

Kapillar-Gaschromatographie mit Eis
als stationärer Phase:
Modelluntersuchungen zur Adsorption
von SO₂ in Kondensstreifen

Stefan Langenberg

Diplomarbeit
aus dem
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der
Rheinischen-Friederich-Wilhelms-Universität
zu Bonn
Bonn, Juni 1993

Angefertigt mit Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät
der Rheinischen-Friederichs-Wilhelms-Universität zu Bonn
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Universität Bonn

Referent: Prof. Dr. U. Schurath
Koreferent: Prof. Dr. F.W. Röllgen

Herrn Prof. Dr. U. Schurath danke ich für die Themenstellung und die intensive Betreuung dieser Arbeit.

Den Mitarbeitern der Elektronik- und Mechanikwerkstatt danke ich für ihr Engagement beim Aufbau der Versuchsapparatur.

Bei den Mitarbeitern der Abteilung Luftchemie möchte ich mich für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung bedanken.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms „*Grundlagen der Auswirkungen der Luft- und Raumfahrt auf die Atmosphäre*“ gefördert.

Meinen Eltern gewidmet

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	2
1.1	Einleitung	2
1.2	Auswirkungen der Luftfahrt auf die Atmosphäre	2
1.3	Wechselwirkungen von Spurengasen mit Eis	3
1.4	Experimentelle Untersuchungsmethoden	7
1.5	Bisherige Untersuchungen des Systems SO ₂ /Eis	10
2	Versuchsaufbau	12
2.1	Die Idee	12
2.2	Aufbau der Säulenkühlbox	14
2.3	Beschichtung der Kapillare	15
2.4	Der flammenphotometrische Schwefel Detektor	21
3	Experimentelle Ergebnisse	25
3.1	Chromatographie mit Eis als stationärer Phase	25
3.1.1	Theorie der linearen, idealen Gaschromatographie	25
3.1.2	Trennung von SO ₂ und SF ₆	26
3.2	Messung der Adsorptionsisotherme von SO ₂	32
3.2.1	Messung von Durchbruchkurven	32
3.2.2	Adsorption in der unbelegten Säule	34
3.2.3	Adsorption in der eisbelegten Säule	35
3.2.4	Simulation von Durchbruchkurven	44
4	Diskussion und Ausblick	49
5	Zusammenfassung	51

1 Einführung

1.1 Einleitung

Nachdem die homogene Gasphasenchemie der Atmosphäre bereits gut untersucht worden ist, hat in den letzten Jahren zunehmend die Untersuchung der in Wolken ablaufenden heterogenen Prozesse an Wassertröpfchen und Eiskristallen an Bedeutung gewonnen. Heterogene Prozesse leisten einen wichtigen Beitrag zum Austrag von Spurenstoffen aus der Atmosphäre.

Im Rahmen des Sonderforschungsprogramms *Grundlagen der Auswirkungen der Luft- und Raumfahrt auf die Atmosphäre* der DFG soll daher untersucht werden, ob solche heterogenen Prozesse auch an Eiskristallen in Kondensstreifen ablaufen können. Die Gaschromatographie ist eine mögliche Methode der Untersuchung der Kinetik und Thermodynamik von Adsorptionsprozessen. Ziel dieser Arbeit war deshalb der Aufbau und Test eines Gaschromatographen mit Kapillartrennsäule, die innen mit einer dünnen Eisschicht als stationärer Phase belegt ist. Erste Untersuchungen wurden für SO_2 durchgeführt.

1.2 Auswirkungen der Luftfahrt auf die Atmosphäre

Der Luftverkehr emittiert Wasser, CO_2 und Spurengase wie SO_2 und NO_x in Reiseflughöhe von 10-15 km. Diese Emissionen könnten sowohl Klima als auch Ozonschicht verändern. Typische Flugzeugemissionen sind in Tab. 1 zusammengestellt [1, 2]. Durch den Flugverkehr ergibt sich die deutlichste Konzentrationserhöhung für die Spurengase SO_2 , CO und NO_x , das überwiegend als NO emittiert wird [2]. Abhängig davon, ob das NO_x in der Troposphäre oder in der Stratosphäre emittiert wird, kann es entweder Ozonbildung oder Zerstörung bewirken. Die Emission von SO_2 trägt möglicherweise zur Vergrößerung der stratosphärischen H_2SO_4 -Aerosol Konzentration bei. Diese Aerosolpartikel katalysieren ebenfalls zur Ozonzerstörung führende Reaktionen [3, 4].

Der emittierte Wasserdampf gefriert aufgrund der geringen Umgebungstemperatur von -50°C bis -90°C zu Eiskristallen, die den vom Boden aus sichtbaren Kondensstreifen bilden. Der Kondensstreifen löst sich wieder auf, wenn der Wasserdampfpartialdruck durch Vermischung mit wasserarmer Luft unter den Sättigungsdampfdruck sinkt. Dies geschieht etwa nach 5 - 30 min.

Die von Flugzeugen in die Troposphäre emittierten Spurengase werden aufgrund der raschen vertikalen Durchmischung rasch abgebaut und durch Niederschläge ausgewaschen. Oberhalb der Tropopause ist die Atmosphäre stabil geschichtet und wird deshalb nur geringfügig vertikal durchmischt. Daher haben Spurenstoffe in der Stratosphäre eine Lebensdauer von bis zu 1 Jahr. Etwa 20 % des Luftverkehrs findet in der Stratosphäre statt. Den Emissionen in diesem Bereich kommt deshalb eine besondere Bedeutung zu.

Tabelle 1: Zusammensetzung von Flugzeugemissionen. Der Emissionsindex gibt die pro kg Treibstoff entstehenden Verbrennungsprodukte an. Die angegebene Konzentrationserhöhung bezieht sich auf den Nordatlantikkorridor in 8 km Höhe.

Spuren- gas	Emissions- index (g pro Kg)	Emissions- rate 1990 Mt/a	relative Konzentrations- erhöhung
CO ₂	3150	554	< 0,001 %
H ₂ O	1250	218	0,008-0,15 %
NO _x	18	3,2	320-1600 %
CO	2,5	0,44	37-90 %
SO ₂	1	0,176	4-20 %

Da beobachtet wurde, daß die Eiskristalle der Kondensstreifen rasch sedimentieren, wird vermutet, daß ein Spurengastransport in tiefere Luftschichten durch Adsorption an diese Eiskristalle stattfinden könnte. Dadurch könnten Spurengase von der Stratosphäre in die Troposphäre transportiert werden. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde diese Transportmöglichkeit für SO₂ untersucht.

Auch die Raumfahrt belastet durch Emissionen die Atmosphäre, allerdings sind die dadurch verursachten Emissionen aufgrund der geringen Häufigkeit von Raketenstarts und der geringen Verweilzeit in der Atmosphäre weniger von Bedeutung. Bei der Verwendung von Feststoffraketen entsteht als Verbrennungsprodukt HCl. HCl könnte in der Stratosphäre eine Quelle für die Ozonschicht schädigende Cl-Atome sein.

1.3 Wechselwirkungen von Spurengasen mit Eis

Eis kann in mehreren Modifikationen auftreten, unter atmosphärischen Bedingungen ist allerdings nur die hexagonale Modifikation stabil. Die äußere Form von Eiskristallen wird nicht nur von der Kristallstruktur, sondern auch von der Oberflächenenergie und den Wachstumsbedingungen bestimmt. Ein einzelner Eiskristall strebt eine möglichst geringe Oberflächenenergie an. Die thermodynamisch günstige Kristallform ist die eines hexagonalen Prismas. Die vielfältigen Kristallformen der Natur sind durch die Kinetik des Kristallwachstums bestimmt [5, 6].

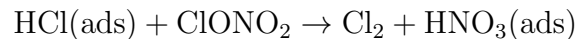
Bis vor einigen Jahren wurde angenommen, daß Eis sich bei tiefen Temperaturen wie ein gewöhnlicher Festkörper verhält, an dessen Oberfläche lediglich Gase physisorbiert werden können. Entsprechende Experimente zeigten, daß bei tiefen Temperaturen die adsorbierte Gasmenge mit der Temperatur abnimmt. Abweichende Ergebnisse erhält man aber, wenn man die Untersuchung der Adsorption bei großem Gas-Partialdruck oder aber nahe dem Schmelzpunkt von Eis durchführt. Im ersten

Abbildung 1: Struktur von Eis (hexagonal)

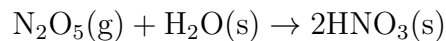
Fall bilden sich Eis-Gas Clathrate. Solche Clathrate sind für einige Gase schon lange bekannt. Aufgrund des hohen Zersetzungsdampfdrucks ist die Bildung solcher Clathrate in der Atmosphäre üblicherweise nicht möglich [7, 8]. Untersucht man die Adsorption nahe dem Schmelzpunkt, so findet man, daß die adsorbierte Gasmenge mit der Temperatur zunimmt. Dieser Effekt wurde im Bereich von -35°C bis zum Schmelzpunkt für die Gase CO_2 , SO_2 und NO gefunden [8, 9, 10]. Er wird mit der Existenz einer quasiflüssigen Oberflächenschicht erklärt, die schon von Michael Faraday postuliert worden ist [5]. Über die Struktur der Eisoberfläche nahe dem Schmelzpunkt ist allerdings nichts bekannt.

Besonders gut wasserlösliche Gase wie HCl und HNO_3 bilden mit Eis feste Hydrate. Für die Chemie der Stratosphäre ist besonders das Salpetersäuretrihydrat (*NAT*) von Bedeutung.

Die Untersuchung der Bildung des Ozonlochs über der Antarktis hat gezeigt, daß an Eisoberflächen auch heterogene Reaktionen ablaufen können. Im polaren Winter bilden sich über der Antarktis polare stratosphärische Wolken (*PSC's*). An Eiskristallen dieser Wolken werden z.B. die Cl Reservoirgase HCl und ClONO_2 durch die Reaktion



wieder in photolysierbares Cl_2 zurückverwandelt. Mit der aufgehenden Sonne des polaren Frühlings wird das Cl_2 zum Cl photolysiert, das dann als Katalysator des Ozonabbaus wirkt. Das in der Stratosphäre enthaltene NO_x könnte das Cl wieder in das inaktive ClONO_2 überführen, aber es reagiert ebenfalls als N_2O_5 mit dem Eis nach



Die Salpetersäure bildet mit dem Eis festes Salpetersäuretrihydrat. Durch Sedimentation wird dann die Salpetersäure aus der Stratosphäre entfernt [11]. Die direkte Reaktion von Ozon mit Eiskristallen ist zu langsam, um zum Ozonabbau beizutragen [12]. Entsprechende vorläufige Versuche in dieser Arbeit haben das bestätigt.

Da heterogene Prozesse in mehreren hintereinandergeschalteten Teilschritten ablaufen, ist ihre Modellierung oftmals komplizierter als die von homogenen Reaktionen in der Gasphase. Die Reaktion eines Gases setzt sich aus folgenden Teilschritten zusammen (Abb. 2): 1. Konvektiver Transport; 2. Diffusion durch die Diffusionsgrenzschicht; 3. Porendiffusion; 4. Adsorption; 5. Reaktion; 6. Desorption; 7. Porendiffusion u.s.w. Jeder dieser Teilschritte kann geschwindigkeitsbestimmend sein. Falls die Diffusionsschritte geschwindigkeitsbestimmend sind, benötigt man für die Modellierung Diffusionskoeffizienten bei tiefen Temperaturen [13]. Labor-Untersuchungsmethoden für heterogene Prozesse gestaltet man aber möglichst so, daß Transportprozesse nicht geschwindigkeitsbestimmend sind. Als Maß für die Adsorptionsgeschwindigkeit einer Substanz wird die Haftwahrscheinlichkeit (*sticking*)

Abbildung 2: Teilschritte bei einer heterogenen Reaktion

coefficient) α verwendet, sie ist definiert als

$$\alpha = \frac{\text{Zahl der zu Adsorption f\u00fchrenden Wandst\u00f6\u00dfe}}{\text{Gesamtzahl der Wandst\u00f6\u00dfe}} \quad (1)$$

Als Ma\u00df f\u00fcr die Reaktionsgeschwindigkeit wird die Reaktionswahrscheinlichkeit γ verwendet, sie ist definiert als

$$\gamma = \frac{\text{Zahl der reaktiven Wandst\u00f6\u00dfe}}{\text{Gesamtzahl der Wandst\u00f6\u00dfe}} \quad (2)$$

Bei den meisten heterogenen Reaktionen ist der Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend, daher ben\u00f6tigt man experimentelle Methoden zur Bestimmung von γ . Die Kenntnis von γ reicht allerdings nicht aus, um die Reaktionsgeschwindigkeit einer heterogenen Reaktion zu berechnen. Ebenfalls m\u00fcssen Eiskristalloberfl\u00e4che und Teilchendichte in einer Eiswolke bekannt sein.

1.4 Experimentelle Untersuchungsmethoden

Leu *et al.* [14], Abbatt *et al.* [15] und Dlugocency *et al.* [12] verwenden zur Bestimmung von γ ein Str\u00f6mungsrohr, dessen Innenwand mit einer Eisschicht von 10-100 μm belegt ist (Abb. 3). Durch einen K\u00fchlmantel wird das Rohr auf etwa 195 K gek\u00fchlt. Um Diffusionshemmung zu vermeiden, wird das Str\u00f6mungsrohr bei niedrigem Druck betrieben. Zur Herstellung der Eisschicht wird die Schubstange in dem Str\u00f6mungsrohr hin und her bewegt und gleichzeitig feuchtes Helium eingeleitet. Zur Messung von γ wird die zu untersuchende Substanz - verd\u00fcnt in Helium - durch die Schubstange in den Reaktor eingeleitet. Durch Ver\u00e4nderung der Schubstangenposition variiert man die Kontaktzeit des Gases mit der Eisoberfl\u00e4che. Wenn die Substanz mit Eis reagiert, bildet sich an der Oberfl\u00e4che ein Flie\u00dfgleichgewicht aus, f\u00fcr die Konzentration in Abh\u00e4ngigkeit von der Kontaktzeit t gilt dann

$$\ln(c/c_o) = -k_w t \quad (3)$$

k_w ist die Wandreaktionskonstante. Wenn bei hinreichend niedrigem Druck der radiale Konzentrationsgradient vernachl\u00e4ssigbar ist, errechnet sich γ aus k_w

$$\gamma = \frac{2k_w r}{\langle v \rangle} \quad (4)$$

aus dem Rohrradius r und der mittleren Molek\u00fclgeschwindigkeit $\langle v \rangle$. Diese Methode ist nur f\u00fcr Messungen von $\gamma > 10^{-5}$ geeignet, da ansonsten die Konzentrationsabnahme zu gering ist.

Zur Untersuchung der Adsorption von wenig reaktiven Spurengasen bei niedrigen Konzentrationen eignet sich die Gaschromatographie mit Eis als station\u00e4rer Phase. Bisher sind Untersuchungen nur mit gepackten S\u00e4ulen durchgef\u00fchrt worden

Abbildung 3: Strömungsrohr-Methode nach Abbatt *et al.*

Abbildung 4: Gaschromatographie mit gepackten Eissäulen nach Sommerfeld *et al.*

Tabelle 2: Methodenvergleich

Methode	gepackte Säule	Kapillarsäule
geometrische Eisoberfläche	unbekannt	bekannt
axiale Dispersion	groß (Eddy Diffusion)	klein (Taylor Diffusion)
mathematische Modellierung	schwierig	möglich (mit Einschränkungen)
Präparation der Säule	einfach	schwierig
Stabilität nahe dem Smp.	gut	schlecht

(Abb. 4) [9, 10, 16, 17]. Als stationäre Phase verwendet man eine Füllung mit kleinen Eiskügelchen mit einem Durchmesser von etwa $100 \mu\text{m}$. Das Eis läßt man dann für einige Tage bei -5°C zusammensintern. In dieser Zeit stabilisiert sich die Mikrostruktur des Eises. Um während des Experimentes den Abbau der Säule durch Sublimation einzuschränken, wird zur Befeuchtung des Trägergases eine gleichartige Vorsäule verwendet. Die Verwendung von gepackten Säulen hat allerdings mehrere Nachteile: Die geometrische Oberfläche der stationären Phase kann nur grob abgeschätzt werden, daher sind keine genauen quantitativen Untersuchungen möglich. Die Anzahl der theoretischen Böden ist in einer gepackten Säule aufgrund der Eddy-Diffusion gering.

Daher war es das Ziel dieser Arbeit, ein Verfahren zur Präparation einer Kapillarsäule mit Eis als stationärer Phase zu entwickeln. Verwendet wird eine Kapillarsäule mit $530 \mu\text{m}$ Innendurchmesser, die mit einer gleichmäßigen Eisschicht konstanter Dicke bis zu $10 \mu\text{m}$ belegt werden kann. Einzelheiten der Säulenbeschichtung sind in Abschnitt 2.2 beschrieben. Die geometrische Eisoberfläche entspricht der Oberfläche der Kapillareninnenwand. Die axiale Dispersion in einer Kapillarsäule, hauptsächlich durch die Taylor Diffusion verursacht, ist gering, so daß eine große Anzahl theoretischer Böden erreicht wird. Bei Annahme einer glatten, porenfreien Eisoberfläche können für die Kapillarsäule die Differentialgleichungen für Stoff- und Impulstransport aufgestellt werden, dies ist für eine gepackte Säule nur mit Näherungen möglich. Aufgrund des günstigen Oberflächen-Volumenverhältnisses kann das gesamte Experiment in sehr kompakter Form aufgebaut werden, so daß für die Kühlung keine allzu große Kühlleistung erforderlich ist. Nachteilig ist allerdings, daß sich die stationäre Phase wegen des geringeren Eisgehaltes schneller abbaut. Die Vor- und Nachteile beider Verfahren sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

1.5 Bisherige Untersuchungen des Systems SO₂/Eis

Erste Messungen der Adsorption von SO₂ wurden mit gepackten Säulen von Sommerfeld *et al.* [16, 17] und Clapsaddle *et al.* [9] durchgeführt. Es wurden die Adsorptionsisothermen in Bereich bis 6 ppm im Temperaturbereich von 0°C bis -60°C durch Aufnahme von Frontalanalysediagrammen vermessen. Bei diesem Verfahren schaltet man vom reinen Trägergasstrom auf eine Mischung von Probengas und Trägergas um und verfolgt die aus der Säule austretende Probengaskonzentration. Durch Vergleich mit einem Rechteckprofil kann aus der Durchbruchkurve die adsorbierte Menge SO₂ bestimmt werden. Weitere Einzelheiten des Verfahrens sind in Abschnitt 3.2.1 beschrieben. Die bisherigen Messungen mit gepackten Säulen haben nur qualitativen Charakter, sie zeigen, daß im Bereich von -30°C bis 0°C die Adsorption mit zunehmender Temperatur zunimmt. Dieses anomale Verhalten wird mit der Existenz einer quasiflüssigen Grenzschicht nahe dem Schmelzpunkt erklärt. Unterhalb von -30°C wird erwartungsgemäß die adsorbierte Menge mit abnehmender Temperatur größer. Eine Analyse des Säuleninhalts ergab, daß nahe dem Schmelzpunkt SO₂ teilweise zu SO₄²⁻ oxidiert wird. Ein Zusatz von H₂O₂ im Eis bewirkt eine verstärkte SO₂ Aufnahme. Überraschend ist die lange Zeitdauer, die vergeht, bis in der Säule keine weitere Adsorption mehr stattfindet und die Durchbruchkurve den Plateauwert erreicht (siehe Abb. 5). Bis zur Sättigung der Säule vergehen mehrere Tage, dies wird mit dem langsamen Eindringen von SO₂ in Mikroporen des Eises erklärt.

Adsorptionsuntersuchungen an einzelnen Eiskristallen wurden von Pruppacher *et al.* durchgeführt [18]. Bei diesen Untersuchungen wird ein einzelner Eiskristall in einem vertikalen Windkanal im Schwebезustand gehalten. Der den Kristall umströmenden Luft werden unterschiedliche Mengen SO₂ zugesetzt. Nachdem der Kristall einige Zeit in dem Windkanal belassen wurde, wird er aufgefangen, in H₂O₂ gelöst und ionenchromatographisch auf SO₄²⁻ untersucht. Auch diese Experimente belegen, daß bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt die am Eiskristall adsorbierte Menge SO₂ mit der Temperatur zunimmt.

Auch die Aufnahme in wachsende Eiskristalle wurde von Pruppacher untersucht, bei -15°C wird SO₂ in wachsende Kristalle eingebaut. Ähnliche Ergebnisse wurden vorher auch schon von Valdez *et al.* [19] gefunden.

Es ist möglich, daß sich im Kondensstreifen zunächst unterkühlte Tröpfchen bilden. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten können bei tiefen Temperaturen in die Tröpfchen große Mengen SO₂ aufgenommen werden. Wenn diese Tröpfchen gefrieren, wird das SO₂ teilweise wieder an die Gasphase abgegeben, teilweise aber in das Eis eingebaut [20].

Abbildung 5: Oben: Durchbruchkurven. Unten: Adsorptionsisothermen nach Clapsaddle *et al.*

Abbildung 6: Prinzipieller Aufbau der Säulen Kühlbox

2 Versuchsaufbau

2.1 Die Idee

Die Beschichtung einer Kapillare mit einer Eisschicht konstanter Dicke ist keine ganz einfache Aufgabe, hierzu dient die im folgenden beschriebene Säulen Kühlbox. In dieser Box werden ebenfalls die eigentlichen Experimente durchgeführt. Den prinzipiellen Aufbau der Apparatur sieht man auf Abb. 6.

Die Säulenpräparation wird so durchgeführt, daß eine zunächst leere Kapillarsäule mit konstanter Geschwindigkeit in die Kühlbox eingezogen und auf eine Aluminiumtrommel aufgewickelt wird. Gleichzeitig leitet man in Einzugsrichtung einen konstanten Wasserdampf-Massenfluß in einem Trägergas. An der Stelle, wo die Kapillare in die Box eintritt, scheidet sich dann das Wasser an der Kapillarenwand ab. Anschließend kann das Eis in einer Heizstrecke getempert werden.

Abbildung 7: Aufsicht und Seitenansicht der Apparatur

2.2 Aufbau der Säulenkühlbox

Die Box ist aus 6 mm starken PVC Platten zusammengesetzt und hat die Maße von $400 \times 222 \times 352$ mm. Die Innenisolierung der Box besteht aus 2 Schichten 20 mm dicken Styrodur Platten. Nach oben wird der Kasten geöffnet.

Der Kasten ist so konstruiert, daß er auf unterschiedliche Weise gekühlt werden kann. Bisher wurde mit Trockeneis und mit einem Eintauchkühler der Firma Huber gekühlt. Der Deckel des Kastens ist austauschbar, für die Kühlung mit Trockeneis gibt es einen einfachen Deckel mit Bügelgriff. Ein zweiter Deckel steht mit einer speziellen Halterung für den Eintauchkühler zur Verfügung. Um mit Trockeneis zu kühlen, werden etwa 5 kg Trockeneis, grob zerkleinert, in den Kasten gefüllt. Mit einem kleinen Ventilator vermeidet man das Entstehen von Temperaturgradienten. Der Kasteninnenraum kühlt sich so auf -58°C ab, die Temperatur bleibt allerdings nicht stabil. Es ist daher günstiger, den Eintauchkühler zu verwenden. Dazu setzt man in den Kasten einen Blechbehälter mit den Maßen $60 \times 270 \times 235$ mm und füllt ihn mit etwa 3,5 l Ethanol. In diesen Behälter wird von oben das Kühlaggregat eingehängt. Die erreichbare Endtemperatur ist durch die Kühlleistung des Eintauchkühlers festgelegt, sie beträgt -68°C . Der Temperaturunterschied zwischen Boden und Deckel des Kasteninnenraumes beträgt bei laufendem Ventilator $3,5^\circ\text{C}$.

Die Temperatur im Kasteninneren wird mit zwei Pt-100 Widerständen gemessen, die Sensoren sind am Boden und am Deckel des Kastens angebracht. Zur Temperaturmessung wird ein spezielles Temperaturmeßgerät verwendet, mit dem maximal 4 Temperaturmeßkanäle nacheinander erfaßt werden können. Die Auswahl des Kanals kann entweder per Hand oder aber über den I/O-Port per Computer geschehen. Das Temperaturmeßsignal wird so mit einem eingebauten Verstärker verarbeitet, daß es mit einer A/D-Karte in den Computer eingelesen werden kann. Der Offset der Temperatursensoren wurde mit Eiswasser bestimmt.

Die Aluminiumtrommel (Durchmesser 190 mm) sitzt auf einer Novotex Hohlachse. Diese Achse ist außerhalb des Kastens mit zwei Kugellagern gelagert. Über ein Zahnriemengetriebe mit der Untersetzung 1:12 wird die Achse von einem Schrittmotor der Firma Isel angetrieben. Das Getriebe vergrößert das Drehmoment und die Winkelauflösung des Motors. Der Schrittmotor wird mit einer Steuereinheit der Firma Isel betrieben, diese erhält ihr Taktsignal von einem in der Elektronikwerkstatt gebauten Taktgeber. Dieser Taktgeber bestimmt die Drehzahl des Schrittmotors. An einem Rastenschalter stellt man den Teiler N ein, mit dem die maximale Drehzahl von 100 U/min geteilt werden soll. Die Aufwickelgeschwindigkeit u der Kapillare läßt sich dann mit der Formel

$$u = \frac{1}{12} \pi d \frac{f_o}{N} \quad (5)$$

$$u = (0,0829/N)\text{m/s}$$

aus dem Durchmesser d der Alutrommel und der maximalen Drehzahl f_o berechnen.

Die Aluminiumtrommel ist aus einer Aluminiumscheibe gefräst worden. In den Trommelrand wurde ein Gewinde der Ganghöhe 2 mm eingefräst, es dient zur Führung der Kapillare auf der Trommel. Eine gefederte Teflonwalze drückt die Kapillare in diese Führungsrille. Die Breite der Trommel beträgt 35 mm, daher hat das Gewinde 17 Windungen. Auf die Trommel kann deshalb eine Säule mit maximal 10 m aufgewickelt werden. Für die Experimente ist überwiegend eine Kapillarsäule (Länge 10 m, I.D. 530 μm) mit Methylsilyl-Desaktivierung der Innenoberfläche verwendet worden, erste Vorversuche wurden mit einer 2 m Säule mit unbehandelter Oberfläche durchgeführt. Diese Säule adsorbierte allerdings SO_2 ziemlich stark.

Das Kapillarende läuft durch einen Schlitz am Rand der Trommel nach innen und ist dort mit einer Graphitferrule und einer Kapillarsäulenführungsmutter befestigt. Ein Teflonschlauch ist mit einem Schrumpfschlauch am Ende der Kapillare verbunden, dieser Schlauch führt durch die Hohlachse nach außen. Die Kapillare kann nicht vollständig von der Alutrommel gewickelt werden, sie rutscht sonst von der Trommel ab. An der Kapillare ist deshalb mit Tipp-Ex eine Markierung angebracht worden, bis zu dieser Markierung kann sie bei geschlossenem Kasten abgewickelt werden.

Die Kapillarsäule tritt durch einen Teflonzylinder mit einer Innenbohrung von 1 mm in die Kühlbox ein. Anschließend durchläuft sie einen 4 cm langen Aluminiumzylinder, der mit dem Kühltank wärmeleitend verbunden ist. In diesem Zylinder scheidet sich das Eis in einer möglicherweise mikrokristallinen Form ab. Hinter diesem Zylinder durchläuft die Kapillare einen zweiten Zylinder, der als Heizstrecke verwendet werden kann. Dieser Zylinder ist mit Konstantan-Draht umwickelt und kann so elektrisch geheizt werden. Mit dieser Heizstrecke soll später einmal die Eisschicht wieder aufgeschmolzen werden. Möglicherweise erstarrt dann der Flüssigkeitsfilm zu einer gleichmäßigen, nahezu porenfreien, glatten Eisschicht.

2.3 Beschichtung der Kapillare

Um eine Säule gleichmäßiger Schichtdicke herzustellen, muß während des Aufwickelns ein konstanter Wasserdampf-Massenfluß eingeleitet werden. Aus dem Molvolumen V_m des Eises und der Wickelgeschwindigkeit u läßt sich dann die Schichtdicke h berechnen, es ist

$$h = \frac{\dot{n}(\text{H}_2\text{O})V_m}{\pi du}. \quad (6)$$

Für kompaktes Eis ist $V_m = 2 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, da sich das Eis aber mikrokristallin abscheidet, ist die wirkliche Schichtdicke größer.

Der Wasserstrom wird erzeugt, indem man synthetische Luft als Trägergas durch eine kleine, mit Wasser gefüllte Waschflasche leitet. Das Ende des Einleitungsrohres ist mit einer Glasfritte versehen, so daß möglichst kleine Gasblasen entstehen. Das Wasser in der Flasche hat Raumtemperatur. Der Wasser-Massenfluß ist dann

$$\dot{n}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{p(\text{H}_2\text{O})\dot{V}}{RT}. \quad (7)$$

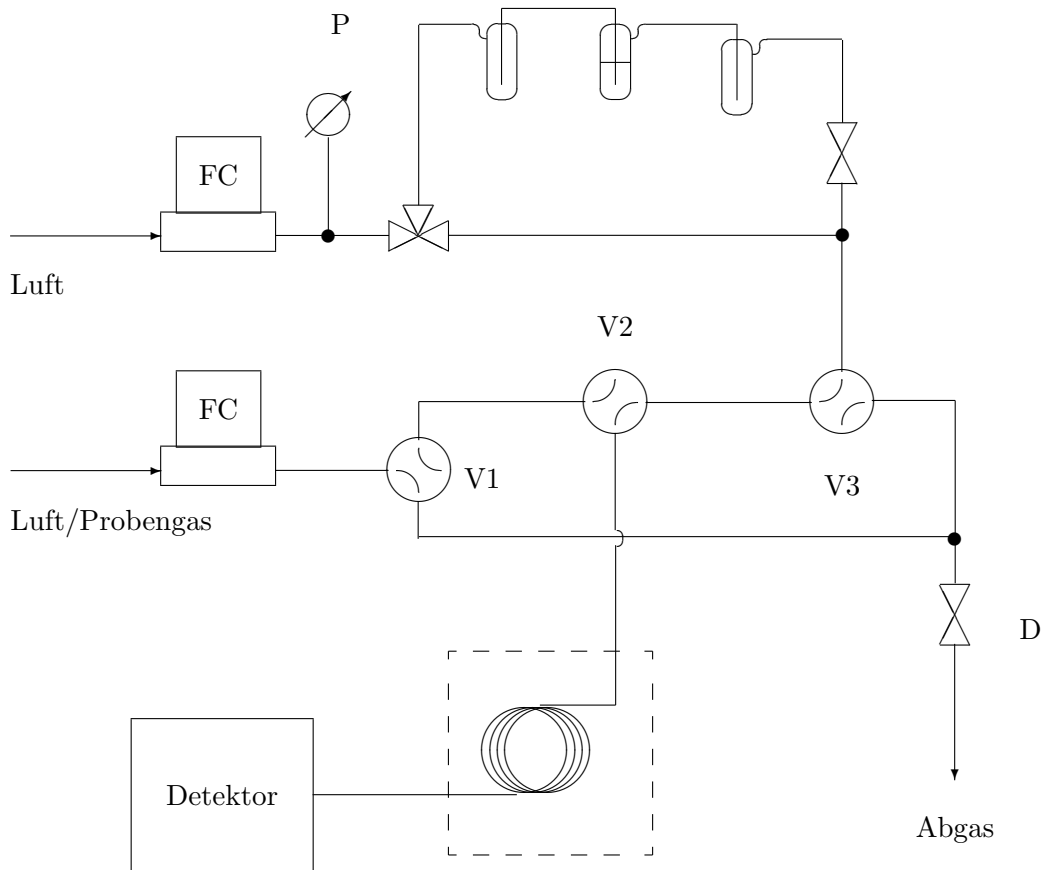


Abbildung 8: FC Flowcontroller, P Drucksensor, D Drosselventil, V1-V3 Lee Mini-ventile

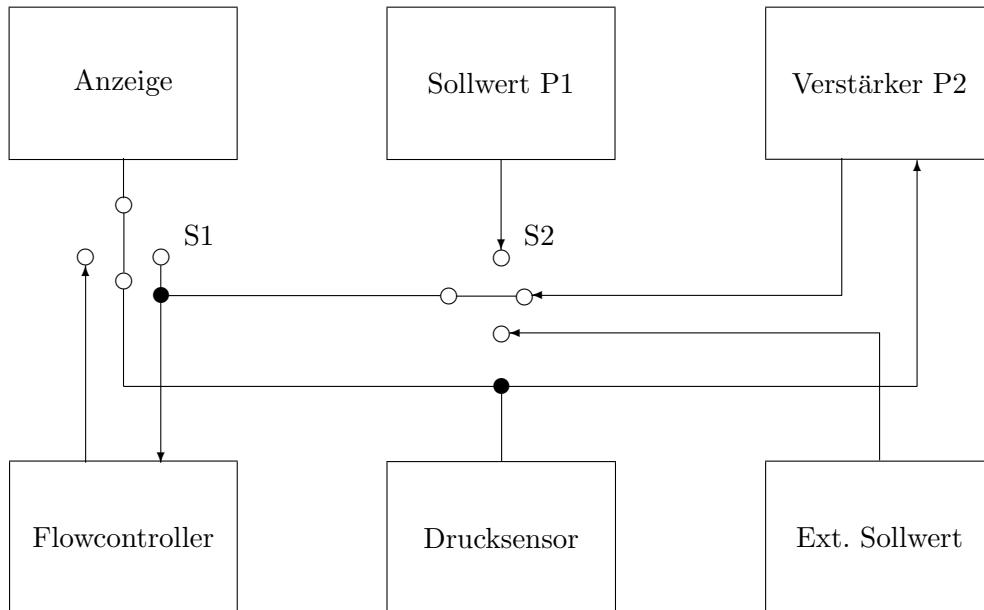


Abbildung 9: Blockschaltbild des Volumenflußreglers

Den Wasser-Massenfluß kann man also konstant halten, wenn man den Luft-Volumenfluß konstant hält. Dies ist allerdings nicht ganz einfach, da sich aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Trägergases der Strömungswiderstand der Säule beim Aufwickeln verringert. Mit einer speziellen in der Elektronikwerkstatt gefertigten Steuerung ist es aber möglich, den Luft-Volumenfluß konstant zu halten. Dieses Gerät dient sowohl zur Spannungsversorgung eines Drucksensors und eines Flowcontrollers als auch zur Volumenflußregelung, siehe Abb. 9. Die Volumenflußregelung funktioniert so, daß der Massenfluß des Trägergases proportional dem Säulenvordruck p_i nachgeführt wird, da

$$\dot{n} = \frac{\dot{V}}{RT} p_i. \quad (8)$$

Dies erreicht man, indem man das Ausgangssignal des Drucksensors mit einem Verstärker mit einem wählbaren Verstärkungsfaktor von 0 – 5 verstärkt und als Sollwert dem Flowcontroller zuführt. Zur Druckmessung findet ein Piezosensor der Firma Bell-Howell Typ 4003 Verwendung. Der Drucksensor hat einen Meßbereich von 0 – 2 bar, bei 2 bar beträgt das Ausgangssignal etwa 5 V. Durch Vergleichsmessung mit einem Baratron wurde der Drucksensor geeicht. Der maximale Durchfluß der beiden Flowcontoller beträgt 100 sccm, die Steuerspannung für 100 sccm beträgt etwa 5 V. Mit einem Seifenblasen-Flußmesser wurden die Flowcontoller geeicht.

Bei der Beschichtung der Kapillare schaltet man das 3-Wege Ventil erst so, daß das Trägergas nicht durch die Waschflaschen fließt. An der Steuereinheit wird dann ein bestimmter Massenfluß-Sollwert eingestellt. Anschließend öffnet man das Ventil hinter den Waschflaschen. Nun steigt der Druck in den Waschflaschen und vor der Kapillare langsam an. Wenn der Druck nicht weiter steigt, wird S2 umgeschaltet, so daß der Flowcontroller sein Steuersignal nicht mehr von der Sollwertvorgabe, sondern vom Verstärker erhält. Die Verstärkung stellt man nun an P2 so ein, daß der gleiche Massenfluß-Sollwert wie zuvor angezeigt wird. Nun wird der Schrittmotor eingeschaltet und gleichzeitig der 3-Wege Hahn umgeschaltet, damit die Luft durch die Waschflasche perlt. Während der Beschichtung wird kontinuierlich der Vordruck mit dem Computer erfaßt. Wenn die Kapillare dann nahezu vollständig aufgewickelt worden ist, wird der 3-Wege Hahn wieder umgeschaltet und das Ventil hinter den Waschflaschen verschlossen. Der Zeitpunkt des Umschaltens wird notiert. Den Wickelvorgang setzt man nun eine kurze Zeit fort, damit das in den Zuleitungen vorhandene Wasser sich abscheiden kann. Der Säulenausgang wird dann mit dem Detektor, der Eingang mit der Probenaufgabe, bestehend aus drei LEE-Ventilen, versehen. Die LEE-Ventile werden vom Computer über den I/O-Port gesteuert. Die Dicke der Eisschicht kann nach Gl. (6) aus dem Massenfluß Startwert \dot{n}_o und dem Kapillarenvordruck p_i^o am Start der Beschichtung berechnet werden, es ist

$$h = \frac{V_m \dot{n}_o p(\text{H}_2\text{O})}{\pi d u p_i^o} \quad (9)$$

Zur Kontrolle des Beschichtungsvorganges kann man die gemessene Vordruckänderung mit der berechneten Vordruckänderung vergleichen, einen Vergleich beider Kurven sieht man auf Abb. 10. Zur Berechnung der Vordruckänderung bei konstantem Volumenfluß wird das Gesetz von Hagen-Poiseulle für kompressible Medien verwendet. Für den Massenfluß durch eine Kapillare der Gesamtlänge L gilt

$$\dot{n} = \frac{\pi r^4}{16\eta RT L} (p_i^2 - p_o^2), \quad (10)$$

Die Berechnung führt man nun so durch, daß die Kapillare gedanklich in zwei Teile zerlegt wird. Der erste Teil, der sich bereits im Kasten befindet, habe die Länge z , die Temperatur T_1 und das Gas die Viskosität η_1 , der zweite Teil hat die Länge $L - z$, die Temperatur T_2 und das Gas habe die Viskosität η_2 . An der Verbindungsstelle beider Teile herrscht der Druck p . Da die Massenflüsse an der Verbindungsstelle gleich sein müssen, folgt aus Gl. (10)

$$\frac{\pi r_1^4}{16\eta_1 RT_1 z} (p^2 - p_o^2) = \frac{\pi r_2^4}{16\eta_2 RT_2 (L - z)} (p_i^2 - p^2). \quad (11)$$

Für den Volumenfluß am Kapillareneintritt gilt

$$\dot{V} = \frac{\pi r_2^4}{16\eta_2 (L - z)} \frac{p_i^2 - p^2}{p_i}. \quad (12)$$

Abbildung 10: Änderung des Vordrucks bei Beschichtung der Kapillare

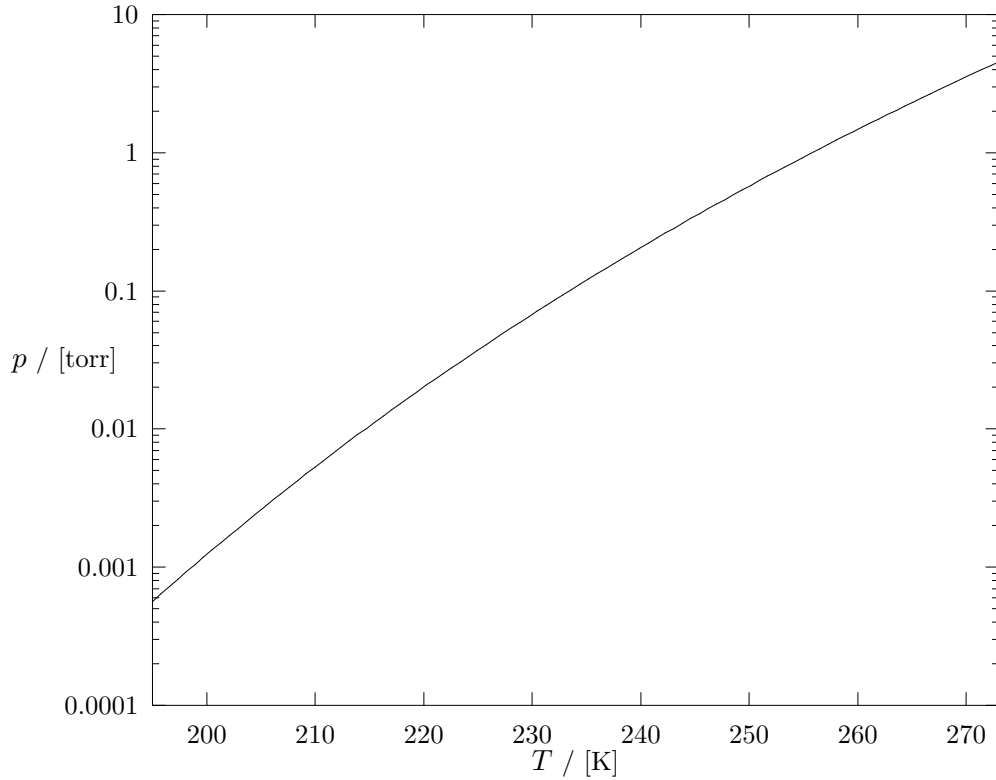


Abbildung 11: Wasserdampfpartialdruck im Bereich von 195 K bis 273 K

Durch Elimination von p aus Gl. (11) und Gl. (12) erhält man eine Gleichung für p_i . Die Parameter der berechneten Kurve sind $T_1 = 205$ K, $\eta_1 = 1,36 \times 10^{-5}$ Ns/m², $r_1 = 263$ μ m, $T_2 = 295$ K, $\eta_2 = 1,50 \times 10^{-5}$ Ns/m², $r_2 = 265$ μ m, $\dot{V} = 0,77$ cm³/s. Wie man sieht, liegt der gemessene Vordruck über dem berechneten Vordruck. Dies liegt am zusätzlichen Strömungswiderstand der Glasfritte in der Waschflasche. Es ist daher so nicht möglich, über den Vergleich zwischen errechneter und gemessener Vordruckänderung Rückschlüsse auf die wirkliche Eisschichtdicke zu ziehen. Daher wird der Drucksensor besser direkt vor der Säule angeschlossen.

Eine wichtige Frage ist die Stabilität der Eissäule, da sie sich mit der Zeit durch Sublimation wieder abbaut. Falls der Wasserdampfpartialdruck des Trägergases unterhalb der des Eises liegt, wird die Eisschicht vom Gaseintritt her ständig abgebaut. Für die Geschwindigkeit des völligen Abbaus der Eisschicht erhält man aus Gl. (6)

$$\dot{i} = \frac{V_m \dot{V} p(\text{H}_2\text{O})}{\pi d h R T}. \quad (13)$$

Bei $T = 205 \text{ K}$, $h = 2,5 \text{ }\mu\text{m}$ und $\dot{V} = 50 \text{ ml/min}$ beträgt die Abbaugeschwindigkeit $\dot{l} = 0,05 \text{ mm/min}$. Bei 235 K liegt sie bei $5,4 \text{ mm/min}$.

Wenn man Untersuchungen bei höheren Temperaturen durchführen will, muß das Trägergas mit einer Vorsäule befeuchtet werden. Doch selbst dann wird die Säule auf der gesamten Länge abgebaut, falls $p_i > p_o$, da sich der Volumenfluß in der Säule aufgrund der Kompressibilität ändert. Die Abbaurate ist dann

$$\dot{n}(\text{H}_2\text{O}) = \dot{n}p(\text{H}_2\text{O})(1/p_i - 1/p_o). \quad (14)$$

Für die Änderung der Eisschichtdicke ergibt sich dann

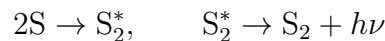
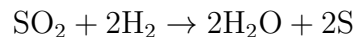
$$\dot{h} = \frac{V_m \dot{n}p(\text{H}_2\text{O})}{\pi dl} (1/p_o - 1/p_i) \quad (15)$$

Bei $p_i = 2 \text{ bar}$, $p_o = 1 \text{ bar}$, 205 K und $\dot{n} = 7,85 \times 10^{-5} \text{ mol/s}$ ($\approx 100 \text{ sccm}$) ist $\dot{h} = 2,02 \times 10^{-7} \text{ }\mu\text{m/s}$. Bei 235 K ist $\dot{h} = 2,53 \times 10^{-5} \text{ }\mu\text{m/s}$. Die Verringerung der Eisschichtdicke kann allerdings eher hingenommen werden als die Verkürzung der Eissäule.

2.4 Der flammenphotometrische Schwefel Detektor

Als Detektor wird ein Total Sulfur Monitor der Firma Bendix verwendet. Dieses etwa 20 Jahre alte Gerät ist für Außenluftmessungen im Bereich von 20 ppb bis 1 ppm SO_2 konstruiert worden. Das Gerät wurde für die Verwendung als schneller GC-Detektor umgerüstet. Dieser Detektor ist spezifisch für Schwefelverbindungen und gestattet daher die Verwendung von Luft als Trägergas. Das ständig aus der Säule durch Sublimation austretende Wasser stört ebenfalls nicht. Ein Nachteil des Detektors ist seine Nichtlinearität.

Das Meßprinzip des Detektors beruht auf der Emission von angeregten S_2 -Molekülen. Diese werden in einer Wasserstoffflamme unter reduzierenden Bedingungen durch folgende Reaktionen gebildet:



Die S_2^* Moleküle senden Licht u.a. bei 394 nm aus, dies wird mit einem Photomultiplier mit einem vorgeschalteten Interferenzfilter detektiert. Eine Verstärkerelektronik erzeugt dann aus dem Photomultiplierstrom das eigentliche Meßsignal.

Die ursprünglich in dem Gerät enthaltene Verstärkerelektronik wurde allerdings nicht weiter verwendet, da sie zur Rauschunterdrückung eine hohe Zeitkonstante hat. Stattdessen wird direkt an den Photomultiplier ein Widerstand von $100,08 \text{ k}\Omega$ angeschlossen, die an dem Widerstand abfallende Spannung wird mit einem Keithley Microvoltmeter gemessen. Dieses Gerät erzeugt ein dem Zeigerausschlag proportionales Signal im Bereich von -1 V bis 1 V . Das Signal wird mit dem Computer über

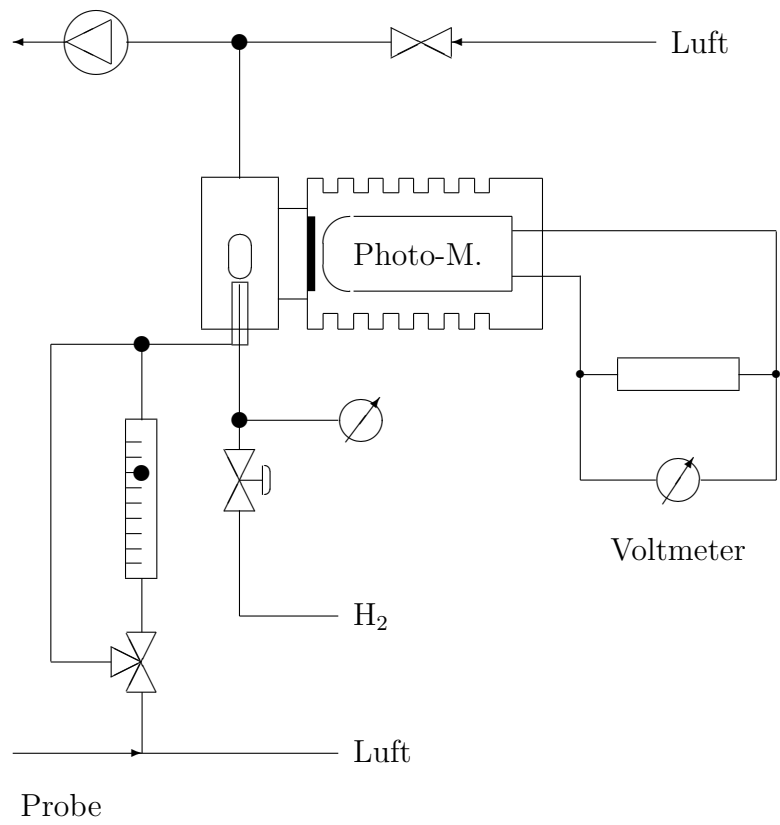


Abbildung 12: Aufbau des FPD

Abbildung 13: Eichkurve des FPD

eine 12-bit AD/DA-Wandler-Karte der Firma Data-Translation Typ DT-2801A erfaßt. Auf der Wandlerkarte befindet sich ein programmierbarer Verstärker, der auf den Verstärkungsfaktor 8 eingestellt wurde. 1,25 V Eingangssignal entsprechen somit 4096 Digits. Datenaufnahme und Versuchssteuerung werden mit ASYST 2.0 durchgeführt.

Zur Inbetriebnahme des FPD wird zuerst die Spannungsversorgung eingeschaltet und 30 min abgewartet. In dieser Zeit heizt sich die Brennkammer auf etwa 110°C auf. Der Wasserstoffdruck wird auf 40 psi eingestellt. Nun wird die Membranpumpe eingeschaltet. Das Ventil vor der Pumpe wird so eingestellt, daß das Rotameter 5 Skalenteile (164 cm³/min) anzeigt. Der Ausgang der Kapillarsäule wird über ein T-Stück an den Detektor angeschlossen. Durch das freie Ende des T-Stücks wird dann immer soviel Umgebungsluft angesaugt, daß der gesamte Probengasfluß konstant bleibt. Während der Messung wird das Rotameter mit dem 3-Wege Ventil überbrückt. Bei einem Probengasfluß von 5 Skalenteilen hat der Detektor eine Totzeit von 1,13 s.

Da die Eichkurve des FPD nichtlinear ist, ist eine aufwendige Eichung notwendig. Die zur Eichung verwendeten Probengase werden in einem evakuierbaren Me-

tallbehälter von etwa 7 l Inhalt hergestellt. Der Behälter wird hierzu mehrmals mit reinem SO₂ gefüllt und anschließend wieder evakuiert. Die Probengasmischung stellt man dann durch mehrmaliges Verdünnen von SO₂ mit Luft her. Diese Verfahren versagt allerdings aufgrund von Wandadsorption bei Mischungsverhältnissen < 5 ppm. Die Messungen bei kleinen Mischungsverhältnissen dienen daher nur der Untersuchung der Kurvenform. Der Probengasbehälter wird über einen Flowcontroller an den Detektor angeschlossen, in den Detektor fließt dann

$$\dot{n}(\text{SO}_2) = x(\text{SO}_2)\dot{n}. \quad (16)$$

Vor jeder Messung überprüft man am Rotameter den Probengasfluß und das Nullsignal U_0 des Photomultipliers. Dies liegt etwa bei 1,2 mV. Nach dem oben vorgestellten Mechanismus sollte man erwarten, daß das Detektorsignal U proportional dem Quadrat des Schwefelmassenflusses ist, dies gilt allerdings nur im unteren Bereich. In dem untersuchten Bereich läßt sich die Eichkurve besser durch die Funktion

$$U - U_0 = \frac{a_1 \dot{n}^2(\text{SO}_2)}{a_2 + \dot{n}(\text{SO}_2) + a_3 \dot{n}^2(\text{SO}_2)} \quad (17)$$

beschreiben, die Parameter der Funktion werden durch nichtlineare Regression bestimmt, sie sind

$$\begin{aligned} a_1 &= (0,81 \pm 0,03) \text{ mVs/pmol} \\ a_2 &= (46 \pm 7) \text{ pmol/s} \\ a_3 &= (7,4 \pm 0,9) \times 10^{-4} \text{ (s/pmol)}^2. \end{aligned}$$

Bei jeder Messung mit dem FPD wird vor der Aufnahme eines Chromatogramms vom Computer die Nulllinie U_o gemessen, anschließend wird das Detektorsignal des Chromatogramms erfaßt. Diese Daten werden vom Computer in SO₂-Massenflüsse umgerechnet, hierzu verwendet man die Funktion

$$\begin{aligned} y &= \frac{|U - U_0|}{a_1 - a_3|U - U_0|} \\ \dot{n}(\text{SO}_2) &= \text{sgn}(U - U_0) \left(\frac{y}{2} + \sqrt{\frac{y^2}{4} + a_2 y} \right) \end{aligned} \quad (18)$$

Diese gleiche Funktion wurde bei der Messung von SF₆ verwendet, obwohl davon auszugehen ist, daß die Eichkurve für SF₆ etwas anders aussieht.

3 Experimentelle Ergebnisse

3.1 Chromatographie mit Eis als stationärer Phase

3.1.1 Theorie der linearen, idealen Gaschromatographie

Das thermodynamische Gleichgewicht einer Substanz zwischen der Gasphase und einem Adsorbens wird durch die Adsorptionsisotherme bestimmt. Sie gibt üblicherweise den Bedeckungsgrad Θ des Adsorbens in Abhängigkeit von der Gasphasenkonzentration c an.

Ein einfaches Modell für die Adsorption führt zur Langmuir-Isotherme. Ihr liegt der Gedanke zugrunde, daß die Oberfläche gleichartige Adsorptionsplätze besitzt, deren Besetzungswahrscheinlichkeit nicht von der Belegung benachbarter Plätze abhängt. Maximal kann auf dem Substrat eine Monolage abgeschieden werden. Zur Ableitung der Langmuir-Adsorptionsisothermen nimmt man an, daß die Anzahl der pro Zeiteinheit aus der Gasphase adsorbierten Moleküle nach der kinetischen Gastheorie berechnet werden kann. Sie ist

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{4} \alpha \langle v \rangle A c (1 - \Theta). \quad (19)$$

Die adsorbierten Moleküle haben auf dem Substrat eine temperaturabhängige mittlere Verweilzeit τ , somit ist die Anzahl der pro Zeiteinheit desorbierten Moleküle

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\sigma A \Theta}{\tau}. \quad (20)$$

σ ist die Adsorptionskapazität, also die Anzahl der in einer Monolage pro Fläche adsorbierten Moleküle. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Adsorptionsrate gleich der Desorptionsrate, für die Adsorptionsgleichgewichtskonstante K_c ergibt sich dann

$$K_c = \frac{\alpha \langle v \rangle \tau}{4\sigma} = \frac{\Theta}{c(1 - \Theta)} \quad (21)$$

Umgeformt nach Θ erhält man

$$\Theta = \frac{K_c c}{1 + K_c c}. \quad (22)$$

Für kleine Θ wird die Langmuir-Isotherme zu einer linearen Adsorptionsisotherme

$$\Theta = K_c c. \quad (23)$$

Die adsorbierte Menge läßt sich aus der Oberfläche A und der Adsorptionskapazität σ berechnen

$$n_{ads} = A \sigma \Theta. \quad (24)$$

Die Theorie der linearen, idealen Gaschromatographie beruht auf den Annahmen:

- Lineare Adsorptionsisotherme
- unendlich schnelle Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts
- Vernachlässigung des parabolischen Geschwindigkeitsprofils
- unendlich schnelle radiale Diffusion, unendlich langsame axiale Diffusion

Die Massenbilanz in einem Stück dz der Kapillare ist

$$\pi r^2 v \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_t + \pi r^2 \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_z + 2\pi r \sigma \left(\frac{\partial \Theta}{\partial t} \right)_z = 0. \quad (25)$$

Setzt man Gl. (23) in Gl. (25) ein, so erhält man die partielle Differentialgleichung

$$v \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_t + \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_z \left(1 + \frac{2\sigma K_c}{r} \right) = 0. \quad (26)$$

Eine Lösung dieser partiellen Differentialgleichung ist eine von den Randbedingungen abhängige Funktion $c(z - \tilde{v}t)$ mit

$$\tilde{v} = \frac{v}{1 + 2\sigma K_c/r}. \quad (27)$$

Schickt man zum Zeitpunkt $t = 0$ einen δ -Impuls in die Säule, so ist das Signal am Säulenausgang $\delta(l - \tilde{v}t)$. Eine adsorbierbare Substanz verläßt die Säule wieder mit der Retentionszeit $t_r = l/\tilde{v}$, eine inerte Substanz tritt mit der Totzeit $t_o = l/v$ aus der Säule aus. Um Chromatogramme bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten besser vergleichen zu können, berechnet man zur Angabe der relativen Retention einer Substanz das *Kapazitätsverhältnis*

$$k' = \frac{t_r - t_o}{t_o} \quad (28)$$

Zusammen mit Gl. (27) ergibt sich

$$k' = \frac{2\sigma K_c}{r}. \quad (29)$$

3.1.2 Trennung von SO_2 und SF_6

Zur Bestimmung des Produktes σK_c bei einer Temperatur reicht nach Gl. (29) die Bestimmung von k' aus, Voraussetzung ist allerdings die Gültigkeit der in Abschnitt 3.1.1 gemachten Annahmen. Zur Bestimmung von k' werden 0,1 ml einer Mischung von 30 ppm SF_6 und 38 ppm SO_2 direkt vor der Säule injiziert. Gleichzeitig wird manuell die Datenaufnahme mit dem Computer gestartet. SF_6 ist eine chemisch

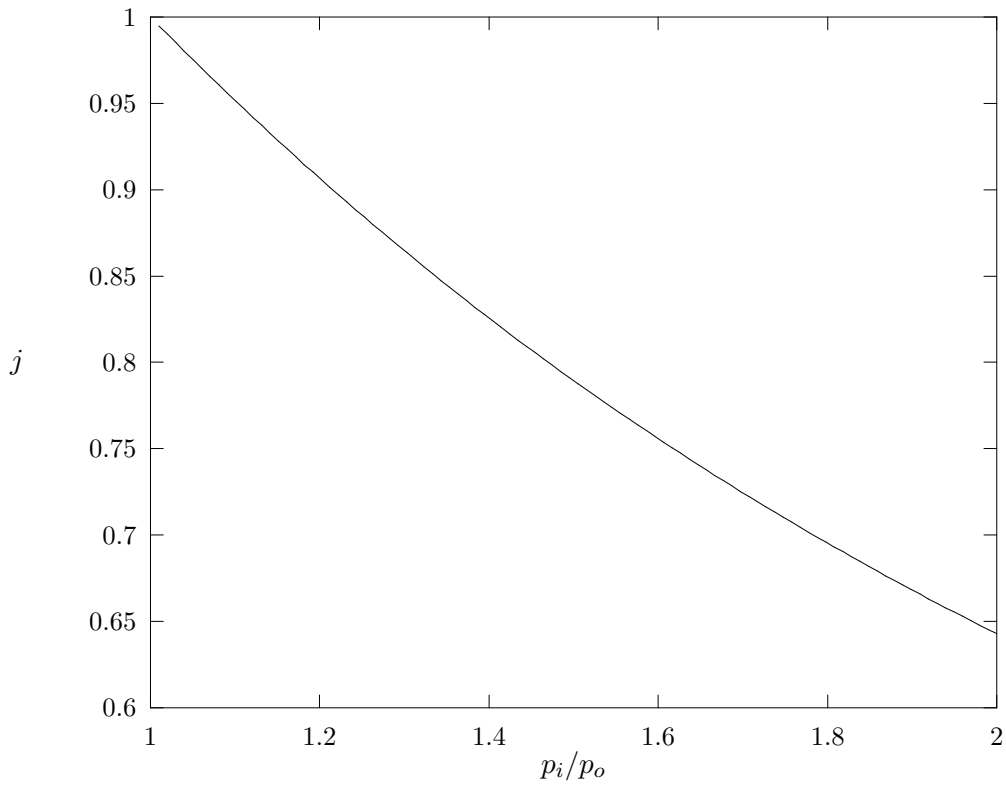


Abbildung 14: James-Martin Druckkorrekturfaktor

inerte Verbindung mit hohem Dampfdruck, so daß davon auszugehen ist, daß SF_6 nicht adsorbiert wird. Es wird nach der Totzeit aus der Säule austreten.

Die aus dem Chromatogramm ermittelte mittlere Verweilzeit für SF_6 ist größer als die Retentionszeit, da das System aus Detektor und Zuleitungen eine zusätzliche Totzeit besitzt. Da diese Totzeit sich nur schwierig experimentell bestimmen läßt, ist es günstiger die Totzeit t_o der Kapillarsäule zu berechnen. Dementsprechend ergibt sich für das Kapazitätsverhältnis

$$k' = \frac{t(\text{SO}_2) - t(\text{SF}_6)}{t_o}. \quad (30)$$

Geht man davon aus, daß das SO_2 ausschließlich an der Eisschicht adsorbiert wird, dann ist die Totzeit diejenige Zeit, die ein inertes Gas braucht, um den eisbelegten Teil der Kapillare zu passieren. Aufgrund der Kompressibilität des Trägergases, ist die Strömungsgeschwindigkeit in der Kapillare nicht konstant, daher ist die Totzeit

[21, 22]

$$t_o = \frac{l}{v_o j}. \quad (31)$$

v_o ist die Austrittsströmungsgeschwindigkeit, sie läßt sich aus dem Trägergas-Massenfluß \dot{n} und der Säulentemperatur T berechnen

$$v_o = \frac{\dot{n}RT}{\pi(r-h)^2 p_o}. \quad (32)$$

j wird als James-Martin Korrekturfaktor bezeichnet, er berücksichtigt die Kompressibilität des Trägergases. j ist eine Funktion des Kompressionsverhältnisses p_i/p_o (Abb. 14)

$$j = \frac{3}{2} \frac{(p_i/p_o)^2 - 1}{(p_i/p_o)^3 - 1}. \quad (33)$$

Da es technisch nicht möglich ist, die gesamte Kapillare mit Eis zu beschichten, ist die Totzeit nur für den beschichteten Teil zu berechnen. Die Kapillare ist so mit der Probenaufgabe verbunden, daß das Gas zunächst durch einen 1,06 m langen, unbeschichteten Teil der Kapillare fließt. Der in Gl (33) einzusetzende Vordruck p_i ist daher in diesem speziellen Fall nicht der Säulenvordruck, sondern der Druck $p(z)$ im Abstand z vom Säuleneintritt. Aus dem Gesetz von Hagen-Poiseulle läßt sich für $p(z)$ die Formel

$$p(z) = \sqrt{p_i^2 + (p_o^2 - p_i^2)(z/L)}. \quad (34)$$

ableiten. Bei dieser Säule ist $z = 1,06$ m, $p(z)$ wird dann als p_i in Gl. (33) eingesetzt. Bei einem Trägergas-Massenfluß von 10,5 sccm beträgt die Totzeit 13,8 s, bei 94,9 sccm ist sie 1,97 s.

Um die Langzeitstabilität einer Eissäule mit einer Schichtdicke von 2,2 μm zu testen, werden zu verschiedenen Zeitpunkten Testchromatogramme mit der SO_2/SF_6 -Testmischung aufgenommen. Die Länge des beschichteten Teils der Säule beträgt 8,31 m. Die erhaltenen Chromatogramme sieht man auf Abb. 15. Man sieht, daß die Säule die beiden Substanzen voneinander trennen kann. Auffällig sind Tailing und die starke Verbreiterung des SO_2 -Peaks. Ursache von Tailing und Verbreiterung kann entweder eine nichtlineare Adsorptionsisotherme oder eine geringe Adsorptionsgeschwindigkeit sein. Vergleicht man die drei Chromatogramme, die zu unterschiedlichen Standzeiten der Säule aufgenommen worden sind, läßt sich keine Veränderung der Säule feststellen (Abb. 15). Aus den Chromatogrammen erhält man für k' einen Mittelwert von $k' = 1,06 \pm 0,02$. Größer als der statistische Fehler des Kapazitätsverhältnisses ist der systematische Fehler, den man bei der Berechnung von t_o macht. Schätzt man die Fehler der in die Berechnung eingehenden Größen ab, so findet man für die Totzeit einen relativen Fehler von ca. 8 %.

Die Enthalpie $\Delta_{ad}H$ der Adsorption von SO_2 auf Eis kann durch Messung der Temperaturabhängigkeit von k' bestimmt werden. Der Zusammenhang zwischen K_p

Abbildung 15: Testchromatogramme einer Mischung von SO_2 und SF_6 , Trägergasfluß 21,1 sccm, Schichtdicke 2,2 μm , $T = 204 \text{ K}$ zu unterschiedlichen Zeiten nach Beschichtung der Kapillare

und $\Delta_{ad}H$ ist

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial(1/T)} = -\frac{\Delta_{ad}H}{R}. \quad (35)$$

Da $K_p = K_c/RT$ ist, gilt nach Gl. (29) unter der Voraussetzung, daß σ nicht temperaturabhängig ist

$$\frac{\partial \ln k'}{\partial(1/T)} = -\frac{\Delta_{ad}H + RT}{R}. \quad (36)$$

Da die Adsorptionsenergie

$$\Delta_{ad}U = \Delta_{ad}H + RT \quad (37)$$

ist, ergibt sich

$$\frac{\partial \ln k'}{\partial(1/T)} = -\frac{\Delta_{ad}U}{R}. \quad (38)$$

Nimmt man an, daß in dem betrachteten Temperaturbereich $\Delta_{ad}U$ nicht von der

Abbildung 16: Testchromatogramme einer Mischung von SO_2 und SF_6 , Trägergasfluß 21,1 sccm, Schichtdicke $3,0 \mu\text{m}$ bei verschiedenen Temperaturen

Tabelle 3: Bestimmung des Kapazitätsverhältnisses bei verschiedenen Temperaturen. Die angegebenen Temperaturen sind die Mittelwerte des oberen und unteren Temperatursensors

T [°C]	$t(\text{SF}_6)$ [s]	$t(\text{SO}_2)$ [s]	p_i [bar]	k'
-66,4	13,68	22,68	1,22	1,26
-61,3	13,44	18,06	1,22	0,66
-55,0	13,92	17,28	1,23	0,49
-49,2	13,32	15,36	1,24	0,31
-41,5	13,32	15,36	1,25	0,20

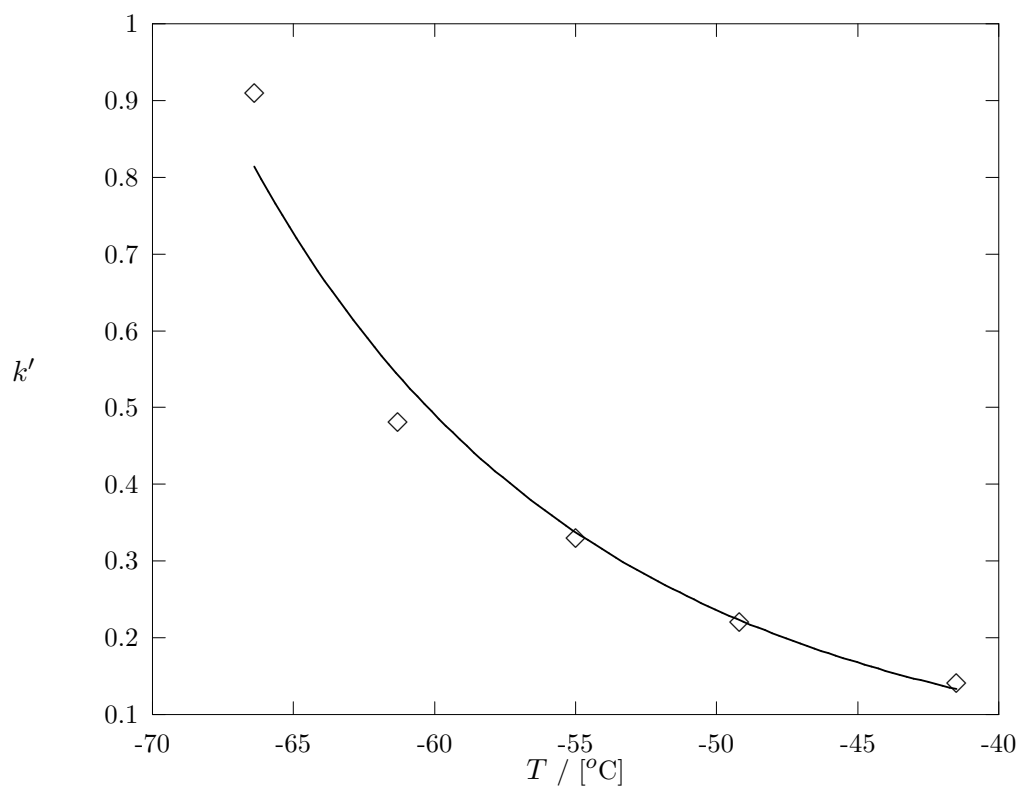


Abbildung 17: Temperaturabhängigkeit von k'

Temperatur abhängt, erhält man durch Integration

$$\ln k' = B - \frac{\Delta_{ad}U}{R} \frac{1}{T}. \quad (39)$$

Da zur Zeit nur der Eintauchkühler zur Verfügung steht, sind im Prinzip nur Messungen bei einer festen Temperatur möglich. Wenn man aber den Kühler abschaltet, können während des Aufwärmens auch Testchromatogramme bei anderen Temperaturen aufgenommen werden. Um insbesondere bei höheren Temperaturen den raschen Abbau der Säule durch Sublimation zu vermeiden, wird das Trägergas nur kurzzeitig während der Aufnahme der Chromatogramme angeschaltet. Die Schichtdicke betrug $3 \mu\text{m}$, die Länge des beschichteten Teils der Kapillare 7.97 m . Der Atmosphärendruck betrug $1,01 \text{ bar}$. Der Trägergasmassenfluß wurde auf $21,1 \text{ sccm}$ eingestellt. Es zeigt sich, daß im Temperaturbereich von -67°C bis -41°C die Retention von SO_2 schwächer wird. Das heißt, daß in diesem Bereich mit zunehmender Temperatur die Adsorption schwächer wird. Dies entspricht dem Verhalten einer physisorbierten Substanz. Weiterhin fällt auf, daß die Breite des SO_2 Peaks mit zunehmender Temperatur abnimmt. Für jede Temperatur läßt sich dann mit Gl. (30) k' berechnen. Durch lineare Regression bestimmt man mit Gl. (39) die Parameter B und $\Delta_{ad}U$, sie sind $B = -16,3 \pm 1$ und $\Delta_{ad}U = -(28 \pm 2) \text{ kJmol}^{-1}$. Mit Gl. (37) läßt sich dann die Adsorptionsenthalpie berechnen, sie beträgt bei 205 K $\Delta_{ad}H = 30 \text{ kJmol}^{-1}$. Die Kondensationsenthalpie von SO_2 beträgt $43,4 \text{ kJmol}^{-1}$, sie liegt also in der gleichen Größenordnung wie die Adsorptionsenthalpie. Daher wird man die Adsorption von SO_2 als *Physisorption* bezeichnen. Um zu testen, ob die Säule sich beim Erwärmen verändert hat, wird der Kasten wieder auf 205 K gekühlt und ein Testchromatogramm aufgenommen. Es ist kein Unterschied zu einem Chromatogramm zu erkennen, das bei Beginn des Experimentes aufgenommen wurde.

3.2 Messung der Adsorptionsisotherme von SO_2

3.2.1 Messung von Durchbruchkurven

Die ausgeprägte Verbreiterung des SO_2 -Peaks in den im vorigen Abschnitt vorgestellten Chromatogrammen zeigt, daß die Adsorption nur näherungsweise unter den Voraussetzungen der linearen, idealen Gaschromatographie beschrieben werden kann. Es ist daher günstiger, Verfahren zur Messung der Adsorptionsisothermen zu verwenden, bei denen keine Modellannahmen über die Art der Adsorption gemacht werden muß. Ein solches Verfahren ist die Messung von Durchbruchkurven [23]. Hierbei wird der Durchbruch einer Probengasfront durch die Säule verfolgt. Ist das Probengas eine inerte, nicht adsorbierbare Verbindung, z.B. SF_6 , so tritt es nach der Totzeit aus der Säule aus. Wird das Probengas jedoch wie SO_2 adsorbiert, tritt es erst dann aus der Säule aus, wenn alle Adsorptionsplätze in der Säule im

thermodynamischen Gleichgewicht mit der Gasphase stehen. Bei linearer Adsorptionsisotherme und schneller Einstellung des Gleichgewichts ist die Durchbruchzeit gleich der nach Gl. (28) berechneten Retentionszeit. Bei einem massenflußabhängigen Detektor ergibt sich die pro Zeiteinheit adsorbierte Menge aus der Differenz zwischen der Durchbruchkurve der adsorbierbaren Verbindung und der einer inerten Substanz. Für SO_2 ist sie beispielsweise

$$\dot{n}_{ads} = \dot{n}(\text{SF}_6) - \dot{n}(\text{SO}_2). \quad (40)$$

Die insgesamt adsorbierte Menge erhält man durch Integration. Analog läßt sich die desorbierbare Menge bestimmen, indem man vom Probengasstrom wieder auf den Trägergasstrom zurückschaltet. Die Adsorptionsisotherme erhält man, indem man für verschiedene Probengaskonzentrationen die adsorbierte Menge bestimmt und gegen die Konzentration aufträgt.

Den Versuchsaufbau zur Messung von Durchbruchkurven sieht man auf Abb. 8. Als Trägergas wird Luft verwendet, als Probengas dient Luft mit SO_2 oder SF_6 . Durch gleichzeitiges Schalten der Ventile V1-V3 kann zwischen Probengas und Trägergas umgeschaltet werden. Die Durchbruchkurven werden bei jeder Probengaskonzentration bei mehreren Einstellungen der Massenflußregler vermessen. Zwischen den Ventilen und der Abgasleitung ist ein Drosselventil D eingebaut. Um Druckveränderungen beim Umschalten zwischen Probengas und Trägergas zu vermeiden, wird das Ventil auf den gleichen Strömungswiderstand wie die Kapillarsäule eingestellt. Zur Einstellung des Drosselventils wird zunächst der Probengasfluß abgeschaltet. Anschließend stellt man den gewünschten Trägergasmassenfluß ein. Die Ventile V1-V3 werden dann mehrmals gleichzeitig zwischen Säule und Abgas hin- und hergeschaltet, wobei das Drosselventil so abgeglichen wird, daß der Vordruck vor der Säule und dem Ventil gleich ist. Bei jeder Änderung des Trägergasflusses muß der Abgleich des Ventils erneut vorgenommen werden. Zur Durchführung der Messung wird der Probengasfluß auf den gleichen Wert wie der Trägergasfluß eingestellt. Anschließend kann das Meßprogramm des Computers gestartet werden. Zu Beginn der Messung sind die Ventile entsprechend Abb. 8 so geschaltet, daß zunächst das Trägergas durch die Säule fließt. Der Computer mißt dann das Detektornullsignal. Nun schaltet der Computer um, so daß das Probengas durch die Säule fließt, und mißt eine vorgegebene Zeit t_{ges} lang die Durchbruchkurve. Danach schaltet er auf Trägergas zurück und nimmt erneut die gleiche Zeit lang das Detektorsignal auf. Anschließend werden die aufgenommenen Daten mit der einprogrammierten Eichkurve in SO_2 -Massenfluß umgerechnet. Für jede Einstellung der Flowcontroller mißt man eine Durchbruchkurve für SF_6 und SO_2 . Da es nicht möglich ist, Probengase mit exakt gleicher Konzentration herzustellen, wird die SF_6 -Durchbruchkurve so reskaliert, daß der Plateauwert mit dem SO_2 -Plateauwert übereinstimmt. Mit Gl. (40) ermittelt man die pro Zeiteinheit adsorbierte Menge. Die Gesamtmenge wird durch Integration nach der Trapezregel bestimmt.

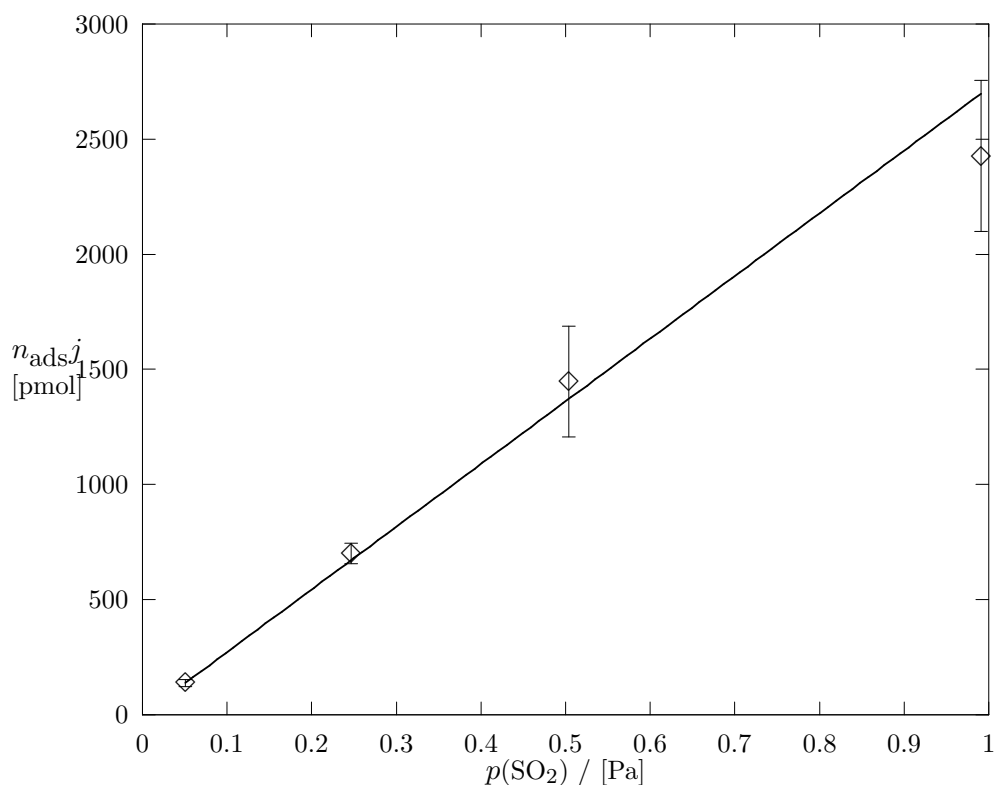


Abbildung 18: Adsorptionsisotherme für SO_2 an der unbelegten Säule. Die Werte sind mit dem James-Martin Faktor korrigiert, sie sind Mittelwerte für Messungen mit unterschiedlichen Massenflüssen

3.2.2 Adsorption in der unbelegten Säule

Durch einen Vorversuch wurde festgestellt, daß die Testmischung von SO_2/SF_6 auch an der eisfreien, methylsilyl-desaktivierten Quarzsäule getrennt werden kann, daher wurde zunächst die Adsorption an dieser Säule untersucht.

Es wurde die Adsorption bei 4 verschiedenen Probengaskonzentrationen bei mehreren Strömungsgeschwindigkeiten untersucht. Die Daten wurden in äquidistanten Zeitintervallen, je 240 s lang, für Adsorption und Desorption aufgenommen. Jede Messung wurde für eine Einstellung einmal durchgeführt.

Es zeigt sich, daß innerhalb einer Meßreihe bei gleichem Probengas-Mischungsverhältnis die adsorbierte Menge mit dem Probengasmassenfluß zunimmt. Dieses zunächst unerwartete Ergebnis wird verständlich, wenn man beachtet, daß mit zunehmendem Massenfluß der Vordruck vor der Säule steigt. Mit zunehmendem Vordruck steigt aber auch die Probengaskonzentration. In der Säule selbst baut sich

ein Druckgradient auf. Der Druck p im Abstand z vom Säuleneingang berechnet sich dann nach Gl. (34). Nimmt man beispielsweise für die Adsorption eine lineare Isotherme an, so läßt sich die insgesamt adsorbierte Menge durch Integration bestimmen. Es ist

$$n_{ads} = 2\pi r \sigma K_c x(\text{SO}_2) \int_0^L \frac{p(z)}{RT} dz. \quad (41)$$

Durch Einsetzen von Gl. (34) in Gl. (41) erhält man

$$n_{ads} = \frac{2\pi r L \sigma K_c x(\text{SO}_2) p_o}{RT} \frac{2}{3} \frac{(p_i/p_o)^3 - 1}{(p_i/p_o)^2 - 1}. \quad (42)$$

Dies kann man abkürzen als

$$n_{ads,j} = \frac{2\pi r L \sigma K_c x(\text{SO}_2) p_o}{RT}. \quad (43)$$

Das Produkt $n_{ads,j}$ sollte bei einer linearen Adsorptionsisothermen für unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten aber gleichem SO_2 -Partialdruck konstant sein. Dies läßt sich für die unbelegte Säule bestätigen. Die Auftragung von $n_{ads,j}$ gegen den SO_2 -Partialdruck (Abb. 18) zeigt, daß die Adsorptionsisotherme linear ist. Aus der Steigung der Geraden erhält man nach Gl. (43) bei $T = 205$ K und $L = 9,4$ m für $\sigma K_c = (2,9 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ m. Da die adsorbierte Menge innerhalb der Fehlergrenzen mit der desorbierten übereinstimmt, ist die Adsorption an der silanisierten Oberfläche der unbelegten Säule vollständig reversibel.

3.2.3 Adsorption in der eisbelegten Säule

Bei der Untersuchung der Adsorption an der eisbelegten Säule wurden gegenüber der Messung an der unbelegten Säule einige Verbesserungen durchgeführt. Die Durchbruchkurven für SO_2 und SF_6 werden für jede Einstellung des Massenflußreglers und jede Probengaskonzentration direkt hintereinander vermessen, die Probengaskonzentration von SF_6 wird ungefähr genau so groß wie die SO_2 Konzentration gewählt. So stellt man sicher, daß die Messung nicht durch Änderung des Strömungswiderstandes der Kapillare verfälscht wird. Da, wie erste Vorversuche zeigen, die Sättigung der eisbelegten Säule deutlich länger dauert, wurde die Datenaufnahme-Rate dem Verlauf der Durchbruchkurve angepaßt. Es ist wünschenswert, daß zu Beginn der Messung, wo die Durchbruchkurve steil ansteigt, viele Meßwerte aufgenommen werden. Läuft jedoch die Durchbruchkurve in den Plateauwert, ist eine Glättung der Daten erwünscht. Der Computer mißt die Zeit t_{ges} lang N Datenpunkte für den Durchbruch des Probengases. Anschließend schaltet er auf Trägergas zurück und mißt die gleiche Zeit lang N Werte für die Desorption. Der i -te Datenpunkt ist eine Mittelung von i direkt hintereinander gemessenen Punkten.

Abbildung 19: Oben: Durchbruchkurven an der eisbelegten Säule, Unten: Pro Zeiteinheit adsorbierte und desorbierte SO₂-Menge bei einem Trägergasfluß von 10,5 sccm und einem Probengas-Mischungsverhältnis von 10,1 ppm

Abbildung 20: Oben: Durchbruchkurven an der eisbelegten Säule, Unten: Pro Zeiteinheit adsorbierte und desorbierte SO₂-Menge bei einem Trägergasfluß von 94,9 sccm und einem Probengas-Mischungsverhältnis von 10,1 ppm

Das Zeitintervall zwischen den Datenpunkten ist durch die Beziehung

$$\Delta t_i = \frac{2t_{ges}i}{N(N+1)} \quad (44)$$

gegeben. Es wurden jeweils $N = 500$ Datenpunkte aufgenommen. Die Datenaufnahmezeit t_{ges} für Adsorption und Desorption betrug bei kleinen Massenflüssen 400 s und bei großen Massenflüssen 800 s. Die Dicke der Eisschicht betrug etwa $2,5 \mu\text{m}$, die Länge des beschichteten Teils der Säule bei allen Messungen 7,97 m. Weitere experimentelle Bedingungen sind in Tab. 4 und 5 zusammengestellt.

Die Auswertung der Messung zeigt, daß an der eisbeschichteten Säule mehr SO_2 als an der unbelegten Säule adsorbiert wird. Weiterhin ist festzustellen, daß erheblich mehr Zeit als bei der unbelegten Säule vergeht, bis sich in der Säule das Gleichgewicht eingestellt hat. Sehr viel stärker als bei der unbelegten Säule nimmt die adsorbierte Menge bei gleicher Konzentration mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit zu. Auch die wieder desorbierte Menge nimmt zu, allerdings nicht so stark wie die adsorbierte Menge. Dies kann nicht nur an dem bei höherem Massenfluß größeren SO_2 -Partialdruck liegen, da auch $n_{ads,j}$ mit der Strömungsgeschwindigkeit zunimmt. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten kann sein, daß die Adsorption nur sehr langsam erfolgt. Bei kleiner Strömungsgeschwindigkeit stellt sich dann das Adsorptionsgleichgewicht langsamer ein als bei schneller Strömungsgeschwindigkeit (siehe Abschnitt 3.2.4). Trägt man wie bei der unbelegten Säule den Mittelwert $n_{ads,j}$ einer Meßreihe bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten gegen den SO_2 -Partialdruck auf, erhält man ebenfalls eine lineare Adsorptionsisotherme. Die größeren Fehlerbalken ergeben sich aus der Strömungsabhängigkeit. Aus der Steigung der Adsorptionsisothermen erhält man für σK_c nach Gl. (43) mit $l = 7,97$ m als Mittelwert $\sigma K_c = (7,8 \pm 0,4) \times 10^{-4}$ m. Der angegebene Fehler ist der statistische Fehler des Mittelwertes, der wirkliche Fehler ist aufgrund der Unvollständigkeit der Gleichgewichtseinstellung erheblich größer.

Ähnlich wie bei einem Chromatogramm kann das Kapazitätsverhältnis aus den Durchbruchkurven für SO_2 und SF_6 ermittelt werden. Als mittlere Verweilzeit wird die Zeit verwendet, bei der die Durchbruchkurve den halben Wert des Plateauwertes annimmt. Das Kapazitätsverhältnis wird dann mit Gl. (30), die Totzeit nach Gl. (31) berechnet. Es zeigt sich, daß k' innerhalb der Fehlergrenzen nicht von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt (Tab. 4). Trägt man den Mittelwert von k' für verschiedene Massenflüsse gegen den SO_2 -Partialdruck auf, sieht man, daß k' auch nicht von der Probengaskonzentration abhängt (Abb. 22). Dies ist ebenfalls ein Hinweis, daß die Adsorptionsisotherme in dem Bereich bis 15 ppm linear ist. Der Mittelwert von k' ist $k' = 1,2 \pm 0,1$. Mit Gl. (29) läßt sich das Produkt σK_c bestimmen, es ist $\sigma K_c = (1,6 \pm 0,1) \times 10^{-4}$ m. Es ist kleiner, als das aus der Adsorptionsisotherme ermittelte. Dies ist ein Hinweis darauf, daß nach der mittleren Verweilzeit von SO_2 die Adsorption noch nicht vollständig ist. Sieht man sich die Durchbruchkurve für SO_2 an (Abb. 23), stellt man fest, daß sie am Anfang nahezu genauso steil ansteigt

Tabelle 4: Adsorbierte SO₂ Menge bei unterschiedlichen Spurengaskonzentrationen und Strömungsgeschwindigkeiten bei $T = 205$ K

Meßreihe	\dot{n} [sccm]	t_{ges} [s]	k'	p_i [bar]	n_{ads} [pmol]	n_{des} [pmol]	$n_{ads,j}$ [nmol]
1	10,5	800	1,35	1,08	605	-	0,6
	21,1	800	1,36	1,16	1706	-	1,6
	42,2	800	1,64	1,38	3487	2946	3,0
	63,3	800	1,33	1,53	2963	1955	2,3
	84,4	500	1,36	1,67	3902	-	2,9
	94,9	400	1,62	1,75	2089	881	1,5
2	10,5	800	1,20	1,11	1426	1657	1,4
	21,1	400	1,15	1,21	1758	1841	1,6
	42,2	400	1,13	1,38	2781	2965	2,4
	63,3	400	1,01	1,53	3432	2903	2,7
	84,4	400	0,88	1,68	3871	1881	2,9
	94,9	400	0,80	1,75	9886	1783	7,2
3	10,5	400	1,32	1,13	2649	2346	2,5
	21,1	400	1,11	1,21	4310	2618	3,9
	42,2	400	0,94	1,36	6654	2703	5,7
	63,3	400	0,93	1,48	7192	3602	5,8
	84,4	400	0,90	1,59	11628	4374	9,0
	94,9	400	1,47	1,64	9431	4387	7,1
4	10,5	800	1,33	1,12	5345	2488	5,1
	21,1	800	1,03	1,21	7202	3641	6,5
	42,2	800	0,96	1,37	11997	4586	10,2
	63,3	800	0,82	1,49	22862	5289	18,4
	84,4	-	-	-	-	-	-
	94,9	-	-	-	-	-	-

Tabelle 5: Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse der Meßreihen

Meßreihe	h [μm]	p_o [bar]	$x(\text{SO}_2)$ [ppm]	k'	$n_{ads,j}$ [nmol]
1	2,5	1,010	3,04	$1,44 \pm 0,06$	$1,9 \pm 0,4$
2	2,6	1,014	5,31	$1,03 \pm 0,07$	$3,0 \pm 0,8$
3	2,3	1,028	10,1	$1,11 \pm 0,10$	$5,7 \pm 0,9$
4	2,3	1,026	14,8	$1,04 \pm 0,11$	$10 \pm 3,0$

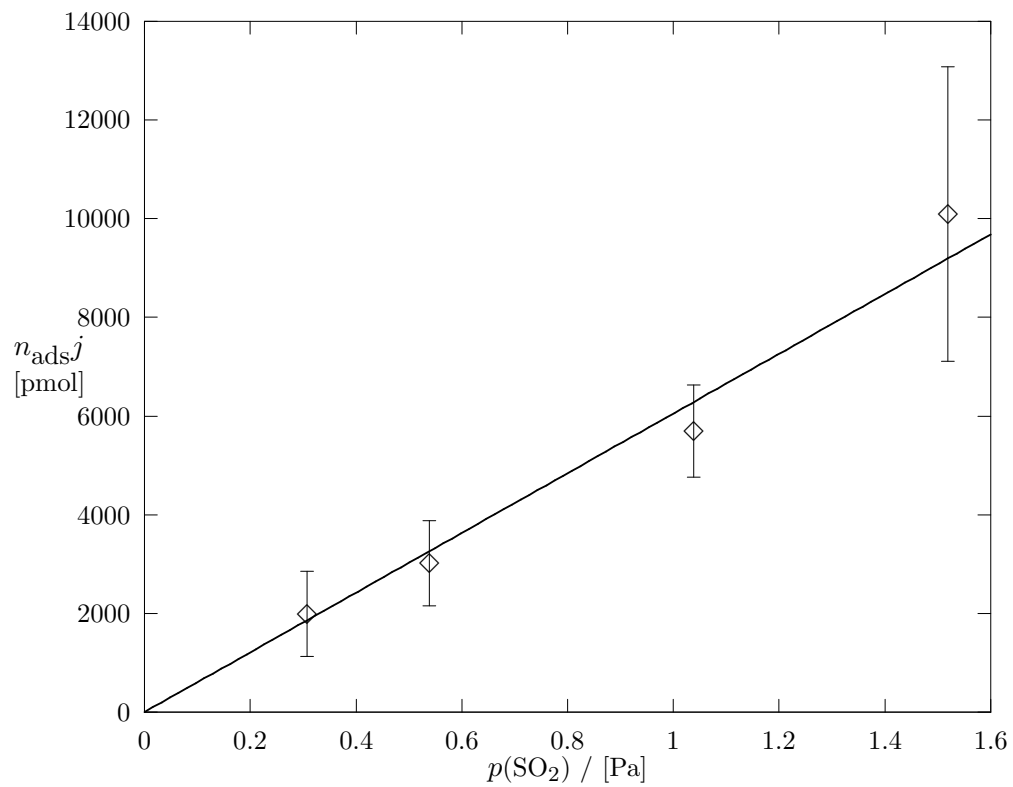


Abbildung 21: Adsorptionsisotherme für SO₂ an der eisbelegten Säule. Die Werte sind mit dem James-Martin Faktor korrigiert, sie sind Mittelwerte für Messungen mit unterschiedlichen Massenflüssen

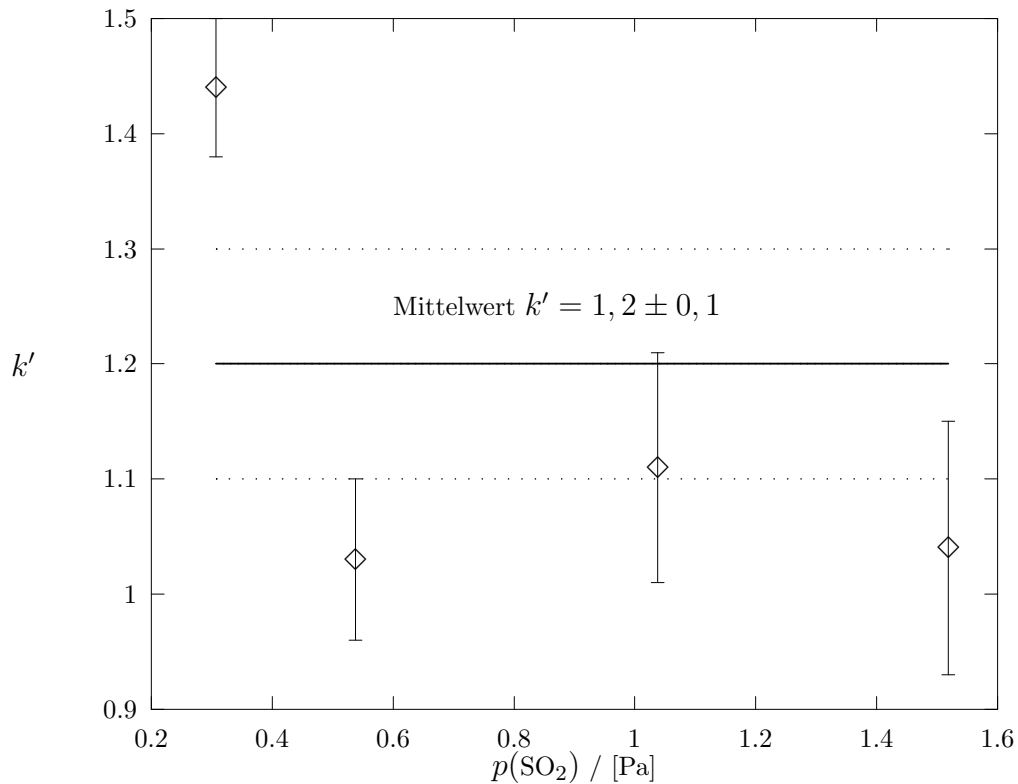


Abbildung 22: Kapazitätsverhältnis, aus den Durchbruchkurven ermittelt, in Abhängigkeit vom SO_2 -Partialdruck

wie die von SF_6 . Dies zeigt, daß die Adsorption zunächst sehr schnell verläuft. Wahrscheinlich läuft die Wechselwirkung von SO_2 mit Eis in zwei Schritten ab. Zunächst wird das SO_2 sehr schnell an der äußeren Eisoberfläche vollständig reversibel adsorbiert. Parallel dazu findet eine langsame, teilweise irreversible Aufnahme statt. Das SO_2 dringt wahrscheinlich zwischen die Korngrenzen der Eiskristalle ein. Bei der Beschichtung der Kapillare scheidet sich wohl zunächst flüssiges Wasser in Form von kleinen Tröpfchen ab, die bei weiterer Abkühlung zu Kristallaggregaten mit großer innerer Oberfläche erstarren.

Um sicher zu sein, daß die beobachtete Massenflußabhängigkeit (Tab. 4) nicht auf einer schlechten Reproduzierbarkeit der Durchbruchkurven beruht, wurden hintereinander bei gleichen Meßbedingungen 2 Durchbruchkurven für SF_6 und SO_2 vermessen (Abb. 23). Es handelt sich um die Durchbruchkurven für 14,6 ppm SO_2 und einen Probengasmassenfluß von 21,1 sccm. Die mittleren Verweilzeiten sind

Abbildung 23: Test der Reproduzierbarkeit der Messung von Durchbruchkurven. Fluß 21,1 sccm, Probengas 15 ppm SO₂

bei beiden Kurven gleich. Da sich allerdings die Detektorempfindlichkeit änderte, liegen die beiden Kurven nicht übereinander. Daher ist die durch Integration ermittelte adsorbierte Menge bei dem zweiten SO₂/SF₆-Kurvenpaar scheinbar um 20 % größer. Auch die beim Zurückschalten auf Luft als Trägergas gemessenen mittleren Verweilzeiten stimmen für beide Kurven überein.

Falls das SO₂ von dem Eis aufgenommen wird, sollte die Schichtdicke einen Einfluß auf die adsorbierte Menge haben. Um dies zu überprüfen, wurde ein Adsorptionsexperiment durchgeführt, bei dem die Eisschichtdicke 7,8 µm betrug. Die Probengaskonzentration bei diesem Experiment betrug 11,4 ppm, die Länge des beschichteten Teils der Kapillare 7,97 m. Die Datenaufnahmezeit betrug 800 s. Die Bestimmung der adsorbierten Menge ergibt $n_{ads,j} = (7,9 \pm 2,1)$ nmol. Bei einer Schichtdicke von 2,5 µm und dem gleichen SO₂-Mischungsverhältnis werden etwa 7 nmol adsorbiert. Dieser Wert ist zwar etwas kleiner, berücksichtigt man allerdings den Fehlerbereich, dann kann man nicht sagen, daß bei einer Schichtdicke von 7,8 µm mehr adsorbiert wird. Wahrscheinlich ist diese Eisschicht so dick, daß das SO₂ nur in die oberste Schicht eindringen kann, ein Effekt sollte dann erst bei dünneren

Abbildung 24: SO₂-Aufnahme in der eisbelegten Säule bei unterschiedlichen Anhaltezeiten des Gasflusses

Eisschichten meßbar sein.

Um die Wirkung des Temporns der Eisschicht mit Hilfe der Heizstrecke zu überprüfen, wurde die Kapillare bei eingeschalteter Heizstrecke, aber sonst gleichen Bedingungen wie bei den vorherigen Experimenten beschichtet. Zur Überprüfung der Wirkung wurden sowohl Testchromatogramme aufgenommen als auch Durchbruchkurven bei einem SO₂-Mischungsverhältnis von 9,9 ppm bestimmt. Die Schichtdicke betrug 2,6 µm, die Länge des beschichteten Teils der Säule 7,97 m. Die Heizstrecke wurde mit einer Spannung von 3 V mit einer Leistung von 0,45 W geheizt. Weder die Testchromatogramme noch die Durchbruchkurven zeigen einen Unterschied zu einer ohne die Heizstrecke hergestellten Säule. Es hätte sein können, daß das nachträgliche Aufwärmen der Eisschicht eine Verringerung der Oberfläche zur Folge gehabt hätte, ein solcher Effekt ist allerdings nicht feststellbar. Möglicherweise war die Verweilzeit der Kapillare in der Heizstrecke auch zu kurz oder die Heizleistung zu gering, um eine Veränderung zu bewirken.

Um die Frage zu klären, weshalb bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten mehr SO₂ adsorbiert wird oder ob es auch bei ruhendem Gasstrom aufgenommen wird,

wurde die SO₂-Aufnahme bei angehaltenem Gasfluß untersucht. Die Experimente wurden mit einer Säule mit einer beschichteten Länge von 7,97 m und einer Schichtdicke von 2,9 µm durchgeführt. Das SO₂-Mischungsverhältnis des Probengases betrug 10 ppm. Zur Durchführung des Experimentes wird zunächst mit einem Massenfluß von 21,1 sccm das Probengas durch die Säule geschickt, bis es durch die Säule durchbricht. Anschließend schaltet der Computer V1 um, so daß das Probengas in die Abgasleitung fließt. Nun wartet der Computer die vorgegebene Anhaltezeit ab, und schaltet danach die Ventile V2 und V3 um, um den Inhalt von Säule und Zuleitungen mit Luft in den Detektor zu eluieren. Direkt nach dem Umschalten der Ventile beginnt der Computer mit der Datenaufnahme. Die bei verschiedenen Wartezeiten erhaltenen Diagramme sieht man auf Abb. 24. Nach der Detektortotzeit registriert der Detektor das SO₂, das sich in der Zuleitung zwischen Detektor und Kapillarsäule befand. Anschließend wird der Säulinhalt eluiert. Hier sieht man deutlich, daß mit zunehmender Wartezeit die SO₂-Menge in der Säule abnimmt. Die Eisschicht kann also auch unter statischen Bedingungen noch SO₂ aufnehmen, daß danach nicht oder nicht vollständig desorbiert wird. Die Aufnahmegeschwindigkeit ist aber, verglichen mit der Adsorptionsgeschwindigkeit an der äußeren Oberfläche gering.

3.2.4 Simulation von Durchbruchkurven

Eine mögliche Erklärung, weshalb bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten mehr SO₂ adsorbiert wird, könnte sein, daß bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten und langsamer Spurengasaufnahme ein geringerer Konzentrationsunterschied zwischen Säulenein- und Austritt vorliegt als bei langsamer Strömungsgeschwindigkeit. Bei einem geringeren Konzentrationsunterschied ist aber die mittlere Konzentration größer und somit auch die SO₂-Aufnahmegeschwindigkeit größer. Um dies zu untersuchen, wurden Durchbruchkurven bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten simuliert.

Bei der Simulation wird wie bei der Theorie der idealen Gaschromatographie angenommen, daß keine radialen Konzentrationsunterschiede bestehen. Aus der Massenbilanz-Gl. (25) ergibt sich bei Langmuir-Adsorption für die Konzentrationsänderung in der Gasphase

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_z = -v \left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_t - k_a c(1 - \Theta) + \frac{k_a \Theta}{K_c}. \quad (45)$$

k_a ist die Geschwindigkeitskonstante für die SO₂-Aufnahme in die Mikroporen. Für die Änderung des Bedeckungsgrades erhält man

$$\left(\frac{\partial \Theta}{\partial t}\right)_z = \frac{r}{2\sigma} \left[k_a c(1 - \Theta) - \frac{k_a \Theta}{K_c} \right]. \quad (46)$$

Diese beiden Differentialgleichungen sind simultan zu lösen. In Anlehnung an das Konzept der theoretischen Böden [24] wird die Diskretisierung in z -Richtung derart

durchgeföhrt, daß man die Säule in N Zellen aufteilt, in denen vollständige Rückvermischung herrscht. Die mittlere Verweilzeit der mobilen Phase in einer einzelnen Zelle ist $\tau = t_o/N$. Die Differentialgleichungen für die Zelle j lauten dann

$$\frac{dc_j}{dt} = \frac{c_{j-1} - c_j}{\tau} - k_a c_j (1 - \Theta_j) + \frac{k_a \Theta_j}{K_c} \quad (47)$$

$$\frac{d\Theta_j}{dt} = \frac{r}{2\sigma} \left[k_a c_j (1 - \Theta_j) - \frac{k_a \Theta_j}{K_c} \right]. \quad (48)$$

Um die Rechnung überschaubarer zu machen und die Anzahl der Parameter zu reduzieren, werden einige dimensionslose Größen eingeföhrt, die dimensionslose Konzentration $C = c/c_o$, die dimensionslose Zeit $\theta = t/t_o$ und die Damköhler-Zahl als dimensionslose Geschwindigkeitskonstante $Da = k_a t_o$. Mit diesen Kenngrößen erhält man für den Zeitschritt $i+1$ das Rekursionsschema nach Euler [25] für $C_j^i = C(t_i, z_j)$

$$C_j^{i+1} = C_j^i + \Delta\theta \left[N(C_{j-1}^i - C_j^i) - Da \left(C_j^i (1 - \Theta_j^i) - \frac{\Theta_j^i}{K_c c_o} \right) \right], \quad (49)$$

$$\Theta_j^{i+1} = \Theta_j^i + \Delta\theta Da \frac{c_o r}{2\sigma} \left(C_j^i (1 - \Theta_j^i) - \frac{\Theta_j^i}{K_c c_o} \right). \quad (50)$$

Durch Festlegung der Randbedingungen können mit diesem Schema entweder GC-Peaks oder Durchbruchkurven simuliert werden. Die Startwerte für die Simulation der Durchbruchkurven sind

$$C_{j,j>1}^1 = 0 \quad \Theta_j^1 = 0 \quad C_1^i = 1$$

Nach Ablauf der Simulation wird der mittlere Bedeckungsgrad der Säule berechnet

$$\bar{\Theta} = \frac{1}{N} \sum_j^N \Theta_j. \quad (51)$$

Der PASCAL Code des Simulationsprogramms ist im Anhang abgedruckt. Die Ergebnisse des Simulationsprogramms stimmen umso besser mit der Wirklichkeit überein, je größer N ist und je kleiner die Adsorptionsgeschwindigkeit ist. Bei sehr schneller Adsorption wird die Durchbruchkurve hauptsächlich durch die Taylor-Diffusion bestimmt. Da der Einfluß der Diffusion in Gl. (25) nicht mitberücksichtigt wurde, kann das Programm nicht die schnelle SO_2 -Adsorption an der äußeren Kristalloberfläche simulieren. Die Simulation erstreckte sich daher nur auf die langsame SO_2 -Aufnahme. Es wurde angenommen, daß die langsame Aufnahme ebenfalls durch eine Langmuir-Isotherme beschrieben werden kann.

Die Simulationsparameter der Tab. 6 wurden so gewählt, daß die simulierte Durchbruchkurve für $Da = 0,272$ etwa mit der SO_2 -Kurve der Abb. 19 übereinstimmt. K_c , k_a und σ sind Schätzwerte. Es ging bei der Simulation nicht darum,

Tabelle 6: Simulationsparameter

N	100
$\Delta\theta$	0,001
r	265 μm
K_c	11,9 m^3/mol
σ	$1,2 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{m}^2$
k_a	0,02 s^{-1}
c_o	$6 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{m}^3$
t_{ges}	136 s
$\Theta(c_o)$	$7,1 \times 10^{-3}$

Tabelle 7: Simulation der Abhängigkeit des Bedeckungsgrades von der Strömungsgeschwindigkeit, bzw. der Damköhler-Zahl

Simulation	\diamond	+	\square
t_o	6,8 s	13,6 s	27,2 s
Da	0,136	0,272	0,544
$\bar{\Theta}$	$6,31 \times 10^{-3}$	$6,01 \times 10^{-3}$	$5,4 \times 10^{-3}$

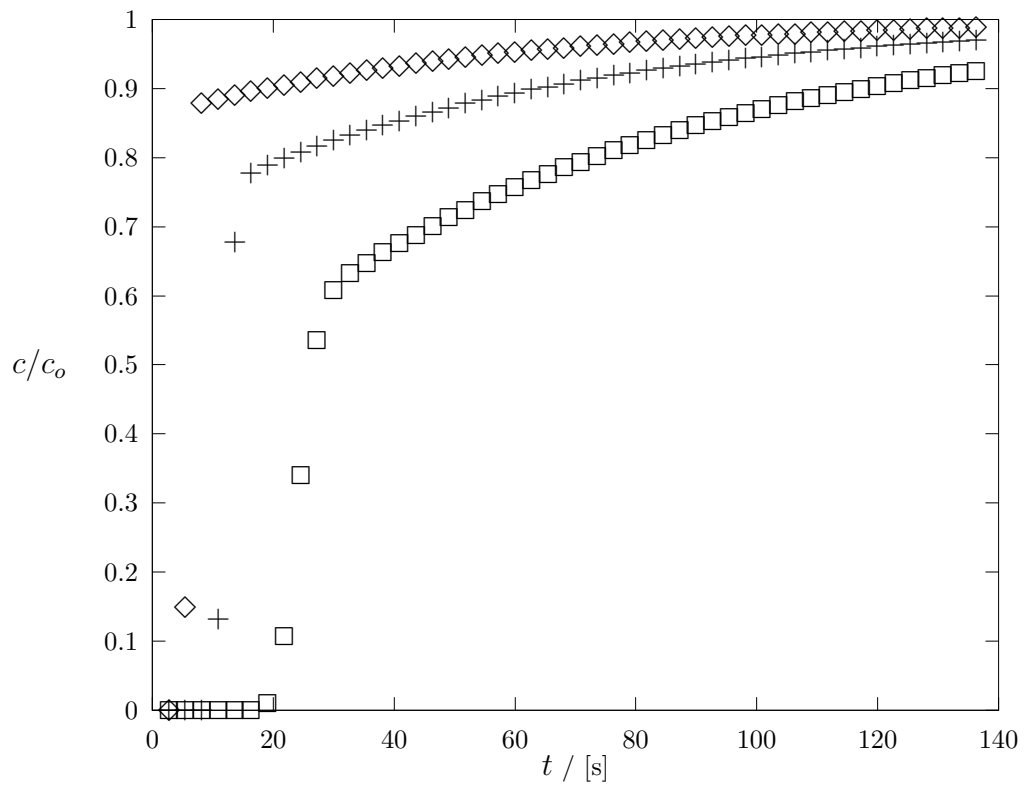


Abbildung 25: Verlauf der simulierten Durchbruchkurven bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten bzw. Damköhler-Zahlen

die gemessenen Kurven zu reproduzieren, sondern den prinzipiellen Verlauf bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten darzustellen. Die drei Kurven der Abb. 25 wurden für die gleiche Probengaseinwirkungszeit t_{ges} aber unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten berechnet. Eine Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit geht als Veränderung der Totzeit und damit der Damköhler-Zahl in die Rechnung ein. Vergleicht man die simulierten mit den experimentell ermittelten Durchbruchskurven, stellt man bei beiden fest, daß der Plateauwert mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit schneller erreicht wird. Offensichtlich stellt sich dann das Adsorptionsgleichgewicht schneller ein. Betrachtet man den nach der Zeit t_{ges} erreichten Bedeckungsgrad $\bar{\Theta}$ (Tab. 7), stellt man fest, daß er bei größerer Strömungsgeschwindigkeit größer ist. Vergleicht man diese Werte mit dem Bedeckungsgrad $\Theta(c_o)$ (Tab. 6) im Gleichgewicht, sieht man, daß das Gleichgewicht bei allen drei Kurven nicht erreicht wird. Für die durchgeführten Messungen würde dies bedeuten, daß die bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten ermittelten adsorbierten Mengen viel kleiner als die im Gleichgewicht sind. Wenn man annimmt, daß sich bei maximaler Strömungsgeschwindigkeit das Gleichgewicht vollständig eingestellt hat, würde dies bedeuten, daß die Steigung der Adsorptionsisothermen schätzungsweise um den Faktor 2 größer ist. Durch weitere Experimente muß aber noch geklärt werden, nach welcher Zeit sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Durch eine weitere Vergrößerung der Meßzeit kann eventuell die gesamte Adsorption erfaßt werden, allerdings wird die Bestimmung der adsorbierten Menge bei der Annäherung an das Gleichgewicht zunehmend schwieriger.

4 Diskussion und Ausblick

Als Ergebnis dieser Arbeit ist festzustellen, daß SO_2 bei tiefen Temperaturen (205 K) an Eisoberflächen adsorbiert werden kann. Es kann dabei unterschieden werden zwischen einer sehr schnellen Adsorption an der äußeren Eisoberfläche und dem langsamen Eindringen in Korngrenzen einer polykristallinen Eisschicht. Die Adsorption an der Oberfläche ist vollständig reversibel. Die Adsorption in den Korngrenzen ist vermutlich nur teilweise reversibel. Ob eine Oxidation von SO_2 zu SO_4^{2-} stattfindet, ist bisher ungeklärt.

Um die Wirksamkeit der Aufnahme von SO_2 durch Eispartikel in Kondensstreifen zu bewerten, kann man das Verhältnis der Zahl der adsorbierten zu der Zahl der Moleküle in der Gasphase betrachten. Bei einer linearen Adsorptionsisotherme ist dieses Verhältnis nach Gl. (24)

$$n_{ads}/n_{gas} = (A/V)\sigma K_c. \quad (52)$$

(A/V) ist die pro m^3 in einem Kondensstreifen zur Verfügung stehende Eiskristalloberfläche. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Oberflächenbeschaffenheit der Eisschicht in der Kapillare der Beschaffenheit der Oberfläche der Kondensstreifenpartikel entspricht. Die Eisschicht in der Kapillare wird durch Abscheidung von Wasserdampf mit Sättigungsdampfdruck bei Raumtemperatur hergestellt. Das Wasser wird sich daher zunächst in flüssiger Form in kleinen Tröpfchen abscheiden. Bei weiterer Abkühlung gefrieren diese Tröpfchen zu Kristallaggregaten mit großer innerer Oberfläche, die die äußere Form der Tröpfchen behalten. Es ist anzunehmen, daß Kondensstreifenpartikel auf ähnliche Weise entstehen, deshalb sollten auch sie eine große innere Oberfläche besitzen. Anders sieht dies allerdings aus, falls die Kondensstreifenpartikel durch Abscheidung von Eis auf Kristallisationskeimen entstehen. Die auf diese Weise gebildeten Eiskristalle sollten keine innere Oberfläche besitzen.

Über die Bildungsweise von Kondensstreifen ist bisher wenig bekannt, auch Zahlenwerte für (A/V) sind für Kondensstreifen nicht bekannt. Zur Angabe eines Wertes für (A/V) wird daher eine Cirrus-Wolke herangezogen. Nach Pruppacher und Klett [6] enthalten Cirrus-Wolken Eiskristalle mit einer Teilchendichte von 10000 - 50000 Kristalle pro m^3 mit einem Durchmesser zwischen 0,1 - 1 mm. Der Eisgehalt liegt zwischen 0,15 - 0,4 g/m^3 . Nimmt man an, daß ein Kondensstreifen aus gefrorenen, kugelförmigen Wassertröpfchen mit einem Durchmesser von 0,25 mm und einer Teilchendichte von 50000 Eisteilchen pro m^3 besteht, dann ist $(A/V) = 100 \text{ cm}^2/\text{m}^3$. Somit ergibt sich mit $\sigma K_c = 7,8 \times 10^{-4} \text{ m}$ für

$$n_{ads}/n_{gas} \approx 10^{-5}.$$

Das SO_2 befindet sich also hauptsächlich in der Gasphase. Der Spurengastransport durch sedimentierende Eiskristalle sollte daher keine große Rolle spielen. Noch ungünstiger werden die Verhältnisse, falls die Eiskristalle porenfreie Oberflächen haben, in die kein SO_2 eindringen kann. Deutlich größer wird das Verhältnis, falls das

SO₂ in die gesamte innere Oberfläche der Kristalle eindringen kann. Bei der obigen Betrachtung wurde davon ausgegangen, daß das SO₂ genauso tief in die Kristallagregate eindringt wie in die Eisoberfläche in der Kapillare. Die Untersuchung der Wechselwirkung von SO₂ mit Eis muß daher als noch nicht abgeschlossen betrachtet werden. Zukünftig ist geplant:

1. Abschluß der Untersuchungen der Adsorption von SO₂
 - (a) Quantifizierung der SO₂-Aufnahme, Variation der Eisschichtdicke, ionenchromatographische Analyse des Säuleninhalts.
 - (b) Betrieb der Apparatur bei höheren Temperaturen, falls möglich, oberhalb von -30°C wo die Existenz der quasiflüssigen Oberfläche postuliert wird.
 - (c) Bestimmung der SO₂-Aufnahmegeschwindigkeit in Mikroporen durch Vergleich zwischen experimentell ermittelten und simulierten Durchbruchkurven.
 - (d) Untersuchung der SO₂-Aufnahme in wachsende Eiskristalle.
 - (e) Präparation einer Eisschicht durch direkte Abscheidung von Eis aus der Gasphase und anschließende Bestimmung der Adsorptionsisotherme.

2. Wechselwirkungen von Eis mit Gasen der NO_x-Familie
 - (a) Bestimmung der Adsorptionsisotherme von NO und NO₂.
 - (b) Untersuchung der heterogenen Reaktionen von HNO₃, N₂O₅, NO₂.
 - (c) Untersuchung von heterogenen Reaktionen mit zwei gasförmigen Komponenten, z.B.

$$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$$

$$\text{NO}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{SO}_3$$

3. Wechselwirkungen mit dotierten Eisschichten
 - (a) Ozonabbau an SO₂-haltigem Eis.
 - (b) Spurengasaufnahme an H₂O₂-haltigem Eis.
 - (c) Wechselwirkungen von Spurengasen mit Salpetersäuretrihydrat

5 Zusammenfassung

Im Abgasstrahl eines Flugzeuges in Reiseflughöhe austretende Spurengase, z.B. SO_2 und NO_x , können auf Eispartikeln der gleichzeitig gebildeten Kondensstreifen adsorbiert werden. Ebenfalls möglich sind heterogene Reaktionen oder die Aufnahme in wachsende Eiskristalle. Durch Sedimentation der Eiskristalle findet möglicherweise ein Transport in tiefere Luftschichten statt.

Zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Spurengasen und Eisoberflächen wurde ein Kapillarsäulen-Gaschromatograph aufgebaut, bei dem eine dünne Eisschicht von 2-10 μm Dicke als stationäre Phase verwendet wird. Zur Präparation der Eisschicht konstanter Dicke wurde eine methylsilyl-desaktivierte Quarz-Kapillarsäule (Länge 10 m, I.D. 530 μm) mit konstanter Geschwindigkeit in eine Kühlbox eingezogen und auf eine Aluminiumtrommel aufgewickelt. Gleichzeitig wurde ein konstanter Wasserdampf-Massenfluß eingeleitet. Die auf diese Weise präparierten Kapillarsäulen haben gegenüber den bisher von anderen Autoren verwendeten gepackten Säulen den Vorteil, daß sie ein günstiges Oberflächen-zu-Volumenverhältnis haben und daß die axiale Dispersion geringer ist.

Bisher wurde die Wechselwirkung von SO_2 mit Eis untersucht. Aufnahme von Chromatogrammen mit SO_2/SF_6 -Testmischungen und Messungen von Durchbruchkurven zeigen, daß SO_2 auf zweierlei Weise mit Eis wechselwirken kann. Es wird schnell an der Oberfläche adsorbiert, sehr viel langsamer kann es aber auch in Mikroporen des Eises eindringen. Aus Bestimmungen der Temperaturabhängigkeit des Kapazitätsverhältnisses wurde die Adsorptionenthalpie ermittelt, sie ist $\Delta_{ad}H = -(30 \pm 2) \text{ kJmol}^{-1}$. Durch Messung von Durchbruchkurven konnte die Adsorptionsisotherme im Bereich bis 15 ppm bei 205 K bestimmt werden. Für die an der Oberfläche A adsorbierte und in die Mikroporen aufgenommene SO_2 -Menge gilt in dem untersuchten Bereich die lineare Beziehung $n_{ads} = A\sigma K_c c(\text{SO}_2)$. Für σK_c erhält man $\sigma K_c = 7,8 \times 10^{-4} \text{ m}$, der wirkliche Wert ist aber wahrscheinlich größer, da sich das Adsorptionsgleichgewicht während der Messung nicht einstellt.

Mit diesen Ergebnissen läßt sich abschätzen, daß bei einer typischen Eiswolke mit einer Eiskristalloberfläche von $100 \text{ cm}^2/\text{m}^3$ das Verhältnis der Zahl der adsorbierten zur Zahl der Moleküle in der Gasphase 10^{-5} beträgt. Somit spielt der Transport von SO_2 durch Sedimentation von Kondensstreifen keine Rolle, falls das SO_2 nicht in die wachsenden Kristalle eingebaut wird. Diese Möglichkeit soll in Zukunft untersucht werden. Außer Messungen mit anderen Spurengasen sind Untersuchungen an dotierten Eisschichten geplant.

Mathematische Symbole

c_o	Probengaskonzentration
C	dimensionslose Konzentration
d	Kapillardurchmesser
Da	Damköhler-Zahl
h	Eisschichtdicke
$\Delta_{ad}H$	Adsorptionsenthalpie
j	James-Martin Druckkorrekturfaktor
k'	Kapazitätsverhältnis
k_a	SO ₂ -Aufnahmegeschwindigkeit
K_c	Adsorptionsgleichgewichtskonstante
l	Länge des eisbeschichteten Teil der Kapillare
L	Gesamtlänge der Kapillare
\dot{n}	Massenfluß
N	Teiler, Zahl der Meßpunkte, Zellenzahl
p_i	Säulenvordruck
p_i^o	Säulenvordruck bei Start der Beschichtung
p_o	Atmosphärendruck
r	Radius
t_{ges}	Dauer der Probengaseinwirkung und Datenaufnahme
t_o	Totzeit
t_r	Retentionszeit
u	Kapillarenvorschubgeschwindigkeit
U	Detektorsignal
U_o	Detektornullsignal
v	Trägergas-Strömungsgeschwindigkeit
$\langle v \rangle$	mittlere Molekülgeschwindigkeit
V_m	Molvolumen
v_o	Strömungsgeschwindigkeit am Säulenausgang
\tilde{v}	Strömungsgeschwindigkeit einer adsorbierbaren Substanz
x	Molenbruch
z	Koordinate (Säulenachse)
α	Haftwahrscheinlichkeit
γ	Reaktionswahrscheinlichkeit
η	Viskosität
σ	Adsorptionskapazität
τ	mittlere Verweilzeit
θ	dimensionslose Verweilzeit
Θ	Bedeckungsgrad

Anhang

PASCAL-Programm zur Simulation von Durchbruchskurven

```
program simu;

const
  MaxDim = 5000;

var
  n,nit          : longint;
  anz,index,marke,j : integer;
  nwerte,i       : longint;
  k,da,qmax,tmax  : real;
  dt,dc,dq,cmax,y : real;
  thetamitt       : real;           {mittlerer Bedeckungsgrad}
  c,q             : array[1..MaxDim] of real; {q = Bedeckungsgrad}

begin
  writeln('# SIMU Simulation von Frontalanalyse-Diagrammen');
  write('# Kesselzahl :');
  read(n);
  writeln(n);
  write('# Anzahl der Iterationen :');
  read(nit);
  writeln(nit);
  write('# Gleichgewichtskonstante :');
  read(k);
  writeln(k);
  write('# Damkoehler Zahl :');
  read(da);
  writeln(da);
  write('# Proportionalitaetsfaktor :');
  read(qmax);
  writeln(qmax);
  write('# Zeitbereich (dimensionslose. Zeit) bis :');
  read(tmax);
  writeln(tmax);
  write('# Probengaskonzentration :');
  read(cmax);
  writeln(cmax);
  write('# Anzahl der zu berechnenden Werte :');
  read(anz);
  writeln(anz);
  index := 0;
```

```

for i := 1 to MaxDim do           {Vorgabe der Startwerte in den Zellen}
begin
  c[i] := 0.0;
  q[i] := 0.0;
end;
nwerte := nit * n;                {Gesamtzahl der Rechenschritte}
dt := tmax / nwerte;             {Schrittweite dt}
marke := nwerte div anz;         {Marke fuer Datenausgabe}
for i := 1 to nwerte do
begin
  c[1] := 1;                      {Startwert erste Zelle}
  for j := 2 to n do
  begin
    y := da*( c[j]*(1 - q[j]) - q[j]/k/cmax); {Adsorptionsgeschwindigkeit}
    dc := dt*( n*(c[j-1] - c[j]) - y );      {mobile Phase}
    dq := dt*cmax*y/qmax;                    {stationaere Phase}
    c[j] := c[j] + dc;
    q[j] := q[j] + dq;
  end;
  index := index + 1;
  if index = marke then
  begin                                {Datenausgabe}
    index := 0;
    write( i*dt );
    write( ' ');
    writeln( c[n] );
  end;
end;
thetamitt := 0;                      {mittleren Bedeckungsgrad berechnen}
for i := 1 to n do
thetamitt := thetamitt + q[j];
thetamitt := thetamitt / n;
write( '# Mittlerer Bedeckungsgrad ');
writeln( thetamitt );
end.

```

Literatur

- [1] *Flugverkehr und Umwelt - Journalistenseminar der GSF*, 1990.
- [2] H. Schlager; U.Schumann; F. Arnold. Zusammensetzung und Verteilung von Flugzeugemissionen in Reiseflughöhe. In *Boden, Wasser und Luft Umweltvorsorge in der AGF*, Wissenschaftszentrum Bonn, November 1992.
- [3] S. Bekky; J.A. Pyle. Two dimensional assessment of the impact of aircraft sulfur emissions on the stratospheric sulfate aerosol layer. *J. Geophys. Res.*, 97(D14):15839–15847, 1992.
- [4] D.J. Hofmann. Aircraft sulfur emissions. *Nature*, 349:659, 1991.
- [5] N.H. Fletcher. *The Chemical Physics of Ice*. Cambridge University Press, 1970.
- [6] H.R. Pruppacher; J.D. Klett. *Microphysics of Clouds and Precipitation*. D. Reidel Publishing Company, 1980.
- [7] A.W. Adamson; B.R. Jones. Physical adsorption of vapors on ice IV. carbon dioxide. *J. Coll. Int. Sci.*, 37(4):831, 1971.
- [8] J. Ocampo; J. Klinger. Adsorption of N₂ and CO₂ on ice. *J. Coll. Int. Sci.*, 86(2):377, 1981.
- [9] C. Clapsaddle; D. Lamb. The sorption behavior of SO₂ at temperatures between –30°C and –5°C. *Geophys. Res. Lett.*, 16(10):1173–1176, 1989.
- [10] R.A. Sommerfeld; M.H. Conklin; S.K. Laird. NO adsorption on ice at low concentrations. *J. Coll. Int. Sci.*, 149(2):569–574, 1992.
- [11] S.C. Wofsy; M.J. Molina; R.J. Salawitch; L.E. Fox; M.B. McElroy. Interaction between HCl, NO_x and H₂O ice in the antarctic stratosphere: Implications for ozone. *J. Geophys. Res.*, 93(D3):2442–2450, 1988.
- [12] E.J. Dlugokency; A.R. Ravishankara. Laboratory measurements of direct ozone loss on ice and doped-ice surfaces. *Geophys. Res. Lett.*, 19(1):41–44, 1992.
- [13] S. Schweighoefer; B. Walther; R. Rubröder; U. Schurath. Messung von Diffusionskoeffizienten als Grundlage zur Modellierung heterogener Prozesse in der Atmosphäre. Kolloquium des DFG Schwerpunktprogramms. München, April 1993.
- [14] M.T. Leu; S.B. Moore; L.F. Keyser. Heterogenous reactions of chlorine nitrate and hydrogen chloride on type I polar stratospheric clouds. *J. Phys. Chem.*, 95(20):7763–7771, 1991.

- [15] J.P.D. Abbatt; M.J. Molina. Heterogenous interaction of ClONO₂ and HCl on Nitric Acid Trihydrate. *J. Phys. Chem.*, 96(19):7674–7679, 1992.
- [16] R.A. Sommerfeld; D. Lamb. Preliminary measurement of SO₂ on ice. *Geophys. Res. Lett.*, 13(4):349–351, 1986.
- [17] M.H. Conclin; R.A. Sommerfeld; S.K. Laird; J.E. Villinsky. Sulfur dioxide reaction on ice surfaces: Implications for dry deposition to snow. *Atmos. Environ.*, 27A(2):159–166, 1993.
- [18] S.K. Mitra; S. Barth; H.R. Pruppacher. A laboratory study on the scavenging of SO₂ by snow crystals. *Atmos. Environ.*, 24A(9):2307–2312, 1990.
- [19] M.P. Valdez; G.A. Dawson; R.C. Bales. Sulfur dioxide incorporation into ice depositing from the vapor. *J. Geophys. Res.*, 94(D1):1095–1103, 1989.
- [20] J.V. Iribarne; T. Pryshnov; B. Naik. The effect of freezing on the composition of supercooled droplets-II. retention of S(IV). *Atmos. Environ.*, 24A(2):389–398, 1989.
- [21] J.C. Giddings. *Unified Separation Science*. Wiley, 1991.
- [22] A.B. Littlewood. *Gas Chromatography*. Academic Press, 1962.
- [23] D.H. James; C.S.G. Phillips. The chromatography of gases and vapours. part III. the determination of adsorption isotherms. *J. Chem. Soc.*, pages 1066–1070, 1954.
- [24] H.C. Smit; J.C. Smit; E.M. de Jager. The role of the theoretical plate concept and gamma density functions in studies on mass transport and mass loadability of chromatographic columns. *Chromatographia*, 22(1-6):123–131, 1988.
- [25] W.H. Press. *Numerical Recipes in Pascal*. Cambridge University Press, 1989.

Abbildung 26: Photos der Apparatur