

	Gasanalyse Begriffe	Vornorm DIN V 51897
ICS 71.040.40 Gas analysis – Definitions and explanations Analyse des gaz – Définitions et explanations	Eine Vornorm ist das Ergebnis einer Normungsarbeit, das wegen bestimmter Vorbehalte zum Inhalt oder wegen des gegenüber einer Norm abweichenden Aufstellungsverfahrens vom DIN noch nicht als Norm herausgegeben wird. Zur vorliegenden Vornorm ist kein Entwurf veröffentlicht worden. Vorwort Dieser Vornorm liegt die ISO 7504:1984 „Gas analysis – Vocabulary“ zugrunde. Für die Erstellung verantwortlich ist der Normenausschuss NMP 572/KRdL „Gasanalyse, Prüfgase (Gemeinschaftsausschuss mit KRdL; Federführung bei NMP)“. Dieser Ausschuss ist auch Spiegelgremium zu dem internationalen Ausschuss ISO/TC 158 „Gasanalyse“, der für die Erstellung und Überarbeitung der ISO 7504 verantwortlich ist. Die Übernahme der ISO als DIN-ISO-Norm wurde vom Ausschuss abgelehnt, da die für das Gebiet der Gasanalyse entwickelten DIN-Fachbegriffe einer wörtlichen Übersetzung entgegenstehen. Die ISO 7504 steht derzeit zur Überprüfung an, wobei sich der NMP 623/KRdL für eine komplette Überarbeitung und Erweiterung einsetzt. Dabei sollten auch allgemein gebräuchliche Fachbegriffe mit ihrer speziellen Bedeutung für die Gasanalyse eingebracht werden. Der Entwurf zur Überarbeitung entspricht inhaltlich nicht mehr der Ausgabe von 1984. Nach Fertigstellung der ISO wird der Ausschuss erneut über eine Übernahme als DIN-ISO-Norm beraten. Um bis dahin dem Anwender in der Gasanalyse eine Hilfestellung bezüglich der richtigen Begriffe an die Hand zu geben, wurde die Form der Vornorm gewählt, die den derzeitigen Kenntnisstand des NMP 623/KRdL widerspiegelt. Fortsetzung Seite 2 bis 24 Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.	

1 Anwendungsbereich

Diese Vornorm stellt Begriffe zusammen, die in der Gasanalytik bei der quantitativen Gehaltsbestimmung ausgewählter Bestandteile in einer Gasprobe von Bedeutung sind. Die Erklärungen zu diesen Begriffen sind auf das Anwendungsgebiet Gasanalyse ausgerichtet. Daher können in Einzelfällen Abweichungen gegenüber Definitionen auftreten, die an anderer Stelle in anderem Zusammenhang gegeben werden.

2 Normative Verweisungen

Diese Vornorm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Vornorm, falls sie durch Änderungen oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

DIN 1319-1, *Grundlagen der Messtechnik – Teil 1: Grundbegriffe*.

DIN 1871, *Gasförmige Brennstoffe und sonstige Gase – Dichte und andere volumetrische Größen*.

DIN 32645, *Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze – Ermittlung unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung*.

DIN 51896-1, *Gasanalyse – Zusammensetzungsgrößen, Realgasfaktor – Teil 1: Grundlagen*.

DIN 51896-2, *Gasanalyse – Zusammensetzungsgrößen, Realgasfaktor – Teil 2: Anwendung*.

DIN 55350-13, *Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik – Begriffe zur Genauigkeit von Ermittlungsverfahren und Ermittlungsergebnissen*.

DIN EN ISO 8402, *Qualitätsmanagement – Begriffe (ISO 8402:1994); Dreisprachige Fassung EN ISO 8402:1995*.

DIN ISO 5725-1, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen – Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe (ISO 5725-1:1994)*.

VDI 2449 Blatt 2, *Grundlagen zur Kennzeichnung vollständiger Messverfahren; Begriffsbestimmungen*.

VDI-RL 3950 T1, *Kalibrierung automatischer Emissionsmesseinrichtungen*.

TRG 102 (Ausgabe März 1985), *Druckgase; Gasgemische*.*)

DruckbehV, *Verordnung über Druckbehälter, Druckgasbehälter und Füllanlagen*.*)

3 Zusammensetzungsgrößen

DIN 51896-1 definiert sechs Zusammensetzungsgrößen für die quantitative Gehaltsangabe eines Bestandteils X_i in einem Gasgemisch; die „Anteile“ werden vorzugsweise für Gehaltsangaben aufgrund der Gemischherstellung verwendet, die „Konzentrationen“ überwiegend für Gehaltsangaben, die gasanalytisch an einer Gas(gemisch)-Probe ermittelt werden.

3.1 Stoffmengenanteil

Der Stoffmengenanteil $x(X_i)$ des Bestandteiles X_i ist der Quotient aus der Stoffmenge $n(X_i)$ und der Summe der Stoffmengen

$$\sum_{j=1}^N n(X_j) = n_G \text{ aller } N \text{ Bestandteile des Gasgemisches:}$$

$$x(X_i) = \frac{n(X_i)}{n_G} \quad (1)$$

*) Bezugsquelle: Deutsches Informationszentrum für Technische Regeln (DITR) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin

SI-Einheit: mol/mol Übliche Angaben: mol/mol, mmol/mol, $\mu\text{mol/mol}^{1)}$

Der Stoffmengenanteil $x(X_i)$ ist unabhängig von Druck und Temperatur des Gasgemisches.

3.2 Stoffmengenkonzentration

Die Stoffmengenkonzentration $c(X_i)$ des Bestandteiles X_i ist der Quotient aus der Stoffmenge $n(X_i)$ des Bestandteiles X_i und dem Volumen V_G des Gasgemisches:

$$c(X_i) = \frac{n(X_i)}{V_G} \quad (2)$$

SI-Einheit: mol/m³ Übliche Angaben: mol/m³, mol/l, mmol/l, $\mu\text{mol/l}$

Die Stoffmengenkonzentration $c(X_i)$ ist abhängig von Druck und Temperatur des Gasgemisches; deshalb sind Druck und Temperatur anzugeben.

3.3 Volumenanteil

Der Volumenanteil $\varphi(X_i)$ eines Bestandteiles X_i ist der Quotient aus dem Volumen $V(X_i)$ des Bestandteiles X_i und der Summe der Volumina

$\sum_{j=1}^N v(X_j)$ aller N Bestandteile des Gasgemisches vor dem Mischen:

$$\varphi(X_i) = \frac{V(X_i)}{\sum_{j=1}^N V(X_j)} \quad (3)$$

Alle Volumina müssen auf gleichen Druck und gleiche Temperatur bezogen sein. Alle Bestandteile müssen bei diesem Druck und dieser Temperatur gasförmig sein.

SI-Einheit: m³/m³ Übliche Angaben: m³/m³, ml/m³, $\mu\text{l/l}^{2)}$

Der Volumenanteil $\varphi(X_i)$ ist abhängig von Druck und Temperatur des Gasgemisches; deshalb sind Druck und Temperatur anzugeben.

3.4 Volumenkonzentration

Die Volumenkonzentration $\sigma(X_i)$ ist der Quotient aus dem Volumen $V(X_i)$ des Bestandteiles X_i und dem Volumen V_G des Gasgemisches, d. h. nach dem Mischen:

$$\sigma(X_i) = \frac{V(X_i)}{V_G} \quad (4)$$

Alle Volumina müssen auf gleichen Druck und gleiche Temperatur bezogen sein.

SI-Einheit: m³/m³ Übliche Angaben: m³/m³, ml/l, $\mu\text{l/l}$

Die Volumenkonzentration $\sigma(X_i)$ ist abhängig von Druck und Temperatur des Gasgemisches; deshalb sind Druck und Temperatur anzugeben.

ANMERKUNG zu den Abschnitten 3.3 und 3.4:

Volumenanteil $\varphi(X_i)$ und Volumenkonzentration $\sigma(X_i)$ – beide bezogen auf gleichen Druck und gleiche Temperatur – sind nur dann gleich, wenn die Summe der Einzelvolumina und das Volumen des Gasgemisches, V_G , denselben Wert haben:

1) $1 \mu\text{mol/mol} = 10^{-6} \text{ mol/mol} = 1 \text{ ppm}$

2) $1 \mu\text{l/l} = 10^{-6} \text{ l/l} = 1 \text{ ppm}$

$$\sum_{j=1}^N V(X_j) = V_G$$

Für ein ideales Gasgemisch gilt diese Gleichheit grundsätzlich.

3.5 Massenanteil

Der Massenanteil $w(X_i)$ eines Bestandteiles X_i ist der Quotient aus der Masse $m(X_i)$ des Bestandteiles X_i und der Summe der Massen

$$\sum_{j=1}^N m(X_j) = m_G \text{ aller } N \text{ Bestandteile des Gasgemisches:}$$

$$w(X_i) = \frac{m(X_i)}{V_G} \quad (5)$$

SI-Einheit: kg/kg Übliche Angaben: kg/kg, g/kg, mg/kg³⁾, µg/kg

Der Massenanteil $w(X_i)$ ist unabhängig von Druck und Temperatur.

3.6 Massenkonzentration

Die Massenkonzentration $\beta(X_i)$ eines Bestandteiles X_i ist der Quotient aus der Masse $m(X_i)$ des Bestandteiles X_i und dem Volumen V_G des Gasgemisches:

$$\beta(X_i) = \frac{m(X_i)}{V_G} \quad (6)$$

SI-Einheit: kg/m³ Übliche Angaben: kg/m³, g/m³, mg/m³

Die Massenkonzentration $\beta(X_i)$ ist abhängig von Druck und Temperatur des Gasgemisches; deshalb sind Druck und Temperatur anzugeben.

ANMERKUNG 1 Es wird empfohlen, für Angaben der Zusammensetzung von Gasgemischen vorzugsweise den Stoffmengenanteil $x(X_i)$ zu verwenden. Dieser und der weniger gebräuchliche Massenanteil $w(X_i)$ sind druck- und temperaturunabhängig.

Der Volumenanteil $\varphi(X_i)$ und die Volumenkonzentration $\sigma(X_i)$ können hingegen nicht verwendet werden, wenn ein Gasgemisch bei Zustandsbedingungen p, T betrachtet wird, bei denen ein Bestandteil X_i , für sich allein betrachtet, nicht mehr ausschließlich gasförmig vorliegt (siehe DIN 51896-2).

ANMERKUNG 2: Gelegentlich wird die Zusammensetzung eines Gasgemisches mit dem Druck p_G durch Angabe der Partialdrücke $p(X_i)$ ($i = 1$ bis N) der Bestandteile X_i beschrieben. Die exakte Umrechnung der Ausdrücke

$$p(X_i)/p_G \text{ oder } p(X_i)/\sum p(X_j)$$

in eine der aufgeführten Zusammensetzungsgrößen erfordert die Kenntnis der Realgasfaktoren $Z(X_i; p, T)$.

Bei niedrigem Gesamtdruck p_G kann näherungsweise umgerechnet werden, indem alle $Z(X_i^3) = 1$ gesetzt werden (siehe dazu DIN 51896-1).

4 Allgemeine Begriffe

4.1 Gasprobe

Gasmenge, an der gasanalytische Bestimmungen durchgeführt werden. In der Regel ist sie eine Teilmenge des zu untersuchenden Gases.

Anmerkung Es wird unterstellt, dass die Gasprobe homogen und für die Gesamtheit, der sie entnommen wurde (extraktive Methode, siehe VDI-RL 3950 T1), repräsentativ ist.

3) 1 mg/kg = 10⁻³ g/10³ g = 1 ppm

4.2 Gasanalytische Einrichtung

Zusammenstellung von Gerätschaften zur qualitativen und/oder quantitativen Bestimmung von Bestandteilen eines Gasgemisches. Sie besteht im allgemeinen aus der Probenaufgabe und dem Analysator.

4.2.1 Probenaufgabe

4.2.1.1 Probennahmesonde

Vorrichtung zur Entnahme einer Gasprobe aus dem zu untersuchenden Gas.

4.2.1.2 Probenleitung

Leitungen zum Transfer der Probe von der Probennahmesonde zum Analysator. Sie kann zusätzlich Vorrichtungen wie Filter, Trockner oder Kondensatabscheider enthalten, die zur Probenaufbereitung für die Messung erforderlich sind.

4.2.2 Analysator

Ein Analysator erzeugt einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Gehalt des betrachteten Stoffes (Analyt, Messkomponente) in der Probe und einer physikalischen oder chemischen Eigenschaft dieses Stoffes und gibt ihn als Messsignal aus.

ANMERKUNG 1 Der funktionale Zusammenhang zwischen dem Gehalt des betrachteten Stoffes in der Probe und der Anzeige wird i. a. durch eine Kalibrierung hergestellt.

ANMERKUNG 2 Eine gasanalytische Einrichtung misst kontinuierlich, wenn alle ihre Komponenten kontinuierlich arbeiten. Enthält die gasanalytische Einrichtung nur eine diskontinuierlich arbeitende Komponente, sind die Messungen diskontinuierlich.

4.2.3 Abgasleitung

Leitung, über die alle Gase die analytische Einrichtung verlassen.

5 Spezielle Analysenmethoden

5.1 Absolute Analysenmethoden

Analysenmethoden, bei denen das Ausgangssignal aufgrund des naturgesetzlichen Zusammenhangs aus der Eingangsgröße (Gehalt der Beimengung) unmittelbar berechnet werden kann, wenn die erforderlichen Materialdaten bekannt sind.

5.1.1 Chemische Analysenmethoden

Für die Gruppe der aufgeführten titrimetrischen Bestimmungen sind ein definierter Ablauf der Reaktion zwischen Probe und Titrant sowie die Erkennbarkeit des Äquivalenzpunktes vorauszusetzen.

5.1.1.1 Säure-Base-Titration

Die Methode basiert auf der Reaktion von H^+ -Ionen mit OH^- -Ionen unter Bildung von Wasser (Neutralisation).

Berücksichtigt werden müssen u. a. Dissoziationsgleichgewicht und pH-Wert. Die Auswertung erfolgt über die Titrationskurve, die die Abhängigkeit zwischen der zur Indikation verwendeten Größe (pH-Wert) und der zugesetzten Messlösung wiedergibt.

5.1.1.2 Fällungstitrationsen

Bei dieser Methode wird die zu bestimmende Stoffmenge durch Ausfällen mit einer Titrierlösung ermittelt. Der Äquivalenzpunkt wird durch das Löslichkeitsprodukt und Massenwirkungsgesetz festgelegt. Weit verbreitet ist die Titration mit Silbernitrat (Argentometrie).

5.1.1.3 Redox-Titrationsen

Grundlage ist der Übergang von Elektronen vom Reduktionsmittel auf das Oxidationsmittel. Dabei wird die quantitativ ablaufende Oxidations- bzw. Reduktionsreaktion ausgenutzt. Entweder wird direkt titriert oder eine vorgelegte, überschüssiges Agens enthaltende Lösung wird zurücktitriert.

5.1.1.4 Gravimetrie

Der zu bestimmende Bestandteil in der Probe wird durch eine chemische Reaktion mit einer geeigneten Substanz quantitativ in einen Stoff umgewandelt, dessen Masse nach Abtrennung von der Probenmatrix durch geeignete Verfahren (z. B. Filtration) durch Wägung bestimmt wird.

5.1.2 Physikalische Analysemethoden

5.1.2.1 Taupunktspiegel

Bei diesem Messverfahren wird die Gasprobe über eine Metallspiegeloberfläche geführt. Durch Änderung der Spiegeltemperatur wird die Temperatur des Gases bestimmt, bei der die Taubildung auf der Oberfläche des Spiegels einsetzt.

Diese Taupunkttemperatur ist abhängig vom Gehalt des kondensierbaren Bestandteils in der Gasprobe und von deren Druck.

ANMERKUNG Der Taupunktspiegel wird vorzugsweise für die Feuchtemessung eingesetzt.

5.1.2.2 Leitfähigkeitsmessung

Die zu bestimmende Beimengung der kontinuierlich zugeführten Gasprobe wird in einer geeigneten, ebenfalls kontinuierlich zugeführten Flüssigkeit gelöst. Durch die gelöste Beimengung wird die Leitfähigkeit der Flüssigkeit verändert. Diese Leitfähigkeitsänderung wird zur Anzeige gebracht.

5.2 Relative Analysemethoden

Analysenmethoden, bei denen der Zusammenhang zwischen dem Gehalt der Beimengung als Eingangsgröße und dem Ausgangssignal empirisch durch Kalibrieren ermittelt wird.

Dazu gehören:

5.2.1 Gaschromatographische Verfahren

Diese Verfahren ermöglichen die Trennung der Bestandteile eines Gasgemisches. Dabei durchströmt ein inertes Trägergas als mobile Phase eine Trennsäule, die die stationäre Phase enthält. Man unterscheidet gepackte Trennsäulen und Kapillartrennsäulen.

Die zu analysierende Gasprobe wird über ein geeignetes Probennahmesystem (Dosierventil oder gasdichte Spritze) in den Trägergasstrom gebracht.

Die Probe wird entweder adsorptions- oder auch verteilungschromatographisch in ihre Bestandteile aufgetrennt. Diese werden anschließend durch einen geeigneten Detektor nachgewiesen.

Die in der Gaschromatographie verwendeten Detektoren lassen sich zwei Gruppen zuordnen:

5.2.1.1 Massenflussempfindliche Detektoren

Das Ausgangssignal dieser Detektoren ist proportional dem Massenfluss durch den Detektor (Angabe in g/s oder mol/s), d. h. das Signal wird durch die direkte Einwirkung der eluierten Verbindung auf den Detektor (Ionisation, Anregung usw.) erzeugt. Die physikalische Größe (z. B. Elektronendichte) ist direkt proportional zu den je Zeiteinheit reagierenden Molekülen (z. B. FID, ECD, FPD).

5.2.1.1.1 Flammenionisationsdetektor (FID)

Die eluierten Verbindungen werden mit dem Trägergas in eine Diffusionsflamme geleitet, wobei Wasserstoff in das Eluat am Ausgang der Trennsäule eingebracht wird, Luft hingegen von außen der Flamme zugeführt wird. Die in der Flamme erzeugten Ionen werden durch ein elektrisches Feld auf der Anode gesammelt. Der dabei erzeugte Strom ist vom Fluss der Probe durch den Detektor abhängig. Dieser ist unempfindlich gegen anorganische Moleküle und Inertgase. Er ist ein selektiver Detektor, dessen strenger Linearbereich je nach Bauform zwischen 10^3 und 10^4 liegt.

Nachweisgrenze: etwa $5 \cdot 10^{-12}$ g/s Kohlenstoff; Einsatzgebiet: Nachweis von Kohlenwasserstoffen.

5.2.1.1.2 Flammenphotometrischer Detektor (FPD)

In einer wasserstoffreichen Flamme werden die eluierten Stoffmengen, insbesondere Schwefel, Phosphor und Halogene enthaltende, gespalten. Es wird die Chemolumineszenz der angeregten Heteromolekülgruppen ausgenutzt und das emittierte Licht mit einem Photomultiplier registriert. Der Detektor ist selektiv. Zur Erhöhung der Selektivität und Verbesserung der Nachweisgrenze werden Metallinterferenzfilter zwischen Flamme und Photokathode eingesetzt. Von Nachteil ist die Nichtlinearität des Detektors, besonders für Schwefelverbindungen. Die Nachweisgrenze liegt bei 10^{-11} g/s Schwefel; der dynamische Bereich umfasst 2 bis 3 Größenordnungen.

5.2.1.1.3 Photoionisationsdetektor (PID)

In einer Niederdruckgasentladungslampe werden energiereiche Photonen (z. B. 11,7 eV) gebildet und über ein optisches Fenster mit einer bekannten Energiedurchlässigkeit der Detektorzelle zugeführt. Unter der Bedingung Ionisierungspotential < Photonenenergie können eine Vielzahl von Verbindungen ionisiert werden. Somit ist auch eine Diskriminierung der Verbindungen möglich, deren Ionisierungspotential oberhalb der Photonenenergie liegt. Die Nachweisgrenze dieses Detektors liegt bei einigen 10^{-12} g/s; der Linearbereich umfasst 2 bis 3 Größenordnungen.

5.2.1.1.4 Ionisationsdetektoren

Mit Hilfe einer radioaktiven niederenergetischen β -Strahlenquelle, meist ^3H oder ^{63}Ni , werden das Trägergas und die eluierte Verbindung ionisiert. Im Detektor befindet sich neben der radioaktiven Quelle ein Elektrodenpaar, an welches ein geeignetes Potential zum Sammeln der gebildeten Ionen und Elektronen gelegt wird.

5.2.1.1.4.1 Elektroneneinfangdetektor (ECD)

Die von der Quelle emittierten Elektronen ionisieren das Betriebsgas des Detektors (Stickstoff oder Argon/Methan), so dass sich ein konstanter Grundstrom in der Größenordnung von 10^{-8} A bildet. Gelangen elektronegative Verbindungen, die sich im Eluat der Trennsäule befinden, in den Detektor, so können sie unter Bildung negativer Ionen die primär gebildeten Elektronen anlagern und dadurch den Grundstrom verkleinern. Die Nachweisgrenze liegt bei 10^{-14} g/s. Der Detektor besitzt einen Linearbereich von 2 Größenordnungen. Als selektiver Detektor eignet er sich besonders zum Nachweis von halogenierten Kohlenwasserstoff-Verbindungen.

5.2.1.1.4.2 Edelgasionisationsdetektor (Helium- oder Argon-ID)

Die vom β -Strahler (^3H) emittierten Elektronen werden durch ein starkes elektrisches Feld so beschleunigt, dass die Edelgase (Trägergase) Helium oder Argon in einen metastabilen Zustand überführt werden. Alle eluierten Verbindungen, die ein Ionisierungspotential unterhalb der mittleren Anregungsenergie des metastabilen Zustands von Helium oder Argon besitzen, können durch Stöße mit dem angeregten Edelgas ionisiert werden, wodurch der Grundstrom erhöht wird. Die Nachweisgrenze für einzelne Gase liegt unterhalb von 10^{-14} g/s; der Linearbereich erstreckt sich über 2 bis 3 Größenordnungen.

Es werden hohe Anforderungen an die Reinheit des Trägergases gestellt. Auf Grund des hohen Ionisierungspotentials für Helium ist der Heliumionisationsdetektor nahezu universell einsetzbar.

5.2.1.1.4.3 Nichtradioaktive Detektoren

Mittels gepulster Gleichspannungsentladung kann das Betriebsgas von Elektroneneinfang- und Heliumionisationsdetektoren ionisiert werden. Diese Detektoren sind hinsichtlich Stabilität und Nachweisgrenze denen mit radioaktiven Quellen ebenbürtig oder besser.

Das zwischen den Elektroden befindliche Helium wird durch das an den Elektroden liegende gepulste Hochspannungsfeld – Impulse gleicher Polarität, Dauer und Frequenz – ionisiert. Das dabei entstehende metastabile Helium (Energie 20,2 eV) überträgt durch Stoß seine Energie auf die Probenmoleküle.

Bei gleichem Detektoraufbau lassen sich drei Betriebsmodi einstellen:

5.2.1.1.4.3 a) Der gepulste Entladungs-Heliumionisationsdetektor

Er benötigt als Betriebsgas hochreines Helium. Er ist ein universeller Detektor, mit dem organische und anorganische Verbindungen bestimmt werden können.

Der Linearbereich umfasst 2 bis 3 Größenordnungen. Alle Signale sind positiv gegenüber dem Grundstrom; die Nachweisgrenze liegt bei 50 ppb für ausgewählte Verbindungen. Vorteilhaft ist sein hoher thermischer Einsatzbereich (120 °C).

5.2.1.1.4.3 b) Der gepulste Entladungs-Photoionisationsdetektor

Werden dem Betriebsgas Helium etwa 1 % andere Edelgase wie Argon, Krypton oder Xenon beigefügt, so wird die Entladungscharakteristik beeinflusst. Im Emissionsprofil der ionisierenden Strahlung erscheinen die Emissionslinien des zugegebenen Edelgases. Das Maximum des Spektrums verschiebt sich zu größeren Wellenlängen, gleichbedeutend einer Absenkung des Ionisierungspotentials vom

Betriebsgas. Der Detektor wird selektiv ohne Abschwächung der Messempfindlichkeit. Da weder UV-Lampen noch Fenster verwendet werden, bleiben Empfindlichkeit und Selektivität dieses Detektors über lange Zeit konstant. Nachweisgrenze und Linearität sind ähnlich denen des gewöhnlichen Photoionisationsdetektors.

5.2.1.1.4.3. c) Der gepulste Entladungs-Elektroneneinfangdetektor

Er ist ein selektiver Detektor für Verbindungen mit hoher Elektronenaffinität. Im Unterschied zum Heliumionisationsmodus werden die nachzuweisenden Verbindungen nicht direkt ionisiert, sondern Photonen, die aus Strahlungsübergängen bei der Dissoziation von Helium resultieren, ionisieren das Betriebsgas (5 % CH₄ in He). Bei der Photoionisation von Methan werden Elektronen erzeugt, die durch Stoß mit neutralen Teilchen auf thermische Energie abgebremst werden. In diesem Energiebereich können sie wesentlich leichter von elektroneneinfangenden Substanzen (Halogenkohlenwasserstoffen) angelagert werden. Auch hier entsprechen Nachweisgrenze und Linearbereich denen des radioaktiven Elektroneneinfangdetektors.

5.2.1.1.5 Hochspannungsentladungsdetektor

Der Nachweis der eluierten Verbindungen erfolgt durch Stoß mit metastabilen Heliumatomen. Die Erzeugung der angeregten Zustände erfolgt durch Hochspannungsentladung in einer getrennten Entladungskammer im Lichtbogen (Hochspannung etwa 1 000 V). Die Nachweisgrenze liegt bei 5 ppb für verschiedene Komponenten; der Linearbereich umfasst 2 Größenordnungen.

5.2.1.1.6 Hochfrequenzentladungsdetektor

Durch Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung von 2 kV an die Elektroden in einer zylindrischen Kammer wird das Argon- oder Heliumträgergas in einen Plasmazustand versetzt, der von Lichtemission begleitet ist. Ein Photowiderstand, der sich in einer Brückenschaltung befindet, registriert das emittierte Licht. Gelangen die eluierten Nebenbestandteile in den Detektor, so wird die Lichtemission beeinträchtigt. Der Detektor wird bevorzugt für den Nachweis von Nebenbestandteilen in Reingasen eingesetzt. Seine Nachweisgrenze liegt bei 50 ppb für verschiedene Gase. Der lineare Bereich umfasst etwa eine Größenordnung.

5.2.1.1.7 Elektrolytischer Leitfähigkeitsdetektor (HALL-Detektor)

Dieser Detektor kann je nach Arbeitsbedingungen zum Nachweis von stickstoff-, halogen- und schwefelhaltigen Verbindungen eingesetzt werden. Das Eluat der Trennsäule wird mit einem Reaktionsgas gemischt. Die darin enthaltenen Verbindungen werden mit Hilfe eines Katalysators bei hohen Temperaturen gespalten. Die Folgeprodukte führen durch Reaktion mit der kontinuierlich strömenden Adsorptionslösung zur Ionenbildung und gelangen in die Detektorzelle. Die Leitfähigkeitsänderung im Elektrolyten ist proportional zum Gehalt der eluierten Verbindungen. Die Nachweisgrenze für Schwefel liegt bei 10⁻¹² g/s; der lineare Bereich umfasst 3 Größenordnungen.

5.2.1.1.8 Chemilumineszenzdetektor (CLD)

Die eluierten schwefelhaltigen Verbindungen werden in einer wasserstoffreichen Flamme in das reaktive SO-Zwischenprodukt umgesetzt. Dieses wird von einer über dem Flammenrand angebrachten Sonde gesammelt, mittels einer Vakuumpumpe in eine Reaktionskammer gesaugt und mit Ozon zusammengebracht. Dabei entstehen elektronisch angeregte SO²-Moleküle, die unter Lichtemission in den Grundzustand übergehen. Das Licht wird über einen Photomultiplier in einen messbaren Strom umgewandelt, der proportional zum Gehalt der eluierten Verbindungen ist. Der Detektor hat eine Nachweisgrenze von 10 ppb für verschiedene Schwefelverbindungen; der lineare Bereich umfasst 3 Größenordnungen.

5.2.1.2 Konzentrationsempfindliche Detektoren

Das Ausgangssignal dieser Detektoren ist proportional zur Konzentration (g/cm³ oder mol/cm³) der nachzuweisenden Beimengung im Trägergas. Es wird eine physikalische Größe des Trägergases bzw. der eluierten Verbindungen (Wärmeleitfähigkeit, Schallgeschwindigkeit, optische Dichte), die vom Gehalt der Beimengung im Eluat abhängig ist, gemessen.

5.2.1.2.1 Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)

Er basiert auf der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit zwischen einem reinen Trägergas und der eluierten Verbindung. Im thermostatisierten Metallblock befinden sich Messzellen für Vergleichs- und