

Schnelle Vor-Ort-Kalibrierung eines GC-IMS durch Beprobung von Gas-Standards auf PDMS Basis mittels SPME

Fabian Ude^{1,2} (f.ude@schumann-analytics.de), Achim Schumann¹, Klaus Kerpen², Ursula Telgheder²

¹Schumann Analytics, Grimsehlstraße 62, 37574 Einbeck, ²Universität Duisburg-Essen, Instrumentelle Analytische Chemie, Universitätsstraße 5, 45141 Essen

Motivation

Fertigungsprozesse in der Industrie benötigen schnelle, präzise und richtige Ergebnisse, um den Zustand eines Produktes oder Rohstoffes zu bewerten. Zur schnellen Vor-Ort-Quantifizierung auch von komplexen Matrices ist ein GC-IMS/FAIMS geeignet.^[1,2] Wichtig für die Quantifizierung ist die Kalibrierung des Messgerätes, welche für jede Zielsubstanz zum Teil einzeln aufgenommen werden muss. Aufgrund von äußeren Bedingungen und Verschleiß kann eine aufgenommene Kalibrierung ihre Gültigkeit nach einem bestimmten Zeitintervall oder durch einen Standort- / Materialwechsel verlieren. Vor allem in der Gasanalytik werden Gasstandards für die Kalibrierung mittels Permeationsverfahren hergestellt.^[3] Dabei wird ein mit der Zielsubstanz gefüllter Permeator in ein temperaturstabilisiertes Gefäß gebracht und mit einem konstanten Gasstrom umspült. Die Rate, mit der die Zielsubstanz den Permeator verlässt, ist über einen bestimmten Zeitraum konstant. Daher kann durch das Wiegen des Permeators direkt auf die Konzentration im

Gasstrom geschlossen werden. Pro Zielsubstanz ist ein Permeator notwendig, so dass bei Kalibrierung mehrerer Stoffe ein erhöhter Aufwand betrieben werden muss. Eine Alternative zur (Re-)Kalibrierung des Messsystem mittels Permeationsverfahren wird in diesem Poster vorgestellt. Dafür wird ein Substrat, Matrix genannt, in ein Vial gefüllt und mit Zielsubstanzen versetzt. Die Gasphasenkonzentration der einzelnen Substanzen soll dabei konstant sein. So können mehrere Substanzen innerhalb einer Messung rekaliert werden.



Abbildung 1. Auswahl an typischen Proben. Von links nach rechts: 3 verschiedene Holzproben, ein Schaumstoff, eine Platine, ein Schimmelpilz.

Material

GC-⁶³Ni-FAIMS, GC-UV-FAIMS

- FAIMS Trägergas: gefilterte, getrocknete Laborluft, Taupunkt -40 °C
- GC Trägergas: N₂ 5,0
- GC Probenaufgabe mittels SPME
- Temperaturprogramm: 60 °C 10 s haltend, aufheizen mit 7 °C/min auf 160 °C
- Säule: Restek MXT 5

Kalibriergasgenerator

- Vier-Kammer-System
- Spülgas: gefilterte, getrocknete Laborluft

Mininert™ Valve

Metalblock-Heizer

SPME Fasern: Carboxen/PDMS

Permeatoren (600 ng/min – 16 µg/min)

Essigsäure, 2-Propanol, Siloxan D5, Limonen, 2-Hexanon, Toluol, Aceton, Iso-Oktan, Ethylenglykol

Matrix basierte Standards

MVOC3 Isobutanol, Styrol, 1-Octen-3-ol, Dimethylsulfid, 3-Octanon, Isoamylalkohol, 2-Heptanon, 2-Hexanon, 2-Methylfuran

Industrie Mix Ethanol, Isobutanol, Benzol, Isoamylalkohol, Toluol, 2-Hexanon, p-Xylol, Styrol, 3-Octanon, 3-Caren, Indan

Ketol Mix Methanol, Ethanol, Isobutanol, 1-Butanol, Isoamylalkohol, 1-Pentanol, 2-Hexanon, 1-Hexanol, 2-Heptanon, 3-Octanon,

Komp Mix 2 2-Propanol, 2-Hexanon, Essigsäure, D5 Siloxan, Limonen



Abbildung 2. Von links nach rechts: GC-FAIMS, Kalibriergasgenerator mit SPME, Permeator, Matrix basierter Standard im Braunglas mit Mininert™ Verschluss.

Permeation Kalibrierung

- Kalibrierung beider Systeme mittels Permeationsverfahrens

- Bestückung des Kalibriergasgenerator mit Permeatoren

- Wägung alle 24 – 48 h

- Permeationsrate von z.B. 750 ng/min ermöglicht einen Konzentrationsbereich von 50 µg/m³ bis 2200 µg/m³ zu erzeugen

- Beprobung mit SPME Faser, Anreicherung bis zur Sättigung

- Unterschiedlicher Response der GC-FAIMS-Systeme auf Stoffe. Grund:

- Ionisationsart (UV, ⁶³Ni)

- Einfluss des Wassergehalts im FAIMS Trägergas auf Ionisation

- Response kann zum Vorteil verwendet werden, indem Feuchtegehalt variiert wird. Bei gezeigten Messungen jedoch konstant.

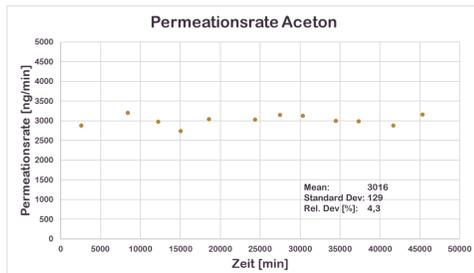


Abbildung 3. Gezeigt ist die Permeationsrate von Aceton gegen die Zeit.

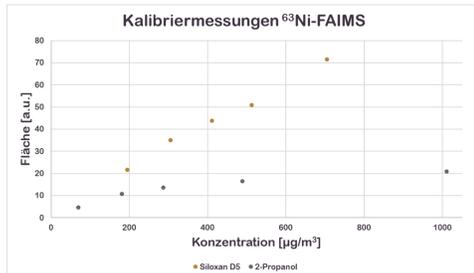


Abbildung 4. Beispiel für Kalibriermessungen des ⁶³Ni-FAIMS. An der größeren Steigung von Siloxan D5 im Vergleich zu 2-Propanol ist zu erkennen, dass der Signal-Response am gewählten Arbeitspunkt für Siloxan D5 stärker ist als für 2-Propanol.

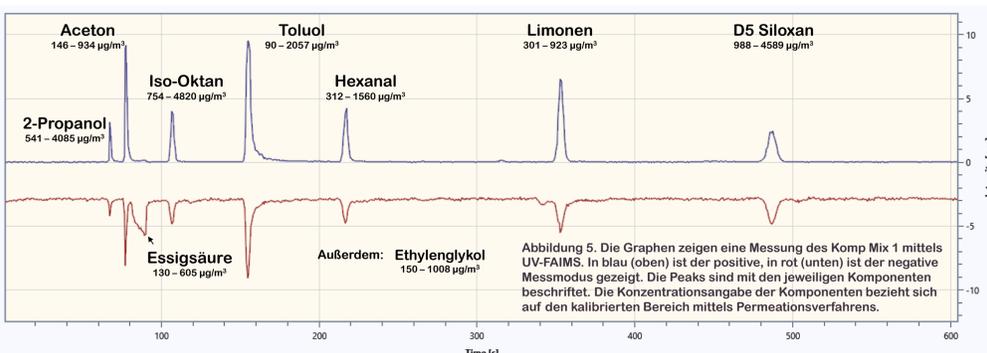


Abbildung 5. Die Graphen zeigen eine Messung des Komp Mix 1 mittels UV-FAIMS. In blau (oben) ist der positive, in rot (unten) der negative Messmodus gezeigt. Die Peaks sind mit den jeweiligen Komponenten beschriftet. Die Konzentrationsangaben der Komponenten beziehen sich auf den kalibrierten Bereich mittels Permeationsverfahrens.

Matrix Standards – Erstellung & Stabilität

Ziel

- konstante Gasphasenkonzentration als Standard

- hohe Anzahl an Analyten pro Messung

Vorgehen

- Versetzen der Matrix im Vial mit Zielsubstanzen, Ausnutzen des Gleichgewichts zwischen gelöstem und gasförmigen Analyten

- mögliche Matrix Stoffklassen: Polydimethylsiloxane (PDMS), höhere Säuren, Öle; hier gezeigte Ergebnisse mit PDMS Matrix

- Aufbringen von 0,1 µL – 10 µL Zielsubstanz auf 2 g Matrix

- Temperierung bis Gleichgewicht sich einstellt

- vor jeder Probennahme wenigstens 1 h lang temperiert

- Beprobung über längeren Zeitraum

Ergebnisse

- Gasphasenkonzentration z.B. für Essigsäure im Komp Mix 2 zu ca. 110 µg/m³ bestimmbar

- Gasphasenkonzentration für gelistete Stoffe konstant

- für 2-Hexanon aus MVOC3 ergibt sich eine relative Standardabweichung über 4 Monate von ca. 2,5 %

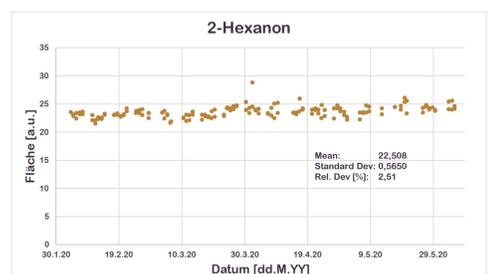


Abbildung 6. Langzeitstabilitäts-Messung eines Matrix basierten Standards. Aufgetragen ist die Peak-Fläche von 2-Hexanon gegen die Zeit.

Matrix Standards – (Re-)Kalibrierung

Um Messpunkte bei verschiedenen Konzentrationen bzw. Konzentrationsäquivalenten zu erhalten gibt es folgende Möglichkeiten:

- Temperaturänderung des Vials

- Änderung der Konzentration in Gasphase
- Gleichgewichtseinstellung abwarten

- Variation der Anreicherungszeit

- Konzentration in Gasphase bleibt konstant
- angereicherte Masse auf Faser nimmt linear zu bis etwa 50 %^[5]

- Variation des Diffusionsweges

- Konzentration in Gasphase bleibt konstant
- Einstellen der Weglänge durch Faser Position
- längerer Weg verringert angereicherte Masse pro Zeit

Ergebnisse

- Essigsäure zeigt bei reiner Variation der Anreicherungszeit im ⁶³Ni-System zwei lineare Bereiche (Abbildung 7)

- bei einem Diffusionsweg von ca. 2 mm können die Stoffe des Industrie Mixes gleichermaßen erfasst werden (Abbildung 8)

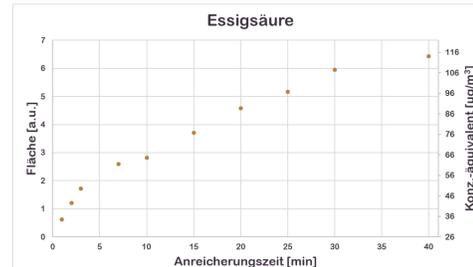


Abbildung 7. Anreicherungszeitvariation von Essigsäure für das ⁶³Ni-System. Gezeigt ist die Peak-Fläche gegen die Anreicherungszeit.

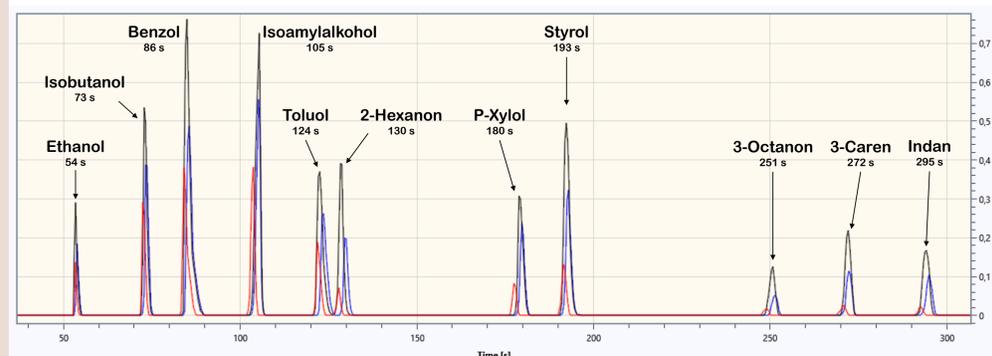


Abbildung 8. Dargestellt sind drei Chromatogramme des Industrie Mix für verschiedene Anreicherungszeiten (10 min rot, 20 min blau, 30 min schwarz), bei einer Diffusionslänge von ca. 2 mm, aufgenommen mit dem UV-System.

Ergebnis und Ausblick

Ergebnis

Es ist gelungen, eine Methode zu entwickeln, mit der ein GC-IMS/FAIMS innerhalb von 40 Minuten (re)kalibriert werden kann. Hierfür werden Matrix basierte Standards verwendet, welche eine konstante Gasphasenkonzentration aufweisen, selbst bei häufiger Beprobung (>200) und über einen längeren Zeitraum (> 4 Monate). Die der Matrix zugeführten Stoffe sind typische VOCs, welche z.B. aus Holz emittieren oder zu Materialprüfungen verwendet werden, unter anderem: Essigsäure, 2-Hexanon, D5 Siloxan, Methanol, Toluol, Limonen. Somit ist es nun möglich, ein GC-IMS/FAIMS bei Feldanwendungen vor Ort zu kalibrieren und auf mögliche Fehler oder Auffälligkeiten zu prüfen (z.B. Beschädigung der Faser zur Probenaufgabe).

Ausblick

Folgende Punkte sollen weiter verfolgt werden: Dies betrifft Untersuchungen auf zusätzliche Stoffklassen. Außerdem sollen andere Matrices untersucht werden, um die verschiedenen Konzentrationsbereiche zu erweitern. Ein weiterer Punkt ist die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Gasphasenkonzentrationen. Außerdem sollen andere Anreicherungs-Typen verwendet werden, nicht nur andere Materialien, sondern z.B. auch der Arrow oder andere Sorptionsformen.

Referenzen

- A. Schumann, Detection of volatile organic compounds from wood-based panels by gas chromatography-field asymmetric ion mobility spectrometry (GC-FAIMS), Int. J. Ion Mobil. Spec. 15:157-168, Springer 2012, DOI: 10.1007/s12127-012-0103-3
- D. Mauruschat et. al., Application of gas chromatography – field asymmetric ion mobility spectrometry (GC-FAIMS) for the detection of organic preservatives in wood, Int. J. Ion Mobil. Spec. 17:1-9, Springer 2014, DOI: 10.1007/s12127-013-0141-5
- ASTM D3609-96
- Pawliszyn, Janusz B.: Standard analyte generator, United States Patent, US9625426B2 (2017)
- Pawliszyn, Handbook of Solid Phase Microextraction, 2012 Elsevier, DOI: 10.1016/B978-0-12-416017-0.00001-2