm x 0,03 µm).	135
Tab. 5-4:	Parameter der Kurven in Abb. 5-6; Hexadecanol bei 255°C; Säule: SBP-5 (2,5 m x 0,025 mm x 0,025 µm).	137
Tab. 5-5:	Parameter der Kurven in Abb. 5-8; Hexadecanol bei 255°C; Säule: SE-54 (10 m x 0,03 mm x 0,03 µm).	138
Tab. 5-6:	Vergleich der verwendeten Kapillarsäulen (Realprobe aus <i>Anlage 25 Kopf 2</i> vom 06.10.1998).	140
Tab. 5-7:	Vergleich der verwendeten Kapillarsäulen (Realprobe aus <i>Anlage 23 Kopf 2</i> vom 06.10.1998).	141
Tab. 5-8:	Vergleich der verwendeten Kapillarsäulen (Realprobe aus <i>Anlage 23 Kopf 3</i> vom 06.10.1998).	141
Tab. 5-9:	Vergleich der verwendeten Kapillarsäulen (Realprobe aus <i>Anlage 25 Sumpf</i> vom 06.10.1998).	142
Tab. 5-10:	Vergleich der verwendeten Kapillarsäulen (Realprobe aus <i>Anlage 26 Kopf 3</i> vom 06.10.1998).	143
Tab. 5-11:	Verfahrenskenngrößen der Bestimmung von Octanol.	165
Tab. 5-12:	Verfahrenskenngrößen der Bestimmung von Decanol.	166
Tab. 5-13:	Verfahrenskenngrößen der Bestimmung von Dodecanol.	166
Tab. 5-14:	Verfahrenskenngrößen der Bestimmung von Tetradecanol.	167
Tab. 5-15:	Verfahrenskenngrößen der Bestimmung von Hexadecanol bis zu einem Massengehalt von 57,42 %.	169
Tab. 5-16:	Verfahrenskenngrößen der Bestimmung von Octadecanol bis zu einem Masengehalt von 80 %.	169

6 Literatur

- 1 Lynch, T., The Development of At-Line GC in the Petrochemical Industry, *Chromatography and Separation Technology* **1999**, 8, 4-8
- 2 Koch, K. H.: *Industrielle Prozeßanalytik*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, **1997**
- 3 Peters, A., Klemp, M., Puig, L., Rankin, C., Sacks, R., Instrumentation and Strategies for High-Speed Gas Chromatography, *Analyst* **1991**, 116, 1313-1320
- 4 Capillary Columns with an Internal Diameter of 100 Micrometer, *Chrompack News* **1983**, 10 (5), 5
- 5 Chrompack Forum – High Speed Gas Chromatography on Capillary Columns with Greatly Reduced Inner Diameters, *Chrompack News* **1983**, 10 (1), 8-9
- 6 Smits, R., Gummersbach, J., How the Chrompack 0.15 mm I.D. Capillary Columns Became Standard Technology in the Laboratories of BASF Antwerp N.V., *Chrompack News* **1998**, 2, 6-7
- 7 de Zeeuw, J., Vonk, N., Smits, R., Gummersbach, J., Efficient and Fast Analysis of a Wide Range of Chemical Products Using a Nonpolar 0.15-mm-I.D. Capillary Column, *International Laboratory News* **1999**, 29 (3A), 28-30
- 8 Melzer, W., Jaenicke, D., „Prozeßanalytik“ in *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1980**, Bd. 5, 891-944
- 9 Proot, M., Sandra, P., High-Speed Capillary GC on 10 m x 100 µm I.D. FSOT Columns, *Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications* **1986**, 9, 618-623
- 10 Giddings, J. C., Elementary Theory of Programmed Temperature Gas Chromatography, *Journal of Chemical Education* **1962**, 39, 569-573
- 11 Blumberg, L. M., Klee, S. M., Method Translation and Retention Time Locking in Partition GC, *Analytical Chemistry* **1998**, 70, 3828-3839
- 12 EZ-Flash™ von Thermedics Detection Inc., Patentiertes GC-Upgrade-Kit: US-Patent 5,589,630, „Fast gas chromatography method, apparatus and applications“, **1996**
- 13 MacDonald, S. J., Wheeler, D., Fast GC Temperature Programming – Part 2: Resistive Heating with Conventional GCs, *American Laboratory* **1998**, November, 27-40
- 14 Sacks, R., Smith, H., Nowak, M., High-Speed Gas Chromatography – Emerging Technologies Have Made High-Speed GC Practical and Useful for an Increasing Range of Applications, *Analytical Chemistry – Analytical Chemical News & Features* **1998**, 70, 29A-37A
- 15 GC Accelerator™ von Chromatofast, Patentiertes Injektionsystem: US-Patent 5,547,497, „Apparatus for gas chromatography“, **1996**
- 16 Gerhards, P., Bestimmung von Fettsäuremethylestern mit Fast GC/MS, *GIT Labor-Fachzeitschrift* **1998**, 9, 891-893
- 17 Phillips, J. B., Zhang, L., Venkatramani, C. J., Increasing the Speed of Separation by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography, *Proc. 15th International Symposium on Capillary Chromatography* **1993**, 744-749
- 18 Cooke, W. S., Multicapillary Columns: An Idea Whose Time Has Come, *Today's Chemist at Work* **1996**, 5 (1), 16-20
- 19 Heger, H. J., Zimmermann, R., Dorfner, R., Beckmann, M., Griebel, H., Kettrup, A., Boesl, U., On-Line Emission Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons down to pptv Concentration Levels in the Flue Gas of an Incineration Pilot Plant with a Mobile Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer, *Analytical Chemistry* **1999**, 71, 46-57
- 20 Arpino, P., Coupling Techniques in LC/MS and SFC/MS, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **1990**, 337, 667-685
- 21 Heinze, E., Mass Spectrometry for On-Line Monitoring of Biotechnological Processes, *Advances in Biochemical Engineering* **1987**, 35, 2-45

- 22 Nicholas, P., Process and Environmental Monitoring Using Mass Spectrometry, *Spectroscopy* **1991**, 6 (9), 36-45
- 23 Carlin, T. J., Freiser, B. S., Pulsed Valve Addition of Collision and Reagent Gases in Fourier Transform Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry* **1983**, 55, 571-574
- 24 Emary, W. B., Kaiser, R. E., Kenttämä, H. I., Cooks, R. G., Pulsed Gas Introduction Into Quadrupole Ion Traps, *Journal of the American Society of Mass Spectrometry* **1990**, 1 (4), 308-311
- 25 Bohátka, S., Langer, G., Szilágyi, J., Berecz, I., Gas Concentration Determination in Fermentors with Quadrupole Mass Spectrometer, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* **1983**, 48, 277-282
- 26 Kenny, D. V., Silvon, L. E., *Proceedings of the 38th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, Tucson, AZ, **1990**, 679-681
- 27 Hoch, G., Kok, B., A Mass Spectrometer Inlet System for Sampling Gases Dissolved in Liquid Phases, *Archives of Biochemistry and Biophysics* **1963**, 101, 160-170
- 28 Kotiaho, T., Lauritzen, F. R., Choudhury, T. K., Cooks, R. G., Tsao, G. T., Membrane Introduction Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry* **1991**, 63, 875A - 883A
- 29 Bohátka, S., Degn, H., Continuous Measurement of Water in Organic Solution by Membrane-Inlet Mass Spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1991**, 5, 433-438
- 30 Degn, H., Bohátka, S., Lloyd, D., Enzyme Activity in Organic Solvent as a Function of Water Activity Determined by Membrane Inlet Mass Spectrometry, *Biotechnology Techniques* **1992**, 6, 161-164
- 31 Kotiaho, T., Hayward, M. J., Cooks, R. G., Direct Determination of Chlorination Products of Organic Amines Using Membrane Introduction Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry* **1991**, 63, 1794-1798
- 32 Kotiaho, T., Lister, A. K., Hayward, J., Cooks, R. G., On-line Monitoring of Chloramine Reactions By Membrane Introduction Mass Spectrometry, *Talanta* **1991**, 38, 195-200
- 33 Bier, M. E., Cooks, R., A Membrane Interface for the Selective Introduction of Volatile Compounds Directly into the Ionization Chamber of a Mass Spectrometer, *Analytical Chemistry* **1987**, 59, 597-601
- 34 Dougherty, R. C., de Kanel, J., Solution Introduction Mass Spectrometry: A Simple Alternative to Desorption Techniques, *Analytical Chemistry* **1984**, 56, 2977-2979
- 35 Brodbelt, J. S., Willis, R. S., Chowdhury, A. K., Inverse Sampling Valve Interface for On-Line Process Monitoring with a Mass Spectrometer, *Analytical Chemistry* **1992**, 64, 827-829
- 36 Bohátka, S., Futó, I. Gál, J., Langer, G., Molnár, J., Paál, A., Pintér, G., Simon, M., Szádai, J., Szekely, G., Szilágyi, J., Quadrupole Mass Spectrometer System for Fermentation Monitoring, *Vacuum* **1993**, 44, 669-672
- 37 Zimmermann, R., Heger, H. J., Dorfner, R., Boesl, U., Kettrup, A., Resonance Enhanced Laser Mass Spectrometry for Process- and Environmental-Analysis: Applications and Perspectives, *Resonance Ionization Spectroscopy: Ninth International Symposium* **1998**, 454, 59-64
- 38 Bauer, S. J., Cooks, R. G., Performance of an Ion Trap Mass Spectrometer Modified to Accept a Direct Insertion Membrane Probe in Analysis of Low Level Pollutants in Water, *Talanta* **1993**, 40, 1031-1036
- 39 van de Leur, R. H. M., Schellingerhout, A. J. G., Mooij, J. E., Tuinstra, F., Mass-Spectrometer-Controlled Fabrication of Si/Ge Superlattices, *Applied Physics Letters* **1988**, 52, 1005-1007
- 40 Hormann, I., Traitler, H., Aeschlimann, J., A Fatty Acid Methyl Ester (FAMES) Analyzer, *Journal of High Resolution Chromatography* **1989**, 12, 308-315
- 41 Desty, D. H., Goldup, A., Swanton, W. T., in Brenner, N., Callen, J. E., Weiss, M. D. (Eds.) *Gas Chromatography*, Lansing Symposium 1961, Academic Press, New York, **1962**, 105-135
- 42 Knox, J. H., Saleem, M., Kinetic Conditions for Optimum Speed and Resolution in Column Chromatography, *Journal of Chromatographic Science* **1969**, 7, 614-622
- 43 Giddings, J. C., Theory of Minimum Time Operation in Gas Chromatography, *Analytical Chemistry* **1962**, 34, 314-319
- 44 Desty, D. H., „Capillary Columns: Trials, Tribulations and Triumphs“ in J. C. Giddings and R. A. Keller

- (Eds.) *Advances in Chromatography*, Vol. 1, Marcel Dekker, New York **1965**, 199-228
- 45 Golay, M. J. E., in Coates, V., Noebels, H., Fagerson, I., (Eds.) *Gas Chromatography*, New York, Academic Press, **1958**, 1-13
- 46 Gaspar, G., Arpino, P., Guiochon, G., Study in High Speed Gas Chromatography – I. Injections of Narrow Sample Plugs, *Journal of Chromatographic Science* **1977**, 15, 256-261
- 47 Gaspar, G., Arpino, P., Vidal-Madjar, C., Guiochon, G., Influence of Instrumental Contributions on the Apparent Column Efficiency in High Speed Gas Chromatography, *Analytical Chemistry* **1978**, 50, 1512-1518
- 48 Sternberg, J. C., “Extracolumn Contributions to Chromatographic Band Broadening” in Giddings, J. C. and Keller, R. A. (Eds.) *Advances in Chromatography*, Vol. 2, Marcel Dekker, New York **1966**, 205-270
- 49 Desty, D. H., The Origination, Development and Potentialities of Glass Capillary Column, *Chromatographia* **1975**, 8, 452-455
- 50 Jennings, W. (Ed.), *Gas Chromatography with Glass Capillary Columns*, Academic Press, New York, **1980**
- 51 Jonker, R. J., Poppe, H., Huber, J. F. K., Improvement of Speed of Separation in Packed Column Gas Chromatography, *Analytical Chemistry* **1982**, 54, 2447-2456
- 52 van Es, A., Janssen, J., Bally, R., Cramers, C., Rijks, J., Sample Introduction in High Speed Capillary Gas Chromatography; Input Band Width and Detection Limits, *Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications* **1987**, 10, 273-279
- 53 Cramers, C. A., Leclercq, P. A., Consideration On Speed of Separation, Detection, and Identification Limits in Capillary GC and GC/MS, *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry* **1988**, 20, 117-148
- 54 Cramers, C. A., Leclercq, P. A., Strategies for Speed Optimisation in Gas Chromatography: An Overview, *Journal of Chromatography A* **1999**, 842, 3-13
- 55 Cramers, C. A., Janssen, H.-G., van Deursen, M. M., Leclercq, P. A., High-Speed Gas Chromatography: An Overview of Various Concepts, *Journal of Chromatography A* **1999**, 856, 315-329
- 56 Sandra, P., Fast Capillary Gas Chromatography, *LC-GC* **1987**, 5, 234-246
- 57 Steenacker, D., Sandra, P., Capillary GC on 50 Micrometer I.D. Columns Coated with Thick Film. Theory and Selected Practical Results, *Journal of High Resolution Chromatography* **1995**, 18, 77-82
- 58 Akard, M., Sacks, R., High-Speed GC Air Monitor Using Cryointegration for Sample Collection, *Journal of Chromatographic Science* **1994**, 32, 499-505
- 59 Akard, M., Sacks, R., Separation Windows Diagrams for High-Speed GC, *Analytical Chemistry* **1995**, 67, 2733-2737
- 60 Blumberg, L. M., Theory of Fast Capillary Gas Chromatography – Part 1: Column Efficiency, *Journal of High Resolution Chromatography* **1997**, 20, 597-604
- 61 Blumberg, L. M., Theory of Fast Capillary Gas Chromatography – Part 2: Speed of Analysis, *Journal of High Resolution Chromatography* **1997**, 20, 679-687
- 62 Blumberg, L. M., Theory of Fast Capillary Gas Chromatography – Part 3: Column Performance vs. Gas Flow Rate, *Journal of High Resolution Chromatography* **1999**, 22, 403-413
- 63 Blumberg, L. M., Theory of Fast Capillary Gas Chromatography – Part 4: Column Performance vs. Liquid Film Thickness, *Journal of High Resolution Chromatography* **1999**, 22, 501-508
- 64 van Deemter, J. J., Zuiderweg, F. C., Klinkenberg, A., Longitudinal Diffusion and Resistance to Mass Transfer as Causes of Nonideality in Chromatography, *Chemical Engineering Science* **1956**, 5, 271-289
- 65 Golay, M. J. E., in Desty, D. H. (Ed.) *Gas Chromatography* (Amsterdam Symposium 1958), Butterworth, London, **1958**, 1-16
- 66 Stewart, G. H., Seager, S. L., Giddings, J. C., Influence of Pressure Gradients on Resolution in Gas Chromatography, *Analytical Chemistry* **1959**, 31, 1738
- 67 Giddings, J. C., Seager, S. L., Stucki, L. R., Stewart, G. H., Plate Height in Gas Chromatography, *Analytical Chemistry* **1960**, 32, 867-870

- 68 Giddings, J. C. (Ed.), *Unified Separation Science*, Wiley & Sons, Inc., New York, **1991**
- 69 James, A. T, Martin, A. J. P., Gas-liquid Partition Chromatography: the Separation and Micro-estimation of Volatile Fatty Acids from Formic Acid to Dodecanoic Acid, *The Biochemical Journal* **1952**, *50*, 679-690
- 70 Blumberg, L. M., Relations between Pneumatic Parameters of Ideal Gas in a Column with Uniform Permeability, *Chromatographia* **1995**, *41*, 15-22
- 71 Fuller, E. N., Giddings, J. C., A Comparison of Methods for Predicting Gaseous Diffusion Coefficients, *Journal of Gas Chromatography* **1965**, *3* (7), 222-227
- 72 Wolfram, S., *The Mathematica Book*, 4th ed. Wolfram Media/Cambridge University Press, **1999**.
- 73 Scott, R. P. W., Hazeldean, G. S. F., in *Gas Chromatography 1960*, Scott, R. P. W. (Ed.), Butterworth, **1960**, 144-161
- 74 Purnell, J. H., The Development of Highly Efficient Gas-Liquid Chromatographic Columns, *Annals of the New York Academy of Science* **1952**, *72*, 592-605
- 75 Purnell, J. H. (Ed.), *Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, Inc., New York , **1962**
- 76 Martin, A. J. P., Synge, R. L. M., A New Form of Chromatogram Employing Two Liquid Phases, *The Biochemical Journal* **1941**, *35*, 1358-1368
- 77 Bristow, P. A., Knox, J. H., Standardization of Test Conditions for High Performance Liquid Chromatography Columns, *Chromatographia* **1977**, *10*, 279-289
- 78 Knox, J. H., Practical Aspects of LC Theory, *Journal of Chromatographic Science* **1977**, *15*, 352-364
- 79 Blumberg, L. M., Flow Rate and Velocity of Ideal Gas in a Capillary Column with Uniform Permeability, *Journal of High Resolution Chromatography* **1999**, *22*, 213-216
- 80 Beckey, H. D., Schulten, H. R., Felddesorptions-Massenspektrometrie, *Angewandte Chemie* **1975**, *87*, 425-460
- 81 Macfarlane, R D., Torgerson, D. F., Californium-252 Plasma Desorption Mass Spectroscopy – Nuclear Particles are used to Probe Biomolecules, *Science* **1976**, *191*, 920-925
- 82 Munson, M. S. B., Field, F. H., Chemical Ionization Mass Spectrometry. – I. General Introduction, *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*, 2621-2630
- 83 Richter, W. J., Schwarz, H., Chemische Ionisation – ein stark Bedeutung gewinnendes massenspektrometrisches Analysenverfahren, *Angewandte Chemie* **1978**, *90*, 449-469
- 84 Aue, D. H., Bowers, M. T. (Ed.), „Stabilities of positive ions from equilibrium gas-phase basicity measurements“ in *Gas Phase Ion Chemistry*, Academic Press, **1979**, 1-51
- 85 Hunter, E. P. L., Lias, S. G., Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1998**, *27*, 413-656
- 86 Harrison, A. G., *Chemical Ionisation Mass Spectrometry*, CRC Press, Inc. Boca Raton, **1983**
- 87 Budzikiewicz, H., „Massenspektroskopie organischer Verbindungen – Ionisierungsverfahren“ in „*Analytiker-Taschenbuch*“, Band 3, Springer-Verlag, **1983**, 167-185
- 88 NIST Webbook, <http://webbook.nist.gov/chemistry>; Hunter, E. P.; Lias, S. G., NIST Proton Affinity Database, Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Nov. **1998**
- 89 McDaniel, E. W., *Collision Phenomena in Ionized Gases*, Wiley, New York, **1964**
- 90 Meot-Ner, M., „Temperature and Pressure Effects in the Kinetics of Ion-Molecule Reactions“ in Bowers, M. T. (Ed.) *Gas Phase Ion Chemistry*, Academic Press, New York, (**1979**), 197-271
- 91 Kebarle, P., Chowdhury, S., Electron Affinities and Electron-Transfer Reactions, *Chemical Reviews* **1987**, *87*, 513-534
- 92 Böhme, D. K., Ion Chemistry: A New Perspective, *Transactions of the Royal Society of Canada* **1981**, Series 4, *19*, 265-284
- 93 Annino, R., Villalobos, R., *Process Gas Chromatography - Fundamentals and Applications*, Research

- Triangle Park, NC: Instrument Soc. of America, **1992**, 179-207
- 94 Klee, M. S., Giarocco, V., Predictable Translation of Capillary Gas Chromatography Methods for Fast GC, Hewlett-Packard Company, Application Note 228-373, Publication Number (23) 5965-7673E, March **1997**
- 95 Blumberg, L. M., Klee, M. S., Quimby, B. D., Snyder, W. D., HP GC Method Translation Software, Version 2.0a, Hewlett-Packard Company, **1995-1997**
- 96 David, F., Proot, M., Sandra, P., On the Efficiency of Capillary Columns Coated with Medium Polarity Thick Films, *Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications* **1985**, 8, 551-555
- 97 Hyver, K. J., *High Resolution Gas Chromatography*, 3. Aufl., Hewlett Packard Co., Avondale, PA, **1989**, 1-16
- 98 David, F., Sandra, P., Use of Hydrogen as Carrier Gas in Capillary GC, *American Laboratory* **1999**, September, 18-19
- 99 Schneider, G. M., Physikalisch-chemische Grundlagen der Extraktion mit überkritischen Gasen, *Angewandte Chemie* **1978**, 90, 762-774
- 100 Sie, S. T., Rijnder, G. W., Chromatography with Supercritical Fluids, *Analytica Chimica Acta* **1967**, 38, 31-44
- 101 R. Looser, R., Ballschmiter, K., Gas Chromatographic Separation of Semivolatile Organohalogen Compounds on the New Stationary Phase Optima δ -3, *Journal of Chromatography A* **1999**, 836, 271-284
- 102 Macherey-Nagel, Prospekt: „Optima- δ einzigartig durch Autoselektivität“, **1999**
- 103 Alltech Associates Inc., *Alltech Multi-CapTM Capillary Columns*, Bulletin **1997**, 356 (3)
- 104 Sielemann, S., Baumbach, J. I., Pilzecker, P., Walendzik, G., Detection of trans-1,2-Dichloroethene, Trichloroethene and Tetrachloroethene Using Multi-Capillary Columns Coupled to Ion Mobility Spectrometers with UV-Ionisation Sources, *International Journal for Ion Mobility Spectrometry* **1999**, 2 (1), 15-21
- 105 Live-Dosierung von Siemens, Patentiertes Injektionssystem: US-Patent 5,166,076, „Device and method for sample dosing in gas chromatography“, 1992
- 106 Tong, D., Barnes, A. M., Bartle, K. D., Clifford, A. A., Valve Injection for Gas Chromatographic Analysis on Small-Bore Open Tubular Columns, *Journal of Microcolumn Separations* **1996**, 8, 353-359
- 107 Guiochon, G., Guillemin, L.C., Quantitative gas chromatography for laboratory analyses and on-line process control, *Journal of Chromatography Library*, **1988**, 42, 331-338
- 108 Ball, H., in *Betriebsanalysenmeßtechnik - zur Qualitätssicherung und im Umweltschutz*, VDE-Verlag GmbH, Berlin, **1981**, 63-95
- 109 Tijssen, R., van den Hoed, N., van Kreveld, M. E., Theoretical Aspects and Practical Potentials of Rapid Gas Analysis in Capillary Gas Chromatography, *Analytical Chemistry* **1987**, 59, 1007-1015
- 110 VDI 3490, Blatt 10, Messen von Gasen; Prüfgas; Herstellen von Prüfgasen durch Mischen von Volumenströmen – Kapillardosierer, Januar **1981**
- 111 Daum, V., Pehl, B., Hartkamp, H., Buchholz, N., Neuere Entwicklungen in der Kapillardosiertechnik, *Staub - Reinhalt. Luft* **1985**, 45, 54-58
- 112 Brown, R. A., Young, W. S., Nicolaidis, N., Analysis of High Molecular Weight Alcohols by the Mass Spectrometer, *Analytical Chemistry* **1954**, 26, 1653-1654
- 113 Poppe, A., Untersuchung über die Zusammensetzung von Reaktandgasplasma für die chemische Ionisations-Massenspektrometrie, Dissertation, Universität Köln, **1986**
- 114 Millard, B. J., *Quantitative Mass Spectrometry*, Heyden London, **1978**
- 115 Dzidic, I., McCloskey, J. A., Influence of Remote Functional Groups in the Chemical Ionization Mass Spectra of Long-Chain Compounds, *Journal of the American Chemical Society* **1971**, 93, 4955-4956
- 116 Winkler, F. J., Gülaçar, F. O., Mermoud, F., Buchs, A., 94. Temperature Dependence of the Isobutane Chemical Ionization Mass Spectra of Open-Chain and Cyclic Alcohols; Structural, Stereochemical and

- Molecular-Size Effects. A Reevaluation of the Isobutane Chemical Ionization of Alcohols, *Helvetica Chimica Acta*, **1983**, 66, 929-942
- 117 Munson, M. S. B., Ionic Reactions in Gaseous Amines, *Journal of Physical Chemistry* **1966**, 70, 2034-2038
- 118 Hancock, R. A., Hodges, M. G., A Simple Kinetic Method for Determining Ion-Source Pressures for Ammonia CIMS, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, **1983**, 46, 329-332
- 119 Gülaçar, F. O., Mermoud, F., Winkler, F. J., Buchs, A., 59. Ammonia Chemical Ionization Mass Spectrometry of Alcohols: Structural, Stereochemical and Molecular-Size and Temperature Effects , *Helvetica Chimica Acta*, **1984**, 67, 488-501
- 120 Hewlett Packard Hardware Manual, HP 5973 MSD PCI/NCI, **1998**
- 121 Rudewicz, P., Munson, B., Effect of Ammonia Partial Pressure on the Sensitivities for Oxygenated Compounds in Ammonia Chemical Ionization Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry* **1986**, 58, 2903-2907
- 122 Keough, T., DeStefano A. J., Factors Affecting Reactivity in Ammonia Chemical Ionization Mass Spectrometry, *Organic Mass Spectrometry* **1981**, 16, 527-533
- 123 DIN 32645, *Chemische Analytik, Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze*, Augabedatum Mai **1994**
- 124 Cody, R. B., Separation of the Reagent Ions from the Reagent Gas in Ammonia Chemical Ionization Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry* **1989**, 61, 2511-2515
- 125 Landrock, A., Richter, H., Merten, H., Water Cl^+ , a New Selective and Highly Sensitive Method for the Detection of Environmental Components Using Ion Trap Mass Spectrometers, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **1995**, 351, 536-543
- 126 Decker, B. K., Adams, N. G., Badcock, L. M., Gas-Phase Reactivity of HS_2H^+ and S_2^+ : An Investigation of the Gas Basicity and Proton Affinity of HS_2 , *International Journal of Mass Spectrometry* **1999**, 185/186/187, 727-743
- 127 Knighton, W. B., Sears, L. J., Grimsrud, E. P., High-Pressure Electron Capture Mass Spectrometry, *Mass Spectrometry Reviews* **1996**, 14, 327-343
- 128 Xia, P., Garvey, J. F., Metastable Decomposition of $\{\text{ROH}\}_n\{\text{NH}_3\}_m\text{H}^+$ Heterocluster Ions, *Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, 3448-3454
- 129 Wei, S., Tzeng, W. B., Keesee, R. G., Castleman Jr., A.W., Metastable Unimolecular and Collision-Induced Dissociation of Hydrogen-Bonded Clusters: Evidence for Intracuster Molecular Rearrangement and the Structure of Solvated Protonated Complexes, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113, 1960-1969
- 130 Koppel, I. A., Anvia, F., Taft, R. W., Rechecking of the Equilibrium Gas-Phase Basicity Scale for Low-Basicity Compounds Using Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Spectrometry, *Journal of Physical Organic Chemistry* **1994**, 7, 717-724
- 131 Lau, Y. K., Nishizawa, A. T., Brown, R. S., Kebarle, P., Protonation and Site of Protonation of Anilines. Hydration and Site of Protonation after Hydration, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, 103, 6291-6295
- 132 Meot-Ner, M., The Ionic Hydrogen Bond and Ion Solvation. 1. $\text{NH}^+\cdots\text{O}$, $\text{NH}^+\cdots\text{N}$, and $\text{OH}^+\cdots\text{O}$ Bonds. Correlations with Proton Affinity. Deviations due to Structural Effects, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, 106, 1257-1264
- 133 Curtiss, L. A., Raghavachari, K., Redfern, P. C., Rassolov, V., Pople, J. A., Gaussian-3 (G3) Theory for Molecules Containing First and Second-Row Atoms, *Journal of Chemical Physics* **1998**, 109, 7764-7776
- 134 Curtiss, L. A., Raghavachari, K., Redfern, P. C., Rassolov, V., Pople, J. A., Gaussian-3 Theory Using Reduced Moller-Plesset Orders, *Journal of Chemical Physics* **1999**, 110, 4703-4709
- 135 Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula Into a Functional of the Electron Density, *Physical Review B* **1988**, 37, 785-789
- 136 Becke, A. D., Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange, *Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, 5648-5652

- 137 Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Zakrzewski, V. G., Montgomery, J. A., Stratmann, Jr., R. E., Burant, J. C., Dapprich, S., Millam, J. M., Daniels, A. D., Kudin, K. N., Strain, M. C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G. A., Ayala, P. Y., Cui, Q., Morokuma, K., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Ortiz, J. V., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Gonzalez, C., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Andres, J. L., Gonzalez, C., Head-Gordon, M., Replogle, E. S., Pople, J. A., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- 138 Aue, D. H., Webb, H. M., Bowers, M. T., Quantitative Proton Affinities, Ionization Potentials, and Hydrogen Affinities of Alkylamines, *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 311-317
- 139 Hillebrand, C., Klessinger, M., Eckert-Maksic, M., Maksic, Z. B., Theoretical Model Calculations of the Proton Affinities of Aminoalkanes, Aniline, and Pyridine, *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 9698-9702
- 140 East, A. L. L., Smith, B. J., Radom, L., Entropies and Free Energies of Protonation and Proton-Transfer Reactions, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 9014-9020
- 141 González, L., M6, O., Yáñez, M., High-Level Ab Initio Versus DFT Calculations on (H₂O₂)₂ and H₂O₂-H₂O Complexes As Prototypes of Multiple Hydrogen Bond Systems, *Journal of Computational Chemistry* **1997**, *18*, 1124-1135
- 142 Chandra, A. K., Goursot, A., Calculation of Proton Affinities Using Density Functional Procedures: A Critical Study, *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 11596-11599
- 143 Slater, J.C., *Quantum Theory of Molecular and Solids. Vol 4: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids*. McGraw-Hill, New York, **1974**
- 144 Fock, V., Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeitschrift für Physik* **1930**, *61*, 126-148
- 145 Vosko, S. H., Wilk, L., Nusair, M., Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis, *Canadian Journal of Physics* **1980**, *58*, 1200-1211
- 146 Hehre, W. J., Radom, L., v. Schleyer, P., Pople, J. A., in *Ab initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley, New York, **1986**
- 147 Gill, P. M. W., Johnson, B. G., Pople, J. A., The Performance of the Becke-Lee-Parr (B-LYP) Density Functional Theory with Various Basis Sets, *Chemical Physics Letters* **1992**, *197*, 499-505
- 148 Frisch, M. J., Pople, J. A., Binkley, J. S., Self-Consistent Molecular Orbital Methods 25. Supplementary Functions for Gaussian Basis Sets, *Journal of Chemical Physics* **1984**, *80*, 3265-3269
- 149 Meot-Ner, M., Sieck, L. W., Ausloos, P., Ionization of Normal Alkanes: Enthalpy, Entropy, Structural, and Isotope Effects, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 5342-5348
- 150 Curtiss, L. A., Pople, J. A., Theoretical Thermochemistry. 4. Ionization Energies and Proton Affinities of AH_n Species (A = Li to B and Na to Al); Geometries and Enthalpies of Formation of Their Cations, *Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 894-899
- 151 Dixon, D. A., Gole, J. L., Komornicki, A., Absolute Proton Affinities of Li₂, Na₂, LiH and NaH, *Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 2134-2136
- 152 von Nagy-Felsobuki, E. I., Kimura, K., Ab Initio Proton Affinities of HCOOH, CH₃COOH, CH₃OH, and C₂H₅OH, *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 8041-8048
- 153 Hammerum, S., Heats of Formation and Proton Affinities by the G3 Method, *Chemical Physics Letters* **1999**, *300*, 529-532
- 154 Chase, M. W., Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth edition, *Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph* **1998**, *9*, 1-1951
- 155 Holmes, J. L., Lossing, F. P., Towards a General Scheme for Estimating the Heats of Formation of Organic Ions in the Gas Phase. Part II. The Effect of Substitution at Charge-Bearing Sites, *Canadian Journal of Chemistry* **1982**, *60*, 2365-2371

- 156 Haas, M. J., Harrison, A. G., The Fragmentation of Proton-Bound Cluster Ions and the Gas-Phase Acidities of Alcohols, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1993**, *124*, 115-124
- 157 Bartmess, J. E., McIver, R. T. in Bowers, M. T. Ed., *Gas Phase Ion Chemistry. Vol 2*, Academic Press, Inc., New York, **1979**, 87-121
- 158 Higgins, P. R., Bartmess, J. E., The Gas-Phase Acidities of Long Chain Alcohols, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1998**, *175*, 71-79
- 159 Norrman, McMahon, Intramolecular Solvation of Carboxylate Anions in the Gas Phase, *Journal of Physical Chemistry A*, **1999**, *103*, 7008-7016
- 160 Cheng, H.-P., The Motion of Protons in Water-Ammonia Clusters, *Journal of Chemical Physics* **1996**, *105*, 6844-6855
- 161 Contador, J. C., Aguilar, M. A., Olivares del Valle, F. J., Specific and Bulk Solvent Nonadditive Contributions to the In-Solution Binding Energy of Ammonium-Water Clusters, *Chemical Physics* **1997**, *214*, 113-121
- 162 Emsley, S., Very Strong Hydrogen Bonding, *Chemical Society Reviews* **1980**, *9*, 91-124
- 163 Termath, V., Sauer, J., Ab Initio Molecular Dynamics Simulation of H_5O_2^+ and H_7O_3^+ Gas Phase Clusters Based on Density Functional Theory, *Molecular Physics* **1997**, *91*, 963-975
- 164 Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*, Second Edition, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, **1992**
- 165 Curtis, A. R., Sweetenham, W. P., *FACSIMILE Process and Chemical Reaction Modeller*, AEA Technology Harwell Laboratories, Oxfordshire, United Kingdom, **1994**
- 166 *IDL Interactive Data Language*, Research Systems, Inc., 4990 Pearl East Circle, Boulder, CO 80301, USA