

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Fakultät „Life Sciences“
im Studiengang Umwelttechnik

Bachelorarbeit

vorgelegt von

Jonas Ottmann

Matrikelnummer: XXXXXXXXXX

Entwicklung einer neuen Methode zur parallelen Analyse von Biomethan auf CH₄, CO₂, H₂, O₂, N₂ und KW unter Validierung eines portablen Zweisäulen-Mikro-Gaschromatographen in der Biogasaufbereitung



Erstgutachter: Prof. Dr. Paul Scherer (HAW-Hamburg)

Zweitgutachter: Dr. Dipl.-Chem. Uwe Jordan

Hamburg, den 24.04.2018



Hamburg University
of Applied Sciences
Faculty Life Sciences

Final degree

Bachelor of Science

Course of studies

Environmental Engineering

Course specialization

Sustainable use of energy

Jonas Ottmann

Matriculation number: 1894000



First censor :

Prof. Dr. Paul Scherer

Faculty Life Sciences

Department Biotechnology

Lohbrügger Kirchstraße 65

21033 Hamburg

Second censor:

Dr. Dipl.-Chem. Uwe Jordan

HZI-BioMethan GmbH

Technical project management

Ludwig-Elsbett-Straße 1

27404 Zeven

Thema und Gutachter der Abschlussarbeit

Die Bachelorarbeit wurde betreut von der Hitachi Zosen Inova BioMethan GmbH.

Thema: Entwicklung einer neuen Methode zur parallelen Analyse von Biomethan auf CH₄, CO₂, H₂, O₂, N₂ und KW unter Validierung eines portablen Zweisäulen-Mikro-Gaschromatographen in der Biogasaufbereitung

Student:	Jonas Ottmann
Matrikelnummer:	██████████
Studienabschluss:	Bachelor of Science
Studiengang:	Umwelttechnik (Environmental Engineering)
Studienschwerpunkt:	Nachhaltiger Energieeinsatz
Gutachter (HAW-Hamburg):	Prof. Dr. Paul Scherer
Gutachter (HZI-BioMethan GmbH):	Dr. Dipl.-Chem. Uwe Jordan

Firmenportrait

Die Hitachi Zosen Inova BioMethan GmbH (HZI-Biomethan) ist auf die Biogasaufbereitungstechnik und auf Anlagen zur Einspeisung von Biomethan in das bestehende Erdgasnetz spezialisiert. Sie ist eine ehemalige Tochter der MT-Energie GmbH und gehört heute der Hitachi Zosen Inova AG an.

Mit der Hilfe von Biogasaufbereitungsanlagen wird Biogas auf Erdgasqualität gereinigt. Das Produktgas Biomethan kann mit dem Erdgasnetz zum Ort des „besten“ Gebrauchs geleitet und gespeichert werden. Hierbei wird das im Rohbiogas enthaltene Kohlendioxid abgetrennt. Um das abgetrennte CO₂ in weiteren Verfahrensschritten nutzen zu können, hat sich die HZI-BioMethan GmbH an der ehemaligen Stuttgarter Firma SolarFuel GmbH beteiligt (heute HZI-Etogas). Diese hat ein Verfahren entwickelt, bei dem Strom aus der fluktuierenden Wind- und Sonnenenergie zur Gewinnung von Wasserstoff genutzt wird. Zusammen mit dem CO₂, welches bei der Aufbereitung von Biogas zu Biomethan anfällt, kann synthetisches Bioerdgas produziert werden. Das genannte Anlagenkonzept ist in Fachkreisen als „Power-to-Gas“ bekannt.

Die HZI-BioMethan GmbH war im Rahmen des „Audi e-gas Projekts 2013“ im emsländischen Werle an der Umsetzung der weltweit ersten Power-to-Gas Anlage im industriellen Maßstab beteiligt. Das Produktgas kann in Deutschland im bereits flächendeckend bestehenden Gasnetzwerken gespeichert, effizient über weite Bereiche transportiert und genauso flexibel wie natürliches Erdgas genutzt werden. In Zukunft möchte man auf diese Weise das Stromnetz den natürlichen Verbrauchsschwankungen angleichen und einen weiteren Beitrag auf dem Weg zum Ausbau der Erneuerbaren Energien (EE) leisten.

Stichworte

Gasanalytik, Gaschromatographie, miniaturisierter Gaschromatograph (Mikro-GC), Prozess-GC, Retention, Adsorption, Adsorbentien, Adsorptionsisothermen, gaschromatographische Trennsäulen, Molekularsiebe, Gas-Feststoff-Chromatographie (GSC), Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), Kalibrierung, Parametrierung, externer Standard, Signal-/Noise-Analyse, Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze

Biogas, Biomethan, Biogasaufbereitungsverfahren, Trocknung, Entschwefelung, Kohlendioxidabscheidung, Biomethan-Einspeisung und -Konditionierung, Brennwert, Wobbe-Index, Normdichte, Gasbeschaffenheitsmessung, Zustandsmengenumwertung, technische und biologische Methanisierung (Sabatier-Verfahren)

Kurzzusammenfassung

In der Biogasaufbereitung zum Produktgas Biomethan, muss ein großes Spektrum von Gasen gemessen werden. Hierzu zählen zunächst die substratbedingt unterschiedlichen Eduktgase (Rohbiogase) und aus der Biogasaufbereitungsanlage (BGAA) resultierende Gaszusammensetzungen von Biomethan. Zur Einspeisung von Biomethan in das Erdgasnetz erfolgt eine Brennwertanpassung mit „Liquefied Petroleum Gas“ (LPG). Auch das abgetrennte Schwachgas, mit dem Hauptbestandteil CO_2 , muss im Bezug auf den Methanschluß einer BGAA analysiert werden. Damit CO_2 in weiteren Verfahrensschritten genutzt werden kann, werden heute BGAA mit „Power-to-Gas“-Anlagen kombiniert. Das aus dem Rohbiogas abgetrennte CO_2 wird mit H_2 über eine technische oder biologische Methanisierung zu CH_4 umgewandelt.

Es resultiert der Bedarf für ein Gasmessgerät, welches CH_4 , CO_2 , H_2 , O_2 , N_2 und die C_2 - C_4 -KW messen kann. Derzeitige Gasmessgeräte bei BGAA messen im Gasgemisch durch gasspezifische Sensoren, woraus Messfehler und kleine Messbereiche resultieren können. Am Forschungsprojekt zur biologischen Methanisierung von H_2 und CO_2 der Firma HZI-BioMethan bedarf es der H_2 -Messung bis ca. 20 Vol.-%, was diese Gasmessgeräte nicht erfüllen. Das Messprinzip von Gaschromatographen (GC) beruht auf einer Separation der Gase mit geeigneten Trennsäulen und in Kombination mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD) auf eine von der Wärmeleitfähigkeitsdifferenz der Gase zum Trägergas abhängige Detektion. Eine gute Messgenauigkeit und kurze Analysenzeiten bei geringem Probengasverbrauch und der große Messbereich eines Mikro-GC, bieten die Möglichkeit eines weitreichend universellen und portablen Gasanalysators für BGAA. Um die für die Messziele relevanten Gaszusammensetzungen analysieren zu können, wurde ein Zweisäulen-Mikro-GC der Firma SLS-MT mit einem Investitionsvolumen von 30.000€ gekauft - mit Argon als Trägergas.

Ziel der Arbeit ist die Validierung der genannten Eigenschaften eines Mikro-GC. Es ist die Entwicklung einer Messmethodik vorgesehen, die eine parallele Analyse der relevanten Gase in einem Analysenlauf über die gesamten Messbereiche ermöglicht. Der Mikro-GC wird als einziges geeignetes Messgerät am Forschungsprojekt der biologischen Methanisierung (für H_2) benötigt und muss einsatzfähig übergeben werden.

Zur Validierung vom Mikro-GC und der Langzeitstabilität der Messergebnisse, sowie einer durchgeführten Mehrpunktkalibrierung, werden wiederholt Prüfgase gemessen und Messreihen analysiert. Der Mikro-GC wird auf die Validierungselemente „Richtigkeit, Präzision, Messbereich, Nachweisgrenze und Robustheit gegenüber äußeren Einflüssen (Umgebungstemperatur) überprüft. Zudem wird die Eignung der Herstellerkonfiguration vom Mikro-GC, bezogen auf die Auswahl beider Trennsäulen und Detektoren, für die Messziele überprüft. Es sind „gasspezifische“ Testmessungen von CH_4 , CO_2 , H_2 , O_2 und N_2 vorgesehen, deren Messung gegenüber den C_2 - C_4 -KW priorisiert ist. Es werden Vergleichsmessungen mit den Gasmessgeräten Pronova, Severin „Multitec 540“ und Dräger „X-am 7000“ durchgeführt und es soll eine H_2 -Abbaubaumessung am Versuchsfermenter (70L) der biologischen Methanisierung erfolgen.

Als erstes konnte ich messtechnisch beweisen, dass die erste Aluminiumoxid-Trennsäule zur Messung von CO_2 nicht geeignet war. Zudem konnte ich eine katalytische Reaktion von H_2 mit dem Heizdrahtmaterial an einem WLD nachweisen. Aufgrund meiner Messergebnisse wurden diese Probleme von der Firma SLS-MT mit Kostenübernahme zum einen mit einer Glaspassivierung am WLD-Heizdraht behoben, zum anderen wurde eine neue Trennsäule „HayeSep A“ eingebaut, was eine CO_2 -Messung erst ermöglichte. Ich konnte eine gute Präzision und Richtigkeit der Messungen mit dem Mikro-GC aufzeigen. Die Messgenauigkeit war bei schwankenden Umgebungstemperaturen aber unzureichend. Meine Messreihen haben bewiesen, dass der Mikro-GC über keine geeignete Trägergasflussregelung verfügt. Durch Variation der Injektionsmengen und rechnerische Korrekturen konnte ich dies nur zum Teil kompensieren. Ich konnte zudem zeigen, dass die Molsieb-Säule und die „HayeSep A“-Säule H_2O aus dem Trägergas adsorbieren, was zur Verdrängungs-desorption durch H_2O führte. Durch gesteigerte Säulentemperaturen konnte ich dies mildern.

Der Mikro-GC konnte nach der Übergabe an das Forschungsprojekt der biologischen Methanisierung durch eine Einweisung in die speziellen Begebenheiten am Mikro-GC dennoch erfolgreich verwendet werden.

Inhaltverzeichnis

Thema und Gutachter der Abschlussarbeit	I
Firmenportrait.....	I
Stichworte	I
Kurzzusammenfassung.....	II
Inhaltverzeichnis	III
1. Einleitung	1
1.1 Die Bedeutung eines Gaschromatographen für die Biogasaufbereitung	1
1.2 Der verwendete Mikro-Gaschromatograph im Überblick	3
1.3 Praktische Ziele der Arbeit:	4
2. Die Biogasaufbereitung mit Begleitgasen	6
2.1 Derzeitige Biogasaufbereitungstechnik	7
2.1.1 Trocknung und Entschwefelung.....	7
2.1.2 Verfahren zur Methananreicherung und deren Verbreitung	8
2.1.3 Methanisierung von H ₂ und CO ₂ in der Biogasaufbereitung.....	10
2.2 Zusammensetzungen von Rohbiogas, Schwachgas und gereinigtem Biomethan.....	11
2.3 Derzeitige nicht eichamtlichen Analysen von Biogasen und Biomethan.....	12
2.4 Einspeisung und amtliche Abrechnung von Biomethan mit Prozess-GC.....	13
2.4.1 Anforderungen an die Gasbeschaffenheit und die Abrechnungsmesstechnik.....	14
2.4.2 Die abrechnungsrelevante Energiemenge und die Mengenumwertung.....	17
2.5 Schlussfolgerungen für den thematisierten Mikro-Gaschromatographen.....	19
3. Grundlagen und Kernelemente der Gaschromatographie: Trennsäulen, Injektor und Detektoren des verwendeten Mikro-GC.....	20
3.1 Grundsätze zum Verständnis der Gaschromatographie	20
3.2 Die Injektion und der Injektor des Mikro-GC.....	22
3.3 Die Trennung und die Trennsäulen des Mikro-GC.....	23
3.3.1 Trenn-/ Verteilungsmechanismen ($A_M \rightleftharpoons A_S$).....	23
3.3.2 Trennsäulentypen und -eigenschaften in der Gaschromatographie	24
3.3.3 Die speziellen Mikrochip-Trennsäulen des Mikro-Gaschromatographen	27
3.3.4 Die Elutionsreihenfolgen auf den Adsorbentien der Mikro-GC-Trennsäulen.....	28
3.3.5 Adsorption- und Adsorptive-Trenneffekte mit Adsorptionsisothermen nach IUPAC	30
3.3.6 Die Eigenschaften der Mikro-GC-Adsorbentien: Molsieb 13X, HayeSep A und Al ₂ O ₃	32
3.3.7 O ₂ -, N ₂ -, CO ₂ - und H ₂ O-Adsorptionsisothermen der Zeolithe zur Verdeutlichung	35
der Trennung von N ₂ und O ₂ und der Verdrängungsdesorption durch H ₂ O und CO ₂	35
3.4 Die Detektion und die Wärmeleitfähigkeits-Detektoren des Mikro-GC.....	38
3.5 Kennwerte vom Chromatogramm und Peakparameter	41

3.6	Die Qualität einer gaschromatographischen Trennung.....	44
3.6.1	Der Einfluss der Trägergasgeschwindigkeit auf die Effizienz einer Trennsäule in	44
	der GC im Zusammenhang mit der Bodentheorie über die „Van-Deemter-Gleichung“	44
3.6.2	Die asymmetrischen Peakformen „Fronting bzw. Leading“ und „Tailing“ im	49
	Zusammenhang mit Probenüberladungseffekten auf Trennsäulen in der GC	49
3.6.3	Der Einfluss der Säulentemperatur auf die gaschromatographische Trennung.....	50
3.6.4	Säulenschaltungstechnik zur Reihenanzordnung der Trennsäulen des Mikro-GC.....	51
3.7	Kennwerte zur Quantitativen Auswertung chromatographischer Messdaten.....	52
3.7.1	Externer Standard, Responsefaktor, Innere Normierung und Wiederfindungsrate.....	52
	mit einer kurzen Erklärung von systematischen- und zufälligen Messfehlern	52
3.7.2	Die Bestimmung der Nachweisgrenze über das Signal/Rausch-Verhältnis	54
4a.	Grundlegende Überprüfungen und Anpassungen am Mikro-GC: Herstellerkonfiguration, Trägergasversorgung und Probengasbedarf.....	55
4a.1	Die Vorgehensweise von einer Messung bis zur Auswertung mit dem Mikro-GC	55
4a.2	Die Überprüfung der Trägergasversorgung mit der Trennsäulenverschaltung.....	57
4a.2.1	Die angewandte Säulenreihenschaltung des Mikro-GC.....	57
4a.2.2	Die experimentelle Bestimmung des Trägergasbedarfs	58
4a.3	Die geräteinterne Lösung zur Probenaufgabe und der Probengasbedarf.....	61
4a.4	Notwendige Anpassungen an der Herstellerkonfiguration vom Mikro-GC.....	64
4a.4.1	Die Begründung zum notwendigen Austausch der Aluminiumoxid-Trennsäule	64
4a.4.2	Die Begründung zur notwendigen Optimierung von einem Mikro-WLD.....	68
4a.5	Beispielchromatogramme mit der neuen Trennsäule und dem neuen WLD	72
4b.	Qualitative und quantitative Validierung mit Prüfgasmessungen	74
	zur Entwicklung einer optimierten Messmethodik vom Mikro-GC.....	74
4b.1	Der Ausgangszustand zur Entwicklung einer optimierten Messmethodik vom	75
	Mikro-GC mit wiederholten Prüfgasmessungen aus 1% H ₂ , 45% CO ₂ , Rest CH ₄	75
4b.2	Die Auswirkung einer Konditionierung des Molsiebes über.....	79
	zwei Stunden auf die Retentionszeit und die Peakfläche von Methan	79
4b.3	Ein "Worst Case"-Szenario bei schwankenden Umgebungstemperaturen im Bereich von 20°C mit der Auswirkung auf den Trägergasfluss und mess-technischen Beweisen einer fehlenden Trägergasflussregelung vom Mikro-GC.....	81
4b.4	Optimierung der Messmethodik mit den Erkenntnissen aus Punkt 4b.1-3 durch Variation der Injektionsmenge und der Säulenstandbytemperaturen.....	87
4b.4.1	Optimierung der Messmethodik durch Variation der Standbytemperaturen auf „HayeSep A“ bei Messungen von Luft mit dem Nachweis der H ₂ O Adsorption aus dem Trägergas Argon und der H ₂ O Adsorption aus dem Prüfgas	88
4b.4.2	Optimierung der Messmethodik durch Variation der Injektionsmenge bei wiederholten Messungen von Prüfgas aus 1% H ₂ ; 45% CO ₂ und 54% CH ₄	90

4b.4.3	Die parallele Messung von Helium _(Totzeitmarker) , Butan, CH _{4/1} , CH _{4/2} , H ₂ , O ₂ , N ₂ und H ₂ O _(g) in einem Analysenlauf mit einer Analysenzeit von 120 Sekunden mit der ausgearbeiteten und optimierten Messmethodik als Beispielchromatogramm zur Messung der C ₂ -C ₄ -KW anhand von Butan	91
4b.5	Die Mehrpunktkalibrierung mit diversen Prüfgasen und technischer Luft	92
4b.6	Die parallele Messung von CH _{4/1} , CH _{4/2} , H ₂ , O ₂ , N ₂ in einem Analysenlauf mit einer Analysenzeit von 120 Sekunden mit der optimierten Messmethodik und der Analyse der Gaszusammensetzung eines unbekanntes Gasgemisches und Bestimmung der theoretischen Bodenhöhe H und Bodenzahl N der Analyten	94
4b.7	Die Durchführung einer „Signal/Noise“-Analyse mit CO ₂ aus Luft zur Bestimmung der Nachweisgrenze von CO ₂ bei voller Injektionsmenge.....	95
4b.8	Validierung der ausgearbeiteten Messmethodik mit wiederholten Messungen	96
	von Prüfgas aus 1% H ₂ , 45% CO ₂ , Rest CH ₄ vom Mikro-GC über zwei Tage.....	96
4c	Die H ₂ -Abbaumessung einer biologischen Methanisierung und Vergleichsmessungen von Rohbiogas, Biomethan und Schwachgas an einer Biogasaufbereitungsanlage mit Membrantrennverfahren	98
4c.1	Die H ₂ -Abbaumessung am Versuchsfermenter der biologischen Methanisierung	98
4c.2	Die Gasanalysen vom Rohbiogas, Biomethan und dem Methanschlupf.....	100
	an einer BGAA mit Membrantrennverfahren über drei Tage mit Vergleichsmessungen zu den Gasmessgeräten Pronova und Severin „Multitec“	100
5.	Fortführende Gasmessungen mit dem Mikro-GC nach der Übergabe.....	103
	Literaturverzeichnis.....	105
	Formelverzeichnis	107
	Abkürzungen	108
	Selbständigkeitserklärung.....	109
	Anhangsverzeichnis.....	1

1. Einleitung

In dieser Abschlussarbeit wird ein vollständig in Mikrosystemtechnik aufgebauter Zweisäulen-Gaschromatograph für seine Eignung zur mobilen Analyse von CH_4 , CO_2 , H_2 , O_2 , N_2 und Erdgasbestandteilen angepasst und validiert. Es soll das Ziel sein, möglichst alle Anwendungsbereiche in der Biogasaufbereitung mit einem mobilen und somit flexibel einsetzbaren Gaschromatographen (GC) abzudecken. Ziel ist es daher auch, eine universell geeignete Methode mit dem Mikro-Gaschromatographen (Mikro-GC) zu entwickeln, mit der möglichst alle auftretenden Gaszusammensetzungen in der Biogasaufbereitung in einem Analysenlauf bestimmt werden können.

Im Folgenden möchte ich auf die Bedeutung eines Gaschromatographen für die Biogasaufbereitung eingehen. Unter Punkt 1.2 wird der behandelte Mikro-GC vorgestellt, bevor ich unter Punkt 1.3 näher auf die praktischen Ziele und die Vorgehensweise in der Abschlussarbeit eingehe.

1.1 Die Bedeutung eines Gaschromatographen für die Biogasaufbereitung

Biogasanlagen (BGA) wurden in den vergangenen Jahren gezielt gefördert. Über die Aufbereitung von Rohbiogas zu gereinigtem Biomethan (Bioerdgas) mit Biogasaufbereitungsanlagen (BGAA) werden eine Weiterentwicklung von Bestandsanlagen und der Ausbau von energetisch intelligenten Nutzungskonzepten des Biogases angestrebt.

Das aus nachwachsenden Rohstoffen (NawaRo) und biologischen Abfällen, über anaerobe Fermentation gewonnene Rohbiogas besteht in seinen Hauptbestandteilen aus Methan (CH_4) und Kohlendioxid (CO_2). Im Vergleich zu natürlichen Erdgasen enthält es weiterhin relevante Mengen an Begleitgasen, wie Sauerstoff (O_2), Stickstoff (N_2), Wasserstoff (H_2) oder Schwefelwasserstoff (H_2S) (siehe **Punkt 2.2**). Um es als Erdgassubstitut zu verwenden, muss im Wesentlichen das energetisch irrelevante CO_2 aus dem Biogas über eine Aufbereitungsanlage entfernt werden. Hierfür werden verschiedene Verfahren genutzt, mit denen das enthaltene Methan im Rohbiogas auf >99 Vol.-% angereichert werden kann (siehe **Punkt 2.1**). Weiterhin wird das prozessbedingt wassergesättigte Rohbiogas getrocknet und entschwefelt, um die auf Anlagenkomponenten korrosiv wirkenden Gasbestandteile zu entfernen. Im letzten Schritt muss das aufbereitete Biomethan über die Zufuhr von Liquefied Petroleum Gas (LPG) und / oder Luft energetisch äquivalent zu der im Erdgasnetz vorliegenden Gasbeschaffenheit konditioniert werden, um es einspeisen zu können. Hierbei gilt es, netzseitige Maßnahmen zu verhindern und das gereinigte Biomethan im Bezug auf seine energetischen Eigenschaften, wie Brennwert und Wobbe-Index, so an das vorliegende Erdgas (Grundgas) anzupassen, dass die Gasverbraucher konstant betrieben werden können.

Geeignete messtechnische Einrichtungen und Gasmessgeräte zur Analyse der Gaszusammensetzungen sind bei den genannten Prozessschritten über die Erzeugung des Rohbiogases bis zur Aufbereitung und der Einspeisung eine Grundvoraussetzung. Sie werden für die Überwachung und Lenkung der Prozesse, die Qualitätskontrolle, oder für die Optimierung einzelner Prozessschritte als Referenz und Regelungsparameter benötigt. Zudem ist die abrechnungsrelevante Messtechnik eine Grundvoraussetzung zur Einspeisung des Biomethans. Hierbei muss man zwischen dem gesetzlich geregeltem Messwesen und Gasmessgeräten außerhalb gesetzlicher Vorgaben unterscheiden. Die Bestimmung der abrechnungsrelevanten Energiemenge der Gase unterliegt relativ hohen gesetzlichen Anforderungen und wird vorrangig mit vollautomatischen Prozess-Gaschromatographen (Prozess-GC) vorgenommen (näheres zu Prozess-GC und amtlicher Abrechnung von Biomethan siehe **Punkt 2.4**).

Derzeit verwendete Gasmessgeräte außerhalb gesetzlicher Vorgaben für Biogase und Biomethan, zum Beispiel für die Überwachung der wesentlichen Gasbestandteile, nutzen eine Kombination mehrerer Sensoren. Ohne eine chromatographische Trennung müssen die verschiedenen Sensortypen charakteristische Eigenschaften der jeweiligen Gasbestandteile nutzen, um sie im Gasgemisch quantifizieren zu können. In der Regel werden dabei nur die wichtigsten Gasbestandteile wie CH_4 , CO_2 , O_2 und optional H_2S gemessen.

[↓ **W. Köppel et al. 2010, S.19-22**] Sensorbasierte Gasmessgeräte haben auf Grund ihrer Funktionsweise eine eingeschränkte Selektivität und einen relativ großen Messfehler von bis zu 10% vom Messbereichsendwert. Bei Messungen im Gasgemisch können Querempfindlichkeiten auftreten, was sich in den Datenblättern der Hersteller widerspiegelt. Die Angaben zum Messfehler einzelner Gase werden häufig auf Messungen in Luft bezogen.

Für Störkomponenten, die das Messsignal eines Sensortyps verfälschen können, sind vorangestellte Gasfilter notwendig. Weiterhin zeigen verwendete elektrochemische Sensoren (EC) einen Drift vom kalibrierten Nullpunkt. Dies kommt durch die Alterung des Elektrolyten in den EC-Sensoren zustande. Die Hersteller versuchen dem entgegenzuwirken, in dem Sie das Messgas mit Luft verdünnen. Die Lebensdauer und die Messgenauigkeit von EC-Sensoren stehen aber im Zusammenhang zur Konzentration der Messkomponente. Sie eignen sich daher eher für niedrige Gaskonzentrationen bis ca. 0,5 Vol.-%. Je höher der Gehalt der Messkomponente im Gas ist, desto geringer ist die Lebensdauer dieser Sensoren. Andernfalls wird durch einen erhöhten Kalibrierungsaufwand der Messzyklus verlängert. Zudem sind bei diesen Gasmessgeräten lange Spülzeiten erforderlich. Insgesamt dauert ein Messzyklus ungefähr 10-30 Minuten (näheres siehe die nicht eichamtlichen Messung von Biogasen **Punkt 2.3**).

Gaschromatographen haben durch die Auftrennung der Messkomponenten ein grundlegend anderes Prinzip. Messtechnische Quereffekte wie bei den sensorbasierten Systemen gibt es daher nicht. Gelingt die Trennung der Gase über eine oder mehrere Trennsäulen, werden häufig Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD) verwendet, um sie nacheinander zu quantifizieren. Die Empfindlichkeit und Güte, mit der einzelne Gaskomponenten am Detektor erfasst werden, hängt daher wesentlich von ihrer Wärmeleitfähigkeitsdifferenz zum verwendeten Trägergas ab.

Alle Gaskomponenten werden getrennt und somit durch „ein einziges Messprinzip“ erfasst. Der Messbereich eines Mikro-GC ist dabei flexibel und kann durch für ein Projekt passendes Kalibriergas variabel ausgelegt werden. Lediglich die Kapazität der Trennsäulen für eine Gaskomponente kann eingeschränkt sein, weshalb die modernen Geräte über variable Möglichkeiten zur Injektionsmenge verfügen. Viele weitere Funktionen können zur Optimierung der Messungen genutzt werden. Man spricht in diesem Zusammenhang bei einem Mikro-GC von einer Parametrierung, Kalibrierung und Methodenerstellung zur Auswertung der Messungen. Die Unterschiede in der Wärmeleitfähigkeit der Gase zum Trägergas werden vom Detektor als Chromatogramme aufgezeichnet. Durch geeignete Einstellungen in der Software können diese Chromatogramme halbautomatisch ausgewertet werden. Die gewonnenen Messdaten können anschließend wie üblich in Tabellenkalkulationsprogramme wie Microsoft Excel exportiert und abschließend bearbeitet werden.

In der Biogasaufbereitung mit leicht flüchtigen quasi permanenten Gasen ist es durch Mikro-GC möglich, Chromatogramme innerhalb von weniger als 2 Minuten aufzuzeichnen. Somit ist neben der hohen Genauigkeit eines Mikro-GC auch eine gute Schnelligkeit und Auflösung gegeben. Im Vergleich zu sensorbasierten Systemen kann der Messbereich für ein Projekt angepasst und es können eine Vielzahl von Gaskomponenten gleichzeitig durch ein Messprinzip erfasst werden, wodurch man mehr Informationen über die Zusammensetzung des Gases erhält und mögliche Störungen wie Querempfindlichkeiten ausgeschlossen sind. Zudem sind Mikro-GC mobil und gut zu transportieren, was die Probenaufgabe bei einer BGAA erleichtert. Substanzen können bei einer richtigen Säulenauswahl durch die Auftrennung der Gaskomponenten auch eindeutig nachgewiesen werden.

Als Nachteil ist allgemein ein hohes „Know-how“ in der Handhabung eines GC notwendig. Die gesteigerte Effizienz von einem Mikro-GC beruht stark auf Oberflächeneffekten in den Mikrotrennsäulen. „Je kleiner das System ist, umso günstiger wird das Verhältnis von Oberfläche zu Gesamtgröße“ [R. Kessler 2006, S.415]. Ein moderner Mikro-GC muss Gasströme im Bereich von Mikrolitern handhaben und ist daher empfindlicher als sensorbasierte Systeme, die auf den Austausch von Verschleißteilen ausgelegt sind. Ein im Vergleich zu einem Prozess-GC einfach aufgebauter Mikro-GC ist weniger für den permanenten Einsatz als Messstation geeignet, da eine regelmäßige manuelle Kontrolle und Datenauswertung für den Messbetrieb erforderlich ist.

Zusammenfassend liegt der Vorteil eines Mikro-GC für die Biogasaufbereitung in seiner Vielseitigkeit. Es sind mehr Gasbestandteile als mit einem Sensorgasmessgerät analysierbar. Eine gute Messgenauigkeit, Schnelligkeit und hohes Auflösungsvermögen bei geringem Probengasverbrauch und der große Messbereich eines Mikro-GC, bieten die Möglichkeit, einen weitreichend universellen Gasanalysator für BGAA zusammenzustellen.

Aus diesem Grund wird eine breite Auslegung eines Mikro-GC mit geeigneten Trennsäulen angestrebt, um möglichst alle Anwendungsbereiche in der Biogasaufbereitung mit einem Gerät abdecken zu können. Im weiteren wird der behandelte Mikro-GC, der nach meinen Zielvorgaben vom Hersteller konfiguriert wurde, übersichtlich vorgestellt und die laut Hersteller messbaren Gaskomponenten und Messbereiche konkret aufgelistet.

1.2 Der verwendete Mikro-Gaschromatograph im Überblick

Der folgende Mikro-GC wurde für die Biogasaufbereitung und angrenzende Projekte bestellt:

Ein Mikro-GC vom Typ „GCM Mikro Box II“ (MBII) der Firma SLS Mikro Technologie GmbH (SLS-MT) mit Firmensitz im Harburger hit-Technologiepark. Das Unternehmen ist durch Ingenieure des Instituts für Mikrosystemtechnik der Technischen Universität Hamburg Harburg (TUHH) gegründet worden. Es verfügt über eigene Fertigungslinien von Mikrosystemkomponenten für Mikro-GC mit den Kernbauelementen Mikro-Trennsäule, -WLD und -Injektor. Die Firma hat sich auf einen modularisierten Aufbau von einem Mikro-GC spezialisiert. Sie hat den weltweit ersten GC „GCM 5000“ hergestellt, welcher komplett in Mikrosystemtechnik realisiert werden konnte (s. Anhang 3.3.2). Heute gehört die Firma zum globalen Unternehmen der Elster Group GmbH.

Der Mikro-GC MBII wurde nach Vorgaben aus einem Applikations-Fragebogen individuell für die Anwendung in der Biogasaufbereitung vom Hersteller konfiguriert. Er wurde für folgende Anwendungen ausgelegt:

Biogas, Biomethan, Erdgas, techn. Sauerstoff & Stickstoff (Luft) und Produktgas mit Wasserstoffanreicherung

Optional wurde der GC MBII mit einer integrierten Pumpeneinheit für drucklose Gasmessungen ausgerüstet. Er verfügt zudem über die Alternativen einer internen und externen Versorgung mit Trägergas und über eine integrierte „Sample Box“ mit der die Probenaufnahme über verschiedene Modifikationen reguliert werden kann. Zur Auswertung der Chromatogramme ist die Software GCM Manager Professional im Lieferumfang enthalten. Die Bedienung erfolgt mit einem PC, welcher über eine RS-232 Schnittstelle mit der MBII verbunden sein muss.

Die folgende Tabelle zeigt die Applikations-Gasmatrix (Konfiguration) der MBII mit den Angaben vom Hersteller bezüglich der Messgenauigkeit und dem Messbereich der trennbaren Komponenten. Die wichtigsten Gase für die Biogasaufbereitung sind CH₄, CO₂, H₂, O₂ und N₂. Sie können bis zu einer Konzentration von 100 Vol.-% gemessen werden. Die Bestimmungsgrenzen der Gaskomponenten sind mit 100 - 200 ppm_v (parts per million) angegeben. Die kleineren Messbereiche der Erdgasbestandteile sind in der Regel ausreichend (siehe **Punkt 2.4.1**). Das bei der Konfiguration des Mikro-GC verwendende Trägergas ist Argon. Insgesamt wurden vom Hersteller für die Erfüllung der Zielvorgaben zwei Trennsäulen verbaut. (näheres zum Aufbau und zur Theorie des Mikro-GC MBII **Punkt 3**)

Tabelle 1.1: Die Applikations-Gasmatrix des Mikro-GC GCM Mikro Box II von SLS Mikro Technologie

Die laut Hersteller messbaren Gaskomponenten nach den Zielvorgaben mit den Herstellerangaben zum Messbereich und zur Messgenauigkeit der Gaskomponenten (rel. vom Messwert)
Quelle: Dokument der Firma SLS Mikro Technologie (siehe Anhang 1.1-1.3)*

Pos.	Komponente	Konzentration [Volumen %]		Messgenauigkeit
		Min	Max	
1	CH ₄	0,02	100	1% v. M.*
2	CO ₂	0,02	100	1% v. M.*
3	N ₂	0,01	100	1% v. M.*
4	O ₂	0,01	100	1% v. M.*
5	H ₂	0,01	100	1% v. M.*
6	C ₂ H ₆ (Ethan)	0,02	1	1% v. M.*
7	C ₃ H ₈ (Propan)	0,02	5	1% v. M.*
8	C ₃ H ₆ (Propen)	0,02	2	1% v. M.*
9	C ₄ H ₁₀ (n-Butan)	0,02	2	1% v. M.*
10	C ₄ H ₈ (n-Buten)	0,02	1	1% v. M.*
11	C ₄ H ₁₀ (Isobutan)	0,02	1	1% v. M.*

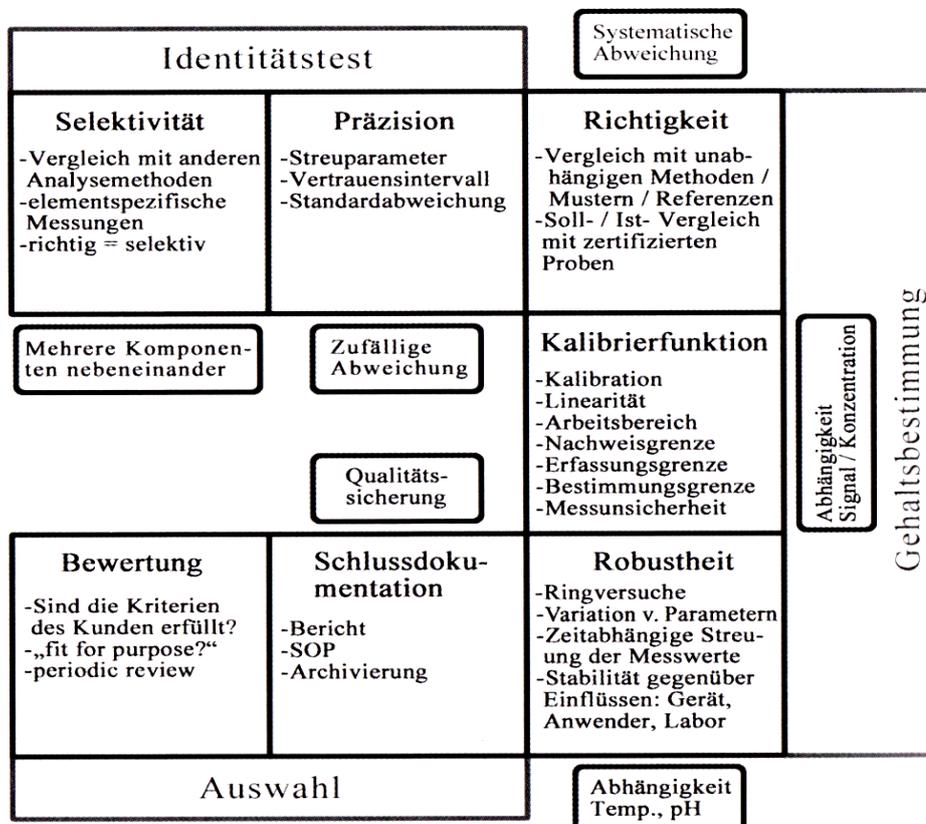
1.3 Praktische Ziele der Arbeit:

„Die Messung von CH₄, CO₂, H₂, O₂, N₂, Ethan, Propan, Propen, n-Butan/-en und Isobutan in einem Analysenlauf unter Berücksichtigung der auftretenden Messbereiche und den Umwelteinflüssen in der Biogasaufbereitung“

Die Kernaussage verdeutlicht das Ziel, möglichst alle Anwendungsbereiche in der Biogasaufbereitung mit einem Mikro-GC abzudecken. Dieser soll dahingehend validiert werden, dass ein zukünftiger Anwender mit einer universellen Methodik reproduzierbare Messergebnisse erzielen kann. Die Reproduzierbarkeit bezieht sich hierbei auf das Ziel, dass unterschiedliche Benutzer mit dem Mikro-GC im gleichen Maße gute Messergebnisse erzielen können. Der Mikro-GC soll mit einer festgelegten Methode von einem künftigen Anwender für verschiedene Messaufgaben genutzt werden können, ohne Veränderungen in den Einstellungen vornehmen zu müssen.

Konkrete Bestandteile der Methodenentwicklung sind qualitative Messparametereinstellungen, wie die Variation der Injektionsmengen für einen großen Messbereich oder die Entwicklung von einem Temperaturprofil zur Trennung der Gasbestandteile. Grundsätzlich beinhaltet eine Methode die gesamte Vorgehensweise von einer Messung bis zur Auswertung mit einem GC. Um eine Methode für alle Messaufgaben nutzen zu können, muss im Wesentlichen eine Trennung der Gasbestandteile über den ganzen Messbereich erfolgen. Weitere Bestandteile der Methodenentwicklung sind die Probenaufgabe, der Aufbau für den Messbetrieb mit der Trägergasversorgung und die Einstellungen in der Software zur Auswertung der Messungen. Zusätzlich soll mit der zu optimierenden Methode eine Kalibrierung des Mikro-GC mit mehreren Prüfgasen vorgenommen werden. Für eine universelle Verwendung ist es wichtig zu wissen, wie oft und auf welche Weise der Mikro-GC kalibriert werden muss.

Die Kalibrierung mit Prüfgasen und die sich ergebenden Informationen zur Linearität vom Messsignal der Gase sind ein wichtiges Validierungselement und Qualitätskriterium in der quantitativen Analyse mit einem GC. In der Grafik 1.2 von S. Petrozzi sind die Elemente der Validierung eines Messgerätes im Allgemeinen dargestellt. Die aufgeführten Validierungselemente sollen als Leitfaden für die Validierung des Mikro-GC angewendet werden.



Grafik 1.2: Die Phasen einer Validierung nach Sergio Petrozzi

Die in der Grafik aufgeführten Validierungselemente von einem Messgerät decken sich in großen Teilen mit der Zielvorgabe zur Validierung des Mikro-GC und sollen als Leitfaden angewendet werden. Nähere Erläuterungen der Begriffe mit einzelnen Definitionen sind unter Punkt 3.7 „Auswertung, Validierung und Messunsicherheit einer GC-Bestimmung“ erklärt.

Quelle: S. Petrozzi „Instrumentelle Analytik-Experimente ausgewählter Analyseverfahren“ 2010, Kapitel 4.5 Seite 68

Die Grafik 1.2 veranschaulicht sehr gut, dass die Validierung eines Messgerätes vielfältige Aspekte beinhaltet. Für ein besseres Verständnis einer Validierung ist die Definition hilfreich (DIN EN ISO/IEC 17025:200/1/):

„ Die Validierung ist die Bestätigung durch Untersuchung und Bereitstellung eines Nachweises, dass die besonderen Anforderungen für einen speziellen beabsichtigen Gebrauch erfüllt werden.“ [S. Petrozzi 2010, S.68]

Der Mikro-GC soll nicht nur die genannten Gasbestandteile von Biogasen in einem Labor bei stabilen Bedingungen und Temperaturen messen können, sondern auch unter den Umwelteinflüssen, die im Feldeinsatz an einer BGAA auftreten. Für den beabsichtigten Gebrauch muss der Mikro-GC also auch bei schwankenden Umgebungstemperaturen zuverlässig funktionieren. In der Grafik 1.2 ist dieser Punkte zum Beispiel unter „Robustheit und Stabilität“ von Messungen gegenüber äußeren Einflüssen aufgeführt. Im Folgenden werde ich die weiteren Hauptpunkte der Grafik 1.2 aufgreifen und erklären, wie der Mikro-GC diesbezüglich validiert werden soll.

Selektivität & Präzision: Gelingt die Auftrennung aller Gasbestandteile, ist ein GC auch selektiv (keine Querempfindlichkeiten). Allerdings muss die Säulenauswahl (Konfiguration) vom Hersteller zur Trennung geeignet sein. Dies wird unter **Punkt 4a** der Abschlussarbeit überprüft. Die Präzision (Streuung) der Messungen wird durch die Aufnahme einer Messreihe mit Prüfgasen über die Standardabweichung ermittelt (zufällige Abweichungen).

Robustheit (Stabilität): Um zu sehen, welche Auswirkungen die Umgebungstemperatur auf die Messergebnisse mit dem Mikro-GC hat, ist ein Vergleich vom Feldeinsatz zu stabilen Laborbedingungen vorgesehen. Zudem wird durch qualitative Testmessungen überprüft, wie stabil das Trennvermögen der Mikro-Trennsäulen ist (**Punkt4b.1**). Die experimentelle Variation von Messparametereinstellungen zur qualitativen Optimierung von Methodeinstellungen auf die vorgegebenen Messziele wird bei **Punkt 4b.2** der Abschlussarbeit behandelt. Hierzu gehört die Variation der Injektionsmengen zur Anpassung vom Messbereich (in der Grafik 1.2 Arbeitsbereich).

Kalibrierfunktion: Dieser Punkt der Validierung des Mikro-GC soll durch Messreihen mit zur Verfügung stehenden Prüfgasen durchgeführt werden. Nach Möglichkeit sollen für CH₄, CO₂, H₂, O₂ und N₂ drei Gaskonzentrationen, niedrig, mittel und hoch, über eine Messreihe mit gleichen Methodeinstellungen bestimmt werden. Aus den Ergebnissen der Messungen wird die Linearität vom Messsignal der einzelnen Gaskomponenten bestimmt. Über die Messung von CO₂ in Luft soll über eine Signal/Noise- Analyse die Nachweisgrenze (NWG) bestimmt werden. Die Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen sollen über die Linearitäten und mit der NWG von CO₂ aus Luft für CH₄, CO₂, H₂, O₂ und N₂ abgeschätzt werden. Die Kalibrierung des Mikro-GC ermöglicht die quantitative Auswertung einer Langzeitmessung mit Prüfgas zur Bestimmung der Messunsicherheit (**Punkt 4b.3**).

Richtigkeit: Um zu erkennen, ob systematische Abweichungen in den Messungen des Mikro-GC auftreten, wird über Wiederholungsmessungen mit einem Prüfgas bekannter Konzentration ein Soll-Ist-Vergleich vorgenommen. Neben dem „Soll-Ist“-Vergleich der Messungen über die zertifizierten Prüfgase ist ein unabhängiger Vergleich der Messergebnisse mit anderen Gasmessgeräten vorgesehen. Hierfür werden unbekannte Gaszusammensetzungen mit dem Mikro-GC und dem Sensorgasmessgerät vom Typ Pronova an einer Biogasaufbereitungsanlage gemessen (Pilotanlage) und verglichen (**Punkt 4c.2**). Zudem werden Vergleiche zu Gasmessungen mit sensorbasierten Handgasmessgeräten der Marken Severin „Multitec 540“ und Dräger „X-am 7000“ herangezogen (**Punkt 4c**).

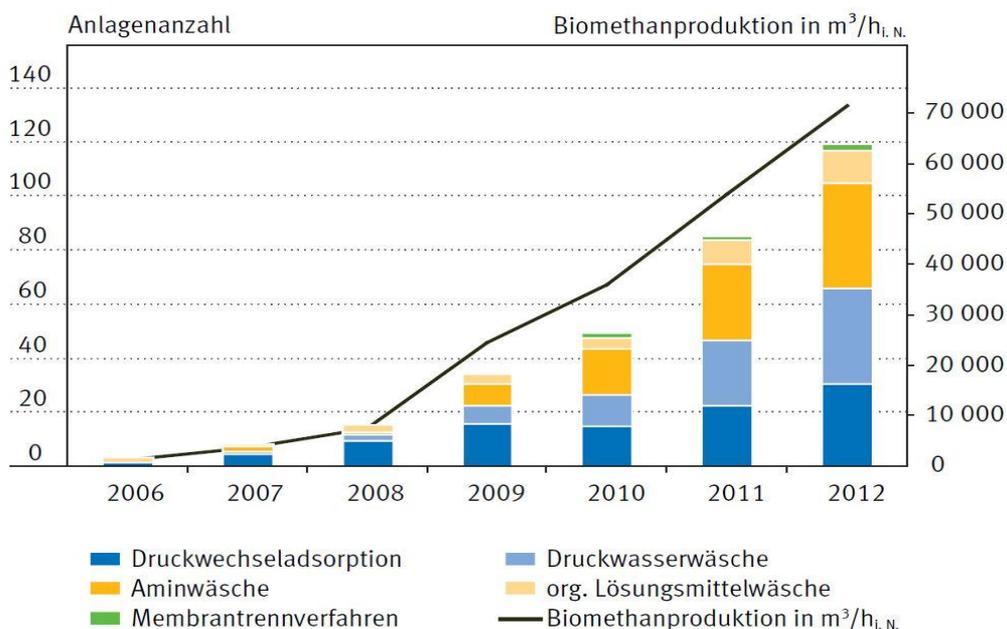
Die Messung von CH₄, CO₂, H₂, O₂ und N₂ hat gegenüber den Erdgasbestandteilen Priorität, da Sie in einer Vielzahl von Prozessen in der Biogasaufbereitung wichtig sind. Im Vergleich zu einem Sensorgasmessgerät können auch N₂ und H₂ bis zu 100 Vol.-% gemessen werden, was ohne den Mikro-GC bei einer BGAA derzeit nicht möglich ist. In der Arbeit wird H₂ daher mit den Hauptgasbestandteilen CH₄ und CO₂ von Biogasen eine Priorität eingeräumt. Für ein Forschungsprojekt wird ein Gasmessgerät benötigt, das H₂ über eine normale Rohbiogaskonzentration von ca. 1 Vol.-% hinaus messen kann. An diesem Forschungsprojekt wird mit einem Batchfermenter (70L), durch eine ausschließliche Zufuhr der Gase H₂ und CO₂ (kein Substrat) untersucht wie der Umsatz der Gase zu CH₄ ist. Man spricht deshalb von einer biologischen Methanisierung. Unter **Punkt 4c.1** der Arbeit soll die Aufnahme einer H₂-Abbaumessung am Versuchsfermenter erfolgen.

Bewertung: Bestandteil von **Punkt 5** ist die abschließende Bewertung der Messergebnisse vom Mikro-GC und die Übergabe des Mikro-GC ans Forschungsprojekt zur biologischen Methanisierung. Es wird resümiert, ob die Ziele der Arbeit erreicht wurden und ob sich der Mikro-GC für die gedachten Gasmessungen („fit for purpose“) eignet.

2. Die Biogasaufbereitung mit Begleitgasen

Durch die Aufbereitung von Rohbiogas zu Biomethan (Bioerdgas), kann es genauso vielseitig wie natürliches Erdgas genutzt werden. Es kann mit konventioneller, ausgereifter Technik fungieren. So kann es als Flüssiggas in einem PKW verwendet werden. In Gaskraftwerken (GUD-Anlagen) kann man es lastgebunden verstromen und zur Regulierung der fluktuierenden Erneuerbaren Energien nutzen. Zudem gibt es Projekte zur Stromspeicherung in Form von Methan im Erdgasnetz, bei einem Überangebot der Stromerzeugung aus Sonne und Wind. Durch diesen Paradigmenwechsel sollen jahreszeitliche Schwankungen bei der regenerativen Stromerzeugung ausgeglichen werden, indem die große Speicherkapazität im Erdgasnetz genutzt wird. Mit dem Erdgasnetz kann Biomethan auch zum Ort des besten Gebrauchs geleitet werden, wodurch sich der Gesamtwirkungsgrad der Anlagen erhöht. An einer ländlichen Biogasanlage gibt es häufig keine Verwendung für die entstandene Abwärme bei der direkten Verstromung des Biogases in einem Blockheizkraftwerk (BHKW). Um auch kleinere BGA wirtschaftlich mit einer Aufbereitungsanlage zu betreiben, können zudem mehrere Anlagen mit Mikrogasnetzen verbunden werden.

Durch die Biogasaufbereitung entstehen energetisch intelligente Nutzungskonzepte von Biogas, weshalb politisch eine Weiterentwicklung des Biogasanlagenbestandes über Aufbereitungsanlagen unterstützt wird. In der Novelle der Gasnetz Zugangsverordnung (GasNZV) von 2008 hat die Bundesregierung die Einspeisung von 6 Milliarden Normkubikmetern (Nm³) Biomethan in die deutschen Erdgasnetze als Ziel bis zum Jahr 2020 definiert. Was einer gleichmäßigen Einspeisung von etwa 685 000 Nm³/h entspricht [GasNZV, §31 S.15]. Die Grafik 2.1 zeigt die Anlagenentwicklung zur Biomethanherzeugung von 2006 bis zum Jahr 2012. Ich habe die Grafik gewählt, da sie, obwohl sie nicht ganz aktuell ist, die zunehmende Verbreitung bestimmter Aufbereitungsverfahren beinhaltet. Auf die verschiedenen derzeitigen Aufbereitungsverfahren und deren Verbreitung gehe ich unter Punkt 2.1.2 ein.



Grafik 2.1: Die Entwicklung und Verbreitung der Verfahren zur Biogasaufbereitung in Deutschland

Quelle: „Leitfaden Biogasaufbereitung und -Einspeisung“ FNR Gülzow 2014, Kapitel 2.4 Seite 22

Im Anhang 2.1 ist eine weitere Grafik von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) beigelegt, welche den Anlagenentwicklungsstand bis 2016 zeigt. Heute ist eine Gesamtaufbereitungskapazität von 122 000 Nm³/h mit etwa 200 Aufbereitungsanlagen erreicht, was ungefähr 18% der Zielvorgabe der Bundesregierung entspricht.

In den folgenden Punkten von Abschnitt 2 werden die erforderlichen Schritte der Biogasaufbereitung erklärt. Hierbei wird deutlich, welche Begleitgase in den Bereichen um eine Biogasaufbereitungsanlage entstehen und auftreten können. Die möglichen Zusammensetzungen von Biogas, sogenanntem Schwachgas und gereinigtem Biomethan sind unter Punkt 2.2 erläutert. Die entsprechenden derzeitigen Gasmessgeräte außerhalb gesetzlicher Vorgaben werden anschließend unter Punkt 2.3 vorgestellt. Unter Punkt 2.4 wird die Einspeisung und amtliche Abrechnung von Biomethan mit den hierbei vorrangig eingesetzten, vollautomatischen Prozess-GC behandelt.

2.1 Derzeitige Biogasaufbereitungstechnik

Unter der Biogasaufbereitung versteht man Verfahren, mit denen Biogas dahingehend gereinigt wird, dass es einem energetischen Nutzen zugeführt werden kann. Im Allgemeinen ist das Ziel die Verringerung störender oder schädlicher Bestandteile im Rohbiogas. Unterschieden wird dabei zwischen der Grundaufbereitung des Gases zur Verbrennung in einem BHKW und der Aufbereitung auf Erdgasqualität. Die grundlegende Aufbereitung umfasst die Entschwefelung und Trocknung, womit eine Korrosion und Beschädigung von Anlagenteilen vermieden wird. Diese Schritte sind auch bei der Aufbereitung auf Erdgasqualität notwendig. Das CO₂ im Rohbiogas muss zudem abgeschieden werden, damit der Methananteil steigt und möglichst reines Biomethan entsteht.

2.1.1 Trocknung und Entschwefelung

Der erste Schritt der Biogasaufbereitung ist die Trocknung des Rohbiogases. Dies ist erforderlich, da entstehendes Kondensat, bei der Abkühlung des Biogases in den folgenden Prozessschritten, korrosiv auf die Komponenten der Anlage wirkt. Das Biogas ist prozessbedingt wassergesättigt und bildet beim abkühlen große Kondensatmengen. Bei einem Rohgasvolumenstrom von 700 Nm³/h (häufige Aufbereitungskapazität einer BGAA) können so über 300 l/d Kondensat entstehen. Fallen diese Kondensatmengen in der Transportleitung aus, führt das zu deren Verschluss. Es hat sich daher bewährt, Biogas über erdverlegte Leitungen auf Bodentemperatur zu kühlen und die anfallende Flüssigkeit über einen Kondensatschacht aus den Leitungen zu schleusen. Eine weitere Methode neben der genannten Kondensationstrocknung ist die Ab- oder Adsorptionstrocknung, für Taupunkte unterhalb von 0°C. Das Verfahren wird zusätzlich angewendet, um Erdgasqualität zu erreichen. [F. Graf et al. 2011, S.132]

Bei der Entschwefelung kann zwischen biologischen, chemischen und physikalischen Entschwefelungsverfahren differenziert werden. Ziel der Entschwefelung ist die Entfernung von Schwefelwasserstoff (H₂S) aus dem Biogas, was schon in geringen Mengen toxisch ist und zu der besonders korrosiven Schwefelsäure (H₂SO₄) reagieren kann.

Tabelle 2.2: Übersicht derzeitiger Entschwefelungsverfahren

Quelle: Leitfaden Biogas „Von der Gewinnung zur Nutzung“, FNR Gülzow 2013, Kapitel 6.1 Seite 107

Verfahren	Energiebedarf		Betriebsstoffe		Lufteintrag	Reinheit in ppm	DVGW * erfüllt?	Probleme
	elektrisch	thermisch	Verbrauch	Entsorgung				
Entschwefelung biol. im Fermenter	++	o	++	++	Ja	50 - 2000	Nein	Ungenauere Prozesssteuerung
Externe biol. Entschwefelung	-	o	+	+	Ja	50 - 100	Nein	Ungenauere Prozesssteuerung
Biowäscher	-	o	-	+	Nein	50 - 100	Nein	Hoher Verfahrensaufwand
Sulfidfällung	o	o	--	o	Nein	50 - 500	Nein	Träges Verfahren
Interne chem. Entschwefelung	o	o	--	--	Ja	1 - 100	Nein	Stark Abnehmende Reinigungswirkung
Aktivkohle	o	o	--	-	Ja	<5	Ja	Hohe Entsorgungsmengen

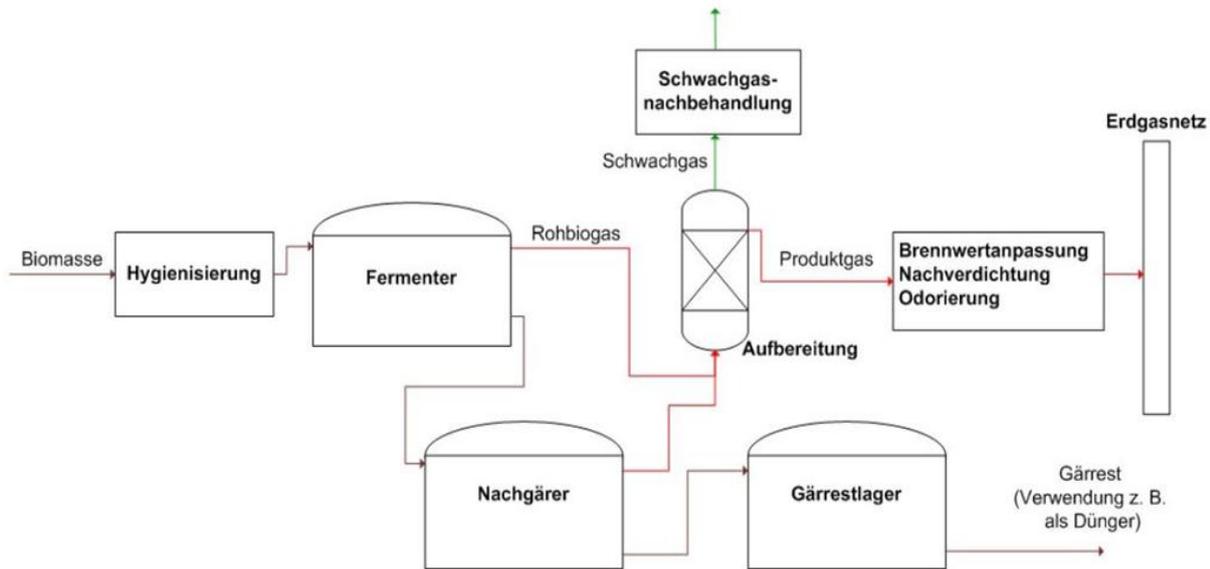
++ besonders vorteilhaft, + vorteilhaft, o neutral, - nachteilig, -- besonders nachteilig / *gemäß DVGW-Richtlinie G260

Die Anwendung der Verfahren richtet sich nach der Gaszusammensetzung und dem angedachten Nutzungspfad. Besonders vorteilhaft ist die häufig angewandte biologische Entschwefelung im Fermenter der Biogasanlage. Spezielle Bakterien wandeln H₂S zu elementarem Schwefel um, der sich an einem Netz in der Dachkoppel vom Fermenter anlagert und als unbedenklicher Dünger verwendet werden kann. Hierfür benötigen die Bakterien lediglich O₂, welcher über die Luft bereit steht. Der benötigte Luftenrag muss genau gesteuert werden, damit es keine Explosionsgefahr gibt. Um die Anforderungen des DVGW (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches) Arbeitsblattes G260 an die Gasbeschaffenheit zur Netzeinspeisung zu erfüllen (Punkt 2.4.1), wird das Produktgas zusätzlich mit Aktivkohle gereinigt und der Schwefelwasserstoff-Restgehalt von etwa 1000ppm_v entfernt.

Damit mit der Luft nur wenig nicht brennbarer N₂ in den Fermenter gelangt, wird für eine spätere Einspeisung der zur bakteriellen Entschwefelung benötigte O₂ angereichert. Dies geschieht mit einer PSA-Anlage (Pressure-Swing-Adsorption). Das Verfahren ist auch als Druckwechsel-Adsorption bekannt und ein gutes Anwendungsbeispiel zur Messung von O₂ und N₂ mit dem Mikro-GC (sensorbasierte Biogasmessgeräte können N₂ nicht messen).

2.1.2 Verfahren zur Methananreicherung und deren Verbreitung

Der Schritt der Kohlendioxidabscheidung wird in erster Linie zur Netzeinspeisung des Produktgases benötigt und stellt den aufwendigeren Teil einer BGAA dar. Die Aufbereitungstechnologien basieren auf der Abtrennung der nicht erwünschten Gasbestandteile im Produktgas, insbesondere von CO_2 , durch Ab- und Adsorption, oder durch Permeation. Zur Orientierung zeigt das folgende Fließschema einer Biogasanlage die Anordnung der Baugruppen.



Grafik 2.3: Vereinfachtes Prozessfließbild einer Biogasaufbereitung und -einspeisung

Die Aufbereitungseinheit ist die Schnittstelle im Konzept einer Biomethanproduktion. Das Produkt Biomethan wird energetisch an das Erdgas vor Ort angepasst. Das abgetrennte Schwachgas muss wegen des CH_4 -Restgehaltes nachbehandelt werden.

Quelle: Frank Graf, Siegfried Bajohr „Biogas -Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung“ 2011, Kapitel 7, Seite 143

Die in der Grafik 2.3 aufgeführte Hygienisierung ist bei einigen Substraten vorgeschrieben, um Krankheitserreger abzutöten. Die Brennwertanpassung ist von der Produktgaszusammensetzung abhängig und wird unter Punkt 2.4 näher behandelt. Bei der Odorierung wird das Produktgas zur Sicherheit mit geruchsbildenden Stoffen versetzt.

Die Aufbereitungseinheit bildet die Schnittstelle einer Biomethanproduktion und kann je nach dem Konzept der BGA und den örtlichen Begebenheiten unterschiedlich sein. Am Markt etablierte Aufbereitungsverfahren sind die Druckwechseladsorption (DWA oder PSA) und Wäschen mit dem Wirkprinzip der physikalischen oder chemischen Absorption von CO_2 zur Methananreicherung. Die Aminwäsche ist eine chemische Lösungsmittelwäsche, die Druckwasserwäsche (DWW) und die Genosorbwäsche sind physikalische Wäschen. In der Grafik 2.1 ist die Verbreitung der Verfahren enthalten, wobei die org. Lösungsmittelwäsche einer Genosorbwäsche entspricht.

Die chemischen Wäschen (Aminwäsche) gehen eine chemische Reaktion mit dem Sorptiv CO_2 ein und binden es besonders selektiv, also insbesondere ohne eine Affinität zur Bindung von CH_4 . Gegenüber den physikalischen Wäschen, wie der Druckwasserwäsche, die als Lösungsmittel Wasser verwendet, findet der Lösungsvorgang bei Amin bereits bei deutlich geringerem Druck statt, wodurch der Strombedarf gering ist. Physikalische Wäschen sind hingegen primär strombasiert, da der Lösungsvorgang in den Lösungsmitteln Wasser oder Genosorb eine Verdichtung erfordert. Die chemischen Lösungsmittel müssen thermisch durch Erhitzen regeneriert werden, weshalb eine Wärmequelle benötigt wird. Der Strombedarf einer chemischen Wäsche reduziert sich gegenüber der physikalischen weiter durch den Vorteil einer größeren Beladungskapazität des Lösungsmittels, wodurch weniger Strom zur Umwälzung der Waschlösung benötigt wird. Ein Vorteil der physikalischen Wäschen ist, dass bei der Nachverdichtung vom Biomethan zur Einspeisung weniger Energie benötigt wird, da das Biomethan bereits verdichtet ist. Ein Wärmebedarf wird in der Regel durch die Teilverstromung von Biogas in einem kleinen BHKW gedeckt, wodurch ebenfalls ein Beheizen vom Fermenter und die elektrische Versorgung ermöglicht wird.

Im Einzelnen gibt es viele Vor- und Nachteile der jeweiligen Verfahren. Zu den erweiterten Auswahlkriterien gehören die vorliegende Erdgasqualität, die Aufbereitungskapazität, sowie Investitions- und Betriebskosten oder die Einhaltung gesetzlicher Vorgaben. Neben der wesentlichen Frage, ob die Anlage strombasiert oder durch eine

Wärmequelle betrieben werden soll, muss klar sein, welche Erdgasqualität erreicht werden muss. Ist das vorliegende Erdgas ein hochkalorisches Gas (H-Gas), dann muss zur Anpassung des Energiegehaltes vom Biomethan bei der Konditionierung LPG mit hohem Brennwert zu dosiert werden. Hierbei ist ein großer erreichbarer CH₄-Anteil im Biomethan von Vorteil, damit weniger LPG benötigt wird. Durch die hohe Selektivität des Lösungsmittels ist bei der Aminwäsche ein hoher CH₄-Anteil erreichbar, weshalb das Aufbereitungsverfahren vorteilhaft bei nachgeschalteten H-Erdgasnetzen ist. Die folgende Tabelle 2.4 beinhaltet die Wirkprinzipien der genannten Aufbereitungsverfahren und zeigt Vor- und Nachteile der Verfahren.

Tabelle 2.4: Gegenüberstellung der Verfahren zur Methananreicherung

Die Tabelle bietet eine Übersicht auf die derzeitigen Biogasaufbereitungsverfahren. Ein wichtiges Qualitätskriterium ist der erreichbare CH₄-Anteil in dem Produktgas Biomethan. Die Vor- und Nachteile der Verfahren sind kompakt aufgelistet. Quelle: Leitfaden Biogas „Von der Gewinnung zur Nutzung“, FNR Gülzow 2013, Kapitel 6.7 Seite 112

Verfahren	Wirkprinzip	CH ₄	Sonstiges
Druckwechseladsorption (DWA) (Pressure Swing Adsorption)	Alternierende physikalische Adsorption und Desorption durch Druckwechsel	> 97%	Vielzahl realisierter Projekte, vorherige Entschwefelung und Trocknung notwendig, geringe Anlagenregulierbarkeit, hoher Strombedarf, kein Wärmebedarf, hoher Methanschlupf, keine Prozesschemikalien
Druckwasserwäsche (DWW) (gehört zur Gruppe der physikalischen Wäschen)	Physikalische Absorption mit Wasser als Lösungsmittel; Regeneration durch Druckreduktion	> 98%	Vielzahl realisierter Projekte, erfordert keine vorgeschaltete Entschwefelung und Trocknung, flexible Anpassung an Gasvolumenstrom, hoher Strombedarf kein Wärmebedarf, hoher Methanschlupf, keine Prozesschemikalien
Aminwäsche (gehört zur Gruppe der chemischen Wäschen)	Chemische Absorption mit Waschlaugen (Amine), Regeneration über H ₂ O-Dampf	> 99%	Vielzahl realisierter Projekte, für kleine Gasvolumenströme, geringer Strombedarf (druckloses Verfahren), sehr hoher Wärmebedarf, minimaler Methanschlupf, hoher Waschmittelbedarf
Genosorbwäsche (PW) (ist eine physikalische Wäsche (PW) mit org. Lösungsmitteln)	Analog zur DWW mit Genosorb (bzw. Seloxol) als Lösungsmittel	> 96%	Einige Projekte realisiert, für große Anlagen wirtschaftlich empfehlenswert, erfordert keine vorgeschaltete Entschwefelung und Trocknung, flexible Anpassung an Gasvolumenstrom, sehr hoher Strombedarf, geringer Wärmebedarf, hoher Methanschlupf
Membrantrennverfahren	Bei Porenmembranen Druckgefälle zur Gastrennung, Diffusionsgeschwindigkeit	> 96%	Wenige Projekte realisiert, vorherige Entschwefelung und Trocknung notwendig, sehr hoher Strombedarf, kein Wärmebedarf, hoher Methanschlupf, keine Prozesschemikalien
Kryogene Verfahren	Gasverflüssigung durch Rektifikation, Tieftemperaturtrennung	> 98%	Pilotanlagenstatus, vorherige Entschwefelung und Trocknung notwendig, sehr hoher Strombedarf, sehr geringer Methanschlupf, keine Prozesschemikalien

Die Tabelle 2.4 beinhaltet neben den beschriebenen Wäschen zur Aufbereitung von Biogas auch strombasierte Membrantrennverfahren, die durch geringere Investitionskosten Vorteile im kleinen Anlagensegment haben. Kryogene Verfahren haben noch keine weitere Verbreitung gefunden. Die hohe Bindungsselektivität der Aminwäsche bewirkt ebenfalls, dass CO₂ im abgetrennten Schwachgas mit >99,9 Vol.-% in fast reiner Form vorliegt (siehe Anhang 2.2). Das Schwachgas ist das Nebenprodukt von Biomethan und enthält die aus dem Biogas abgetrennten Gasbestandteile (s. Grafik 2.3). Eine Nachbehandlung des Schwachgases ist nur bei der Aminwäsche durch das fast reine Nebenprodukt CO₂ nicht erforderlich. Bei den übrigen Verfahren sind geringe Mengen CH₄ im Schwachgas durch eine schlechtere Trennleistung noch enthalten (= höherer Methanschlupf).

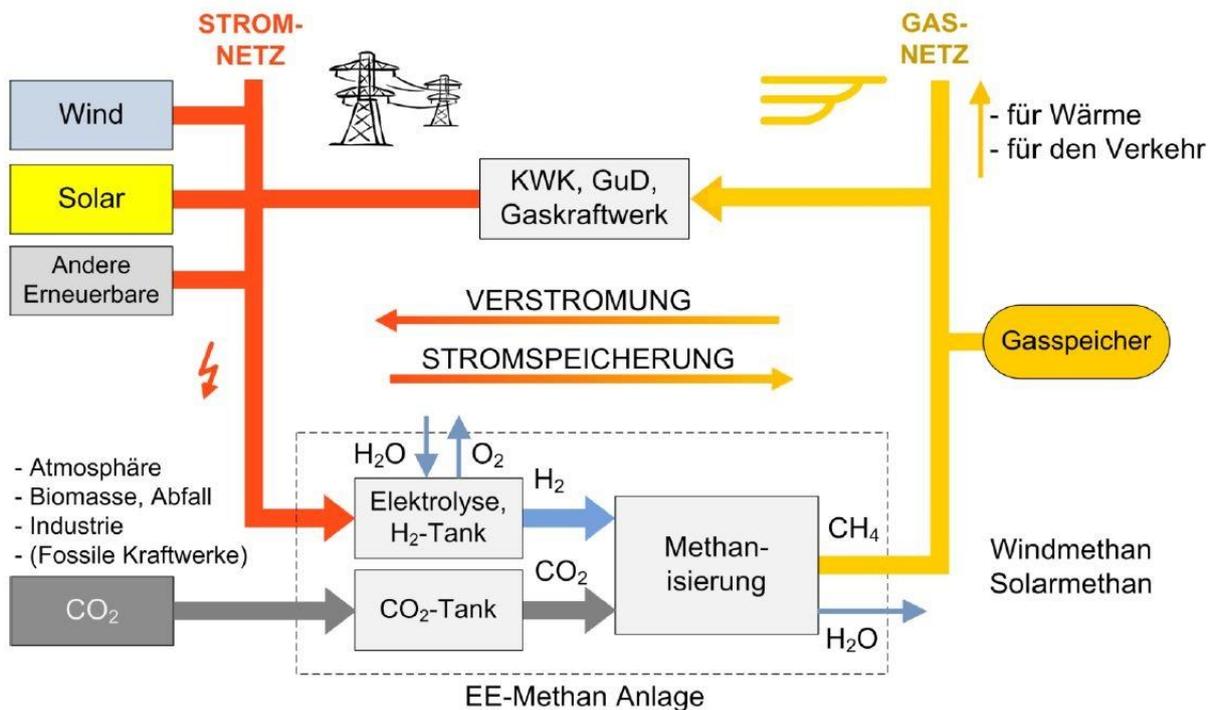
Methan ist etwa 24mal klimaschädlicher als CO₂ [W. Köppel et al. 2010, S.6], welches über das Schwachgas in die Umgebung gelangt. Grundsätzlich ist das CO₂ im Biomassesubstrat gebunden, weshalb Biogasanlagen als klimaneutral angesehen werden. In die Umwelt abgegebenes Methan würde die Klimabilanz von Biogasanlagen verschlechtern. Seit dem Jahr 2012 ist daher gesetzlich ein Anteil von maximal 0,2% Methanemissionen bezogen auf die erzeugte Methanmenge erlaubt [GasNZV, §36 S.18].

Die Aminwäsche ist das einzige Verfahren, dass den beschriebenen Methanschlupf mit <0,1% (s. Anhang 2.2) ohne eine Schwachgasnachbehandlung erreicht. Dies ist ein Faktor, der zu einer wesentlichen Zunahme in der Verbreitung der Aminwäsche seit 2009 geführt hat, was in der Grafik 2.1 zu erkennen ist. Die GasNZV wurde 2008 mit der Auflage eines erlaubten Methanschlupfes von 0,2% bis zum Jahr 2012 novelliert.

Die Schwachgaszusammensetzungen und der Methanschlupf der Aufbereitungsverfahren sind in der Grafik 2.6 unter Punkt 2.2 aufgeführt, wodurch deutlich wird, welche Gaszusammensetzungen in der Biogasaufbereitung vorkommen können und messtechnisch analysiert werden müssen.

2.1.3 Methanisierung von H₂ und CO₂ in der Biogasaufbereitung

Eine Methanisierung ist die Umwandlung von CO₂ oder CO mit H₂ in Methan. Die Reaktion von CO₂ zu CH₄ wird nach dem Entdecker auch als Sabatier-Prozess bezeichnet (franz. Chem. Paul Sabatier 1902). Beim steten Ausbau der Erneuerbaren Energien (EE) wird durch eine Methanisierung die Speicherung von regenerativ erzeugtem Strom und die Regulierung vom Stromnetz ermöglicht. Bei einem Überschuss in der fluktuierenden Erzeugung von EE-Strom wird H₂ mit einer Elektrolyse aus H₂O erzeugt, welcher über die Umwandlung in CH₄ im Erdgasnetz gespeichert werden kann. Durch den Paradigmenwechsel der Gasproduktion aus Strom können jahreszeitliche Schwankungen in der Verfügbarkeit der EE mit Gasspeichern ausgeglichen werden.



Grafik 2.5: Das integrative Konzept „EE-Methan“ zur Speicherung von Wind- und Solarstrom

EE-Methan ist aus Erneuerbaren Energien (EE) erzeugtes CH₄, durch die Umwandlung von EE-Strom in Gas. Dies gelingt über eine H₂-Elektrolyse und eine Methanisierungseinheit, welche technisch und über spezielle Bakterien realisiert werden kann. Quelle: M. Sterner „Bioenergy and renewable power methane in integrated 100% renewable energy systems“ 2009, S.106

Die Grafik 2.5 veranschaulicht die beschriebenen Zusammenhänge. Das Konzept der Grafik und die aufgeführte EE-Methan-Anlage sind weitläufig auch als „Power-to-Gas“ (-Anlage) bekannt. Das erzeugte EE-Methan wird auch als SNG (Synthetic Natural Gas) bezeichnet. Die weltweit erste Power-to-Gas Anlage im industriellen Maßstab wurde im Auftrag der Audi AG im Jahr 2013 im emsländischen Werle von der Firma ETOGAS (vorher SolarFuel) mit der Firma HZI-BioMethan GmbH (vorher MT-BioMethan) errichtet. Reines CO₂ für die Methanisierung der Anlage wird über eine BGAA (Aminwäsche) der HZI-Biomethan GmbH durch die Abtrennung aus Rohbiogas bereitgestellt.

Technisch wird der Sabatier-Prozess bei erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur unter der Verwendung eines Nickelkatalysators realisiert. Die eingeleitete Sabatier-Reaktion (1) ist die Kombination einer endothermen Wassergas-Shift-Reaktion (2) und einer stark exothermen CO-Methanisierung (3) [M. Sterner 2009, S.109].

- | | | | | |
|----|---|-----------------------|----------------------|---|
| 1. | $4 \text{ H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ | $\Delta H_R = -164.9$ | kJ mol^{-1} | [Sabatier-Reaktionsgleichung] |
| 2. | $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ | $\Delta H_R = 41.5$ | kJ mol^{-1} | [Umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion (WGS)] |
| 3. | $3 \text{ H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | $\Delta H_R = -206.4$ | kJ mol^{-1} | [exotherme CO-Methanisierung] |

Die Abwärme bei der exothermen CO-Methanisierung kann für die BGAA und zum Verdampfen von H₂O für die H₂-Elektrolyse zur Effizienzsteigerung eingesetzt werden. Der Wirkungsgrad liegt etwa bei 60% (siehe Anhang 2.3). Aus 18 kWh_{el} wird etwa 1 m³ (entspricht ca. 10 kWh_{th}) EE-Methan erzeugt [M. Sterner 2009, S.110].

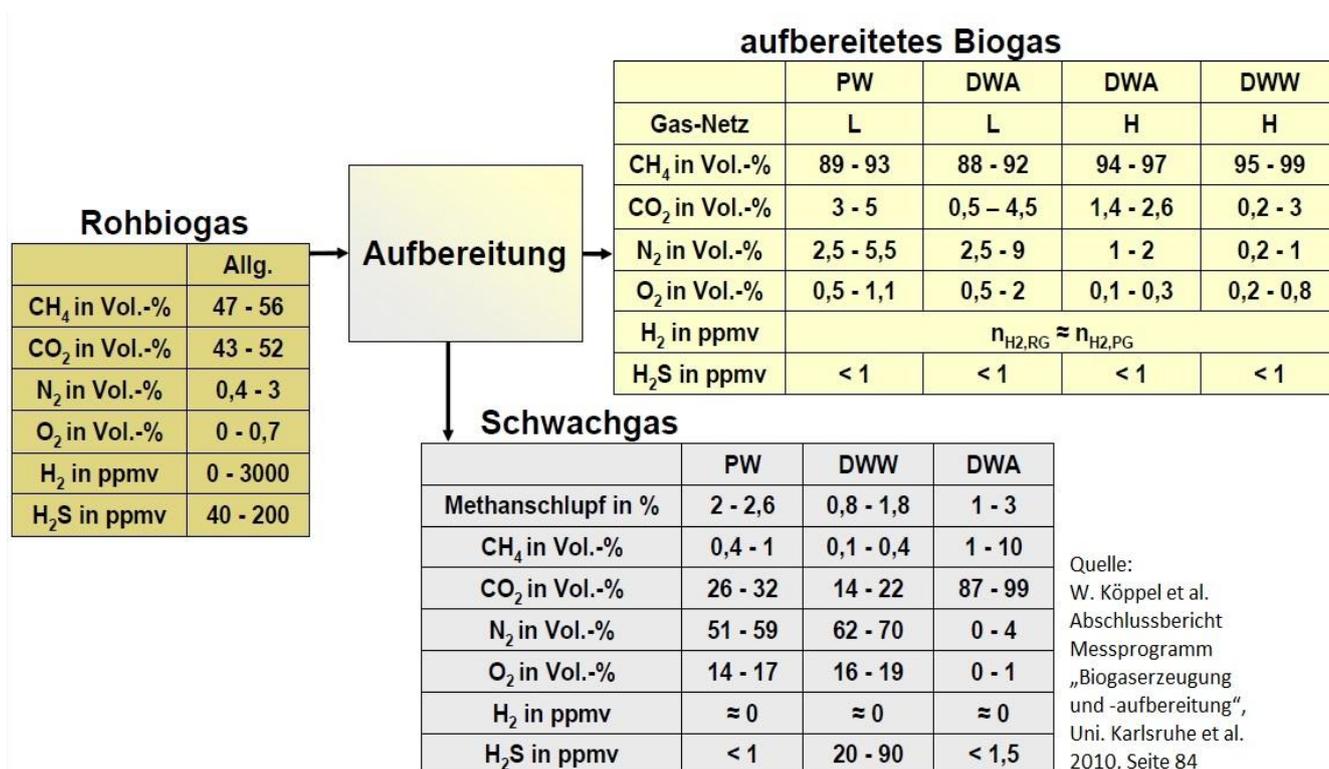
Weiterhin gibt es die Möglichkeit, die Bakterien der Biogasanlage zu nutzen, um H₂ und CO₂ in CH₄ umzuwandeln. Die biologische Biogaserzeugung ist ein Prozess von Bakterienarten, die in Gemeinschaft voneinander profitieren. Die Stoffwechselprodukte verschiedener Arten dienen den Bakterien als Nahrung. Der Fermentationsprozess von Biomasse wird letztlich durch anaerobe methanogene Archaeen beendet, die aus H₂ und CO₂ direkt CH₄ bilden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Gasanalysen an einem Batchversuchsfermenter (70L) zur biol. Methanisierung durchgeführt (Punkt 8). Es wird untersucht, wie effizient die Umwandlung zu CH₄ bei einer ausschließlichen Fütterung der Bakterien mit H₂ und CO₂ ist. Der Mikro-GC ist hierbei insbesondere zur H₂-Analyse vorgesehen.

2.2 Zusammensetzungen von Rohbiogas, Schwachgas und gereinigtem Biomethan

Die Gaszusammensetzungen, die bei einer Biogasaufbereitung auftreten und messtechnisch besonders relevant sind, lassen sich in drei wesentliche Gruppen einteilen. Dies ist das aus dem fermentierten Substrat erzeugte Rohbiogas, das mit der Aufbereitung gereinigte Produktgas Biomethan und das hierbei abgetrennte Schwachgas.

Die Grafik 2.6 zeigt die Ergebnisse aus dem Messprogramm „Biogaserzeugung und - aufbereitung“, die von dem Engler-Bunte-Institut (Uni. Karlsruhe) in Kooperation mit dem Gastecnologischen Institut Freiberg (DBi) im Jahr 2010 durchgeführt wurde. Es wurden nur die wesentlichen Gaskonzentrationen von CH₄, CO₂, H₂, O₂, N₂ und H₂S vor einer Brennwertanpassung und vor einer Schwachgasnachbehandlung an mehreren Anlagen ermittelt.



Grafik 2.6: Die Zusammensetzung der wesentlichen Gaskomponenten um eine Biogasaufbereitungsanlage
Die Grafik zeigt die wesentlichen Gaskonzentrationen -Rohbiogas, Biomethan und Schwachgas von diversen vermessenen Aufbereitungsanlagen. PW = Physikalische Genosorbwäsche; DWA = Druckwechseladsorption; DWW = Druckwasserwäsche

Die Zusammensetzung und der erreichbare CH₄-Gehalt von Rohbiogasen hängen vom eingesetzten Substrat ab. Praktisch werden in > 90% der BGA als Substrat NawaRo, Gülle und Mist verwendet (siehe Anhang 2.4), was für die Mikroben besonders gut verträglich ist. Die aufgeführten Rohbiogaskonzentrationen sind repräsentativ für diese Anlagentypen. Eiweißreiche und fettige Substrate bewirken einen hohen H₂S- und CH₄-Gehalt (60-70Vol.-%), wie es bei Reststoffanlagen häufig der Fall ist (s. Tabelle 2.8), die Mikroben reagieren jedoch zum Teil empfindlich auf diese Substrate. Der H₂-Gehalt bei NawaRo und Gülle verwertenden Anlagen liegt unter 1000 ppmv. Bei reinen NawaRo-Anlagen kann der H₂-Gehalt bis etwa 2 Vol.-% steigen.

Es wird deutlich, dass die Aufbereitungen dem Nutzungspfad entsprechend ausgelegt werden. Die aufgeführten DWA-Anlagen erzeugen Biomethanqualitäten, welche als ein Substitut für H-Gas (High) und L-Gas (Low) dienen. Bei der PW handelt es sich um eine Genosorbwäsche für ein niedrigkalorisches L-Gassubstitut. Die DWW erreicht den höchsten CH₄-Gehalt entsprechend für ein H-Gas. Korrosiver H₂S wird in der Regel mit der Entschwefelung entfernt und gelangt nicht ins das Biomethan.

Eine Besonderheit ist H₂, welcher von keinem Verfahren zurück gehalten wird [W. Köppel et al. 2010, S.69]. Die H₂-Konzentration im Rohbiogas ist daher im Produkt Biomethan unverändert ($n_{H_2, RG} = n_{H_2, PG}$). Im Falle einer biologischen Methanisierung von H₂ und CO₂ im Fermenter würde der H₂-Gehalt im Biomethan daher bei einer unvollständigen Umsetzung zu CH₄ steigen.

Die Aminwäsche erreicht in der Praxis die beste Trennleistung. Das Verfahren ist nicht aufgeführt, da es vor dem Jahr 2010 noch wenig verbreitet war. Die aufgeführten Verfahren haben eine niedrigere Trennleistung, was durch einen Restgehalt von CH₄ im Schwachgas und von CO₂ im Biomethan deutlich wird. Die Einspeisungsgrenzwerte aller Gase (DVGW G260/G262 s. Tabelle 2.8) werden trotz prozessbedingter Schwankungen dennoch eingehalten. Vor einer Schwachgasnachbehandlung liegt der Methanschluß (max. 0,2%) der Verfahren deutlich unter den heutigen Anforderungen, weshalb z.B. eine katalytische Schwachgasnachbehandlung eingesetzt werden muss.

Durch eine biologische Entschwefelung gelangen O₂ und N₂ in die Prozesskette. Bei der DWW und der PW wird die mit CO₂ beladene Waschlösung verfahrenstechnisch mittels Druckentspannung und durch eine Strippung mit Luft regeneriert. Durch einen Luftstrom über der Flüssigphase wird der Partialdruck von CO₂ abgesenkt und das Ausgasen begünstigt. Hierbei wird die Waschlösung gleichzeitig mit Luft beladen, wodurch bei diesen Verfahren O₂ und N₂ im Schwachgas und als Nebeneffekt im gereinigten Biomethan auftreten.

2.3 Derzeitige nicht eichamtlichen Analysen von Biogasen und Biomethan

Die Messung von Biogasen und Biomethan außerhalb gesetzlicher Vorgaben wird in der Regel mit sensorbasierten Gasmessgeräten durchgeführt. Gesetzliche Vorgaben aus der Mess- und Eichverordnung (MessEV) beziehen sich auf Biogasmessungen und -messgeräte, die im geschäftlichen Verkehr zu Abrechnungszwecken von Gasströmen zum Einsatz kommen. Unter bestimmten festgelegten Bedingungen können neben GC und anderer Messtechnik auch Sensorgasmessgeräte zu Abrechnungszwecken verwendet werden.

In der MessEV sind für Rohbiogase zutreffende Ausnahmen von der Eichpflicht von Gasmessgeräten geregelt. Die Eichpflicht ist aufgehoben, wenn unter anderen Faktoren in der Hauptsache der Brennwert des Gases unter 6,5 kWh/Nm³ liegt [MessEV 2015, Abschnitt 1, §5, Absatz 1e], was bei Rohbiogasen in der Regel zutreffend ist. Ein Anwendungsbeispiel in der Praxis sind Rohbiogasmessungen bei der Vernetzung mehrerer BGA verschiedener Betreiber mit Mikrogasnetzen zum gemeinsamen Betrieb einer BGAA.

Anders als GC, welche das Gasgemisch vor der Detektion in die einzelnen Bestandteile auftrennen, verwenden die Sensorgasmessgeräte verschiedene Sensortypen zur Detektion der Komponenten im Gasgemisch. Die Sensoren müssen dazu charakteristische Eigenschaften der jeweiligen Gasbestandteile nutzen, die sie im Idealfall eindeutig unterscheiden. Dabei werden nur die wichtigsten Gase gemessen. Für CH₄ und CO₂ wird das Messprinzip der Infrarotabsorption genutzt. Der O₂ kann mit paramagnetischen- oder elektrochemischen Sensoren (EC) gemessen werden. Die Begleit- und Spurengase H₂, H₂S, NH₃ oder CO werden mit EC-Sensoren im Gasgemisch bestimmt.

Die Sensorgasmessgeräte gibt es als Messstation zur kontinuierlichen Überwachung der Gaszusammensetzung oder als Handmessgeräte zur Stichprobenmessung. Die Handmessgeräte sind häufig kombinierte Gaswarngeräte, welche sich auch zur Leckagesuche eignen. Bekannte Hersteller der tragbaren Gasmessgeräte sind z.B. Dräger und Sewerin. Fest installierte Messstationen werden von Herstellern wie z.B. UNION Instruments (Inca Bio 04) oder Pronova (SSM 6000 LT) angeboten und sind für den vollautomatischen Dauerbetrieb ausgelegt (s. Anhang 2.5).

Tabelle 2.7: Technische Daten der Biogasmessgeräte „INCA - Bio 04 Rack“ und „Pronova - SSM 6000 LT“

Die Tabelle zeigt die qualitativen Daten von sensorbasierten Gasmessgeräten bezüglich des Messbereiches, der Auflösung und der Genauigkeit mit dem verwendeten Sensortyp zur Messung der Gaskomponente. (v. MBEW = vom Messbereichsendwert)
 Quellen: Dipl.-Ing. W. Köppel et al. 2010, Seite 21 und „Datasheet“ Pronova SSM 6000 LT, Anhang 2.5

Komponente	Messbereich		Genauigkeit		Auflösung (graphisch)	Sensor	Bemerkung
	Inca	Pronova	Inca	Pronova			
CH ₄	0 - 100 Vol.-%	0 - 100 Vol.-%	±1% v. MBEW	±2% v. MBEW	0,1 Vol.-%	NDIR	p, T- kompensiert
CO ₂	0 - 100 Vol.-%	0 - 100 Vol.-%	±1% v. MBEW	±2% v. MBEW	0,1 Vol.-%	NDIR	p, T- kompensiert
O ₂	0 - 21 Vol.-%	0 - 25 Vol.-%	±3% v. MBEW	±2% v. MBEW	0,1 Vol.-%	EC	
H ₂	0 - 5000 ppm _v	0 - 1000 ppm _v	±3% v. MBEW*	±5% v. MBEW	1 ppm _v	EC	µPuls Technik (Inca)
H ₂ S	0 - 5000 ppm _v	0 - 1000 ppm _v	±3% v. MBEW*	±5% v. MBEW	1 ppm _v	EC	µPuls Technik (Inca)
NH ₃	0 - 5000 ppm _v	-	±3% v. MBEW*	-	1 ppm _v	EC	µPuls Technik (Inca)

NDIR = nicht dispersives Infrarotsystem / EC= Elektrochemischer Sensor / *mit Pulstechnik > 50ppm_v; EC-Messtechnik ±10% v. MBEW

Qualitativ sind die Messstationen beim Messbereich und bei der Messgenauigkeit mit den tragbaren Messgeräten vergleichbar. Das Inca Bio 04 hat laut den Herstellerangaben einen niedrigeren Messfehler als das SSM 6000 LT. Die technischen Werte sind in den meisten Punkten ähnlich und daher in etwa repräsentativ für sensorbasierten Biogasmessgeräte. Die Messgenauigkeit für CH₄ und CO₂ (NDIR-Sensoren) ist mit etwa 1% Abweichung in Relation zum Messwert vergleichbar mit den Herstellerangaben des thematisierten Mikro-GC (siehe Tabelle 1.1).

Bei EC-Sensoren können Querempfindlichkeiten durch die Messung im Gasgemisch auftreten, die Angaben zum Messfehler einzelner Gase beziehen sich daher häufig auf Messungen in Luft und es werden Filter verbaut. Durch die Alterung des Elektrolyten kommt es zudem zu einem Drift vom kalibrierten Nullpunkt. Die Hersteller wirken dem entgegen, in dem Sie das Messgas kontrolliert mit Luft verdünnen (µPuls Technik). Die Lebensdauer und die Messgenauigkeit stehen aber im direkten Zusammenhang zur Konzentration der Messkomponente, weshalb nur niedrige Gaskonzentrationen gemessen werden können. Andernfalls wird durch einen erhöhten Kalibrierungsaufwand der Messzyklus verlängert (Nullpunktgleich mit Luft für EC-O₂-Sensor). Es sind zudem lange Spülzeiten erforderlich, weshalb ein Messzyklus insgesamt 10-30 Minuten dauert [W. Köppel et al. 2010, S.21].

2.4 Einspeisung und amtliche Abrechnung von Biomethan mit Prozess-GC

Zur Einspeisung von aufbereitetem Biomethan in das Erdgasnetz, muss neben einer Verdichtung eine Anpassung der brenntechnischen Eigenschaften an das vorliegende Grundgas (Erdgas) erfolgen. Hierfür muss der Brennwert und der Wobbe-Index des vorliegenden Gases, durch eine Konditionierung der Gaszusammensetzung mit Liquefied Petroleum Gas (LPG) und / oder Luft, angeglichen werden. Die Richtigkeit der Gasabrechnung und die Funktion der Gasverbraucher werden auf diese Weise sichergestellt. Der Wobbe-Index (S.15) ist hierbei durch die Berücksichtigung der Gasdichte eine wichtige Größe zur Beurteilung der Austauschbarkeit von Brenngasen, da er ein Maß für die am Brenner eines Endgerätes freigesetzte thermische Energie ist. [F. Graf et al. 2011, S.209]

Die Messung und amtliche Abrechnung der in Form von Biomethan eingespeisten Energiemenge muss mit großer Präzision erfolgen. Sie ergibt sich aus dem im Betriebszustand gemessenen Brennwert und Volumen des Gases. Der Brennwert wird in der Regel mit Prozess-GC über die Stoffmengenanteile der Gasbestandteile oder durch die freigesetzte Verbrennungswärme mit einem Gaskalorimeter bestimmt. Das gemessene Volumen muss auf den Normzustand bei p_n = 1,01325 bar und T_n = 273,15 K umgewertet werden (s. Zustandsmengenumwertung S.17). Da nur bei p = 1 atm (physikalische Atmosphäre) ein ungefähr ideales Gas vorliegt, muss hierbei Realgasverhalten über die Bestimmung der Kompressibilitätszahl berücksichtigt werden. [U. Wernekinck 2005, S.93-95]

2.4.1 Anforderungen an die Gasbeschaffenheit und die Abrechnungsmesstechnik

Für die Abrechnung der eingespeisten Gasvolumina und Energiemengen gelten das seit 2015 in Kraft getretene Mess- und Eichgesetz (MessEG), sowie die Mess- und Eichverordnung (MessEV) mit den hiernach anerkannten Regeln der Technik. Grundsätzlich müssen die im amtlichen und geschäftlichen Verkehr verwendeten Messgeräte eichfähig sein, sofern kein Sonderfall vorliegt [MessEG 2015, Abschn. 1, §1, Absatz 1 & U. Wernekinck 2005, S.26].

Die folgende Tabelle 2.8 verdeutlicht die Anforderungen an die Gasbeschaffenheit von Rohbiogas aus NawaRo und Reststoffen zur Einspeisung in das Erdgasnetz. Sie zeigt zulässige Grenzwerte einzelner Gasbestandteile und die Grenzbereiche für den Brennwert, Wobbe-Index und die relative Dichte der Gase nach DVGW G260 / G262.

Tabelle 2.8: Vergleich der Literaturangaben zur Zusammensetzung von Rohbiogas aus NawaRo und Reststoffen mit den zugehörigen Anforderungen an die Gasbeschaffenheit nach DVGW G260 und G262

Die Tabelle zeigt die substratbedingten Unterschiede in der Gaszusammensetzung von Rohbiogasen aus NawaRo und Reststoffen und die energetischen Kennwerte im Vergleich zu den nach DVGW G260 / G262 zulässigen Werten für die Netzeinspeisung. Rohbiogas aus Reststoffen hat einen hohen CH₄-Gehalt, Brennwert und enthält viel H₂S. Die Verträglichkeit der Reststoffe für die Bakterien einer BGA ist jedoch geringer als bei üblichen NawaRo-BGA. Die Bezugsgrößen für den Brennwert, Wobbe-Index und die relative Dichte im Normzustand sind für p_n = 1013,25 hPa und für T_n = 273,15 Kelvin.

Quelle: Frank Graf, Siegfried Bajohr 2011: Biogas „Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung“ Kapitel 7, Seite 140

Bezeichnung	Einheit	Typische Werte von Rohbiogasen		Anforderungen der DVGW Arbeitsblätter G260 / G262	
		NawaRo	Reststoffe		
Brennwert (H _{s,n})	kWh/Nm ³	5,5 - 6,1	6,6 - 7,8	8,4 - 13,1	
Relative Dichte (d _n)	-	0,99 - 1,04	0,85 - 0,94	0,55 - 0,75	
Wobbe-Index (W _{s,n})	kWh/Nm ³	5,4 - 6,1	6,8 - 8,4	H-Gas: 10,8 - 15,7; L-Gas: 10,5 - 13	
Wassertaupunkt	°C	gesättigt bei T _{Fermenter} , p _{Fermenter}		maximal: gesättigt bei T _{Boden} , p _{Leitung}	
CH₄	Vol.-%	50 - 55	60 - 70	-	
CO₂		45 - 50	30 - 40	6	
O₂		trockenes Netz	0 - 1	0 - 1	3
		feuchtes Netz	0 - 1	0 - 1	0,5
H₂		< 1	< 1	5	
H₂S	ppm _v	< 3000	< 30.000	5	

Die Tabelle 2.8 verdeutlicht auf einem Blick die Notwendigkeit der Aufbereitung der Rohbiogase zu Biomethan, damit eine Einspeisung in das Erdgasnetz nach DVGW G260 / G262 möglich ist. Gleichzeitig zeigt die Tabelle 2.8 in Ergänzung zu Grafik 2.6 aus Abschnitt 2.2 die Bereiche der Gaszusammensetzungen von Rohbiogasen, die sich substratbedingt bei NawaRo-BGA und den selteneren Reststoff-BGA beim CH₄-Gehalt und den entstehenden Mengen von H₂S unterscheiden. Wie in Abschnitt 2.1 aufgezeigt, werden der Wasserdampf und H₂S durch eine Trocknung und Entschwefelung entfernt. Der max. O₂-Grenzwert von 0,5 Vol.-% ist für feuchte Gasnetze zur Vermeidung von Korrosion niedriger als bei trockenen Gasnetzen. Der CO₂-Grenzwert von max. 6 Vol.-% wird durch die CO₂-Abscheidungsverfahren erfüllt und geht mit dem CH₄-Gehalt einher. In einem neuen Entwurf des DVGW G260 wird für CO₂ ein Mindest-CH₄-Gehalt als Grenzwert eingeführt. Bei H₂ ist der direkte Einfluss auf den Zielbrennwert durch das an sich brennbare Gas nicht gegeben, dennoch sind max. 5 Vol.-% erlaubt. Im Normalfall wird dieser Grenzwert nicht überschritten, obwohl H₂ durch die BGAA nicht entfernt wird. Die Notwendigkeit des Grenzwertes ergibt sich aus den Dichteunterschieden von H₂ zu Erdgasen und CH₄, wodurch der Wobbe-Index und somit die freigesetzte Energiemenge an einem Brenner (Endverbraucher) beeinflusst wird.

Weitere zu nennende Regelwerke für Biogaseinspeiseanlagen (BGEA) und die eingesetzte Gasmesstechnik sind insbesondere die folgenden Arbeitsblätter vom Deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches (DVGW):

G 260 „Gasbeschaffenheit (Anforderungen an die Beschaffenheit von Gasen der öffentlichen Gasversorgung)“

G 262 „Nutzen von Gasen aus regenerativen Energiequellen in der öffentlichen Gasversorgung“

G 486 „Realgasfaktoren und Kompressibilitätszahlen von Erdgasen (Berechnung und Anwendung)“

G 685 „Gasabrechnung“

Die Tabelle 2.9 bietet einen Überblick auf die Zusammensetzung einiger Erdgase, die auch als Grundgas eines Erdgasnetzes bezeichnet werden, mit den Kennwerten für Brennwert, Dichte und Wobbe-Index.

Tabelle 2.9: Die Gaszusammensetzung und Kennwerte von High- und Low- Grunderdgasen diverser Regionen

Im Vergleich zu Tabelle 2.8 ist die Normdichte und nicht die relative Dichte zu Luft angegeben. Die relative Dichte zu Luft wird zur Berechnung vom Wobbe-Index gebildet (siehe Formel 1 auf der folgenden Seite, $\rho_{Luft,n} = 1,293 \text{ kg/m}^3$). * Indizierung „n“ für Normzustand ($p_n = 1013,25 \text{ hPa}$, $T_n = 273,15 \text{ K}$) und „S“ lateinisch Superior für oberer (zum Beispiel oberer Brennwert).

Quelle: Auszug DVGW G 260 2008, Anhang A, Tabelle 5, Seite 22 / oder Günter Cerbe et al. 2008, S.40

		Gaszusammensetzung						Kennwerte			
Bezeichnung	Methan	Ethan	Propan	Butane	Kohlendi.	Stickstoff	Sauerst.	Brennwert	Wobbe-Index	Dichte	
Formelzeichen	- CH ₄ -	- C ₂ H ₆ -	- C ₃ H ₈ -	- C ₄ H ₁₀ -	- CO ₂ -	- N ₂ -	- O ₂ -	- H _{s,n} -*	- W _{s,n} -*	- ρ _n -*	
Einheit	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	kWh/Nm ³	kWh/Nm ³	kg/Nm ³	
H-Gas (High)	Russland	98,3	0,5	0,2	0,1	0,1	0,8	0	11,1	14,8	0,74
	Nordsee I	88,6	8,4	1,7	0,7	0	0,6	0	12,2	15,4	0,81
	Nordsee II	83,0	11,6	3,1	0,5	0,3	1,5	0	12,5	15,4	0,85
	Russland+ C ₃ H ₈ / Luft	59,7	0,06	20,25	0,3	0,06	15,57	4,06	12,4	13,5	1,1
L-Gas (Low)	Holland I	81,3	2,8	0,4	0,3	1,0	14,2	0	9,8	12,2	0,83
	Holland II	82,9	3,7	0,7	0,3	1,3	11,1	0	10,2	12,8	0,83
	Hannover	79,5	1,1	0,1	0	0,7	18,6	0	9,1	11,3	0,83
	Holland I+ C ₃ H ₈ / Luft	47,1	1,6	19,2	0,17	0,58	26,5	4,85	11,0	11,6	1,16

Die Kennwerte der Grundgase korrelieren mit den Grenzwerten zur Netzeinspeisung von Biomethan nach G260. Es wird deutlich, dass natürliche Erdgase die gleichen Gasbestandteile bei unterschiedlichen Anteilen der höheren Kohlenwasserstoffe wie Ethan und Propan aufweisen. Die N₂-Gehalte bei L-Gasen sind relativ hoch, wodurch ihr Brennwert kleiner ist. Weiterhin erkennt man die Erdgasbestandteile, für die der themat. Mikro-GC zur Messung von natürlichen Erdgasen neben den bereits aufgezeigten Biogasbestandteilen ausgelegt wurde (s. Tabelle 1.1).

Die sich aus der Zusammensetzung ergebenden Dichten der Gase sind in etwa gleich, lediglich Russland H-Gas hat durch den hohen CH₄-Gehalt eine kleinere Dichte. Gereinigtes Biogas mit einem Gehalt von 99,5 Vol.-% CH₄ hat einen Brennwert H_{s,n} = 11,0 kWh/m³. Reines Methan hat ähnlich zu dem Russland H-Gas und zu gereinigtem Biomethan eine Normdichte von 0,717 kg/m³. Der Grundgasbeschaffenheit entsprechend ist für eine Anpassung von Biomethan an H-Gase eine LPG-Zugabe erforderlich, damit der Brennwert und die Dichte gesteigert werden. Für ein L-Gasnetz ist die Anforderung an die Reinheit von Biomethan geringer. Zur Anpassung vom Wobbe-Index ist eine Luft-Zugabe, teilweise ebenfalls mit LPG erforderlich [F. Graf et al. 2011, S.209-211 & S.217-218].

Aus der jeweils letzten Zeile der H- und L-Gase von Tabelle 2.9 ist ersichtlich wie sich die Kennwerte der Gase bei einer Zugabe von Propan und Luft ähnlich zur Konditionierung von Biomethan verändern. Die Gasdichten steigen durch die schweren Gase Propan und Luft, die Wobbe-Indizes fallen moderat durch die gestiegenen Brennwerte.

Die Dichte der Brenngase wird durch den **Wobbe-Index** W_{s,n} berücksichtigt. Bei dem Austausch eines Brenngases durch ein anderes ändert sich die Leistung des Brenners proportional zum Verhältnis der Wobbe-Indizes.

Die Definition vom Wobbe-Index ist nach DVGW G260 [F. Graf et al. 2011, S.210 & DVGW G260 2008, S.11]:

$$(1) \quad W_{S,n} = \frac{H_{S,n}}{\sqrt{d}} \quad \text{mit } d = \rho_{\text{Gas},n} / \rho_{\text{Luft},n}$$

D	: die relative Dichte im Normzustand	[-]
ρ _{Gas,n}	: die Normdichte des Gasgemisches	[kg/m ³]
ρ _{Luft,n}	: die Normdichte von Luft = 1,293 kg/m ³	
W _{S,n}	: oberer Wobbe-Index im Normzustand	[kWh/m ³]
H _{S,n}	: oberer Brennwert im Normzustand	[kWh/m ³]

Indizierung: „n“ Normzustand ($p_n = 1013,25 \text{ hPa}$, $T_n = 273,15 \text{ Kelvin}$) und „S“ lat. Superior für „oberer“
Analog zur Formel (1) kann der untere Wobbe-Index W_{I,n} (I = lat. Inferior für „unterer“) aus dem unteren Brennwert H_{I,n} berechnet werden, welcher in der praktischen Betrachtung aber eine geringere Relevanz hat.

Laut dem Arbeitsblatt G685 „Gasabrechnung“ des DVGW, darf das einem Kunden gelieferte eingespeiste und aufbereitete Biomethan im Brennwert nicht mehr als 2 % vom Abrechnungsbrennwert abweichen. Dies setzt bei der Einspeisung von Biomethan und anderen Brenngasen in das Erdgasnetz neben einer Konditionierung vor allem eine präzise Abrechnungsmesstechnik voraus [F. Graf et al. 2011, S.213-214 & DVGW G685 1993, S.11].

Bei zeitlicher Änderung der Einspeisebrennwerte für einen Abrechnungszeitraum werden einzelne ermittelte Brennwerte aus zum Beispiel einen Monat arithmetisch gemittelt, um den Abrechnungsbrennwert zu bestimmen. Die arithmetische Mittelung ist für Zeiträume bis zu einem Monat zulässig [U. Wernekinck 2005, S.86-87].

Für den gesetzlichen Rahmen der Abrechnung und Einspeisung von Biomethan sind aus messtechnischer Sicht neben den DVGW-Arbeitsblättern die technischen Richtlinien der Physikalisch-Technische(n) Bundesanstalt (PTB) von Bedeutung. Die PTB ist zur Vergabe von Bauartzulassungen für eichfähige Messtechnik berechtigt, wobei ein Messgerät stellvertretend für eine Baureihe auf seine Eichfähigkeit geprüft wird. Hierbei werden Auflagen zur Messbeständigkeit und Messrichtigkeit mit den zulässigen Eichfehlergrenzen überprüft. Weitere spezifische Anforderungen an eine Bauart können für eine Zulassung durch die PTB bestehen. [U. Wernekinck 2005, S.116]

Zur Abrechnungsmesstechnik von Biomethan sind insbesondere die folgenden Richtlinien der PTB von Bedeutung:

TR-G14 „Messgeräte für Gas - Einspeisung von Biomethan in das Erdgasnetz“ (s. Anhang 2.7)

TR-G16 „Eichung und Prüfung von Gasbeschaffenheitsmessgeräten (Messrichtigkeit und Fehlergrenzen)“

In der Praxis dürfen Messwerte des gesetzlichen Messwesens nicht mehr als in fest vorgegebenen Fehlergrenzen vom Wert der Messgröße abweichen. Der in dem MessEG definierte Begriff Messsicherheit sieht vor, dass im amtlichen Verkehr eingesetzte Messgeräte über eine festgelegte Eichgültigkeitsdauer im Bereich der festgelegten Fehlergrenzen „richtig“ messen. Für Brennwertmessgeräte wie zugelassene Prozess-GC oder Kalorimeter ist die Dauer der Eichgültigkeit mit einem Jahr gering, was die hohen Anforderungen an die Messgeräte verdeutlicht. Anschließend muss eine neue Kalibrierung mit zertifizierten Prüfgasen erfolgen [U. Wernekinck 2005, S.27-28].

Die Eichfehlergrenzen der Prozess-GC, welche über eine eichamtliche Zulassung durch eine Bauartzulassung verfügen, sind von der PTB in der Technischen Regel G16 vorgegeben. Für die Biogasbestandteile CH₄, CO₂, und N₂ betragen die Fehlergrenzen 0,3% vom MBEW. Für die hochkalorischen Erdgase sind die Fehlergrenzen niedriger, da ihr Einfluss auf den Abrechnungsbrennwert größer ist. Die Fehlergrenzen für die Erdgasbestandteile in Biomethan (CH₄ und ggf. Propan mit Butanen bei LPG) und den natürlichen Erdgasen (s. Tabelle 1.1 & 2.9) liegen nach der TR G16 zwischen 0,1% für Butane bis 0,3% für Ethan vom MBEW [PTB, TR-G16 2012, S.5, Tabelle 3].

Im praktischen Gebrauch müssen die Messabweichungen innerhalb der sogenannten „Verkehrsfehlergrenzen“ liegen. Diese sind ca. doppelt so groß, wie die Eichfehlergrenzen und berücksichtigen das Langzeitmessverhalten der Messgeräte sowie auftretende Einflussgrößen unter Gebrauchsbedingungen [U. Wernekinck 2005, S.27].

2.4.2 Die abrechnungsrelevante Energiemenge und die Mengenumwertung

Die Abrechnung von aufbereitetem Biomethan erfolgt aus der einem Kunden gelieferten **Energiemenge Q** in der Einheit Kilowattsunden (kWh) aus der **Gasmenge V_n** (Normvolumen) und dem **Abrechnungsbrennwert H_{S,n}**. Das **Volumen im Betriebszustand V_b** wird z.B. mit Turbinenradzählern gemessen und muss auf Normbedingungen bei p_n = 1013,25 hPa und T_n = 273,15 Kelvin mit Berücksichtigung von realem Gasverhalten umgewertet werden.

Die gelieferte **Energiemenge Q** [U. Wernekinck 2005, S. 44 & DVGW G685 1993, S.11]:

$$(2) Q = V_b \cdot U_Z \cdot H_{S,n} = V_n \cdot H_{S,n}$$

$$\text{mit } V_n = V_b \cdot U_Z$$

Q	: Energie der gelieferten Gasmenge	[kWh]
U _Z	: Zustandszahl der Mengenumwertung	[-]
H _{S,n}	: oberer Brennwert im Normzustand	[kWh/m ³]
V _n	: Normvolumen	[m ³]
V _b	: Betriebsvolumen	[m ³]

In der Praxis wird im Grundsatz zwischen der **Zustandsmengenumwertung** und der weniger gebräuchlichen Dichtemengenumwertung zur Bestimmung der **Zustandszahl U_Z** unterschieden. Die Raumanteile realer Gase sind vom Zustand (p, T) abhängig, was aus der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Realgasfaktoren resultiert. Zur genaueren und messtechnisch kostengünstigeren Ermittlung von U_Z mit der Zustandsmengenumwertung geht man von der Zustandsgleichung für reale Gase aus. Bei geringem Druck können Brenngase näherungsweise als ideales Gas behandelt werden. Dadurch sind die **Stoffmengenanteile x_i** der Gasbestandteile eines Gasgemisches ideal übereinstimmend mit deren **Raumanteilen r_i** oder Volumenanteilen (x_i = r_i) [G. Cerbe et al. 2008, S.41].

Die Zustandsgleichung realer Gase: [U. Wernekinck 2005, S. 94 & DVGW G260 2008, S.5-9]

$$(3) p \cdot V_b = Z_b \cdot n \cdot R \cdot T$$

Die **Zustandszahl U_Z** der Mengenumwertungen:

$$(4) U_Z = \frac{V_n}{V_b} = \frac{p \cdot T_n}{p_n \cdot T} \cdot \frac{Z_n}{Z_b} = \frac{p \cdot T_n}{p_n \cdot T} \cdot \frac{1}{K}$$

$$U_Z = \frac{Q_b}{Q_n} \quad (\text{Dichtemengenumwertung})$$

Die **Kompressibilitätszahl K** ist definiert als:

$$(5) K = \frac{Z_b}{Z_n}$$

T	: absolute Temperatur $T = t + T_n$	[Kelvin]
T _n	: T _n = 273,15 Kelvin	
p	: Absolutdruck $p = p_{amb} + p_{eff} - p_D$; $p_D = \varphi \cdot p_s$	[bar]
p _n	: p _n = 1,01325 bar	
V _b	: Betriebsvolumen	[m ³]
V _n	: Normvolumen	[m ³]
Q _b	: Gasdichte im Betriebszustand	[kg/m ³]
Q _n	: Gasdichte im Normzustand (=Normdichte)	[kg/m ³]
Z _b	: Realgasfaktor im Betriebszustand	[-]
Z _n	: Realgasfaktor im Normzustand	[-]
K	: Kompressibilitätszahl	[-]
n	: Stoffmenge	[kmol]
R	: univ. Gaskonstante = 0,0831451 m ³ bar kmol ⁻¹ K ⁻¹	

Die Kompressibilitätszahl ist im Normzustand auch für reale Gase gleich eins. Beim idealen Gas ist für jeden Zustand Z = 1 und somit auch K = 1. Für reale Gase können die Werte für K größer oder kleiner als eins sein. Im Regelfall ist die Kompressibilitätszahl eines Gasgemisches jedoch kleiner als eins. Mit zunehmendem Druck wird K bei Erdgasgemischen kleiner (s. Anhang 2.6 „Die Abhängigkeit von K gegenüber p von Erdgasen“). Ein Prozess-GC kann neben dem Brennwert auch die Normdichte eines Brenngases, sowie Z und K bestimmen. Alternativ gibt es zugelassene korrelative Gaskalorimeter zur Brennwertmessung, die zusätzliche Gasmesstechnik für die übrigen relevanten Größen benötigt [G. Cerbe et al. 2008, S.48 & F. Graf et al. 2011, S.267].

Als Standard zur Brennwert- und Normdichtemessung bei Biomethan sind laut der PTB TR-G14 zugelassene Prozess-GC vorgesehen, welche bei Erdgasmessungen viele Jahre Stand der Technik sind [PTB TR-G14 2007, S.2].

Für die Brennwert- und Normdichtemessung eines Gasgemisches mit Prozess-GC gilt: [F. Graf et al. 2011, S.211]

$$(6) H_{S,n} = \sum_i r_i \cdot H_{S,n,i} \quad \text{bzw.} \quad Q_{n} = \sum_i r_i \cdot Q_{n,i} \quad (r_i \text{ ist der Raumanteil einer Gaskomponente mit dem Index } i)$$

Die Bestimmung des Brennwertes und der Normdichte des Gasgemisches erfolgt durch Messung der Raumanteile der einzelnen Gasbestandteile. Diese werden mit ihren jeweils für die Normdichte und den Brennwert bekannten Einzelwerten multipliziert und summiert. Danach werden die relative Dichte und der Wobbe-Index berechnet.

Die Kompressibilitätszahl kann mit mathem. Näherungsverfahren sehr genau approximiert werden. Für Brenngase sind zwei Verfahren etabliert die **Standard-GERG-88-Viralgleichung (SGERG-88)** und die **AGA8-DC92-Zustandsgleichung (AGA8)**, die verschiedene Eingangsgrößen benötigen und praktische Vor- und Nachteile aufweisen. Die genaue Berechnung der Verfahren für Gasgemische ist im **DVGW G486**, oder in den Normen DIN 51896-1/-2 und DIN ISO 122213 beschrieben [**F. Graf et al. 2011, S.215 & DVGW G486 2005 & G. Cerbe et al. 2008, S.41**].

Die Standard-GERG-88-Viralgleichung benötigt folgende Eingangsgrößen:

$$(7) K_{SGERG} = f(T, p, H_{S,n}, Q_n, x_{CO_2}, x_{H_2})$$

Die AGA8-DC92-Zustandsgleichung benötigt folgende Eingangsgrößen:

$$(8) K_{AGA8} = f(T, p, x_i) \quad x_i = \text{die Stoffmengenanteile aller Gasbestandteile des Gasgemisches (= Vollanalyse)}$$

Beide Verfahren haben bestimmte Einschränkungen bzw. Gültigkeitsbereiche in denen Sie eine besonders geringe Verfahrensunsicherheit von ca. 0,1% einhalten können. Im Folgenden werde ich die für mein Thema wichtigen Punkte der Verfahren nennen. [↓ **F. Graf et al. 2011, S.215 & DVGW G486-B1/B2 2005**]

Das SERG-Verfahren benötigt weniger Eingangsgrößen, da nur die Stoffmengenanteile x_{CO_2} und x_{H_2} gemessen werden (Formel 7) und ist daher relativ kostengünstig. Dort wo die Betriebsbedingungen es in der Praxis zulassen, wird es gerne mit ergänzender Gasmesstechnik zu Gaskalorimetern verwendet. Ebenfalls werden Prozess-GC als eine „All-In-One-Lösung“ genutzt. Es gibt jedoch Einschränkungen bei der Bestimmung von K_{SGERG} für Biomethan. Dieses enthält neben CH_4 bei einer LPG-Zugabe lediglich die Erdgasbestandteile Propan mit Butan. Laut G486 soll das Brenngas bei SERG-88 eine für Erdgase typische Korrelation aufweisen (s. Tabelle 2.9). Es wird von einem Abnehmen der Mol-Anteile bei steigender Kohlenstoffatomzahl und von keinem Fehlen einer Erdgaskomponente ausgegangen. Weitere Einschränkungen gelten bei Betriebsdrücken >26 bar. Für konditioniertes Biomethan ist SERG-88 daher nur bedingt geeignet und mit einer gesteigerten Verfahrensunsicherheit behaftet.

Das AGA8-Verfahren erfordert eine Vollanalyse der Gasbeschaffenheit (Formel 8) und kann nur mit Verwendung eines Prozess-GC durchgeführt werden. Es ist insbesondere bei hohen Betriebsdrücken genauer als SERG-88 und hat geringere Einschränkungen bezüglich der Anwendbarkeit bis zu einem Betriebsdruck von 100 bar. Das G486 weist darauf hin, dass AGA8 in Zukunft für „typische Erdgase“ vorzugsweise als Stand der Technik eingesetzt werden soll, da die Realgasfaktoren für einige Erdgase in Deutschland nicht hinreichend genau berechnet werden.

Zur Anwendung des genaueren AGA8 bei der Einspeisung von Biomethan tritt aber ein Problem auf. Die am Markt erhältlichen und amtlich zugelassenen Prozess-GC sind für Erdgase entwickelte 11-Komponenten-Prozess-GC. Diese können zwar seltene und in sehr geringer Konzentration auftretende Erdgasbestandteile wie z.B. Hexan messen, sind aber nicht für Biogase konzipiert. Sie können O_2 und N_2 (Summenpeak) nicht trennen und daher nur N_2 messen solange O_2 vernachlässigt werden kann und zudem keinen H_2 messen. Zwar gibt es bereits aktuellere 13-Komponenten-Prozess-GC am Markt, die alle Gasbestandteile messen können, diese sind aber ungleich teurer als herkömmliche Geräte. Aus eigener Erfahrung aus einer Angebotsunterbreitung für einen 13-Komponenten-Prozess-GC (mit H_2 - und O_2 -Messung) von der Firma RMG (<http://www.rmg.com> ; Prozess-GC 9300 s. Anhang 2.8) für die Anwendung bei Biomethan kann ich sagen, dass der Preis sich allerdings auf das ungefähr Doppelte eines herkömmlichen Prozess-GC für „typische Erdgase“ beläuft, welche etwa 100 000€ kosten.

Nach der PTB TRG 14 sind bisherige 11-Komponenten-Prozess-GC auch für konditioniertes Biomethan zulässig, sofern O_2 und H_2 mit einer separaten Grenzwertüberwachung gemessen werden. Allerdings sind die Grenzwerte deutlich niedriger als in den Anforderungen des DVGW G260/G262 (Tabelle 2.8). Der maximal erlaubte H_2 -Anteil beträgt dann statt 5 Vol.-% noch 0,2 Vol.-%. Der O_2 -Grenzwert sinkt auf maximal 1 Vol.-% [**PTB TR-G14 2007, S.2**]. (Die PTB TRG 14 ist relativ kompakt und daher dem Anhang 2.7 beigelegt)

2.5 Schlussfolgerungen für den thematisierten Mikro-Gaschromatographen

Durch die niedrigen Grenzwerte für O₂ und H₂ bei der Bestimmung von K_{AGA8} mit 11-Komponenten-Prozess-GC sind Einschränkungen in der Prozesskette der Biomethanherzeugung denkbar oder gegeben. Eine biologische Entschwefelung über eine kontrollierte O₂-Zufuhr in den Fermenter müsste exakt gesteuert werden (Punkt 2.1.1). Zudem sind durch die teils eingesetzte Luft-Strippung zur Regeneration der Waschlösungen nicht alle BGAA ohne Weiteres in der Lage, den niedrigen O₂-Grenzwert im Produktgas Biomethan einzuhalten (s. Grafik 2.6, Punkt 2.2).

Der besonders niedrige H₂-Grenzwert kann Einschränkungen für die Verwendung einiger Substrate bedeuten, da H₂ derzeit durch keine BGAA entfernt wird. Bei reinen NawaRo-Anlagen kann der H₂-Gehalt zum Beispiel bis etwa 2 Vol.-% steigen, was somit eine Überschreitung des Grenzwertes zur Folge hätte (siehe Punkt 2.2). Ähnliches gilt für die unter Punkt 2.1.3 beschriebenen Verfahren zur Methanisierung von H₂ und CO₂. Ist eine Umsetzung der Edukte im Produktgas unvollständig, wären die zulässigen 0,2 Vol.-% H₂ schnell überschritten.

Die hohen Preise für neuere 13-Komponenten-Prozess-GC sind für die kostentechnischen Größenordnungen der Biogasaufbereitung schwer tragbar. Eine Biogaseinspeiseanlage (BGEA) wird nach der GasNZV zwar zu 75% vom Netzbetreiber finanziert, die Installationskosten einer Gasbeschaffenheitsmessung mit einem Prozess-GC müssen aber hälftig vom Anlagenbetreiber übernommen werden [F. Graf et al. 2011, S.45ff.]. Durch die Miniaturisierung der Kernbauelemente von GC sind derzeit neue technische Varianten und Lösungen insbesondere zur Messung von O₂, N₂ und H₂ in Biogasen mit einem GC in der Entwicklung. Derzeit scheinen diese noch unausgereift oder zu aufwendig zu sein, wenn man die gesteigerten Kosten eines 13-Komponenten-Prozess-GC gegenüber einem herkömmlichen 11-Komponenten-Prozess-GC für Erdgase betrachtet.

Neben den unter Punkt 1.3 beschriebenen praktischen Zielsetzungen zur Verwendung des themat. Mikro-GC auf die vorgegebenen Messziele sind die zusammenfassend genannten Hintergründe ein weiteres Kriterium zur Anschaffung des Mikro-GC durch die Firma HZI-BioMethan GmbH. Innerhalb der Eichfehlergrenzen des amtlichen Messwesens ist der Mikro-GC MBII nicht geeignet, da die Messgenauigkeit nicht ausreichend ist (siehe Punkt 1.2). **Es ist aber von besonderem Interesse zu sehen, wie der Mikro-GC des Typs MBII aufgebaut (konfiguriert) ist, um neben den übrigen relevanten Gasen auch den nicht trivialen O₂, N₂ und H₂ messen zu können.**

Im folgenden Abschnitt 3 gehe ich daher neben den theoretischen Grundlagen zur Gaschromatographie und dem generellen Aufbau eines GC bereits auf die Kernelemente (Konfiguration) Trennsäulen, Injektor und Detektoren des Mikro-GC MBII ein. Durch eine Gegenüberstellung der klassischen GC-Kernbauteile mit den miniaturisierten Kernelementen des Mikro-GC wird die derzeit rasante Entwicklung von GC veranschaulicht beschrieben. Mit den theoretischen Grundlagen werden folgende praktische Fragen über den Mikro-GC MBII aufgegriffen:

- Auf welche Weise kann die Probenaufgabe erfolgen, welcher Injektor ist verbaut?
- Welche Trennsäulentypen sind verbaut und wie können sie im Grundsatz angeordnet sein?
- Wie funktionieren derzeitige Detektoren und die Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD) des Mikro-GC?

Ebenfalls werden die Einflussgrößen Druck und Temperatur mit den Auswirkungen vom Trägergasdruck und einem gewählten Temperaturprofil auf die Trennleistung von GC-Säulen aufgegriffen. Zudem werden die in der Arbeit wichtigen Begrifflichkeiten der quantitativen und qualitativen Analytik und der Validierung erklärt.

3. Grundlagen und Kernelemente der Gaschromatographie: Trennsäulen, Injektor und Detektoren des verwendeten Mikro-GC

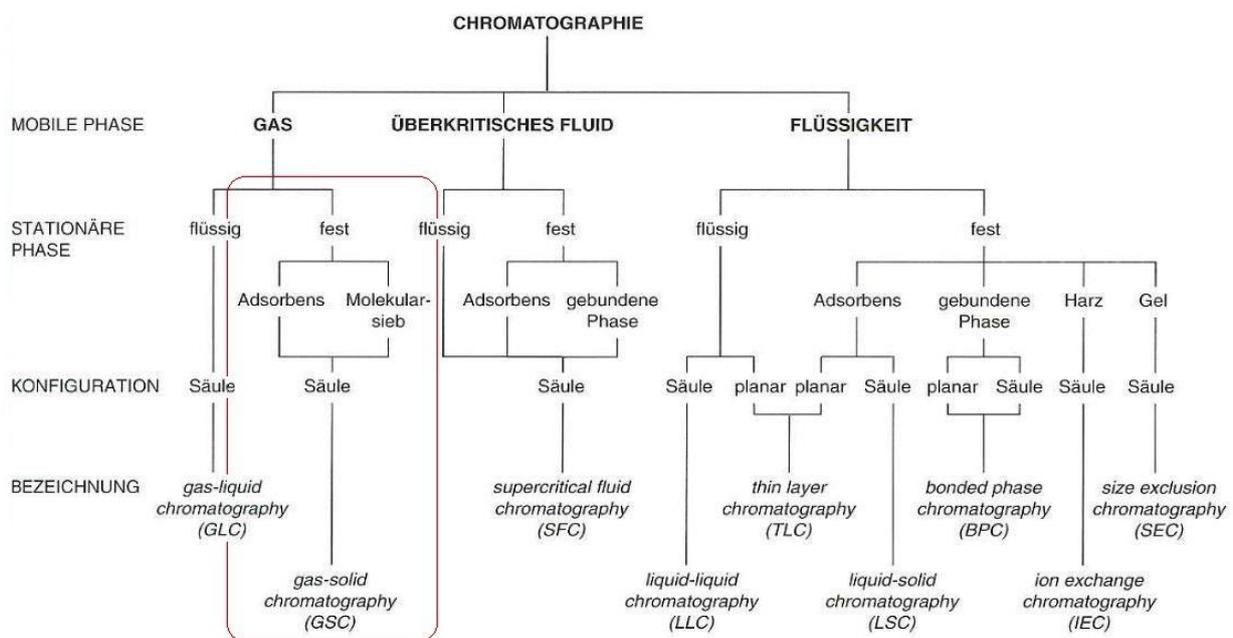
Der Begriff der Chromatographie wurde in der chemischen Analytik erstmals von Michael Semjenowitch Tswett im Jahr 1903 eingeführt. Der russische Botaniker Tswett gebrauchte zunächst den Begriff der Adsorptionsanalyse in seinen Arbeiten, bevor ihm die Trennung einer Lösung aus Chlorophyll und anderen Pflanzenfarbstoffen über eine mit Calciumcarbonat gefüllten Glassäule gelang. Die gelösten Farbstoffe zeichneten sich in getrennten farbigen „Banden“ auf der Säule ab, weshalb Tswett den Begriff der Chromatographie einführte. Es bedeutet im griechischen „Farbschreiben“ (chroma = Farbe; graphein = schreiben) [G. Schwedt und C. Vogt 2010, Seite 2ff.].

In der Folgezeit gelangen den Chemikern Martin und Synge fundamentale theoretische und praktische Erfolge in der Säulenchromatographie, für die sie gemeinsam 1952 den Nobelpreis erhielten. Sie sagten die Möglichkeit der Verteilungschromatographie zwischen einer mobilen gasförmigen Phase und einer stationären flüssigen Phase bereits 1941 voraus. Durch den Bedarf an geeigneten Gasanalysegeräten in der petrochemischen Industrie wurden in den 50er Jahren schließlich erste GC entwickelt. Derzeit sind GC in analytisch arbeitenden Laboren Routine und zählen zu den wichtigsten modernen Analyseverfahren [K. Cammann 2001, Kapitel 6, Seite 1f.].

Errungenschaften der Mikromechanik und -systemtechnik führen derzeit zu kleinen leistungsfähigeren Systemen. Die teilweise durchgängige Miniaturisierung aller GC-Kernelemente ermöglicht mobile und komplexe Systeme aus mehreren Mikro-Trennsäulen und -Detektoren. Anwendungsbezogene Schaltungskonzepte können schwere messtechnische Aufgaben lösen und werden zum Beispiel bei Mikro-Prozess-GC zur Erdgasmessung entwickelt.

3.1 Grundsätze zum Verständnis der Gaschromatographie

Die Chromatographie ist generell eine vielfältige Methode, um eine Probe auf seine Bestandteile zu analysieren. Sie ermöglicht die qualitative Trennung und quantitative Auswertung von Probenbestandteilen. Die Grafik 3.1 zeigt die Klassifizierung derzeitiger chromatographischer Verfahren. Die Einteilung der Verfahren erfolgt nach Art der mobilen und stationären Phase. Der Mikro-GC nutzt feste Säulenmaterialien zur Trennung von Probenstoffen durch Adsorption und Siebeffekte, weshalb eine genaue Einteilung in die GSC (gas-solid chromatography) zutrifft. Eine Unterteilung von GC in die GSC bzw. GLC (gas-liquid chromatography) ist eher unüblich und soll der genauen Betrachtung der Trennmechanismen (Punkt 3.3.1) dienen. Im alltäglichen Gebrauch spricht man nur von der GC.



Grafik 3.1: Klassifizierung der verschiedenen chromatographischen Verfahren.

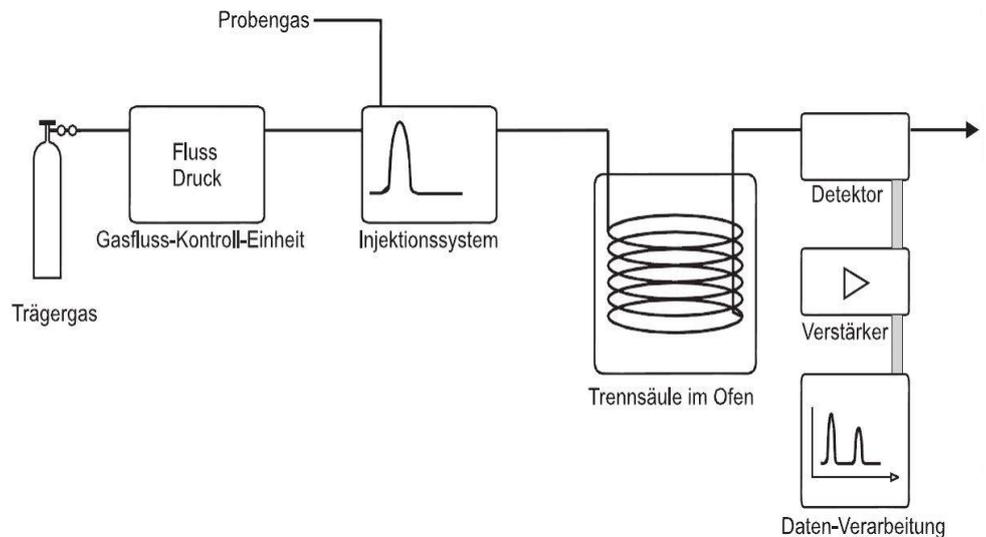
Das bei dem Mikro-GC zutreffende Verfahren der GSC wurde hervorhebend markiert. Bei der mobilen Phase handelt es sich bei allen GC um ein Trägergas. Die stationäre Phase der Säulen des Mikro-GC besteht aus verschiedenen wirkenden Feststoffen. Quelle: Karl Cammann 2001: Instrumentelle analytische Chemie, Kapitel 6, Seite 3

Chromatographie ist allgemeingültig wie folgt definiert:

„ Chromatographie ist ein physikalisch-chemisches Trennverfahren, bei dem die zu trennenden Substanzen zwischen zwei Phasen verteilt werden, von denen die eine, die stationäre Phase, festliegt, während die andere, die mobile Phase, sich in einer bestimmten Richtung bewegt.“ [K. Cammann 2001 Kapitel 6, Seite 3]

Alle Varianten der Chromatographie in denen die mobile Phase, bestehend aus einem Trägergas und der Probe, ein Gas ist, werden zur Gaschromatographie gezählt. Es können aber auch flüssige Substanzen analysiert werden, indem Sie durch einen geeigneten Injektor in die Gasphase überführt werden. Zudem kann die Flüchtigkeit vieler Substanzen durch eine Derivatisierung erhöht oder erreicht werden. Metallionen können z.B. mit org. Liganden zu flüchtigen Komplexen umgewandelt werden. Eine GC-Analyse ist zudem möglich, wenn ein ausreichend großer Dampfdruck über einer noch flüssigen Lösung besteht. Um für eine GC-Analyse geeignet zu sein, muss eine Probe temperaturabhängig ausreichend flüchtig und thermisch stabil sein [K. Cammann 2001 K.6, S.1].

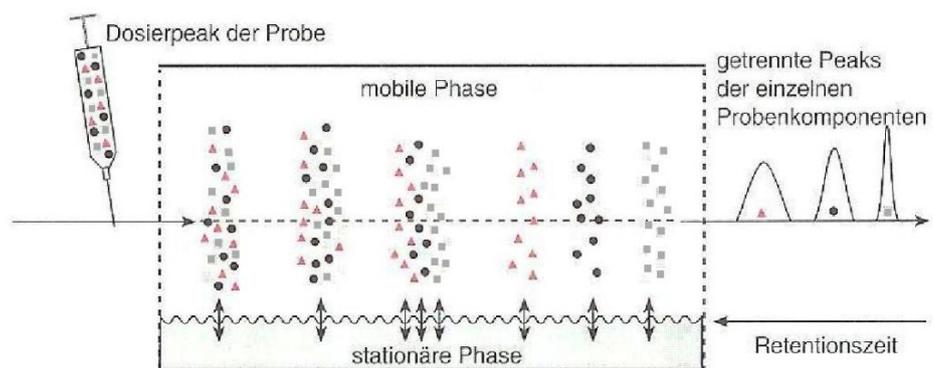
Ein Trägergasstrom wird über einen Druckminderer oder Strömungsregler (Punkt 3.5.1) stabilisiert und auf ein Injektionssystem geführt. Der Injektor appliziert eine Probe in ein Trägergas, womit diese auf eine im Ofen temperierte Trennsäule gelangt. Durch die jeweiligen Wechselwirkungen der einzelnen Substanzen mit der Trennsäule gelangen sie idealer Weise getrennt und zeitversetzt an den Detektor.



Grafik 3.2: Die Prinzipskizze eines GC [O. Krusemark 2008, S.15]

Dieser erzeugt ein analoges Signal im proportionalen Verhältnis zur jeweiligen Probenkonzentration. Zuletzt erfolgt die Digitalisierung des Signals zur Verarbeitung mit einer geeigneten GC-Software. Der innere Aufbau eines Mikro-GC der Firma SLS-MT ist im Anhang 3.1 und 3.2 in Form einer GC-Modul-Platine zu sehen. Der verwendete Mikro-GC MBII gleicht im Inneren dem dargestellten GC-Modul, welches von mir in ein Gehäuse eingebaut wurde.

Die Grafik 3.3 verdeutlicht den Vorgang der Retention in einer GC-Säule. Bei stabilen Bedingungen wird eine Probe mit 3 Bestandteilen injiziert. Zwischen den sich in der mobilen Phase befindlichen Komponenten stellen sich verschiedene Gleichgewichte mit der stationären Phase ein.



Grafik 3.3: Der Retentionsvorgang [K. Cammann 2001 K.6, S.4]

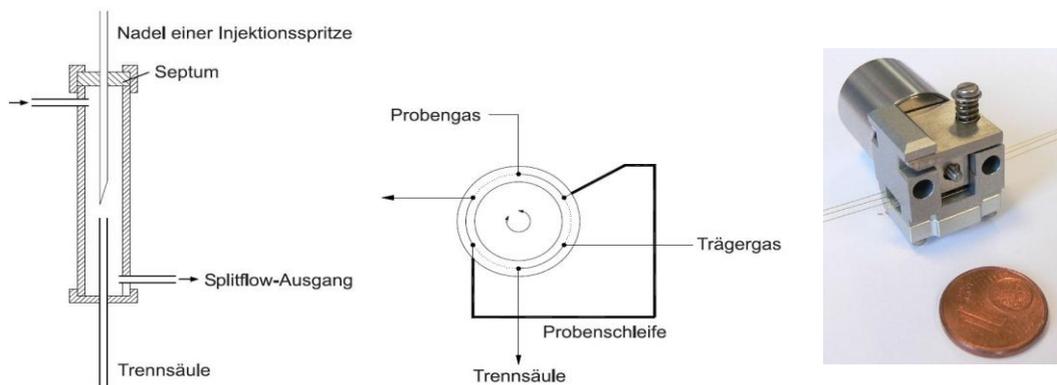
Das chemisch inerte Trägergas (auch Eluent vom lat. eluere = „auswaschen“) passiert die Trennsäule unverzögert. Die graue Probe befindet sich relativ lange in der mobilen Phase und wird daher zuerst eluiert, wohingegen die rote Komponente länger an der stationären Phase gehalten wird (Retention). Es erfolgt eine zeitversetzte Elution entsprechend einer charakteristischen Retention der jeweiligen Komponente. Diese bewirkt am Detektor Signale, in der Form ähnlich einer Gauß-Verteilung, welche „Peak“ genannt werden. Durch die längere Retention werden die Moleküle der roten Probe stärker gestreut und der Peak fällt flacher und breiter aus. In Anlehnung an Tswett wird ein Signal auch als eine „Bande“ bezeichnet (getrennte Pflanzenfarbstoff-„banden“ in der Glassäule).

3.2 Die Injektion und der Injektor des Mikro-GC

Der Injektor ist die Schnittstelle zwischen der Umgebung und der Trennsäule. Die Überführung der Probe wird durch ihn gewährleistet, wobei die Zusammensetzung der Probe sich nicht verändern darf. Kleine Abweichungen beim Injektionsvolumen können zu nicht abschätzbaren Fehlern führen [K. Cammann 2001 K.6, S.84 & S.101]. Die Fehlerquoten einer GC-Analyse eines Industrieproduktes ergaben, dass jeweils bis zu 10% relative Fehler vom MBEW bei der Probennahme und -vorbereitung entstehen. Bei der Probenaufgabe sind es bis zu 5% rel. Fehler. Gewichtige Fehlerursachen liegen somit häufig vor einer GC-Messung [W. Gottwald et al. 1996, S.7].

Der Mikro-GC hat durch seine Mobilität und das zu analysierende Medium (nur Gas) den Vorteil, dass potentielle Fehlerquellen der Probennahme und -vorbereitung weitestgehend entfallen. Die Probenaufgabe mit der Injektion birgt übrige Fehlerquellen, um das Messergebnis entscheidend zu „verfälschen“. Der Mikro-GC wird daher direkt über eine Probengasleitung betrieben. Eine Alternative sind gasdichte Beutel, die per Vakuumpumpe entleert wurden. Zudem werden die Kalibriergase über Gaskapillaren (AD = 1/16“; ID = 0,8mm) mit konisch dichtenden Schneidringen der Marke „Swagelock“ direkt mit dem Mikro-GC verbunden. (Gasanschlüsse siehe Anhang 3.2.2)

Ein kleines Probenvolumen, welches aufgegeben wird, nennt man auch Pfropf. Dieser sollte möglichst schmal ausfallen. Eine zu langsame Injektion führt bereits vor der Trennsäule zu einer verbreiterten Substanzzone der Probe („Extra Column Effekts“). Flache und breite Peaks sind die Folge (Bandenverbreiterungseffekte Punkt 3.6.1), was unter anderem eine Peak-Überlagerung bewirken kann. Saubere Verbindungsstellen am Injektor, sowie kurze Leitungswege sind wichtig um „Totvolumen“ zu vermeiden. Andernfalls kann es ebenfalls zur Probenstreuung vor der Trennsäule oder zu einem „Memory-Effekt“ kommen. Die alte Probe verbleibt dann zum Teil im Gasweg und vermischt sich mit einer neuen Probe [K. Cammann 2001 Kapitel 6, Seite 11-12 & Seite 8].



Grafik 3.4: Injektionssysteme und der Injektor des Mikro-GC

Die Grafik zeigt ein Injektionssystem für eine Aufgabe mit Spritze (links), mit Drehventil im Querschnitt (mittig) und die Ausführung eines Drehventils in Mikrobaugweise (rechts). (Weitere Spezifikationen des Mikro-Injektors siehe Anhang 3.2.1)

Quelle: O. Krusemark 2008: Injektionssystem und Massenflussregler in Mikrosystemtechnik für GC, S.15

Die im nächsten Abschnitt 3.3 beschriebenen Trennsäulentypen stellen unterschiedliche Anforderungen an ein Injektionssystem. Damit keine Feuchtigkeit kondensiert, werden Injektoren grundsätzlich beheizt. Die Probe wird in der Grafik 3.4 (links) mit einer Spritze durch ein abdichtendes Septum injiziert. Mit einem „Splitflow“ wird die Probe verdünnt. Diese Art der Injektion erfolgt überwiegend bei Laborgeräten mit Kapillarsäulen, bei denen der Injektor flüssige Proben i.d.R verdampfen kann. In Folge kleiner Trärgasströme und Probenkapazitäten müssen sehr kleine Injektionsvolumen von 0,1-1 µL reproduzierbar sein [G. Schwedt und C. Vogt 2010, S.188].

Ein großer Gasfluss lässt weniger Spielraum für Totvolumina, weshalb der Mikro-GC unter Anderem über einen Bypass („Sample Box“ siehe Abschnitt 4.3) verfügt. Der Gasfluss einer Mikro-Trennsäule ist mit ca. 500µL/min zum Spülen der Gasleitungen nicht ausreichen. Der verwendete Mikro-Injektor aus Grafik 3.4 ist ein Drehventil, welches gut miniaturisierbar ist. In der Schaltungsstellung der Grafik 3.4 wird eine Probenschleife mit definiertem Fassungsvermögen (8µL) gefüllt, welche in den Trärgasfluss umgeschaltet und ausgespült wird. Sind Probendruck und -temperatur konstant, ist das Probengasvolumen reproduzierbar [U. Lehmann 2008, S.44]. Bei der normalen „Full Injektion“ wird die Probenschleife nach dem Füllvorgang zeitgesteuert komplett entleert. Die Menge der Probe kann laut Hersteller aber durch gezieltes Umschalten („Time Inject“) auch von 0,05-8µL variiert werden.

3.3 Die Trennung und die Trennsäulen des Mikro-GC

Die Trennsäulen sind das wichtigste Element in einem GC. Durch eine Vielzahl von Ausführungen ermöglichen sie die Lösung jeweiliger Trennprobleme. Der Trennvorgang beruht auf vielfachen Gleichgewichtseinstellungen der Probenstoffe zwischen der mobilen und stationären Phase nach verschiedenen Trennmechanismen. Die für den Mikro-GC bedeutsamen Trennmechanismen sind nachfolgend unter Punkt 3.3.1 erklärt. Die Säulenausführungen von einem klassischen Labor-GC stelle ich unter Punkt 3.3.2 mit einem Schwerpunkt auf gepackte Säulen vor, welche in dem Mikro-GC MBII zur Trennung der Biogasbestandteile eingesetzt werden. Im Anschluss werden unter den Punkten 3.3.3-7 die speziellen gepackten Mikro-Trennsäulentypen des Mikro-GC MBII erklärt.

3.3.1 Trenn-/ Verteilungsmechanismen ($A_M \rightleftharpoons A_S$)

Die stationäre Phase ist in flüssiger oder fester Form im Inneren der Trennsäule aufgebracht. Bei flüssigen Phasen handelt es sich um hochviskose Feststoffe, welche erst unter Betriebsbedingungen bei hohen Temperaturen den Aggregatzustand ändern. Entsprechend der Grafik 3.1 kann daher bei einem GC zwischen der GSC und der GLC genauer unterschieden werden. Wenn allgemein von der GC gesprochen wird, ist häufig die GLC gemeint, welche generalisierend als Verteilungschromatographie bezeichnet wird. Auch in der selteneren GSC kommt es zur Verteilung der Probe. Zur Trennung von flüchtigen Gasen sind Feststoffe gut geeignet. Die Trennmechanismen, auf Grund derer sich ein charakteristisches Verteilungsgleichgewicht der Probenstoffe zwischen der mobilen und stationären Phase einstellt, sind bei der GSC und der GLC grundlegend verschieden. In der Regel wirken besonders bei der GSC mehrere Trennmechanismen zeitgleich. Chromatogramme können je nach Trennsäulentyp mit den vorliegenden Trennmechanismen der GSC oder der GLC zum Teil unterschiedlich interpretiert werden. Für einen Analyten (A) lässt sich ein allgemeingültiges dynamisches Gleichgewicht zwischen der mobilen Phase (M) und der stationären Phase (S) in folgender Weise ausdrücken „ $A_M \rightleftharpoons A_S$ “ [K. Cammann 2001 K.6, S.4 & S.74].

Adsorptionschromatographie (bei festen Säulenmaterialien zur Trennung „GSC“):

Für die Stofftrennung ist die unterschiedliche Stärke der physikalischen Bindung zwischen den Bestandteilen des zu analysierenden Stoffes (Adsorptiv) und der als Adsorbens wirkenden stationären Phase zu betrachten. Mit der mobilen Phase, einem gegenüber der stationären Phase chem. inertem Gas, wird eine Probe resorbiert (=Elution). Hierdurch stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht der Probe zwischen der mobilen und stationären Phase ein. Genauer liegt eine reversible Physisorption mit Bindungsenergien von etwa 8-40 kJ/mol vor. Bei der Adsorption wird die kinetische Energie der Moleküle ausgebremst und in Wärme umgewandelt (exotherme Reaktion). Für die Desorption wird Energie aus der Dynamik des Trägergases (=Elution) oder Wärme benötigt. Die theoretischen Grundlagen der dynamischen Gleichgewichte zwischen Adsorption und Elution sind in der Literatur z.B. mit den Adsorptionsisothermen von Langmuir, Brunauer et al. und Freundlich beschrieben. Bekannte Adsorbentien sind Aktivkohle, Kieselgel oder Aluminiumoxid. Es gibt zahlreiche Kombinationen von Materialien, die unter speziellen Handelsnamen wie „HayeSep A-T“ geführt werden. Es handelt sich i.d.R. um poröse und zum Teil polare Polymere die eine sehr große gewichtsspezifische innere Oberfläche aufweisen [G. Schwedt und C. Vogt 2010, S.33-35].

Ausschlusschromatographie (bei festen Säulenmaterialien zur Trennung „GSC“):

Basiert das Trennprinzip auf dem Ausschluss der Analyten, zum Beispiel auf bestimmte Poren des Inneren der porösen stationären Phase, so spricht man von einer Ausschlusschromatographie. Dieser Vorgang lässt sich mit der Funktion eines Filters oder eines Siebes vergleichen. Als Ausschlusskriterium sind Faktoren wie Größe und Form oder auch Polarität bzw. Ladung bestimmend [K. Cammann 2001 K.6, S.5].

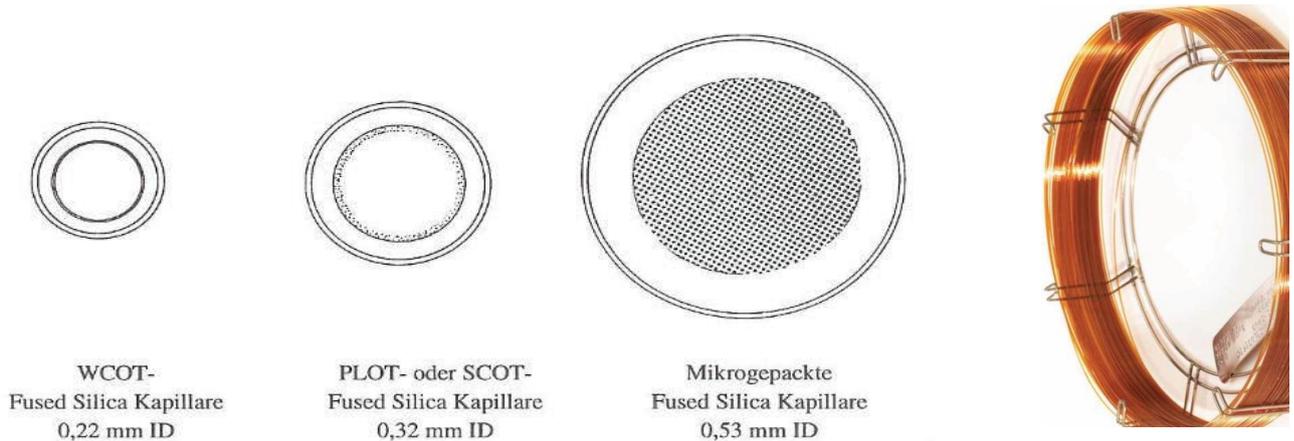
Verteilungschromatographie (bei im Betriebszustand flüssigen Säulenmaterialien zur Trennung „GLC“):

Es stellen sich aufgrund verschiedener Löslichkeitsaffinitäten Gleichgewichte zwischen den Phasen ein. Dies kann nur der Fall sein, wenn es sich bei der stationären Phase um eine Flüssigkeit handelt. Es kommt zur Absorption der Probe in die Flüssigkeit, weshalb man bei der GLC auch von einer Absorptionschromatographie spricht. Absorbiert werden können theoretisch Gase, Flüssigkeiten und Feststoffe. Die GLC ist dominierend für die Analyse organ. Stoffe. Gemäß des Nernst'schen Verteilungssatzes ist die Konzentration eines Stoffes in zwei nicht miteinander mischbaren Phasen konstant. Es lässt sich für jede Probenkomponente eine stoffspezifische Verteilungskonstante zwischen den Phasen angeben [K. Cammann 2001 K.6, S.4].

3.3.2 Trennsäulentypen und -eigenschaften in der Gaschromatographie

In der Gaschromatographie wird zwischen gepackten Trennsäulen und mehreren Typen von Kapillarsäulen nach der Art und der Ausführung des Mediums, mit dem sie beschichtet oder gepackt sind, unterschieden. Der Begriff Kapillare leitet sich aus dem lat. „capillus“ (=Haar) ab, was kleinste Dimensionen impliziert. Ein weiteres Merkmal einer Kapillare ist ein langgestreckter innerer Hohlraum oder freier Querschnitt. Gepackte Säulen sind hingegen mit einem Trägermaterial oder direkt mit festen Adsorbentien aufgefüllt. Ihre Permeabilität ist kleiner, weshalb der Innendurchmesser (ID) für einen stabilen Trägergasfluss größer und die Säulenlänge kürzer ausfallen muss.

Die GLC und GSC sind in beiden Säulenarten vertreten. Das feste Trägermaterial in einer gepackten Säule kann mit einer flüssigen hochviskosen Phase belegt werden, besteht zumeist aber direkt aus trennwirksamen Feststoffen. Die Kapillartrennsäule eines Labor-GC (siehe Grafik 3.5) basiert i.d.R. auf „Fused Silica“ (=Quarzglas), welches mit Polyimid ummantelt ist und von innen mit einem Trägermaterial für jeweilige stationäre Phasen beschichtet wird.



Grafik 3.5: Die Trennsäulentypen der Gaschromatographie in derzeitigen Kapillardimensionen

Drei Typen von Kapillarsäulen im Querschnitt und eine spiralförmige „Fused Silica“ (= Quarzglas) Kapillarsäule eines Labor-GC
Quelle: Peter J. Baugh 1997: Gaschromatographie „Eine anwenderorientierte Darstellung“, S.75

Filmkapillarsäulen „WCOT, Wall Coated Open Tubular“ (GLC):

Die stationäre Phase befindet sich in Form eines dünnen flüssigen Films auf der Innenseite des Kapillarrohrs. Dieser ist hochviskos und muss remanente Eigenschaften haben, um langzeitstabil in der Säule zu verbleiben.

Schichtkapillarsäulen „PLOT, Porous Layer Open Tubular“ (GSC):

Sie sind mit einer dünnen Schicht eines festen Adsorbens wie Aluminiumoxid oder einem porösen Polymer belegt.

Imprägnierte Schichtkapillaren SCOT, Support Coated Open Tubular (GLC):

Eine flüssige stationäre Phase ist auf einem festen Trägermaterial, dessen Partikel in einer dünnen Schicht an der Innenseite des Kapillarrohrs verankert sind, aufgebracht.

Mikrogepackte Säulen (überwiegend GSC):

Diese sind keine Kapillaren im freien Querschnitt, sondern gepackte Säulen mit Kapillardimensionen.

Kapillarsäulen werden über den ID im freien Querschnitt klassifiziert: [J. Baugh 1997, Seite 104-105]:

Wide- und Mega-bore-Kapillare (ca. 0,50 mm ID); medium- und normal bore-Kapillare (0,22-0,32 mm ID);
Narrow- und mini-bore-Kapillare (0,12-0,20 mm ID); ultra narrow- und micro-bore-Kapillare (0,1-0,05 mm ID)

Der Innendurchmesser (ID) ist ein Maß zur Beurteilung der Trennleistung oder Effizienz einer Säule, welche für gewöhnlich über Bodenzahlen (siehe Punkt 3.6.1) ausgedrückt wird. Ein kleiner ID bewirkt schmalere Peaks und verbessert daher die Auflösung (siehe Punkt 3.5), wodurch nahestehende Peaks ggf. getrennt werden können. Zudem beeinflusst der ID den für die Trennung wichtigen Trägergasfluss und -vordruck. Bei konstantem Vordruck nimmt der Trägergasfluss mit steigendem ID zu, weshalb bei Applikationen, die eine größere Flussrate benötigen, der ID größer gewählt wird. Indirekt werden auch die Probenkapazität der stationären Phase, die Säulenlänge und somit die Analysenzeit durch den ID beeinflusst. Die Probenkapazität sinkt mit dem ID einer Trennsäule und wird vom Packungsmaterial oder der Phasenstärke bestimmt. Das Verhältnis vom ID zum Volumen der stationären Phase bzw. der Filmdicke wird bei Kapillarsäulen mit der dimensionslosen Kenngröße des Phasenverhältnisses β definiert ($\beta = \text{Säulenradius } r / 2 \times \text{Filmdicke } d_f$). Ein kleineres Phasenverhältnis führt zur besseren Trennleistung,

was bei gepackten Säulen durch kleinere Partikel des porösen gepackten Materials erreicht werden kann. Mit der Säulenlänge steigt die Trennleistung an, zugleich verdoppelt sich mit der Säulenlänge aber die Analysenzeit. Durch den steigenden Trägergasdruckbedarf bei großen Säulenlängen ist die Auswahl der Säulenlänge vom ID und dem benötigten Trennvermögen abhängig [Agilent Technologies 2007, „Auswahlhilfe für GC-Säulen“, S.20-26].

Eigenschaften von Kapillarsäulen:

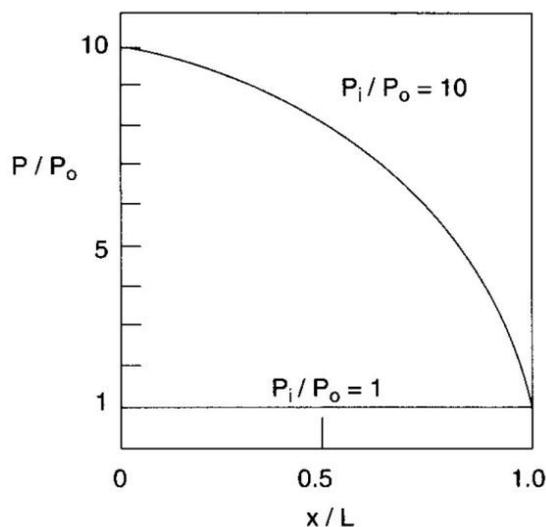
In der Literatur überwiegt die GLC mit WCOT- und SCOT- Kapillarsäulen durch ein breites Anwendungsspektrum bei organ. Verbindungen. Es können z.B. Pestizide, Öle, Lösemittel, Alkohole oder Fettsäuren analysiert werden. Häufig wird die GLC daher allgemeingültig als Gaschromatographie bezeichnet, auch wenn die GSC mit gepackten Säulen noch oft Verwendung findet. Zur GSC-Analyse von Gasen mit Kapillaren werden auch PLOT-Trennsäulen z.B. mit Aluminiumoxid beschichtet. Die Anforderungen an stationäre Phasen der GLC sind vielfältig. Sie bestehen oft aus einem Polysiloxangerüst mit organ. Seitengruppen und werden erst im Arbeitsbereich der Säule bei hohen Temperaturen flüssig. Die Phasen müssen unter anderem thermisch und chemisch stabil sein und eine geringe Viskosität und Flüchtigkeit haben, um sich bei Säulentemperaturen bis etwa 350°C nicht zu zersetzen. Der ID von Kapillarsäulen ist durch den freien Querschnitt etwa 10mal kleiner als von gepackten Säulen. Die Wandstärke von ungefähr 100µm besteht i.d.R. aus flexiblem Quarzglas, welches mit einem gelben Polyimidmantel geschützt wird. Die gute Permeabilität ermöglicht Säulenlängen von etwa 60 Metern [K. Cammann 2001 K.6, S.74-77].

Kapillarsäulen werden, wie in Grafik 3.5 erkennbar, zum Einbau in den GC-Ofen spiralförmig auf einem Metallkäfig aufgewickelt. Der Wickeldurchmesser liegt bei etwa 16 cm. Im ID sehr kleine Kapillaren haben eine hohe Effizienz und Trennleistung. Ist die benötigte Trennleistung erreicht, so kann die Säule und somit die Analysenzeit verkürzt werden. Durch geringe Probenkapazitäten ist die Injektion aber schwer reproduzierbar. Eine „Split Injection“ zur Verdünnung der Probe und eine Anpassung der gesamten GC-Komponenten an kleine Gasflüsse sowie eine hohe Detektorempfindlichkeit ist bei einem kleinen ID erforderlich [J. Baugh 1997, S.105].

Eigenschaften von gepackten Säulen:

Bei gepackten Trennsäulen ist der Druckabfall über der Säule groß, wodurch der ID größer und die Länge kürzer gewählt werden muss, damit ein stabiler Trägergasfluss erreicht wird. Klassische gepackte Säulen haben einen ID von ca. 2mm und sind bis etwa 4m lang [K. Cammann 2001 K.6, S.74]. Derzeit bekannte Hersteller von klassischen Trennsäulen sind z.B. die Firmen Agilent Technologies oder Perkin Elmer. Zum Teil werden von diesen Firmen auch Mikrogepackte Säulen mit ca. 0,5mm ID produziert (siehe z.B. <http://www.analytics-shop.com/de/>). Selten sind heute gepackte GLC-Säulen, die zumeist Kieselgur als Trägermaterial für eine hochviskose flüssige Phase nutzen. Derzeit werden aber noch häufig gepackte Säulen in der GSC zur Analyse von Gasen angeboten.

Ein stabiler Trägergasfluss ist für die Trennleistung wichtig und wird über die Bodentheorie unter Punkt 3.6.1 erläutert. Die Grafik 3.6 zeigt, wie sich ein großer Druckabfall bei gepackten Säulen oder Kapillaren mit kleinen ID und großer Länge auf den Trägergasfluss auswirkt. Ist das Gas stark komprimiert, so fällt der Gasfluss niedriger aus. Die Folge ist ein kleinerer Trägergasfluss am Säulenanfang. Der Unterschied steigt mit dem Druckgefälle.



Grafik 3.6: Der Druckabfall in einer Trennsäule

Der Druckabfall in einer Trennsäule ist nicht linear. Die Abszissenachse zeigt den Druck „P“ am Ort „x“ normiert auf die Säulenlänge „L“. Der Säuleneingangsdruck „P“ bzw. P_i und der Säulenausgangsdruck „ P_0 “ bilden als Quotient die Ordinate. Die gezeigte Druckdifferenz bzw. der Druckabfall über der Säule „ $P_i / P_0 = 10$ “ beträgt 10 bar. Der Druckabfall zum Ende der Säule steigt aufgrund der Kompressibilität von Gasen. Die Folge ist ein unstetiger Gasfluss der am Säulenanfang niedriger ausfällt. Quelle: B. Baars und H. Schaller 1994, Seite 76

Ein Vorteil einer Packung ist die gute Adsorptionsfähigkeit von den schwer trennbaren leicht flüchtigen Gasen, bei denen der hohe pneumatische Säulenwiderstand weniger stark ins Gewicht fällt. Zur gezielten Analyse schwer trennbarer Gase gibt es für die GSC zahlreiche Adsorbentien mit sehr großen gewichtsspezifischen Oberflächen (z.B. HayeSepA 526m²/g). Dank großer Materialenauswahl haben gepackte Säulen eine hohe Phasenselektivität. Die bekanntesten Adsorbentien sind Aktivkohle, Kieselgel und Aluminiumoxid. Zudem gibt es Molekularsiebe und mehrere organische Polymere und Copolymere, die unter Handelsnamen wie „Haye Sep A-T“, „Porapak Q“ oder „Chromosorb 102“ geführt werden. Besondere Bedeutung hat die GSC für die Trennung der tiefsiedenden Gase, wie H₂, N₂, O₂, CH₄, CO₂, CO, Edelgase sowie für leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe [M. Otto 2003, S.450-451].

Große Gasflüsse und Probenkapazitäten bei gepackten Säulen bedeuten zudem geringere Anforderungen an die Injektion und die übrigen GC-Komponenten. Insgesamt sind gepackte Säulen mechanisch stabiler und eignen sich daher auch für mobile Geräte. Zusammenfassend überwiegen derzeit die GLC bei Kapillarsäulen und die GSC bei gepackten Säulen und teils bei PLOT-Kapillaren. Die Tabelle 3.7 zeigt die Vor- und Nachteile der GSC.

Tabelle 3.7: Vor- und Nachteile der Adsorptionschromatographie GSC gegenüber der GLC

Quelle: Matthias Otto 2003: *Analytische Chemie*, Seite 450

Vorteile	Nachteile
Unempfindlicher bei Überladung	Unsymmetrische Peaks
Säulenmaterialien lassen größeren Temperaturbereich zu	Lange Retentionszeiten aufgrund großer Adsorptionenthalpien
Gute Basislinienstabilität und daher gut für Temperaturprogrammierung geeignet	Inhomogene Oberflächen und katalytische Aktivitäten der Adsorbentien
Schnelle Gleichgewichtseinstellung (Expressanalysen)	

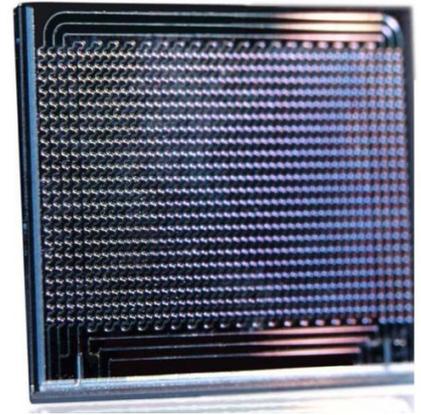
Es ist deutlich, warum bei dem Mikro-GC zur Biogasanalytik Feststoffe in gepackten Säulen verwendet werden. Zum einen eignen sich die Adsorbentien der GSC explizit zur Trennung der zu analysierenden Gase. Weiterhin sind kurze Messzyklen von Vorteil. Die mechanisch stabilen und bei Probenüberladung unempfindlicheren gepackten Trennsäulen sind auch für mobile GC geeignet. Drehventile zur Probeninjektion sind gut miniaturisierbar, eine „Split-Injektion“ wäre mobil relativ schwer umsetzbar. Ein Nachteil der GSC sind unsymmetrische Peaks, die durch Longitudinaldiffusion in einer Packung und durch lange Retentionszeiten aufgrund großer Adsorptionenthalpien von Adsorptiven auf Adsorbentien entstehen können (siehe Punkt 3.3.7 und 3.6.2). Große Adsorptionenthalpien bzw. große Bindungsaffinitäten der Adsorptive zum Adsorbens bedeuten lange Retentionszeiten. Für eine kurze Analysenzeit muss die Säulentemperatur daher im Verlauf der Messung gesteigert werden.

Säulenbluten, Thermodesorption und Säulenconditionierung:

Die stationären Phasen müssen hohen thermischen- und mechanischen Beanspruchungen standhalten. Es darf zu keiner Zersetzung der Phase oder zur thermischen Degeneration der aktiven Stoffgruppen kommen. Die Maximaltemperaturen der Phasen gilt es einzuhalten, damit kein Phasenabtrag entsteht. Kommt es zum Basislinienanstieg des Detektorsignals kann dies als „Säulenbluten“ gedeutet werden. Ergänzend zur Tabelle 3.7 gibt es in der GLC „Säulenbluten“. Die GSC neigt zur Adsorption unerwünschter Probenbegleitstoffe wie H₂O. Bei einem Anstieg der Basislinie handelt es sich zumeist um eine Thermodesorption oder Säulenregeneration. Das H₂O wird ausgeheizt, was auch Conditionierung der Säule genannt wird [K. Cammann 2001 K.6, S.78 und K.3, S.18-21].

3.3.3 Die speziellen Mikrochip-Trennsäulen des Mikro-Gaschromatographen

Die Firma SLS Micro Technologie GmbH ist auf den komplett miniaturisierten Aufbau von Mikro-GC spezialisiert und produziert fingernagel große Mikro-Trennsäulen in Chipbauweise. Die Trennsäulen werden, wie in der Grafik 3.8 abgebildet, in ein Verbundmaterial aus Silizium und Pyrex wellenförmig in einer Mäanderstruktur geätzt (siehe auch Anhang 3.3.1-2). Dies ermöglicht gepackte Mikro-Trennsäulen bis ca. 65 cm Länge und Mikro-Kapillarsäulen bis ca. 200 cm Länge auf einem kompakten Chip auszuführen.



Grafik 3.8: Die Mikro-Trennsäulen der Firma SLS-MT GmbH

Die Chipbauweise von Mikro-Trennsäulen in wellenförmigen Mäanderstrukturen erlaubt kompakte Säulen mit relativ stabilen Strömungsverhältnissen auf einer robusten Siliziumbasis. Quelle: Dokument der Firma SLS-MT GmbH

Die Chipbauweise in einer Mäanderstruktur ermöglicht trotz der Kompaktheit relativ gute Strömungsverhältnisse, wodurch der pneumatische Säulenwiderstand bei geringerem ID und Längen vergleichbar zu Labor-GC-Säulen ist. Eine Temperaturregelung der kleinen Silizium-Basis ist im Vergleich zu klassischen GC-Trennsäulen weniger träge. Es sind hohe Temperatursteigerungen von bis zu 10°C/s durch den direkten Kontakt von einem Heizelement zur Rückseite des Chips möglich. Ein Temperaturprofil der Trennsäule mit einem Temperaturanstieg im Verlauf einer Messung ist unter anderem für eine beschleunigte Elution von schwerer flüchtigen Gasen wie z.B. CO₂ wichtig, um die Zeit für einen Messzyklus zu verringern (Einfluss d. Säulentemperatur Punkt 3.6.3). Zudem ist die Analysenzeit durch kürzere Säulenlängen gegenüber klassischen Trennsäulen verkürzt. Die Mikro-Trennsäulen ermöglichen daher Expressanalysen und somit eine quasi kontinuierliche Erfassung der Gaszusammensetzung. Für die geplante H₂-Abbaumessung am Versuchsfermenter zur biol. Methanisierung ist dies von hoher Bedeutung, da nach einer H₂- und CO₂-Zugabe in den Fermenter eine große Dynamik und Veränderung in der Gaszusammensetzung bei der biol. Umwandlung zu CH₄ besteht (Punkt 4c). Durch den kleinen ID der Mikro-Trennsäulen ist auch der Verbrauch des Trägergases mit ca. 500µl/min für gepackte Säulen und ca. 100µl/min für Kapillarsäulen gering (Anhang 3.3.1).

Im Herstellungsprozess der Mikro-Trennsäulen wird genauer ein rechteckiger Säulenkanal in das Silizium geätzt. Die Angaben zum ID sind wegen des nicht kreisförmigen Querschnitts nach dem Gesetz von Hagen Poiseuille für Rohrströmungen in Näherung als hydraulischer Innendurchmesser (ID_h) zu verstehen [O. Krusemark 2008, S.8].

Der ID_h der verwendeten gepackten Mikro-Trennsäulen der Firma SLS-MT GmbH hat ein Optimum bei ca. 0,3mm, was ich aus einem Gespräch mit einem Techniker der Firma SLS MT erfahren habe. In den Firmenunterlagen ist nur in der Grafik 2 im Anhang 3.3.2 ein Hinweis zum ID_h der gepackten Mikro-Trennsäulen von SLS-MT enthalten. Wird der ID_h weiter verringert, ist der Druckabfall in der Säule für einen stabilen Trägergasfluss zu groß. Die Firma führt überwiegend gepackte Mikro-Trennsäulen für leicht flüchtige Gase im ID_h von 0,3mm. Im Anhang 3.3.3 ist eine Übersicht aller Säulentypen von SLS-MT beigefügt. Eine Variante ist eine Mikro-Kapillartrennsäule.

Über die genauen Abmessungen des rechteckigen Kanals der Säulentypen von SLS-MT habe ich keine Information. Der ehemals am Institut für Mikrosystemtechnik der TUHH und bei der Firma SLS-MT beschäftigte O. Krusemark beschreibt jedoch in seiner Dissertation „Injektionssystem und Massenflussregler in Mikrosystemtechnik für GC“ die Abmessungen einer seinerseits verwendeten Mikro-WCOT-Kapillarsäule in Chipbauweise. Diese hat einen rechteckigen Querschnitt von 27x70µm² bei einer Länge von 200cm auf 20x25mm² Chipfläche. Aus der Näherung für eine Rohrströmung ergibt sich der ID_h aus den Abmessungen wie folgt [O. Krusemark 2008, S.8 und S.31]:

$$(9) \text{ID}_h = \frac{4 \cdot A}{U} = \frac{2 \cdot 27\mu\text{m} \cdot 70\mu\text{m}}{27\mu\text{m} + 70\mu\text{m}} = 38,969\mu\text{m}$$

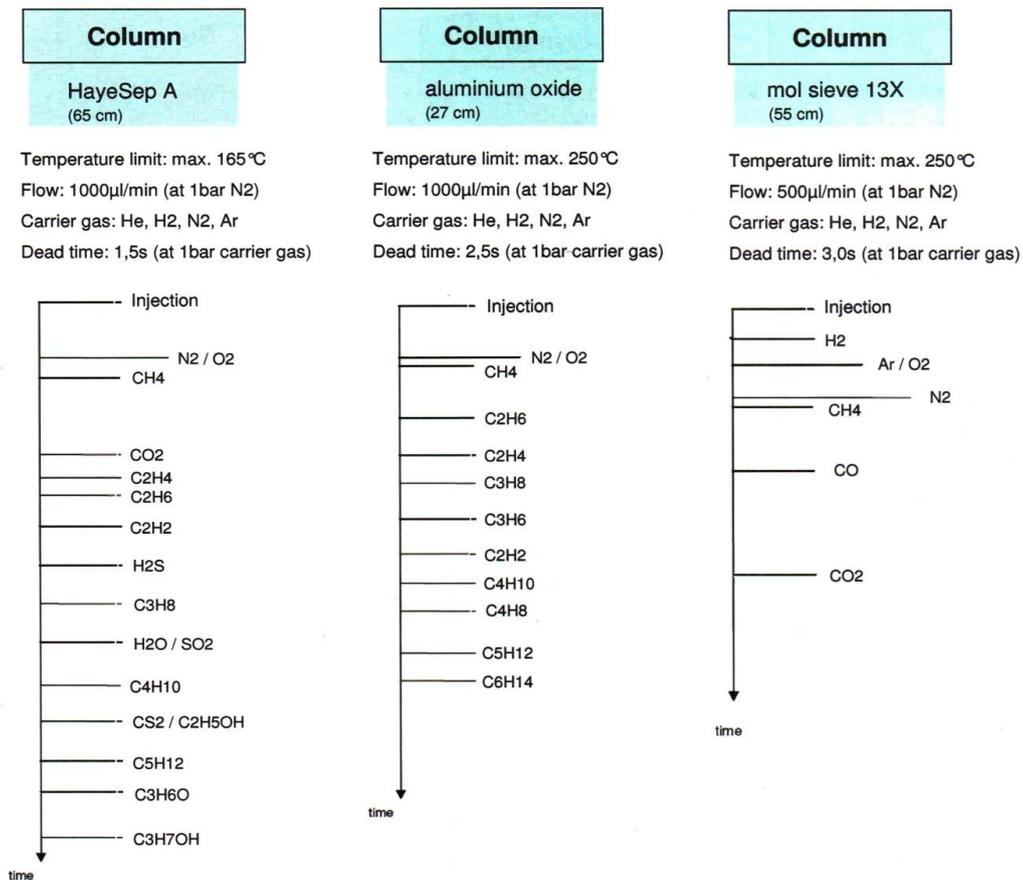
ID _h	: hydraulischer Innendurchmesser	[µm]
A	: Querschnittsfläche	[µm ²]
U	: Umfang	[µm]

Der ID_h der Mikro-WCOT-Kapillare von ~0,04mm entspricht den kleinsten Kapillardimensionen (micro-bore) und ist somit wie im Labormaßstab etwa 10x kleiner als der 0,3mm große ID_h gepackter Mikrosäulen (medium-bore).

3.3.4 Die Elutionsreihenfolgen auf den Adsorbentien der Mikro-GC-Trennsäulen

In dem Zweisäulen-Mikro-GC sind zur Trennung der relevanten Gase drei verschiedene Mikro-Säulen zum Einsatz gekommen. In der ursprünglichen Konfiguration waren vom Hersteller zur Erfüllung der Messziele eine Säule mit einer Packung aus Aluminiumoxid zur Trennung der Kohlenwasserstoffe und ein Molekularsieb zur Trennung der Permanentgase H₂, O₂, N₂, CH₄ und CO₂ vorgesehen. Die Aluminiumoxid-Säule hat sich jedoch in der gewählten Reihenanordnung (Punkt 4a.2.1 & 3.6.4) der Trennsäulen vor der Molekularsiebsäule als ungeeignet zur Messung von CO₂ erwiesen und wurde gegen eine gepackte Säule mit dem Adsorbens „HayeSep A“ getauscht. Notwendige Anpassungen am Mikro-GC und der Austausch der Trennsäulen werden unter Punkt 4a.4 der Arbeit behandelt.

Die folgende Grafik 3.9 zeigt die drei verwendeten Trennsäulentypen im Bezug auf die trennbaren Gase in der Reihenfolge, mit der jeweilige Gase qualitativ getrennt werden können (Elutionsreihenfolge). Die Gase sind von oben (schnelle Elution bzw. kurze Retention) nach unten in Abständen auf einer Zeitachse aufgelistet, welche dem qualitativen Grad der Retentionszeit der jeweiligen Gase auf dem Adsorbens entsprechen.



Grafik 3.9: Qualitative Elutionsreihenfolgen trennbarer Gase der verwendeten Säulenmaterialien im Mikro-GC. Die trennbaren Gase der Säulen sind der qualitativen Retention entsprechend aufgelistet. Nicht alle Gase, die aufgelistet sind, können auch detektiert werden, bzw. sind für meine Messziele relevant. Die Quelle der Grafik ist eine Firmenbroschüre über von SLS-MT geführte Trennsäulentypen. Sie enthält das gesamte Trennsäulen-Sortiment und ist dem Anhang 3.3.3 beigelegt.

Die wichtige Messung von CO₂ ist auf HayeSep A gegenüber Aluminiumoxid möglich. Durch den Säulenaustausch ist eine CO₂-Messung nun optional auch auf dem Molsieb denkbar, allerdings nur eingeschränkt. Das CO₂ wird sehr stark adsorbiert und retardiert, was durch den klaren Abstand zu CH₄ auf der Zeitachse zu erkennen ist.

Durch den Säulenwechsel auf das Adsorbens „HayeSep A“ kann im Vergleich zu Aluminiumoxid n-Buten (n-C₄H₁₀) nicht mehr gemessen werden. Auch die Trennung der Butanisomere ist nicht gegeben, was aus der Grafik nicht hervorgeht. Dies kann gegenüber CO₂, als wesentlicher Bestandteil von Biogasen, aber vernachlässigt werden. Zudem ist n-Buten bei der Biogaskonditionierung oder in Erdgasen nur selten oder in kleinen Mengen vorhanden und die Butanisomere können noch gemeinsam als Butan gemessen werden. Laut der Grafik 3.9 von SLS-MT kann „HayeSep A“ gegenüber Aluminiumoxid die auftretenden Rohbiogase H₂S und H₂O trennen. Die Möglichkeit zur Detektion dieser Gase wird bei Punkt 3.4 behandelt.

Die Trennung der leicht flüchtigen Gase H₂, O₂ und N₂ gelingt nur auf dem Molsieb 13X. Auf den anderen beiden Säulen werden O₂ und N₂ als ein sogenannter Summenpeak nicht oder unvollständig getrennt. Zudem werden sie nur sehr wenig retardiert und können sich daher mit dem nicht aufgeführten H₂ (keine Retention) überschneiden. Der H₂ eluiert auch auf dem Molsieb vor Argon, was die Schwere der H₂-Messung zeigt. Das Edelgas Argon wird in dem Mikro-GC anstatt des häufigen Heliums als Trägergas verwendet. Argon wird als inertes Gas im Normalfall nicht retardiert, durch die hohe molare Masse erfolgt aber eine leichte Retention auf dem Molsieb. H₂ wird in der GC auch als ein Trägergas eingesetzt, da seine Wechselwirkungen mit Adsorbentien ähnlich zu inertem Edelgasen gering sind. Die H₂-Abtrennung auf dem Molsieb ist daher eher durch eine Retention von O₂ und N₂ gegeben.

Der vorliegende Trennmechanismus bei den Säulentypen des Mikro-GC ist die Adsorption an festen Adsorbentien in der Gasphase, welche oft mit einer Ausschlusschromatographie (Siebeffekt) einher geht. Wie einleitend unter Punkt 3.3.1 beschrieben, ist für die Trennung grundsätzlich eine reversible Adsorption (Physisorption) nötig, damit es zu einer Gleichgewichtsverteilung der Gase zwischen den Phasen kommt. Es ist ein ständiger Wechsel zwischen Adsorption und Desorption erforderlich. Bei der Adsorption wird die kinetische Energie der Moleküle in Wärme umgewandelt (exotherme Reaktion). Umgekehrt ist zur Desorption Energie aus der Dynamik des Trägergases oder Wärme nötig. Eine Temperaturerhöhung verkürzt daher die Retention und die Analysendauer und verschiebt das Verteilungsgleichgewicht zur mobilen Phase. Je länger ein Analyt in der mobilen Trägergasphase befördert wird, desto schneller kann er die Trennsäule passieren. Bei einer Druckerhöhung steigt das Adsorptionsvermögen mit der Trägergasflussrate, weshalb es eher zu einer beschleunigten Elution kommt. Eine Auftrennung kann daher durch Temperaturabsenkung oder spezif. Stoffeigenschaften vom Adsorptiv bzw. Adsorbens verbessert werden.

Tabelle 3.10: Stoffwerte zur Elutionsreihenfolge der Gase „Siedetemperatur, molare Masse und Molekülgröße“

Quellen: VDI-Wärmeatlas 2006, Dca 2-4 und „Thermische Verfahrenstechnik“ A. Schönbacher, 2002, S.827

* Ein kritischer bzw. kinetischer Moleküldurchmesser bei Molsieben, Stoffwerttabellen Anhang 3.3.4/3.3.8

Relevante Gase	Edelgase		Permanentgase				Kohlenwasserstoffe			
Bezeichnung	Helium	Argon	Wasserst.	Stickst.	Sauerst.	Kohlendi.	Methan	Ethan	Ethin	Propan
Summenformel	- He -	- Ar -	- H ₂ -	- N ₂ -	- O ₂ -	- CO ₂ -	- CH ₄ -	- C ₂ H ₆ -	- C ₂ H ₂ -	- C ₃ H ₈ -
Siedetemperatur in °C bei 1,013bar	-268,9	-185,9	-252,8	-195,8	-182,9	-87,3	-161,5	-88,6	-84,7	-42,1
Molare Masse in g/mol	4,00	39,95	2,02	28,01	32,00	44,01	16,04	30,07	26,04	44,10
Moleküldurchmesser* in nm	0,20	0,38	0,24	0,30	0,28	0,28	0,4	0,44	0,22	0,49

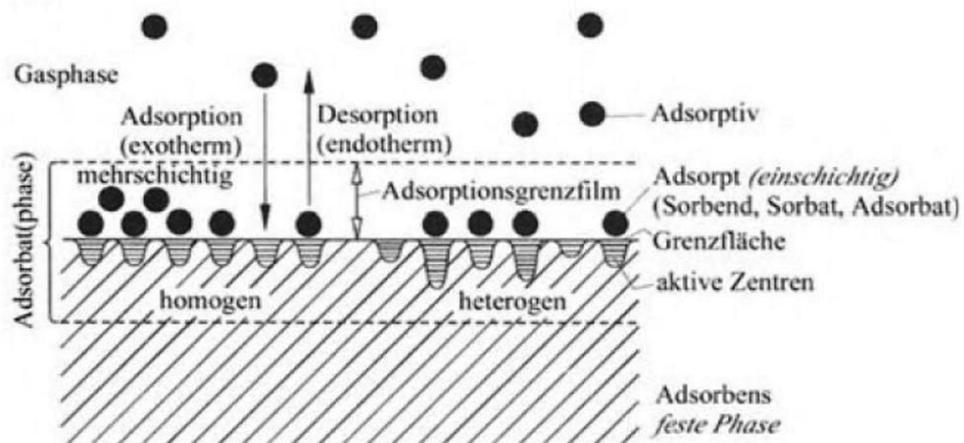
Die Adsorption (GSC) ist durch große spezif. Oberflächen und -Volumen der Adsorbentien zur schweren Trennung der beweglichen leicht siedenden Gase prädestiniert. Die Elutionsreihenfolge korreliert daher mit der Flüchtigkeit der Gase, was die Tabelle 3.10 mit der Grafik 3.9 zeigt. Je größer die molare Masse ist, desto größer ist die Siedetemperatur, da schwere Atome mehr kinet. Energie zum Gasphasenübergang brauchen [H. Brauer 1996, S.430]. Zudem sind intermolekulare Bindungskräfte in der Flüssigphase entscheidend. Die kleinste Siedetemperatur der Elemente hat Helium, da es, obwohl es schwerer ist als H₂, nicht polarisierbar ist. Schwache intermolekulare Bindungskräfte sind z.B. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen bei polaren Molekülen oder Van-der-Waals-Kräfte bzw. London-Dispersionskräfte bei unpolaren Molekülen. Diese Wechselwirkungen treten auch mit Adsorbentien auf. Eine Abweichung bei der Siedetemperatur zur Elutionsreihenfolge unpolarer Gase ist oft mit induzierten Dipolen bzw. einer -Polarisation durch das Adsorbens begründet [G. Schwedt und C. Vogt 2010, S.33]. Weitere Ursachen können Siebeffekte bei der Adsorbensdiffusion, oder auch die Geschwindigkeit des Adsorptionsvorganges sein.

Zusammenfassend gilt [A. Schönbacher 2002, S.770 & H. Brauer 1996, S.430]: Durch erhöhten Druck und niedrige Temperatur sowie mit zunehmender Siedetemperatur und molarer Masse des Adsorptivs wird die Adsorption begünstigt. Polare Adsorptive werden an den hydrophilen Adsorbentien des Mikro-GC gegenüber polarisierbaren und unpolaren Adsorptiven verstärkt adsorbiert. Zunehmend ungesättigte KW (gleiche C-Zahl) werden bevorzugt adsorbiert (siehe die starke Retention von Acetylen (Ethin) auf Aluminiumoxid gegenüber Ethan und Propan).

Die Eigenschaften der Mikro-GC Adsorbentien und besonders die Elution des schwereren O₂ vor N₂ auf Molsieben im Kontext des Moleküldurchmessers werden im Folgenden unter Punkt 3.3.6 und -3.3.7 ausführlich behandelt.

3.3.5 Adsorption- und Adsorptive-Trenneffekte mit Adsorptionsisothermen nach IUPAC

Die folgende kurze Betrachtung von Adsorptionsvorgängen und -Isothermen ist unter weiterführenden Aspekten in der Arbeit hilfreich. Zum Einen möchte ich mit O_2 -, N_2 -, CO_2 - und H_2O Adsorptionsisothermen auf Molsieben bei Punkt 3.3.7 die Sachverhalte der Trennvorgänge genauer beschreiben können, da die Trennsäulen das wichtigste Bauelement des Mikro-GC sind. Später können durch ein besseres Verständnis der Adsorptionsvorgänge die vom Detektorsignal einer Gasprobe erzeugten Peaks im Kontext ihrer Form besser interpretiert und diskutiert werden. Hierzu gehören Überladungseffekte (Injektionsmengen) die Einfluss auf die Peakform haben. Zudem ist bei GC ein möglichst linearer Verlauf von Adsorptionsisothermen eine Grundvoraussetzung, damit der chromatographische Trennvorgang unabhängig von der Probenmenge ist [G. Schwedt und C. Vogt 2010, S.34]. Nicht zuletzt sollen die Begriffe der Adsorption, die in der Grafik 3.11 dargestellt sind und Adsorptive-Trenneffekten erläutert werden.



Grafik 3.11: Übersicht zu den wichtigsten Begriffen der Gasphasen-Adsorption [A. Schönbacher 2002, S.769]

Das auf einem heterogenen oder homogenen Adsorbens gebundene Adsorptiv heißt Adsorbat. Die Adsorption ist exotherm und die Desorption endotherm. Zudem wird deutlich, dass es ein- und mehrschichtige Adsorption gibt, bei der nur die erste Molekülschicht mit dem Adsorbens Kontakt hat und weitere durch intermolekulare Wechselwirkungen aneinander haften.

Die Grafik 3.11 fasst mögliche Aspekte einer Adsorptiven-Trennung zusammen, die ich in Teilen bereits einleitend bei Punkt 3.3.1 aufgegriffen habe und zur Betrachtung der GC-Adsorbentien vertiefe möchte. An der Adsorbentgrenzfläche befinden sich aktive Zentren bzw. Poren, wo Bindungskräfte von Atomen in der Festkörperstruktur ungenutzt sind und somit fremde Moleküle adsorbiert werden können. Hohe Adsorptionskapazitäten werden in der Herstellung durch Oberflächenvergrößerungen mit Porenstrukturen und somit mehr aktiven Zentren erreicht. Im Bezug auf die regelmäßige Anordnung und Größe aktiver Zentren ist ein Adsorbens homogen oder heterogen.

Adsorptionsvorgänge sind für viele technische Anwendungen wie der Abgasreinigung wichtig. Nach der Bindungsstärke vom Adsorbat an aktive Zentren und der technischen Anwendung wird prinzipiell zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden. Zur Adsorptiven-GC-Trennung bedarf es einer Physisorption mit schwachen reversiblen Bindungskräften von 8-40 kJ/mol mit einer Gleichgewichtsverteilung der Gase zwischen den Phasen. Gleiches gilt für die Druck-Wechsel-Adsorptionen z.B. zur O_2 -Gewinnung aus Luft zur biol. Entschwefelung. Bei der Chemisorption wird das Adsorptiv oft irreversibel mit Bindungskräften von 80-600 kJ/mol adsorbiert, kann sich chemisch verändern und hat eine stark gehemmte Gleichgewichtsverteilung [G. Schwedt und C. Vogt 2010, S.34]. Ein Beispiel ist die Adsorption von H_2S aus Rohbiogas an Aktivkohle unter Bildung von elementarem Schwefel, wo kein Trenneffekt sondern eine Filterfunktion erreicht werden soll [H. Brauer 1996, S.404].

Eine Chemisorption kann ggf. nur durch hohe Temperaturen rückgängig gemacht werden. Zudem geht man von einer einschichtigen Belegung aktiver Zentren aus. Bei der Physisorption ist hingegen auch die mehrschichtige Adsorption möglich, da ein schwach gebundenes Adsorbat zeitgleich intermolekulare Bindungen mit noch freien Valenzelektronen eingehen kann. Dies ist insbesondere bei hohen Adsorptiv-Konzentrationen durch viele belegte aktive Zentren am Adsorbens der Fall [IUPAC V.31, N.4, D.H. Everett et al. 2001, S. 13-15]. Der Sachverhalt einer einschichtigen- oder mehrschichtigen Belegung von Adsorbentien wirkt sich auf deren Beladungskapazität für einige Adsorptive aus und zeigt sich durch verschiedenartige Verläufe von Adsorptionsisothermen, welche im Folgenden mit den drei wesentlichen Arten von Adsorptiven-Trenneffekten beschrieben werden.

Man unterscheidet zwischen 3 Adsorptiven-Trenneffekten [A. Schönbacher 2002, S.775 & H. Brauer 1996, S.404]:

Der Gleichgewichtseffekt beschreibt die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv mit der Gleichgewichtsbeladung durch Adsorptionsisothermen der zu trennenden Komponenten, die weit auseinander liegen sollen. Hierunter fallen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen bei polaren Molekülen oder Van-der-Waals-Kräfte bzw. London-Dispersionskräfte bei unpolaren Molekülen, die Adsorptiv-Flüchtigkeit und -Masse (s. Tabelle 3.10).

Der kinetische Effekt steht für verschiedene Diffusionsgeschwindigkeiten durch das Adsorbens im Zusammenhang mit der Beweglichkeit der Adsorptiv-Moleküle, bei fast gleicher Größe der Moleküldurchmesser der Adsorptive.

Der sterische Effekt (Ausschlusschromatographie) ist die Trennung nach der Adsorptiv-Molekülgröße bei gleichförmigen Adsorbentien wie Molsieben. Nur passende Adsorptive gelangen an die aktiven Adsorbens-Zentren.

Die genannten Effekte treten häufig in Kombination auf. Die Adsorptive-Trennung nach dem Gleichgewichtseffekt ist für die meisten Adsorbentien aber dominierend und berücksichtigt die Mehrheit von Adsorbenseigenschaften. Die Gleichgewichtsbeladung von Adsorbentien oder Molalität (adsorbierte Molmasse bezogen auf die Masse vom Adsorbens) wird durch Adsorptionsisothermen beschrieben, welche die Sättigung der Gleichgewichtsbeladung als Funktion des Druckes oder der Konzentration des Adsorptivs z.B. in mol/L Trägergas bei konstanter Temperatur zeigt [G. Schwedt und C. Vogt 2010, S.33]. Die Vorgänge der Adsorptionsgleichgewichte an der Grenzfläche der Adsorbentien sind komplex, weshalb die Verläufe von Adsorptionsisothermen sehr verschieden ausfallen können. Nach internationaler Übereinkunft der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) sind mehrere Typen von Adsorptionsisothermen der Physisorption nach der Grafik 3.12 in sechs Kategorien zusammengefasst.

Grafik 3.12: Klassifizierung von Adsorptionsisothermen nach IUPAC

Die Grafik zeigt verschiedene Verläufe von Reinstoff-Adsorptionsisothermen, nach denen eine Klassifizierung von Typ I-VI vorgenommen werden kann. Die Adsorbierte Menge des Adsorptivs z.B. in mol/kg Adsorbens ist eine Funktion des relativen Druckes. Bei konst. Temperatur wird der Partialdruck eines reinen Adsorptivs bis zu seinem Sättigungsdampfdruck p_0 erhöht. Der relative Druck ist die Normierung des Druckes p auf p_0 (p/p_0) und ist dimensionslos mit Werten von 0-1 [Pascal/Pascal].

Quelle: IUPAC V.57, N.4, K.S.W. Sing et al. 1985, Seite 612

Typ I: Langmuir-Adsorptionsisotherme; Monoschichtadsorption in Mikroporen

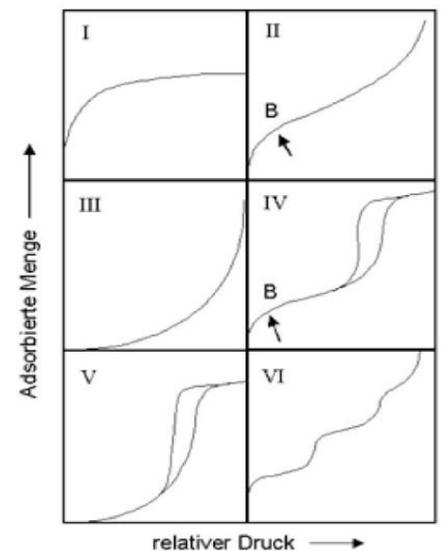
Typ II: Mehrschichtadsorption, bei Punkt B ist die erste Monoschicht vollständig

Typ III: Schwache Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv; Multischichten erst bei hohem relativen Druck

Typ IV: Mehrschichtadsorption und Kapillarkondensation

Typ V: Mehrschichtadsorption und Kapillarkondensation bei schwacher Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorptiv

Typ VI: stufenweise Mehrschichtadsorption (energetisch heterogene Oberfläche)



Es gibt viele empirische Modelle zur Berechnung von Adsorptionsgleichgewichten. Die bekanntesten sind in der Literatur durch die Langmuir-, Freundlich- und Brunauer/Emmett/Teller (BET)-Adsorptionsisotherme beschrieben, deren Kurven dem Anhang 3.3.5 zum Vergleich zu Grafik 3.12 beigelegt sind. Die erstgenannte zeigt den Verlauf der Typ I Isotherme, die nach Langmuir benannt wurde. Der Verlauf der BET-Isotherme entspricht dem Typ II.

Die Adsorptionsmodelle beruhen auf bestimmten Kriterien. Langmuir setzt z.B. eine homogene Oberfläche mit gleichen Bindungsstärken bei einer einschichtigen Adsorption voraus und gilt bei der Physis- und Chemisorption. Trotz dieser Vereinfachungen entsprechen viele reale Adsorptionsisothermen der Langmuir-Isotherme mit dem Verlauf der Typ I Isotherme nach IUPAC [G. Schwedt und C. Vogt 2010, S.34]. Diese gilt per Definition für mikroporöse Feststoffe wie Aktivkohlen, Molekularsieb-Zeolithe und poröse Oxide und somit für die Adsorbentien des Mikro-GC. Im Anfangsbereich bei kleinen Drücken und Adsorptiv-Konzentrationen, wie es bei GC der Fall ist, ist der Kurvenverlauf linear. Bis zum Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs steigt die Kurve asymptotisch einer Maximalbeladung entgegen. Das beschränkte Aufnahmevermögen ist laut IUPAC im geringen zugänglichen Mikroporenvolumen (kleine äußere Oberfläche) begründet. Die BET- bzw. Typ II Isotherme berücksichtigt ab Punkt B die mehrschichtige Adsorption, weshalb die Kurve mit dem rel. Druck ohne ein Maximum steigt. Ähnliches gilt für den Typ III bei schwacher Adsorption. Bei den Typ IV-VI Isothermen können sich bei mehrschichtiger Adsorption in engen Kapillaren (Kapillarkondensation) Adsorptive vereinigen [IUPAC V.57, N.4, K.S.W. Sing et al. 1985, S. 611f.].

3.3.6 Die Eigenschaften der Mikro-GC-Adsorbentien: Molsieb 13X, HayeSepA und Al₂O₃

Technisch bedeutende Eigenschaften von Adsorbentien sind anwendungsspezifisch. Katalytische Eigenschaften sind z.B. in der Abgasreinigung im Vergleich zur Gasmessung mit einem GC gewünscht. Für GC-Adsorbentien sind besonders die spezifische innere Oberfläche, das Porenvolumen und die Porenradienverteilung, die Charakteristik der Adsorption (Trenneffekte), sowie keine starke Adsorption und keine katalytische Effekte für Analyten wichtige Eigenschaften. Zudem ist die Temperaturbeständigkeit von den Adsorbentien im zur Gastrennung und zur Säulenregeneration nötigen Arbeitsbereich wichtig. Das Adsorbens darf nicht degenerieren [H. Brauer 1996, S.421ff.].

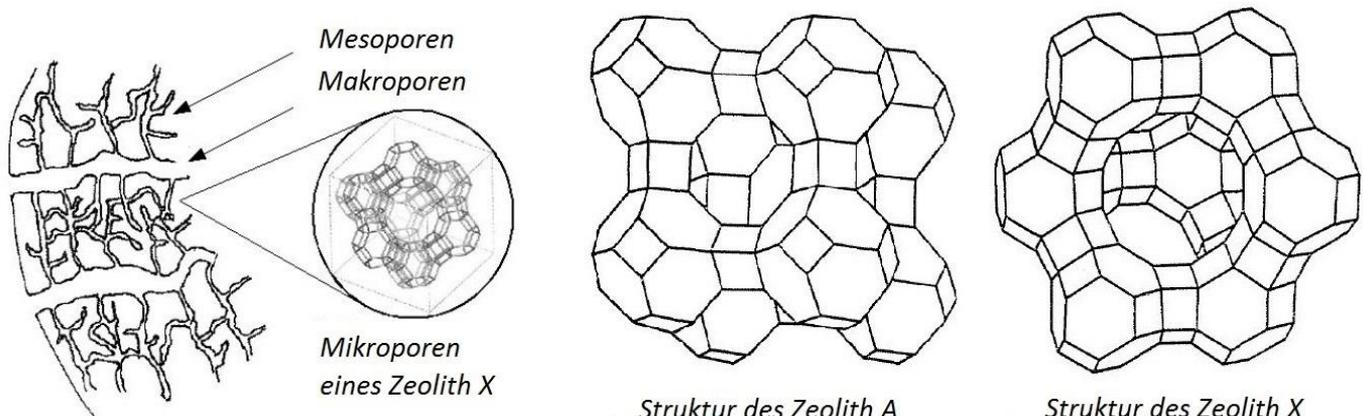
Die Trennung der leicht flüchtigen Gase H₂, O₂ und N₂ gelingt zumeist nur auf einem Molsieb. Ausgenommen vom kryogenen Betrieb einiger Trennsäulen, ist dies ab ca. 20°C Säulentemperatur derzeit ein Alleinstellungsmerkmal von Molsieben. Laut Literatur ist eine gleichzeitige Bestimmung von CO₂ aber nicht bzw. eingeschränkt möglich, da es eine sehr lange Retentionszeit auf Molsieben hat und zu stark adsorbiert wird. Werden alle 4 Komponenten gleichzeitig gemessen wirkt sich dies auf eine korrekte quantitative Messung negativ aus [J. Böcker 1997, S.75]. Die Firma SLS-MT gibt in ihrer Applikation-Gasmatrix (Anhang 1.3) vom Mikro-GC ebenfalls an, dass eine Messung von CO₂ nur eingeschränkt möglich ist. Im Folgenden werde ich daher zunächst auf die technischen Eigenschaften der Mikro-GC-Adsorbentien im Schwerpunkt auf das Molekularsieb 13X eingehen. Anschließend werde ich unter Punkt 3.3.7 mit O₂-, N₂-, CO₂- und H₂O-Adsorptionsisotherme auf Molsieben auf die Eigenschaften zur Trennung der Permanentgase O₂ und N₂ im Zusammenhang mit der H₂O und CO₂-Adsorption eingehen.

Molekularsiebe (Molsieb 13X)

Molekularsiebe zeichnen sich durch eine einheitliche homogene Struktur mit Porenweiten im Größenbereich von Moleküldurchmessern aus. Durch die gleichmäßige siebartige Gitterstruktur wirkt ein sterischer Trenneffekt nach dem Ausschlussprinzip. Mit der Porenweite kann die Selektivität des Materials variiert werden und die Adsorption unerwünschter Stoffe vermieden werden. Man unterscheidet zwischen Kohlenstoff- und Zeolith-Molekularsieben, wobei letztere eine gezieltere Herstellung mit definierten Porenweiten erlauben. Beim Molsieb 13X des Mikro-GC handelt es sich, wie der Name verrät, um einen Zeolithen des Typs X.

Neben ca. 40 natürlich vorkommender Zeolithe gibt es über 140 synthetische technisch verwendbare Varianten. Zeolithe sind mineralische Aluminiumsilikate mit der allgemeinen Summenformel von: $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$ (M=Kation; n=Valenz vom Kation, i.d.R 1 oder 2; z=H₂O-Beladung; y und x sind ganzzahlige Variablen und $y/x \geq 1$)

Wie alle Mineralien sind sie Salze und aus Kationen und Anionen aufgebaut. Die Kationen (M_{x/n}) der technischen Molekularsiebe sind z.B. Na⁺, K⁺, oder Ca²⁺. Die zugehörigen Anionen sind als Komplex aufgebaut und haben eine typische gitterartige Struktur bestehend aus Silizium, Aluminium und Sauerstoff. Die Grafik 3.13 zeigt die Struktur eines Zeolith A und X. Aus AlO₄⁻ und SiO₄ Tetraedern entstehen mehrere sogenannter Kubooktaeder (14 Flächen, Sodalith-Käfig-Struktur), die über O₂-Brücken verschieden miteinander verbunden sind [G. Storch 2009, S.14].



Grafik 3.13: Das Porensystem in Zeolith-Pellets und der Strukturvergleich vom Molekularsieb-Zeolith A und X

Der Struktur-Typ A wird auch LTA „Linde Type A“ und der Typ X als Faujasit-Struktur bezeichnet. Zudem wird deutlich, dass die Gitterstruktur bei genauer Betrachtung in den sogenannten Mikroporen im Porensystem von Zeolith-Pellets liegt. Die Größe von Makro- und Mesoporen ist von der Darreichungsform und der Herstellungstechnik (z.B. Pulver, Körner oder Pellets etc.) des Adsorbens abhängig. Quelle: linke Grafik von G. Storch 2009, S.15 und der Zeolith A und X von G.Reiss 1973, S.138

Beim Zeolith A sind 4 Kubooktaeder mit 4 O₂-Brückenteilen zu einem Ring aus 8 Strukturelementen mit einer definierten Porenöffnung verbunden. Der Zeolith X hat 6 Kubooktaeder der mit 6 O₂-Brückenteilen einen Ring aus 12 Strukturelementen (X=Faujasit-Struktur) bildet. Wegen eines Messfehlers ging man früher von 13 Elementen aus, weshalb die Bezeichnung Molsieb 13X noch weit verbreitet ist. Die negative Ladung im Anion-Komplex ist durch AlO₄⁻ gegeben und wird durch das Kation neutralisiert. Durch die Kationenart und die ein- oder zweiwertige positive Ladung können die Hohlräume (Poren) in ihrer Größe variiert werden [G. Storch 2009, S.15].

Der Zeolith 13X hat mit der großen Faujasit-Struktur und dem Na⁺-Kation die größte Porenweite der Zeolithe, der sich auf ca. 10Å (Maßeinheit Ångström; 1Å=0,1nm) bzw. 1nm beläuft. Der für Molekülgrößen relevante effektive Öffnungsdurchmesser fällt kleiner aus und beträgt etwa 0,84nm. Die geläufigen Zeolithe gibt es mit Porenweiten von etwa 3Å, 4Å, 5Å und 10Å. Im Anhang 3.3.6 ist eine Tabelle angefügt, die den effektiven Öffnungsdurchmesser dieser Zeolithe in Abhängigkeit der Käfigstrukturen und Kationenart mit Anwendungsbeispielen zeigt.

Die Ausbildung von Strukturtypen der Zeolithe wird durch ein bestimmtes Verhältnis von Si-/Al-Atomen begrenzt. Der Zeolith A hat ein konstantes Verhältnis der Si-/Al-Atome von 1. Bei anderen Zeolithen und beim Typ X ist das Verhältnis mit >1 nicht festgelegt. Zeolithe sind von Natur aus hydrophil und lagern H₂O in ihren Hohlräumen ein, weshalb in der allgemeinen Summenformel H₂O bereits berücksichtigt ist. Technische Zeolithe sind dehydratisiert, behalten aber einen bestimmten H₂O-Restgehalt. Durch die starke Affinität zur H₂O-Adsorption werden Zeolithe auch in der Gastrocknung eingesetzt. Mit höherem Silizium-Anteil im Atomgitter kann die Hydrophilität abgebaut und hydrophobe Zeolithe ab einem Si-/Al-Verhältnis von etwa 4 hergestellt werden [G. Storch 2009, S.14-1].

Die synthetischen Zeolithe A und X sind Adsorbentien mit besonders großen spezifischen inneren Oberflächen von etwa 800-1000m²/g. Zeolithe eignen sich durch ihre große innere Oberfläche auch zur Adsorption unpolarer Moleküle, wie den Permanentgasen H₂, O₂, N₂, CH₄ und CO₂. Die chemischen Wechselwirkungen dieser Gase mit Adsorbentien sind eher gering. Durch die großen inneren Oberflächen können aber schwache Dispersionskräfte, welche bei spontanen Fluktuationen in der Elektronendichte der Moleküle wirken, genutzt werden. Besonders bei relativ kleinen Drücken bis etwa 10bar, wie bei der GC, ist der Effekt wirksam [G. Reiss 1973, S.140].

Die linke Abbildung aus der Grafik 3.13 soll verdeutlichen, dass Adsorbentien generell über eine Art Spektrum von Poren mit unterschiedlichem Durchmesser verfügen. Die einheitliche und homogene Struktur mit den definierten Porenweiten der Zeolith-Molekularsiebe bezieht sich auf den Bereich der sogenannten Mikroporen innerhalb des porösen Materials. Nach der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) wird bei Adsorbentien zwischen Makro-, Meso- und Mikroporen unterschieden. Per Definition ist der effektive Öffnungsdurchmesser von Makroporen größer als 50nm. Mesoporen haben einen Größenbereich zwischen 2 und 50nm und Mikroporen sind kleiner als 2nm. Der effektive Öffnungsdurchmesser bezieht sich hierbei auf die Form der Poren, welche im Gegensatz zu Zeolith Poren nicht immer eine zylindrische Form haben. Es überwiegen eher unregelmäßige Porenformen oder spaltähnliche Porenstrukturen [A. Schönbacher 2002, S.835-836].

Je nach Anwendung bzw. Darreichungsform der Zeolithe zum Beispiel als Pellet, Körner oder feines Pulver ist die Verteilung der Porengrößen verschieden. Für Molsieb-Trennsäulen werden Zeolithe als feines Pulver verwendet. Die linke Abbildung aus der Grafik 3.13 zeigt Zeolith-Pellets. Die Makro- und Mesoporen sind durch das gröbere Material, aber auch zur besseren Veranschaulichung, im Verhältnis deutlicher gezeichnet. Die Mikroporen haben bei Adsorbentien zu meist den größten Anteil an aktiver Oberfläche zur Adsorption. Eine gewisse Anzahl größerer Poren ist zum Transport des Adsorptivs zu den aktiven Zentren im Adsorbens notwendig [G. Storch 2009, S.13].

Bei Zeolith-Molekularsieben überwiegt der Anteil an Mikroporen, wodurch eine große innere Oberfläche möglich ist. Das Porenvolumen ist durch das kleine Volumen der Mikroporen aber etwa hälftig innerhalb der Mikro- und Makroporen verteilt. Das aktive Adsorptionsvolumen in den Mikroporen der Zeolithe beträgt 0,25-0,35 ml/g und die Stofftransportvolumen der Meso- und Makroporen liegen bei 0,3-0,4 ml/g. Ein großes Porenvolumen ist ein Indiz für hohe Adsorptiv-Kapazitäten oder die Eignung zur Adsorption großer Moleküle wie hoher KW auf einem Adsorbens. Das für die Adsorption aktive Mikroporenvolumen der Zeolithe ist gegenüber anderen Adsorbentien wie z.B. Aluminiumoxid mit 0,4 ml/g häufig etwas kleiner [H. Brauer 1996, S.419].

Zum Vergleich der Porenradienverteilung von Zeolithen mit derzeit geläufigen Adsorbentien habe ich eine Grafik im Anhang 3.3.7 beigefügt. Es ist ersichtlich, dass die Zeolith-Molekularsiebe aufgrund ihrer homogenen Struktur eine klare Aufteilung der Porenradien zwischen Mikro- und Makroporen haben und daher eine einfache Unterscheidung der Mikro- und Makroporenvolumen möglich ist [A. Schönbacher 2002, S.836].

Synthetische Zeolithe wie das Molsieb 13X sind alkalisch und sehr Säureempfindlich. Ab einem PH-Wert unterhalb von ca. 5 werden sie chemisch degeneriert und zerstört [G. Reiss 1973, S.139]. Das insbesondere in Rohbiogasen enthaltene H₂S kann in Kombination mit H₂O zu Schwefelsäure (H₂SO₄) reagieren und darf daher unter keinen Umständen auf das Molsieb gelangen. Zudem hat H₂S eine ähnlich hohe Bindungsaffinität zu Zeolithen wie H₂O, wodurch es zu einer Verdrängungsdesorption der leichter gebundenen Adsorptive wie N₂ und O₂ kommt. Unter Punkt 3.3.7 wird insbesondere die Verdrängungsdesorption durch H₂O daher ausführlich beschrieben.

Damit das Molsieb z.B. vor H₂S oder H₂O geschützt ist, sind die Trennsäulen vom Mikro-GC in Reihe angeordnet. Die erste Trennsäule vor dem Molsieb 13X hat daher eine zusätzliche Filterfunktion (siehe Punkt 3.6.4 und 4a.2.1). Kommt es dennoch zur Kontamination der Molsieb-Trennsäule, ist es durch ein Aufheizen auf hohe Temperaturen möglich, sie zu reinigen bzw. zu konditionieren (Thermodesorption). Dies gelingt in vielen Fällen, da Zeolithe hohe Temperaturen vertragen. Die Firma SLS-MT gibt zwar eine maximale Säulentemperatur von nur 250°C für das Molsieb 13X in ihrer Trennsäulenbroschüre an (s. Anhang 3.3.3), mir wurde aber in einer Schulung versichert, dass auch 350°C ohne Probleme möglich sind. Ein Dauerbetrieb von Molekularsieben ist laut einer anderen Quelle mit bis zu 320°C möglich, wobei die Regenerationsdauer noch über zwei Stunden liegt [G. Reiss 1973, S.149-150].

Aluminiumoxid (Al₂O₃)

Die Oberfläche von Al₂O₃ ist stark porös und kann in der Herstellung begünstigend auf die Trenneigenschaften beeinflusst werden. Dabei variiert unter anderem die Polarität von Aluminiumoxid. Bei PLOT-Kapillaren kann durch Salze wie KCl mit einer sogenannten Desaktivierung von Al₂O₃ dessen Oberfläche bezüglich der Polarität modifiziert werden. Das Al₂O₃ ist je nach Ausführung für die Trennung der leichten bis mittelgroßen C1-C10 KW geeignet und wird daher typischerweise zur GC-Analyse von Erdgasen verwendet. Der Temperaturbereich dieser PLOT-Al₂O₃-Säulen ist -60-200°C [Agilent Technologies 2007, „Auswahlhilfe für GC-Säulen“, S.18, 29 und 111ff.].

Von Al₂O₃ gibt es verschiedene polymorphe Varianten bzw. Formen. Für die Gaschromatographie wird die γ-Form bevorzugt eingesetzt. Es ist hygroskopisch, was die Retentionszeiten der Adsorptive relativ starken Schwankungen in Abhängigkeit vom H₂O-Gehalt aussetzt. Es wird in der GC daher eher selten genutzt [B. Kolb 2003, Punkt 4.3]. Die spezifische innere Oberfläche von Al₂O₃ ist mit etwa 300m²/g verglichen zu Molsieben eher klein. Das Porenvolumen ist im Vergleich mit ca. 0,4ml/g hingegen leicht größer, was die bessere Eignung zur Adsorption der KW gegenüber Molsieben zum Teil erklärt. Die Porenradienverteilung ist nicht wie bei Molsieben einheitlich sondern erstreckt sich über ein Spektrum von etwa 10-100Å [G. Reiss 1973, S.140-141 und Anhang 3.37].

Die Al₂O₃-Säule ist in der Reihenanordnung der Trennsäulen vor dem Molekularsieb zur CO₂-Messung ungeeignet, weshalb von mir ein Austausch der Säule mit einer HayeSep A-Säule veranlasst wurde. Das CO₂ wurde zu stark am Al₂O₃ adsorbiert und konnte nur bei Säulentemperaturen ab ca. 250°C desorbiert werden. Bei dieser Temperatur degeneriert Al₂O₃ bereits. Unter Punkt 4a.4.1 wird dies ausführlich erklärt und messtechnisch aufgezeigt.

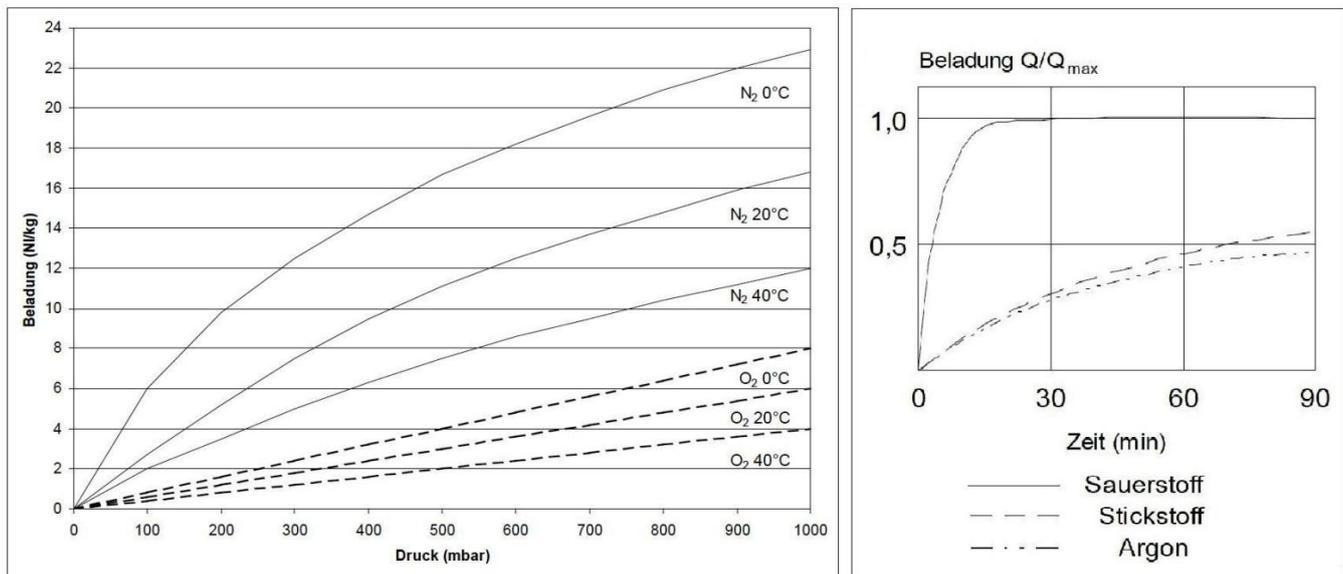
HayeSep A

Mit dem Adsorbens HayeSep A ergeben sich gegenüber Al₂O₃ kaum Nachteile. Die Alkane bis Pentan können auch auf HayeSep A getrennt werden, weshalb mit LPG konditioniertes Biomethan messbar ist. Gegenüber Al₂O₃ ist nur die Trennung der Alkene Buten und Propen, sowie der n-Butanisomere nicht gegeben, was kaum einen Nachteil darstellt. In der Elutionsreihenfolge der HayeSep A-Trennsäule von SLS-MT (Punkt 3.3.4) ist zu sehen, dass neben der wesentlichen Trennung von CO₂ gegenüber Al₂O₃ eine Retention von H₂O und H₂S erfolgt. Die Filterfunktion der HayeSep A-Trennsäule für das Molsieb 13X ist gegenüber Al₂O₃ somit verbessert.

Im Anhang 3.3.8 sind Kennwerte verschiedener HayeSep-Adsorbentien durch eine Tabelle vom Hersteller „Vici“ kompakt aufgelistet. Die spezifische innere Oberfläche von HayeSep A beträgt 526m²/g. Das Material ist chemisch polar und bis 165°C temperaturstabil und besteht aus Divinylbenzenen und Ethylenglycoldimethacrylaten.

3.3.7 O₂-, N₂-, CO₂- und H₂O-Adsorptionsisothermen der Zeolithe zur Verdeutlichung der Trennung von N₂ und O₂ und der Verdrängungsdesorption durch H₂O und CO₂

In der Grafik 3.14 sind die Gleichgewichtsbeladungen von N₂ und O₂ bei verschiedenen Temperaturen in Form von Adsorptionsisothermen auf einem hydrophilen Zeolith, wie dem Zeolith X, links dargestellt. In der rechten Grafik ist der kinetische Effekt der O₂-, N₂- und Argon-Adsorption auf einer speziellen Aktivkohle dargestellt.



Grafik 3.14: Adsorptionsisothermen von O₂ und N₂ bei 0°C, 20°C und 40°C auf einem hydrophilen Zeolith (links) und die Kinetik der O₂-, N₂- und Argon-Adsorption auf einer speziellen Aktivkohle (rechts)

Die adsorptive Bindungsstärke von N₂ gegenüber O₂ ist auf hydrophilen Zeolithen stärker. Die Gleichgewichtsbeladung ist in Normliter Adsorptiv / kg Adsorbens angegeben. Die Adsorptionsisothermen von N₂ sind gegenüber O₂ besonders bei niedrigen Temperaturen höher. Umgekehrt wird O₂ verglichen zu N₂ auf Kohlenstoff-Adsorbentien durch den kinetischen Effekt schneller adsorbiert. Der Gleichgewichtseffekt berücksichtigt den Faktor Zeit hingegen nicht. Quelle: M. Kellner 2002, S.28 und 31

Die Trennung aufgrund einer unterschiedlichen Dauer bzw. Kinetik der Adsorptionsvorgänge wird sehr gut mit dem rechten Teil in der Grafik 3.14 veranschaulicht. Der O₂ wird im Vergleich zu N₂ und Argon schneller auf Kohle basierten Adsorbentien gebunden. Das Beispiel soll zeigen, dass der Gleichgewichtseffekt den Faktor Zeit nicht berücksichtigt und auch kinetische Effekte wichtig sein können. Technisch macht man sich diese Eigenschaften der Luftgase auf Zeolithen und Kohle basierten Adsorbentien bei der Druckwechseladsorption zu Nutze. Möchte man N₂ aus der Luft trennen nutzt man den Gleichgewichtseffekt. Der N₂ wird wie in den Adsorptionsisothermen im linken Teil der Grafik 3.14 zu erkennen ist, stärker gebunden als O₂. Anders herum kann O₂ mit auf Kohlenstoff basierten Adsorbentien schneller gebunden und somit abgetrennt werden [M. Kellner 2002, S.28 und S.31].

Die O₂-, N₂- Adsorptionsisothermen in der Grafik 3.14 (links) zeigen, dass N₂ auf Zeolith-Molekularsieben stärker adsorbiert wird als O₂. Der Effekt ist bei niedrigen Temperaturen stärker ausgeprägt. Das erstaunliche ist, dass N₂ trotz der höheren Flüchtigkeit und geringeren molaren Masse gegenüber O₂ stärker adsorbiert wird. Die in der Tabelle 3.10 aufgeführten Stoffwerte zur Elutionsreihenfolge der Gase haben gezeigt, dass mit zunehmender Siedetemperatur und molarer Masse vom Adsorptiv das Adsorptionsvermögen i.d.R. zunimmt. Die Grafik 3.9 mit der Elutionsreihenfolge der Gase auf den Mikro-GC-Trennsäulen hat aber die Elution von O₂ vor N₂ dargelegt.

Ergänzend zum linken Teil der Grafik 3.14 habe ich zur Verifizierung der O₂- und N₂- Adsorptionsisothermen auf Zeolith-Molekularsieben eine weitere Quelle mit O₂-, N₂- und Argon- Adsorptionsisothermen dem Anhang 3.3.9 beigefügt. Die Mengenangaben der N₂- und O₂-Beladungen der Adsorptionsisothermen in Normliter Adsorptiv pro Adsorbensmasse stimmen in beiden Quellen miteinander überein und sind direkt vergleichbar.

Zunächst liegt es nahe, anzunehmen, dass dies auf Molekularsieben mit den definierten Porenweiten zu erklären ist. In der Tabelle 3.10 hatte ich deshalb, als wichtigen Stoffwert zur Elutionsreihenfolge der Gase auf Molsieben auch den kritischen oder kinetischen Moleküldurchmesser der Adsorptive aufgeführt. Es werden nur Adsorptive gebunden, deren kleinster Moleküldurchmesser kleiner als die Poren vom Zeolith sind. Der Moleküldurchmesser

kann sich z.B. durch die Kinetik eines Moleküls etwas verformen bzw. komprimieren. Er ist deshalb leicht variabel und wird als kritischer oder als kinetischer Moleküldurchmesser bezeichnet [G. Reiss 1973, S.140].

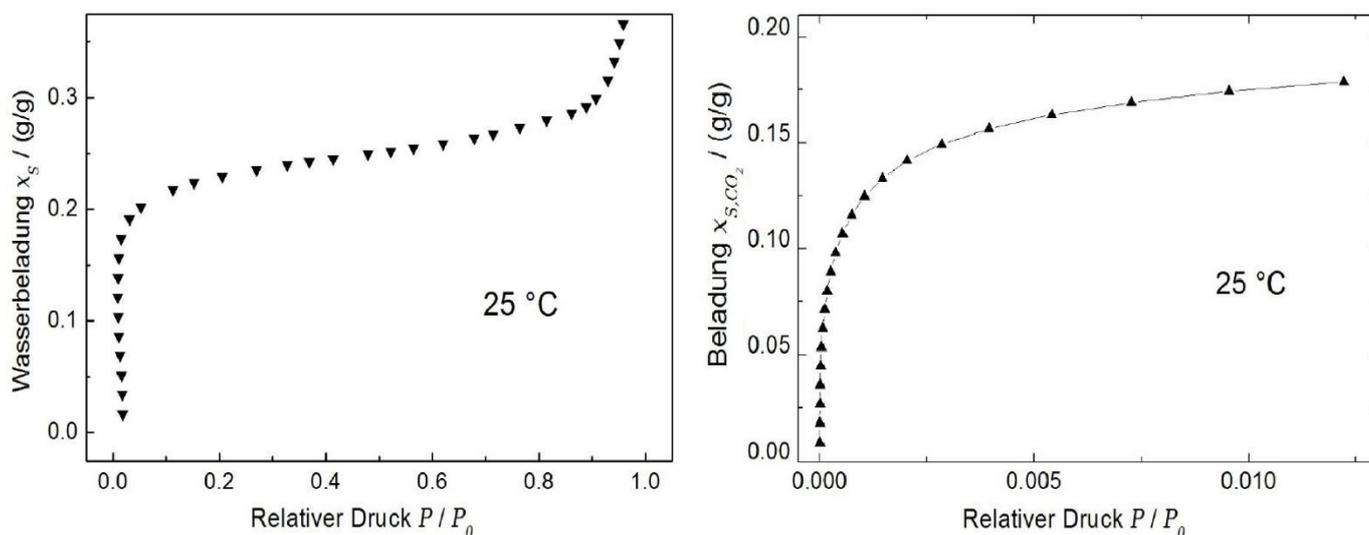
Somit ist die Annahme eines dominierenden sterischen Trenneffektes (Ausschlusschromatographie) naheliegend. Die kritischen Moleküldurchmesser von N_2 und O_2 sind mit 0,30nm gegenüber 0,28nm aber nahezu gleich. Zudem zeigt die Tabelle im Anhang 3.3.10 geeignete Molekularsiebe zur Trennung bestimmter Gase durch den sterischen Trenneffekt in Abhängigkeit von den Porenweiten der Molekularsiebe. Ein Zeolith 13X hat eine Porenweite von etwa 1nm und einen für Moleküle effektiven Öffnungsdurchmesser von 0,84nm. Der Vergleich zeigt direkt, dass die Poren vom Zeolith 13X zu groß sind, um die Adsorption von N_2 und O_2 mit der Molekülgröße zu beeinflussen.

Die Tabelle im Anhang 3.3.10 zeigt, dass ein sterischer Trenneffekt erst ab etwa 5A-Molsieben (0,5nm) für hohe bzw. große KW-Moleküle erreicht wird. Diese gelangen durch ihre Molekülgröße nicht an die aktiven Zentren vom Adsorbens und werden ausgeschlossen. Es ist deutlich, dass auch auf dem sehr kleinen 3A-Molekularsieb (0,3nm) N_2 , O_2 und H_2 aufgrund ihrer geringen Molekülgröße nicht von der Adsorption an dem Molekularsieb gehindert werden. Diese Gase werden daher nicht durch einen sterischen Effekt auf Zeolithen getrennt.

Der Trenneffekt ist zudem nicht alleine mit Dispersionskräften durch die große innere Oberfläche von Molsieben zu erklären, da N_2 sonst vor O_2 eluieren müsste. Molekularsiebe haben demnach eine weitere Eigenschaft, die Sie zur Adsorption und Trennung leicht flüchtiger Gase prädestiniert. In der Gitterstruktur von Zeolithen sind mit den Kationen und Anionen negative und positive Ladungen räumlich relativ weit getrennt. Die Zeolith-Molekularsiebe können somit in ursprünglich unpolare Moleküle Dipole induzieren und diese polarisieren [G. Reiss 1973, S.140].

Die Adsorptionshohlräume von Zeolith-Molekularsieben haben durch die räumlich getrennten Ladungen hohe elektrostatische Kräfte. Moleküle, die leichte Dipole bzw. ein sogenanntes Quadrupolmoment besitzen, wie H_2O und N_2 , können hierdurch polarisiert werden. Auch CO_2 und ungesättigte KW wie z.B. Ethin (Acetylen) lassen sich auf Zeolithen polarisieren, was mit den Kriterien zur Elutionsreihenfolge der Gase auf den Mikro-GC Adsorbentien (Punkt 3.3.4) generell übereinstimmt. Auf Zeolithen ist dieser Effekt besonders stark ausgeprägt, so dass bereits leichte Dipole der Adsorptiv-Moleküle zu einer starken Bindungsaffinität zum Adsorbens führen. Bei O_2 ist es nicht möglich, die Adsorption durch eine Polarisierung zu verstärken, weshalb dieser in der Elutionsreihenfolge auf dem Molekularsieb 13X vor N_2 eluiert [G. Reiss 1973, S.140 und W. Lengerer 2008, S.86].

Im Folgenden soll ein Vergleich der Adsorptionsisothermen von N_2 , O_2 , CO_2 und H_2O (Dampf) aus der Grafik 3.14 und -3.15 unter anderem Aufschluss über die unterschiedlichen Bindungsstärken auf einem Zeolith 13X geben.



Grafik 3.15: Adsorptionsisothermen von H_2O -Dampf (links) und CO_2 (rechts) an Zeolith-13X Pellets

Es soll verdeutlicht werden, wie stark insbesondere die Bindungsaffinität von H_2O und CO_2 zu Molsieben ist. Die Einheit der Molalität ist gegenüber der Grafik 3.14 in g Adsorptiv pro g Adsorbens angegeben. Zudem ist zu erkennen, dass die Verläufe der Adsorptionsisothermen etwas anders sind als von O_2 und N_2 und bei 25°C entstanden sind. Der relative Druck (p/p_0) ist die Normierung des Druckes p auf p_0 = Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs Quelle: G. Storch 2009, Seite 19

Der Verlauf der Adsorptionsisothermen von O₂ und N₂ (linke Grafik 3.14) auf einem hydrophilen Zeolith entspricht nach der IUPAC-Klassifizierung einer Typ I Isotherme (s. Punkt 3.3.5). Die O₂-Adsorptionsisotherme ist besonders bei niedrigen Temperaturen linear und weist erst bei 40°C eine leichte Krümmung auf, weshalb sie noch als Typ I Isotherme gilt [W. Lengerer 2008, S.86]. Die N₂-Adsorptionsisothermen zeigen den typischen Verlauf einer Typ I Isotherme nach Langmuir mit dem asymptotischen Anstieg der Gleichgewichtsbeladung vom Adsorbens mit dem relativen Druck bis zur Sättigungsbeladung. Der Arbeitsbereich der Zeolithe für die GC und andere Anwendungen liegt in der Regel im linearen Anfangsbereich der Adsorptionsisothermen, welche bereits bei kleinem Partialdruck der Adsorptive steil ansteigen, bis die aktiven Zentren vom Adsorbens gesättigt sind [G. Storch 2009, S.19].

Die Verläufe der H₂O- und CO₂- Adsorptionsisothermen zeigen ebenfalls die Charakteristik einer Typ I Isotherme, wie es an mikroporösen Adsorbentien wie den Zeolithen zumeist der Fall ist. Die H₂O-Adsorptionsisotherme zeigt im Bereich des relativen Druckes von 1 die Besonderheit der Kapillarkondensation. Ist der Druck ausreichend, können die H₂O-Moleküle kondensieren und sich verbinden, wodurch die H₂O-Sättigungsbeladung zum Ende der Adsorptionsisotherme wieder ansteigt [G. Storch 2009, S.19]. Alle Verläufe der gezeigten Adsorptionsisothermen entsprechen der Typ I Isotherme nach Langmuir, was für eine Monoschichtadsorption in den Zeolith-Mikroporen spricht. Für die Adsorbentien HayeSepA und Al₂O₃ ist dies als mikroporöse Adsorbentien ebenfalls wahrscheinlich. Im Zusammenhang mit der Peakform, die bei den Mikro-GC-Adsorbentien häufig ein „Tailing“ (Punkt 3.6.2) zeigt, kann dieser Hintergrund später helfen, die Messergebnisse im Bezug auf Überladungseffekte zu interpretieren.

Bei den gezeigten Adsorptionsisothermen handelt es sich um eine Physisorption von Reinstoffen. Die i.d.R. reale Mehrkomponentenadsorption ist für experimentelle Bestimmungen von Adsorptionsisothermen oft zu komplex. Bei der Anwesenheit von mehreren Adsorptiven mit einer starken Bindungsaffinität zum Adsorbens kommt es zur konkurrierenden Adsorption. Für die hydrophilen Mikro-GC-Adsorbentien bedeutet dies, dass insbesondere H₂O andere Gase verdrängen kann und somit die Trennleistung der Säule für leichter adsorbierte Gase nachlässt. Auch bei CO₂ kann es auf Molsieben zur Verdrängungsdesorption anderer Adsorptive kommen [G. Storch 2009, S.23].

Durch Verdrängungsdesorption können die Retentionszeiten der verdrängten Adsorptive bei einer GC-Messung sinken (driften) und somit zu erheblichen messtechnischen Problemen führen. Als ein Indiz für den Grad einer Verdrängungsdesorption können die Bindungsaffinitäten der Adsorptive über die Gleichgewichtsbeladungen der Adsorptionsisothermen von H₂O, CO₂, N₂ und O₂ verglichen werden. Hierfür muss durch die unterschiedlichen Einheiten der Molalität und des relativen Druckes eine Umrechnung erfolgen. Zunächst muss der relative Druck der Adsorptionsisothermen von H₂O und CO₂ mit dem Sättigungsdampfdruck p₀ der Adsorptive bei 25°C in den Druck p umgerechnet werden. CO₂ hat bei 25°C einen Sättigungsdampfdruck von etwa 64bar und H₂O von etwa 32mbar [VDI-Wärmeatlas 2006, Dba 4 und Dbd 3]. Für den Vergleich der Adsorptionsisothermen bei 1000mbar, liegt der relative Druck von CO₂ bei ca. 0,015 (1bar/64bar) und somit im Bereich der Sättigungsbeladung. Für H₂O ist durch den niedrigen Sättigungsdampfdruck ebenfalls von der Sättigungsbeladung (keine Kapillarkondensation) auszugehen. Somit ergeben sich für H₂O und CO₂ die Sättigungsbeladungen von ca. **0,28g/g** und **0,17g/g**.

Eine Umrechnung der N₂- und O₂-Gleichgewichtsbeladungen von [NL/kg] in [g/g] kann mit dem Idealen Gasgesetz über 22,4 L/mol und den molaren Massen erfolgen. Die Werte von N₂ und O₂ aus der Grafik 3.14 ergeben bei 25°C und 1000mbar ca. 16NL/kg und 5NL/kg und umgerechnet für N₂ ca. **20x10⁻³g/g** und für O₂ ca. **7,14x10⁻³g/g**.

Massebezogen binden Zeolithe H₂O verglichen zu N₂ und O₂ somit etwa **14x** bzw. **39x** stärker. Berücksichtigt man die Anzahl der Mole, steigt der Faktor mit dem Quotienten der molaren Massen an, da H₂O leichter ist als N₂ und O₂. Gegenüber CO₂ wird bei H₂O etwa um den Faktor 1,65 mehr Masse gebunden. Die gebundenen Mole sind mit der Molaren Masse von CO₂ zu H₂O (44g/mol)/(18g/mol) bei H₂O nochmals um den Faktor von etwa **2,45** höher. Das CO₂ wird klar schwächer gebunden als H₂O. Eine Verdrängungsdesorption durch CO₂ ist demnach geringer.

Geht man davon aus, dass die aktiven Adsorptionsplätze vom Adsorbens mit einem Molekül belegt werden, ist die Anzahl der gebunden Adsorptivmole aussagekräftiger als die gebundene Adsorptivmasse. Das H₂O sollte im Bezug auf die Verdrängungsdesorption somit nicht auf das Molsieb gelangen, was die Reihenanzahl der Trennsäulen erklärt. Die erste Säule fungiert auch als ein H₂O-Filter für das Molsieb (Punkt 3.6.4 und 4a.2.1). Im Anhang 3.3.11 sind Adsorptionsisothermen von H₂O auf verschiedenen Adsorbentien im Vergleich aufgeführt. Sie zeigen, dass H₂O zu Zeolithen auch im Vergleich derzeitiger Adsorbentien mit Abstand die stärkste Bindungsaffinität hat.

3.4 Die Detektion und die Wärmeleitfähigkeits-Detektoren des Mikro-GC

Durch einen Detektor wird eine quantitative Auswertung der Probenbestandteile möglich. Der Detektor erzeugt im Idealfall mit großer Empfindlichkeit ein zur Konzentration oder dem Massenfluss des Analyten lineares Signal. Die folgenden Typen von Detektoren sind in der Praxis von Gaschromatographen derzeit vertreten.

Tabelle 3.16: Übersicht derzeitiger praxisrelevanter Detektoren

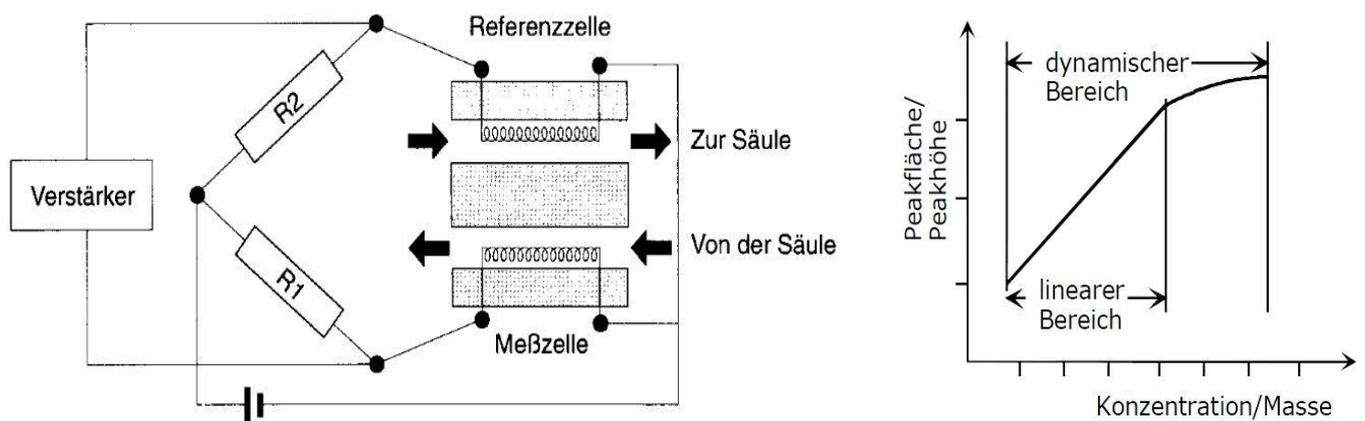
Quelle: Karl Cammann 2001: *Instrumentelle analytische Chemie, Kapitel 6, S.89*

*Typische Angaben, die in besonderen Fällen deutlich abweichen können

Name	Kürzel	Konzentrations- /Massenflussdetektor	Selektivität	Nachweisgrenze*	Linearität*
Flammenionisationsdetektor	FID	Massenfluss	(fast) universell	5 pg C/s	$>10^6$
Elektroneneinfangdetektor	ECD	Konzentration	selektiv	stark verbindungsabhängig	10^4
Wärmeleitfähigkeitsdetektor	WLD	Konzentration	universell	400 pg/ml Trägergas	10^6
Atomemissionsdetektor	AED	Massenfluss	universell/selektiv	Stark Elementabhängig	$10^2 - 10^5$
Massenselektiver Detektor	MSD	Massenfluss	universell/selektiv	10pg – 10ng	10^5

Am häufigsten wird in der Praxis für einen GC ein FID eingesetzt. Dieser gehört zu den Ionisationsdetektoren und ist vom Massenfluss abhängig. Die aus einer Trennsäule eluierenden Stoffe werden in einer Wasserstoff-Luft-Flamme verbrannt. Dabei erfolgt eine Reduktion der in der Probe enthaltenen Kohlenwasserstoffe zu Methan, welches im sauerstoffreichen Teil der Flamme über die Bildung von verschiedenen Ionen verbrennt. Über eine Elektrode werden die entstandenen Ladungen der Probe erfasst und können ausgewertet werden. Das Signal ist über 6 Zehnerpotenzen linear zum umgesetzten Kohlenstoff. Die kleinste detektierbare Probenmenge beträgt etwa 5pg Kohlenstoff pro Sekunde. Der FID ist fast universell für Kohlenwasserstoffe verwendbar. Die Permanentgase CO_2 , N_2 und O_2 sind nicht brennbar zudem kann H_2 selbst nicht gemessen werden.

Im Mikro-GC und generell werden unter anderem aus diesem Grund häufig noch die älteren Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD) gebraucht, die konzentrationsabhängig auf eine Probe reagieren. In der Mikrosystemtechnik hat man es zunächst geschafft, den WLD zu realisieren und später den FID [J. Müller 2010, Seite 41ff.].



Grafik 3.17: Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor in einer Wheatstone'schen Brückenschaltung (links) und der lineare und dynamische Bereich eines Detektors (rechts)

Die linke Grafik zeigt den prinzipiellen Aufbau eines WLD's mit einer Mess- und Referenzzelle. Systematische äußere Einflüsse die in beiden Zellen gemessen werden, können sich gegenseitig kompensieren (z.B. die Trägergasreinheit). Eine Änderung vom elektrischen Widerstand „R“ mit einem positiven oder negativen Temperaturkoeffizienten $R=f(t)$ resultiert in einer Spannungsänderung, die ausgewertet wird. Ideal reagiert ein WLD mit großer Empfindlichkeit (Steigung der Kurve in der rechten Grafik) auf Temperaturänderungen mit einem linearen und steilen Signalanstieg proportional zur Probenkonzentration.

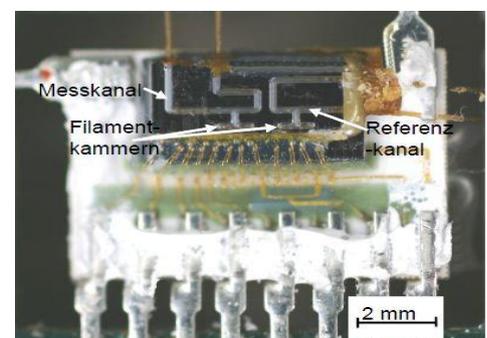
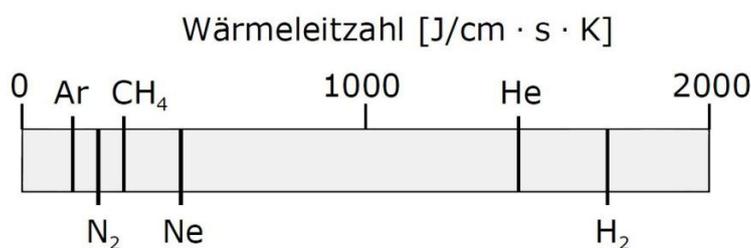
Quelle: Linke Grafik aus B. Baars und H. Schaller 1994, S.173 und die rechte Grafik aus M.H. Gay 2008, S.156

Der Übersicht aus Tabelle 3.16 kann man entnehmen, dass der WLD ebenfalls über einen großen Bereich linear arbeitet. Das Prinzip eines WLD basiert auf der Messung der Wärmeleitfähigkeit der Probe durch einen beheizten Metalldraht (Zelle) in Referenz zur Wärmeleitfähigkeit des Trägergases. Dabei werden zwei Zellen wie in der Grafik 3.17 (links) zu einer Wheatstone'schen Brückenschaltung angeordnet. Beide Zellen sind in dem Mikro-GC konstant auf 100°C geheizt, damit eine Kondensation ausgeschlossen werden kann und die Temperaturen vom Trägergas bei verschiedenen Betriebstemperaturen der Trennsäule ausgeglichen werden. Durch die Verwendung einer Referenzzelle wird einmal das reine Trägergas erfasst. Das gleiche strömt darauf zusammen mit der Probe über die Messzelle. Durch die Probenstoffe verändert sich die Wärmeleitfähigkeitsdifferenz zur Referenzzelle mit reinem Trägergas, die messtechnisch ausgewertet wird. Im Anhang 3.4 sind die Spezifikationen des Mikro-WLD von der Firma SLS-MT mit den genannten Kennzahlen wie der Betriebstemperatur bei 100°C aufgeführt.

Durch den stetigen Trägergasstrom erfolgt eine stabile Wärmeabfuhr an den Heizdrähten der Zellen, wodurch der Widerstandswert konstant ist und die Signalgrundlinie im Chromatogramm entsteht. Hierbei werden z.B. leichte Verunreinigungen im Trägergas kompensiert, da durch das stetige Heizen beider Zellen gewährleistet wird, dass diese den absolut gleichen Widerstandswert im Ausgangszustand haben. Eluiert eine Probe aus der Trennsäule, kommt es zur Temperatur- und Widerstandsänderung in der Messzelle. Wird Helium als Trägergas verwendet, ist die Wärmeabfuhr durch die Probenkomponenten in der Regel geringer und es kommt zu einem Hitzestau am Heizdraht. Helium hat eine relativ hohe Wärmeleitfähigkeit. Die Wärmeleitfähigkeitsdifferenz zu den Probengasen ist größer als bei Argon, dessen Wärmeleitfähigkeit gegenüber den für die Messziele relevanten Gasen kleiner ist.

Die Differenz in der Wärmeleitfähigkeit zu den Probengasen ist bei Argon deutlich kleiner als bei Helium, weshalb die Empfindlichkeit mit Helium als Trägergas deutlich größer ist. Als Empfindlichkeit versteht man das Verhältnis von der Ausgangsgröße (elektr. Widerstandsänderung am Heizdraht) zur Eingangsgröße (Konzentrationsänderung des Probengases). Die Grafik 3.17 (rechts) zeigt die Abhängigkeit dieser Größen zueinander mit dem Unterschied, dass die von der elektrischen Widerstandsänderung abgängige Peakfläche/-höhe als Ausgangsgröße dargestellt ist. Die Empfindlichkeit entspricht, bei einer stetigen Konzentrationssteigerung der Probe, der Steigung der Kurve.

An einem Platin- oder Golddraht, die als Detektormaterialien in den zwei Mikro-WLD's vom Mikro-GC verwendet werden, führt eine Temperaturerhöhung zur Widerstandszunahme (PTC = positiver Temperaturkoeffizient bzw. Kaltleiter). Diese wiederum hat einen größeren Spannungsabfall über die Messzelle zur Folge. Je nach Polung der Brückenschaltung fällt die Referenzspannung nun positiv oder negativ aus. Dies hat für ein Chromatogramm insofern eine Auswirkung, dass die Peaks der Probenkomponenten ihre Richtung verändern. Bei dem Mikro-GC erscheinen die Signalpeaks des Detektors bei der Verwendung von Argon unter der Grund- bzw. Basislinie. Es wird ein negatives Signal erzeugt. Benutzt man Helium, erhält man ein gewöhnliches Chromatogramm. Die Polung der Brücke ist für Helium ausgelegt, da es häufiger eingesetzt wird. Mit der Bedienungssoftware des Mikro-GC kann man das WLD-Signal von Argon daher invertieren, um das Chromatogramm richtig herum betrachten zu können.



Grafik 3.18: Die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gase in einer kompakten Übersicht und ein Foto eines Mikro-WLD im einbaufähigen Zustand für Mikro-GC's auf einem „Integrated Circuit“
 Quelle: linke Grafik aus M.H. Gay 2008, S.162 und die rechte Grafik aus J. Müller 2010, S.24

Die Grafik 3.17 (links) zeigt die Wärmeleitfähigkeiten einiger für die Messziele relevanten Gase qualitativ in einer kompakten Übersicht. Es ist auf einen Blick ersichtlich, dass Helium und H₂ eine relativ große Wärmeleitfähigkeit haben. Auf der rechten Seite ist die Abbildung von einem Mikro-WLD zu erkennen der für den Einbau in eine Mikro-GC-Modulplatine bereits mit einem „Integrated Circuit“ zur elektrischen Signalübertragung verbunden ist.

Die Wärmeleitfähigkeit und die Viskosität von Gasen sind temperatur- und druckabhängig. Die Wärmeleitfähigkeit steigt mit zunehmender Temperatur und ansteigendem Druck. Die Viskosität eines Gases nimmt mit steigender Temperatur und steigendem Druck ebenfalls zu. Über die Gasviskosität kann mit der Flussrate des Trägergases die Geschwindigkeit mit der eine Probe über den WLD strömt beeinflusst werden. Die Signalstärke vom WLD wäre somit nicht konstant, was einen wichtigen Grund darstellt, den Mikro-WLD bei 100°C zu betreiben.

Zur Einschätzung der Wärmeleitfähigkeit gilt, dass in einer Periode im Periodensystem die Wärmeleitfähigkeit bei den Gasen von oben nach unten mit zunehmender Masse sinkt. Die Tabelle 3.19 enthält genaue Stoffwerte zur Wärmeleitfähigkeit von den für die Messziele relevanten Gasen ausgenommen der KW ab Methan.

Tabelle 3.19: Die Stoffwerte zur Wärmeleitfähigkeit der für die Messziele relevanten Gasen
Werte bei Normbedingungen in [W/mK]. Quelle VDI-Wärmeatlas 2006, Dca 39 und 40

Stoff	Formel	Temperatur [°C]							
		0	25	40	50	90	100	200	300
Argon	Ar	0,0166	0,0177	-	-	-	0,0209	0,0249	0,0288
Helium	He	0,1446	0,1536	-	-	-	0,1793	0,2116	0,2420
Wasserstoff	H ₂	0,1685	0,1807	-	-	-	0,2149	0,2566	0,2952
Stickstoff	N ₂	0,0237	0,0256	0,0269	0,0276	0,0295	0,0309	0,0375	0,0437
Sauerstoff	O ₂	0,0244	0,0264	0,0271	0,0278	0,0306	0,0324	0,0398	0,0468
Wasser	H ₂ O (g)	-	-	-	-	-	0,0247	0,0336	0,0435
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	0,0126	0,0144	-	-	-	0,0190	0,0247	0,0308
Methan	CH ₄	0,0305	0,0340	-	-	-	0,0453	0,0619	0,0797
Kohlendioxid	CO ₂	0,0145	0,0165	0,0178	0,0187	0,022	0,0225	0,0306	0,0386

Die Tabelle 3.19 verdeutlicht sehr gut, warum Helium am besten als Trägergas geeignet ist. Die Wärmeleitfähigkeit ist etwa eine Potenz größer als bei den zu analysierenden Gasen. Nur für H₂ ist das nicht der Fall. Um H₂ mit einer guten Empfindlichkeit messen zu können, ist es erforderlich, Argon zu verwenden.

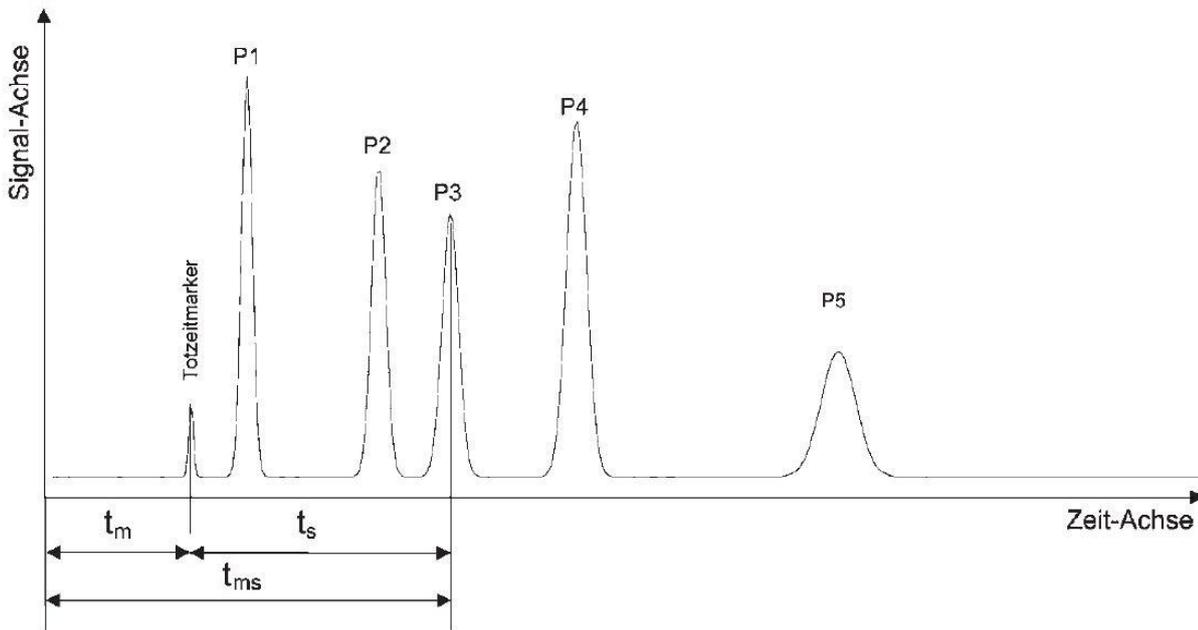
Die Anomalie in der Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff und Helium im Gasgemisch

Theoretisch wäre die Messung von H₂ mit einer kleinen Wärmeleitfähigkeitsdifferenz zum Trägergas Helium noch möglich. Die Empfindlichkeit des WLD wäre mit dem Trägergas Helium für alle Probengase höher und nur für H₂ kleiner. Mit Argon ist das Gegenteil der Fall. Die Wärmeleitfähigkeitsdifferenz zu Argon ist nur für H₂ groß und besonders bei CO₂ klein. Bei der Kombination von H₂ und Helium im Gasgemisch kommt es jedoch zur Anomalie.

Die Wärmeleitfähigkeit der Gase im Gasgemisch ist von vielen Faktoren abhängig und setzt sich nicht zwangsläufig aus den Volumenanteilen der einzelnen Probengase zusammen. Es spielt vielmehr eine gegenseitige Stoßwechselwirkung der einzelnen Molekülarten eine Rolle, die von der Masse und Struktur der Moleküle beeinflusst wird [U. Lehmann 2008, S.38]. Für Helium mit H₂ in einem Gasgemisch kommen derartige Faktoren zum Tragen. Die Kombination dieser Gase führt zur Konzentrationsabhängigen Veränderung der Wärmeleitfähigkeitsdifferenz zueinander. Bei speziellen Anwendungen in der GC kommen auch verschiedene Trägergasgemische aus Helium mit H₂ zum Einsatz, die aber sehr selten sind. Dies ist der wesentliche Grund, warum Argon als Trägergas für den Mikro-GC zur gleichzeitigen Bestimmung aller für die Messziele relevanten Gase zur Verwendung kommt. Für die Messung von H₂ mit Helium als Trägergas wäre wegen der Anomalie der Wärmeleitfähigkeit der Gase zueinander ein zusätzlicher GC bzw. ein weiteres GC-Modul mit Argon als Trägergas erforderlich [F. Graf et al. 2011, S.265ff.].

3.5 Kennwerte vom Chromatogramm und Peakparameter

Im Folgenden werden die wesentlichen Kennwerte zu einem Chromatogramm und Peak erklärt. Hierzu zählen die Retentionszeiten, die mittlere Lineargeschwindigkeit eines Trägergases, der Retentionsfaktor, der Trennfaktor, die Auflösung, sowie die Basispeakbreite, die Peakbreite in halber Höhe und die Peakhöhe.



Grafik 3.20: Ein Beispielchromatogramm zur Verdeutlichung der Tot-, Brutto- und Nettoretentionszeit. Das Beispielchromatogramm zeigt fünf unterschiedliche theoretische Proben mit Kennzeichnungen zur Verdeutlichung der Totzeit = t_m , der Nettoretentionszeit = t_s und der Bruttorententionszeit = t_{ms} vom Chromatogramm. Auf der Ordinate ist der Signalwert vom Detektor aufgetragen und auf der Abszissenachse die Zeit. Quelle: S. Kromidas et al. 2008, Punkt 1.2.1

Die Totzeit t_m :

Sie ist definiert als die Zeit, welche eine nicht retardierte Probe benötigt, um durch die Trennsäule zu gelangen. Eine Probe ohne Wechselwirkungen zur stationären Phase passiert die Trennsäule mit der Geschwindigkeit der mobilen Phase [S. Kromidas et al. 2008, Punkt 1.2]. Die mobile Phase oder das zur stationären Phase chemisch inerte Trägergas erzeugt kein Detektorsignal, weshalb die Totzeit oder Durchflusszeit mit der Zugabe einer nicht retardierten Substanz mit Detektorsignal in die Probe bestimmt wird (Totzeitmarker). Beim Mikro-GC ist Helium gut geeignet, da es keine Wechselwirkungen mit den Trennsäulen eingeht [K. Cammann 2001 K.6, S.6].

Im Zusammenhang mit der Totzeit steht die Geschwindigkeit, mit der ein Trägergas eine Trennsäule durchströmt. Diese wird in der Gaschromatographie Lineargeschwindigkeit genannt. Die Lineargeschwindigkeit ist bei GC durch die Kompressibilität der Gase bzw. den Druckabfall über eine Trennsäule nicht konstant (s. Punkt 3.3.2) und ändert sich entlang der Trennsäule. Man spricht deshalb von der **mittleren Lineargeschwindigkeit u** . Über eine Totzeit-messung und mit der **Säulenlänge L** wird Sie wie folgt berechnet [K. Cammann 2001 K.6, S.6]:

$$(10) \quad u = \frac{L}{t_m}$$

u	: mittlere Lineargeschwindigkeit des Trägergases [m/s]
L	: Die Länge einer Trennsäule [m]
t_m	: Totzeit (auch Durchflusszeit) [s]

Die Bruttorententionszeit t_{ms} oder t_R :

Ist die mittlere Zeit, welche ein retardierter Analyt benötigt, um die Trennsäule zu durchqueren. Ist Allgemein von der Retentionszeit eines Analyten die Rede, ist i.d.R. die Bruttorententionszeit gemeint, da Chromatogramme mit ihr beschriftet werden. Die Bruttorententionszeit enthält bzw. ergibt sich rechnerisch aus der Addition der Totzeit mit der Nettoretentionszeit. Die Indizierung lautet daher „ms“ oder häufig auch einfach „R“ für Retention.

Die Nettoretentionszeit t_s :

Sie ist die reine Retentionszeit eines Analyten und sagt aus, wie lange der Analyt beim Durchströmen einer Trennsäule an der stationären Phase verweilt. Sie ergibt sich rechnerisch entsprechend aus der Bruttoretentionszeit abzüglich der Totzeit [S. Kromidas et al. 2008, Punkt 1.2]:

$$(11) \quad t_{ms} = t_m + t_s$$

Die im Folgenden aufgeführten Kennwerte dienen der Beurteilung der Trennung zweier benachbarter Peaks oder eluierender Analyten und sind dimensionslose Größen. Der **Retentionsfaktor k** ist zunächst ein Maß dafür, wie lange sich ein Analyt an der stationären Phase gegenüber der mobilen Phase aufgehalten hat. Der **Trennfaktor α** und die **Auflösung R_s** sind Funktionen von k und wie folgt definiert [K. Cammann 2001 K.6, S.6]:

Der Retentions- oder Kapazitätsfaktor k :

$$(12) \quad k = \frac{t_{ms} - t_m}{t_m} = \frac{t_{ms}}{t_m} - 1 = \frac{t_s}{t_m}$$

Der Trennfaktor α (Selektivität):

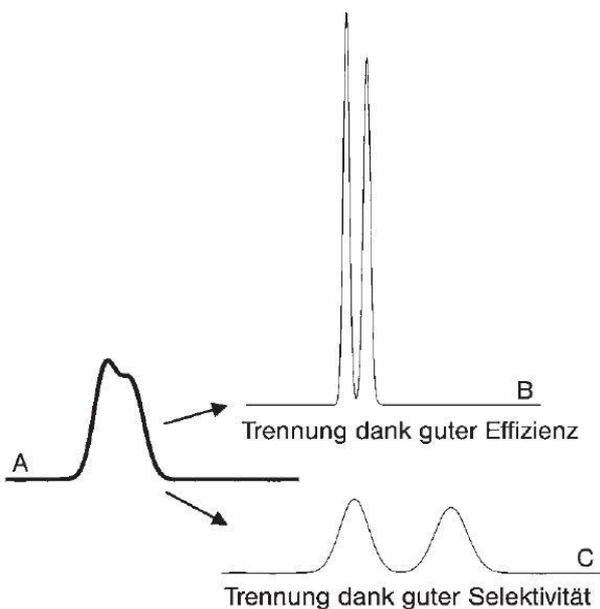
$$(13) \quad \alpha = \frac{t_{R2} - t_m}{t_{R1} - t_m} = \frac{t_{S2}}{t_{S1}} = \frac{k_2}{k_1}$$

Die Auflösung R_s :

$$(14) \quad R_s = \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \times \left(\frac{k_2}{1 + k_2} \right) \times \frac{\sqrt{N}}{4}$$

t_{ms}	: Bruttoretentionszeit	[s]
t_{R1}	: Bruttoretentionszeit vom Analyt 1	[s]
t_{R2}	: Bruttoretentionszeit vom Analyt 2	[s]
t_s	: Nettoretentionszeit	[s]
t_{S1}	: Nettoretentionszeit vom Analyt 1	[s]
t_{S2}	: Nettoretentionszeit vom Analyt 2	[s]
t_m	: Totzeit (auch Durchflusszeit)	[s]
k	: Retentions- oder Kapazitätsfaktor	[/]
k_1	: Retentionsfaktor vom Analyt 1	[/]
k_2	: Retentionsfaktor vom Analyt 2	[/]
α	: Trennfaktor	[/]
R_s	: Auflösung	[/]
N	: Theoretische Bodenzahl	[/]

Für den Retentionsfaktor werden Werte zwischen 1 und 5 angestrebt. Der Trennfaktor gibt die relative Retention zweier benachbarter Peaks an und ist immer größer oder gleich 1. Bei $\alpha = 1$ coeluierten zwei Analyten und bilden einen Summenpeak. Sie liegen aufgrund einer schlechten Selektivität einer Trennsäule für das Analytenpaar übereinander und können nicht getrennt werden. Der Trennfaktor wird deshalb als ein Maß für die Selektivität einer Trennsäule für Analyten angesehen [K. Cammann 2001 K.6, S.6]. Die Selektivität lässt sich auch wie folgt erklären:



In der Chromatographie können zwei verschiedene Arten von Wanderungsgeschwindigkeiten der Analyten unterschieden werden. Gewünscht ist, dass die Spezies von Molekülen unterschiedlich schnell wandern. Dies führt schlussendlich zur Trennung der einzelnen Molekülarten. Je größer sich Wanderungsgeschwindigkeiten von Analyten unterscheiden, desto besser wird eine Trennung. Die Säule hat dann eine hohe **Selektivität** für die Analyten, wie es in der Grafik 3.21 mit dem Teil C für zuvor überlagerte Analyten (A) veranschaulicht ist.

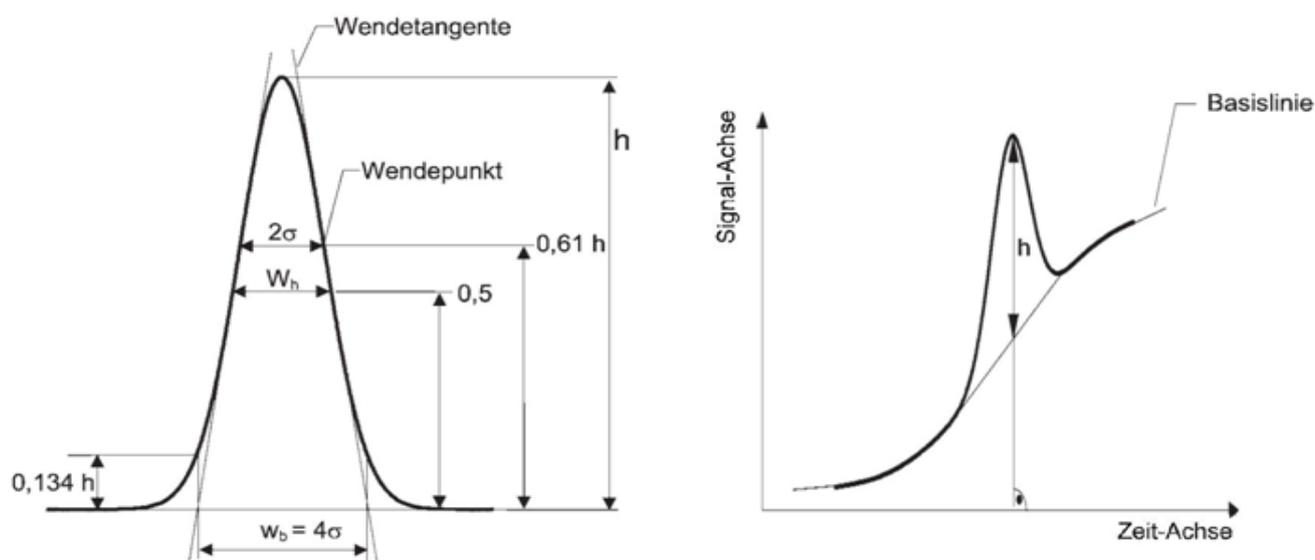
Grafik 3.21: Ein unaufgelöster Summenpeak aus zwei Analyten (A) wird durch Vergrößerung der Effizienz (B) oder der Selektivität (C) einer Säule getrennt.

Quelle: S. Kromidas et al. 2008, Punkt 1.2.3

Auch gleichartige Moleküle haben unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeiten, welche die Breite eines Peaks bestimmen. Das Maß dieser Streuung wird als **Effizienz** einer Trennsäule bezeichnet. Kleine Unterschiede bei der Wanderungsgeschwindigkeit gleichartiger Moleküle bedeuten schmale Peaks. In der Grafik 3.21 wird daher durch Vergrößerung der Effizienz (B) eine Trennung der Analyten (A) erreicht [S. Kromidas et al. 2008, Punkt 1.2].

Die Auflösung R_s in der Formel 14 wird als Verhältnis der Selektivität und Effizienz bezeichnet. Sie ist eine Funktion des Trenn- und Retentionsfaktors und der sogenannten theoretischen Bodenzahl N.

Bei Punkt 3.6.1 werden die theoretischen Bodenzahlen mit der Bodentheorie im Zusammenhang mit dem für die Säulen-Trennleistung optimalen Trägergasfluss erklärt. Die Auflösung spiegelt wieder, ob sich benachbarte Peaks überschneiden. Ab einem Wert von $R_s = 1,5$ sind Peaks basisliniengetrennt. Zur weiteren Verdeutlichung der Abhängigkeit der Auflösung von den genannten Größen, ist dem Anhang 3.5 eine Grafik mit Separationsbeispielen zweier dicht benachbarter Peaks angefügt [K. Cammann 2001 K.6, S.12].



Grafik 3.22: Ein Idealer gaußförmiger Peak (links) und ein Peak zur Veranschaulichung der Peakhöhe (rechts)
 Die beiden Beispiele der Peaks dienen zur Veranschaulichung der richtigen Feststellung der Kennwerte Peakbreite in halber Höhe w_h und der Basispeakbreite w_b , sowie der Peakhöhe h . Quelle: S. Kromidas et al. 2008, Punkt 1.2.2

Die **Basispeakbreite w_b** ist wie folgt definiert [K. Cammann 2001 K.6, S.7]:

(15)	$w_b = 4 \times \sigma$	w_b : Basispeakbreite	[/]
		σ : Standardabweichung der Verteilung	[/]

Die in der Chromatographie durch das Signal des Detektors für eine Probe erzeugten Peaks entsprechen Ideal der Form der Gaußfunktion. Die Form entsteht, weil gleichartige Moleküle beim Durchqueren einer Trennsäule, wie bei Messwerten in einer Messreihe in einer Wahrscheinlichkeitsverteilung, um einen Mittelwert gestreut werden. Diese Streuung der Messwerte in einer Messreihe ist als Standardabweichung bekannt, welche die Präzision einer Messreihe widerspiegelt. In der Chromatographie werden die Breiten eines Peaks daher ebenfalls, wie aus der Formel 15 für die Basispeakbreite zu erkennen ist, mit Hilfe der Standardabweichung ausgedrückt.

In der Praxis kann eine benötigte Peakbreite in der richtigen Höhe im Chromatogramm gemessen werden. Für die Basispeakbreite wird der Abstand, den die Schnittpunkte der Wendetangenten eines Peaks mit der Basislinie bilden gemessen. Alternativ kann in der Peakhöhe von $0,134 \times h$ die Peakbreite gemessen werden. Die Basispeakbreite befindet sich also in 13,4% der Peakhöhe und entspricht dort der vierfachen Standardabweichung der Gaußfunktion. Die Peakbreite in halber Höhe wird entsprechend bei $0,5 \times h$ im Chromatogramm gemessen.

Die Peakhöhe wird per Definition, wie es im rechten Teil der Grafik 3.22 gezeigt ist, immer mit einer senkrechten Linie von der Peakspitze bis zum Schnittpunkt mit der Basislinie gemessen [S. Kromidas et al. 2008, Punkt 1.2.2].

3.6 Die Qualität einer gaschromatographischen Trennung

Der Abschnitt soll dem Leser die wesentlichen Faktoren verdeutlichen, die eine gaschromatographische Trennung im Bezug auf die Säulen-Trennleistung und die Qualität einer Trennung beeinflussen. Hierzu zählt der Einfluss der Trägergasgeschwindigkeit auf die Effizienz einer Trennsäule. Welcher in der Literatur mit der Bodentheorie über die Van-Deemter-Gleichung erklärt wird. In diesem Zusammenhang wird auch der Temperatureinfluss auf die Viskosität und den Gasfluss von Trägergasen beschrieben. Die Auswirkung von der Säulentemperatur auf eine Trennung wird zudem mit Säulen-Temperaturprofilen erklärt. Die asymmetrischen Peakformen „Tailing“ und „Fronting bzw. Leading“ werden behandelt. Zuletzt gehe ich auf die Reihenschaltung von GC-Trennsäulen ein.

3.6.1 Der Einfluss der Trägergasgeschwindigkeit auf die Effizienz einer Trennsäule in der GC im Zusammenhang mit der Bodentheorie über die „Van-Deemter-Gleichung“

Eine Auftrennung von Analyten auf einer GC-Säule wird maßgeblich von der Flussrate des Trägergases beeinflusst. Der Zusammenhang zwischen der Effizienz einer Trennsäule und der Flussrate des Trägergases ist unter anderem Inhalt im theoretischen Konzept der Bodentheorie mit der „Van-Deemter-Gleichung“. Die Bodentheorie ist neben anderen theoretischen Modellen zur Beschreibung der Trennvorgänge auf einer chromatographischen Trennsäule am häufigsten in Fachbüchern aufgeführt. Mit der Bodentheorie werden Peakverbreiterungsprozesse noch nicht erklärt, weshalb Sie zum Teil durch alternative theoretische Konzepte abgelöst wurde. Die Zahl der theoretischen Böden N ist dennoch ein unverzichtbarer Parameter zur Beschreibung der Effizienz einer chromatographischen Trennsäule. Die **Zahl der theoretischen Böden N** wurde bereits als eine Einflussgröße der Auflösung R_s aufgeführt und steht mit der **Bodenhöhe H** und der **Säulenlänge L** im Zusammenhang [K. Cammann 2001 K.6, S.8].

Das Konzept der theoretischen Böden:

$$(16) \quad H = \frac{L}{N}$$

$$(17) \quad N = \frac{t_R^2}{\sigma^2} = 16 \times \left(\frac{t_R}{w_b} \right)^2$$

mit $w_b = 4 \times \sigma$

H	: Bodenhöhe	[mm]
L	: Länge einer Trennsäule	[mm]
N	: Zahl der theoretischen Böden	[/]
t_R	: Bruttoretentionszeit (auch t_{ms})	[s]
w_b	: Basispeakbreite	hier [s]
σ	: Standardabweichung der Verteilung	hier [s]

Die Anzahl der theoretischen Böden N entspricht nicht der Anzahl von Gleichgewichtseinstellungen einer Probe zwischen der stationären- und mobilen Phase in einer Trennsäule. Das Konzept der theoretischen Böden stammt aus der Destillationstheorie [S. Kromidas et al. 2008, Punkt 1.2.3]. Es ist lediglich ein theoretischer Ansatz der die Trennsäulenlänge L in viele Abschnitte mit einer aus der theoretischen Bodenzahl N resultierenden Bodenhöhe H unterteilt (Formel 16). Die theoretische Bodenzahl N ist ein Maß, welches die Peakbreite berücksichtigt und somit für die Effizienz einer Trennung von Analyten, wie es unter Punkt 3.5 erklärt wurde.

Die theoretische Bodenzahl N lässt sich aus der Bruttoretentionszeit t_R und der Basispeakbreite w_b eines Analyten berechnen (Formel 17). In der Literatur wird häufig auch eine effektive Bodenzahl beschrieben, welche sehr früh eluierende Peaks, deren Bodenzahlen bei sehr schmalen Peaks zu groß ausfallen können, besser erfasst. Sie wird analog zur theoretischen Bodenzahl, aber mit der Netto- anstatt der Bruttoretentionszeit berechnet. Wie bereits aus der Formel 14 zur Auflösung R_s hervorgeht, ist die Säuleneffizienz zur Auftrennung bestimmter Analyten bei hohen Bodenzahlen N verbessert. Die Auflösung dicht benachbarter Peaks steigt unter anderem mit der Quadratwurzel aus der Bodenzahl. Dementsprechend sind per Definition nach der Formel 16 bei konstanter Säulenlänge L auch flache Bodenhöhen H für eine Trennung von Vorteil [K. Cammann 2001 K.6, S.13].

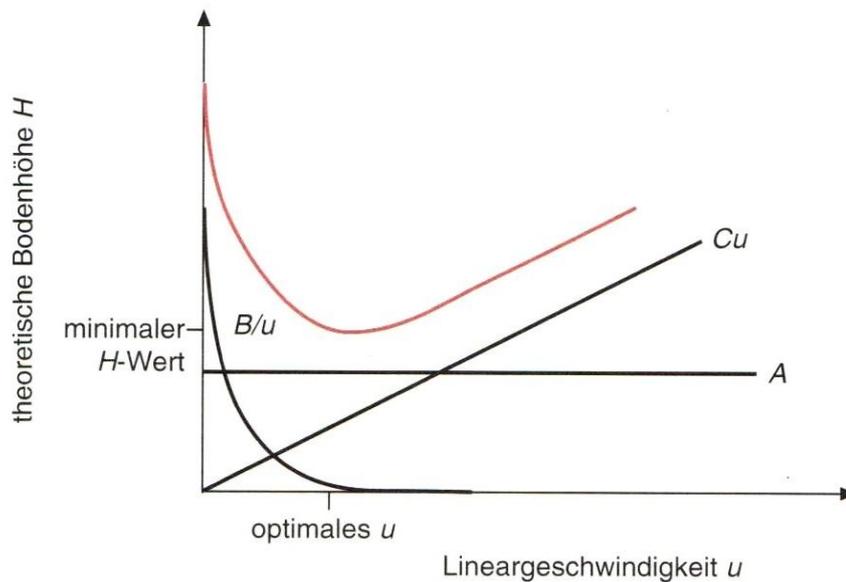
Der Zusammenhang der mittleren Lineargeschwindigkeit u des Trägergases mit der Bodentheorie wird erst über die „Van-Deemter-Gleichung“ beschrieben. Mit der Variation der Lineargeschwindigkeit des Trägergases kann die Effizienz einer Trennsäule erheblich beeinflusst werden. Mit der „Van-Deemter-Gleichung“ wird die Abhängigkeit der Bodenhöhe H von den sogenannten Prozessen der Peakverbreiterung oder der Bandenverbreiterung und der mittleren Lineargeschwindigkeit u wie folgt formuliert [K. Cammann 2001 K.6, S.9]:

Die Van-Deemter-Gleichung:

$$(18) \quad H = A + \frac{B}{u} + C \times u$$

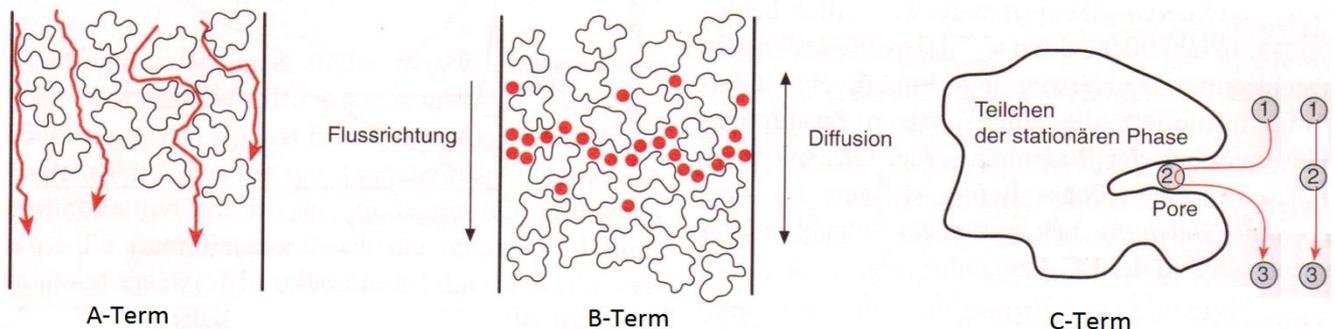
H	: Bodenhöhe
A	: Term der „Eddy-Diffusion“
B	: Term der Longitudinaldiffusion
C	: Term der Stoffaustauschverzögerung
u	: mittlere Lineargeschwindigkeit eines Trägergases

Die „Van-Deemter-Gleichung“ hat drei Terme A, B und C. Der A-Term steht für den Beitrag einer „Eddy-Diffusion“. Der B-Term beschreibt die Peakverbreiterung für einen Analyten durch eine Longitudinaldiffusion in der mobilen Phase des Trägergases. Der C-Term beschreibt Stoffaustauschverzögerungen oder Massentransport-Effekte durch Porendiffusion. Die „Van-Deemter-Gleichung“ beschreibt eine Funktion $H = f(A, B, C \text{ und } u)$ dessen Kurvenverlauf die starke Abhängigkeit der theoretischen Bodenhöhe H von der Trägergasgeschwindigkeit u aufzeigt. Aus den drei beschriebenen Termen resultiert in der Summe ein Kurvenverlauf (rote Kurve), der diese Abhängigkeit der Größe H von u in der folgenden Grafik 3.23 verdeutlicht [K. Cammann 2001 K.6, S.9].



Grafik 3.23: Die Kurvenverläufe aus der „Van-Deemter-Gleichung“ zur Verdeutlichung der Abhängigkeit der theoretischen Bodenhöhe H von der mittleren Lineargeschwindigkeit u eines Trägergases

Die Kurvenverläufe der Terme A, B und C resultieren summiert in einer Funktion, welche die Abhängigkeit der Bodenhöhe H von der mittleren Lineargeschwindigkeit u in der hier roten Kurve darstellt. Der tiefste Punkt dieser roten Kurve markiert den optimalen Trägergasfluss für die größte Effizienz einer Trennsäule. Eine kleine theoretische Bodenhöhe bzw. große Bodenzahl bedeutet eine hohe Effizienz der Trennsäule zur Trennung von benachbarten Peaks. Quelle: K. Cammann 2001 K.6, S.9



Grafik 3.24: Die Terme A, B und C der „Van-Deemter-Gleichung“ graphisch verdeutlicht

Quelle: K. Cammann 2001 Kapitel 6, Seite 10

Mit der Grafik 3.24 werden die Beiträge der Terme A, B und C aus der „Van-Deemter-Gleichung“ im Einzelnen visualisiert und vereinfacht erklärt. Im Folgenden werde ich nur kurz auf die wesentlichen Merkmale der Terme eingehen. Weitere Informationen stehen bei Bedarf in dieser Literatur [K. Cammann 2001 K.6, S.10].

Die Terme A, B und C der „Van-Deemter-Gleichung“ beschreiben Prozesse, die zur unerwünschten Verbreiterung bzw. Streuung einer Spezies von Molekülen beim Durchqueren der Trennsäule in der GC führen. Grundsätzlich ist es generell in der Chromatographie das Ziel, schmale Peaks zu erhalten, damit die quantitative Auswertung eines Peaks über die Peakfläche oder -höhe verbessert wird. Eine Probenstreuung kann auch bereits vor der Trennsäule auftreten, wenn z.B. Analyten bei der Probenaufgabe zu langsam injiziert werden [K. Cammann 2001 K.6, S.8].

Die Visualisierung der Terme A, B und C in der Grafik 3.24 soll die Vorgänge einer Bandenverbreiterung von Peaks vereinfacht erklären. Die linke Grafik zum A-Term der sogenannten „Eddy-Diffusion“ soll zeigen, dass gleichartige Moleküle beim Umwandern von Adsorbens-Partikeln unterschiedliche Weglängen zurücklegen müssen und somit gestreut werden. Diese Form der Bandenverbreiterung tritt nur bei gepackten GC-Trennsäulen auf. Je kleiner die Partikel vom Adsorbens sind, desto geringer ist dieser Effekt. In der Grafik 3.23 führt der Effekt zu einer Geraden (horizontalen) Funktion, die unabhängig von der Trägergasgeschwindigkeit ist. Die Kurve vom A-Term bildet daher das mögliche Minimum einer theoretischen Bodenhöhe H [K. Cammann 2001 K.6, S.10].

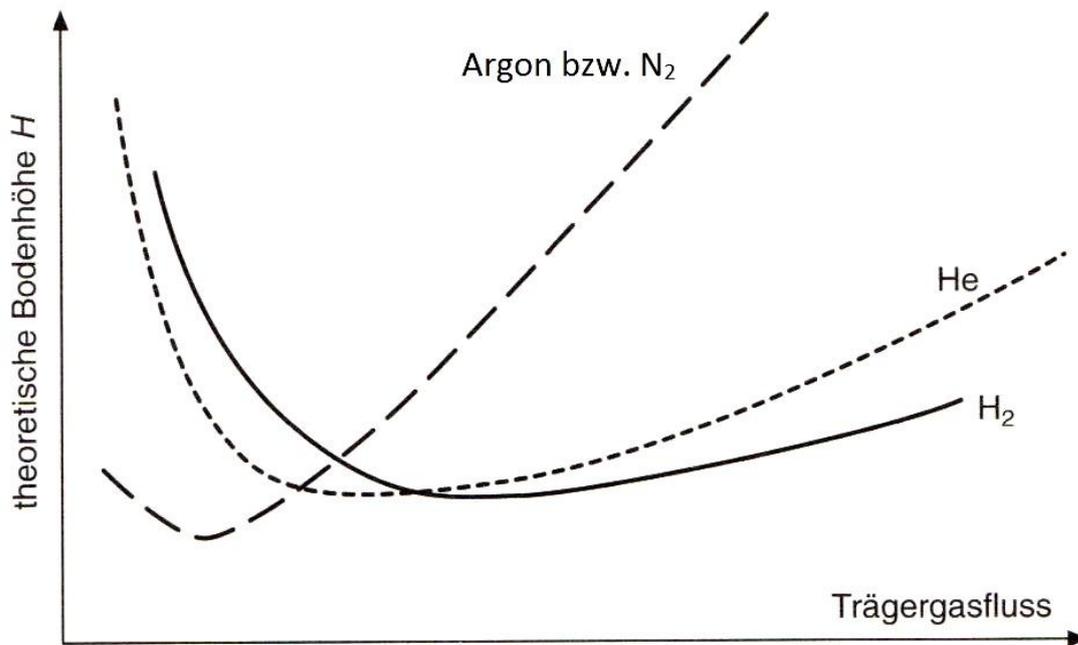
Der mittig in der Grafik 3.24 gezeigte Effekt vom B-Term beschreibt die Longitudinaldiffusion einer Molekülart in der mobilen Phase bzw. im Trägergas. Sie beruht auf zufälligen Molekülbewegungen der Analyten in der mobilen Phase. Die Moleküle eines Analyten diffundieren in alle Richtungen, während sich das Trägergas in der GC mit der mittleren Lineargeschwindigkeit durch die Trennsäule nur in Flussrichtung bewegt. Der Betrag dieser Diffusion ist zur Aufenthaltszeit des Analyten in einer Trennsäule und zum Diffusionskoeffizienten des Analyten im Trägergas proportional. Er ist in der GC durch die großen Diffusionskoeffizienten der Gase, insbesondere bei kleinen Trägergasgeschwindigkeiten, groß. In der Grafik 3.23 wird der starke Einfluss der Trägergasgeschwindigkeit auf diesen Effekt durch die steil asymptotisch abfallende Kurve „B/u“ dargestellt [K. Cammann 2001 K.6, S.10].

Der rechts in der Grafik 3.24 gezeigte Effekt vom C-Term beschreibt sogenannte Massentransport-Effekte, welche proportional (linear) zur mittleren Lineargeschwindigkeit des Trägergases in der GC sind. In der Grafik 3.23 zeigt sich dies in der linear mit der Trägergasgeschwindigkeit ansteigenden Kurve „C·u“. Moleküle die in die Poren von einem Adsorbens diffundieren, wandern langsamer als welche, die an der Oberfläche eines Partikels adsorbiert werden. Der Unterschied in dieser Wanderungsgeschwindigkeit der Moleküle steigt mit der Geschwindigkeit des Trägergases, welches quasi nur oberflächlich adsorbierte Moleküle transportiert. Je poröser ein Adsorbens in der GC ist, desto größer ist der Effekt vom C-Term auf die theoretische Bodenhöhe. Für die porösen Adsorbentien der Trennsäulen vom Mikro-GC ist der Effekt vom C-Term somit ausgeprägt. Die Stoffaustauschvorgänge werden mit sogenannten Massentransferkoeffizienten in einem Trägergas beschrieben, welche umgekehrt proportional zu den beim B-Term relevanten Diffusionskoeffizienten eines Analyten im Trägergas sind. In der GC wird deshalb gerne Helium mit einem großen Diffusionskoeffizienten als Trägergas verwendet [K. Cammann 2001 K.6, S.11].

In der Summe ergeben die einzelnen Kurvenverläufe der Terme A, B und C der „Van-Deemter-Gleichung“ den in der Grafik 3.23 rot gezeichneten Kurvenverlauf. Der tiefste Punkt dieser roten Kurve markiert den optimalen Gasfluss eines Trägergases für die größte Effizienz einer Trennsäule. Eine kleine theoretische Bodenhöhe bzw. große Bodenzahl bedeutet eine hohe Effizienz der Trennsäule zur Trennung von dicht benachbarten Peaks.

Das Optimum in der mittleren Lineargeschwindigkeit eines Trägergases zur möglichst besten Effizienz ergibt sich aus einem Mittelweg der Einflüsse durch die Effekte aus den Termen B und C. Ist die Trägergasgeschwindigkeit zu langsam, sinkt die Effizienz einer Trennsäule durch den B-Term stark. Ist Sie hingegen zu schnell, steigt der Beitrag vom C-Term, während der B-Term kaum noch eine Relevanz hat. Der Beitrag vom A-Term ist unabhängig von der Geschwindigkeit des Trägergases und beschreibt das mögliche Minimum der Höhe eines theoretischen Bodens.

Die Summe der Terme A, B und C der „Van-Deemter-Gleichung“ resultiert in charakteristischen Kurvenverläufen für Trägergase. In der Fachliteratur sind diesbezüglich häufig nur die Kurvenverläufe der verbreiteten Trägergase wie Helium oder auch H₂ und N₂ zu finden. Da bei dem Mikro-GC das relativ seltene Trägergas Argon verwendet wird, habe ich lange in spezieller Fachliteratur recherchiert, um die „Van-Deemter-Funktion“ von Argon zu finden. Die eigentliche „Van-Deemter-Funktion“ von Argon ist im Anhang 3.6.1 platziert, da sie viele weitere Trägergase zeigt und unübersichtlich ist. Aus der Grafik im Anhang 3.6.1 geht hervor, dass Argon sich im Kurvenverlauf der „Van-Deemter-Funktion“ nahezu identisch zu N₂ verhält. Ich habe in der Grafik 3.25 daher Argon zu N₂ ergänzt.



Grafik 3.25: Die „Van-Deemter-Funktionen“ der Trägergase Argon, N₂, Helium und H₂

Der tiefste Punkt der jeweiligen Kurven markiert den optimalen Trägergasfluss für die größte Effizienz einer Trennsäule. Eine kleine theoretische Bodenhöhe H bedeutet eine hohe Effizienz einer Trennsäule. Quelle: K. Cammann 2001 K.6, S.81

Die Kurvenverläufe der „Van-Deemter-Gleichung“ für die Trägergase Argon, N₂, Helium und H₂ in der Grafik 3.25 sind analog zur roten Kurven aus der Grafik 3.23 durch die Beiträge der Terme A, B und C entstanden. Man sieht, dass die Kurve von Argon und N₂ gegenüber Helium und H₂ ein schmaleres Optimum haben. Die Kurven steigen, nachdem Sie bei Argon und N₂ einen tieferen Wendepunkt gegenüber Helium und H₂ erreichen, stärker an. Dies bedeutet, dass mit Argon eine leicht bessere Effizienz gegenüber Helium erreicht werden kann. Zudem ist Argon im Vergleich unempfindlicher bei niedrigen Trägergasgeschwindigkeiten. Wird das Optimum von der Trägergasgeschwindigkeit überschritten, ist aber Helium im Vorteil, da die Kurve gegenüber Argon nur sehr langsam steigt. Man sieht die kleinere Auswirkung der Massentransport-Effekte aus dem C-Term der „Van-Deemter-Gleichung“ durch den großen Diffusionskoeffizienten von Helium, der bei Argon und N₂ größer sein muss.

Für Argon als Trägergas vom Mikro-GC bedeutet dies, dass Argon bei einer richtig eingestellten Geschwindigkeit gegenüber z.B. Helium leicht im Vorteil im Bezug auf die Effizienz einer Trennsäule sein kann. Der Mikro-GC ist mit einem internen Druckminderer ausgestattet, welcher vom Hersteller auf einen idealen resultierenden Trägergasfluss voreingestellt ist. Da das Optimum vom Gasfluss von Argon relativ schmal ausfällt, muss dieser aber stabil gehalten werden. Der Gasfluss ist über die Viskosität der Gase aber temperaturabhängig und sinkt mit steigender Temperatur, weil die Viskosität der Gase zunimmt. Die temperaturbedingte Zunahme in der Viskosität der Trägergase Helium und Argon ist für beide Gase etwa gleich stark. Eine Temperaturzunahme von 50°C auf 300°C, wie sie bei den Trennsäulen vom Mikro-GC üblich ist, kann abhängig von der Beschaffenheit der Trennsäule z.B. im Bezug auf den Säulendurchmesser eine Halbierung vom Gasfluss zur Folge haben. Im Anhang 3.6.2 habe ich eine Grafik beigefügt die diesen Zusammenhang kompakt aufzeigt [B. Baars und H. Schaller 1994, S. 38-39].

Dieser Effekt ist besonders bei Säulentemperaturprofilen (Punkt 3.6.3) von Bedeutung, da die Säulentemperatur zur Elution weniger flüchtiger Gase innerhalb einer Messung gesteigert werden muss. Bei konstantem Vordruck des Trägergases sinkt also der Trägergasfluss innerhalb einer Messung. Die Kompressibilität der Gase wirkt dem entgegen, da der Druckabfall von Trägergasen über eine gepackte Trennsäule nicht linear ist (siehe Punkt 3.3.2). Moderne GC haben aber i.d.R. die Möglichkeit, diesen Effekt, durch eine geeignete Regelung des Trägergasflusses zu kompensieren [K. Cammann 2001 K.6, S.81]. Bei einem flussgeregeltem GC ändert sich der Druck im Verlauf einer Messung mit Temperaturprofilen, der Trägergasfluss ist aber konstant [B. Baars und H. Schaller 1994, S.39]. Ob der Mikro-GC über eine solche Regelung verfügt, ist mir nicht bekannt, kann aber durch eine entsprechende Testmessung mit Prüfgas abgeleitet werden. Diese wird unter Punkt 4b beschrieben und erklärt.

Neben der Trägergasgeschwindigkeit ist die theoretische Bodenhöhe oder -Bodenzahl auch von der Partikelgröße des Adsorbens und vom Säulendurchmesser abhängig. Ein kleiner Säulendurchmesser steigert die Effizienz einer Trennsäule stark. Das gleiche gilt für kleine Körnungen vom Material des Adsorbens (siehe Anhang 3.6.3 / 3.6.4). Bei kleineren Adsorbens-Partikeln sinkt zudem der Einfluss vom C-Term der „Van-Deemter-Gleichung“ und somit der Einfluss höherer Trägergasgeschwindigkeiten auf die theoretische Bodenhöhe (s. Anhang 3.6.4). Der benötigte Vordruck des Trägergases für eine Säule wird aber wie auch bei kleinerem Säulendurchmesser größer.

Da die Adsorbentien der Trennsäulen des Mikro-GC aus sehr feinem Pulver bestehen, kann davon ausgegangen werden, dass die in der Grafik 3.25 gezeigte Kurve der „Van-Deemter-Gleichung“ für Argon ähnlich zu Helium mit steigendem Trägergasfluss beim Mikro-GC flacher ausfällt. Eine ungenaue Regelung bei ansteigendem Trägergasfluss hätte daher geringere Auswirkungen auf die Effizienz der Trennsäulen des Mikro-GC.

Mit Bezug zur Formel 14 der Auflösung R_s wurde deutlich, dass die Auflösung R_s dicht benachbarter Peaks durch eine höhere theoretische Bodenzahl N einer Trennsäule verbessert wird. Grundsätzlich ist zu beachten, dass bei einer Verdoppelung von N die Auflösung R_s nur um den Faktor 1,41 (Wuzel aus zwei) steigt. Möchte man für eine schwere Trennung von Analyten die Auflösung R_s verdoppeln, so muss die theoretische Bodenzahl N vervierfacht werden. Die Bodenzahl N kann erhöht werden, indem man die Trägergasgeschwindigkeit optimiert oder die Länge einer Trennsäule erhöht, wobei aber unter anderem die Analysenzeit steigt. In der Praxis der GC wird daher i.d.R. erst versucht, durch die Erhöhung des Trennfaktor α oder des Retentionsfaktors k eine Auftrennung von Peaks zu erreichen. Diese sind in der GC von Faktoren wie der Art des Adsorbens oder der Säulentemperatur abhängig. Erst wenn dies nicht zur Lösung eines Trennproblems verhilft, wird die theoretische Bodenzahl N durch die Auswahl einer längeren oder im Durchmesser kleineren Trennsäule erhöht [K. Cammann 2001 K.6, S.81].

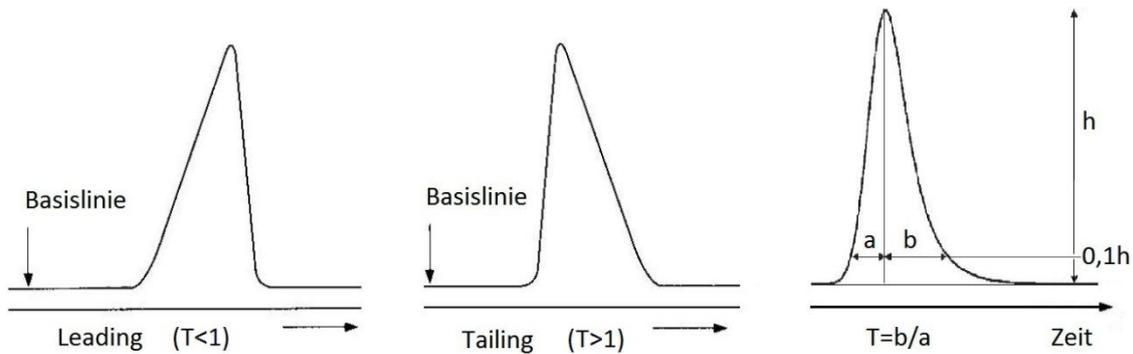
Die theoretischen Bodenzahlen N für zu messende Analyten bei Labor-GC liegen etwa in der Größenordnung bis $N=2000$, wenn klassische gepackte Trennsäulen zum Einsatz kommen. Dieser Wert erscheint im Vergleich zu den Kapillarsäulen mit etwa $N=50000$ bei einem ID der Trennsäule von 0,1mm und einer Länge bis ca. 25 Meter eher klein [K. Cammann 2001 K.6, S.8]. Hierbei muss man beachten, dass klassische gepackte Säulen etwa 3 Meter lang sind und einen großen Durchmesser bis ca. 2mm haben. Das Verhältnis N/L bzw. die Bodenhöhe H erlaubt darum eher einen direkten Vergleich bei mehreren Trennsäulen, da die Säulenlänge einfließt. Klassische gepackte Säulen erreichen Bodenhöhen von ca. $H=1-6\text{mm}$ und Kapillarsäule von ca. $H=0,2-1\text{mm}$. Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass die langen und im Durchmesser kleinen Kapillarsäulen effizienter sind als gepackte Trennsäulen. Wobei aber eine deutlich längere Analysenzeit mit Kapillarsäulen einhergeht. Die Stärken der gepackten Säulen liegen in spezielleren Trennproblemen, wie der Trennung der leicht flüchtigen Gase, wobei die große Materialauswahl von Adsorbentien hilft. Zu trennenden Adsorptive können eher durch die hohen Phasenselektivitäten der Adsorbentien mit guten Retentionsfaktoren separiert werden. Wie in der Tabelle 3.7 beschrieben wurde, ergeben sich z.B. auch Vorteile wie die Möglichkeit von Expressanalysen mit den kurzen gepackten Trennsäulen.

Für die Trennsäulen vom Mikro-GC mit einem für gepackte Säulen geringen Durchmesser von 0,3mm bei einer Säulenlänge von nur 65cm bzw. 55cm kann man hohe Werte für die theoretische Bodenhöhe H erwarten. Da die Bodenzahl N einer Trennsäule unter anderem mit dem Trägergasfluss von der Säulentemperatur abhängt, müssen die Parameter einer Messung bzw. die Methode für eine Aussage zur Bodenzahl feststehen. Aus der Formel 17 geht hervor, dass die Bodenzahl unabhängig von den Volumenanteilen der Adsorptive ist. Die Aussagekraft einer Bodenzahl über die Effizienz einer Trennsäule setzt demnach einen idealen gaußförmigen Peak voraus. Reale Peaks verbreitern sich aber mit zunehmenden Volumenanteilen und steigen nicht ausschließlich in der Peakhöhe. Bodenzahlen einer Trennsäule sollten daher nicht zur Beurteilung einer Trennsäule überbewertet werden.

Nachdem ich bei Punkt 4b die Methodenentwicklung zur parallelen Analyse der für die Messziele relevanten Gase beschrieben habe, werde ich exemplarisch Bodenhöhen und -zahlen der Trennsäulen vom Mikro-GC berechnen. Hierzu wird eine Messung eines Prüfgases mit einer ausgearbeiteten Methode hinsichtlich der Retentionszeit und der Basispeakbreite der Analyten ausgewertet. Zudem können die Totzeiten der Trennsäulen vom Mikro-GC mit Helium als Totzeitmarker bestimmt werden. Mit den Totzeiten kann die mittlere Lineargeschwindigkeit von Argon als Trägergas über die Säulenlängen berechnet werden.

3.6.2 Die asymmetrischen Peakformen „Fronting bzw. Leading“ und „Tailing“ im Zusammenhang mit Probenüberladungseffekten auf Trennsäulen in der GC

Reale Peaks entsprechen in der Form nicht immer einem idealen gaußförmigen Peak. Allgemein gilt, dass spät eluierende Analyten mit einem großen Retentionsfaktor breiter ausfallen, als früh eluierende Analyten. Mit einem hohen Retentionsfaktor nimmt die Bandenverbreiterung zu, da diese direkt mit der Aufenthaltszeit der Analyten in der stationären Phase bzw. in einer Trennsäule korreliert. Die unter Punkt 3.6.1 beschriebenen Einflüsse auf die Peakbreite wirken sich bei spät eluierenden Analyten stärker aus [K. Cammann 2001 K.6, S.9]. Eine Abweichung zu der idealen Peakform lässt sich in der Ausprägung bzw. Stärke einer Asymmetrie zum Teil analog erklären.



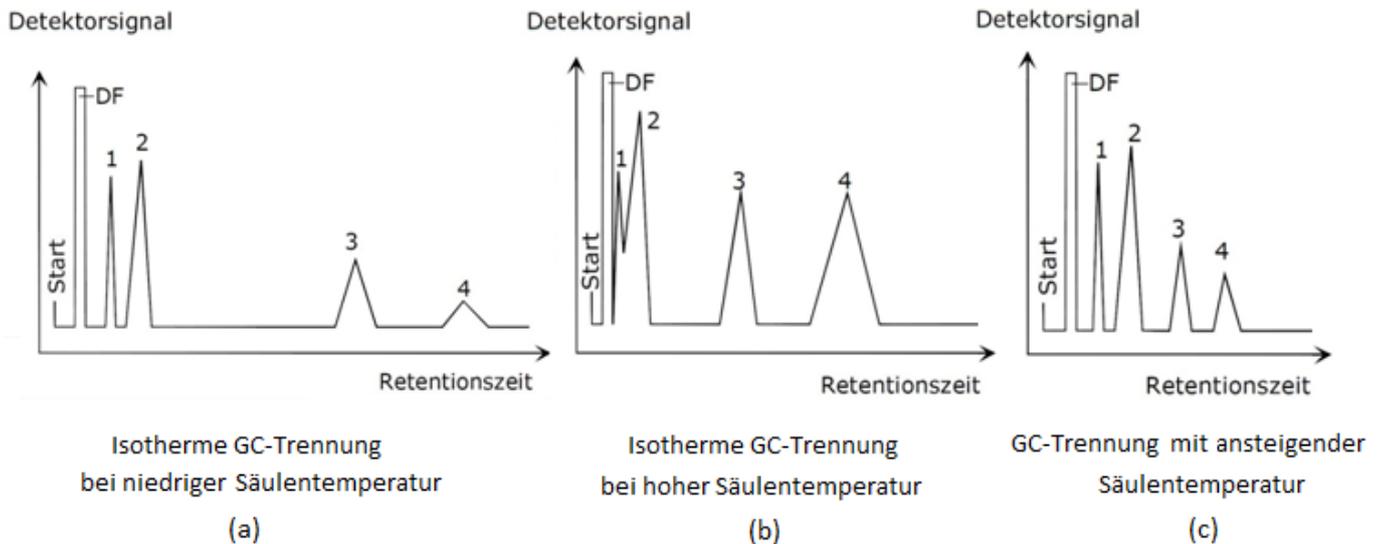
Grafik 3.26: Die asymmetrischen Peakformen „Leading oder Fronting“ und „Tailing“ und der Symmetriefaktor. Die Abbildung zeigt links ein Leading was häufig auch als Fronting bezeichnet wird. Der mittlere und der rechte Peak zeigen ein Tailing. Der Symmetrie- bzw. Tailingfaktor „T“ wird wie beim rechten Peak durch die „halbe“ Peakbreite der aufsteigenden Flanke (a) und der absteigenden Flanke (b) mit $T=b/a$ in 10% der Peakhöhe bestimmt. Quelle: S. Kromidas et al. 2008, P.1.2.2

Zum einen werden Peaks, die z.B. zu einem Tailing neigen, bei einer größeren Aufenthaltszeit in einer Trennsäule in der GC auch ein verstärktes Tailing aufzeigen. Zum anderen kann eine Peakform auch auf eine Überladung der Trennsäulenkapazität für Analyten sprechen. Je nach Art der Trennsäule können Überladungseffekte andere Peakformen bewirken. Bei der GLC hat die hochviskose flüssige stationäre Phase eine geringe Aufnahmekapazität, nur eine begrenzte Menge Probe ist in ihr löslich. Ist die Probenmenge zu groß, dann strömt sie quasi über bereits belegte aktive Zentren der stationären Phase hinweg, was zum Fronting führt. Die festen Adsorbentien der GSC haben eine größere Aufnahmekapazität. Überladungseffekte können hier zum Tailing führen. Spät eluierende Gase wie CO_2 oder CH_4 zeigen auf den Trennsäulen vom Mikro-GC ein ausgeprägtes Tailing, das insbesondere bei hohen Vol.-% verstärkt auftritt und daher ein Probenüberladungseffekt sein kann. Zur Frage, warum ein Überladungseffekt ein Tailing bewirkt und warum dieses generell in der GSC verbreitet ist, habe ich ausgiebig in der Literatur recherchiert. Laut B. Baars et al. hat das Problem der Überladung nichts damit zu tun, dass die Probe nicht vollständig adsorbiert wurde, sondern es hängt eher mit der Desorption der Adsorptive in die mobile Phase zusammen. Bei geringen Probenmengen können die Adsorption und Desorption als Aufbau oder Abbau einer monomolekularen Schicht verstanden werden. Wird die Säule überladen, kommt es zum Aufbau einer multimolekularen Schicht, welche eher langsam desorbiert wird [B. Baars und H. Schaller 1994, S.19 & S.87].

Diese Erklärung ist etwas ungenau bzw. allgemeingültig formuliert. Unter Punkt 3.3.7 wurde mit den Adsorptionsisothermen von N_2 , O_2 , CO_2 und $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ die Charakteristik einer Typ I - Isotherme nach Langmuir auf Molsieb aufgezeigt, was für eine monomolekulare Adsorption dieser Adsorptive spricht. Zudem wurde deutlich, dass dies allgemein bei den porösen Adsorbentien gilt. Auch im Bereich der Sättigungsbeladung der Adsorptionsisothermen kommt es zu keiner multimolekularen Adsorption. Auffällig ist, dass gerade CO_2 mit dem größten Tailing auf dem Molsieb, eine wenig lineare Adsorptionsisotherme bei einer Sättigungsbeladung und eine große Bindungsaffinität zum Molsieb aufweist. Das Tailing von CO_2 auf dem Molsieb ist bei niedriger Säulentemperatur und mit hohen Vol.-% verstärkt. Analog tritt das Tailing bei den N_2 - und CH_4 -Peaks im geringeren Ausmaß auf. Nur bei O_2 , welches eine (fast) lineare Adsorptionsisotherme hat, kommt es zu keinem Tailing. Ich gehe daher davon aus, dass Tailing durch einen zum Teil verlangsamen Desorptionsvorgang bei einer Sättigungsbeladung der Adsorptionsisothermen entsteht. Über die Effekte der Bandenverbreiterung kann ein vorhandenes Tailing verstärkt werden. Ein Probenüberladungseffekt auf einer Trennsäule würde zudem sinkende Retentionszeiten der Analyten bedeuten.

3.6.3 Der Einfluss der Säulentemperatur auf die gaschromatographische Trennung

Generell sinken die Retentionszeiten in der GC bei steigendem Trägergasfluss, da Analyten schneller transportiert und von einem Adsorbens desorbiert werden. Ein Gasfluss sinkt mit Zunahme der Temperatur und der Viskosität ohne Flussregelung. Die Retentionszeiten sinken dennoch mit zunehmender Temperatur, da unter anderem der Partialdruck und die Aktivität von Analyten steigt und diese länger in der mobilen Phase verweilen. Die Grafik 3.27 zeigt die Auswirkung der Säulentemperatur. Die Peakform ist nur qualitativ (hier eckig) gezeichnet. Die Breite und Höhe der Peaks entsprechen aber dem realen Verhalten bei einer Variation der Säulentemperatur.



Grafik 3.27: Die Auswirkung von der Säulentemperatur auf eine GC-Trennung mit Säulen-Temperaturprofilen Dargestellt sind eine isotherme GC-Trennung bei niedriger Temperatur (a) und bei hoher Temperatur (b). Zudem ist bei (c) ein Chromatogramm mit einer temperaturprogrammierter GC-Trennung dargestellt. Quelle M. Gey 2008, Seite 164ff.

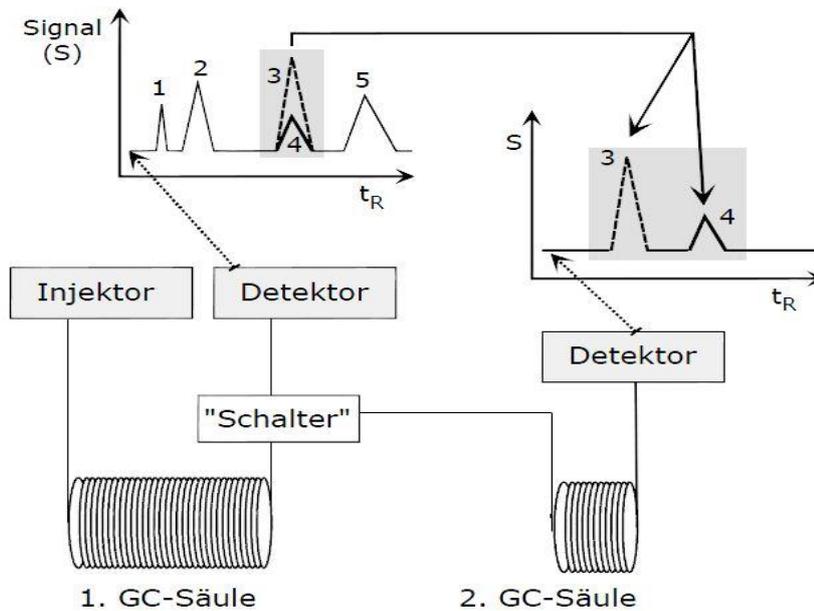
Nach der Applikation (Start) der Probe auf die Trennsäule erscheint zuerst eine Durchbruchfront (DF), in der alle Substanzen der Probe enthalten sind, die nicht retardiert werden. Bei der isothermen GC-Trennung bei niedrigen Temperaturen (a) verbleiben schwerer flüchtige Analyten wie CO_2 länger in der Säule (Peak 4). Die Analysenzeit ist verlängert und Analyten mit einem großen Retentionsfaktor haben breite und flache Peaks 3 und 4. Sie siedeln erst bei höheren Temperaturen. Der resultierende kleinere Partialdruck der Komponenten führt zur ineffizienten Gleichgewichtsverteilung zwischen den Phasen. Durch die lange Verweilzeit in der Säule kommt es zu einer klaren Bandenverbreiterung der Peaks 3 und 4. Die Peaks 1 und 2 sind hingegen mit guter Effizienz getrennt.

Bei dem in der Mitte dargestellten Chromatogramm handelt es sich um eine isotherme Messung bei einer hohen Temperatur (b). Die Intensität der Peaks (Fläche) bleibt unter Voraussetzung einer gleichen Gaszusammensetzung wie bei (a) nicht gleich. Die höhere Säulentemperatur führt zu einer höheren Viskosität des Trägergases und zum geringeren Gasfluss. Hier bewirkt die geringere Geschwindigkeit der Gase am Detektor größere Flächen der Peaks 3 und 4. Dieser Effekt wäre bei unregelmäßigen Trägergasflüssen und -Detektortemperaturen denkbar, ist hier aber übertrieben dargestellt. Es soll deutlich werden, dass bei höherer Temperatur die Peaks 3 und 4 aufgerichtet sind. Die Retentionszeiten sind bei hohen Temperaturen kleiner, wobei auch die Effekte der Bandenverbreiterung mit der Aufenthaltszeit in der Trennsäule sinken. Die Peaks 1 und 2 werden nicht getrennt (verschmelzen). Der hohe Partialdruck der Analyten 1 und 2 bei hoher Säulentemperatur bewirkt eine zur Auftrennung der Peaks zu große Verweilzeit in der mobilen Phase des Trägergases (in der GC).

Zuletzt wird durch ein Temperaturprofil (c = Temperaturprogrammierung) der Trennsäule ein Kompromiss aus (a) und (b) erreicht. Die Säulentemperatur wird innerhalb der Messung gesteigert. Die Analyten 1 und 2 können bei einer noch kleinen Säulentemperatur zu Beginn der Messung getrennt werden. Die Analyten 3 und 4 eluieren dank gesteigerter Säulentemperatur nun früher und haben eine geringere Peak-Bandenverbreiterung. Alle Peaks werden mit einer hinreichenden Selektivität und Effizienz getrennt. Zudem sinkt die Analysenzeit im erheblichen Ausmaß, was durch die verkürzte Zeitachse verdeutlicht wird [M. Gey 2008, S.164ff.].

3.6.4 Säulenschaltungstechnik zur Reihenanordnung der Trennsäulen des Mikro-GC

Zuletzt sei an dieser Stelle graphisch veranschaulicht, wie in dem Mikro-GC die beiden Trennsäulen angeordnet bzw. verschaltet sind. Die Trennsäulen sind wie die in der Grafik 3.28 in Serie verschaltet (englisch Colum Switch).



Grafik 3.28: Die Zweisäulen-Gaschromatographie mit einer Säulenreihenschaltung [M. Gey 2008, S.318]

Wenn es nicht gelingt, ein spezielles Trennproblem mit einer Trennsäule zu lösen, können mehrere Trennsäulen genutzt werden. Prinzipiell ist dann eine parallele oder serielle Anordnung der Säulen denkbar. Beide Techniken haben Vorteile und Nachteile, auf die ich im Folgenden im Schwerpunkt auf der Reihenschaltung eingehe.

Zunächst zeigt die Grafik 3.28, dass die Gasprobe mit einem Injektor in der Serienschaltung nur auf die erste Säule injiziert wird. Erreicht man in einem Messabschnitt keine oder keine hinreichende Trennung auf der ersten Säule, wie es bei den Peaks 3 und 4 zu erkennen ist, so kann für eine festgelegte Dauer mit einem Ventil oder Schalter ein Umleiten dieser Analyten auf eine zweite Trennsäule erfolgen. Im Vergleich zur Anordnung der Trennsäulen beim Mikro-GC unterscheidet sich die Darstellung nur in der Positionierung vom Schalter, welcher sich dort hinter dem Detektor der ersten Trennsäule befindet. Beim Mikro-GC wird ein Gasmisch daher auf der ersten und der zweiten Trennsäule durch einen Detektor erfasst und die Probe in jedem Fall über den ersten Detektor geleitet. Unter Punkt 4a.2.1 wird dies unter anderem mit einer weiteren Grafik aufgezeigt. Über ein Kreuzventil werden bei dem Mikro-GC nicht oder kaum retardierte Probenkomponenten auf die zweite Säule umgeleitet. Diese strömen zunächst über den ersten Detektor und bilden wie bei der Grafik 3.27 eine Durchbruchfront (DF), bevor sie auf das nachgeschaltete Molsieb gelangen. Dort werden sie getrennt und mit einem weiteren Detektor gemessen. Unerwünschte Gase für die zweite Säule werden auf der ersten Säule länger retardiert und nicht weitergeleitet.

Der wesentliche Vorteil der seriellen gegenüber der parallelen Säulenordnung ist, dass schwerer flüchtige Gase, die auf der ersten Trennsäule lange retardiert werden, durch ein gezieltes Umschalten nicht auf die zweite Trennsäule gelangen. Die erste Säule kann somit als Filter für die zweite Säule verwendet werden. Auf einem Molsieb werden besonders die Gase H_2S oder $H_2O(g)$ zu stark gebunden. Sie haben eine zu hohe Adsorptionsenthalpie auf Molsieben und können eine Verdrängungsdesorption bewirken. Bei H_2S sind zudem Schäden durch eine Schwefelsäurebildung mit H_2O denkbar. Auch CO_2 hat zum Molsieb eine zu hohe Bindungsaffinität und sollte durch eine Verdrängungsdesorption anderer Adsorptive nur auf der ersten Säule gemessen werden (Punkt 3.3.6 - 3.3.7).

Ein Nachteil ist, dass durch das Nachschalten von der zweiten Säule die Flussrate im gesamten System beeinflusst wird. Die Einstellung der Messparameter bzw. die Methodik (Säulentemperatur und Umschaltzeiten) ist deshalb filigraner, da die beiden Systeme aus Trennsäule und Detektor sich gegenseitig beeinflussen können.

3.7 Kennwerte zur Quantitativen Auswertung chromatographischer Messdaten

Im Folgenden werden abschließend zu Kapitel 3 die Kennwerte zur quantitativen Auswertung der Messdaten aus einem Chromatogramm erklärt. Zudem wird die Vorgehensweise zur Feststellung der noch mit dem Mikro-GC nachweisbaren Gaskonzentrationen mit der Nachweisgrenze über das „Signal/Rausch“-Verhältnis beschrieben.

3.7.1 Externer Standard, Responsefaktor, Innere Normierung und Wiederfindungsrate mit einer kurzen Erklärung von systematischen- und zufälligen Messfehlern

Die Menge eines Analyten wird über die Methode des Externen Standards quantifiziert, indem z.B. ein Prüfgas mit bekannter Gaszusammensetzung gemessen wird. Die einer Probenmenge entsprechende Peakfläche oder -höhe des Standards wird zur entsprechenden Peakfläche oder -höhe einer unbekanntes Probenmenge ins Verhältnis gesetzt. Für kleine Probenmengen bei näherungsweise idealen gaußförmigen Peaks kann man die Peakhöhe als quantitatives Maß verwenden. Die Peakfläche wird durch die Bedienungssoftware des Mikro-GC über eine Basislinienzuweisung berechnet. Die Berechnung der Peakfläche ist gerade bei hohen Probenmengen alternativlos, da reale Peaks nicht linear mit steigender Probenkonzentration in der Höhe zulegen. Heute wird fast ausschließlich die Peakfläche zur Quantifizierung eingesetzt [K. Cammann 2001 K.6, S.100].

Der Externe Standard und Responsefaktor [J. Baugh 1997, S.62]:

$$(19) \quad x_p = \frac{y_p}{y_s} \cdot x_s = \frac{y_p}{F_R}$$

mit $F_R = \frac{y_s}{x_s}$

x_p	: zu messende Konzentration der Probe	[Vol.-%]
y_p	: Peakfläche (Peakhöhe) der Probe	[digits]
x_s	: bekannte Konzentration des Standards	[Vol.-%]
y_s	: Peakfläche (Peakhöhe) des Standards	[digits]
F_R	: Responsefaktor (Empfindlichkeit)	[/]

Man muss beachten, welcher Peak der jeweiligen Komponente bei der Messung mit einem Prüfgas und mit einem Gas unbekannter Zusammensetzung entspricht. Es gilt die Elutionsreihenfolge und Retentionszeiten der Analyten zu kennen. Die zu analysierende Probe sollte eine möglichst ähnliche Gaszusammensetzung haben wie das zur Kalibrierung verwendete Prüfgas. Ist die zu erwartende Gaszusammensetzung in etwa bekannt und das Prüfgas entsprechend ausgewählt, kann man eine höhere Messgenauigkeit erwarten und hat keine Probleme, jeweilige Peaks zuzuweisen. Die Einheit [digits] ist der digitale Ordinatenwert bei den Chromatogrammen vom Mikro-GC. Das Detektorsignal wird in „Intensity digits“ und die Peakfläche ist in „Area digits“ angegeben.

Der Responsefaktor wird für jeden Analyten durch eine Kalibrierung bestimmt, bei der nach Möglichkeit mehrere Prüfgase zur Verwendung kommen (Mehrpunktkalibrierung) und somit ideal der gesamte Messbereich abgedeckt wird. Dabei wird überprüft wie linear sich die Peakflächen zur Probenkonzentration verhalten. Bei einem linearen Zusammenhang gibt es einen Responsefaktor. Beim nicht linearen Anstieg der Peakfläche mit der Konzentration einer Probe werden für den jeweiligen Konzentrationsbereich mehrere Responsefaktoren bestimmt und in der Software hinterlegt. Der Mikro-GC wird mit einer für die Messziele optimierten Methode mit mehreren Prüfgasen kalibriert. Bei Punkt 4b werden die Ergebnisse und die Vorgehensweise zur Mehrpunktkalibrierung vom Mikro-GC behandelt und ausgewertet. Dabei wurden nach Möglichkeit für jeden Analyten drei Konzentrationen gemessen. Der Responsefaktor F_R entspricht der Empfindlichkeit des Detektorsignals auf eine jeweilige Probenmenge.

Die Innere Normierung [J. Baugh 1997, S.62]:

$$(20) \quad x_{pi(K)} = F_K \cdot x_{pi}$$

mit $F_K = \frac{100}{\sum_i x_{pi}}$

$x_{pi(K)}$: korrigierte Konzentrationen der jeweiligen Proben x_{pi}
x_{pi}	: zu korrigierende Konzentrationen der Proben x_{pi}
F_K	: Korrekturfaktor der Inneren Normierung

Die Innere Normierung ist einfacher ausgedrückt eine auf 100 Vol.-% -Rechnung der Stoffmengenanteile aus einer Gasmessung. Ideal sollten alle Konzentrationen aus den Peakflächen der Analyten zusammen 100 Vol.-% ergeben. In der Realität ist dies aber häufig bei Messungen in der GC nicht gegeben und es kommt zur leichten Diskrepanz. Diese entsteht im Wesentlichen bei Abweichungen in der Injektionsmenge. Der Korrekturfaktor F_K der Inneren Normierung wird durch den Quotienten aus hundert und der Summe der Stoffmengenanteile aller im Gasgemisch enthaltenen Analyten berechnet. Zur Anwendung der Inneren Normierung wird vorausgesetzt, dass alle Gase, die im Messgas enthalten sind, berücksichtigt werden. Dies erklärt den Begriff „Innere“ Normierung. Wenn es nicht möglich ist, alle Gase des Gasgemisches zu analysieren, kann die Innere Normierung nicht zur Korrektur der Stoffmengenanteile verwendet werden, da ansonsten Volumenanteile ignoriert würden. Die berücksichtigten Proben würden dann die unberücksichtigte Probenmenge enthalten [J. Baugh 1997, S.62]. Der Korrekturfaktor F_K wird für jede Messung einer Messreihe einzeln berechnet und auf die jeweiligen Probenkonzentrationen angewendet.

Die Wiederfindungsrate (WFR) im Zusammenhang mit systematischen- und zufälligen Messfehlern

Im Vergleich zur angegebenen Literatur zur Inneren Normierung [J. Baugh 1997, S.62], habe ich die Formel 20 in der Schreibweise mit dem gleichen Ergebnis etwas anders formuliert. Dies hat den Hintergrund, dass der separat eingeführte Korrekturfaktor F_K eine direkte Angabe zur Abweichung einer Messung zum Sollwert ist. Bei $F_K=1$ ist die Messung ideal verlaufen und die gemessenen Stoffmengenanteile ergeben zusammen 100 Vol.-%. Beim Wert $F_K>1$ kann direkt abgeleitet werden, dass zu wenig Probe injiziert wurde und umgekehrt verdeutlicht $F_K<1$ eine zu große Injektionsmenge. Der Korrekturfaktor beschreibt demnach systematische Fehler der Injektionsmenge und ist somit definitionsgemäß vergleichbar mit der Wiederfindungsrate (WFR), welche ein Maß der Richtigkeit einer Messung ist. Im Bezug zu den Elementen einer Validierung (Punkt 1.3) vom Mikro-GC wird der Wert von F_K im Ergebnisteil 4b als ein Maß zur Richtigkeit der Messungen verwendet. Die Richtigkeit der Messung vom Mikro-GC wird zudem unter Punkt 4c durch Vergleichsmessungen mit anderen Gasmessgeräten überprüft. Systematische Fehler sind auch Bestandteil der Methodenentwicklung bei 4b. Mit der Überprüfung einer Trägergasflussregelung oder dem Einfluss von H_2O auf Retentionszeiten werden z.B. systematische Einflüsse auf eine Gasmessung mit dem Mikro-GC behandelt. Die Formel 21 der WFR zeigt im Vergleich zum Korrekturfaktor F_K die gleiche Bedeutung beider Größen zur Beurteilung der Richtigkeit einer Gasmessung auf.

Die Wiederfindungsrate (WFR):

$$(21) \quad WFR_{(\%)} = \frac{x_M}{x_W} \times 100$$

x_M	: Mittelwert einer Probenkonzentration
x_W	: wahrer Wert der Probenkonzentration
$WFR_{(\%)}$: Wiederfindungsrate in Prozent

Als Maß für die Richtigkeit einer Messung ist die WFR üblich. Sie beschreibt in dieser Formel 21 den Anteil des Mittelwertes einer Probenkonzentration (bei Wiederholungsmessungen) an der wahren Konzentration (bei einem Prüfgas bekannten Konzentration) einer Probe in Prozent [M. Otto 2003, S.26].

In der Fachliteratur werden auch Formulierungen wie $WFR = x_{ist}/x_{soll}$ verwendet. Der Quotient ist zu F_K lediglich umgekehrt und eine Angabe von der WFR erfolgt in Prozent. Sinngemäß drücken beide Größen das gleiche aus, nämlich die Abweichung zum Sollwert einer Messung, welcher für F_K den 100 Vol.-% entspricht.

Zufällige Messfehler sind ebenfalls ein Validierungselement vom Mikro-GC. Sie sind als Präzision, wie bei Punkt 1.3 beschrieben wurde bekannt, (siehe Grafik 1.2). Die Präzision einer Messung ist die Streuung der Messwerte einer Messreihe mit Wiederholungsmessungen um einen Mittelwert. Die Präzision entspricht der Standardabweichung einer Messreihe. Mit dem Mikro-GC werden Wiederholungsmessungen mit Prüfgas durchgeführt. Die Streuung der Messwerte dient zur Beurteilung der Präzision der Messreihe bzw. vom Mikro-GC. Die Referenz zum Sollwert der bekannten Gaskonzentrationen eines Prüfgases ermöglicht zudem systematische Einflüsse auf eine Messung (bzw. den Mikro-GC), wie Einflüsse der Umgebungstemperatur auf eine Messreihe, zu erkennen.

3.7.2 Die Bestimmung der Nachweisgrenze über das Signal/Rausch-Verhältnis

Im Folgenden wird die Vorgehensweise zur Bestimmung der Nachweisgrenze über das Signal/Rausch-Verhältnis aus einem Chromatogramm im Allgemeinen beschrieben. Die Nachweisgrenze (NWG) vom Mikro-GC wird analog durch eine Messung von CO₂ aus Luft im Bereich der Nachweisgrenze bei Punkt 4b ermittelt. Das Signal/Rausch-Verhältnis einer chromatographischen Messung wird generell durch eine Probenmessung im erwarteten Bereich der NWG bestimmt. Daher habe ich beim Mikro-GC die Messung von CO₂ aus Luft gewählt. Die Empfindlichkeit ist durch die geringe Wärmeleitfähigkeitsdifferenz zu Argon bei einer Detektion von CO₂ am kleinsten. Zudem ist die Konzentration von CO₂ in der Atmosphäre mit ungefähr 350ppm_v bekannt. Die NWG von H₂, O₂, N₂ und CH₄ ist gegenüber CO₂ verbessert und kann mit den jeweiligen Responsefaktoren F_R rechnerisch abgeschätzt werden.

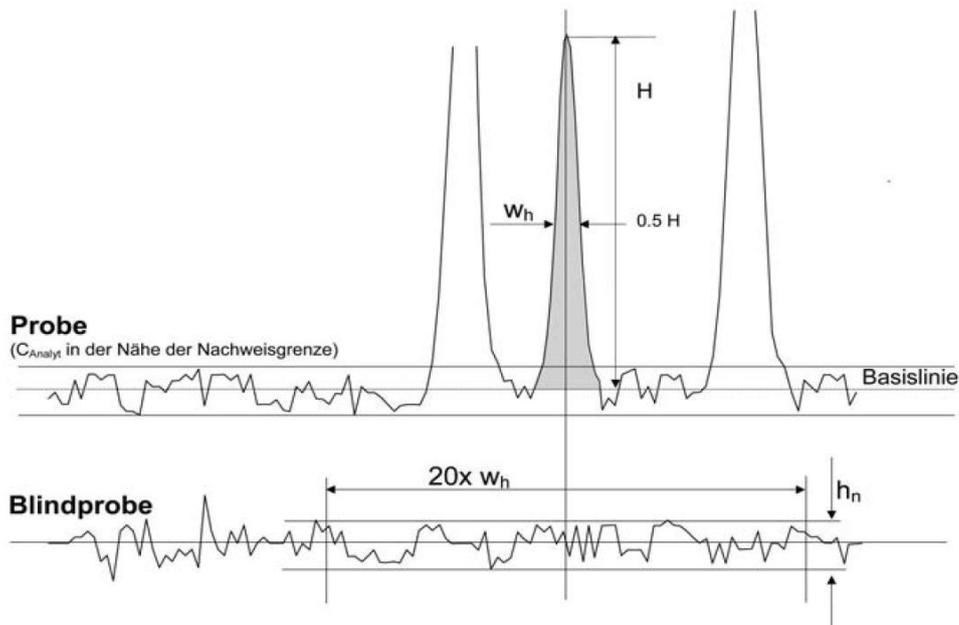
Damit ein Analyt in einer Probe nachgewiesen werden kann, muss sich die Peakhöhe deutlich vom Grundrauschen der Basislinie im Chromatogramm absetzen. Zur Beurteilung, ob eine Peakhöhe in Relation zum Grundrauschen ausreicht, um als Probennachweis zu gelten wird das Signal/Rausch-Verhältnis bzw. das „Signal/Noise“-Verhältnis mit der Abkürzung S/N verwendet. Zunächst ist S/N wie folgt definiert [S. Kromidas et al. 2008, Punkt 1.2.4]:

Das Signal/Rausch-Verhältnis (S/N von „Signal/Noise“):

$$(22) \quad S/N = \frac{H}{h_n/2} = 2 H/h_n$$

S/N	: Das Signal/Rausch-Verhältnis
H	: Signalthöhe (in der GC die Peakhöhe)
h _n	: (Grund-) Rauschen

Die Formel 22 ist allgemeingültig formuliert. In der GC ist die Signalthöhe des Detektors die Peakhöhe. Die Größe vom Wert **S/N** soll für eine **NWG** im Bereich von **3:1** bis **10:1** liegen. Analog zur NWG ist auch ein Mindestwert von S/N für eine quantitative Auswertung eines Peaks mit einen **S/N** von **10:1** bis **20:1** definiert (**Bestimmungsgrenze**). Die NWG dient der qualitativen Aussage, ob eine Probensubstanz vorhanden ist [S. Kromidas et al. 2008, P.1.2.4]. Dies ist ein Vorteil von GC gegenüber z.B. sensorbasierten Gasmessgeräten. Eine S/N-Analyse mit dem Mikro-GC ermöglicht einen eindeutigen Nachweis über kleinste Gaskonzentrationen zu erbringen. Mit der Grafik 3.29 wird aufgezeigt, wie das S/N-Verhältnis aus einer chromatographischen Messung bestimmt wird.



Grafik 3.29: Die Bestimmung der Nachweisgrenze mit dem S/N-Verhältnis aus einer chromatographischen Messung eines Analyten mit einer Probenkonzentration im Bereich der erwarteten Nachweisgrenze

Dargestellt ist die chromatographische Messung eines Analyten im Bereich der NWG. Die Abkürzung „S/N“-Verhältnis stammt aus dem Englischen von „Signal/Noise“. Um den Wert vom S/N-Verhältnis aus einem Chromatogramm abzuleiten wird eine kleine Probenkonzentration im vermuteten Bereich der NWG gemessen und die Peakhöhe in der GC bzw. hier allgemeingültig die Signalthöhe H bestimmt. Zudem wird die Höhe des Grundrauschens h_n eines Detektor aus einer Blindprobe gemessen. Dies erfolgt wie hier dargestellt über einen Bereich der 20-fachen Peakbreite in halber Höhe im jeweiligen Retentionsbereich der zuvor gemessenen Probe. Quelle: S. Kromidas et al. 2008, P.1.2.2

4a. Grundlegende Überprüfungen und Anpassungen am Mikro-GC: Herstellerkonfiguration, Trägergasversorgung und Probengasbedarf

Die von SLS Mikro Technologie GmbH gewählte Konfiguration des Mikro-GC vom Typ Mikro Box II soll in diesem Abschnitt mit experimentellen Messungen und Versuchen grundlegend auf die Zielvorgaben überprüft bzw. validiert werden. Hierbei werden die praktischen Messziele aus Punkt 1.3 überprüft. Insbesondere wird die vom Hersteller gewählte Aluminiumoxid-Trennsäule in Kombination mit dem Molekularsieb 13X zur Messung von CO₂ behandelt. Es wird aufgezeigt, warum ein Austausch der Trennsäule aus Aluminiumoxid mit HayeSep-A für die Messung von CO₂ notwendig war. Zudem wird der Austausch eines Mikro-WLD gegen ein optimiertes Exemplar mit einer Glaspassivierung am Heizdraht anhand von Testmessungen veranschaulicht und erläutert.

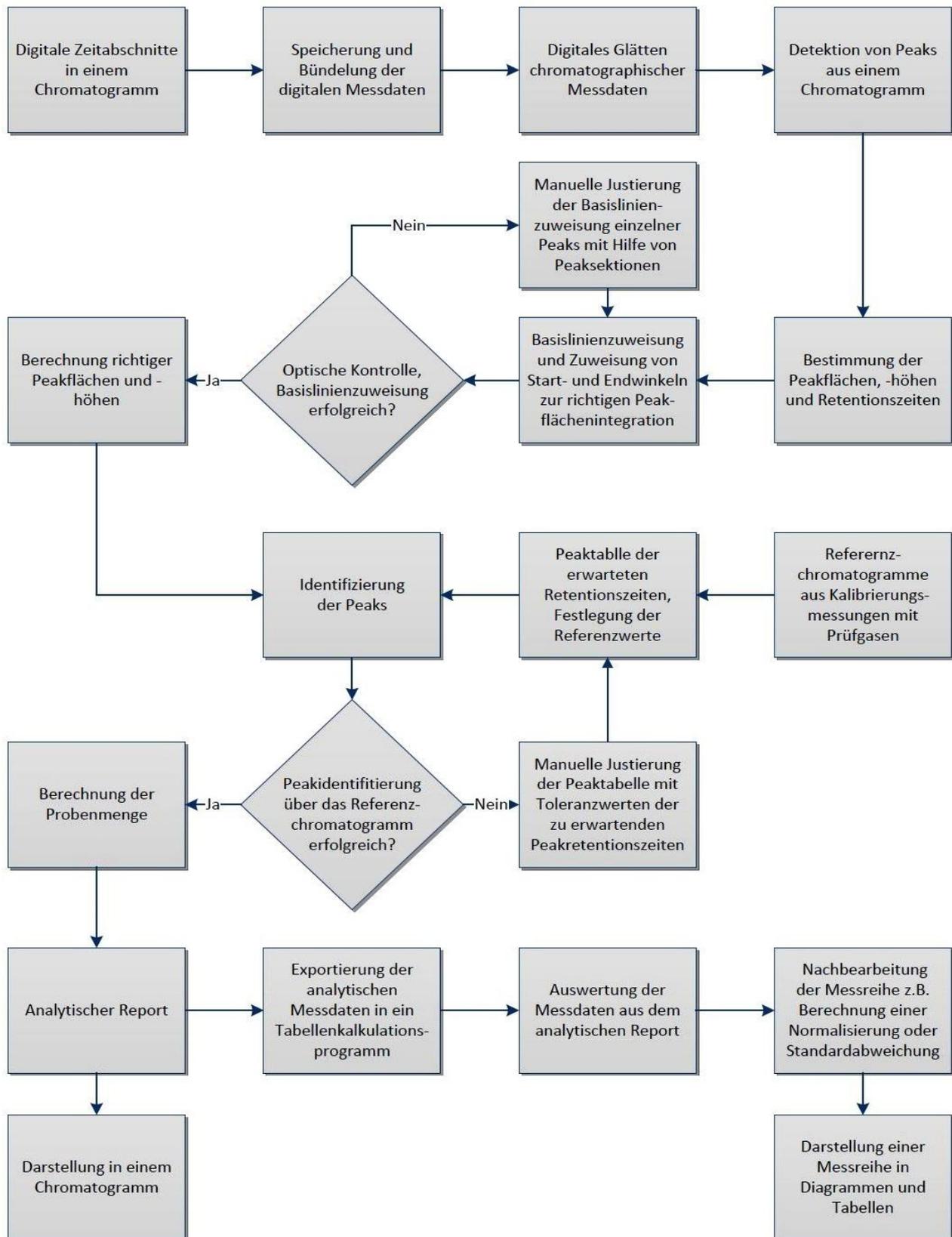
Neben den notwendigen Anpassungen wird der Funktionsumfang des Mikro-GC überprüft und erläutert. Hierzu gehören der Trägergas- und Probengasbedarf und das integrierte Probenaufgabesystem des Mikro-GC mit einer Vakuumpumpe für drucklose Messungen. Es wird aufgezeigt, wie die Trennsäulen angeordnet sind und mit dem Schaltungsaufbau des Probenaufgabesystems verbunden sind. Einleitend soll in kurzer Form die Vorgehensweise von einer Messung bis zur Auswertung mit dem Mikro-GC erläutert werden.

4a.1 Die Vorgehensweise von einer Messung bis zur Auswertung mit dem Mikro-GC

Der Mikro-GC vom Typ Mikro Box II wird über die Betriebssoftware vom Hersteller „GCM-Manager-Pro“ bedient. Die Software bietet diverse Optionen und Einstellungsmöglichkeiten, um eine Messung zu optimieren und die Probenaufgabe an die örtlichen Begebenheiten der Messstelle, wie den Probengasdruck und die Art bzw. Länge der Gasleitung, anzupassen. Damit es nicht zu einem „Memory Effect“ mit Probengasrückständen aus vorherigen Messungen mit dem Mikro-GC kommt, verfügt dieser über ein integriertes Probenaufgabesystem (Sample Box). Mit der Bedienungssoftware kann eine integrierte Vakuumpumpe zum Umwälzen der Gaszufuhr und zum nötigen Druckaufbau der Gasinjektion zeitgesteuert angesprochen werden. Über einen Bypass im Mikro-GC wird sichergestellt, dass Totvolumina ausreichend mit dem zu messenden Gas gespült werden. Über den Kalibrierungsmodus können Prüfgase direkt mit einem Druckminderer über eine Gaskapillare angeschlossen werden, so dass Fehler in der Probenaufgabe weitestgehend ausgeschlossen sind. Zudem kann der Mikro-GC über eine interne und externe Trägergasflasche, in Abhängigkeit von der gewünschten Betriebsdauer und der Mobilität, betrieben werden.

Mit der Betriebssoftware müssen für eine Gasmessung mit dem Mikro-GC zunächst sogenannte Modulparameter mit zahlreichen Optionen festgelegt werden. Die Art der Probenaufgabe wird durch „Measure Modes“ festgelegt. Zusätzlich wird mit der „Pump time“ die Dauer der Probengasumwälzung mit geöffnetem Bypass reguliert. Neben der Dauer einer Gasmessung können in den Modulparametern die Anzahl der Wiederholungsmessungen und der zeitliche Abstand zwischen Einzelmessungen (Loop Intervall) bestimmt werden. Eine Temperaturprogrammierung der Trennsäulen, die Injektionsdauer (-menge) und der Zeitpunkt der Injektionsumschaltung auf die zweite Trennsäule werden über verschiedene Reiter in den Modulparametern vorgenommen. Die Reinigung der Trennsäulen wird durch eine Konditionierungszeit mit Aufheizen auf einen bestimmten Temperaturwert nach jeder Messung oder unabhängig von einer Gasmessung, sowie mit „Standbytemperaturen“ reguliert. Weitere Einstellungen sind vom Hersteller festgelegt und können nur bedingt vom Anwender verändert werden. Hierzu zählen die Steuerung der Ventile und zulässige maximale Säulentemperaturen. Nur im Ausnahmefall habe ich unter Absprache mit dem Hersteller durch eine neue „Methoden-Datei“ Änderungen an diesen Einstellungen vornehmen können. In dem Anhang 4a.1 habe ich zur Veranschaulichung einige Bilddateien aus der Bedienungssoftware beigelegt.

Die weitere Vorgehensweise von einer Gasmessung bis zur Auswertung von Messergebnissen mit dem Mikro-GC habe ich im Folgenden mit einem Fließdiagramm in der Grafik 4a.1 dargestellt. Das Fließdiagramm soll aufzeigen, welche Schritte bei einer Gasmessung mit dem Mikro-GC wichtig sind und im Zusammenhang mit Erkenntnissen aus den Testmessungen relevant sind. Konkret sollen die Auswirkungen einer Verschiebung von Retentionszeiten und einer ungenauen Basislinienzuweisung bei asymmetrischen Peaks deutlich werden, welche ein aufwendiges manuelles Eingreifen in der Bedienungssoftware erfordern oder zu systematischen Messfehlern führen können.



Grafik 4a.1: Die Vorgehensweise und Abläufe zur Verarbeitung digitaler chromatographischer Messdaten mit dem Mikro-GC, dargestellt durch ein Musterblockdiagramm als Ausgangspunkt

Die Grafik zeigt ein von mir erstelltes Blockdiagramm zur Veranschaulichung der Vorgehensweise von einer Messung bis zur Auswertung mit dem Mikro-GC. Im Folgenden können mit diesem Blockdiagramm z.B. die Auswirkungen von Verschiebungen der Retentionszeiten oder falscher Basislinienzuweisungen asymmetrischer Peaks z.B. auf einem Podest aufgezeigt werden. In beiden Fällen muss über die Bedienungssoftware eine manuelle Korrektur der Basislinienzuweisung oder der Referenztablette mit den zu erwartenden Retentionszeiten von Peaks in einer Messreihe aufwendig vorgenommen werden, damit Peaks erkannt oder die Peakfläche richtig integriert wird. Im ungünstigen Fall kommt es bei einer Verschiebung von Retentionszeiten zu einer Verwechslung einer Probenkomponente mit einer dicht benachbarten. Ein Probenpeak muss in einem zu erwartenden Retentionsbereich liegen. Verschiebt sich ein Peak stärker als vorgegebene Toleranzwerte es erlauben, ist es z.B. möglich, dass eine Peakfläche unvollständig integriert wird oder ein Peak als unbekannte Probenkomponenten deklariert wird.

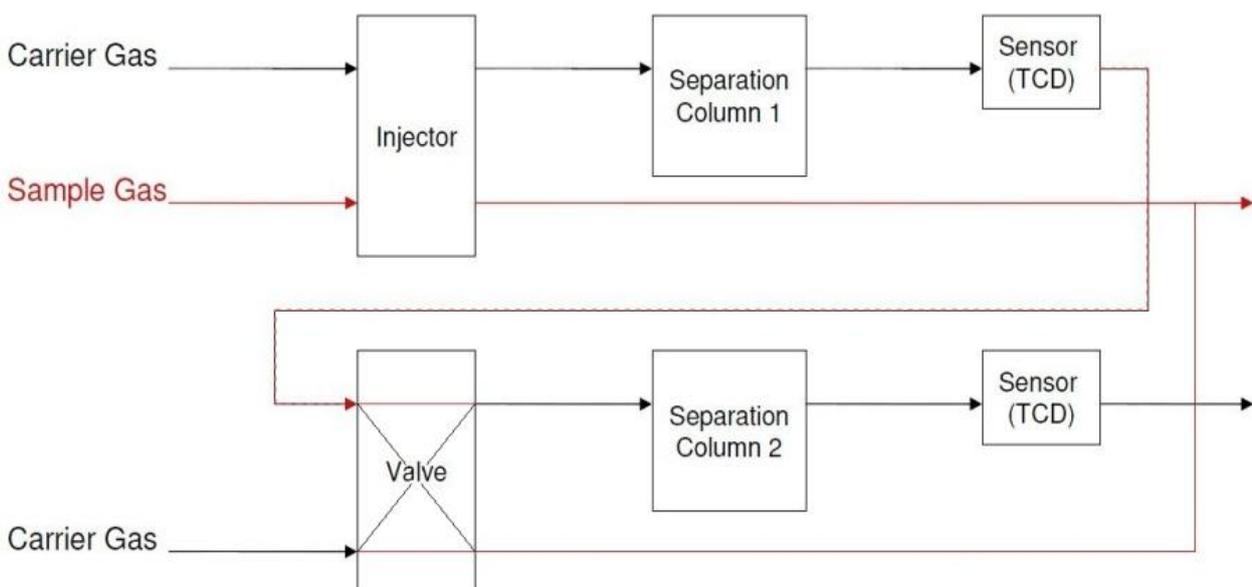
4a.2 Die Überprüfung der Trägergasversorgung mit der Trennsäulenverschaltung

Für den Betrieb des Mikro-GC stellt sich die grundsätzliche Frage der Trägergasversorgung über eine interne oder externe Gasflasche. Durch Miniaturisierungen von GC-Komponenten und insbesondere der Mikro-Trennsäulen ist der Trägergasverbrauch verglichen mit herkömmlichen Labor-GC gering. Der Mikro-GC-Hersteller (SLS-MT GmbH) gibt den Trägergasbedarf einer gepackten Mikro-Trennsäule mit etwa 500 $\mu\text{L}/\text{min}$ an (s. Anhang 3.3.1). Durch den Zweisäulen-Aufbau in Reihenanordnung und die Verschaltung mit der Probenaufgabe über einen Mikro-Injektor und ein Injektionsventil fällt der gesamte Trägergasverbrauch des Mikro-GC jedoch größer aus.

Im Prinzip verfügt der Mikro-GC über eine Kammer im Gehäuse, die eine kleine Trägergasflasche mit einem Liter Volumen bei 12 bar zur internen Trägergasversorgung aufnehmen kann. Alternativ kann eine externe Gasflasche mit einem größeren Volumen und zulässigem Druck verwendet werden. Erste Testmessungen haben gezeigt, dass sich die interne Trägergasflasche des Mikro-GC im Betrieb relativ schnell verbraucht. Über eine Druckanzeige wurde der Füllstand der Gasflasche am Mikro-GC kontrolliert. Der Hersteller SLS-MT gibt einen Mindestdruck von 3,5 bar als Vordruck für einen im Mikro-GC integrierten Druckminderer für den Messbetrieb an. Effektiv bleiben bei 12 bar Druck und einem Liter-Volumen der internen Gasflasche etwa ein nutzbares Volumen von 8,5 Litern Trägergas zum Betrieb, bis eine Flasche ausgewechselt werden muss. Bei einem Verbrauch von etwa 1000 $\mu\text{L}/\text{min}$ für zwei gepackte Mikro-Säulen wäre theoretisch eine Betriebsdauer von 8500 min oder etwa 142 h möglich.

4a.2.1 Die angewandte Säulenreihenschaltung des Mikro-GC

Die Grafik 4a.2 zeigt, wie die zwei Mikro-Trennsäulen und -Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (Thermal Conductivity Detector „TCD“) des Mikro-GC über die Trägergasversorgung und den Probengaseinlass miteinander verschaltet sind. Durch die Säulenreihenanordnung ergibt sich der Vorteil einer Filterfunktion von der ersten für die zweite Trennsäule (s. Punkt 3.6.4). Durch Umschalten eines Ventils kann gesteuert werden, welche Gase auf die zweite Trennsäule (Molekularsieb) gelangen, um dort separiert zu werden. Gase mit hohen Retentionszeiten und einer zu starken Bindungsaffinität oder schädlichen Wirkung für das Molsieb, wie H_2S , H_2O , CO_2 oder höhere KW der Erdgasbestandteile werden auf der ersten Trennsäule zurückgehalten. Durch Umschalten des Ventils werden sie nicht auf das Molsieb geleitet und nur mit dem ersten Mikro-WLD gemessen.



Grafik 4a.2: Die Skizzierung der angewandten Säulenreihenschaltung des Zweisäulen-Mikro-GC

Mit der Skizzierung der Säulenreihenordnung in der Grafik 4a.2 wird die Verbindung der Mikro-Trennsäulen und -Wärmeleitfähigkeitsdetektoren mit dem Träger- und Probengaseinlass, sowie den Gasauslässen für das Träger- und Probengas dargestellt. Aus dem Gasweg des Trägergases ist bei genauer Betrachtung ersichtlich, dass sich zu bestimmten Zeitpunkten innerhalb einer Gasmessung ein erhöhter Trägergasverbrauch ergibt.

Das in der Grafik 4a.2 dargestellte Ventil und der Mikro-Injektor (Drehventil) haben zwei Schaltzustände. Bei dem Ventil habe ich entsprechende Linien eingezeichnet. Im Ausgangszustand befindet sich die Probengasschleife des Mikro-Injektors im Probengasweg (rot). Das Trägergas strömt zum einen über den Mikro-Injektor, die erste Säule und den ersten WLD über das Ventil (über Kreuz) auf den Probengasauslass. Zum anderen strömt das Trägergas über einen weiteren Einlass über das Ventil (über Kreuz) in die zweite Mikro-Säule und den zweiten WLD auf den zweiten Gasauslass (schwarz). Über diesen wird überwiegend Trägergas ausgelassen. Nur im Fall der Umschaltung des Ventils (horizontale Linien) sind geringe Probengasmengen enthalten. Im Ausgangszustand strömt permanent Trägergas auch ohne eine Gasinjektion oder Messung über beide Säulen. Dies ist besonders zur Konditionierung notwendig. Bei einem Aufheizen der Trennsäulen werden diese ausgespült und von Restbeladungen gereinigt.

Bei einer Messung wird die Probengasschleife des Injektors in den Trägergasweg umgeschaltet und ausgespült. Ohne eine Umschaltung des Ventils wird das zweite System aus Säule und Detektor nicht genutzt und die Probe gelangt im Trägergasstrom über das Ventil (Kreuzrichtung) auf den Probengasauslass (rot). Das Ventil wird i.d.R. direkt nach der Injektion umgeschaltet, damit leicht flüchtige Gase die nur kurz retardiert werden, wie H_2 , O_2 und N_2 auf die zweite Trennsäule weitergeleitet werden. In dem ersten Chromatogramm wird hierbei durch die noch nicht getrennten Gase ein Summenpeak dargestellt. Das Ventil wird innerhalb der Messung nun wieder zurück in die Ausgangslage geschaltet, bevor länger retardierte und unerwünschte Gase auf die Molsiebsäule gelangen.

Das Zeitfenster, indem das Ventil umgeschaltet ist, richtet sich nach den Retentionszeiten des letzten Gases für das Molsieb und der ersten unerwünschten Gaskomponente. Letzteres ist in der Regel CO_2 , welches nach CH_4 auf der ersten „HayeSep A“ Trennsäule eluiert. Je nach Säulentemperatur variiert die Retentionszeit von CO_2 stark. Bei Säulentemperaturen von $30^\circ C$ kann die CO_2 -Retention auf „HayeSep A“ etwa 2 Minuten betragen. Ab $100^\circ C$ liegt die Retentionszeit von CO_2 nur noch im Bereich von etwa 20 Sekunden. Dementsprechend variiert auch das Zeitfenster zur Ventilumschaltung zwischen der Elution von CH_4 und CO_2 auf der ersten Trennsäule. Bei niedrigen Temperaturen ist der zeitliche Abstand zwischen der Elution von CH_4 und CO_2 groß und andersherum klein.

Die genaue Betrachtung dieses Zeitfensters ist von Bedeutung, da der Trägergasverbrauch während der Ventilumschaltung erhöht ist. Der zweite Trägergaseinlass zum Ventil wird innerhalb der Umschaltung zur Gasmessung mit der zweiten Molsiebsäule direkt auf den Gasauslass geleitet. Ohne den pneumatischen Säulenwiderstand der gepackten Mikro-Trennsäule erhöht sich die Permeabilität und der Trägergasfluss steigt. Der Trägergasverbrauch korreliert entsprechend mit der Dauer der Ventilumschaltung zur Probeninjektion auf das Molekularsieb.

4a.2.2 Die experimentelle Bestimmung des Trägergasbedarfs

Im Folgenden wurde experimentell der Trägergasverbrauch des Mikro-GC bestimmt, um die Betriebsdauer des Mikro-GC mit einer Trägergasflasche ungefähr ermitteln zu können. Neben der Wahl für eine interne oder externe Trägergasversorgung ist es bei langen Messreihen wichtig, dass der Trägergasvordruck für den integrierten Druckminderer des Mikro-GC weitestgehend konstant bleibt. Für stabile Messergebnisse und Retentionszeiten darf der Trägergasvordruck innerhalb einer Messreihe nicht zu stark fallen. Dies ist bei einem hohen Trägergasverbrauch in Kombination mit der internen Gasflasche durch die relativ geringe Gaskapazität aber denkbar.

Die Vorgehensweise und Überlegung zur experimentellen Bestimmung des Trägergasbedarfs:

Eine Gasgemisch - Analyse wird mit einer fast aufgebrauchten internen Trägergasflasche so lange betrieben, bis der Vordruck für eine stabile Messung nicht mehr ausreicht und die Retentionszeiten der Gasbestandteile ansteigen. Der Füllstand der Trägergasflasche kann zu Beginn der Messreihe an dem Manometer des Mikro-GC abgelesen werden. Die Zeit bis zur Unterschreitung des notwendigen Trägergasvordrucks ergibt sich aus den Messdaten und der einsetzenden Verlängerung der Retentionszeiten. Die Herstellerangabe eines Betriebsträgergasdruckes von 3,5 bar wird mit der Durchführung einer Trägergasdruckvariation verifiziert. Das Augenmerk liegt dabei auf dem Trägergasvordruck der eine signifikante Verlängerung der Retentionszeiten zur Folge hat.

Durch die Abhängigkeit des Trägergasverbrauchs von der Dauer der Ventilumschaltung zur Weiterleitung der injizierten Probe auf die zweite Molsiebsäule, kann nur ein ungefährender Verbrauchswert unter definierten Rahmen-

bedingungen bestimmt werden. Hierfür soll von einem „Worst Case“- Szenario ausgegangen werden, bei dem das Molsieb durch die Ventilumschaltung kurz nach Beginn einer Gasinjektion/-messung direkt hinter die erste Säule geschaltet wird. Während der Analysenzeit soll die zweite Trennsäule ohne eine Filterfunktion der ersten Säule komplett nachgeschaltet bleiben. Hierbei ist durch die Ventilumschaltung über die gesamte Analysenzeit von einem höchst möglichen Trägergasverbrauch auszugehen. Da die Messreihe der Grafik 4a.3 zur Bestimmung vom Trägergasverbrauch mit der ursprünglichen Aluminiumoxid-Trennsäule vom Mikro-GC durchgeführt wurde, war eine kürzere Ventilumschaltung nur ohne eine CO₂-Messung denkbar. Dies wird bei Punkt 4a.4.1 genau erklärt.

Die Durchführung zur experimentellen Bestimmung des Trägergasbedarfs:

Im Diagramm 4a.3 ist das Messergebnis zur experimentellen Bestimmung vom Trägergasverbrauch mit einem Gasgemisch aus H₂, O₂, N₂, CH₄ und CO₂ zu sehen. Das CO₂ wird durch die lange Ventilumschaltung als Ausnahme auf dem Molsieb gemessen. Die Säulentemperatur wurde in einer Messung bis 300°C gesteigert und die Messdauer auf 5 Minuten festgelegt, damit das Molsieb gleichzeitig konditioniert wird (Desorption CO₂). Aufgrund der hohen Messdauer wurde für ein realistisches „Worst Case“-Szenario im Gegenzug nur eine Messung pro Stunde eingestellt, da im Standby weniger Trägergas verbraucht wird. Durch die gesteigerte Säulentemperatur sind die Retentionszeiten verglichen zur Messreihe der Trägergasdruckvariation der nächsten Grafik 4a.4 kleiner.

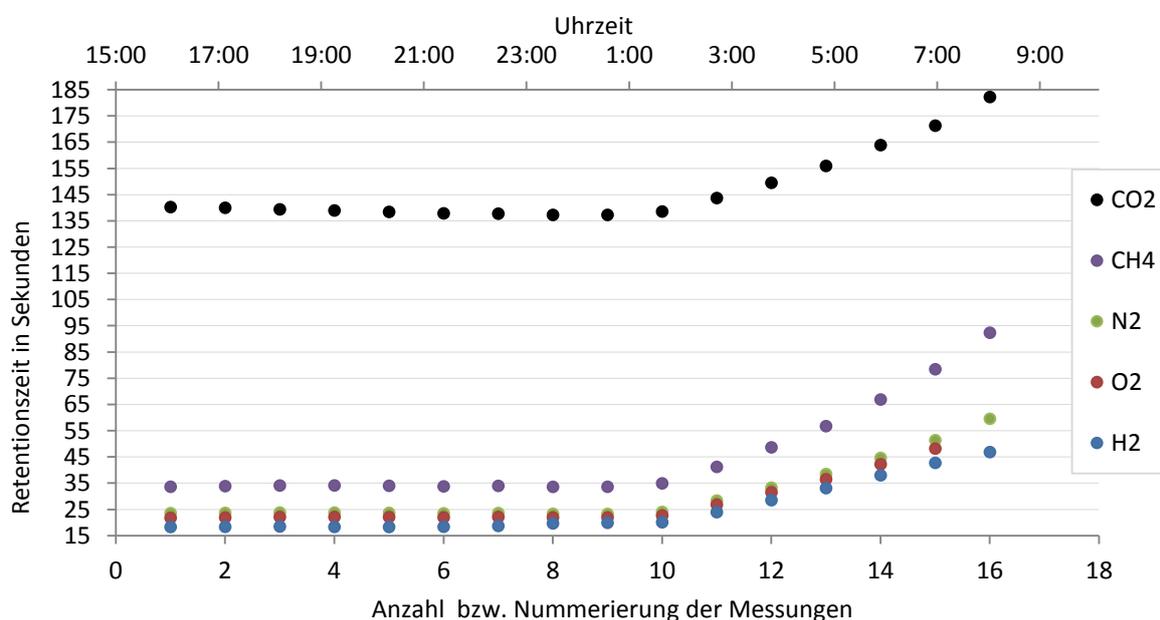


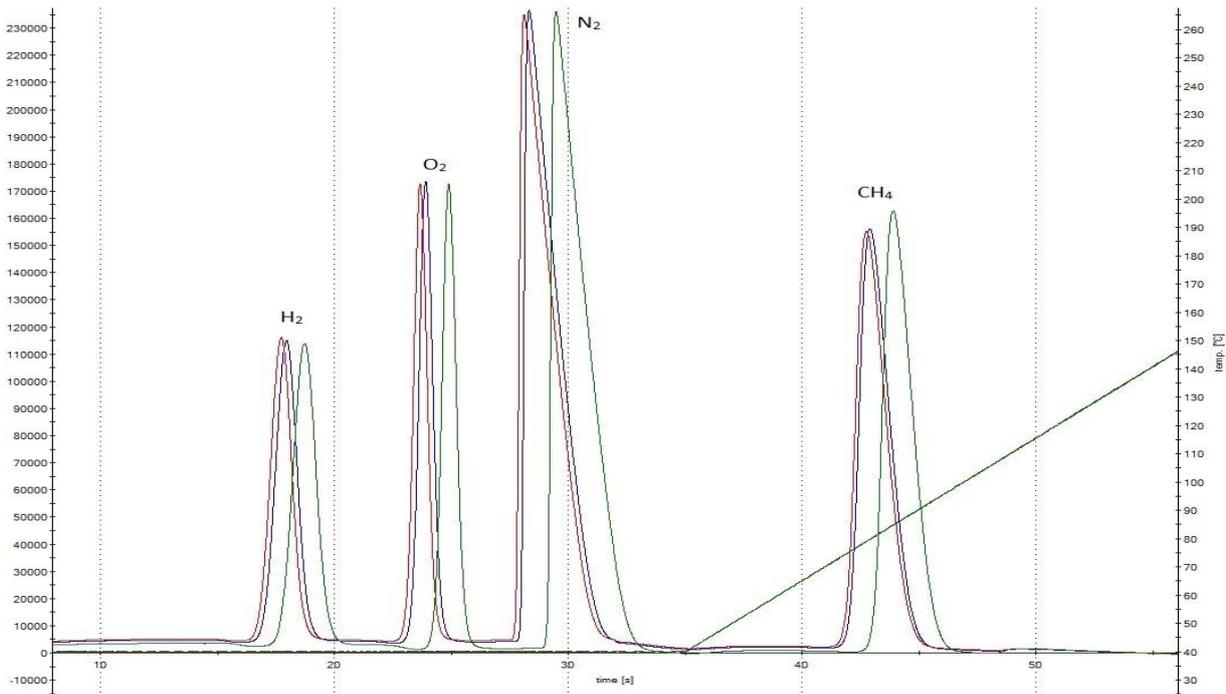
Diagramm 4a.3: Die experimentellen Bestimmung vom Trägergasverbrauch über abrupt ansteigende Retentionszeiten durch eine innerhalb der Messreihe aufgebrauchte Trägergasflasche

Es wurde ein Testgasgemisch mit 16 Wiederholungsmessungen analysiert. Die Grafik zeigt die Retentionszeiten von H₂, O₂, N₂, CH₄ und CO₂ der Messreihe. Die Retentionszeit von CO₂ liegt trotz hoher Säulentemperaturen auf dem Molsieb bei ca. 140 sec. Dies ist verglichen zur Retentionszeit der übrigen Gase hoch, die nach 18 - 35 Sekunden eluieren. Ab der 10. Messung ist die Unterschreitung des notwendigen Trägergasvordruckes von etwa 3,5 bar durch den erwarteten signifikanten Anstieg aller Retentionszeiten zu erkennen. Aus der Messdauer bis zu diesem Anstieg kann der Trägergasverbrauch abgeschätzt werden.

Durch eine Trägergasvordruckvariation über eine externe Trägergasflasche mit -Druckminderer wird verifiziert, ab welchem Vordruck die Retentionszeiten ansteigen. Der Trägergasdruck ist durch einen im Mikro-GC integrierten Druckminderer vom Hersteller auf eine für Argon optimale Trägergasgeschwindigkeit voreingestellt. Ein erhöhter Vordruck hat durch den internen Druckminderer keine starke Auswirkung auf die Retentionszeiten. Erst eine Unterschreitung vom festgelegten notwendigen Vordruck hat eine Erhöhung der Retentionszeiten zur Folge. Die Adsorptionsstärke ist mit abnehmendem Trägergasdruck zwar vermindert, der Trägergasfluss sinkt aber ebenfalls ab und hat einen größeren Einfluss auf die Retentionszeiten, welche insgesamt steigen.

Aus der Grafik 4a.4 wird deutlich, dass der notwendige Vordruck vom internen Druckminderer ab 3 bar signifikant unterschritten ist. Die Druckverminderung von 3,5 auf 3 bar hat nur geringe Auswirkungen auf die Retention. Eine Druckerhöhung auf 4 bar, die aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in der Grafik 4a.4 enthalten ist, hat eine

nahezu identische minimale Verschiebung (Verringerung) der Retention bewirkt. Erst eine Druckverminderung bis auf 2,5 bar zeigt die erwartete signifikante Verlängerung der Retentionszeiten der Gasbestandteile.



Grafik 4a.4: Die Veranschaulichung des notwendigen Trägergasvordruckes des Mikro-GC über drei Vordrücke einer externen Trägergasflasche bei 3,5 bar (rot), 3bar (blau) und 2,5 bar (grün) in einem multiplen (dreifachen) Chromatogramm (das Messsignal linke- und die Säulentemperatur rechte Ordinate)

Die Grafik zeigt drei Gasanalysen (Chromatogramme) eines angefertigten Gasgemischen aus (von links) H_2 , O_2 , N_2 und CH_4 in einer hier unbekannt und irrelevanten Konzentration bei drei verschiedenen Trägergasvordrücken 3,5 bar (rot), 3bar (blau) und 2,5 bar (grün). Die Chromatogramme vom Testgasgemisch stammen von Gasmessungen mit der Molekularsiebsäule. Die Gasanalysen sind zur Vergleichbarkeit in einem multiplen (übereinander gelagerten) Chromatogramm dargestellt. Das Temperaturprofil ist mit allen drei überlagerten Farben im dominierenden Grün zu erkennen. Mit den Testmessungen wurde der notwendige Trägergasvordruck, der zur Verwendung einer externen Gasflasche am Mikro-GC mit einem Druckminderer eingestellt werden muss, bestimmt. Es wurde die Auswirkung einer Trägergasdruckvariation auf die Retentionszeiten der Gase gezeigt. Erst unterhalb von 3 bar Trägergasvordrucks kommt es zu einer deutlichen Verschiebung der Retentionszeiten (grünes Chromatogramm) gegenüber dem roten und blauen Chromatogramm bei 3,5 zu 3 bar.

Fazit und Ergebnis der experimentellen Bestimmung des Trägergasbedarfs:

Aufgrund der benötigten externen Trägergasflasche mit Druckminderer zur Trägergasdruckvariation wurde diese Messung nachträglich durchgeführt. Es wurde der optimierte Mikro-GC mit ausgetauschter Mikro-Säule und -WLD eingesetzt, weshalb die Peaks und die Basislinie in der Grafik 4a.4 gleichmäßig sind. Notwendige Anpassungen am Mikro-GC ergaben sich bereits aus ersten Testmessungen und werden unter Punkt 4a.4 beschrieben.

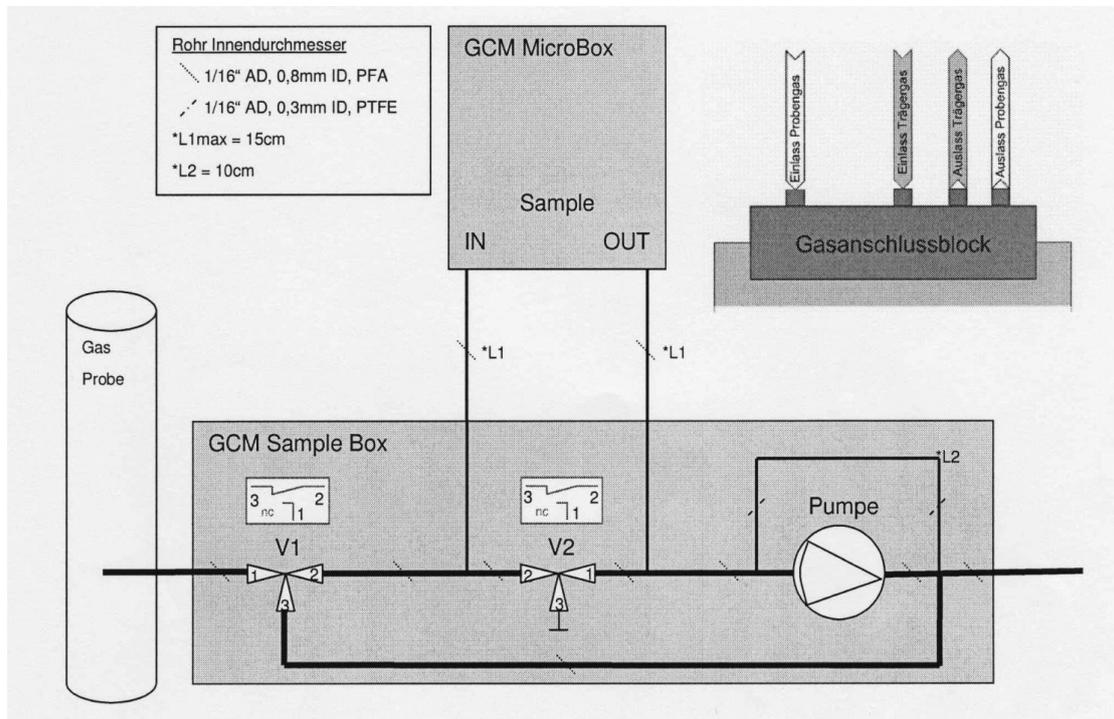
Dies verrät bereits, dass der Trägergasverbrauch des Mikro-GC nicht unerheblich sein kann und die Entscheidung für eine externe Trägergasflasche (10 Liter bei 170 bar \approx 1700 Liter Gas) mit großer Gaskapazität getroffen wurde. (Bilder der verwendeten Argon-Trägergasflaschen vom Mikro-GC sind dem Anhang 4a.2 beigelegt)

Im Diagramm 4a.3 ist die Zeit bis zur Verschiebung der Retentionszeiten ab der 10. Messung ungefähr ersichtlich. In den Messdaten sind exakte Zeiten enthalten. Die Messreihe wurde um 16:15 Uhr gestartet. Bis zur zehnten Messung um 01:40 Uhr ist der Trägergasdruck in 565 Minuten von 5,5 bar zu Beginn der Messreihe auf die ermittelten 3 bar gefallen. Aus der Druckdifferenz von 2,5 bar kann durch Annahme des Idealen Gasgesetzes bei einem Flaschenvolumen von einem Liter eine einfache Umrechnung in 2,5 Liter Trägergas vorgenommen werden.

Rechnerisch ergibt sich der bei „Worst Case“-Einstellungen experimentell bestimmte Trägergasverbrauch somit zu ca. 4,4 mL/min (2,5L/565min). Der Vergleich zur Herstellerangabe zum Trägergasbedarf pro Säule von 500 μ L/min ergibt daher eine ungefähre Steigerung um den Faktor 4,4. Bei einem nutzbaren Volumen der internen Trägergasflasche von 9 Litern ergibt sich eine Betriebsdauer von etwa 34 Stunden bis der Trägergasdruck unter 3 bar abfällt. Bei der externen Gasflasche (ca. 1,7m³ Gas) ergibt sich eine Betriebsdauer des Mikro-GC von bis zu 268 Tagen.

4a.3 Die geräteinterne Lösung zur Probenaufgabe und der Probengasbedarf

Der Mikro-GC verfügt über ein integriertes Probenaufgabesystem „Sample Box“ mit durch den Hersteller SLS-MT voreingestellten Betriebsmodi. Es kann zwischen fünf verschiedenen Betriebsmodi und einem Kalibrierungsmodus gewählt werden. Zudem kann eine integrierte Vakuumpumpe zur Gasmessung mit dem Spülen der gasführenden Leitungen über einen Bypass und zur Probeninjektion druckloser Gasproben angesteuert werden.



Grafik 4a.5: Fluidischer Schaltungsaufbau vom integrierten Probenaufgabesystem „Sample Box“ des Mikro-GC

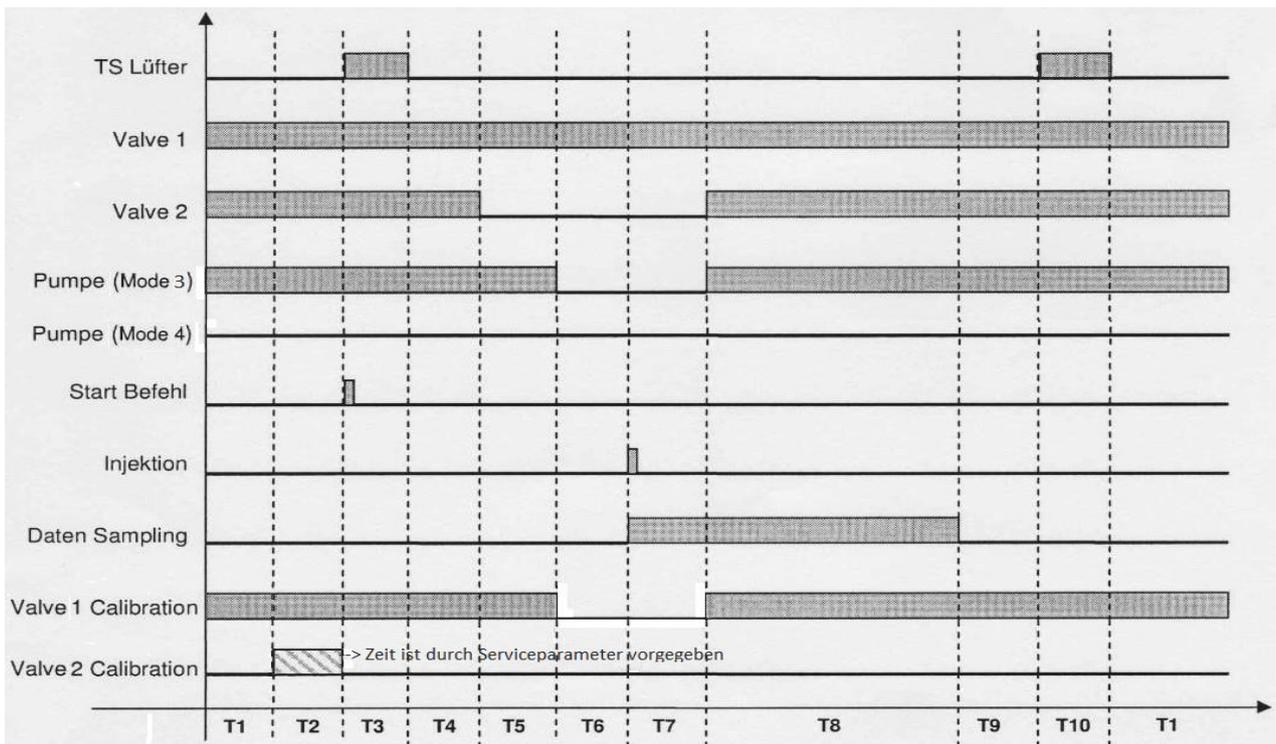
Die Grafik zeigt das im Mikro-GC integrierte Probenaufgabesystem „Sample Box“ mit der Gasanschlussbelegung und jeweilige Rohrinnendurchmesser. Mit der „Sample Box“ kann die Probenaufgabe an die Begebenheiten der Messstelle angepasst und über sogenannte „Measure Modes“ und einen Kalibrierungsmodus per Software reguliert werden. Im Wesentlichen werden die Pumpe, das Ventil 1 und Ventil 2 hierbei unterschiedlich angesteuert. Mit dem Ventil 2 wird ein Bypass zur Mikro-Säule für höhere Gasflüsse angesteuert. Die Pumpe für drucklose Gasmessungen arbeitet im Saugbetrieb und erzeugt einen Unterdruck (Vakuum) auf der Saugseite. Zur Injektion schließt das Ventil 2 für einen Druckaufbau zum Auffüllen der Probengasschleife. Das Ventil 1 wird lediglich im Kalibrierungsmodus kurz vor der Injektion für eine Atmosphärendruckentspannung geschlossen. Diese Schaltzustände in den unterschiedlichen Betriebsmodi sind auf der nachfolgenden Seite 49 genau beschrieben.

Der über einen Druckminderer für Prüfgase einzustellende Probengasdruck zur Kalibrierung mit Prüfgasen ist vom Hersteller SLS-MT mit 0,5 bar angegeben. Wird druckloses Gas gemessen, kann auch ein kleinerer Probengasdruck verwendet werden. Der gleiche Druck sollte dann aber zur Kalibrierung eingestellt werden. Damit das Injektionsvolumen der Betriebsmodi mit dem Kalibrierungsmodus reproduzierbar ist, müssen Probendruck und -temperatur konstant sein. Aus diesem Grund dürfen die Gasleitungen L1 und L2 aus Grafik 4.5 auch eine gewisse Länge nicht überschreiten. Die Angabe ist für Mikro-GC-Varianten zum Anschluss einer externen „Sample Box“ zu beachten.

Zudem sind kurze Leitungswege wichtig, um „Totvolumen“ zu vermeiden. Andernfalls kann es zur Probenstreuung vor der Trennsäule oder zum „Memory-Effekt“ kommen. Ein großer Gasfluss lässt weniger Spielraum für diese Probenaufgabefehler, weshalb in der „Sample Box“ ein Bypass integriert ist. Der Gasfluss über die 8µL fassende Probenschleife des Injektors ist zum Spülen der Gasleitungen alleine nicht ausreichend. Der Bypass verfügt über Gasleitungen mit 0,8mm ID, was einen höheren Gasfluss ergibt. Angesteuert wird der Bypass über das Ventil 2 mit der Funktion „flush time“ in den Modul-Parametern. Die Öffnungszeit vom Ventil 2 ist in den Betriebsmodi durch Service-Parameter i.d.R. bereits definiert. Nur im Betriebsmodus 3 kann die Spüldauer über den Bypass eingestellt werden. Im Anhang 4a.1 (Seite 30) ist ein Screenshot der Betriebsmodi der Modul-Parameter zu sehen.

Die folgende Grafik 4a.6 zeigt eine „Timingtabelle“ der häufig in den Gasmessungen des Mikro-GC genutzten Betriebsmodi 3 und 4, sowie vom grundlegenden Kalibrierungsmodus. Eine Gasmessung ist in der „Timingtabelle“ in zehn Zeitabschnitte T1-T10 unterteilt. Es wird aufgezeigt, welche Komponente des Probenaufgabesystems wie

das Ventil 1 und 2, die Pumpe, die Trennsäulenkühlung durch einen Lüfter, die Injektion oder die Aufzeichnung der Messdaten (Daten Sampling) in welchem Zeitabschnitt angesteuert wird. Zum Beispiel bedeutet das Ventil 2 im geöffneten Zustand einen geöffneten Bypass zum Spülen der gasführenden Leitungen zum Mikro-GC (positives Signal „П“). Ein positives Signal bei Ventil 1 bedeutet den geöffneten Zustand in Flussrichtung zu Ventil 2.



Grafik 4a.6: Die Unterschiede der Betriebsmodi 3 und 4 und vom Kalibrierungsmodus der „Sample Box“ (Probenaufgabesystem) vom Mikro-GC in einer „Timingtabelle“

Die Grafik fasst die Abfolge der Ereignisse bei einer Gasmessung in zehn Zeitabschnitten T1-T10 zusammen. Es sind die im Wesentlichen gebrauchten Betriebsmodi 3 und 4, sowie der grundlegenden Kalibrierungsmodus dargestellt. Die Betriebsmodi 1, 2 und 5 sind zur besseren Übersicht ausgegliedert und in weiteren „Timingtabellen“ im Anhang 4a.3 dargestellt.

- T1** => Der Mikro-GC ist startbereit bzw. im Standby
- T2** => Spülen, Zeit wird durch Service-Parameter vorgegeben und durch die Funktion „flush“ auf dem Display angezeigt
- T3** => Das Abkühlen der Mikro-Trennsäulen auf die gewünschte Starttemperatur der Gasmessung durch einen Lüfter;
- T4** => Bypass öffnet kurz vor der Messung wie bei T2 (bei den Betriebsmodi 1, 2, 5, sowie im Kalibrierungsbetrieb für 2 Sek.)
- T5** => Druckaufbau zur Injektion der Gasprobe in die Probenschleife (V2 geschlossen / Pumpe bei den Modi 1-3 aktiv)
- T6** => Druckausgleich vor der Injektion durch Deaktivierung der Pumpe oder Umschalten von V1 im Kalibrierungsmodus
- T7** => Die Injektion der Gasprobe durch die Drehventilumschaltung in den Trägergasweg und die Messdatenaufzeichnung
- T8** => Weitere Messdatenaufzeichnung und das Zurückschalten der Ventile und ggf. der Pumpe bei den Betriebsmodi 1-3
- T9** => Aufheizen der Trennsäulen auf eine vorgegebene Konditionierungstemperatur/-zeit nach der Messdatenaufzeichnung
- T10** => Heizen oder i.d.R. Kühlen der Mikro-Trennsäulen auf die gewünschte Temperatur im Standby

Beim Kalibrierungsmodus wird eine Prüfgasdruckflasche über einen Druckminderer bei 0,5bar mit dem Mikro-GC verbunden. Durch den Probengasdruck aus der Prüfgasdruckflasche wird die integrierte Pumpe nicht benötigt. Das Ventil 2 wird durch eine aus Serviceparametern definierten kurzen Zeitspanne geöffnet, da die Leitungswege hier kurz sind und nur wenig Gas gespült werden muss. Durch das Schließen von Ventil 1 vor der Injektion (T6) wird das Probengas direkt auf den Gasauslass geleitet und eine sogenannte „Atmosphärendruckentspannung“ vor der Probeninjektion durchgeführt. Durch den direkten Anschluss der Prüfgase zur Kalibrierung des Mikro-GC über kurze Gaskapillare ist der Probengasbedarf gering und ein Probenaufgabefehler weitestgehend ausgeschlossen.

Die Betriebsmodi 1 und 2 unterscheiden sich nur geringfügig in der Öffnungsdauer des Bypasses über das Ventil 2 und sind für kleine Gasverbräuche bei drucklosen Gasproben ausgelegt. Der Probengasverbrauch ist im Modus 2 etwas höher. Eine Anwendung ist z.B. die Gasanalyse von Gärtestproben mit wenig Produktgas. Die Pumpe wird hier zum Druckaufbau für die Probeninjektion immer angesteuert. Im Prinzip kann die Pumpe unabhängig vom Betriebsmodus betrieben werden, bleibt bei den Betriebsmodi 1-3 aber zur Injektion aktiv. Mit aktiver Pumpe verlängert sich die Spüldauer (T2) über die Funktion „pump time“, jedoch ohne die Öffnungsdauer vom Bypass zu ändern. Der Betriebsmodus 3 aktiviert ebenfalls die Pumpe zur Injektion druckloser Gase. Zusätzlich ist der Bypass

analog zur Pumpenansteuerung geöffnet. Nur im Betriebsmodus 3 ist es möglich, die Spülung der gasführenden Leitungen einer Messstelle mit drucklosem Prozessgas über die Funktion „pump time“ anzupassen. Kurz vor der Probeinjektion mit Umschalten des Drehventil-Injektors, wird die Pumpe in den Betriebsmodi 1-3 für einen Druckausgleich abgeschaltet, damit die Bedingungen zur Applizierung der Probe auf die Trennsäule konstant sind.

Die Betriebsmodi 4 und 5 sind für Gasmessungen mit Prozessdruck vorgesehen und funktionieren ohne Pumpe. Im Modus 4 ist der Bypass immer geöffnet und der Probengasbedarf sehr hoch, wenn keine Gasrückführung über den Probengasauslass des Mikro-GC vorgenommen wird. Im Modus 5 ist der Bypass nur kurz geöffnet. Die Pumpe bleibt bei beiden Betriebsmodi immer ausgeschaltet. Der Prozessdruck der Messstelle sollte daher identisch mit dem Prüfgasdruck zur Kalibrierung sein. Im Gegensatz zum Kalibrierungsmodus wird hier die Atmosphärendruckentspannung vor der Injektion durch Umschalten von Ventil 1 auf den Gasauslass nicht ausgeführt. Warum dies so umgesetzt ist, erschließt sich mir nicht. Das Probengas unter Prozessdruck hat nach der „Timingtabelle“ somit bis zur Injektion Kontakt zur Probengasschleife und verhält sich ansonsten gleich zu Prüfgasen, welche über einen Druckminderer aufgegeben werden. Hierdurch ist unter Umständen eine Komprimierung vom Probengas in der Probengasschleife bei Gasen mit hohem Prozessdruck denkbar. Die technische Unterlagen zur „Sample Box“ habe ich von der SLS-MT GmbH erst zuletzt auf Nachfrage bekommen und daher keine Gelegenheit zur Klärung dieser Frage erhalten. Die „Timingtabelle“ vom Betriebsmodus 5 im Anhang 4a.3 zeigt ebenfalls keinen Druckausgleich.

Zur Validierung vom Mikro-GC wurde in den ersten Messungen überwiegend der Kalibrierungsmodus für Wiederholungsmessungen mit Prüfgasen verwendet. Wenn ein Testgasgemisch aus verschiedenen Prüfgasen angefertigt wurde, habe ich den Betriebsmodus 3 mit aktivierter Pumpe zur Gasanalyse aus speziell geeigneten gasdichten Beuteln genutzt. Der Betriebsmodus 4 wird zur Analyse der Produktgase des Versuchsfermenters zur biologischen Methanisierung bei Punkt 4c eingesetzt. Die Betriebsmodi 1 und 2 wurden lediglich getestet, aber auf Grund des geringen Gasverbrauchs für die Gasmessungen in dieser Arbeit nicht eingesetzt, da i.d.R. ausreichend Messgas zur Verfügung stand. Unter Punkt 4c wird der Betriebsmodus 3 bezüglich der Injektionsmenge untersucht, da spätere Gasanalysen mit dem Mikro-GC unter Verwendung der Pumpe Abweichungen in der Injektionsmenge aufgezeigt haben. Weil bis zur Gasanalyse der biologischen Methanisierung überwiegend Prüfgas im Kalibrierungsmodus gemessen wurden, sind diese Abweichungen zunächst nicht weiter von Bedeutung.

Die Grafik 4a.7 zeigt die zur Probengasverbrauchsmessung genutzte Messvorrichtung (Glasglocke) mit einer Skala für das Gasvolumen. Im mit Wasser aufgefüllten Zylinder befindet sich ein weiterer Zylinder, der am oberen Ende von einem Gummiring mit Gaszufuhr abgedichtet wird. Diese Messvorrichtung wurde am Probengasauslass des Mikro-GC angeschlossen. Durch Ansteuern der integrierten Vakuumpumpe über einen festgelegten Zeitraum konnte der Probegasverbrauch über die Skala an der Kolonne bestimmt werden. Der innere Zylinder mit Schlauchanschluss steigt mit dem aufgenommenen Gasvolumen in dem äußeren mit Wasser aufgefüllten Zylinder hoch. Das eintretende Gas kann dank einer Rückschlagklappe im Gaseinlass nicht zurückströmen.

Je nach Dauer der Pumpenaktivierung über die Funktion „pump time“ kann die Spüldauer im Betriebsmodus 3 eingestellt werden. Die Funktion „flush time“ in den Modul-Parametern hat keine Auswirkungen auf die geförderte Gasmenge gezeigt. Die Öffnung vom Bypass ist ausgenommen der Betriebsmodi 3 und 4, bei denen der Bypass immer geöffnet ist, durch Service-Parameter festgelegt. Mit aktiver Pumpe im Modus 3 werden 400 ml/min Gas gefördert. Im Modus 4 strömt abhängig vom Probengasdruck bei 0,5 bar 600ml/min Gas durch den Mikro-GC. Bei den Betriebsmodi 1 und 2 mit aktiver Pumpe aber nur sehr kurz geöffnetem Bypass liegt die Probengasmenge bei nur 5-10 Millilitern.



Grafik 4a.7: Bild der Messvorrichtung, um die Menge Gas (am Gasauslass) zu ermitteln, die durch den Mikro-GC strömt. Sie ist eine Gasglocke mit Schlauchanschluss in einem mit Wasser gefüllten Glaszylinder.

4a.4 Notwendige Anpassungen an der Herstellerkonfiguration vom Mikro-GC

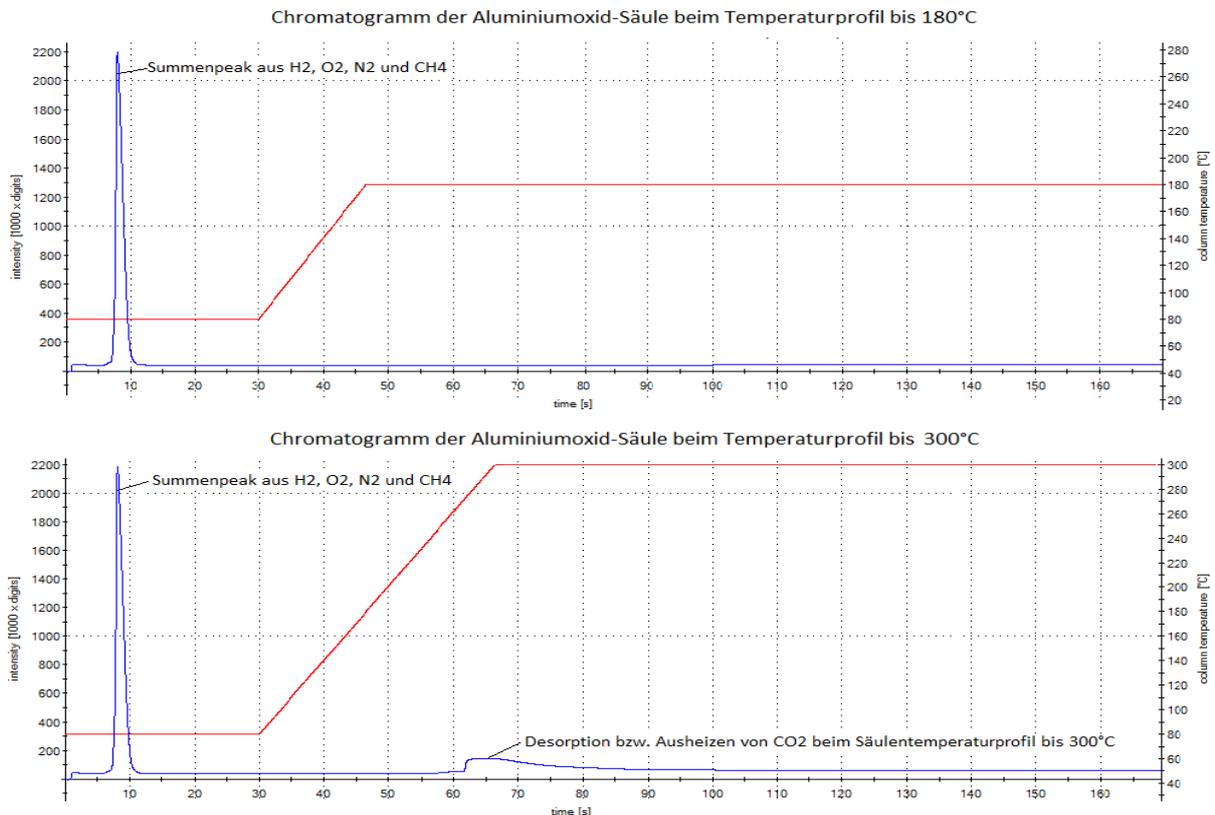
In der ursprünglichen Konfiguration vom Mikro-GC waren vom Hersteller zur Erfüllung der Messziele eine Säule mit einer Packung aus Aluminiumoxid zur Trennung der Kohlenwasserstoffe und ein Molekularsieb zur Trennung von H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 und CO_2 vorgesehen. Die Aluminiumoxid-Säule hat sich in der gewählten Reihenanordnung der Trennsäulen vor dem Molekularsieb jedoch als ungeeignet zur Messung von CO_2 erwiesen und wurde gegen eine gepackte Säule mit dem Adsorbens „HayeSep A“ getauscht. Die einhergehenden Unterschiede der Adsorbentien mit der Elutionsreihenfolge und der Trennbarkeit der Gase wurde bereits bei Punkt 3.3.4 beschrieben.

Mit den folgenden Chromatogrammen und Testmessungen soll veranschaulicht werden, warum die Anpassung des Trennsäulenaustausches veranlasst wurde. Es wird aufgezeigt, dass eine CO_2 -Messung mit Aluminiumoxid als erste Trennsäule nur unzureichend bei zu hohen maximalen Säulentemperaturen möglich war.

Zudem ist in der ursprünglichen Herstellerkonfiguration vom Mikro-GC eine Podestbildung zwischen H_2 und O_2 auf der Basislinie aufgetreten. Dies führte zu Problemen bei der Basislinienzuweisung mit der Bedienungssoftware zur quantitativen Auswertung der H_2 - und O_2 -Peakflächen. Diese Thematik wird bei Punkt 4a.4.2 behandelt.

4a.4.1 Die Begründung zum notwendigen Austausch der Aluminiumoxid-Trennsäule

In den folgenden Chromatogrammen wird ein Vergleich der CO_2 -Messung mit zwei Säulentemperaturen bei $180^\circ C$ und $300^\circ C$ auf der Aluminiumoxid-Trennsäule bei sonst gleichen Einstellungen gezeigt. Dieser beweist, dass eine Messung von CO_2 mit der Aluminiumoxid-Trennsäule erst bei sehr hohen Temperaturen ab ca. $250^\circ C$ möglich war. Zudem wird aufgezeigt, dass auch bei maximalen $300^\circ C$ auf der Aluminiumoxid-Säule die CO_2 -Messung mit dem Mikro-GC nur unzureichend funktioniert hat und daher ein Austausch der Trennsäule notwendig war.



Grafik 4a.8: Chromatogramme der Aluminiumoxid-Trennsäule bei Säulentemperaturen bis $180^\circ C$ und $300^\circ C$ um aufzuzeigen, dass eine Desorption bzw. ein Ausheizen von CO_2 erst ab etwa $250^\circ C$ eintritt

Die Grafik zeigt einen Vergleich zweier Chromatogramme auf der Aluminiumoxid-Trennsäule, bei der Analyse eines Prüfgases aus 200ppm H_2 , 45 Vol.-% CO_2 , Rest CH_4 . Das Gas wurde in einen gasdichten Beutel umgefüllt weshalb zusätzlich O_2 und N_2 in kleinen Mengen enthalten sind. Gemessen wurde im Betriebsmodus 3 mit aktiver Pumpe. Das Temperaturprofil ist einmal bis maximal $180^\circ C$ und zum Vergleich bis $300^\circ C$ bei sonst gleichen Parametern eingestellt worden. Da die genannten Gase auf der Aluminiumoxid-Trennsäule nicht retardiert werden, ist nur ein großer Summenpeak zu erkennen, in dem alle Gase bis auf CO_2 enthalten sind. Das CO_2 wird vom Aluminiumoxid adsorbiert und kann erst bei sehr hoher Säulentemperatur von hier $300^\circ C$ ausgeheizt werden. Dies zeigt ein langgezogener Basislinienanstieg ab der 62. Sekunde, welcher bei $180^\circ C$ nicht auftritt.

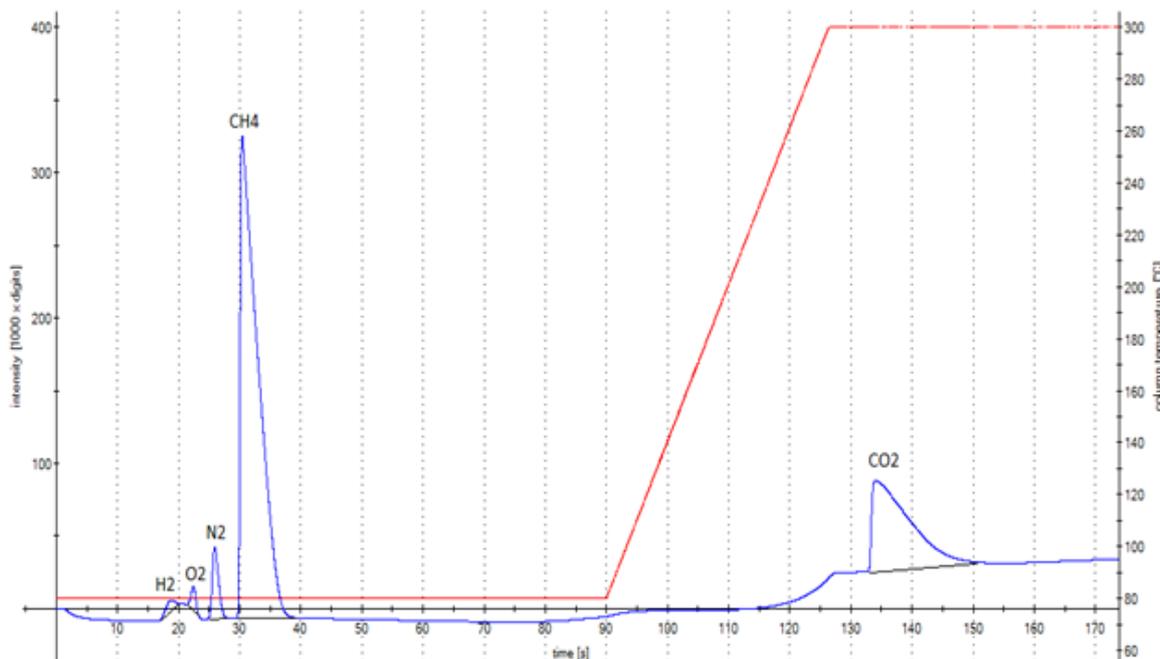
Die Grafik 4a.8 zeigt zunächst zwei Chromatogramme der ersten Aluminiumoxid-Säule bei Säulentemperaturprofilen bis 180°C und 300°C bei sonst identischen Einstellungen im Vergleich. Die Grafiken 4a.9 und 4a.10 zeigen den zweiten Teil der beiden Gasmessungen mit der Auftrennung der Gasbestandteile auf dem Molekularsieb.

Es wurde ein Prüfgas mit 200ppm H₂, 45 Vol.-% CO₂, Rest CH₄ gemessen. Dieses wurde in einen gasdichten Beutel umgefüllt, weshalb zudem etwas O₂ und N₂ in dem Gasgemisch enthalten sind. Die exakte Gaszusammensetzung ist für die hiesige Betrachtung zur CO₂-Messung mit der Aluminiumoxid-Trennsäule nicht von Bedeutung.

Die Grafik 4a.8 zeigt auf der Ordinate den Flächenwert der Peaks und auf der horizontalen Achse die Zeit. Bei ca. 10 Sekunden ist zunächst der Injektionspeak zu erkennen. Er wird auch Durchbruchfront genannt und bildet in diesem Fall fast die kompletten Probenbestandteile ausgenommen von CO₂ ab. Die genannten Gase werden auf der Aluminiumoxid-Säule nicht retardiert. Die 10 Sekunden entsprechen ungefähr der Totzeit des ersten Systems. Die rote Linie zeigt den Verlauf vom eingestellten Temperaturprofil. Durch die Ventilumschaltung zur Injektion auf die Molsieb-Säule kommt es zum Beginn der Messungen zu einem kleinen Anstieg der Basislinie. Dieser entsteht durch eine Flussänderung vom Trägergas. Durch den Basislinienanstieg kann der Zeitpunkt der Ventilumschaltung aus dem Chromatogramm abgelesen werden. Der fortwährende kleine Anstieg der Basislinie bedeutet, dass die Ventilumschaltung über die ganze Messung beibehalten wurde, um das CO₂ auf das Molsieb leiten zu können.

Nach 60 Sekunden ist in der Messung bis zu 300°C ein deutlicher Anstieg der Basislinie zu erkennen, der sich lange fortführt. Dieser Anstieg ist ein langsamer Desorptionsvorhang von CO₂, welcher erst ab einer Temperatur von etwa 250°C einsetzt und in dem Temperaturprofil bis 180°C nicht auftritt. Beide Messungen sind zeitlich in den Chromatogrammen mit ungefähr 170 Sekunden dargestellt, weil zur besseren Übersicht in der Grafik 4a.8 nur ein Ausschnitt der Messungen gezeigt ist. Die Analysenzeit lag bei 5 Minuten, um eine denkbare spätere Elution von CO₂ bei 180°C ausschließen zu können. Die Grafik 4a.9 zeigt den zweiten Teil der Testmessung bis 300°C auf der Aluminiumoxid-Trennsäule mit der Auftrennung der Gase auf der Molekularsieb-Trennsäule.

Das Chromatogramm der Molsieb-Trennsäule bis 300°C und bis ebenfalls 300°C auf der vorgeschalteten Aluminiumoxid-Trennsäule



Grafik 4a.9: Das Chromatogramm der Molekularsieb-Trennsäule bei 300°C auf der Aluminiumoxid-Trennsäule. Beachten: Reihenschaltung der beiden Mikro-GC Trennsäulen und -Detektoren, zuerst die Aluminiumoxid-Säule bei 300°C. Zu sehen ist das Chromatogramm der nachgeschalteten Molsieb-Säule bei ebenfalls 300°C.

Die Grafik zeigt die Auftrennung der beschriebenen Gase entsprechend der Elutionsreihenfolge vom Molekularsieb, welche bei Punkt 3.3.4 erklärt wurde. Das Chromatogramm ist bei der Messung bis 300°C auf der Aluminiumoxid-Trennsäule entstanden. Das Molekularsieb wurde bei beiden Temperaturen bis 180°C und 300°C auf der Aluminiumoxid-Trennsäule ebenfalls bis auf 300°C aufgeheizt. Dies war notwendig, weil das CO₂ eine starke Bindung mit Molekularsieben eingeht. Das Molsieb muss stark aufgeheizt werden, damit ein akzeptabler CO₂-Peak mit einer schon hohen Retentionszeit von hier 134 Sekunden möglich ist. Andernfalls würde u.a. ein flacherer CO₂-Peak mit stärkerem „Tailing“ bei einer noch höheren Retentionszeit entstehen.

Die Grafik 4a.9 zeigt die Einstellungen bei denen eine CO₂-Messung bzw. ein CO₂-Peak bei Temperaturprofilen bis 300°C auf beiden Trennsäulen möglich war. Im Regelfall sollte CO₂ generell nicht auf Molekularsieben gemessen werden, da eine Verdrängungsdesorption die Messung der übrigen Gase negativ beeinflusst, wie bei Punkt 3.3.7 beschrieben wurde. Nur mit hohen Temperaturen kann vermieden werden, dass die Molsieb-Säule mit CO₂ belegt ist und die aktiven Zentren vom Molsieb zur Trennung der übrigen Gase belegt sind.

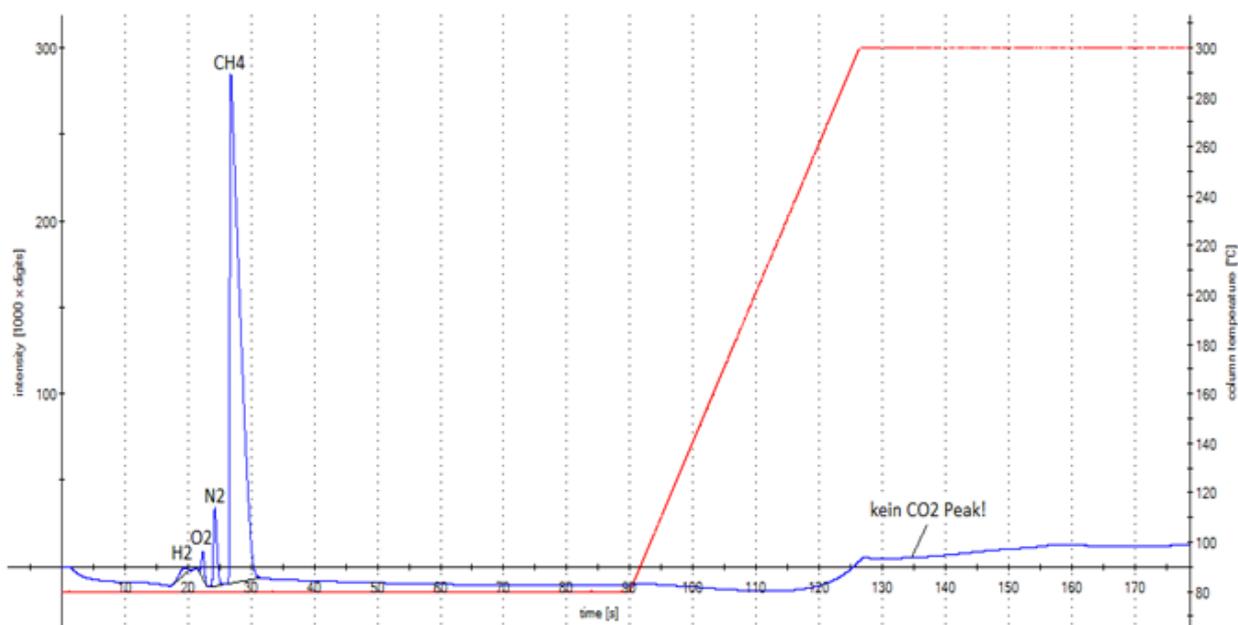
Nach 120 Sekunden und dem Erreichen von ca. 260°C setzt auf dem Molsieb ein sprunghafter Basislinienanstieg ein. Die Höhe dieses Anstiegs ist ein Anhaltspunkt für den Besetzungsgrad der aktiven Zentren vom Molsieb mit Gasen wie H₂O und CO₂. Es handelt sich um kein Säulenbluten, sondern um das Ausheizen von Anlagerungen auf der Säule aus vorherigen Messungen. Ist der Basislinienanstieg ausgeprägt, wird die Trennleistung der Säule für alle Gase schlechter und die Retentionszeiten verkürzen sich. Durch die starke Bindungsaffinität von CO₂ zur Molsieb-Säule und fehlende Alternativen der CO₂-Messung auf der ersten Trennsäule, musste die Säule trotz der 300°C innerhalb einer Messung zusätzlich konditioniert werden. Das Molsieb wird dann über einen Zeitraum von über 2 Stunden auf 300°C aufgeheizt. Die Auswirkung einer Konditionierung wird bei Punkt 4b beschrieben.

Zudem war eine Temperatursteigerung mit 6°C/s von 80°C bis 300°C auf beiden Trennsäulen notwendig, um eine weitere Bandenverbreiterung vom CO₂-Peak zu vermeiden. Das CO₂ musste möglichst schlagartig von den Säulen desorbiert bzw. geheizt werden, damit es nicht gestreut wird. Der CO₂-Peak ist ansonsten noch flacher und breiter ausgefallen, was die genaue Basislinienzuweisung zur quantitativen Flächenauswertung des CO₂-Peaks erschwert. Der starke Temperaturanstieg bedeutet hohe thermische Materialspannungen und Risiken wie Risse im Säulenmaterial. Daher habe ich eine relativ hohe Ausgangstemperatur der Säulen mit 80°C gewählt bei der die Trennung von H₂, O₂, N₂ und CH₄ noch gelingt. Der H₂- und O₂-Peak sind bei 80°C noch ausreichend getrennt.

Der H₂-Peak ist mit etwa 200ppm und dem auftretenden Podest zwischen H₂ und O₂ relativ schwer auszumachen, weshalb ich die Peakflächen jeweils durch eine schwarze Linie abgegrenzt habe. Bei der quantitativen Auswertung traten bei der automatischen Peakerkennung und Basislinienzuweisung in der Bedienungssoftware vom Mikro-GC Probleme auf, die durch das Podest zwischen H₂ und O₂ entstehen und bei Punkt 4a.4.2 beschrieben werden.

Die Grafik 4a.10 zeigt den zweiten Teil der Messung bis 180°C auf der Aluminiumoxid-Trennsäule mit Trennung der Gase auf dem Molsieb. Bei 180°C auf der Aluminiumoxid-Trennsäule entsteht bei gleichen Einstellungen auf dem Molsieb wie zuvor, verglichen zur Messung aus der Grafik 4.9, nun kein CO₂-Peak mehr.

Das Chromatogramm der Molsieb-Säule bis 300°C und bis 180°C auf der vorgeschalteten Aluminiumoxid-Trennsäule



Grafik 4a.10: Das Chromatogramm der Molekularsieb-Trennsäule bei 180°C auf der Aluminiumoxid-Trennsäule

Die Grafik zeigt eine Gasmessung bei gleichen Einstellungen wie zuvor in der Grafik 4a.9 mit dem einzigen Unterschied, dass die erste Aluminiumoxid-Trennsäule nur bis 180°C anstatt bis 300°C aufgeheizt wurde. Man erkennt, dass kein CO₂-Peak mehr vorhanden ist. Das CO₂ konnte demnach bei 180°C nicht von der Aluminiumoxid-Trennsäule desorbiert werden.

Das Chromatogramm in der Grafik 4a.10 zeigt den zweiten Teil der Testmessung bis 180°C auf der Aluminiumoxid-Trennsäule mit der Auftrennung der Gase auf dem Molsieb. Zuerst fällt auf, dass der CO₂-Peak nicht mehr auftritt. Der einzige Unterschied zwischen den Testmessungen aus den Grafiken 4a.9 und 4a.10 ist das Temperaturprofil bis 180°C bzw. 300°C auf der Aluminiumoxid-Säule. Der Vergleich beweist, dass es sich beim Basislinienanstieg in der Grafik 4a.8 (unten) auf der Aluminiumoxid-Säule ab der 62. Sekunde um ein Ausheizen von CO₂ handelt.

Man erkennt bereits in der Grafik 4a.8 aus den Chromatogrammen der Aluminiumoxid-Säule in der Messung bis 180°C im Vergleich zu 300°C keinen deutlichen Basislinienanstieg. Dies ließ bereits vermuten, dass CO₂ bei 180°C nicht desorbiert werden kann und daher kein CO₂ Peak auf dem nachgeschalteten Molsieb entsteht. Dieses Verhalten war kein Zufall und wurde durch Wiederholungsmessungen überprüft. Zudem ergab eine Testmessung bei 250°C auf der Aluminiumoxid-Säule einen kleineren CO₂-Peak auf dem Molsieb. Wie zu erwarten war, wird bei 250°C das CO₂ unvollständig desorbiert. Eine Testmessung bei 250°C habe ich dem Anhang 4a.4 beigefügt.

Vergleicht man die Chromatogramme der Grafiken 4a.10 und 4a.9 lässt sich zudem erkennen, dass sich die Säulen im Bezug auf die Retention der Probenkomponenten gegenseitig beeinflussen. Bei genauem Hinsehen fällt auf, dass die Retentionszeiten bei 180°C gegenüber 300°C auf der Aluminiumoxid-Trennsäule auf der Molsieb-Säule verkürzt sind. Die Retentionszeit hat sich trotz gleicher Bedingungen auf dem Molsieb verkürzt. Der CH₄-Peak eluiert z.B. bereits nach etwa 27 Sekunden anstatt den 30 Sekunden zuvor. Dies ist mit der Viskosität der Gase und deren Einfluss auf den Trägergasfluss zu erklären. Durch die Temperaturabsenkung auf der Aluminiumoxid-Trennsäule auf 180°C nimmt der Trägergasfluss zu, da die Gasviskosität mit der Temperaturabnahme sinkt.

Der beschriebene temperaturabhängige Desorptionsvorgang von CO₂ auf der Aluminiumoxid-Trennsäule war in der ursprünglichen Herstellerkonfiguration der Trennsäulen vom Mikro-GC nicht vorgesehen. Das CO₂ sollte, ohne eine Wechselwirkung mit der Aluminiumoxid-Trennsäule einzugehen, zusammen mit den Gasen H₂, O₂, N₂ und CH₄ in der Durchbruchfront enthalten sein. Durch die Vorlage der beschriebenen Messergebnisse konnte ich in einer frühen Service-Schulung zum Mikro-GC mit einem Techniker der Firma SLS-MT das Gegenteil beweisen.

In der Applikations-Gasmatrix im Anhang 1.3 wurde von der Firma SLS-MT angedeutet, dass die CO₂-Messung mit dem Mikro-GC „nur eingeschränkt möglich“ ist. Dies bezog sich jedoch auf die Annahme der Möglichkeit einer CO₂-Messung mit der Molsieb-Säule. Molsiebe sind unempfindlich gegenüber hohen Temperaturen über 300°C. Weshalb eine CO₂-Messung mit dem Molsieb bei einem Temperaturprofil bis 300°C grundsätzlich denkbar ist.

Entstehende Nachteile wie die beschriebene Verdrängungsdesorption und Schwankungen der Retentionszeiten der Gase, hätte man durch regelmäßige Konditionierungen vom Molsieb bei einer Säulentemperatur von 300°C für etwa 2 Stunden entgegenwirken können. Das CO₂ wird jedoch mit einer zu hohen Adsorptionenthalpie an das Aluminiumoxid gebunden und kann nur auf das Molsieb geleitet werden, wenn eine Temperatur ab etwa 250°C eingestellt wird, um es ausheizen zu können, was diese Voraussetzungen grundlegend ändert.

Die Temperaturen der Aluminiumoxid-Trennsäule lagen zur CO₂-Messung mit 250-300°C in einem Bereich in dem Aluminiumoxid degeneriert und die Eigenschaft zur Trennung von Kohlenwasserstoffen auf Dauer verloren geht. Im Anhang 3.4.3 gibt die Firma SLS-MT in ihrer Trennsäulen-Broschüre eine maximale Temperatur von 250°C für die Aluminiumoxid-Säule an. Diese mit 300°C betreiben zu können, war ein Fehler in den Service-Parametern vom Mikro-GC, die durch den Hersteller definiert sind. Im Anhang 4a.1 sieht man in den Modul-Parametern vom Mikro-GC den Reiter „Service Säule 1“. Hier wurde die maximale Temperatur der ersten Aluminiumoxid-Säule mit 300°C durch den Hersteller entsprechend falsch definiert bzw. eingetragen.

Die Aluminiumoxid-Säule hätte zum Ausheizen von CO₂ und dessen Weiterleitung zur Messung mit dem Molsieb bei Temperaturen <250°C im physikalischen Grenzbereich des Materials betrieben werden müssen. Langfristig ist ein Degenerieren vom Aluminiumoxid die Folge, wodurch die erste Säule ohne eine Funktion wäre. Zudem hätte sich die Trennung der Erdgasbestandteile auf der Aluminiumoxidsäule mit dem langen Ausheizvorgang vom CO₂ überschritten. Die Desorption von CO₂ in der Grafik 4a.8 betrug bei 300°C gemäß der Dauer vom Anstieg auf der Basislinien 35 Sekunden. In dem Zeitraum würden die für die Messziele relevanten Erdgasbestandteile wie Ethan oder Propan eluieren und sich mit dem CO₂ vermengen.

Eine Messung der höheren Kohlenwasserstoffe wäre demnach nur bei niedrigeren Temperaturen und somit hohen Retentionszeiten mit der Aluminiumoxid-Trennsäule möglich gewesen ohne eine gleichzeitige Messung von CO₂ auf dem Molsieb durch Ausheizen zu ermöglichen.

Die Möglichkeit zur gleichzeitigen Analyse aller für die Messziele relevanten Gase ist jedoch ein erklärtes Ziel der Arbeit. Der Säulenwechsel mit dem Adsorbens „HayeSep A“ ergibt gegenüber Aluminiumoxid kaum Nachteile. Aus dem Vergleich der Elutionsreihenfolgen beider Adsorbentien (siehe Grafik 3.9) geht hervor, dass auf „HayeSep A“ gegenüber Aluminiumoxid lediglich die hohen Kohlenwasserstoffe Propen und Buten nicht getrennt werden können. Zudem können die in der ursprünglichen Applikations-Gasmatrix vom Mikro GC in der Tabelle 1.1 aufgeführten Butan- und Buten-Isomere nicht mehr unterschieden werden. Da Erdgaszusammensetzungen aber im Wesentlichen Ethan, Propan und Butan enthalten, ergibt sich nur der Nachteil, dass auf „HayeSep A“ die Unterscheidung der Butan-Isomere nicht möglich ist. Dem gegenüber hat die Möglichkeit zur CO₂-Messung auf dem Adsorbens „HayeSep A“ eine klare Priorität. Zudem kann als weiterer wesentlicher Vorteil CH₄ in Ergänzung zur Messung über das Molsieb getrennt werden. Das in Biogasen dominierende CH₄ kann somit zur Sicherheit und Vergleichbarkeit einer Gasmessung über beide Trennsäulen bestimmt werden.

Bisher nicht angesprochen wurde der Nachteil der schlechten CO₂-Messgenauigkeit mit der Aluminiumoxid-Säule. Die Bindungsstärke von CO₂ auf Aluminiumoxid liegt im Bereich einer Chemisorption (siehe Punkt 3.3.5). Diese war bei Säulentemperaturen ab 250°C zwar reversibel, ist mit dem Verteilungsgleichgewicht einer Probe bei einer Physisorption zwischen der stationären- und mobilen Phase aber nicht vergleichbar. Durch die komplette Adsorption von CO₂ auf Aluminiumoxid und das notwendige Ausheizen zur Weiterleitung auf das Molsieb handelt es sich um keinen natürlichen Retentionsvorgang einer Probe. Die ausgeheizte Menge vom CO₂ ist abhängig von der Temperatur auf der Aluminiumoxid-Trennsäule. Somit ist eine quantitative Auswertung vom CO₂-Peak auf der Molsieb-Säule fehlerbehaftet. Die Reproduzierbarkeit des Desorptionsvorganges von CO₂ auf Aluminiumoxid ist mit einer natürlichen Probenretention, die erst auf dem Molsieb erfolgt, nicht mehr vergleichbar.

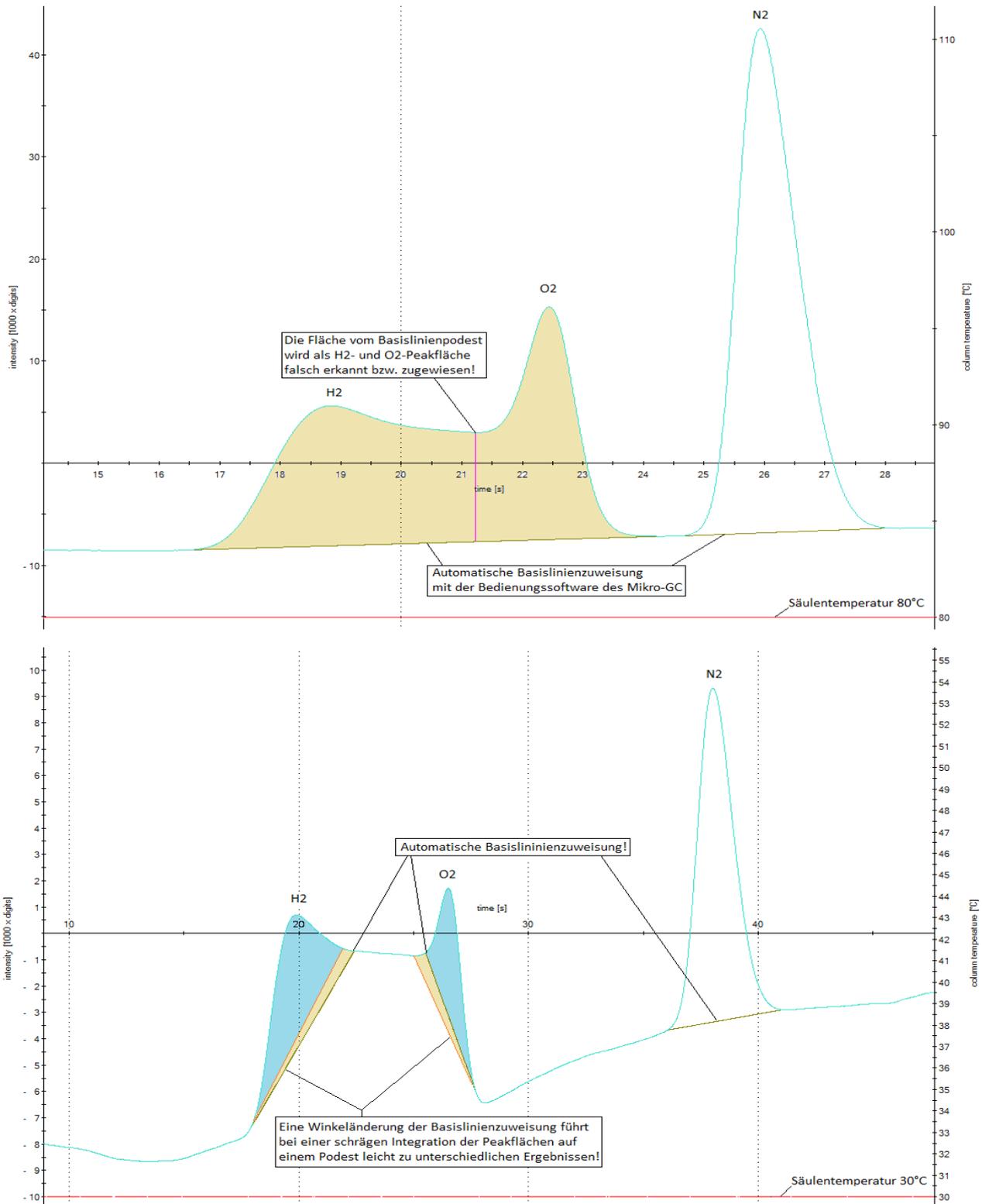
Durch die Vorlage der beschriebenen Messergebnisse konnte ich in einer frühen Service-Schulung zum Mikro-GC mit einem Techniker der Firma SLS-MT die fehlerhafte Konfiguration vom Mikro-GC für Gaszusammensetzungen mit CO₂ besprechen. Die CO₂-Messung ist zur Analyse von Biogaszusammensetzungen unabdingbar. Der Auftrag des Mikro-GC beinhaltete als primäres Ziel die Messung von Biogasen. Der Hersteller SLS-MT hat die Kosten für den Austausch der Trennsäule mit dem Adsorbens Aluminiumoxid gegen „HayeSep A“ anstandslos übernommen.

4a.4.2 Die Begründung zur notwendigen Optimierung von einem Mikro-WLD

Mit dem ursprünglichen Mikro-WLD von der Molsieb-Säule kam es zu einer Podestbildung zwischen H₂ und O₂ auf der Basislinie. Dies könnte durch den Austausch des Mikro-WLD gegen eine Neuentwicklung behoben werden. Der neue Mikro-WLD verfügt über eine Glaspasivierung am Heizdraht, wodurch eine Podestbildung zwischen H₂ und O₂ nicht mehr aufgetreten ist. Dies lässt auf eine katalytische Reaktion von H₂ mit dem Heizdrahtmaterial des ursprünglichen Mikro-WLD aus Gold schließen, bei der freigesetzte Wärme zu einem Anstieg der Basislinie führte.

Die Auswertung der H₂- und O₂-Peakflächen zur quantitativen Analyse bereitete insbesondere im Bereich kleiner Konzentrationen von H₂ bis etwa 5000 ppm Probleme. Bei der automatischen Peakerkennung und Zuweisung der Basislinie mit der Bedienungssoftware vom Mikro-GC entstanden durch das Podest zwischen H₂ und O₂ Fehler bei der Integration der Peakflächen. Die folgenden Chromatogramme in der Grafik 4a.11 zeigen diese Messfehler auf. Zunächst habe ich wie zuvor unter Punkt 4a.4.1 ein Prüfgas aus 200ppm H₂, 45 Vol.-% CO₂, Rest CH₄ verwendet, welches durch das Abfüllen in einen Gasbeutel zudem etwas O₂ und N₂ beinhaltet. Das obere Chromatogramm in der Grafik 4a.11 zeigt die gleiche Gasmessung wie das Chromatogramm aus der Grafik 4a.9 aber in Nahaufnahme zur besseren Darstellung vom H₂ und O₂-Peak und der Podestbildung.

Damit der H₂-Peak deutlicher auf dem entstandenen Podest zu erkennen ist, wurde im unteren Chromatogramm in der Grafik 4a.11 ein weiteres Gasgemisch mit etwas H₂-Reingas angefertigt und gemessen. Diese Gasmessung ist ebenfalls mit einer Nahaufnahme vom H₂, O₂ und N₂-Peak aus dem Chromatogramm dargestellt.



Grafik 4a.11: Mögliche H₂- und O₂-Messfehler durch ein Basislinienpodest vom Mikro-WLD auf dem Molsieb

Es sind mögliche H₂- und O₂-Messfehler im unteren Messbereich durch ein Basislinienpodest mit dem Mikro-WLD auf dem Molsieb dargestellt. Durch Glaspassivierung des Heizdrahtes des WLD in der Werkstatt der Firma SLS-MT wurde dies behoben. In den Chromatogrammen des neuen WLD wurden separate H₂- und O₂-Peaks ohne Podest wie in der Grafik 4a.4 sichtbar. Die Anregung zur Glaspassivierung vom WLD geschah aufgrund der vorliegenden Messungen und aufgrund eines eingetreten Defektes (Basisliniendrift) vom vorherigen WLD.

Die zwei Chromatogramme zeigen jeweils mit Nahaufnahmen die H₂-, O₂- und N₂-Peaks auf dem Molsieb. Die obere Messung zeigt einen Ausschnitt des Chromatogramms aus der Grafik 4a.9 mit dem zuvor unter Punkt 4a.4.1 verwendetem Gasgemisch. In der unteren Gasmessung habe ich den H₂-Anteil im Gasgemisch durch Zufuhr von H₂-Reingas erhöht. Zudem habe ich 30°C Starttemperatur der Säule gegenüber den 80°C zuvor eingestellt. Dies verbessert die Trennung der Peaks und die Retentionszeiten steigen. Die Podestbildung zwischen dem H₂- und O₂-Peak ist bei 30°C Starttemperatur auf der Molsieb-Säule mit dem höheren H₂-Anteil im Gasgemisch besser zu erkennen, was eine detaillierte Fehleranalyse zulässt.

Beide Nahaufnahmen der Chromatogramme aus den Testmessungen in der Grafik 4a.11 zeigen zwei grundsätzlich verschiedene Messfehler, die durch eine fehlerhafte Auswertung der H₂- und O₂-Peakflächen mit der Bedienungssoftware entstehen. Die Nahaufnahmen zeigen Chromatogramme nach einer automatischen Peakerkennung und Basislinienzuweisung mit der Bedienungssoftware vom Mikro-GC. Die Peaks werden dann in Hellblau anstatt Blau dargestellt. Die mit der Bedienungssoftware automatisch erstellte Basislinie der Peaks ist in der Farbe Hellgrün gezeichnet. Die von der Software berechneten H₂- und O₂-Peakflächen habe ich zusätzlich farblich markiert.

Der H₂-Peak ist bei ca. 200 ppm im oberen Chromatogramm in der Grafik 4a.11 auf dem Podest schwer sichtbar. Ähnliches gilt für die automatische Basislinienzuweisung vom H₂- und O₂-Peak mit der Bedienungssoftware vom Mikro-GC. Die H₂- und O₂-Peakflächen werden mit einem großen Messfehler falsch zugewiesen. Die ganze Fläche vom Basislinienpodest wird fälschlicherweise von der Software als H₂- und O₂-Peakfläche deklariert. Beide Peaks werden als ein nur zum Teil getrennter Summenpeak erfasst, obwohl sie eigentlich nur durch das entstandene Podest verbunden sind. Die von der Software integrierte Peakfläche habe ich dementsprechend farblich markiert. **Aus der nachfolgenden Grafik 4a.12 geht eindeutig hervor, dass es sich nicht um einen Summenpeak handelt.** Es ist eine Gasmessung mit klar getrennten H₂- und O₂-Peaks auf dem Basislinienpodest im mittleren Messbereich dargestellt. Die Peaks sind schräg am Basislinienpodest angelagert und getrennt und somit kein Summenpeak.

Eine quantitative H₂- und O₂-Analyse über die Auswertung der Peakflächen wäre bei Konzentrationen im unteren ppm-Bereich entsprechend stark fehlerbehaftet. Zudem kann mit dem Podest auch die quantitative Analyse von H₂ und O₂ über die Peakhöhe nicht als Alternative verwendet werden, obwohl kleine Gaskonzentrationen gut mit der Peakhöhe skalieren (lineare Abhängigkeit). Die Auftrennung vom H₂- und O₂-Peak wird von der Software mit einer roten vertikalen Linie bei etwa 21 Sekunden am niedrigsten Punkt auf dem Podest angezeigt.

Ein abrupter Basislinienanstieg z.B. bei Druckschwankungen vom Trägergas führt gelegentlich zu einem Fehler bei der Auswertung von einem Chromatogramm mit der Software. Diese vermutet schnell Peaks, obwohl es sich nur um Schwankungen auf der Basislinie handeln kann. Insbesondere kleine Peaks oder Gaskonzentrationen sollen im Idealfall von der Software im Chromatogramm der Gasmessung erkannt werden. Hierfür können Vorgaben wie „minimum high of peak“ durch das Erstellen einer Peaksektion genutzt werden. Durch Peaksektionen kann man in einem Chromatogramm eine gewünschte Anzahl von Zeitabschnitten mit unterschiedlichen Vorgaben definieren. Es kann so vermieden werden, dass kleinere Ausschläge der Basislinie von der Software als Peak erkannt werden. Ein Bildausschnitt der Einstellungsmöglichkeiten mit Peaksektionen ist in dem Anhang 4a.1 beigefügt. Die Vorgabe „minimum high of peak“ ist im jeweiligen Zeitabschnitt niedrig, indem ein entsprechend kleiner Peak eluiert. Das Vergrößern von Chromatogrammen mit einer Sichtkontrolle erlaubt es ggf. vorhandene kleine Peaks zu erkennen. Durch das Erstellen von Peaksektionen können somit auch kleine Peakflächen ausgewertet werden.

Für das Basislinienpodest bietet die Bedienungssoftware aber keine Einstellungsmöglichkeit, die verhindert, dass die gesamte Fläche vom Podest als Peakfläche erkannt wird. Im Bereich einer H₂-Konzentration von ca. 200ppm grenzt sich der H₂-Peak zu wenig vom Podest ab. Durch die größte Differenz in der Wärmeleitfähigkeit zu Argon kann H₂ mit dem Mikro-GC eigentlich mit einer sehr hohen Empfindlichkeit detektiert werden. Das Basislinienpodest machte diese positive Eigenschaft jedoch zunichte. Erst bei H₂-Konzentrationen über 200 ppm bildet sich ein seitlich ans Podest gelagerter H₂-Peak mit einer ausgeprägten Amplitude aus. Im unteren Chromatogramm der Grafik 4a.11 wird deutlich, dass die H₂- und O₂-Peakflächen nun ohne die Fläche vom Basislinienpodest von der Software erkannt werden. Es tritt jedoch ein weiterer Fehler bei der Integration der Peakflächen auf.

Im unteren Chromatogramm in der Grafik 4a.11 werden die H₂- und O₂-Peakflächen von der Software bei höherer H₂-Konzentration im Gasgemisch vom Basislinienpodest richtig unterschieden. Die H₂- und O₂-Peakflächen werden aber noch ungenau zugewiesen, auch wenn der auftretende Messfehler verglichen zu vorher deutlich kleiner ist.

Mit den geschilderten Peaksektionen kann eine automatische Integration der Peakflächen mit der Software durch eine Anpassung von Start- und Endwinkeln („angles to detect start/end of peak“) eines Peaks optimiert werden. Ein Anstieg der Basislinie wird beim Erreichen eines in einer Peaksektion festgelegten Winkels von der Software als Peakstart identifiziert. Gleiches gilt für das Peakende. Die Integration der Peakfläche wird mit der Zuweisung einer Basislinie durch die Start- und Endwinkel festgelegt. Die Abgrenzung einer Peakfläche wird von der Software mit

einer Fortsetzung der eigentlichen Basislinie in der Farbe Hellgrün gekennzeichnet. Peakformen wie „Tailing“ können zur Integration der Peakfläche über Änderungen der Start- und Endwinkel eines Peaks optimiert werden. Bei idealen Peakformen ist die Flächenintegration von Peaks durch die Software auch ohne Anpassungen genau.

Ein durch eine ungenaue Basislinienzuweisung entstandener Messfehler ist immer von der gesamten Peakfläche abhängig und fällt entsprechend bei großen Gaskonzentrationen klein aus.

Die Schräglage der H₂- und O₂-Peaks auf dem Podest bewirkt ein im Verhältnis zur Peakfläche großen Kontakt zur Basislinie. Die hellgrünen Basislinien zur Abgrenzung der H₂- und O₂-Peakflächen von der Podestfläche sind etwa so lang wie die Basislinienzuweisung vom eindeutig größeren N₂-Peak. Dies bedeutet einen starken Einfluss der Start- und Endwinkel bei der Basislinienzuweisung auf die berechneten Peakflächen. Damit die Peakflächen genau integriert werden, müssen die Start- und Endwinkel zur Peakerkennung manuell durch Erstellen einer Peaksektion an die jeweilig in einer Messung unterschiedlich auftretende Schräglage angepasst werden.

Die Ausprägung vom entstandenen Podest zwischen H₂ und O₂ war nicht stabil und bildete verschiedene Formen. Somit veränderte sich auch die Schräglage der H₂- und O₂-Peaks auf dem Podest und der ideale Start- und Endwinkel zur genauen Integration der Peakflächen. Damit die Peakflächen von H₂ und O₂ noch genau integriert werden konnten, musste für jede Messung eine Korrektur der automatischen Basislinienzuweisung vorgenommen werden. Ansonsten wäre der Messfehler bei niedrigen H₂- und O₂-Konzentrationen durch einen großen Einfluss auf die Peakfläche zu hoch. Die mögliche Auswirkung einer kleinen Änderung der Start- und Endwinkel bei der Basislinienzuweisung zur Berechnung der H₂- und O₂-Peakflächen habe ich in der Grafik 4a.11 eingezeichnet.

Die von der Software im unteren Chromatogramm der Grafik 4a.11 gezeichneten H₂- und O₂-Peakflächen sind mit den hellgrünen Basislinien gekennzeichnet. Zusätzlich habe ich zwei weitere Basislinien mit einem geänderten Winkel orange gezeichnet und die alternative resultierende Peakfläche gelb markiert. Es wird deutlich, dass eine kleine Änderung vom Start- und Endwinkel zu einer deutlichen Änderung der Peakflächen von H₂ und O₂ führt.

Bei hohen Gaskonzentrationen von H₂ und O₂ ab etwa 1 Vol.-% im Gasgemisch war der beschriebene Messfehler bei der Integration der Peakflächen weniger ausschlaggebend. Bei einer Konzentrationszunahme der Gase steigt die Peakhöhe gegenüber der -breite überproportional an und eine Änderung der Peakfläche durch eine ungenaue Basislinienzuweisung führt zu einem noch tolerierbaren Messfehler.

Gerade H₂-Konzentrationen unter 1 Vol.-% kommen in Biogaszusammensetzungen jedoch oft vor. Der Mikro-GC wurde eigens zur H₂-Messung mit dem Trägergas Argon ausgestattet. Die übrigen für die Messziele relevanten Gase hätten durch eine größere Wärmeleitfähigkeitsdifferenz zum Trägergas Helium mit besserer Empfindlichkeit gemessen werden können. Für die Verwendung des Mikro-GC für Gasmessungen am Forschungsprojekt zur biologischen Methanisierung ist es ebenfalls wichtig, H₂ über den ganzen Messbereich quantifizieren zu können. Der Austausch des Mikro-WLD von der Molsieb-Säule war daher notwendig.

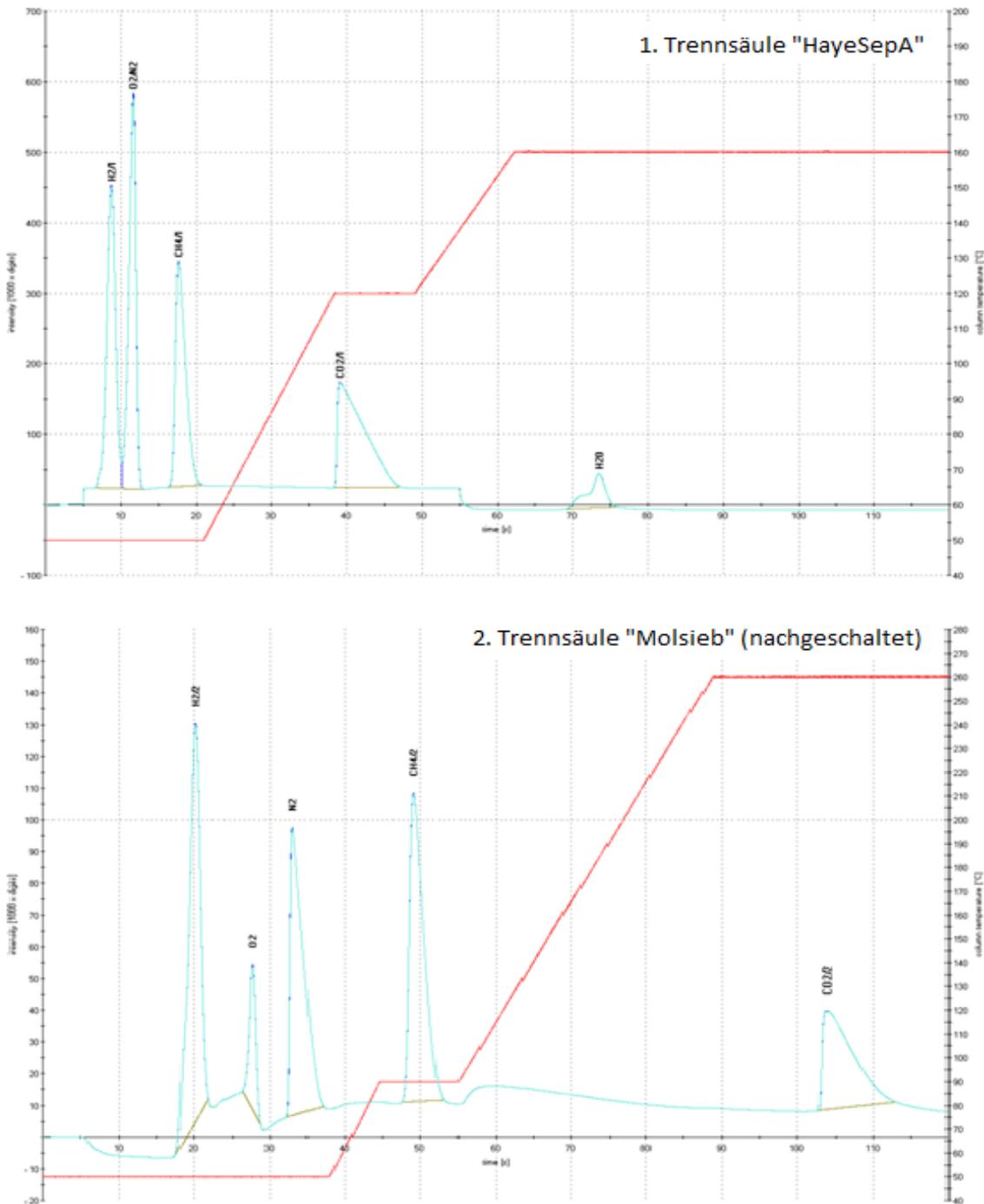
Der neue Mikro-WLD verfügt über eine Passivierung aus Glas am Heizdraht. Durch die schützende Glasschicht um das Heizdrahtmaterial kann eine ungewollte chemische Reaktion durch Gaskontakt nicht entstehen. Die störende entstandene Podestbildung auf der Basislinie wurde mit dem neuen Mikro-WLD behoben. Die Testmessung der Trägergasdruckvariation in der Grafik 4a.4 zeigt Chromatogramme von der Molsieb-Säule des „neuen“ Mikro-GC. Diese Testmessung habe ich nachträglich mit dem bereits optimierten Mikro-GC durchgeführt, da mir erst später ein geeigneter Druckminderer für die externe Trägergasversorgung zur Verfügung stand.

Die Basislinie zeigt in den multiplen Chromatogramm der Grafik 4a.4 den gewünschten Verlauf ohne unnatürliche Ausprägungen. Die beschriebenen Messfehler durch die Podestbildung auf der Basislinie konnten mit dem neuen Mikro-WLD behoben werden. Die kleine Änderung einer Glaspasivierung am Heizdrahtmaterial vom Mikro-WLD hat daher die gewünschte deutlich verbessernde Auswirkung auf die weiteren Messergebnisse. Der Austausch des Mikro-WLD wurde ebenfalls auf Kosten vom Hersteller SLS-MT vorgenommen. Im folgenden Chromatogramm bei Punkt 4a.5 in der Grafik 4a.13 ist abschließend zu Kapitel 4a zudem eine Gasmessung mit dem glaspasivierten Detektor auf dem Molsieb im niedrigen bis mittleren Messbereich als Beispiel dargestellt.

4a.5 Beispielchromatogramme mit der neuen Trennsäule und dem neuen WLD

Die folgenden Chromatogramme verdeutlichen, wie die Chromatogramme vom Mikro-GC mit der neuen Trennsäule und dem neuen WLD aussehen. Der Leser soll an dieser Stelle einen ersten Eindruck erhalten. Bei Punkt 4b werden weitere Chromatogramme aus Prüfgasmessungen näher behandelt. Die folgenden Chromatogramme sind aus Messungen mit angefertigten Gasmischen aus H_2 , CO_2 , CH_4 , O_2 und N_2 in unbekannter Zusammensetzung aufgenommen worden. Zuerst ist ein Chromatogramm mit der neuen Trennsäule und dem „alten“ WLD gezeigt.

Beispielchromatogramm mit der neuen Trennsäule "HayeSep A" mit einem angefertigtem Gasmisch aus H_2 , CO_2 , CH_4 , O_2 und N_2 mit unbekannter Zusammensetzung ($CO_2 > 70$ Vol.-%)

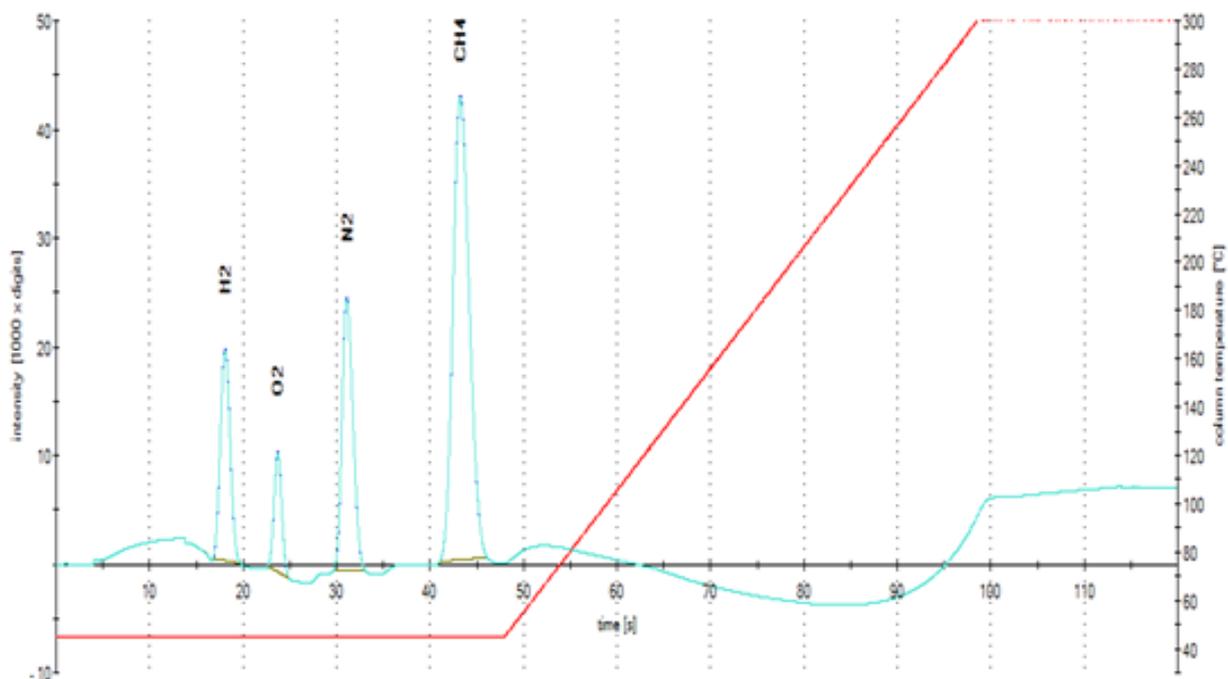


Grafik 4a.12: Ein Beispielchromatogramm aus einer Gasmessung mit der ersten- und zweiten Trennsäule mit der neuen ersten Trennsäule „HayeSep A“ (hier noch „alter“ WLD ohne Glaspasivierung)

Die zwei Chromatogramme zeigen, an welcher Position die jeweiligen Analyten gemessen werden können. In Ergänzung zu Punkt 4a.4.2 ist das Basislinsenpodest zwischen H_2 und O_2 bei einer höheren Gaskonzentration getrennt zu sehen. Es ist eindeutig, dass es sich somit auch in der Grafik 4a.11 nicht um einen Summenpeak (bei kleinen Gaskonzentrationen) handelt.

Die Dauer der Messgasumleitung auf das nachgeschaltete Molsieb ist durch eine Pegeländerung der Basislinie im Chromatogramm der ersten Trennsäule „HayeSep A“ im Analysenzeitbereich von etwa 5-55 Sekunden ersichtlich. Durch die neue Trennsäule „HayeSep A“ ist es nun möglich, CO₂ zu messen. Zudem ist auch die Möglichkeit zur Messung von CO₂ auf dem Molsieb wesentlich verbessert, da CO₂ nun retardiert wird. Mit der Aluminiumoxid-Trennsäule musste CO₂ ausgeheizt werden (Chemisorption) was keiner Retention entspricht. Eine Messung von CO₂ auf dem Molsieb ist aber durch eine mögliche Verdrängungsdesorption nicht vorgesehen. Methan kann auf beiden Säulen gemessen. Dies erlaubt einen gewissen Abgleich bzw. eine Referenz und Sicherheit, um Messungen der Analyten auf den jeweiligen Säulen qualitativ einzuschätzen. Werden Analyten auf beiden Säulen gemessen, habe ich dies jeweils z.B. durch CH₄/1 (für die erste Säule) und CH₄/2 (für die zweite Säule) im Chromatogramm gekennzeichnet. Im oberen Chromatogramm der Grafik 4a.12 ist zudem ersichtlich, dass O₂ und N₂ auf der ersten „HayeSep A“-Säule nicht getrennt werden (Summenpeak) und sich mit H₂ überschneiden. Wenn kein O₂ und N₂ im Messgas enthalten ist, kann H₂ ebenfalls auf beiden Säulen gemessen werden.

Beispielchromatogramm der Molsieb-Trennsäule mit dem neuen glaspassivierten WLD mit einem angefertigtem Gasmisch aus H₂, CH₄, O₂ und N₂ mit unbekannter Zusammensetzung



Grafik 4a.13: Beispielchromatogramm aus einer Gasmessung mit dem glaspassivierten WLD auf dem Molsieb mit einem angefertigtem Gasmisch aus H₂, CH₄, O₂ und N₂ unbekannter Zusammensetzung (Es ist kein Basislinienpodest mehr vorhanden!)

Die Grafik 4a.13 zeigt in Ergänzung zu Punkt 4a.4.2 ein Beispielchromatogramm mit dem „neuen“ glaspassivierten WLD auf der zweiten Molsieb-Trennsäule. Das messtechnische Problem vom Podest auf der Basislinie zwischen O₂ und N₂ ist im hier niedrigen bis mittleren Messbereich nicht mehr zu sehen. Dies wird durch einen Vergleich vom unteren Chromatogramm der Grafik 4a.12 mit der Grafik 4a.13 direkt ersichtlich.

Die leichten Schwankungen der Basislinie auf dem Molsieb entstehen durch Druckschwankungen des Trägergases bei der Messgasumleitung von der ersten Trennsäule und durch das Aufheizen der Säule. Der Basislinienanstieg bei 300°C Säulentemperatur ist ein Indiz für den Belegungsgrad des Molsiebes mit i.d.R. H₂O. Dieser ist bereits relativ stark ausgeprägt, weshalb eine Konditionierung vom Molsieb angebracht war. Die Konditionierung ist eine thermische Regeneration vom Molsieb durch ein Aufheizen der Säule auf hohe Temperaturen bis ca. 300°C über eine Dauer von etwa zwei Stunden. Bei Punkt 4b.2 wird die Auswirkung einer Konditionierung auf dem Molsieb auf die Retentionszeit und Peakfläche von CH₄ behandelt.

4b. Qualitative und quantitative Validierung mit Prüfgasmessungen zur Entwicklung einer optimierten Messmethodik vom Mikro-GC

Die theoretischen Hintergründe zum Mikro-GC aus Kapitel 3 wurden dahingehend vertieft, dass die im Folgenden gezeigten messtechnischen Probleme mit dem Mikro-GC verstanden werden können. Hiermit ist zuerst der starke Einfluss der Umgebungstemperatur auf gemessene Retentionszeiten (qualitativ) und Peakflächen (quantitativ) mit dem Mikro-GC gemeint (s. Auswirkungen durch Trägergasflussschwankungen Punkt 3.6).

Es wird unter anderem auch das Problem der ausgeprägten Bindungsaffinität von H₂O zum Molsieb und dem Adsorbens „HayeSep A“ der ersten Trennsäule deutlich (s. Verdrängungsdesorption Punkt 3.3.7).

Im Kapitel 4a wurde bereits das Validierungselement der „elementspezifischen Messungen“ unter dem Reiter der „Selektivität“ der einleitenden Grafik 1.2 unter Punkt 1.3 erfüllt. Im Folgenden werden die Validierungselemente im Wesentlichen im Bezug auf die Reiter „Richtigkeit, Präzision, Kalibrierung (Messbereich und Nachweisgrenze) und Robustheit von Messungen gegenüber äußeren Einflüssen (Umgebungstemperatur) behandelt.

Zunächst wird als Ausgangspunkt der Entwicklung einer optimierten Messmethodik vom Mikro-GC eine Langzeitmessung mit Wiederholungsmessungen aus Prüfgas durchgeführt und ausgewertet. Für die Messungen wurde i.d.R. ein Prüfgas mit 1% H₂, 45% CO₂ und 54% CH₄ verwendet, welches eigens für den Mikro-GC bestellt wurde. Vereinzelt habe ich auch angefertigte Gasgemische und weitere Prüfgase zur Kalibrierung vom Mikro-G genutzt.

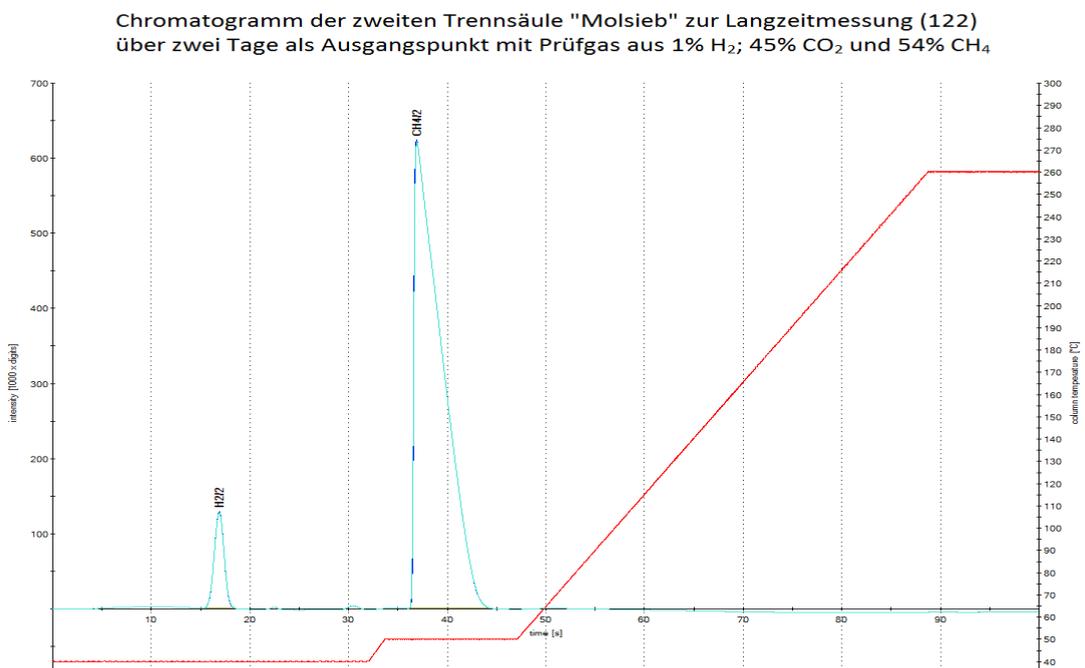
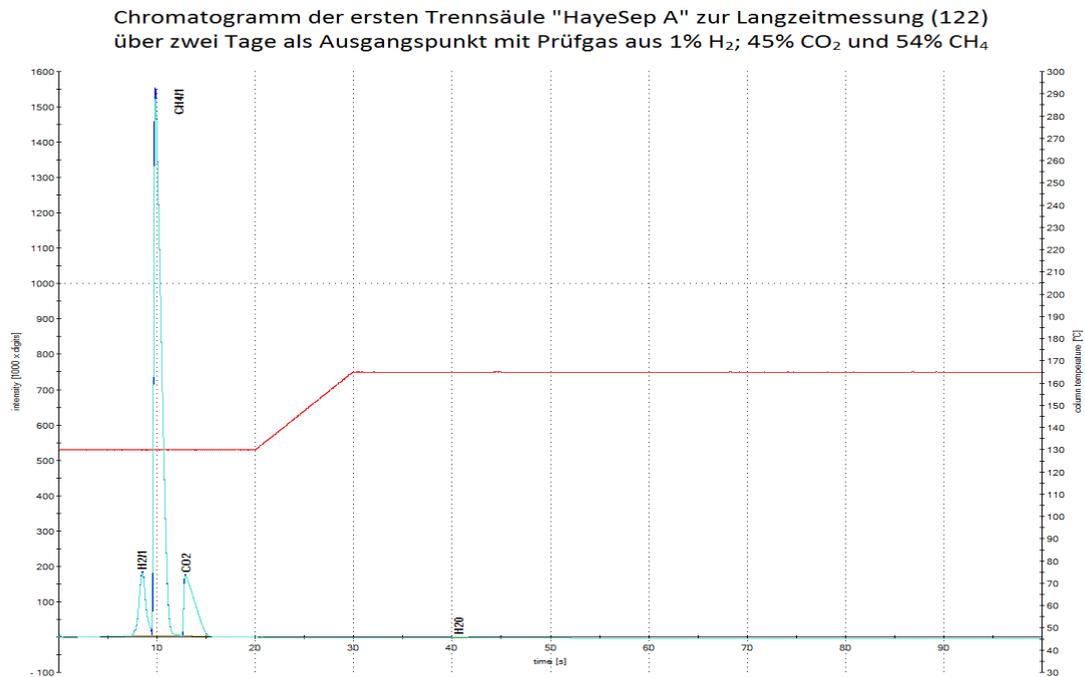
Bis auf die Testgasmessungen zu Punkt 4b.2 und 4b.3, mit schwankenden Umgebungstemperaturen, wurden alle folgenden Gasmessungen in einem klimatisierten Labor bei etwa 18°C-20°C durchgeführt. Die Testgasmessungen zu Punkt 4b.2 und 4b.3 wurden an der späteren Messstelle der biologischen Methanisierung in einem Container neben dem Versuchsfermenter vorgenommen. Dieser heizte sich bei Sonneneinstrahlung relativ stark auf und kühlte sich zum Abend ohne eine Isolierung wieder schnell ab (große Schwankungen der Umgebungstemperatur).

Bis auf die Testgasmessungen zu Punkt 4b.2 und 4b.3 wurde durchgehend der bereits optimierte Mikro-GC mit der neuen Trennsäule „HayeSep A“ und dem neuen glaspassiviertem WLD eingesetzt. Die Testgasmessungen zu Punkt 4b.2 und 4b.3 wurden noch mit dem WLD ohne eine Glaspassivierung vorgenommen, welcher zeitlich erst kurz nach der neuen Trennsäule (diese war bereits eingebaut) von der Firma SLS-MT eingebaut wurde.

Alle Messungen mit Prüfgasen werden mit dem Kalibrierungsmodus der „SampleBox“ vom Mikro-GC gemessen, auch wenn es sich sinngemäß nicht um eine Kalibrierung handelt. Mit dem Kalibrierungsmodus ist gewährleistet, dass es geringere Abweichungen der Injektionsmengen und keine Probenverunreinigungen gibt.

4b.1 Der Ausgangszustand zur Entwicklung einer optimierten Messmethodik vom Mikro-GC mit wiederholten Prüfgasmessungen aus 1% H₂, 45% CO₂, Rest CH₄

Zunächst zeigen die Chromatogramme in der Grafik 4b.1, über welche der beiden Säulen, die jeweiligen Gase getrennt und detektiert wurden. Da kein O₂ und N₂ im Prüfgas enthalten ist, kann H₂ auf beiden Säulen gemessen werden. Zudem wurde CH₄ auf beiden Säulen gemessen und nur CO₂ ausschließlich auf der ersten Säule.



Grafik 4b.1: Die Chromatogramme beider Systeme aus Trennsäule und WLD aus der ersten einer Langzeitmessung (122 Messungen) mit Prüfgas (1% H₂; 45% CO₂, Rest CH₄) über zwei Tage

Zu beachten: Auf der Ordinate ist in den Chromatogrammen vom Mikro-GC immer die Signalhöhe vom WLD in „intensity“ mit der digitalen Maßeinheit [digits] angegeben. Handelt es sich um eine Peakfläche, steht in Diagrammen entsprechend „area“ ebenfalls in der digitalen Einheit [digits]. Die sekundäre Ordinate zeigt die Säulentemperatur in °C zum roten Temperaturprofil an.

Aus den Chromatogrammen der ersten Messung der Messreihe über zwei Tage können die Temperaturprofile der Säulen abgelesen werden. Neben den bei Punkt 3.6.3 erklärten Hintergrund eines Temperaturprofils, ist es durch das Aufheizen bis in den Bereich der möglichen Säulentemperaturen angedacht, die Trennsäulen innerhalb der Messung zu reinigen. Es sollen die Retentionszeiten der Analyten stabilisiert werden. Instabile Retentionszeiten gehen oft mit instabilen Peakflächen einher, was sich entsprechend negativ bei einer quantitativen Auswertung bemerkbar macht. Die erste Trennsäule darf bis 160°C und die zweite bis über 300°C betrieben werden.

Die Chromatogramme der Grafik 4b.1 und die Messreihe wurden mit voller Injektionsmenge des Prüfgases (8µL) gemessen. Hierbei wird das bei Punkt 3.6.2 beschriebene „Tailing“ insbesondere bei CO₂ und CH₄ ersichtlich. Die Ausprägung oder der Tailingfaktor der Asymmetrie ist von der Injektionsmenge abhängig (siehe Punkt 3.6.2).

Alle Messungen mit Prüfgasen werden mit dem Kalibrierungsmodus der „SampleBox“ vom Mikro-GC gemessen, auch wenn es sich sinngemäß nicht um eine Kalibrierung handelt. Mit dem Kalibrierungsmodus ist gewährleistet, dass es geringere Abweichungen der Injektionsmengen und keine Probenverunreinigungen gibt.

Die Grafik 4b.1 dient an dieser Stelle in erster Linie dem besseren Verständnis der nachfolgenden Diagramme. Zudem wurde die dargestellte erste Messung der Messreihe verwendet, um eine „sporadische“ Kalibrierung vom Mikro-GC zu ermöglichen. Dies hat den Hintergrund, dass Vol.-%-Angaben in den folgenden Diagrammen nicht so abstrakt sind wie Flächenwerte der Peaks in „Area [digits]“. Dies dient hier nur der übersichtlichen Darstellung der Messergebnisse, ist aber in keinem Fall mit einer Kalibrierung gleichzusetzen. Die eigentliche Kalibrierung wird für den Mikro-GC erst mit der optimierten Messmethodik bei Punkt 4b.5 durchgeführt.

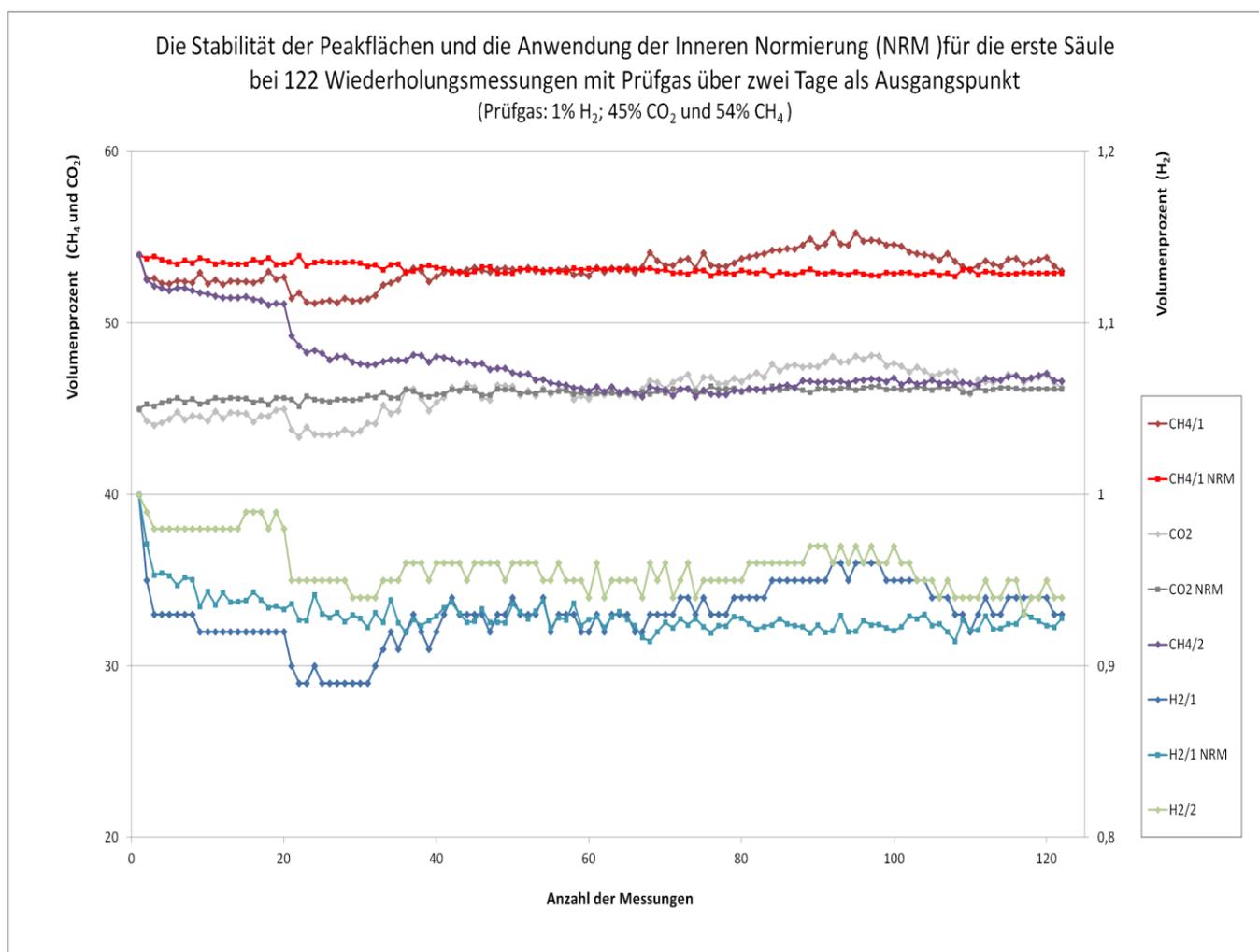


Diagramm 4b.2: Wiederholte Prüfgasmessungen mit der Gaszusammensetzung 1% H₂, 45% CO₂ und 54% CH₄ zur Verdeutlichung der Präzision (Streuung) der Peakflächen mit der Anwendung, der bei GC üblichen rechnerischen Korrektur, über die Innere Normierung (NRM siehe Punkt 3.7.1) (linke vertikale Achse => Vol.-% CH₄ und CO₂; rechte vertikale Achse => Vol.-% H₂)

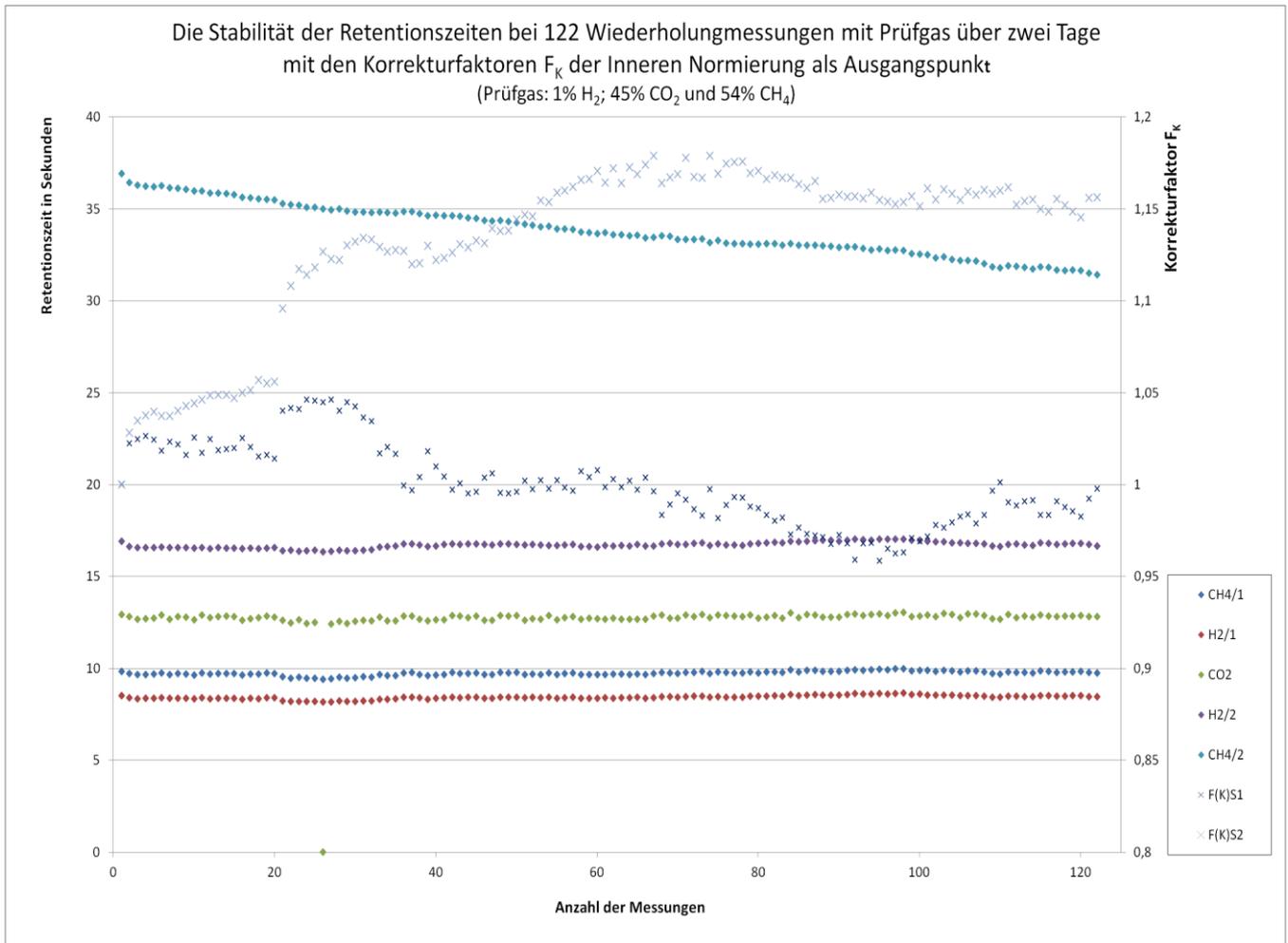


Diagramm 4b.3: Wiederholte Prüfgasmessungen mit der Gaszusammensetzung 1% H_2 , 45% CO_2 und 54% CH_4 zur Stabilität der Retentionszeiten (linke vertikale Achse) mit der Darstellung des Korrekturfaktors F_K (rechte vertikale Achse) der Inneren Normierung beider Trennsäulen (F_{KS1} und F_{KS2})

Zunächst ist die Messreihe im Bezug auf die Stabilität der Retentionszeiten und Präzision der Peakflächen bzw. Konstanz der Sollwerte in Volumenprozent (mit einem kleinen „Offset“) positiv zu bewerten. Man erkennt in dem Diagramm 4b.2, dass eine „schnelle“ Kalibrierung mit wenigen Wiederholungsmessungen nicht ausreichend für eine quantitative Bestimmung ist. Besonders $CH_{4/2}$ auf dem Molsieb benötigt eine gewisse Zeit, bis sich eine Art Gleichgewicht auf dem Molsieb einstellt. Dies ist abhängig vom Belegungsgrad des Molsiebes mit i.d.R. H_2O durch konkurrierende Verdrängungsdesorption zu $CH_{4/2}$ (siehe Punkt 3.3.7). Durch das Aufheizen auf $260^\circ C$ wird das Molsieb innerhalb einer Messung etwas gereinigt, so dass sich in Abhängigkeit von der Dauer einer Messreihe ein Gleichgewichtszustand einstellt. Dies ist bei $CH_{4/2}$ mit einer guten Präzision ca. ab der 60. Messung eingetreten.

Die Retentionszeit von CH_4 ist innerhalb der ganzen Messreihe stetig gesunken. Die niedrige Säulentemperatur bei $CH_{4/2}$ von $50^\circ C$ (s. Grafik 4a.1) scheint dies in Kombination mit der vollen Injektionsmenge zu verstärken. Es ist hier ein Probenüberladungseffekt denkbar, der durch ein ausgeprägtes „Tailing“ vom $CH_{4/2}$ -Peak auffällt. Bis zur 60. Messung sinkt die Peakfläche vom $CH_{4/2}$ mit dessen Retentionszeit. Dieses Verhalten konnte ich insbesondere auch bei stark schwankenden Umgebungstemperaturen in anderen Messreihen feststellen (Punkt 4b.3). Es fällt auf, dass die Fläche vom $CH_{4/2}$ -Peak einhergehend mit abnehmender Retentionszeit von CH_4 bis zur 60. Messung sinkt. Aus diesem Grund habe ich das Temperaturprofil auf dem Molsieb (Grafik 4b.1) bei $CH_{4/2}$ nicht weiter ansteigen lassen. Hierdurch kann diesbezüglich ein Einfluss durch ansonsten verschiedene Säulentemperaturen bei den jeweilig unterschiedlichen Retentionszeiten von $CH_{4/2}$ ausgeschlossen werden.

Alle anderen Retentionszeiten der Analyten sind sehr konstant geblieben. Dies gilt auch für $H_{2/2}$ auf dem Molsieb, obwohl hier ebenfalls der Effekt einer Verdrängungsdesorption sichtbar werden könnte. Der H_2 hat aber eine so geringe Aufenthaltszeit an dem Adsorbens (kleine Retentionszeit), dass dieser Effekt hier nicht zu erkennen ist.

Analog lässt sich ableiten, dass O₂ weniger durch eine H₂O-Verdrängungsdesorption beeinflusst wird als N₂ und die Auflösung R_s der O₂- und N₂-Peaks bei zunehmender Messdauer mit sinkender Retentionszeit von N₂ abnimmt, wenn die hier auftretenden Einflüsse durch H₂O reproduzierbar sind. Bei Punkt 4b.4 wird daher unter anderem untersucht, woher diesbezüglich das H₂O stammt. Es ist nur denkbar, dass H₂O aus dem Trägergas oder dem Prüfgas kommt. In diesem Zusammenhang werden die Standbytemperaturen der Trennsäulen zur Optimierung einer Messmethodik mit dem Mikro-GC bei Punkt 4b.4 variiert.

Die Streuung der Messwerte in der Messreihe aus dem Diagramm 4b.2 um einen Mittelwert eines Analyten entspricht der Standardabweichung σ . Am kleinsten war $\sigma(\text{H}_{2/2})=0,0142$ und am größten war $\sigma(\text{CH}_{4/2})=1,98$ in der Messreihe. Werden die ersten 60 Messungen verworfen beträgt $\sigma(\text{CH}_{4/2})=0,65$. Das sehr geringe $\sigma(\text{H}_{2/2})$ wurde sogar ohne eine rechnerische Korrektur über die Inneren Normierung (NRM) erreicht. Die kleine Abweichung zum Sollwert von 1Vol.-% H₂(„Offset“), durch die fehlende Kalibrierung, wirkt sich nicht auf die Präzision der Messung von H₂ aus. Mit der NRM wird im Wesentlichen eine Abweichung bei der Injektionsmenge einer Messung durch eine auf 100Vol.-%-Rechnung kompensiert. Es werden hierzu alle in einer Gasprobe enthaltenen Gasmengen der Analyten summiert und benötigt (siehe Punkt 3.7).

Mit der Anwendung von NRM wurde in der Messreihe die Präzision der CH_{4/1}-, H_{2/1}- und CO₂-Messung verbessert. Genau wurde $\sigma(\text{H}_{2/1})=0,018$ mit Anwendung von NRM auf $\sigma(\text{H}_{2/1 \text{ NRM}})=0,011$ verbessert. Die $\sigma(\text{CO}_2)=1,25$ konnte am stärksten mit der Anwendung von NRM auf $\sigma(\text{CO}_{2 \text{ NRM}})=0,31$ profitieren.

Für H_{2/2} und CH_{4/2} habe ich keine NRM vorgenommen, da dort CH_{4/2} mit 54 Vol.-% zu 1 Vol.-% H_{2/2} durch eine auf 55 Vol.-% Rechnung unrealistisch genau ausfällt. Das CH_{4/2} würde bezogen auf den Volumenprozentanteil quasi alleine auf dem Molsieb gemessen werden. Eine NRM ist nur durch eine Berücksichtigung aller Proben sinnvoll.

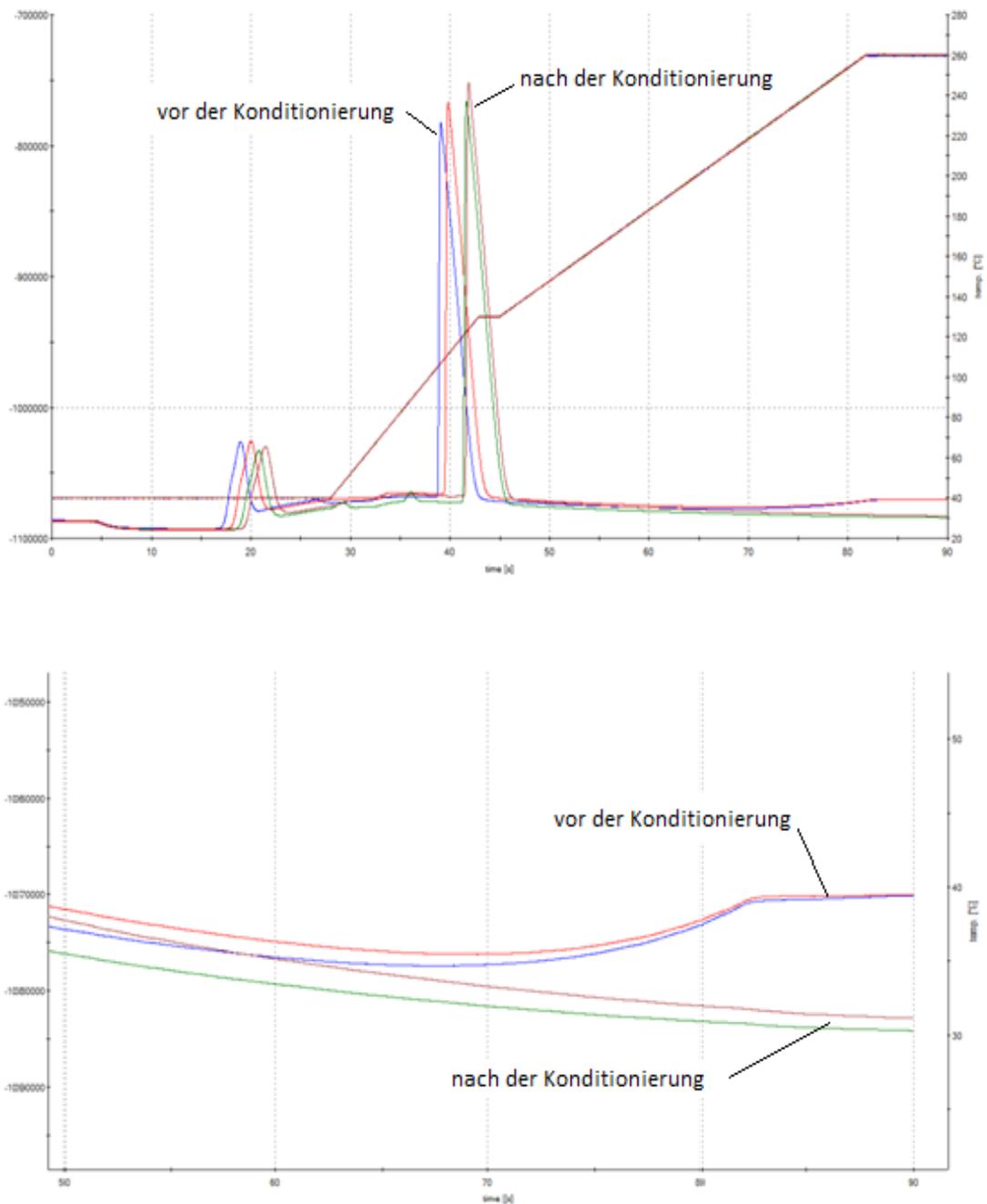
Den Korrekturfaktor F_{KS2} (ein Teil von NRM) habe ich dennoch berechnet, da er hier ein Maß für systematische Einflüsse auf die Messreihe ist und die Abweichung zum Sollwert des Prüfgases ausdrückt (siehe Punkt 3.7). Ideal soll der Korrekturfaktor einen Wert dicht im Bereich von 1 haben. Durch den Wert von F_K der beiden Trennsäulen ist direkt ersichtlich, wie groß die Abweichung zu 100 Vol.-% auf der ersten Säule ist (F_{KS1}). Der Wert F_{KS2} ist die Abweichung zu 55Vol.-% (aus 1% H_{2/2} und 54% CH_{4/2}). Am größten ist der Korrekturfaktor F_{KS2} mit bis zu 1,17. Dies bedeutet anders ausgedrückt, dass die Peakfläche von CH_{4/2} gegenüber der ersten Messung der Messreihe um bis zu 17% innerhalb der Messreihe gesunken ist.

Im Regelfall ist eine solche Abweichung zum Sollwert durch eine ungenaue Probeninjektion zu erklären. Die Peakfläche von H_{2/2} ist aber nicht betroffen und stabil über die ganze Messreihe. Dies habe ich durch Verdrängungsdesorption von H₂O bereits erklärt. Es zeigt hier aber, dass F_{KS2} nicht nur als ein Indiz für eine ungenaue Probeninjektion bei dem Mikro-GC gesehen werden kann. Der F_K-Wert kann bei dem Mikro-GC allgemein als ein Maß für systematische Einflüsse auf die Messungen einer Messreihe gesehen werden (Validierungselement „Richtigkeit“).

4b.2 Die Auswirkung einer Konditionierung des Molsiebes über zwei Stunden auf die Retentionszeit und die Peakfläche von Methan

Die Auswirkung einer Konditionierung des Molsiebes auf die Retentionszeit und die Peakfläche von Methan bei zwei kurzen Messreihen mit dem Prüfgas aus 1% H₂, 45% CO₂ und 54% CH₄ vor und nach einer Konditionierung über zwei Stunden wird im Folgenden zunächst mit der Grafik 4b.4 aufgezeigt. Es sind jeweils zwei Messungen aus den Messreihen vor und nach der Konditionierung vom Molsieb in einem multiplen Chromatogramm dargestellt.

Die Auswirkung einer Konditionierung des Molsiebes auf die Retentionszeit und die Peakfläche von Methan bei zwei kurzen Messreihen vor und nach einer Konditionierung über zwei Stunden (Prüfgas 1% H₂; 45% CO₂ und 54% CH₄)



Grafik 4b.4: Multiples Chromatogramm zweier Messungen aus 54% Methan aus den Messreihen vor und nach der Konditionierung vom Molsieb (In multiplen Chromatogrammen ist generell keine Angabe der Einheit der Signalhöhe in [digits] vom WLD möglich)

In nächsten Diagramm 4b.5 ist das Resultat der beiden Messreihen aus 54% vor und nach der Konditionierung im Ganzen zu sehen. Die Differenzen der Peakfläche und der Retentionszeit von CH₄ beider Messungen sind deutlich.

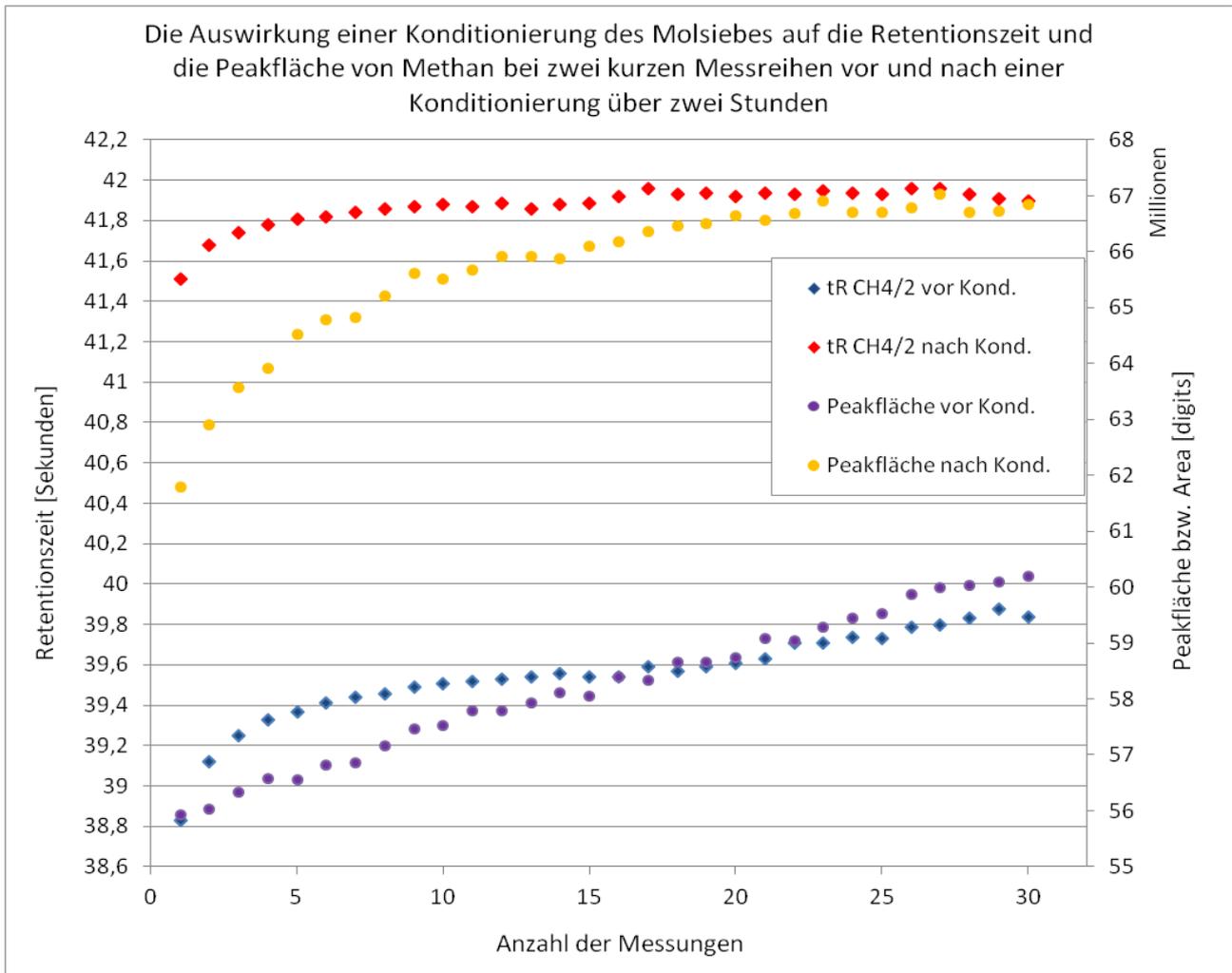


Diagramm 4b.5: Wiederholte Prüfgasmessungen aus 54% CH₄ zur Verdeutlichung der Differenzen in der Peakfläche und in der Retentionszeit von CH₄ beider Messreihen auf dem Molsieb

Analog zu den Diagrammen 4b.2 und 4b.3 ist zu erkennen, dass auf dem Molsieb noch kein stabiles Gleichgewicht erreicht wurde. Zuvor waren die Flächen der CH₄-Peaks und deren Retentionszeiten in der Messreihe gesunken. Die hier durchgeführten Messreihen zeigen das gleiche Phänomen nur umgekehrt. Die Retentionszeiten sind bei den Messreihen mit den Peakflächen gestiegen. Dies kann analog zur vorherigen Messreihe erklärt werden. Durch das Aufheizen auf 260°C wird das Molsieb innerhalb einer Messung etwas gereinigt, so dass sich in Abhängigkeit von der Dauer einer Messreihe ein Gleichgewichtszustand einstellt. Hier ist also davon auszugehen, dass der Belegungsgrad vom Molsieb mit wahrscheinlich H₂O abgenommen hat.

Durch die Konditionierung über eine Dauer von zwei Stunden wird dieser Effekt nochmals verstärkt, was aus den großen Differenzen der Peakfläche und der Retentionszeit von CH₄ bei beiden Messreihen deutlich ersichtlich ist.

Der Basislinienanstieg bei 260°C Säulentemperatur ist ein Indiz für den Belegungsgrad des Molsiebes mit i.d.R. H₂O und ist in der Grafik 4b.4 in einem vergrößer Ausschnitt der multiplen Chromatogramm gezeigt. Den Anstieg im Temperaturprofil habe ab der 42 Sekunde einer Messung auf 4°C/s reduziert um das Molsieb im Bezug auf Temperaturspannungen zu schonen. Nach der Konditionierung ist die Retentionszeit von CH₄ ab der 5. Messung und die Peakfläche etwa ab der 20. Messung stabiler als vor der Konditionierung.

Hieraus ist ersichtlich, dass der Mikro-GC regelmäßig konditioniert werden muss, was einen nicht unerheblich Aufwand bedeutet. Insbesondere wenn eine wichtige Gasmessung ansteht, ist es tragisch, wenn der Mikro-GC erst nach zwei Stunden Konditionierungszeit einsatzbereit ist.

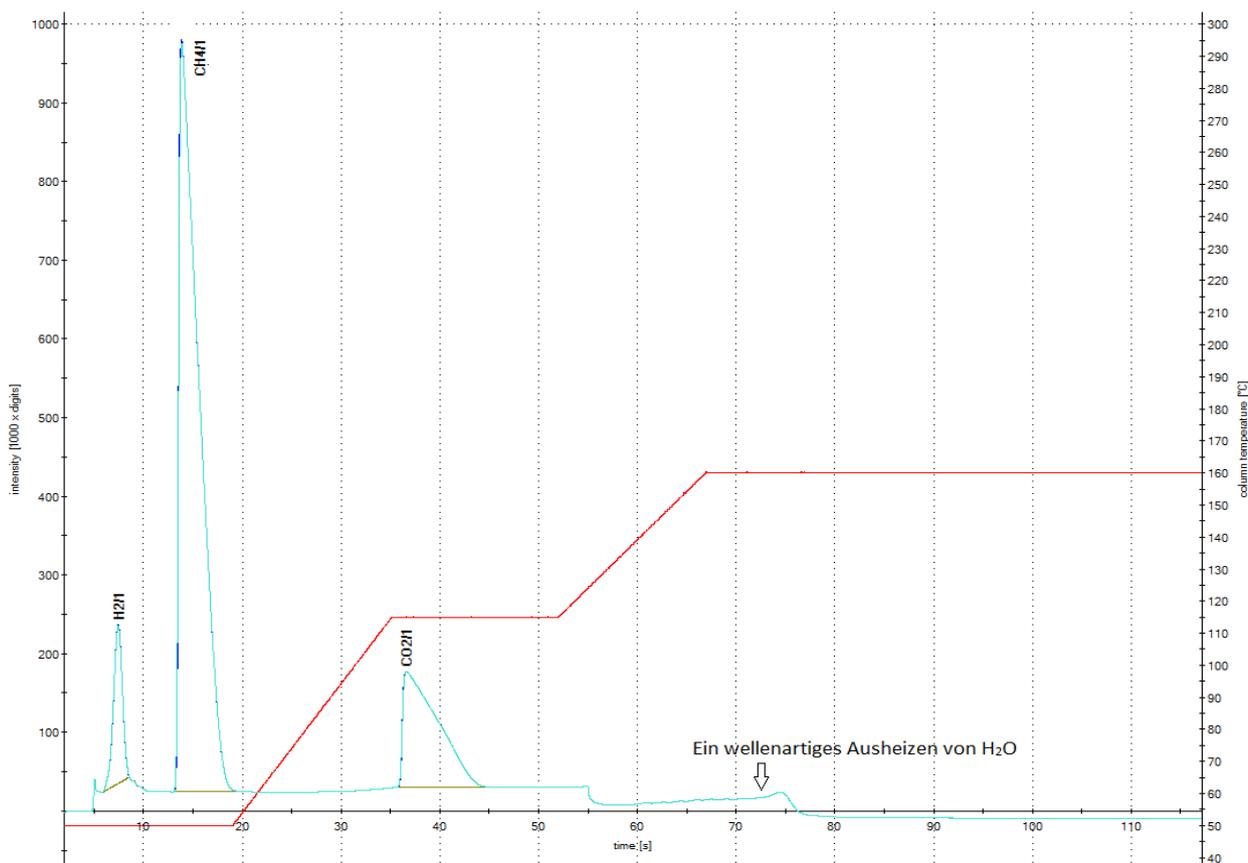
4b.3 Ein "Worst Case"-Szenario bei schwankenden Umgebungstemperaturen im Bereich von 20°C mit der Auswirkung auf den Trägergasfluss und messtechnischen Beweisen einer fehlenden Trägergasflussregelung vom Mikro-GC

Es wurde bereits an der späteren Messstelle der biologischen Methanisierung gemessen. Diese ist neben dem Versuchsfermenter in einem Container aufgebaut. Dieser heizte sich bei Sonneneinstrahlung relativ stark auf und kühlte sich zum Abend ohne eine Isolierung wieder schnell ab (große Schwankungen der Umgebungstemperatur).

Die Messreihe wurde über 22 Stunden über eine Nacht durchgeführt 16 Uhr nachmittags an einem sonnigen Tag gestartet. Die Umgebungstemperatur lag bei etwa 25°C. Da ich die Messstelle anschließend verlassen habe wurde die Tür des Containers geschlossen. Es ist daher denkbar, dass die Temperatur im Container höher war. Fotos der Messstelle werden bei Punkt 4c gezeigt. Über Nacht ist der Container ohne eine Isolierung entsprechend stark abgekühlt. Ich gehe ungefähr von einem Temperaturfenster von 20°C aus.

Die folgenden Messergebnisse beweisen, dass der Mikro-GC über keine geeignete Trägergasflussregelung verfügt. Der Einfluss der Umgebungstemperatur ist in den folgenden Diagrammen durch stark sinkende Peakflächen zu erkennen. Einhergehend sind die Retentionszeiten der Analyten stark gefallen, was durch den großen Unterschied in den Retentionszeiten ($\text{CO}_2/2$ ca. 100 Sekunden und $\text{H}_2/1$ ca. 7 Sekunden) nicht mit einem Diagramm, sondern mit einem multiplen Chromatogramm von Molsieb besser dargestellt werden kann.

Ein Beispielchromatogramm der ersten Trennsäule zum "Worst Case"-Szenario bei starken Schwankungen der Umgebungstemperatur im Bereich von etwa 20°C bei einer Langzeitmessung von Prüfgas aus 1% H_2 ; 45% CO_2 und 54% CH_4

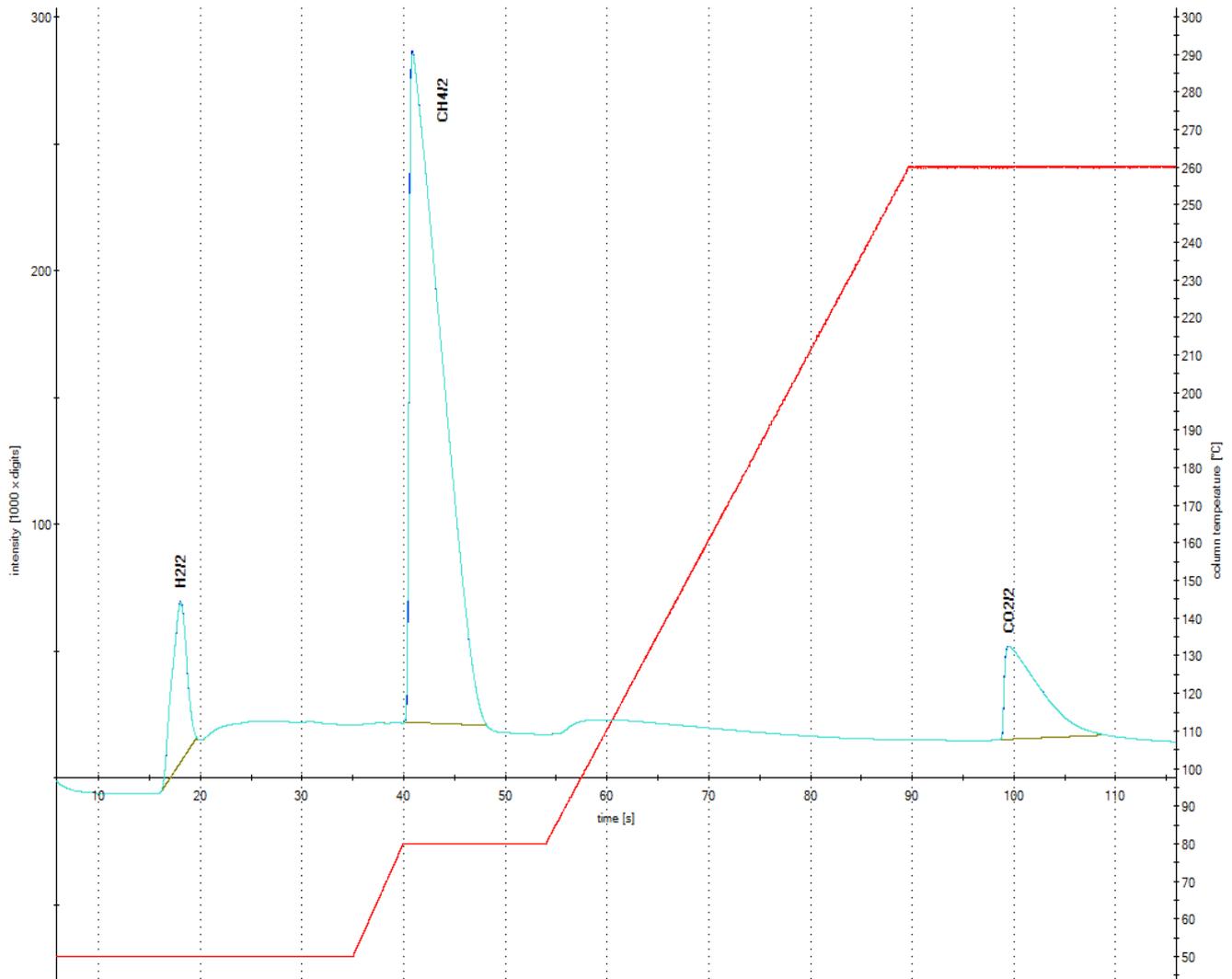


Grafik 4b.6: Das Beispielchromatogramm der ersten „HayeSep A“-Trennsäule der Messreihe zur Verdeutlichung des gewählten Temperaturprofils. (Die Zeiten zur Nachschaltung des Molsiebes sind durch den hier noch zum Einsatz gekommenen „alten“ WLD in Form von Umschaltpegeln der Basislinie zu sehen)

Das in der Grafik 4b.6 ersichtliche wellenartige ausheizen von H₂O beruht auf eine niedrige Standbytemperatur und Starttemperatur (50°C) der „HayeSep A“-Trennsäule. Dies wird unter Punkt 4b.4 behandelt.

Das Chromatogramm 4b.6 ist unter Verwendung vom „alten“ WLD des Molsiebes entstanden. Mit diesem war die Nachschaltung des Molsiebes hinter die erste Trennsäule auf beiden Säulen durch relativ stark ausgeprägte Umschaltpegel auf der Basislinie erkennbar. Das Molsieb wurde nach etwa 5 Sekunden nachgeschaltet und nach 55 Sekunden wurde das Umschaltventil wieder in den Ausgangszustand gesetzt, damit H₂O nicht auf das Molsieb gelangt. Das Wellenartige ausheizen tritt entsprechend ab 60 Sekunden auf.

Ein Beispielchromatogramm der zweiten Trennsäule zum "Worst Case"-Szenario bei starken Schwankungen der Umgebungstemperatur im Bereich von etwa 20°C bei einer Langzeitmessung von Prüfgas aus 1% H₂; 45% CO₂ und 54% CH₄

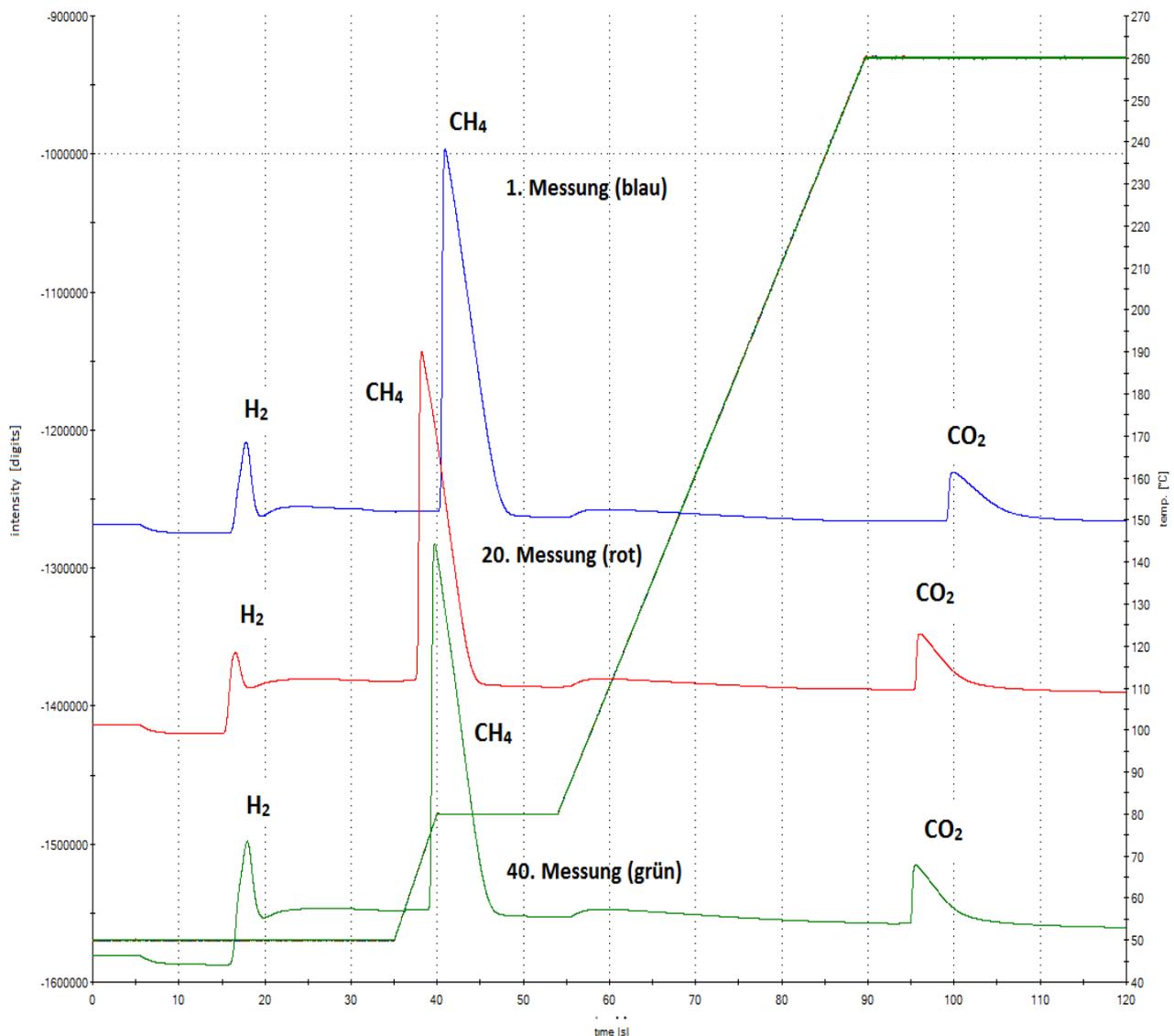


Grafik 4b.7: Das Beispielchromatogramm der zweiten Molsieb-Trennsäule der Messreihe zur Verdeutlichung des gewählten Temperaturprofils. (Die Zeiten zur Nachschaltung des Molsiebes sind durch den hier noch zum Einsatz gekommenen „alten“ WLD in Form von Umschaltpegeln der Basislinie zu sehen)

Das in der Grafik 4b.7 ersichtliche kurze absinken nach 5 Sekunden Analysenzeit bedeutet hier die Nachschaltung vom Molsieb. Anstatt einem positiven „Offset“ der Basislinie kommt es auf dem Molsieb zu einem kurzen sinken unter den Nullpunkt der Basislinie. Hier ist noch gut die gekrümmte Form vom H₂-Peak durch die katalytische Reaktion mit dem noch nicht glaspasivierten Heizdrahtmaterial zu sehen („alter“ WLD).

Es ist zudem zu sehen, dass bei dieser Messreihe alle drei Gasbestandteile des Prüfgas 1% H₂; 45% CO₂ und 54% CH₄ auf dem Molsieb gemessen werden. Dies stellt für CO₂ eine Ausnahme dar. Hat aber einen speziellen Hintergrund auf den nach Darstellung der Diagramme im Zusammenhang mit dem Trägergasfluss eingehen kann.

Multiples Chromatogramm (Messung 1, 20 und 40) der zweiten Trennsäule zum "Worst Case"-Szenario bei starken Schwankungen der Umgebungstemperatur im Bereich von etwa 20°C bei einer Langzeitmessung von Prüfgas aus 1% H₂; 45% CO₂ und 54% CH₄



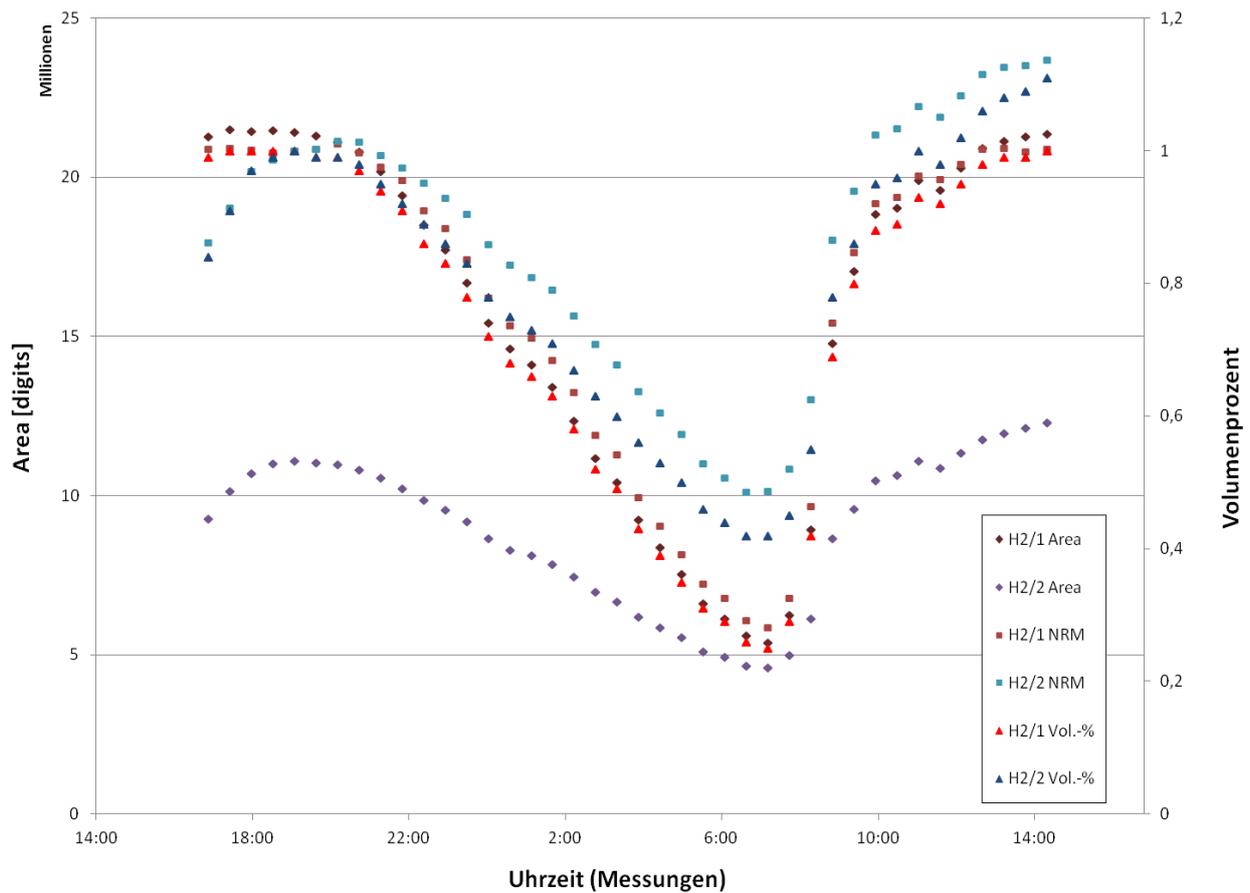
Grafik 4b.8: Multiples Chromatogramm visueller Verdeutlichung der schwankenden Retentionszeiten und Peakflächen auf dem Molsieb in 1.-, 20.- und 40. Messung der Messreihe (Das Säulentemperaturprofil ist hier in der Farbe Grün gezeichnet)

Der Einfluss der Umgebungstemperatur ist durch stark sinkende Peakflächen zu insbesondere bei der Peakfläche von H₂ in der 20. Messung der Messreihe (rot) zu erkennen. Die Messwerte sind nach einem Einsturz im mittleren Messabschnitt (kalte Umgebungstemperatur in der Nacht) zum Ende der Messreihe wieder auf das Anfangsniveau gestiegen. Einhergehend sind die Retentionszeiten der Analyten stark gefallen, was durch den großen Unterschied in den Retentionszeiten in einem multiplen Chromatogramm direkt ersichtlich ist.

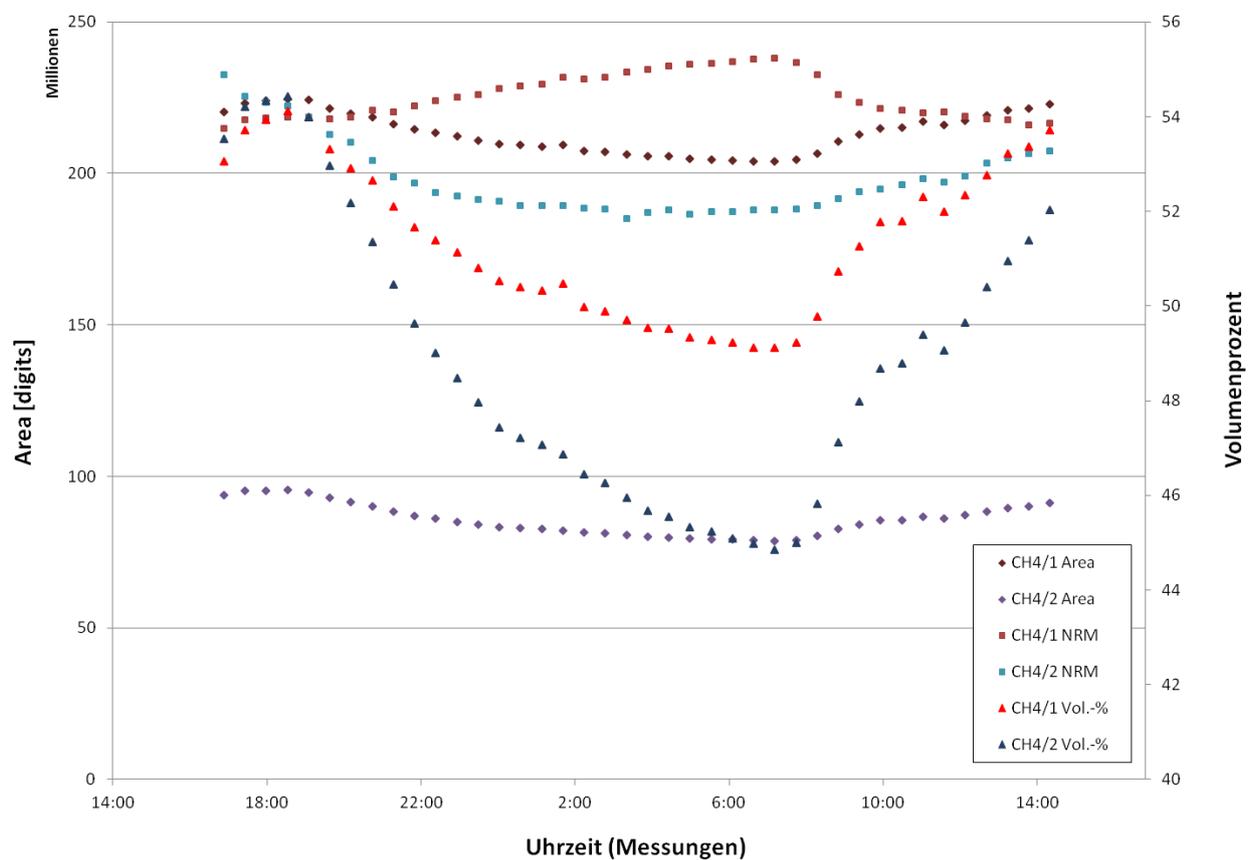
Wie bei Punkt 4b.1 sind Vol.-%-Angaben in den Diagrammen dargestellt, da diese nicht so abstrakt sind wie die der Flächenwerte von Peaks in der Einheit „Area [digits]“ sind. Da wieder eine sporadische Kalibrierung aus einer vorläufigen Messung verwendet wurde, habe ich die Flächenwerte der Peaks aber dieses Mal zusätzlich in der Einheit „Area [digits]“ auf der linken vertikalen Achse angegeben. Auf der rechten Vertikalen Achse stehen die Messwerte der Peakflächen wieder in Volumenprozent. Zudem wurde die Innere Normierung angewendet.

Die folgenden drei Diagramme wurden jeweils für H₂, CH₄ und CO₂, weshalb Sie zusammen Diagramm 4b.9 der Messreihe sind. Sie können durch Angabe des jeweiligen Gases unterschieden werden, das markiert ist (blau).

"Worst Case"-Szenario bei starken Schwankungen der Umgebungstemperatur im Bereich von etwa 20°C bei einer Langzeitmessung von Prüfgas aus 1% H₂; 45% CO₂ und 54% CH₄



"Worst Case"-Szenario bei starken Schwankungen der Umgebungstemperatur im Bereich von etwa 20°C bei einer Langzeitmessung von Prüfgas aus 1% H₂; 45% CO₂ und 54% CH₄



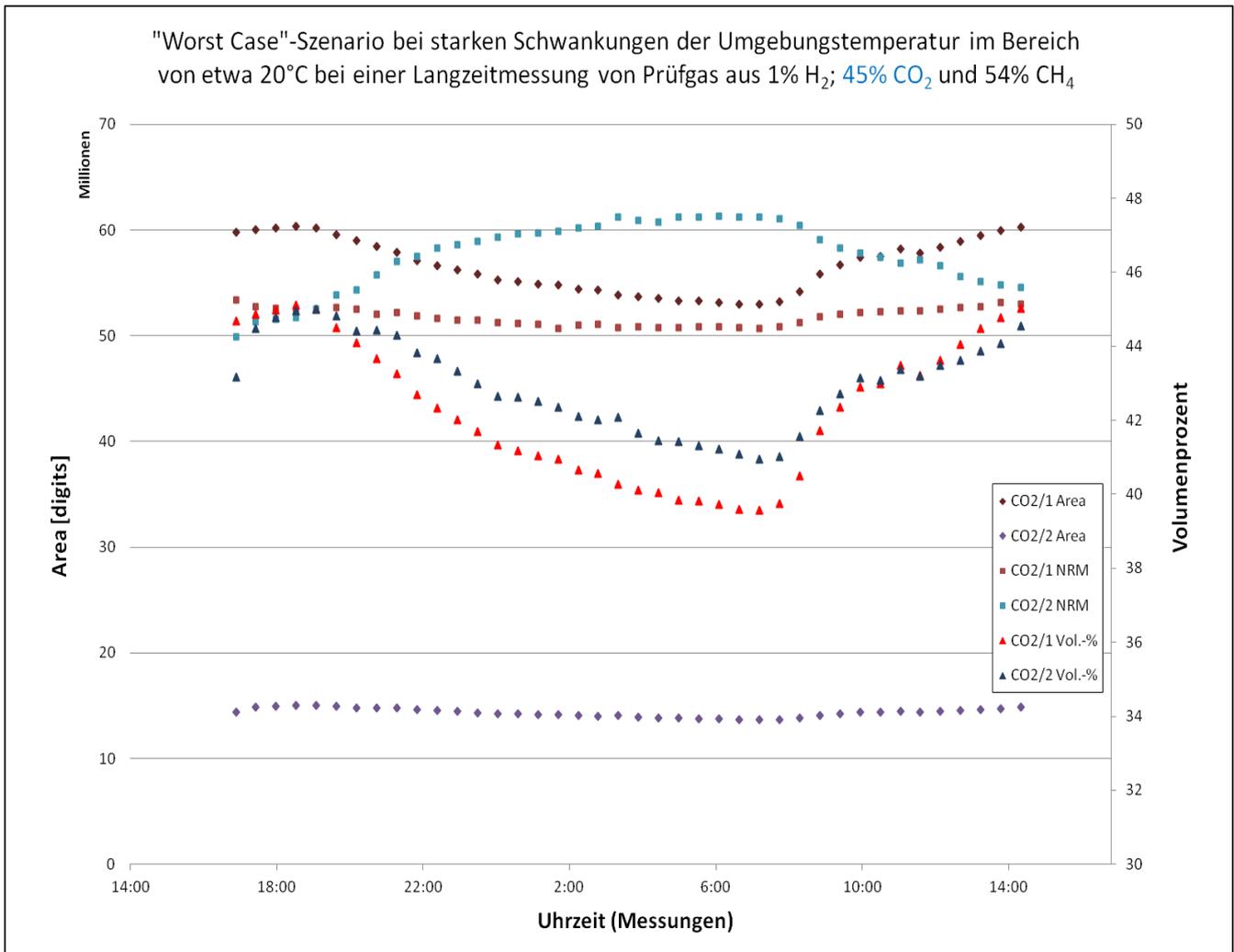


Diagramme 4b.9: Das "Worst Case"-Szenario bei schwankenden Umgebungstemperaturen im Bereich von 20°C mit der Auswirkung eines gesteigerten Trägergasfluss bei niedriger Umgebungstemperatur (Das jeweilige Diagramm zu H₂, CO₂ und CH₄ auf beiden Säulen ist im Titel blau markiert)

Zunächst Verhalten sich die Volumenprozent Angaben analog zur Peakflächenangabe über die digitale Einheit in Area [digits]. Nur durch eine etwas unterschiedliche Skalierung dieser Werte sind sie optisch teils nicht identisch. Unter Punkt 3.4 habe ich erklärt, dass die Heizdrahtmaterialien vom WLD einen positiven Temperaturkoeffizient haben und somit Kaltleiter sind. Somit erfolgt eine aus der Wärmeleitfähigkeit der Analyten bedingte Kühlung. Der Heizdraht vom WLD der ersten Säule besteht aus Platin und der zweite WLD, welcher ausgetauscht wurde, bestand aus dem Material Gold. Platin hat einen größeren Temperaturkoeffizienten als Gold. Daraus resultiert eine größere Empfindlichkeit vom WLD mit Platin als Heizdraht, die in allen Diagrammen 4b.9 durch größere Peakflächenwerte in Area [digits] der Analyten auf der „HayeSep A“ Säule (Platin-WLD) gegenüber dem Molsieb (Gold-WLD) ersichtlich sind. Die Retentionszeiten der Analyten lagen zu Beginn der Messreihe etwa bei:

$$t_{RH2/1} = 7s; t_{RCH4/1} = 13,8s; t_{CO2/1} = 36s; t_{RH2/2} = 17,8s; t_{RCH4/2} = 13,8s; t_{CO2/2} = 100s$$

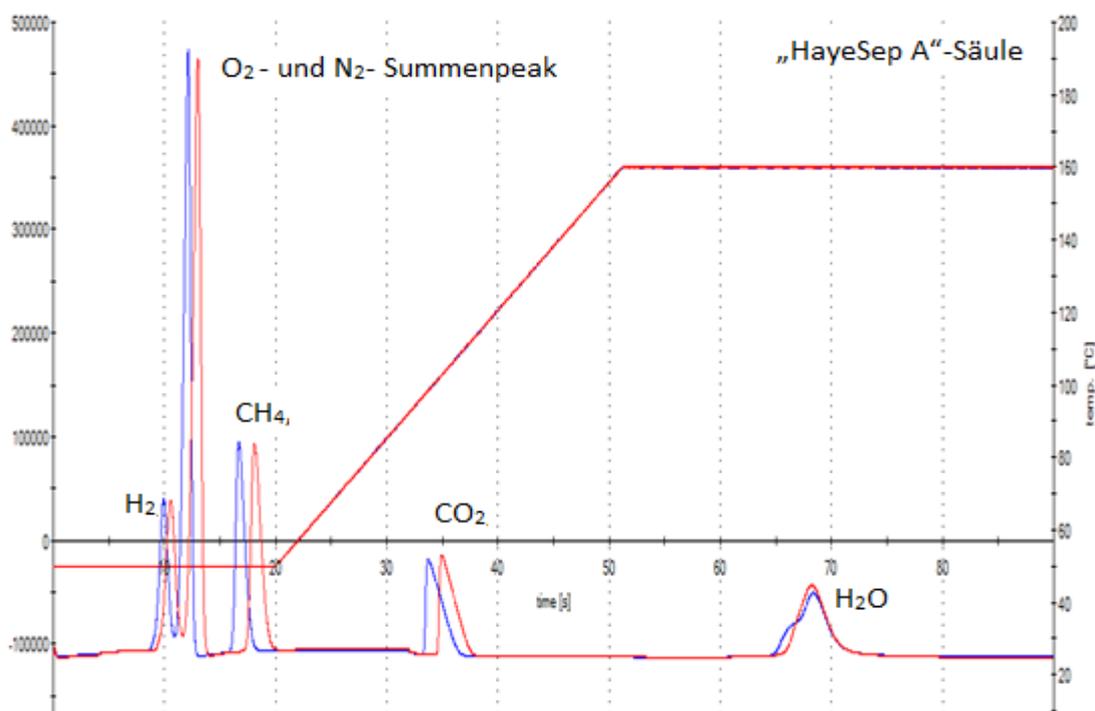
Je kürzer die Retentionszeit der Gase auf den Säulen war, desto stärker sind die Peakflächen mit abnehmender Umgebungstemperatur über Nacht eingebrochen. Die Trägergasflasche kühlte über Nacht ab und das Trägergas wird komprimiert. Bei druckgeregelten GC wird somit eine größere Anzahl Mole Trägergas auf die Trennsäule geleitet. Da diese beheizt ist, dehnt sich das Trägergas wieder aus. Durch die größere Anzahl an Molen nimmt es nun ein größeres Volumen ein, was in einem gesteigerten Trägergasfluss resultiert.

Aus der Inneren Normierung (NRM) ist ersichtlich, dass die Peakfläche von H₂ gegenüber den Peakflächen von CH₄ und CO₂ überproportional eingebrochen ist. Die NRM hatte bei H₂ so gut wie keine Auswirkung mehr. Für CH₄ und CO₂ wurde im Gegensatz zu H₂ durch die NRM noch ausreichende Messergebnisse erzielt.

Durch die gesunkene Umgebungstemperatur ist der Trägergasfluss, wie ich im markierten Text geschildert habe, gestiegen. Der H_2 wird nur sehr leicht retardiert und hat eine kurze Aufenthaltszeit an den Trennsäulen, wodurch er mit einem größeren Trägergasfluss die Säule und den folgenden WLD schneller durchquert. Der Trägergasfluss ist in diesen Messungen so stark gestiegen, dass H_2 quasi am WLD vorbei gerauscht ist. Dementsprechend ist das Messsignal eingebrochen. Da die Retentionszeit von $H_{2/1}$ kleiner ist als von $H_{2/2}$, ist die Peakfläche bei $H_{2/1}$ stärker eingebrochen als bei $H_{2/2}$.

Die Messung von CO_2 mit den größten Retentionszeiten auf den Säulen hatte die besten Messergebnisse in der Messreihe zur Folge. Sie haben eine große Aufenthaltszeit an den Adsorbentien und werden vom gesteigerten Trägergasfluss daher kaum beeinflusst und sinnbildlich festgehalten. Zudem sinkt der Trägergasfluss ab einer gewissen Säulentemperatur wieder da die ansteigende Viskosität das Trägergas quasi wieder ausbremst. Bei CH_4 ist auf beiden Säulen ein Mittelweg zwischen den genannten Effekten bei CO_2 und H_2 aufgetreten. Abschließend lassen diese Messergebnisse nur eine Beurteilung zu. Der Mikro-GC verfügt lediglich über einfache Druckminderer und keine Strömungsregler oder Massenflussregler zur Stabilisierung vom Trägergasfluss bei schwankenden Umgebungstemperaturen. Ich die fehlende Trägergasflussregelung durch eine weitere Testmessung aufgezeigt.

Die Verschiebung vom H_2 -, CO_2 -, CH_4 - und vom O_2 - und N_2 -Summenpeak (Luft) und nicht von H_2O auf der ersten „HayeSep A“-Säule bei einer alleinigen Säulentemperaturänderung auf dem nachgeschalteten Molsieb



Grafik 4b.10: Multiples Chromatogramm (blau 45°C und rot 85°C Isotherm auf dem nachgeschalteten Molsieb) zur Verschiebung vom H_2 -, CO_2 -, CH_4 - und vom O_2 - und N_2 -Summenpeak (Luft) **und nicht von H_2O** auf der ersten „HayeSep A“-Säule bei einer alleinigen Säulentemperaturänderung auf dem Molsieb (Es wurde ein angefertigtes Gasmisch mit unbekanntem Volumenanteilen der Gase gemessen)

Durch eine ausschließliche Temperaturerhöhung auf der zweiten Säule von 45°C auf 85°C (Isotherm) verschieben sich die Peaks der Messkomponenten aus einem auch auf der ersten Säule bei gleichen Einstellungen. Dies geschieht durch die Reihenschaltung der beiden Trennsäulen in Kombination mit der Viskositätsänderung des Trägergases und dem geänderten Trägergasfluss. Wäre eine Flussregelung im Mikro-GC implementiert dürfte dies nicht im diesen Ausmaß der Fall sein.

H_2O ist nicht betroffen, was ein Beweis dafür ist, dass es auf „HayeSep A“ ausgeheizt und somit nicht richtig retardiert, sondern eher angelagert wird. Im Folgenden unter Punkt 4.b.4 gehe ich hierauf ein.

(Das zugehörige Chromatogramm vom nachgeschalteten Molsieb ist dem Anhang bei 4b.1 beigefügt)

4b.4 Optimierung der Messmethodik mit den Erkenntnissen aus Punkt 4b.1-3 durch Variation der Injektionsmenge und der Säulenstandbytemperaturen

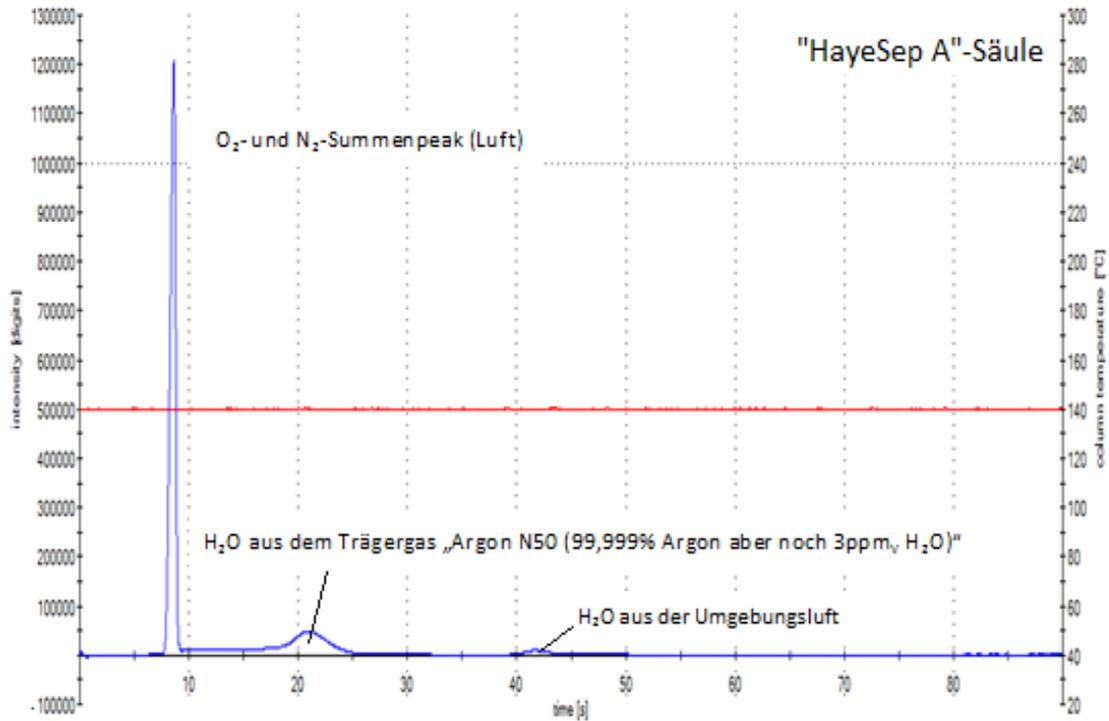
Es sollen zur Optimierung einer Messmethodik vom Mikro-GC folgende Messergebnisse aus den Punkten 4b.1-3 zur Kompensation der Trägergasflussschwankungen und der H₂O-Verdrängungsdesorption berücksichtigt werden:

- Je kürzer die Retentionszeit der Gase auf den Säulen war, desto stärker sind die Peakflächen bei stark sinkender Umgebungstemperatur eingebrochen (Punkt 4b.3). → keine Trägergasflussregelung
- Es wurde das Problem der ausgeprägten Bindungsaffinität von H₂O zum Molsieb deutlich und beim Adsorbens „HayeSep A“ bei niedrigen Säulentemperaturen sichtbar (Punkt 4b.1 und 4b.3).
- Bei kleiner Säulentemperatur zum Start einer Messung war H₂O ab 150°C auf „HayeSep A“ deutlich sichtbar (Grafik 4b.6) und entsprechend bei großer Starttemperatur bei 130°C kaum (Grafik 4b.1).
- Nach der Konditionierung ist die Retentionszeit und die Peakfläche (bei CH_{4/2}) stabiler als vor der Konditionierung (Punkt 4b.2). → der Mikro-GC muss regelmäßig konditioniert werden
- Mit voller Injektionsmenge des Prüfgases (8µL) ist der „Tailingfaktor“ bei CO₂ und CH₄ groß (Punkt 4b.1).
- Besonders CH_{4/2} auf dem Molsieb benötigt eine gewisse Zeit, bis sich eine Art Gleichgewicht auf dem Molsieb einstellt. Dies ist abhängig vom Belegungsgrad des Molsiebes mit i.d.R H₂O durch konkurrierende Verdrängungsdesorption zu CH_{4/2} (siehe Punkt 3.3.7). Durch das Aufheizen auf 260°C wird das Molsieb innerhalb einer Messung etwas gereinigt, so dass sich in Abhängigkeit von der Dauer einer Messreihe ein Gleichgewichtszustand der H₂O-Beladung auf dem Molsieb einstellen kann (Punkt 4b.1).
→ Es ist für valide Messergebnisse eine ausreichende Anzahl von Wiederholungsmessungen nötig bzw. eine ausreichende Vorlaufzeit bis das Molsieb einen Gleichgewichtszustand erreicht hat.
- Bei schwankenden Umgebungstemperaturen und einhergehenden Trägergasflussschwankungen sind zuerst die leicht flüchtigen Gase und besonders H₂ durch die geringe Adsorption betroffen (Punkt 4b.3).
- Bei einer Verdrängungsdesorption durch H₂O sind zuerst nur die Gase mit hoher Bindungsaffinität zum Adsorbens und besonders CH_{4/2} mit sinkender Retentionszeit und Peakfläche betroffen (Punkt 4b.1)

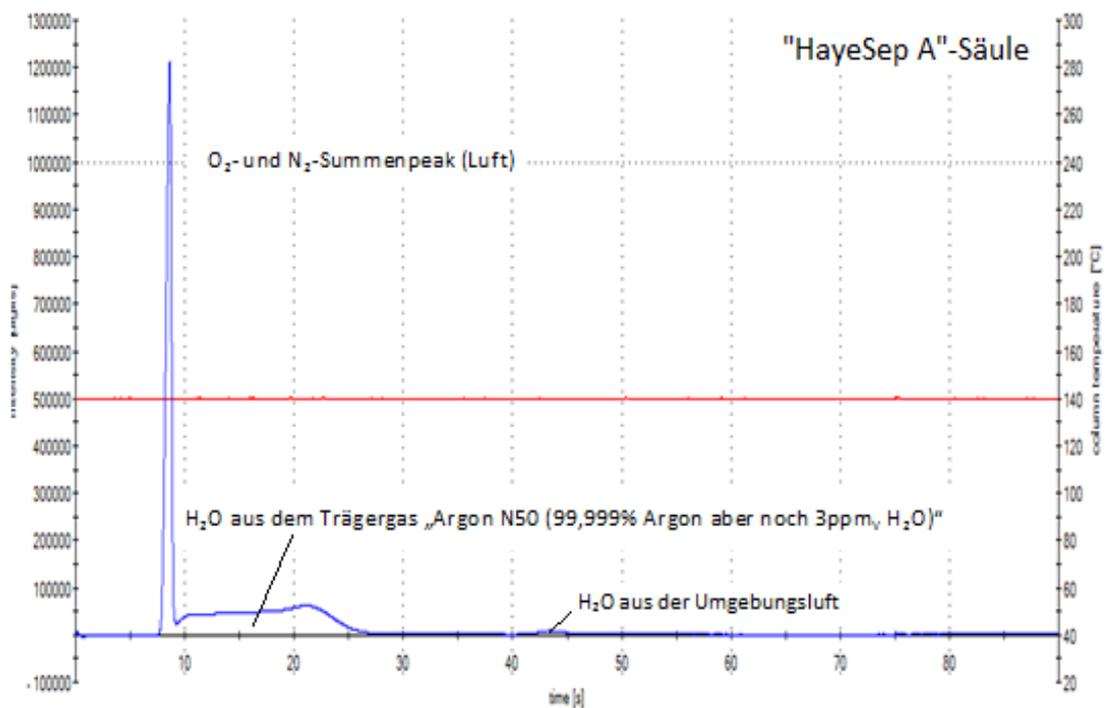
Nachfolgend sind die weiteren Messergebnisse mit ausführlichen Titeln durch die Hilfestellung der obigen wesentlichen Punktesselbsterklärend bzw. können verstanden werden.

4b.4.1 Optimierung der Messmethodik durch Variation der Standbytemperaturen auf „HayeSep A“ bei Messungen von Luft mit dem Nachweis der H₂O Adsorption aus dem Trägergas Argon und der H₂O Adsorption aus dem Prüfgas

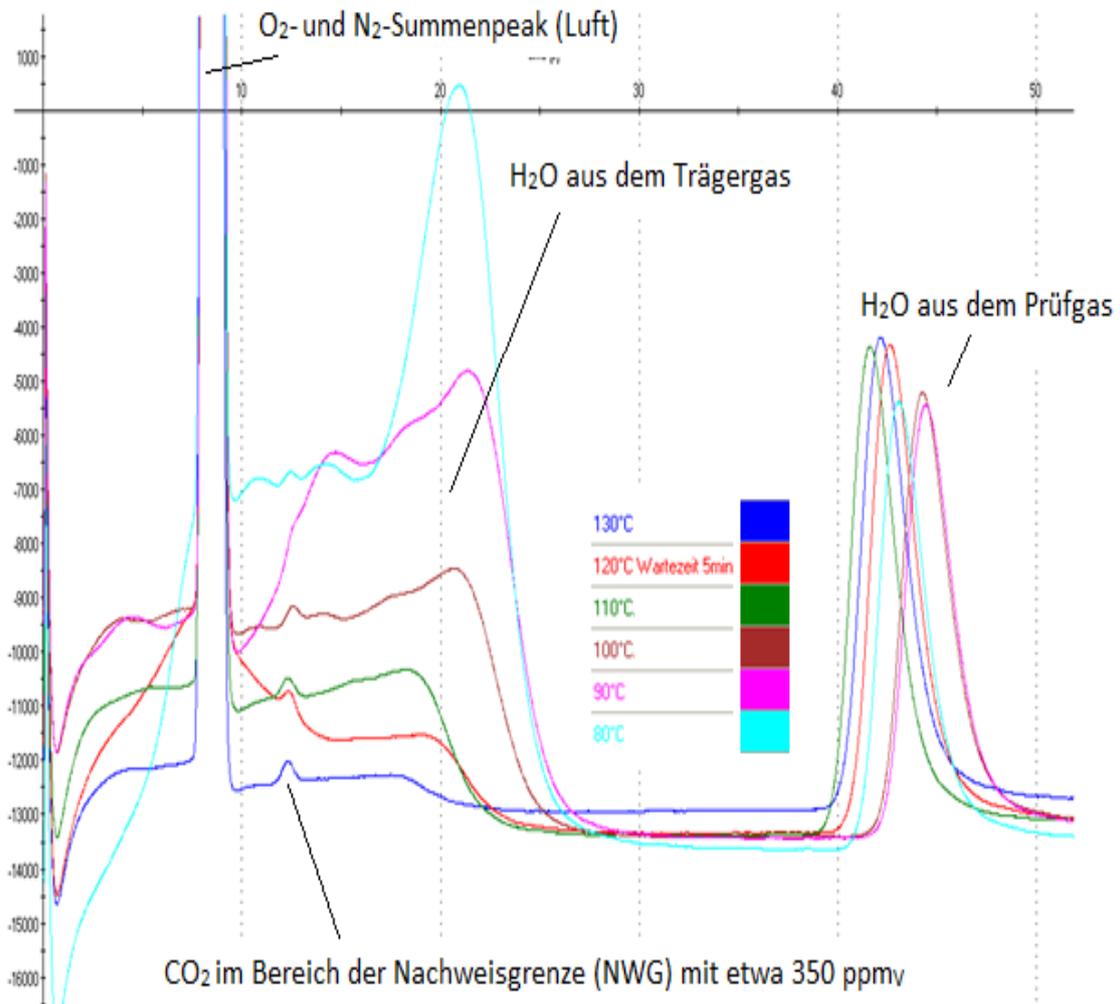
Wartezeit **1 Minute** bei 50°C Standbytemperatur und 140°C Säulentemperatur auf "Haye Sep A" bei der Messung von Umgebungsluft



Wartezeit **5 Minuten** bei 50°C Standbytemperatur und 140°C Säulentemperatur auf "Haye Sep A" bei der Messung von Umgebungsluft

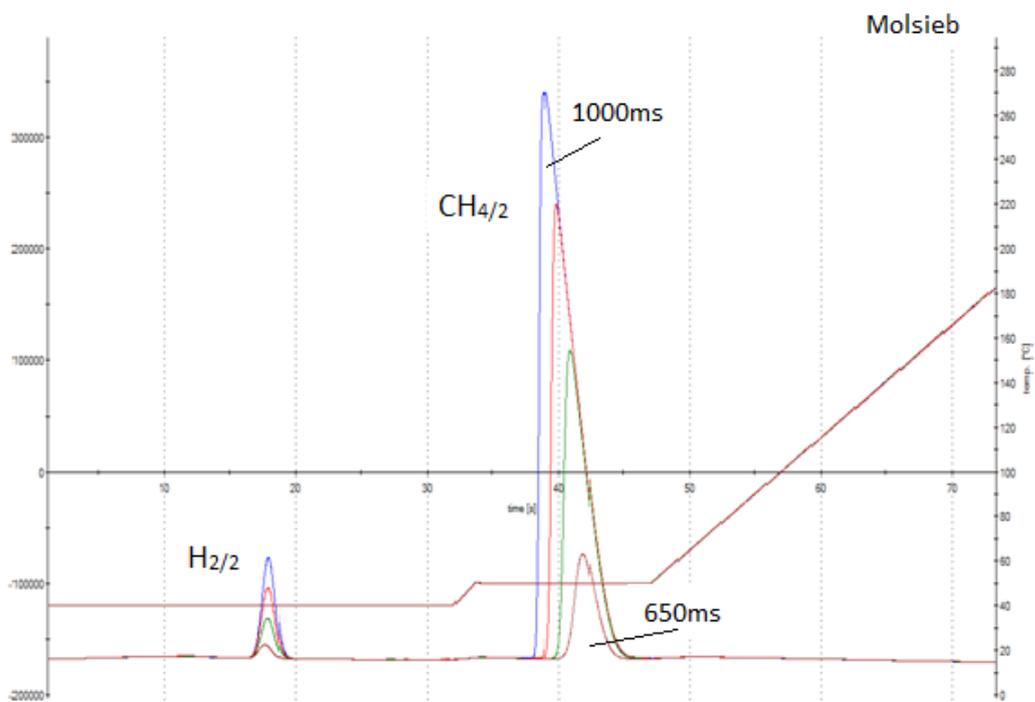
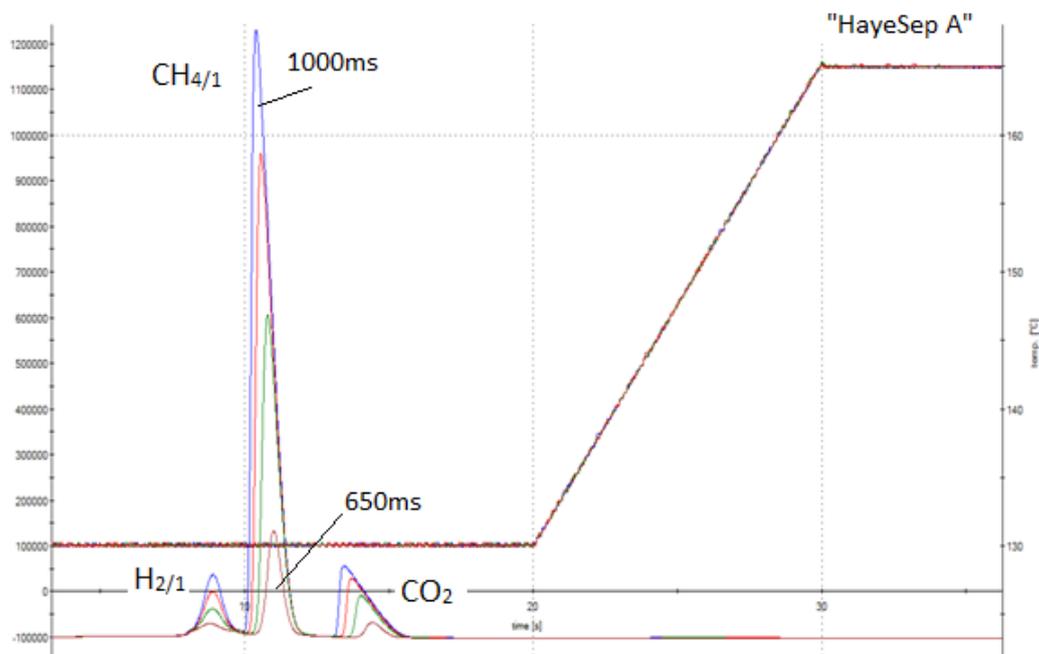


Variation der Standbytemperaturen auf der "HayeSep A"- Trennsäule bei wiederholten Messungen von Umgebungsluft



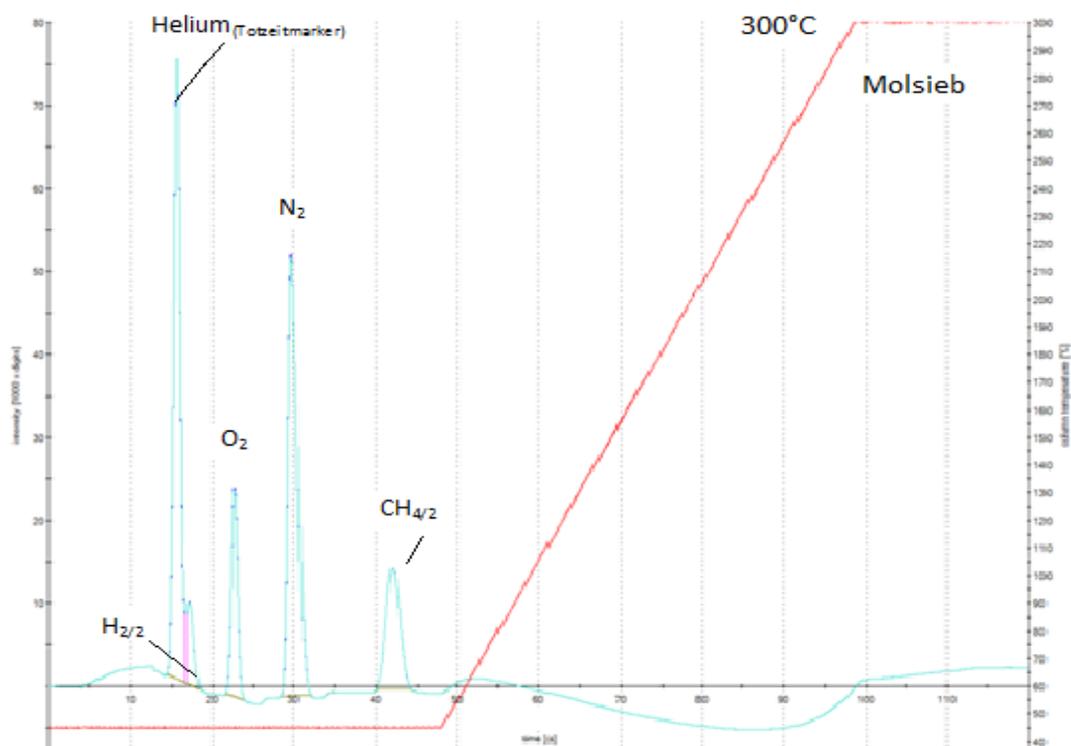
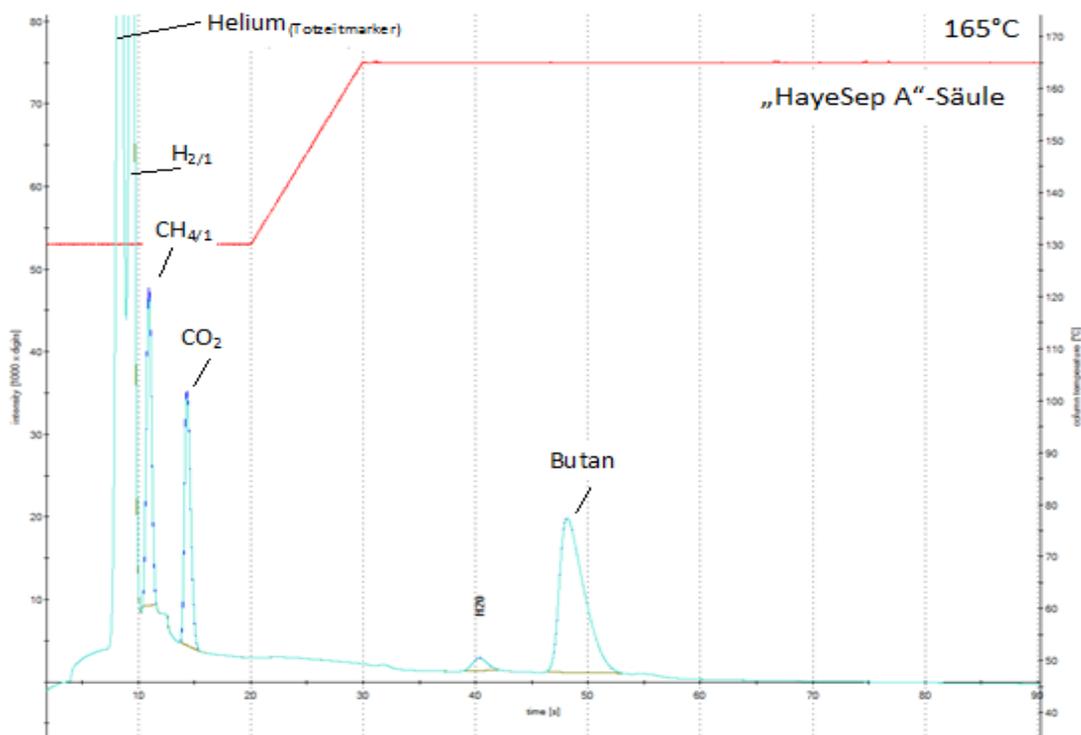
4b.4.2 Optimierung der Messmethodik durch Variation der Injektionsmenge bei wiederholten Messungen von Prüfgas aus 1% H₂; 45% CO₂ und 54% CH₄

Die Variation der Injektionsmenge bei wiederholten Messungen mit Prüfgas aus 1% H₂; 45% CO₂ und 54% CH₄ von 650ms bis 1000ms (1000ms entspricht einer "Full Injection")

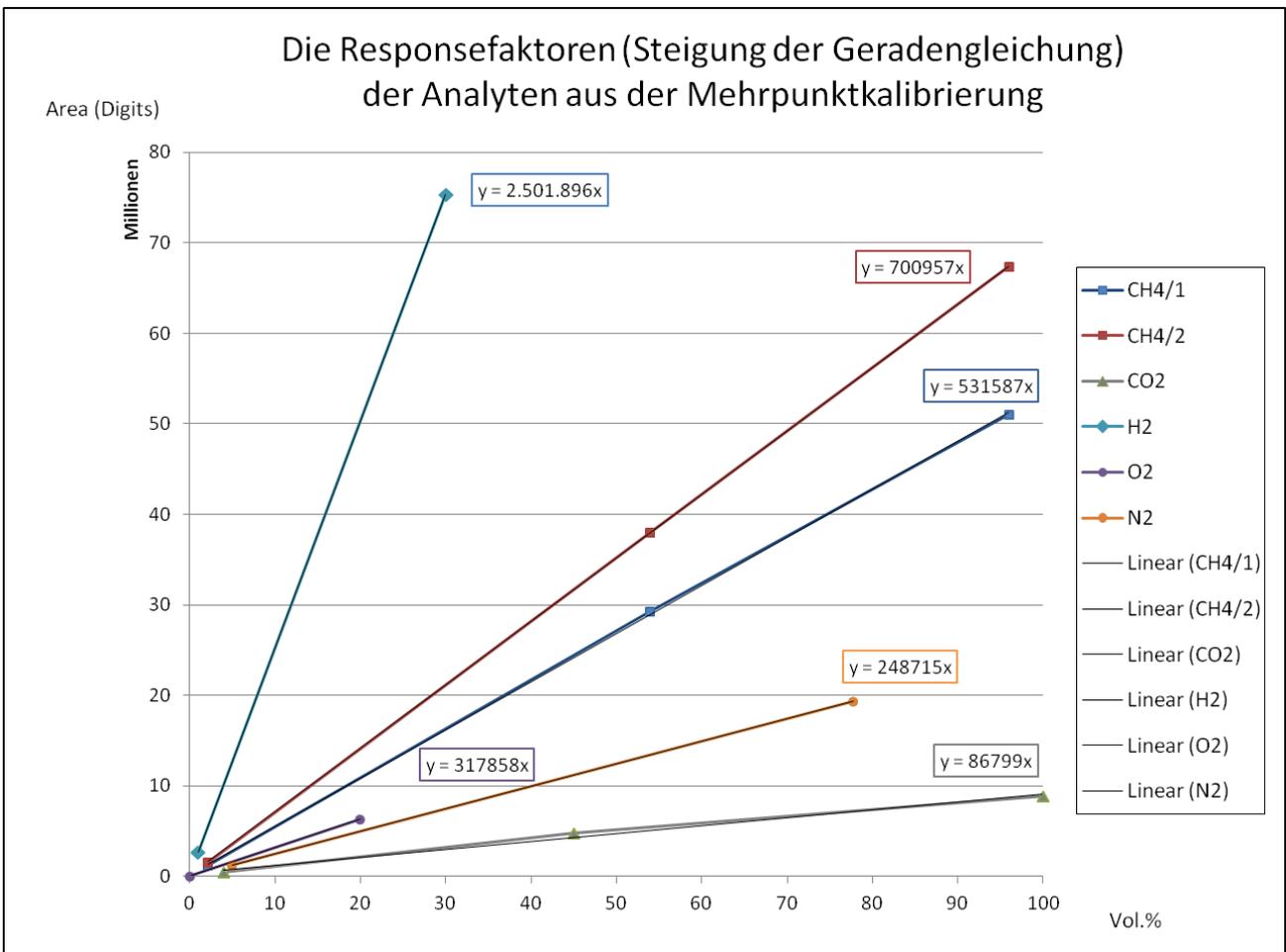
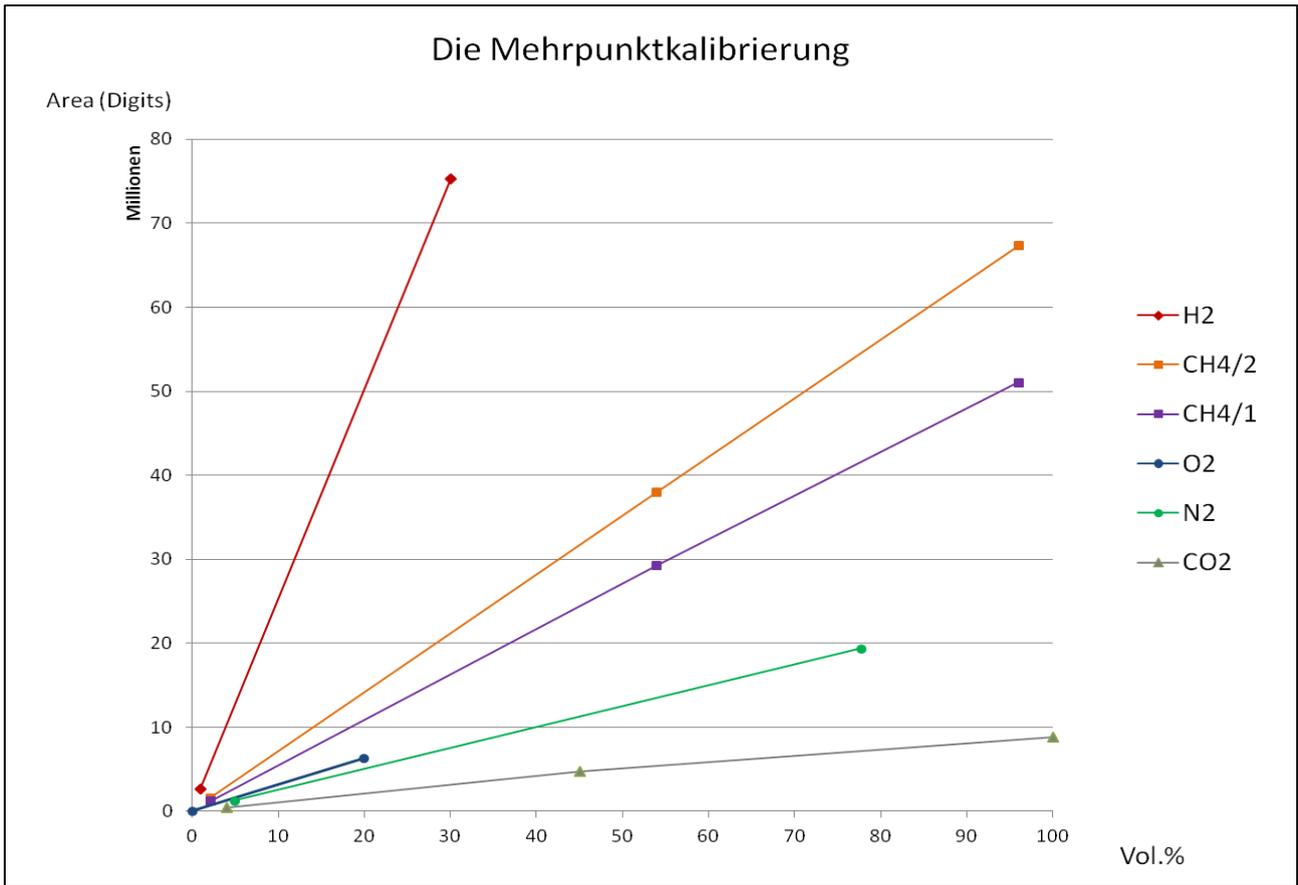


4b.4.3 Die parallele Messung von Helium(Totzeitmarker), Butan, CH_{4/1}, CH_{4/2}, H₂, O₂, N₂ und H₂O(g) in einem Analysenlauf mit einer Analysenzeit von 120 Sekunden mit der ausgearbeiteten und optimierten Messmethodik als Beispielchromatogramm zur Messung der C₂-C₄-KW anhand von Butan

Die parallele Messung von Helium(Totzeitmarker), Butan, CH_{4/1}, CH_{4/2}, H₂, O₂, N₂ und H₂O(g) in einem Analysenlauf mit einer Analysenzeit von 120 Sekunden



4b.5 Die Mehrpunktkalibrierung mit diversen Prüfgasen und technischer Luft

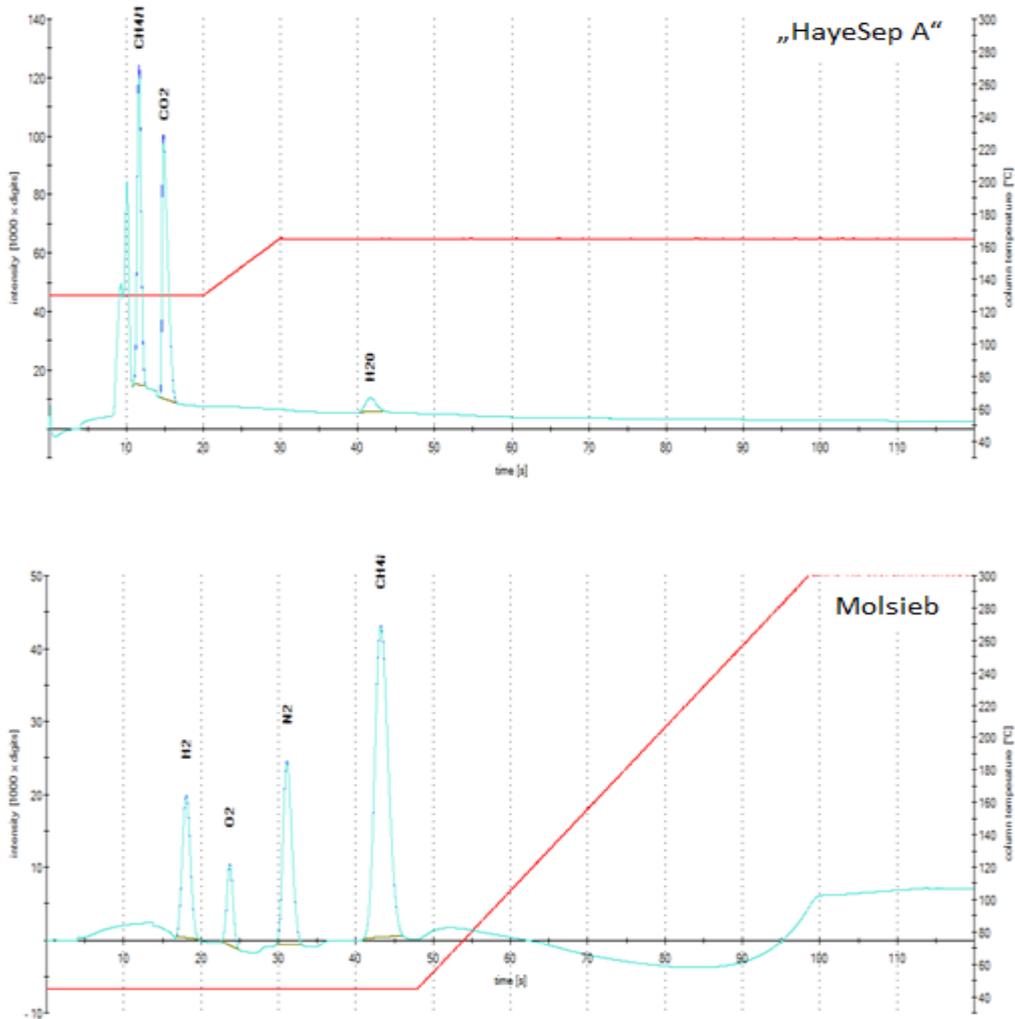


	Area[digits]	Vol.%	Area[digits]	Vol.%	Area[digits]	Vol.%
CH4/1	1257770	2,2	29260046	54	51087016	96
CO2	455871	4	4777996	45	8859390	100
H2O	0	0				
H2	2729773	1	250949245	100		
O2	6357167	20				
N2	1288009	5	19394448	77,8		
CH4/2	1633170	2,2	37989667	54	67379563	96

Jeder Flächenwert in AREA [digits] wurde durch eine Messreihe mit einem entsprechenden Prüfgas ermittelt. Es wurden immer 30 Messungen durchgeführt und aus den letzten 15 Messungen wurde ein Mittelwert gebildet der in der Tabelle eingetragen ist.

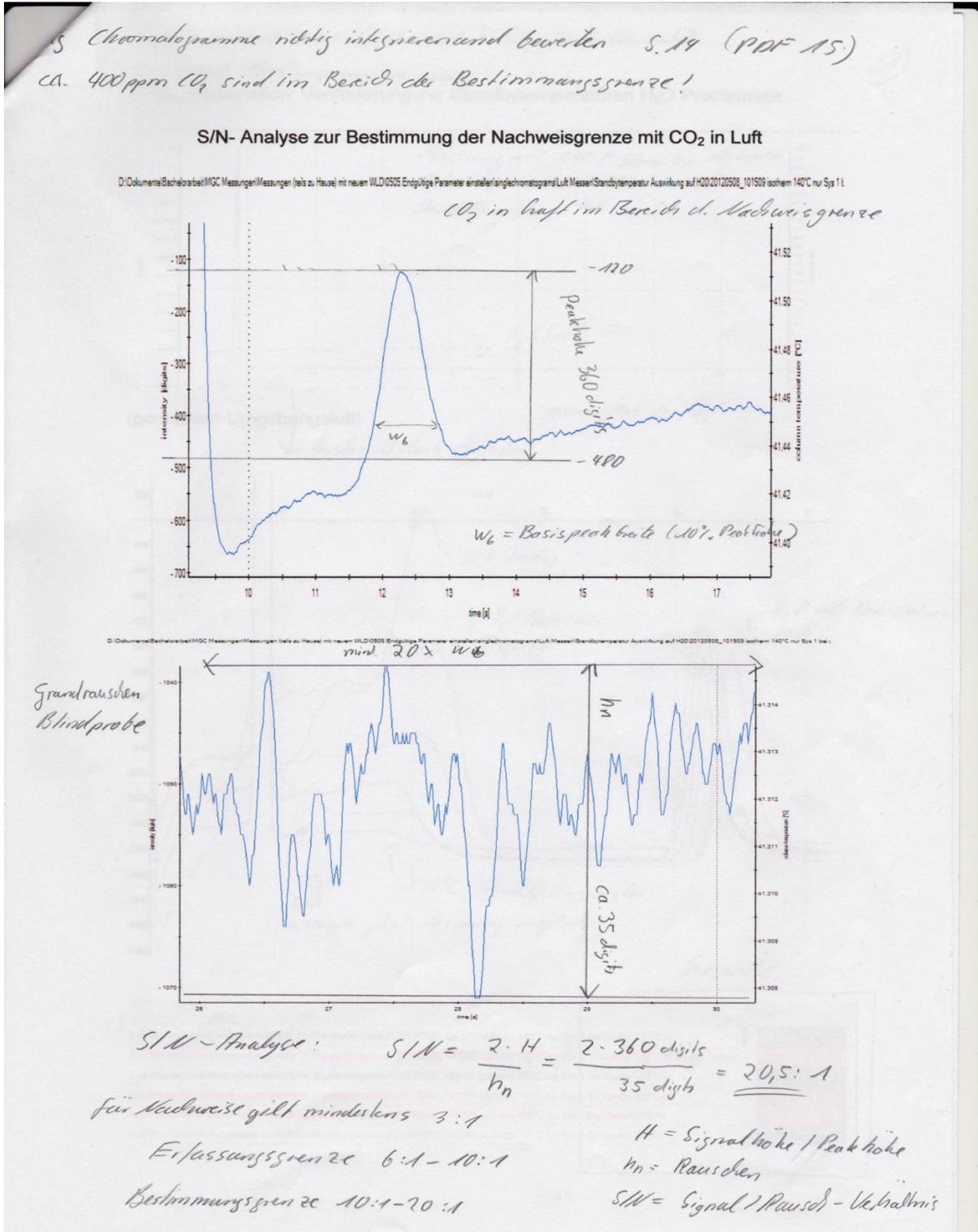
In dem Diagramm sind integrierte Flächenwerte ggü. der Volumenkonzentration aufgetragen. Die Steigung der Geradengleichung entspricht der Empfindlichkeit für die jeweilige Messkomponente. CO2 wird mit der kleinsten Empfindlichkeit detektiert. Mit dem neuen WLD ist die Empfindlichkeit jetzt sogar größer als von dem WLD der ersten Trennsäule (Platin), obwohl dieser glaspassiviert ist.

4b.6 Die parallele Messung von CH_{4/1}, CH_{4/2}, H₂, O₂, N₂ in einem Analysenlauf mit einer Analysenzeit von 120 Sekunden mit der optimierten Messmethodik und der Analyse der Gaszusammensetzung eines unbekanntes Gasgemisches und Bestimmung der theoretischen Bodenhöhe H und Bodenzahl N der Analyten



Komp.	Start Time	Rt	Rt Tempera.	N (ca.)	H [mm]	Area [digits]	Area [%]	Calibrate Amount [Vol.%]	Normiert [Vol.%]
CH4/1	10,98	11,64	130,1	1000	0,65	6639243	43,8737	12,15	11,813
CO2	14,34	14,83	130,1	800	0,81	7727959	51,0681	72,98	70,957
H2O	40,1	41,64	165			765437	5,0582	n. def.	/
H2	16,79	18,07	45	830	0,67	2390181	15,4458	0,88	0,855
O2	22,69	23,71	45	2100	0,26	1048410	6,775	3,3	3,20
N2	29,7	31,1	45	2400	0,22	3406279	22,012	13,52	13,14
CH4/2	41,07	43,24	45	2400	0,22	8629786	55,7672	12,17	11,83
Säulenlänge L: Molsieb 55cm und „HayeSep A“ 65cm								Summe:	F _K :
Formeln (siehe Punkt 3.6.1): N=16x(t _r ² /w _B ²) ; H=L/N								102,85	0,97228

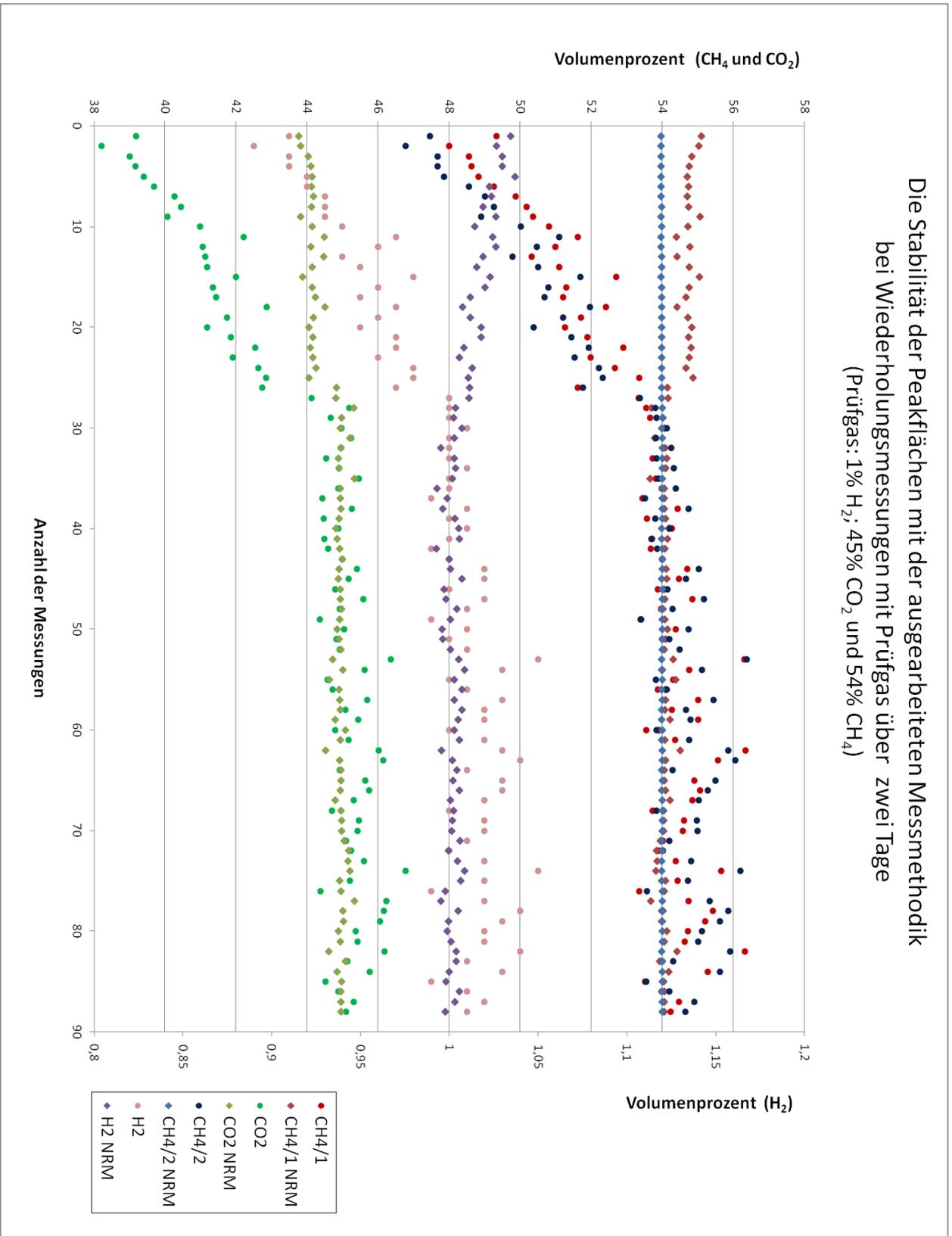
4b.7 Die Durchführung einer „Signal/Noise“-Analyse mit CO₂ aus Luft zur Bestimmung der Nachweisgrenze von CO₂ bei voller Injektionsmenge



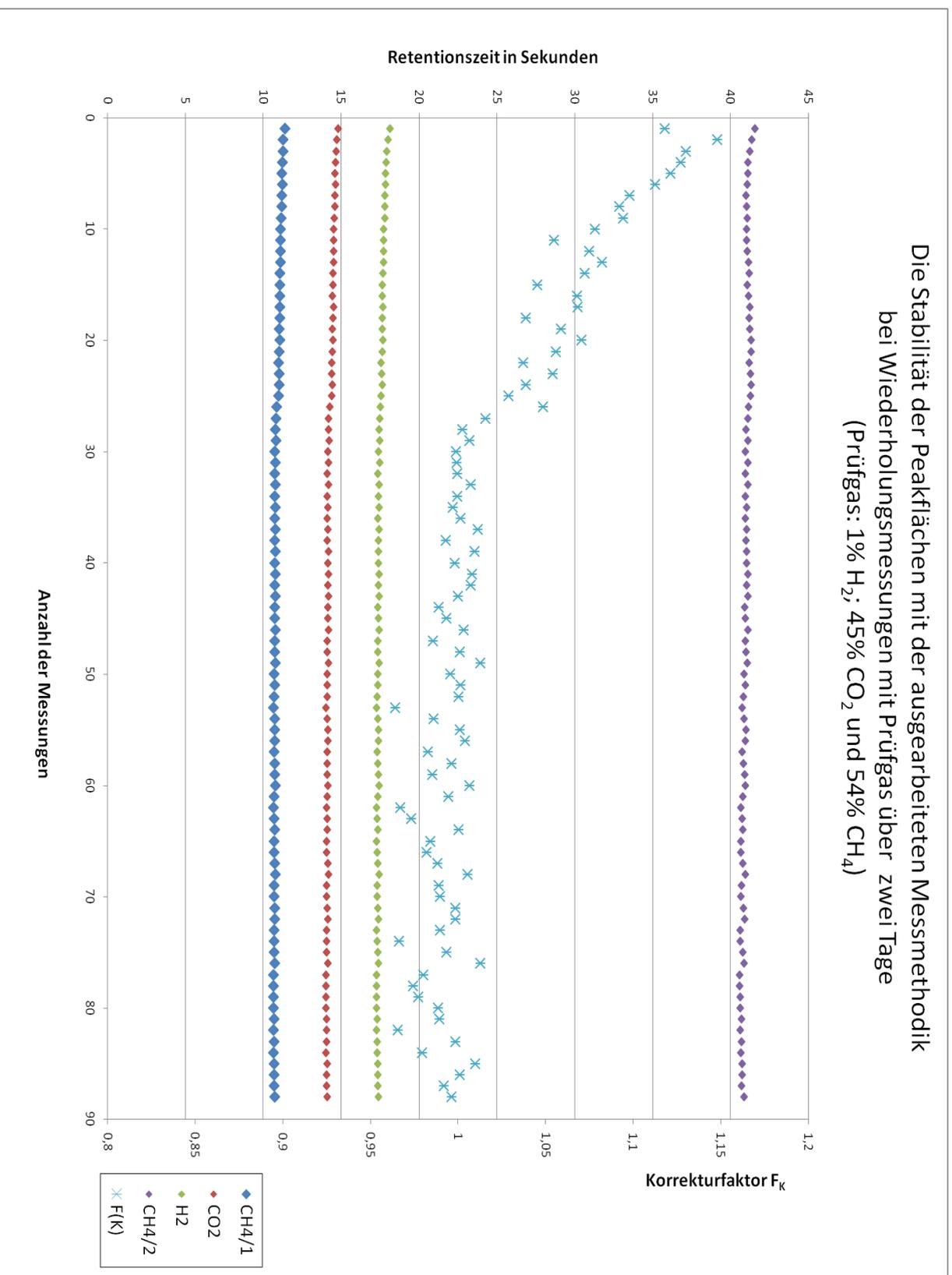
Analog zu Punkt 3.7.2 wurde die NWG von CO₂ bestimmt. Mit einem S/N-Verhältnis von 20,5:1 liegt die NWG von CO₂, welches in der Luft ca. 350ppm_v Volumenanteil hat relativ genau bei 350ppm_v. Das S/N-Verhältnis von 20,5:1 bei CO₂ aus Luft liegt sogar im Bereich der Bestimmungsgrenze.

Über die bei Punkt 4b.5 bestimmten Responsefaktoren der Analyten, kann bei Bedarf auch die NWG der übrigen für die Messziele relevanten Gase leicht berechnet werden. CO₂ wird mit der kleinsten WLD-Empfindlichkeit gemessen, weshalb alle anderen NWG der Analyten unterhalb von 350ppm_v liegen.

4b.8 Validierung der ausgearbeiteten Messmethodik mit wiederholten Messungen von Prüfgas aus 1% H₂, 45% CO₂, Rest CH₄ vom Mikro-GC über zwei Tage

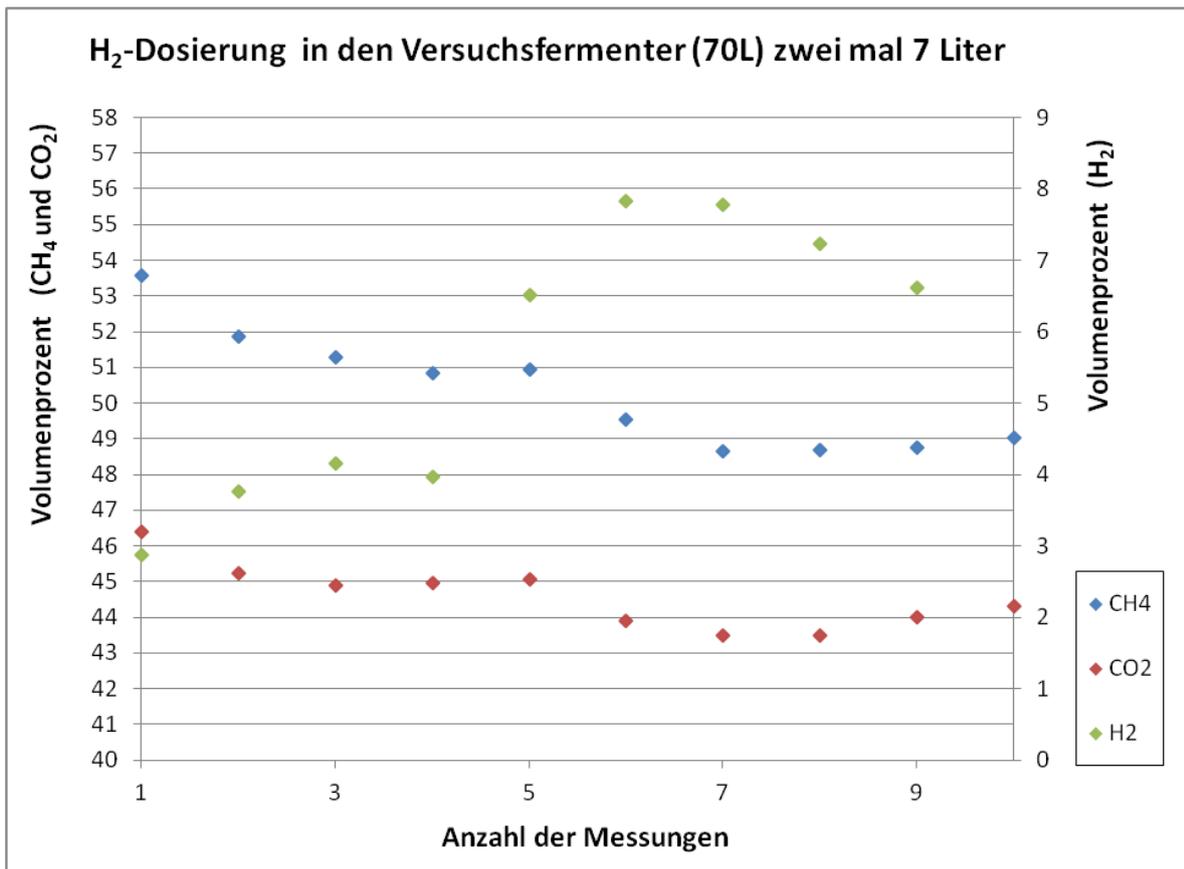


Die Stabilität der Peakflächen mit der ausgearbeiteten Messmethodik
 bei Wiederholungsmessungen mit Prüfgas über zwei Tage
 (Prüfgas: 1% H₂; 45% CO₂ und 54% CH₄)

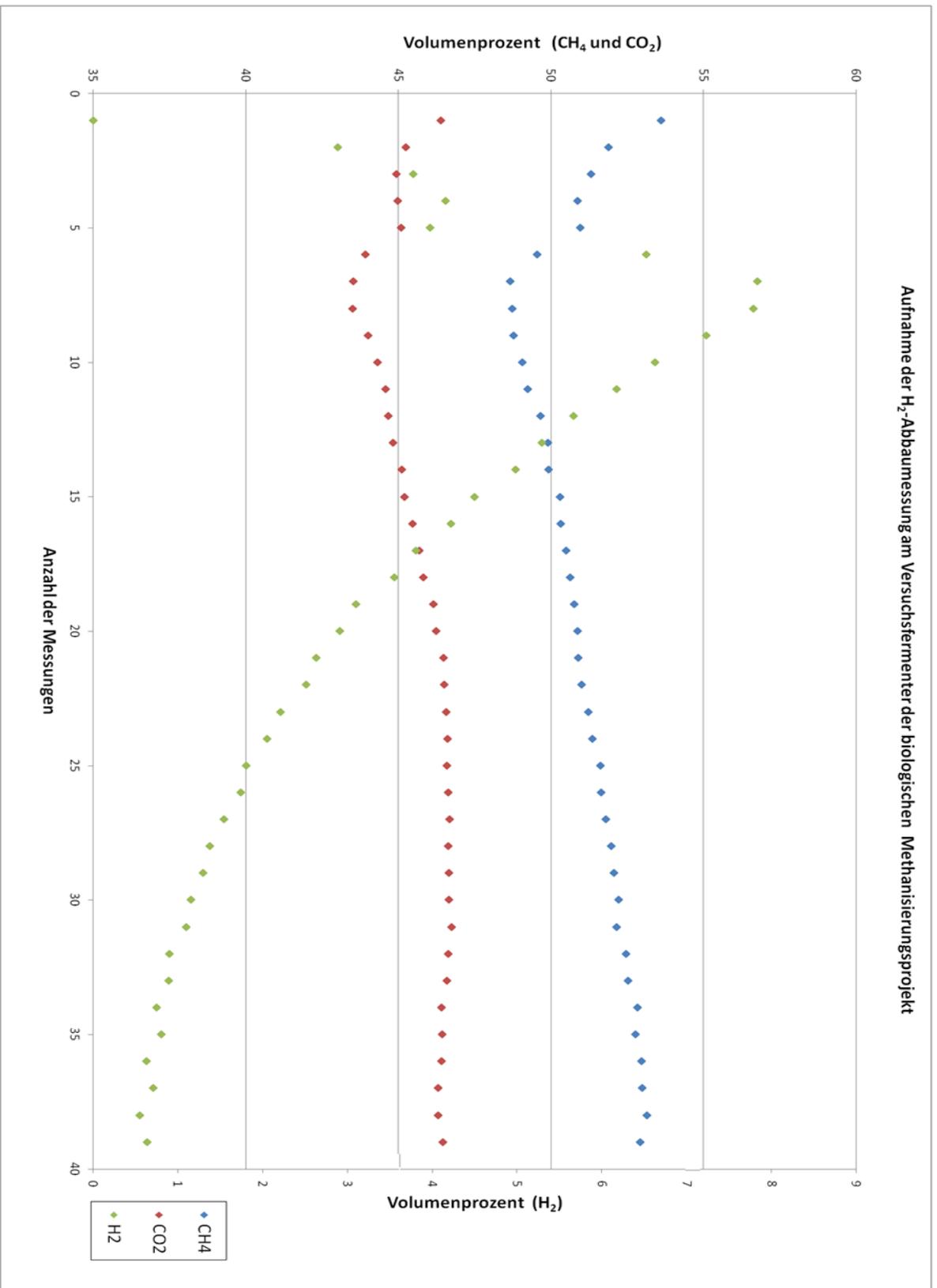


4c Die H₂-Abbaumessung einer biologischen Methanisierung und Vergleichsmessungen von Rohbiogas, Biomethan und Schwachgas an einer Biogasaufbereitungsanlage mit Membrantrennverfahren

4c.1 Die H₂-Abbaumessung am Versuchsfermenter der biologischen Methanisierung



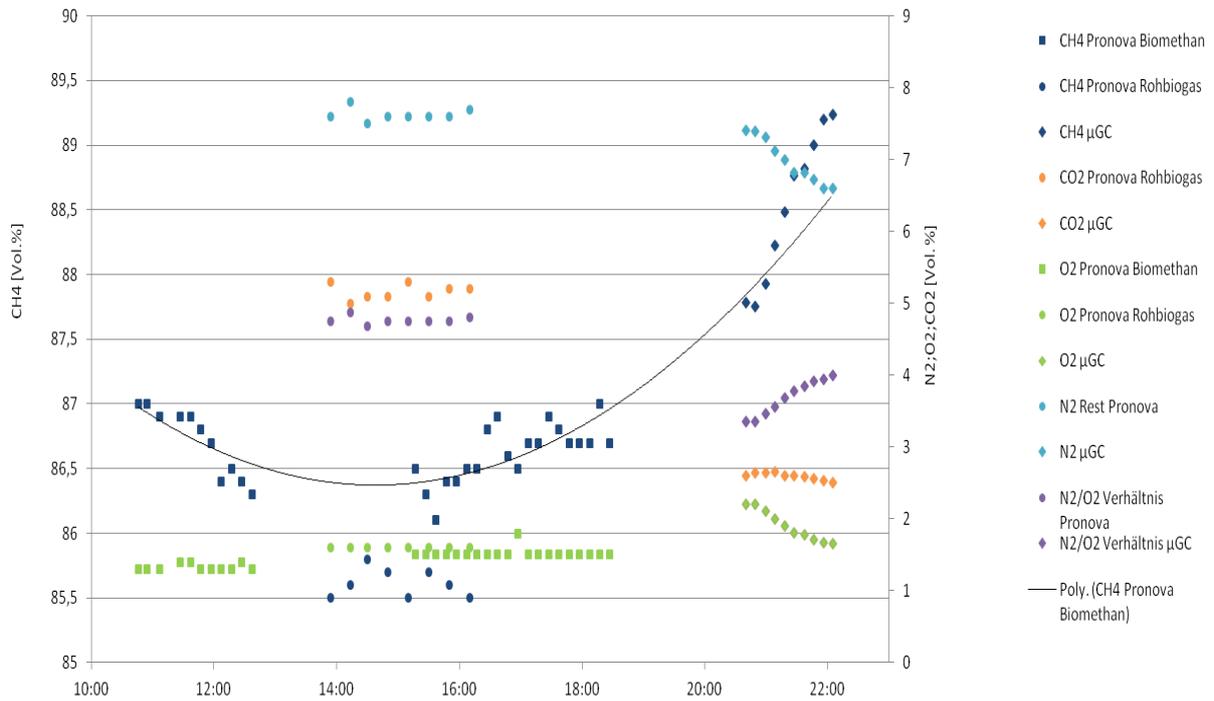
Aufnahme der H₂-Abbaumessung am Versuchsfementer der biologischen Methanisierungsprojekt



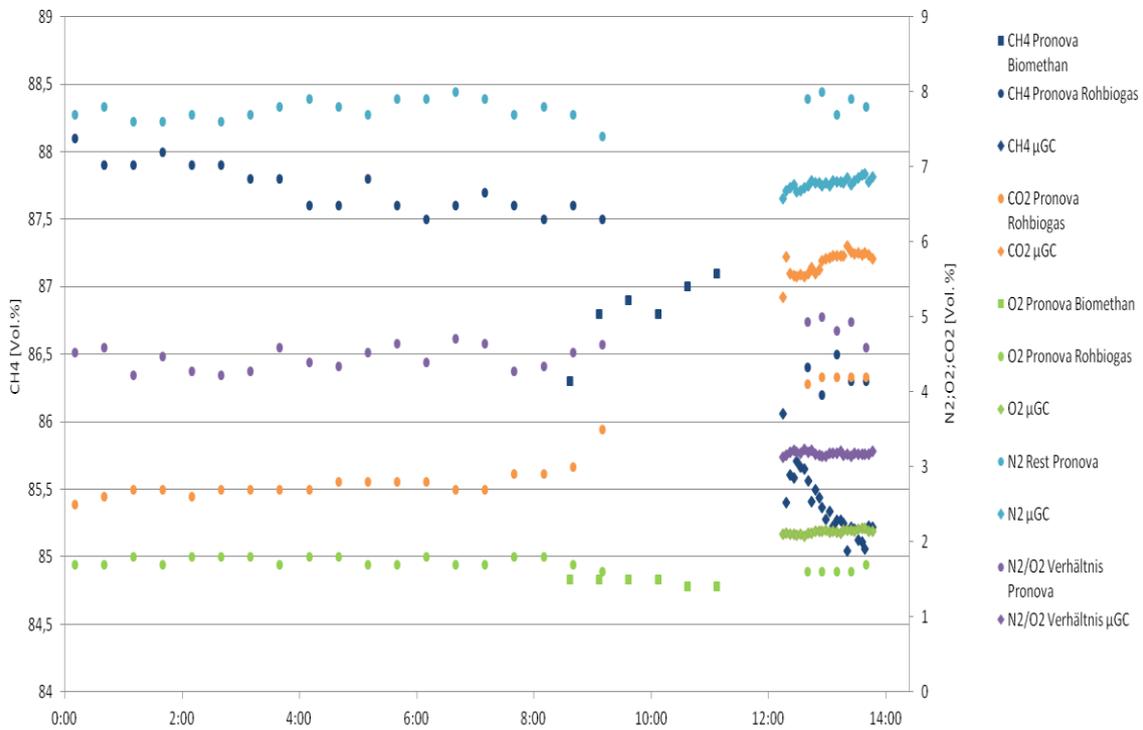
4c.2 Die Gasanalysen vom Rohbiogas, Biomethan und dem Methanschlupf an einer BGAA mit Membrantrennverfahren über drei Tage mit Vergleichsmessungen zu den Gasmessgeräten Pronova und Severin „Multitec“



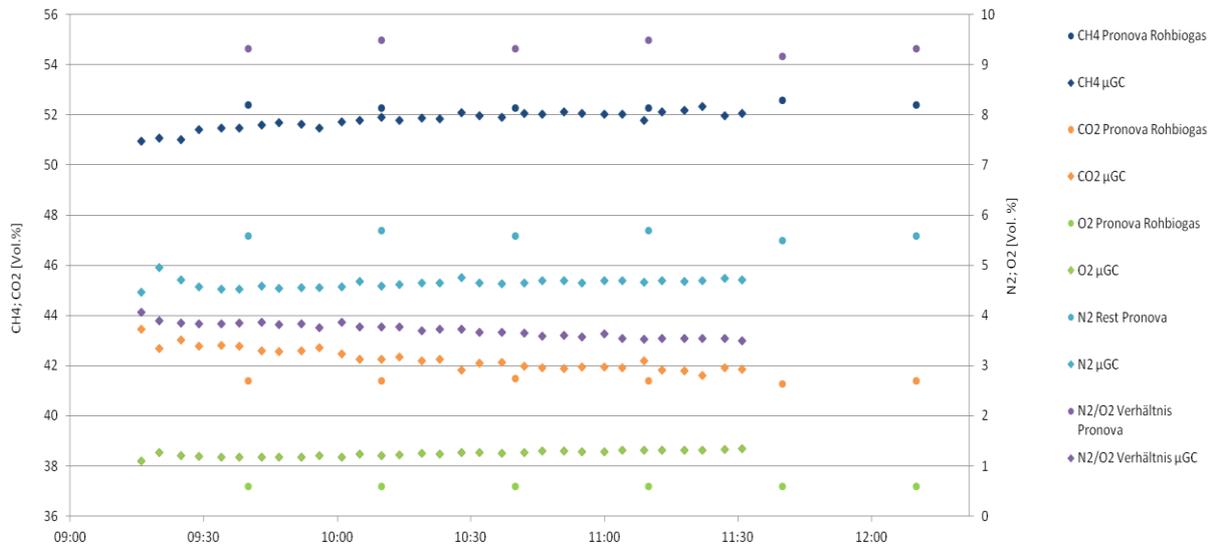
Gasanalysen Biomethan vom ersten Tag



Gasanalysen Biomethan vom 26.07.2012



Ausschnitt Gasanalysen Rohbiogas am dritten Tag



Die Messung vom Methanschlupf mit dem Mikro-GC

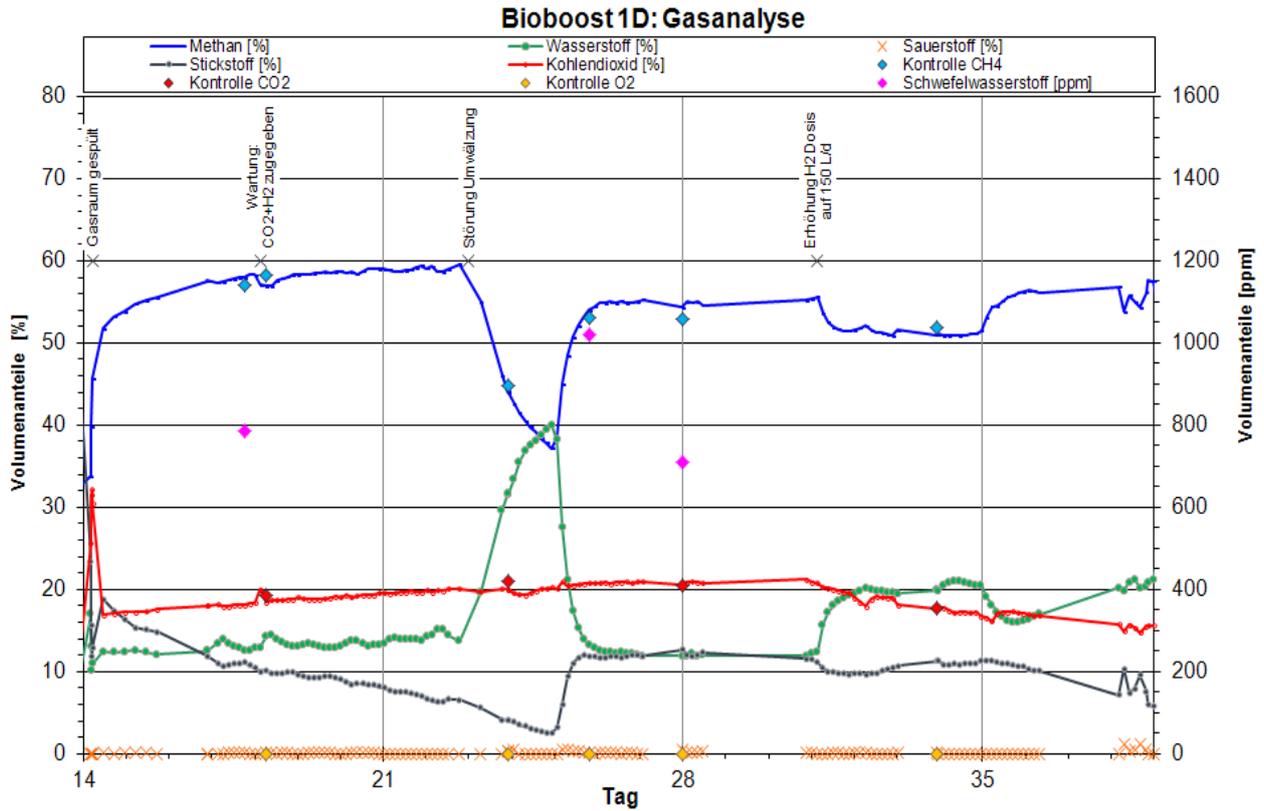


Uhrzeit	CH4	CO2	Luft	Methanschlupf Verhältnis CH4/CO2 [%]
142156	0,33	4,03	95,64	8,25%
142554	0,33	3,96	95,71	8,28%
142952	0,32	3,92	95,77	8,07%
143400	0,31	3,86	95,83	7,97%
143758	0,32	3,96	95,72	8,04%
144155	0,31	3,94	95,74	7,99%
144603	0,32	3,96	95,72	8,01%
145011	0,32	3,92	95,76	8,04%
145418	0,32	3,92	95,76	8,05%
145825	0,31	3,80	95,89	8,11%
Mittelwerte	0,32	3,93		Mittelwert Methanschlupf in Prozent
				8,08%

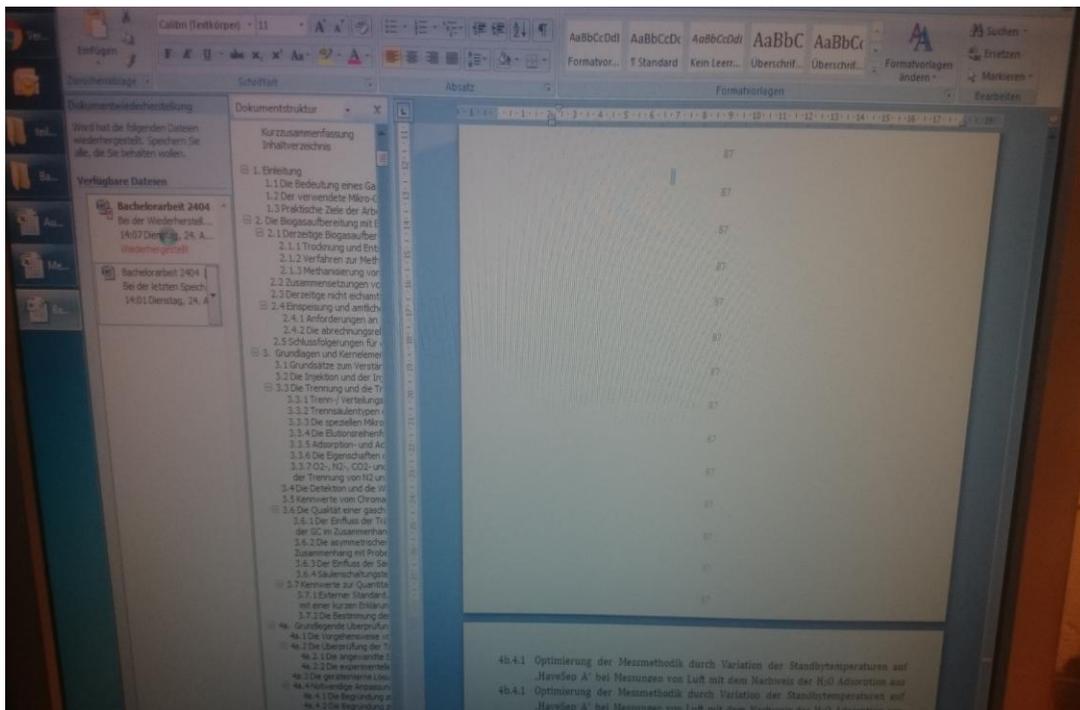
Vergleichseinzelmessung Pronova	Vergleichseinzelmessung Severin Multitec 540
CH4	CH4
0,5	0,2
CO2	CO2
4,0	4,0
O2	O2
19,8 (entspricht ca.93,3 Vol.% Luft)	20,4 (entspricht ca. 96,1 Vol.% Luft)
Methanschlupf - Verhältnis CH4/CO2 [%]	Methanschlupf - Verhältnis CH4/CO2 [%]
12,50%	5,00%

Der Mikro-GC liegt genau in der Mitte der Messwerte. Es ist davon auszugehen, dass im Bereich der NWG der µGC genauer als die Infrarot basierten Messungen von Pronova und Severin ist.

5. Fortführende Gasmessungen mit dem Mikro-GC nach der Übergabe



Leider ist ein gravierender Fehler an der Datei meiner Bachelorarbeit aus unerfindlichen Gründen aus dem nicht entstanden. Einen abgespeicherten Zwischenstand der Bachelorarbeit zum Teil neu schreiben und habe daher zu viel Zeit verloren, um eine abschließende Bewertung zu schreiben.



Literaturverzeichnis

AGILENT TECHNOLOGIES: AUSWAHLHILFE FÜR J&W GC-SÄULEN

Hrsg. Agilent Technologies, gedruckt in Deutschland 31. Mai 2007; Publication Part Number: 5989-6159DEE

<http://www.analytics-shop.com/de/chromatographie/gc-kapillarsaulen/gc-saulen-nach-hersteller/agilent-gc-saulen.html>

B. BAARS, H. SCHALLER: FEHLERSUCHE IN DER GASCHROMATOGRAPHIE „DIAGNOSE AUS DEM CHROMATOGRAMM“

Autoren Dr. Bernardus Baars, Dr. Hansgeorg Schaller, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim 1994, ISBN 3-527-28697-7

J. BAUGH: GASCHROMATOGRAPHIE „EINE ANWENDERORIENTIERTE DARSTELLUNG“

Autor Peter J. Baugh, Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden 1997,

Englische Originalausgabe 1994 Oxford University Press, ISBN 3-528-06657-1

J. BÖCKER: CHROMATOGRAPHIE „INSTRUMENTELLE ANALYTIK MIT CHROMATOGRAPHIE UND KAPILLARELEKTROPHORESE“

Autor Dr.-Ing. Dipl.-Chem. Jürgen Böcker, Vogel Verlag und Druck GmbH Würzburg 1997, 1. Auflage, ISBN 3-8023-1582-0

H. BRAUER: HANDBUCH DES UMWELTSCHUTZES UND DER UMWELTSCHUTZTECHNIK

Hrsg. Prof. Dr. -Ing. Heinz Brauer, Band 3 „Additiver Umweltschutz: Behandlung von Abluft und Abgasen“,

Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1996, ISBN 978-3-642-64820-5

K. CAMMANN: INSTRUMENTELLE ANALYTISCHE CHEMIE, „VERFAHREN, ANWENDUNGEN UND QUALITÄTSSICHERUNG“

Autor Prof. Dr. Karl Cammann Lehrstuhl für Analytische Chemie Institut für Chemo- und Biosensorik e.V. 48149 Münster;

Heidelberg; Berlin: Spektrum, Akademischer Verlag 2001, ISBN 3-8274-0057-0

G. CERBE: GRUNDLAGEN DER GASTECHNIK

Autor Günter Cerbe et al., Carl Hanser Verlag München 2008, 7. vollständig neu bearbeitete Auflage, ISBN 978-3-446-41352-8

DEUTSCHER VEREIN DES GAS- UND WASSERFACHES E. V. (DVGW): ARBEITSBLATT G 260 „GASBESCHAFFENHEIT“

G 260 „Gasbeschaffenheit (Anforderungen an die Beschaffenheit von Gasen der öffentlichen Gasversorgung)“

Vertrieb Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Josef-Wirmer-Str. 3, 53123 Bonn 2008, ISSN 0176-3490

DEUTSCHER VEREIN DES GAS- UND WASSERFACHES E. V. (DVGW): ARBEITSBLATT G 486 „GASMENGMESSUNGEN“

G 486 „Gasmengmessungen (Realgasfaktoren und Kompressibilitätszahlen von Erdgasen – Berechnung und Anwendung)“

Vertrieb Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Josef-Wirmer-Str. 3, 53123 Bonn 1992, ISSN 0176-3490

DEUTSCHER VEREIN DES GAS- UND WASSERFACHES E. V. (DVGW): ARBEITSBLATT G 685 „GASABRECHNUNG“

G 685 „Gasabrechnung (Gas charging, Facturing - Gas)“, ältere noch nicht überarbeitete Auflage Eschborn März 1993,

Vertrieb Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Josef-Wirmer-Str. 3, 53123 Bonn 1993, ISSN 0176-3490

FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E. V. (FNR): LEITFADEN BIOGASAUFBEREITUNG UND -EINSPEISUNG

Autoren Philipp Adler, Eric Billig et al. Gülzow 2014, 5. vollständig überarbeitete Auflage, ISBN 3-00-018346-9

FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E. V. (FNR): LEITFADEN BIOGAS „VON DER GEWINNUNG ZUR NUTZUNG“

Autor Thomas Amon et al. Gülzow 2013, 6. vollständig überarbeitete Auflage, ISBN 3-00-014333-5

GASNETZZUGANGSVERORDNUNG (GASNZV):

vom 3. September 2010 (BGBl. I S. 1261), die durch Artikel 15 des Gesetzes vom 25. Juli 2013

(BGBl. I S. 2722) geändert worden ist, Teil 6 Biogas §31 Zweck der Regelung (<http://www.buzer.de>)

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC)

Autor K.S.W. Sing et al. 1985, Vol. 57, No. 4: REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS

Autor D.H. Everett et al. 2001, Vol. 31, No. 4: DEFINITIONS, TERMINOLOGY AND SYMBOLS IN COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY

M. H. GEY: INSTRUMENTELLE ANALYTIK UND BIOANALYTIK „BIOSUBSTANZEN, TRENNMETHODEN, STRUKTURANALYTIK, ...“

Autor Prof. Dr. Manfred H. Gey Hochschule Zittau/Görlitz (FH), 2. überarbeitete und erweiterte Auflage 2008,

Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2008, ISBN 978-3-540-73803-9

W. GOTTWALD: INSTRUMENTELL-ANALYTISCHES PRAKTIKUM

Autor Wolfgang Gottwald „Die Praxis der Labor- und Produktionsberufe Band - 4b“, Hrsg. Ulrich Gruber und Willi Klein,

Vertrieb VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim 1996, ISBN 3-527-28755-8

F. GRAF, S. BAJOHR: BIOGAS „ERZEUGUNG, AUFBEREITUNG, EINSPEISUNG“

Autoren Dr.-Ing. Frank Graf und Dr.-Ing. Siegfried Bajohr, 2011 Oldenbourg Industrieverlag GmbH, ISBN 978-3-8356-3197-7

W. KESSLER: PROZESSANALYTIK „STRATEGIEN UND FALLBEISPIELE AUS DER INDUSTRIELLEN PRAXIS“:

Autor Prof. Dr. Rudolf W. Kessler, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim 2006, ISBN 3-527-31196-3

M. KELLNER: „ENTWICKLUNG EINES MOBILEN O₂-GENERATORS ZUR VERBESSERUNG DES VERBRENNUNGSVORGANGS IM...“

Dissertation von Dipl.-Ing. Mahbobeh Kellner zur Erlangung des akad. Grades eines Doktor-Ingenieurs 2002, Universität Essen

B. KOLB: GASCHROMATOGRAPHIE IN BILDERN „EINE EINFÜHRUNG“

Autor Bruno Kolb WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim 2. Auflage 2003, ISBN 3-527-30687-0

- W. KÖPPEL ET AL.: ABSCHLUSSBERICHT MESSPROGRAMM „BIOGASERZEUGUNG UND BIOGASAUFBEREITUNG“**
 Bearbeiter Dipl.-Ing. Wolfgang Köppel (DVGW-EBI), Dr. Schreck (DBI), Dipl.-Chem. Lubenau (DBI), Dipl.-Ing. Ronny Erler (DBI),
 DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH) Abteilung Gastechnologie
 DBI - Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg; Karlsruhe, 03.02.2010
- O. KRUSEMARK: INJEKTIONSSYSTEM UND MASSENFLUSSREGLER IN MIKROSYSTEMTECHNIK FÜR DIE GASCHROMATOGRAPHIE**
 Autor Dr. -Ing. Olaf Krusemark Hamburg, TUHH Dissertation 2008, Shaker Verlag GmbH Aachen 2008, ISBN 978-8322-7735-2
- S. KROMIDAS, H. J. KUSS: CHROMATOGRAMME RICHTIG INTEGRIEREN UND BEWERTEN „EIN PRAXISHANDBUCH FÜR ... GC“**
 Autoren Dr. Stavros Kromidas, Dr. Hans Joachim Kuss, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2008, ISBN: 978-3-527-31774-5
- U. LEHMANN: MINIATURISierter GC BASIEREND AUF EINER PLASMAPOLYMERISIERTEN STATIONÄREN PHASE**
 Autor Dr. Uwe Lehmann, Dissertation vom Promotionsausschuss der Technischen Universität Hamburg-Harburg 2008
- W. LENGERER: O₂-ANREICHERUNG DURCH DWA FÜR MEMBRAN-BRENNSTOFF-ZELLENSYSTEME**
 Autor Dr. Wolfgang Lengerer, Dissertation an der Universität Stuttgart im Institut für Chemische Verfahrenstechnik 2008
- MESS- UND EICHVERORDNUNG (MESSEV)**
 gültig seit 2015, zuvor Eichordnung , Verordnung über das Inverkehrbringen und die Bereitstellung von Messgeräten auf dem Markt sowie über ihre Verwendung und Eichung, Abschnitt 1 - Anwendungsbereich, Ausnahmen, Begriffsbestimmungen - § 5 Vom Anwendungsbereich ausgenommene Verwendungen (<http://www.buzer.de>)
- MESS- UND EICHGESETZ (MESSEG)**
 gültig seit 2015, zuvor Eichgesetz , Gesetz über das Inverkehrbringen und die Bereitstellung von Messgeräten auf dem Markt, ihre Verwendung und Eichung sowie über Fertigpackungen, Abschnitt 1 - Allgemeine Bestimmungen - § 1 Anwendungsbereich des Gesetzes - Absatz 1 (<http://www.buzer.de>)
- J. MÜLLER: PRÄSENTATION „POTENTIALE VON MIKROANALYSESYSTEMEN FÜR BZ (BRENNSTOFFZELLEN)-ANWENDUNGEN“**
 Hrsg. Prof. Dr.-Ing. Jörg Müller ehem. Leiter d. Institutes für Mikrosystemtechnik der TU-Hamburg-Harburg 2010
- M. OTTO: ANALYTISCHE CHEMIE**
 Prof. Dr. Matthias Otto TU Bergakademie Freiberg, Institut für Analytische Chemie, 2. Vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim 1. Nachdruck 2003, ISBN-10: 3-527-31416-4
- PHYSIKALISCH-TECHNISCHE BUNDESANSTALT (PTB) TECHNISCHE RICHTLINIEN: TRG 16 „MESSGERÄTE FÜR GAS“**
 Ausgabe von November 2012 „Eichung und Prüfung von Gasbeschaffenheitsmessgeräten“,
 Tabelle 3 „Fehlergrenzen für die Stoffmengenanteile in Prozent“ (<http://www.ptb.de>)
- PHYSIKALISCH-TECHNISCHE BUNDESANSTALT (PTB) TECHNISCHE RICHTLINIEN: TRG 14 „MESSGERÄTE FÜR GAS“**
 Ausgabe von Juli 2007 „Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz“, siehe Anhang 2.6 oder (<http://www.ptb.de>)
- S. PETROZZI: INSTRUMENTELLE ANALYTIK „EXPERIMENTE AUSGEWÄHLTER ANALYSENVERFAHREN“**
 Autor Sergio Petrozzi, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim 2010, ISBN 978-3-527-32484-2
- G. REISS: DIE VERWENDUNG VON MOLEKULARSIEB-ZEOLITHEN IN DER ADSORPTIONSTECHNIK**
 Autor Gerhard Reiss Farbenfabriken Bayer A. G. Leverkusen, Anwendungslabor Zeolithe 1973
- G. SCHWEDT, C. VOGT: ANALYTISCHE TRENNMETHODEN**
 Autoren Prof. Dr. Georg Schwedt aus Bonn und Prof. Dr. Carla Vogt vom Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim 2010, ISBN 978-3-527-32494-1
- A. SCHÖNBUCHER: THERMISCHE VERFAHRENSTECHNIK „GRUNDLAGEN UND BERECHNUNGSMETHODEN“**
 Autor Prof. Dr. Axel Schönbacher, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2002, ISBN 978-3-642-62637
- M. STERNER: BIOENERGY AND RENEWABLE POWER METHANE IN INTEGRATED 100% RENEWABLE ENERGY SYSTEMS**
 Autor Michael Sterner, überarbeitete Übersetzung: Erneuerbare Energien und Energieeffizienz Band 14 / Vol. 14 von Prof. Dr.-Ing. Jürgen Schmid, Universität Kassel 2009, Kassel University Press GmbH, ISBN: 978-3-89958-798-2
- G. STORCH: MATERIALWISSENSCHAFTLICHE UNTERSUCHUNGEN AN ZEOLITHISCHEN ADSORBENZIEEN FÜR DEN EINSATZ IM ...**
 Dissertation von Johann Georg Christoph Storch 2009, Fakultät für Maschinenwesen der TU Münden
- VDI-GESELLSCHAFT VERFAHRENSTECHNIK UND CHEMIEINGENIEURWESEN (GVC): VDI-WÄRMEATLAS**
 Hrsg. Verein Deutscher Ingenieure (VDI), Autoren Prof. Dr. -Ing. Volker Gnielinski, Prof. Dr. -Ing. Stefan Kabelac et al.
 10. Bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York 2006, ISBN-103-540-25504-4
- U. WERNEKINCK: GASMESSUNG UND GASABRECHNUNG „PRAXISWISSEN GASFACH DES DVGW UND GWI“**
 Hrsg. Ulrich Wernekinck, Vulkan-Verlag GmbH der Oldenbourg-Verlagsgruppe Essen 2005, 3. Auflage, ISBN 3-8027-5617-7

Formelverzeichnis

(1)	Die Definition vom Wobbe-Index ($W_{s,n}$)	Seite 15
(2)	Die gelieferte Energiemenge (Q)	Seite 17
(3)	Die Zustandsgleichung realer Gase	Seite 17
(4)	Die Zustandszahl U_z der Zustandsmengenumwertungen	Seite 17
(5)	Die Kompressibilitätszahl K	Seite 17
(6)	Die Brennwert- und Normdichtemessung eines Gasgemisches mit Prozess-GC	Seite 17
(7)	Die Eingangsgrößen der Standard-GERG-88-Viralgleichung	Seite 18
(8)	Die Eingangsgrößen der AGA8-DC92-Zustandsgleichung	Seite 18
(9)	Die Näherung eines hydraulischen Innendurchmessers ID_h	Seite 27
(10)	Die mittlere Lineargeschwindigkeit u vom Trägergas	Seite 41
(11)	Die Nettoretentionszeit t_s	Seite 42
(12)	Der Retentions- oder Kapazitätsfaktor k	Seite 42
(13)	Der Trennfaktor α (Selektivität)	Seite 42
(14)	Die Auflösung R_s (Effizienz)	Seite 42
(15)	Die Basispeakbreite w_b	Seite 43
(16)	Die Beziehung der theor. Bodenzahl N, Bodenhöhe H und Säulenlänge L	Seite 44
(17)	Die Definition der theoretischen Bodenzahl N	Seite 44
(18)	Die „Van-Deemter-Gleichung“	Seite 45
(19)	Der Externe Standard und der Responsefaktor F_R	Seite 52
(20)	Die Innere Normierung mit dem Korrekturfaktor F_K	Seite 52
(21)	Die Wiederfindungsrate(WFR)	Seite 53
(22)	Das Signal/Rausch-Verhältnis (S/N)	Seite 54

Abkürzungen

GC	Gaschromatograph(ie)
Mikro-GC	Mikro-Gaschromatograph
KW	Kohlenwasserstoffe
GSC	Gas Solid Chromatpgraphy
GLC	Gas Liquid Chromatography
WCOT	Wall Coated Open Tubular
Mikro-WLD	Mikro-Wärmeleitfähigkeitsdetektor
IC	Integrated Circuit (Elektronisches Bauelement/Gehäuse für Schaltungen)
Prozess-GC	Prozess-Gaschromatograph
EC	Elektrochemischer Sensor
NDIR	Nicht dispersives Infrarotsystem
ppm _v	Part-Per-Million (bezogen auf das Volumen)
MBII	GCM Mikro Box II (Herstellerbezeichnung des thematisierten Mikro-GC)
MEMS	Micro-Electro-Mechanical-Systems
MBEW	Messbereichsendwert
BGA	Biogasanlage
BGAA	Biogasaufbereitungsanlage
BGEA	Biogaseinspeiseanlagen
LPG	Liquefied Petroleum Gas
EE	Erneuerbare Energien
NawaRo	Nachwachsender Rohstoff
FNR	Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
CNG	Compressed Natural Gas
NTP	Normal Temperature and Pressure / Standardnormalbedingungen
GasNZV	Gasnetzzugangsverordnung
PSA	Pressure Swing Adsorption / Druckwechselsorption
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
DWA	Druck-Wechsel-Adsorption
SLS-MT	SLS Mikro Technologie GmbH
PTB	Physikalisch Technische Bundesanstalt
TR	Technische Regel
ID	Innendurchmesser
ID _h	hydraulische Innendurchmesser
AD	Außendurchmesser
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
WFR	Wiederfindungsrate
S/N	Signal/Rausch-Verhältnis (auch „Signal/Noise-Analyse“)
NRM	Innere Normierung (rechnerischer Korrekturwert siehe Punkt 3.7.1)

Selbständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Abschlussarbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe und das alle Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinne nach anderen Werken entnommen sind, durch Angaben von Quellen als Entlehnung kenntlich gemacht worden sind.

Hamburg, den 24.04.2018

Unterschrift des Studenten

Jonas Ottmann

Danksagung:

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinen Betreuern für die Ermöglichung zum Schreiben der Bachelorthesis und deren großes Engagement bedanken. Ebenfalls ein Lob an die Firma HZI-Biomethan, die vielen Praktikanten die Möglichkeit für Berufserfahrungen bietet.

Anhangsverzeichnis