

CHROM. 10,218

DER AEROSOL-IONISATIONSDETEKTOR — EIN NEUARTIGER DETEKTOR FÜR DIE GAS-CHROMATOGRAPHIE

PETER POPP, HANS-JÖRG GROSSE und GUDRUN OPPERMANN

Akademie der Wissenschaften der D.D.R., Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung, Leipzig (D.D.R.)

SUMMARY

The aerosol ionization detector — a new detector for gas chromatography

A new, selective and sensitive ionisation detector for gas chromatography is described. The mode of operation is based on the recombination of charged particles in presence of aerosols. A general kinetic model of the reactions is developed analogous to the performances of Wentworth and coworkers for electron capture detectors. An expression for the functional relationship between response of the aerosol ionisation detector and concentration has been derived.

The response was estimated to be linear over a range of about $5 \cdot 10^2$. Lower detection limits for a number of substances (halogenated hydrocarbons, NO_2 , Cl_2 , HCl , HF , NH_3) are given.

EINLEITUNG

Um den ständig wachsenden Anforderungen der gas-chromatographischen (GC) Spurenanalytik hinsichtlich des Nachweises gaschromatographisch getrennter Substanzen gerecht zu werden, wurden im Verlaufe der letzten 15 Jahre zahlreiche Detektoren entwickelt, die sich durch hohe Nachweisempfindlichkeit für bestimmte Substanzen bzw. Substanzgruppen und hohe Selektivität auszeichnen. Obwohl das Spektrum der mit diesen Detektoren (z.B. Elektroneneinfangdetektor, flammenphotometrische Detektoren, Alkali-Flammenionisationsdetektoren) selektiv nachweisbaren Verbindungen sehr gross ist, werden zahlreiche Substanzen entweder gar nicht oder mit zu geringer Empfindlichkeit angezeigt.

Mit dem Aerosol-Ionisationsdetektor (AID)¹ wird von den Autoren in der vorliegenden Arbeit ein neuartiger Detektor vorgestellt, der je nach Wahl des Aerosolbildungsverfahrens verschiedene Substanzgruppen selektiv und hochempfindlich nachweist. Dieser Detektor ist besonders für die Bearbeitung solcher Probleme (z.B. den Spurennachweis anorganischer Substanzen in Luft) geeignet, die mit den bisher bekannten Detektoren nur unzureichend gelöst werden können.

GRUNDLAGEN

Die Wirkungsweise des Aerosol-Ionisationsdetektors besteht darin, dass Komponenten, die aus der GC-Trennsäule austreten, in Aerosole umgewandelt werden, die im Ionisationsraum des AID infolge der Vergrößerung der Rekombinationsrate der Ladungsträger eine Verminderung des Ionisationsstromes hervorrufen. Diese Stromänderung ist unter bestimmten Bedingungen ein Mass für die Konzentration der nachzuweisenden Komponenten im Trägergas bzw. für die aufgegebene Masse der Messkomponente.

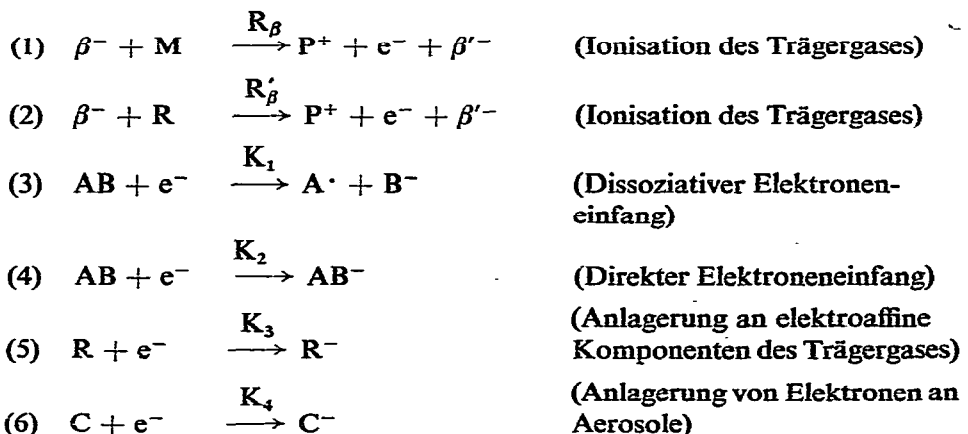
Die Aerosolbildung kann dabei nach verschiedenen bekannten Verfahren erfolgen. So lassen sich Aerosole aus basisch reagierenden Substanzen durch eine Reaktion mit Trifluoressigsäure aus sauer reagierenden Substanzen durch Reaktion mit Aminen²⁻⁴ aus Halogenkohlenwasserstoffen durch Reaktion mit heissem Kupferoxid³⁻⁵ aus metallorganischen Verbindungen durch Pyrolyse^{4,5} erzeugen. Durch Entwicklung weiterer, geeigneter Aerosolbildungsverfahren^{6,7} ist die Palette der nachweisbaren Substanzgruppen prinzipiell erweiterungsfähig.

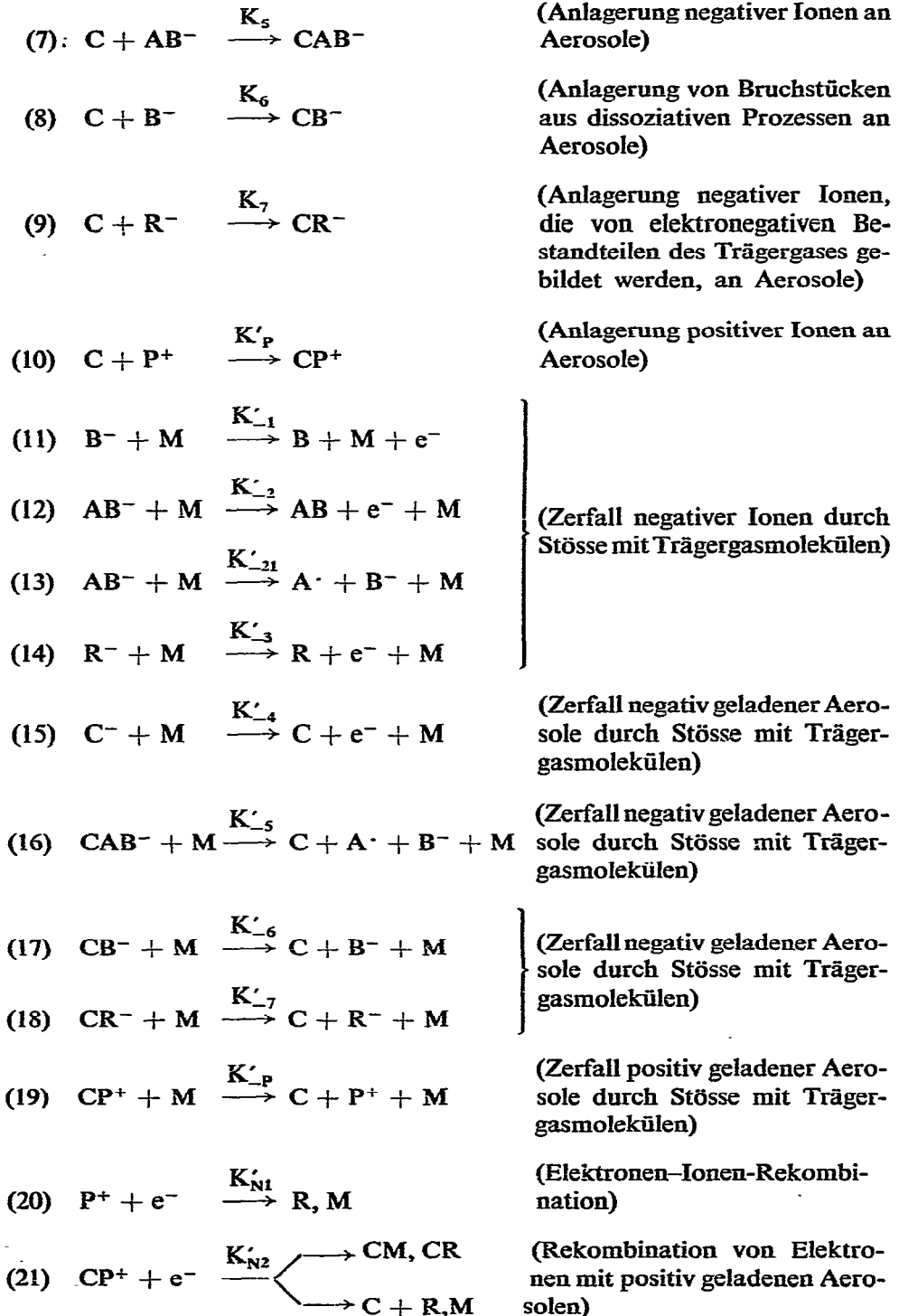
THEORETISCHES MODELL DER IM AID STATTFINDENDEN PROZESSE

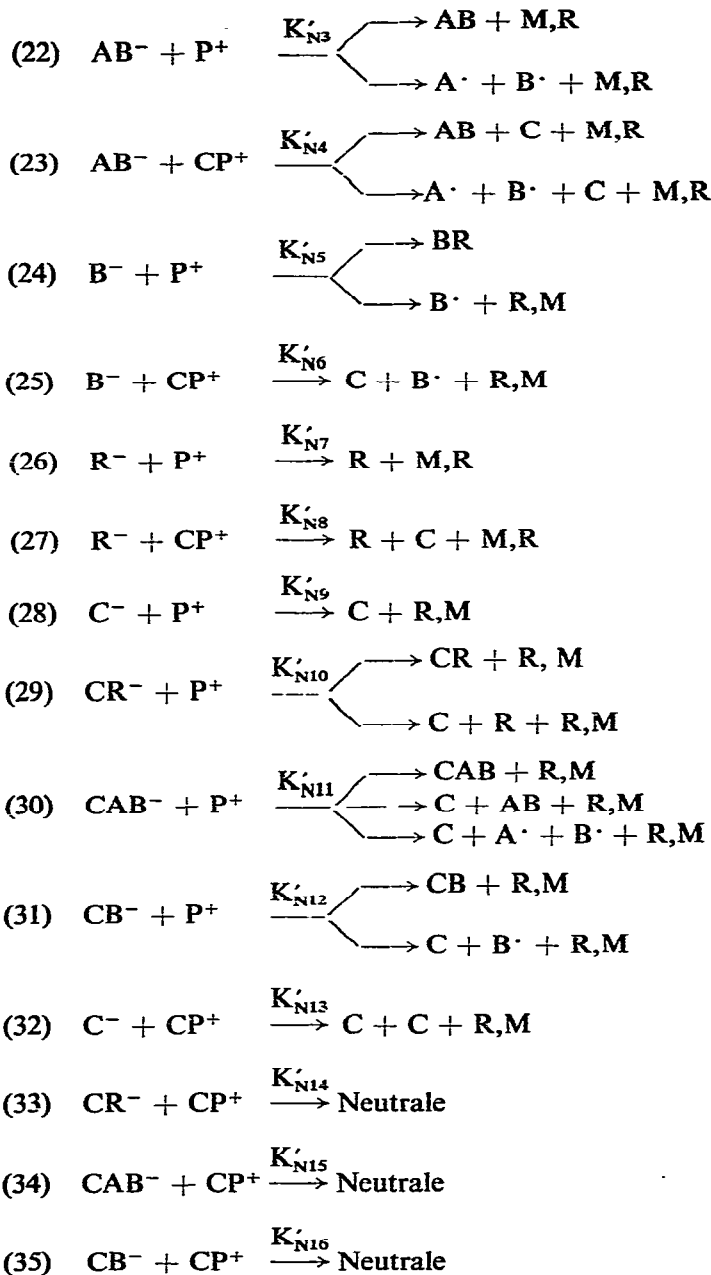
Die im AID stattfindenden Prozesse werden weitgehend durch die Eigenschaften der verwendeten Trägergase bestimmt. Es ist möglich, Stickstoff, Argon oder auch Luft als Trägergase einzusetzen. Analog zu den von Wentworth und Mitarbeitern für impulsbetriebene Elektronenanlagerungsdetektoren erarbeiteten Modellvorstellungen⁸⁻¹⁰ lassen sich für die Vorgänge im AID Reaktionen angeben, die im Ionisationsraum des Detektors stattfinden.

Es werden folgende Symbole verwendet: e^- = Elektron, AB = anlagerungsfähiges Molekül, AB^- = negatives Molekülion, C = "neutrales" Aerosol, C^- , CR^- , CB^- , CAB^- = Aerosole mit negativer Ladung, CP^+ , CR^+ = Aerosole mit positiver Ladung, $A\cdot$, B^- = Dissoziationsprodukte, M = elektropositive Trägergasatome bzw. Moleküle (N_2), P^+ = positive Ionen im Detektor (N_2^+ , N^+ , O_2^+ usw.), R = elektro-negative Bestandteile des Trägergases ($O\cdot$, O_2 , CO_2 usw.), β^- = β -Teilchen.

Die wichtigsten der im Detektor stattfindenden Reaktionen sind dann:







(Rekombination
negativer Ionen mit
positiven Ladungs-
trägern)

(Reaktionen negativ
geladener Aerosole
mit positiven Ionen
bzw. Aerosolen)

Bei dieser Zusammenstellung wurden von vornherein Reaktionen vernachlässigt, denen eine geringe Wahrscheinlichkeit zukommt, z.B. Reaktionen der Art $A^\cdot + e^- \rightarrow A^-$; $A^- + P^+ \rightarrow R, M$ usw.

Entsprechend den Eigenschaften des verwendeten Trägergases, der Elektro negativität der Probensubstanzen und der Möglichkeit der Bildung von Aerosolen lassen sich 4 Fälle unterscheiden:

(A) Elektropositives Trägergas (N_2), elektronegative Probesubstanz, Bildung von Aerosolen und negativen Molekülonen: in diesem Falle werden alle Reaktionen 1–35 mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit ablaufen, sofern nicht der Anteil elektronegativer Substanzen im Trägergas vernachlässigbar gering ist. Dann entfallen die Reaktionen 2, 5, 9, 14, 18, 26, 27, 29 und 33.

(B) Elektropositives Trägergas (N_2), elektronegative Probesubstanz, Bildung negativer Molekülonen, keine Aerosolbildung: es entfallen die Reaktionen 6–10, 15–19, 21, 23, 25 und 27–35. Der Detektor arbeitet wie ein Elektronenanlagerungs-detektor.

(C) Elektropositives Trägergas (N_2), Probesubstanz mit geringer Elektronegativität, vernachlässigbar geringe Konzentration negativer Molekülonen, Bildung von Aerosolen: es entfallen die Reaktionen 3, 4, 7, 8, 11–13, 16, 17, 22–25, 30, 31, 34 und 35.

(D) Elektronegatives Trägergas (Luft oder Luft mit Beimischungen von Tri-fluoressigsäure), Aerosolbildung: elektronegative Probesubstanzen tragen nicht zum Ionisationsstrom bei, da alle im Ionisationsraum vorhandenen Elektronen an Sauerstoffmoleküle angelagert sind. Es entfallen die gleichen Reaktionen wie bei Fall C.

Die unter Fall B beschriebenen Reaktionen sind mit den von Wentworth und Mitarbeitern formulierten Vorgängen im Elektronenanlagerungsdetektor (EAD) identisch. So kann auch vorausgesetzt werden, dass die dort abgeleitete Beziehung, die auch auf Detektoren im DC-Betrieb übertragbar ist¹¹ für den als Elektronenanlagerungsdetektor wirksamen AID gilt.

Danach ist der Quotient aus der Stromabsenkung Δi bei Anwesenheit elektronenanlagernder Substanzen und der Differenz zwischen Grundionisationsstrom i und Stromabsenkung Δi dem Produkt aus Elektronenanlagerungskoeffizienten K und der Konzentration a der Probe gleich:

$$\frac{\Delta i}{i - \Delta i} = K \cdot a$$

Im folgenden sollen die Verhältnisse im AID für den Fall C betrachtet werden. Es wird sich zeigen, dass unter gewissen Voraussetzungen der gleiche funktionelle Zusammenhang zwischen Stromabsenkung und Probekonzentration ableitbar ist, wie er für Fall B erhalten wurde. Der dabei auftretende Proportionalitätsfaktor k^* wird von den Wahrscheinlichkeiten der Bildung und Vernichtung von Aerosolteilchen bestimmt.

Es wird von folgenden Annahmen ausgegangen:

- (1) Der Diffusionsverlust an Elektronen ist gering;
- (2) Fremdgasbeimischungen im Trägergas sind vernachlässigbar;
- (3) Die Konzentration negativer Ionen ist Null;
- (4) Die Konzentration der geladenen Aerosole $[C^-]$, $[CP^+]$ ist gering gegen die der Neutralteilchen $[C]$;
- (5) Die Konzentration von positiven Ionen $[P^+]$ und Trägergasmolekülen $[M]$ ist weitaus grösser als die der geladenen Aerosole $[C^-]$, $[CP^+]$;
- (6) Im Ionisationsraum besteht ein stationärer Zustand.

Für die Änderung der Konzentration der Elektronen sowie der positiv und negativ geladenen Aerosolteilchen ergeben sich die Differentialgleichungen

$$\frac{d[e^-]}{dt} = 0 = R_\beta - K_4 [C] [e^-] + K'_{-4} [C^-] [M] - K'_{N1} [P^+] [e^-] - K'_{N2} [CP^+] [e^-] \quad (1)$$

$$\frac{d[C^-]}{dt} = 0 = K_4 [C] [e^-] - K'_{-4} [C^-] [M] - K'_{N9} [C^-] [P^+] - K'_{N13} [C^-] [CP^+] \quad (2)$$

$$\frac{d[CP^+]}{dt} = 0 = K'_p [C] [P^+] - K'_{N2} [CP^+] [e^-] - K'_{N13} [C^-] [CP^+] - K'_{-p} [CP^+] [M] \quad (3)$$

Nimmt man an, dass (4) und (5) erfüllt sind, folglich $[C] = a$ und $K'_x [M] = K_x$ bzw. $K'_x [P^+] = K_x$ gesetzt werden können, ergibt sich ein Ausdruck für $[e^-]$, aus dem ein einfacher Zusammenhang zwischen Stromabsenkung und Konzentration der Aerosolteilchen nicht ablesbar ist. Ein linearer Zusammenhang zwischen Stromabsenkung und Konzentration der Aerosole, wie er experimentell gefunden wurde, ergibt sich, wenn entweder die Konzentration der positiven Aerosolteilchen vernachlässigbar gering ist oder die Konzentration der positiven Aerosole so gross ist, dass $K'_x [CP^+] = K_x$ gesetzt werden kann.

Für den zweiten Fall erhält man aus (1) und (2) mit $K'_{N1} [P^+] = K_{N1}$; $K'_{N2} [CP^+] = K_{N2}$; $K_{N9} [P^+] = K_{N9}$; $K'_{N13} [CP^+] = K_{N13}$; $K'_{-4} [M] = K_{-4}$ und $[C] = a$

$$R_\beta - K_4 a [e^-] + K_{-4} [C^-] - K_{N1} [e^-] - K_{N2} [e^-] = 0 \quad (4)$$

$$K_4 a [e^-] - K_{-4} [C^-] - K_{N9} [C^-] - K_{N13} [C^-] = 0 \quad (5)$$

Mit

$$[e^-]_{a=0} = C = \frac{R_\beta}{K_{N1} + K_{N2}}$$

erhält man die einfache Beziehung

$$\frac{C - [e^-]}{[e^-]} = \frac{K_4}{K_{N1} + K_{N2}} \cdot \frac{K_{N9} + K_{N13}}{K_{-4} + K_{N9} + K_{N13}} \cdot a \quad (6)$$

wobei $K_4/(K_{N1} + K_{N2})$ für das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten der Elektronenanlagerung an Aerosole und der Rekombination von Elektronen mit Ionen und positiv geladenen Aerosolen steht und der Ausdruck

$$\frac{K_{N9} + K_{N13}}{K_{-4} + K_{N9} + K_{N13}}$$

das Verhältnis der Gesamtrekombinationsrate negativer Aerosole zur Gesamtvernichtungsrate (Zerfall und Rekombination) dieser Teilchen repräsentiert.

Da $C - [e^-] = \Delta i$ (Signalgrösse) und $[e^-] = i - \Delta i$ (Reststrom), lässt sich die Beziehung (6) auch schreiben als

$$\frac{\Delta i}{i - \Delta i} = K^* \cdot a$$

Diese Beziehung, abgeleitet für den impulsbetriebenen Aerosol-Ionisationsdetektor wurde experimentell sowohl für den Impulsbetrieb als auch für den d.c.-Betrieb bestätigt.

Aus Fig. 1 ist ersichtlich, dass ein linearer Zusammenhang zwischen dem Quotienten $\Delta i/(i - \Delta i)$ und der Probekonzentration a für die gewählte Probesubstanz Butylchlorid besteht und dass die Ausdehnung des Linearbereiches etwa 600 beträgt. Es lässt sich zeigen, dass auch für die Fälle A und D in gewissen Bereichen eine Beziehung der Art

$$\frac{\Delta i}{i - \Delta i} = K^* \cdot a$$

besteht.

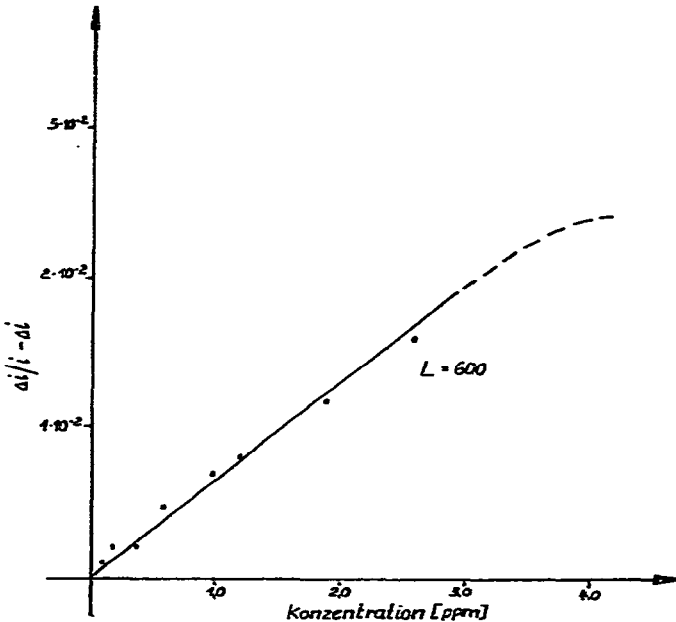


Fig. 1. Ausdehnung des Linearbereiches.

AUFBAU DES DETEKTORS

Der prinzipielle Aufbau des AID mit vorgeschaltetem Reaktionsofen ist aus Fig. 2 ersichtlich. Der Reaktionsofen wird über das ungefüllte Ende der GC-Trennsäule geschoben und in den Dimensionen so klein gehalten, dass das Totvolumen zwischen Säulenfüllung und Ionisationsraum gering ist (ca. 100 μ l). Der Ofen kann bis zu Temperaturen von 900° beheizt werden. Beim Nachweis von sauer bzw. basisch reagierenden Substanzen erfolgt die Aerosolbildung im Ionisationsraum des Detektors. Dazu wird Amin- bzw. Trifluoressigsäuredämpfe enthaltendes Trägergas in den Ionisationsraum gespült, das sich mit den aus der Trennsäule austretenden Komponenten vermischt und mit ihnen Aerosole bildet. Ein schwaches elektrisches Feld zwischen der auf negativem Potential liegenden Strahlungsquelle und der Messelektrode bewirkt die Trennung der Ladungsträger.

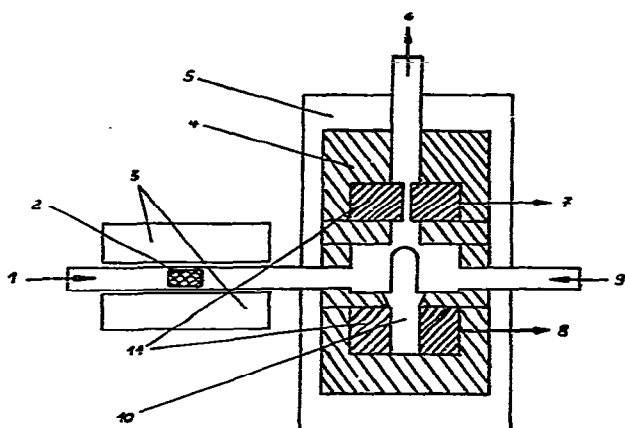


Fig. 2. Schematische Darstellung von Reaktionsofen und AID. 1 = Trägersgaszuführung, 2 = Reaktionsstift, 3 = Reaktionsofen, 4 = PTFE-Isolatoren, 5 = Detektorthermostat, 6 = Gasaustritt, 7 = zum Verstärker, 8 = zur Spannungsquelle, 9 = Reagenzuführung, 10 = Strahlungsquelle, 11 = Elektroden.

Die Elektroden, Abschirmungen bzw. Isolatoren des Detektors bestehen aus XI0CrNiTi 18.9-Stahl bzw. PTFE. Als Strahlungsquelle wird eine korrosionsfeste ^{35}Kr -Quelle vom Typ AI (Isocommerz) verwendet, die bis zu 400° temperaturbeständig ist. Die Untersuchungen mit dem AID erfolgten mit einem Gas-Chromatographen GCHF 18.3 der Fa. VEB Chromatron.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Über die Optimierung des AID und erste Versuche zur Klärung der Einsatzmöglichkeiten wurde bereits an anderer Stelle berichtet¹². Im folgenden sollen die Möglichkeiten des AID zum Nachweis von Halogenkohlenwasserstoffen sowie sauer bzw. basisch reagierenden Substanzen aufgezeigt werden.

Nachweis von Halogenkohlenwasserstoffen

Der Nachweis von Halogenkohlenwasserstoffen erfolgt durch Umwandlung in Kupferhalogenid-Aerosole an einem Kupferoxidstift bei Temperaturen zwischen 800° – 900° . In Tabelle I sind Nachweisgrenzen des AID für verschiedene Halogenkohlenwasserstoffe in Abhängigkeit vom verwendeten Trägergas bei Angabe des Reaktionstyps zusammengestellt (Temperatur des Reaktionsofens 900°) und den Nachweisgrenzen des als Elektronenanlagerungsdetektor (Reaktionsofen abgeschaltet, Trägergas N_2) betriebenen AID gegenübergestellt.

Aus der Tabelle I ist ersichtlich, dass —bezogen auf ein bestimmtes Trägergas— die untersuchten Halogenkohlenwasserstoffe bei eingeschaltetem Reaktionsofen, also bei Bildung von Aerosolen mit nahezu gleicher Empfindlichkeit angezeigt werden (ausgenommen der Nachweis von $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ im Trägergas Luft), bei Betrieb des AID als EAD die Nachweisgrenze für CCl_4 z.B. etwa um den Faktor 10^6 günstiger liegt als die für $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$. Der Vergleich der Nachweisgrenzen von AID und EAD ergibt weiterhin, dass der AID für Monochlor- und Dichlorverbindungen wesentlich günstigere Werte

TABELLE I
NACHWEISGRENZEN DES AID FÜR HALOGENKOHLENWASSERSTOFFE

Substanz	Trägergas	Reaktionsofen in Betrieb		Reaktionsofen ausser Betrieb	
		Nachweisgrenze (mol/s)	Reaktionstyp	Nachweisgrenze (mol/s)	Reaktionstyp
Allylchlorid	N ₂	4.5 · 10 ⁻¹³	C	3 · 10 ⁻¹¹	B
	Luft	7.5 · 10 ⁻¹³	D		
Butylchlorid	N ₂	2 · 10 ⁻¹³	C	5 · 10 ⁻¹⁰	B
	Luft	4 · 10 ⁻¹³	D		
Methylenchlorid	N ₂	2.5 · 10 ⁻¹³	C	7.5 · 10 ⁻¹¹	B
	Luft	4 · 10 ⁻¹³	D		
Propyljodid	N ₂	3 · 10 ⁻¹³	B	1.5 · 10 ⁻¹⁴	B
	Luft	Kein Nachweis	—		
Halothan	N ₂	7 · 10 ⁻¹⁴	A	2.5 · 10 ⁻¹⁵	B
	Luft	1.2 · 10 ⁻¹³	D		
Trichloräthylen	N ₂	5 · 10 ⁻¹³	A	3 · 10 ⁻¹⁴	B
	Luft	1.6 · 10 ⁻¹²	D		
Tetrachlorkohlenstoff	N ₂	8 · 10 ⁻¹⁴	A	3.2 · 10 ⁻¹⁶	B
	Luft	2 · 10 ⁻¹³	D		

liefert, während mehrfach chlorierte bzw. fluorierte Kohlenwasserstoffe mit dem EAD empfindlicher registriert werden. Beide Detektortypen ergänzen sich auch insofern, als beim EAD die Empfindlichkeit für Halogenkohlenwasserstoffe in der Reihenfolge $F < Cl < Br < J$ zunimmt, während sie beim AID (zumindest bei Verwendung von Luft als Trägergas) in dieser Reihenfolge abnimmt und zwar zum Jod hin so stark, dass Jodverbindungen nicht mehr angezeigt werden.

Bei Verwendung von Stickstoff als Trägergas liegen die Nachweisgrenzen des AID etwa um den Faktor 1.5–3 günstiger als bei Verwendung von Luft, dafür tritt beim Dosieren von Luftproben im ersten Fall ein störender Sauerstoffpeak auf. Die skizzierten Zusammenhänge lassen sich durch Betrachtung der jeweils vorherrschenden Reaktionstypen verdeutlichen. Bei eingeschaltetem Reaktionsofen reagieren im Trägergas Stickstoff C_2HF_3ClBr , C_2HCl_3 , CCl_4 als stark elektronegative Substanzen gemäss Reaktionstyp A (Elektronenanlagerungsvorgänge und Bildung geladener Aerosole überlagern sich, die Rekombination negativer Ionen und geladener Aerosolteilchen nach den oben beschriebenen Reaktionsgleichungen führt zur Stromabsenkung). C_3H_7J reagiert im N_2 nach Reaktion B (es werden negative Ionen gebildet, Aerosole entstehen bei der Reaktion von C_3H_7J mit erhitztem CuO nicht). Die unterschiedlichen Nachweisgrenzen für die Fälle "Reaktionsofen in Betrieb" und "Reaktionsofen abgeschaltet" sind darauf zurückzuführen, dass der dissoziative Prozess $C_3H_7J + e^- \rightarrow C_3H_7^- + J^-$ stark temperaturabhängig ist und ein Peakmaximum bei niedrigen Temperaturen hat.

C_3H_7J wird bei Verwendung von Luft als Trägergas nicht nachgewiesen, da Aerosole nicht vorhanden sind und negative J^- -Ionen zwar im Ionisationsraum entstehen, dafür aber die Zahl der gebildeten O_2^- -Ionen sinkt, so dass der Ionisationsstrom —nahezu gleiche Rekombinationswahrscheinlichkeiten von J^- und O_2^- -Ionen mit positiven Ladungsträgern vorausgesetzt— etwa konstant bleibt. CH_2Cl_2 , C_4H_9Cl und C_3H_5Cl reagieren, wenn N_2 als Trägergas eingesetzt wird, gemäss Reaktion C (ver-

nachlässigbar geringe Elektronenanlagerung, Bildung geladener Aerosolteilchen) und die Vorgänge im Trägergas Luft bei allen untersuchten Chlorverbindungen und Halothan entsprechen dem Reaktionstyp D (Bildung negativer Ionen und geladener Aerosolteilchen im Ionisationsraum, Stromabsenkung infolge der grösseren Rekombinationsrate der Aerosolteilchen im Vergleich zur Rekombinationsrate negativer Ionen).

Fig. 3 zeigt als Beispiel für den Nachweis von Halogenkohlenwasserstoffen mit dem AID das Chromatogramm einer Luftprobe, die $2.5 \cdot 10^{-9}$ mol C_3H_5Cl , $2 \cdot 10^{-9}$ mol CCl_4 und 10^{-10} mol C_2HCl_3 enthält.

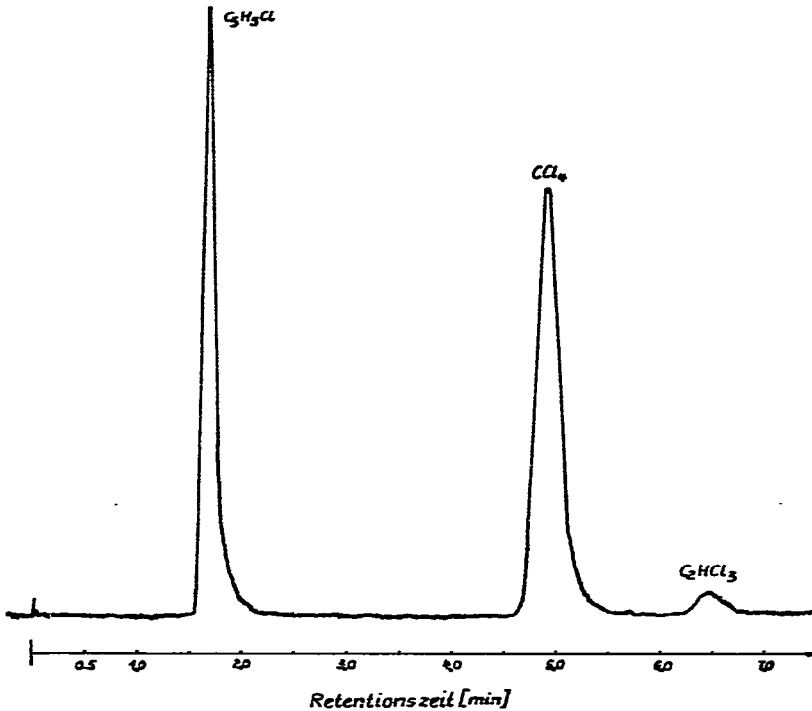


Fig. 3. Nachweis von Allylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff und Trichloräthylen. Säule: 3 m \times 4 mm Glas, Chromosorb W + 15% SE-30; Säulentemperatur: 30°; Temperatur des Reaktionsofens: 900°; Gasfluss: 5 l/h Luft; Probe: 50 μ l Luft.

Nachweis von sauer bzw. basisch reagierenden Verbindungen

Sauer reagierende Verbindungen werden durch das Zumischen von *n*-Butylamin, basisch reagierende Verbindungen durch das Zumischen von Trifluoressigsäure im Ionisationsraum des Detektors selektiv in Aerosole umgewandelt. Die Konzentration von *n*-Butylamin bzw. Trifluoressigsäure im Trägergas beträgt bei optimalem Betrieb etwa 200–300 ppm. Nachweisgrenzen für eine Reihe sauer bzw. basisch reagierender Substanzen sind in Tabelle II zusammengestellt.

In allen Fällen wurde Luft als Trägergas eingesetzt. Die Reaktionen entsprechen dem Typ D. Der selektive und empfindliche Nachweis von anorganischen

TABELLE II

NACHWEISGRENZEN FÜR SAUER BZW. BASISCH REAGIERENDE VERBINDUNGEN MIT DEM AID

Substanz	Nachweisgrenze (mol/lsec)	Reagens
NO ₂	3 · 10 ⁻¹²	n-C ₄ H ₉ NH ₂
HCl	1 · 10 ⁻¹²	n-C ₄ H ₉ NH ₂
Cl ₂	1 · 10 ⁻¹²	n-C ₄ H ₉ NH ₂
HF	1.3 · 10 ⁻¹²	n-C ₄ H ₉ NH ₂
NH ₃	8 · 10 ⁻¹³	CF ₃ COOH
n-C ₄ H ₉ NH ₂	4 · 10 ⁻¹³	CF ₃ COOH

Substanzen, wie HCl, HF, NO₂, Cl₂, NH₃ (durch eine Kopplung von Pyrolyse und Reaktion mit Amin ist auch der Spurennachweis von H₂S und SO₂ möglich) lässt die Umweltanalytik (Immissionsmessungen und Arbeitsplatzüberwachung) als bevorzugtes Anwendungsgebiet des AID in dieser Betriebsart erscheinen. So gelang es, mit dem AID im kontinuierlichen Betrieb NO₂-Konzentrationen in einer Glasbläserei im Bereich von 300 ppb bis 50 ppm nachzuweisen¹³.

Gegenüber dem für die Analyse von Spurenkomponenten anorganischer Gase ebenfalls geeigneten Helium-Ionisationsdetektor hat der AID neben der hohen Selektivität den Vorteil, dass grosse Luftmengen dosiert werden können, ohne dass störende N₂- und O₂-Peaks auftreten.

Bereits aus diesen ersten experimentellen Ergebnissen ist ersichtlich, dass das Spektrum der mit dem AID selektiv nachweisbaren Substanzen sehr gross ist. Die Zahl dieser Substanzen bzw. Substanzgruppen lässt sich durch Einführung weiterer Aerosolbildungsverfahren noch erhöhen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein neuer, selektiver und empfindlicher Ionisationsdetektor für die Gas-Chromatographie beschrieben, dessen Wirkungsweise auf der Rekombination geladener Teilchen in Gegenwart von Aerosolen besteht. Analog zu den Vorstellungen von Wentworth und Mitarbeitern für die Prozesse, die in Elektronenanlagerungsdetektoren vor sich gehen, wird ein kinetisches Reaktionsmodell entwickelt, aus dem ein Ausdruck für den funktionellen Zusammenhang zwischen dem Signal und der Probensubstanz ableitbar ist.

Der Linearbereich des Detektors beträgt etwa 5 · 10². Für eine Zahl von Substanzen (Halogenkohlenwasserstoffe, NO₂, Cl₂, HCl, HF, NH₃) werden Nachweisgrenzen angegeben.

LITERATUR

- 1 P. Popp, H.-J. Grosse, G. Oppermann, *DDR-PS 96781 Kl. 42 1, 3/09 (23.3.72)*.
- 2 A. R. Morris und R. v. Heine-Geldern, *BRD-PS 1086460 Kl. 42 1, 4/16 (4.12.58)*.
- 3 E. Engelhardt, *Arch. Tech. Mes. Ind. Messtech.*, 362 (1966) R 45-56.
- 4 L. E. Maley, *Nucleonics*, 3 (1960) 126.
- 5 H.-J. Grosse, *Acta IMEKO 1973*, Vol. III, Measurement and Instrumentation, B-609, Akademiai Kiado, Budapest, 1973.

- 6 N. Gorski, *DDR-PS 110 117 Kl. 42 1, 4/16 (6.3.74)*.
- 7 H.-K. Bothe, H.-J. Grosse, N. Gorski, *DDR-PS 90441 Kl. 42 1, 4/13 (16.3.71)*.
- 8 W. E. Wentworth, E. Chen und J. E. Lovelock, *J. Phys. Chem.*, **70** (1966) 445.
- 9 E. W. Wentworth, R. Becker und R. Tung, *J. Phys. Chem.*, **71** (1967) 1651.
- 10 E. W. Wentworth und E. Chen, *J. Gas Chromatogr.*, **5** (1967) 170.
- 11 D. Mobascher, *Dissertation*, Karl-Marx-Universität, Leipzig, 1974.
- 12 P. Popp, H.-J. Grosse und G. Oppermann, *Isotopenpraxis*, **12** (1976) 414.
- 13 P. Popp, G. Oppermann und F. Gleisberg, *Chem. Technik*, **29** (1977) 99.