

Klaviatur der Gasanalytik

Massenspektrometrische Analysentechnik bei der Qualitätssicherung von Gasen und Gasgemischen

Reinst- und Sondergase gewinnen in der Entwicklung moderner Technologien zunehmende Bedeutung. Die Anforderungen an die Reinheit und die Vielfältigkeit der Gemischrezepturen stellen für Hersteller und Anwender immer neue Herausforderungen bei der Produktion, der Qualitätskontrolle und beim Einsatz dieser Gase und Gasgemische. Die dafür benötigte Analytik wird immer komplexer und ist nur unter Anwendung und Kombination verschiedener Methoden zu realisieren. Am Beispiel der Analytik in einem Sondergasezentrum sollen Aufgaben und

Lösungsbeispiele dazu umrissen werden.

VOLKER FREY, MICHAEL BRUDEL



Zur Quantifizierung kundenindividueller Rezepturen kommen im Sondergasezentrum der Westfalen AG unterschiedliche Analysensysteme zum Einsatz.



Dr. VOLKER FREY ist stellvertretender Leiter des Sondergasezentrums der Westfalen AG in Hörstel

KONTAKT
T +49/5459/806-31
v.frey@westfalen-ag.de

Dr. MICHAEL BRUDEL ist zuständig für Produktsupport und Marketing bei InProcess Instruments in Bremen

KONTAKT
T +49/421/52593-0
michael.bruedel@in-process.com



Für die Herstellung und die Qualitätssicherung von Gasen und Gasgemischen werden unterschiedlichste Techniken und Verfahren eingesetzt. Besonders bei kundenspezifischen Gasgemischen ist eine flexible und leistungsfähige Analysentechnik gefragt. Als wertvolle Ergänzung zu den Standardtechniken (GC, IR, UV u.a.) und einer Vielzahl spezieller Methoden ist die Massenspektrometrie (MS) für verschiedene Fragestellungen hervorragend geeignet.

Bei der Beschaffung eines Massenspektrometersystems für das Sondergasezentrum der Westfalen AG, eines 1923 in Münster gegründeten, heute bundesweit tätigen Herstellers technischer Gase, kam es vor allem auf eine maximale Flexibilität des Geräts für verschiedenste Messaufgaben an. Das GAM 400 von InProcess Instruments, das über drei Gaseinlässe an einem Quadrupol-Analysator verfügt, kam in einer Spezialausführung dieser Forderung am nächsten. Durch gemeinsame Vorversuche und intensive Diskussionen wurde das System kon-

zipiert und maßgeschneidert für Westfalen konstruiert und gefertigt.

Wo die Stärken der einzelnen Analysenverfahren liegen und in welchen Fällen die Kombination mehrerer Methoden notwendig ist, zeigen unterschiedliche Anwendungsbeispiele auf, die sich den Arbeitsgebieten im Sondergasezentrum Hörstel zuordnen lassen:

- ▶ Reinstgaseanalytik;
- ▶ Analytik zur exakten Bestimmung von kundenspezifisch hergestellten Gasgemischen;
- ▶ Entwicklung von Analysenmethoden für neue Komponenten in Gasgemischrezepturen und
- ▶ Analysenaufträge.

Für jeden dieser Bereiche kommen bestimmte Methoden und Analysestrategien zum Einsatz.

Reinstgaseanalytik

Hier werden die produzierten Reinstgase (Stickstoff, Argon, Sauerstoff, Wasserstoff, Helium, Kohlendioxid) auf Nebenbestandteile (Verunreinigungen) im Rahmen einer Routineanalytik untersucht. Die Reinstgase werden substanzabhängig bis zu Gasreinheiten der Qualität 6.0 (entspricht 99,9999 prozentiger Reinheit) produziert. Das impliziert, dass die Summe der Nebenbestandteile max. 0,0001 Vol.-Prozent = 1 Vol. ppm betragen darf. Die Analysengeräte sind so optimiert, dass sie in verschiedensten Gasen die entsprechenden Nebenbestandteile in dem vorgegebenen Konzentrationsbereich messen.

Analytisch wird im Wesentlichen die Gaschromatographie mit Helium- oder Argon-Ionisationsdetektoren eingesetzt. Der Vorteil dieser Detektoren besteht in der tiefen Nachweisgrenze (Vol. ppb-Bereich) der zum Beispiel in der Luft enthaltenen Permanentgase. Der Nachteil liegt in dem eingeschränkten Linearitätsbereich der Geräte (zwei Dekaden). Zur Feuchtebestimmung der Gase werden diverse Messgeräte eingesetzt, die auf Basis Taupunktspiegel, Phosphorpentoxid, einer kapazitiv arbeitenden Aluminiumoxid-Messzelle oder der Schwingquarztechnik funktionieren. Sauerstoff im Spurenbereich wird

mit Redox-Messverfahren bis in den Vol.-ppb-Bereich nachgewiesen.

Um diese Messaufgaben durchführen zu können, sind einerseits präzise Kalibriergase zu fertigen, zu überprüfen und anzuwenden. Die Qualitätssicherung dieser Prüfgase erfolgt unter anderem auch durch die Massenspektrometrie. Der Vorteil dieser Methode liegt hier besonders in dem sehr großen Linearitätsbereich von über sechs Dekaden. Andererseits muss auch der Nullpunkt für die zu messende Komponente möglichst exakt bestimmt werden. Dazu reicht der Einsatz von Gasen in der Qualität 6.0 nicht aus. Es werden deshalb hoch effiziente Nachreinigungsverfahren genutzt.

Analytik für kundenspezifisch hergestellte Gasgemische

In diesem Arbeitsfeld werden Gasgemische auf Ist-Wert analysiert, die nach Kundenwunsch und Kundenrezeptur hergestellt werden. Voraussetzung für die Herstellung ist unter anderem die behördliche Herstellerlaubnis und Prüfung bzw. die Sicherstellung der Stabilität der Gasgemische. Dazu sind eventuelle chemische Reaktionen der einzelnen Komponenten untereinander zu prüfen sowie die zwischen Zylinder- und Ventilmaterial.

Im Sondergasezentrum der Westfalen AG werden zurzeit ca. 150 Einzelkomponenten be- ▶

The IPI gas mass spectrometric family

	ESD 100 Element Specific Detector		GAM 200 Multicomponent Gas Analyser
		GAM 300 Process Mass Spectrometer	
	GAM 500 UT Ultra Trace Gas Analyser		
		GAM 400 Mobile Mass Spectrometer	
	GIA 522 Gas Inclusion Analyser		LGA 407 Lamp Gas Analyser
IMU 200 Uranium Isotope MS			
		Gesellschaft für Prozessanalytik mbH	

www.in-process.com



Das GAM 400-Massenspektrometer mit verschiedenen Einlasssystemen deckt den Massenbereich zwischen einem und 300 amu ab.

vorratet, die je nach Machbarkeit kundenindividuell gravimetrisch zu Rezepturen kombiniert werden. Diese Rezepturen enthalten bisher bis zu 20 Einzelsubstanzen. Der produzierbare und analysierbare Konzentrationsbereich beginnt substanzabhängig bei wenigen Vol. ppb und endet im Prozentbereich. Fast täglich werden den gespeicherten ca. 4.000 Rezepturen neue hinzugefügt.

Messtechnisch wird häufig die Kombination verschiedener Analysenmethoden angewendet, um effizient zu korrekten Ergebnissen zu kommen. Neben der fast klassischen Gaschromatographie mit unterschiedlichen Trennsäulen und Detektoren (WLD, FID, FPD, ECD), wird auch die Massenspektrometrie, die Infrarotspektroskopie (NDIR, FTIR) sowie das Chemilumineszenz-Verfahren (teilweise parallel) eingesetzt – je nach geforderter analytischer Fragestellung.

Die Beurteilung, welche Verfahren wann eingesetzt werden, ist komplex und bei über 4.000 unterschiedlichen Rezepturen nicht einfach zu treffen.

Generell gilt: Das Messverfahren muss eindeutig sein. Zum Beispiel dürfen bei der Massenspektrometrie oder der IR-Spektroskopie keine Massen- bzw. Wellenzahlen zur Auswertung herangezogen werden, die auch von weiteren Komponenten dieses Gemisches belegt werden. Bei der GC muss sichergestellt werden, dass auszuwertende Komponenten nicht die gleiche Retentionszeit haben. Es ist auf Querempfindlichkeit, Artefaktbildung und Quenching-Effekte zu prüfen. Die Prüfverfahren hierzu nehmen einen nicht unerheblichen Teil der Zeit in Anspruch, die von den Analytikern für die Analysen insgesamt benötigt wird. Exakt festgelegte (standardisierte) Analysenmethoden werden bei häufig vorkommenden Rezepturen angewendet.

Analytik neuer Komponenten in Gasgemischrezepturen

Immer wieder müssen auch bis dahin nicht verwendete oder zusätzliche Komponenten in die von den Anwendern vorgegebenen Gasrezepturen gemischt werden. Das beeinflusst dann auch das weitere Procedere. Vor der eigentlichen Produktion werden Prüf- und Freigabeverfahren für diese neuen Komponenten durchgeführt, die weit über die im vorigen Abschnitt beschriebenen hinausgehen. Erst dann werden Referenzgase nach EN 6142 unabhängig voneinander produziert. Danach werden die zur quantitativen Messung geeigneten Methoden gemäß DIN EN 6143 geprüft. Dabei werden sämtliche im Sondergasezentrum verfügbaren Analysengeräte und -ver-

fahren in Betracht gezogen. Sofern möglich werden diese Gasgemische zusätzlich gegen externe Standards abgesichert. Abschließend werden die neuen Rezepturen auf Stabilität geprüft.

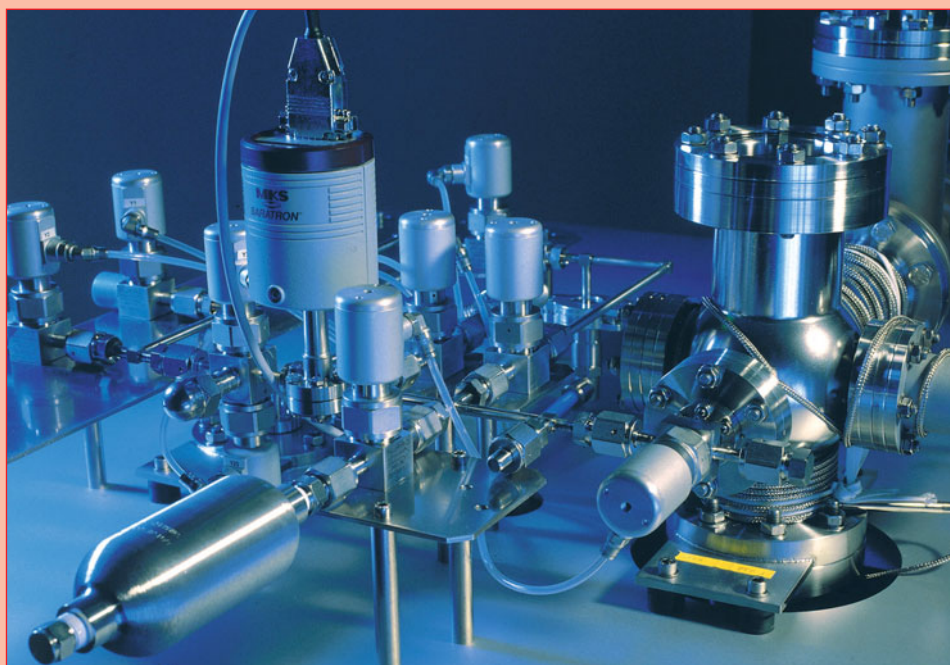
Analysenaufträge

Im Sondergasezentrum werden – wie beschrieben – meist bekannte Gasgemische quantitativ analysiert. Es werden jedoch auch Analysen im Kundenauftrag durchgeführt. Nachdem der Analysenrahmen geklärt ist, wird das unbekannte Gasgemisch sowohl qualitativ als auch quantitativ bestimmt. Nach einer qualitativen Untersuchung mit FTIR und MS (Spektrenaufnahme im Scan-Modus) wird die weitere systematische Vorgehensweise fallweise festgelegt.

Kombination verschiedener Analysenmethoden

Ein Beispiel ist die Fertigung von 500 Vol. ppb des Schwefelisotops $^{34}\text{SO}_2$ in Stickstoff. Aufgrund der niedrigen Konzentration ist das Massenspektrometer zur quantitativen Analyse in diesem Fall nicht geeignet. Daher wird die quantitative Analyse mit einem Schwefeldioxid-Analysator durchgeführt. Dieses UV-Gerät hat einen Erfassungsbereich von 0,1 Vol. ppb bis 500 Vol. ppb. Für die Prüfung der Isotopenverteilung des reinen Schwefeldioxids kommt jedoch nur das Massenspektrometer in Frage.

Gasgemische, die die Komponenten Stickstoffmonoxid, Schwefeldioxid und Kohlenmonoxid im Spurenbereich in Stickstoff enthalten, sind besonders aufwändig zu analysieren. Für diese Gemische ist die – im Sondergasezentrum in-



Massenspektrometersysteme arbeiten hoch selektiv und sind multikomponentenfähig.

stallierte – Gaschromatographie nicht geeignet. Daher wird Stickstoffmonoxid mit dem Chemilumineszenz-Analysator untersucht, während Schwefeldioxid und Kohlenmonoxid mit IR-Verfahren quantifiziert werden.

Einsatz des Massenspektrometers

Methodenbedingt lässt sich das Massenspektrometersystem für zahlreiche Analysen im Sondergasezentrum einsetzen. Es zählt damit zu den wichtigsten und besonders vielfältig eingesetzten Analyseinstrumenten. Der Grund liegt in der Universalität des Messprinzips, das sich durch hohe Selektivität, Multikomponenten-Fähigkeit, kurze Messzeiten, sehr gute Empfindlichkeit und eine weite Messbereichsdynamik auszeichnet.

Das MS wird als spezielle Analysenmethode für hochreine Gase, Gasgemische und Sondergase eingesetzt. Neben der direkten quantitativen Bestimmung von Spurenkomponenten bis in den ppm-Bereich ist auch die Messung der Isotopenzusammensetzung möglich. Eine besondere Stärke liegt auch in der Bestimmung unpolare Moleküle, wie beispielsweise den Edelgasen. Das Gerät wurde speziell für die schnelle und exakte Gasanalytik niedriger Massezahlen (1 bis 300) ausgelegt. Besonders durch die Kombination verschiedener Gaseinlässe ist dieses Gerät für das Sondergasezentrum optimal geeignet. Es verfügt über:

- ▶ einen Batch-Einlass für die Vermessung geringster zur Verfügung stehender Gasmengen;
- ▶ einen direkten Kapillareinlass für sehr reaktive Komponenten wie etwa Chlor und
- ▶ einen Gaseinlass für Routineanalysen mit ständig strömendem Gasfluss sowie einer Umschaltmöglichkeit auf einen zweiten Gasstrom für z. B. Kalibrier- oder Nullgas.

Die flexiblen Lösungen der Gerätetechnik, wie sie von InProcess Instruments entwickelt und gefertigt werden, ermöglichen die vielfältige Nutzung der Massenspektrometrie für unterschiedliche Aufgaben. Sie ist deshalb für das Sondergasezentrum der Westfalen AG eine wertvolle Ergänzung zu anderen Analysemethoden.

Wie bei der IR-Spektroskopie (nicht alle Gase sind IR-aktiv oder haben nur schwache Absorptionsbanden) hat auch die Massenspektrometrie methodenbedingt ihre Grenzen. Die Bildung von Artefakt-Ionen in der Ionenquelle durch Gasphasen- oder Wandreaktionen sind bei bestimmten Gaszusammensetzungen zu beachten. Zum Beispiel ist die exakte quantitative Bestimmung von wenigen Vol.ppm Stickstoffmonoxid in Gemischen, die Stickstoff und Sauerstoff enthalten, nur sehr schwer möglich. Bei der Spurenanalyse sind besonders Oberflächeneffekte im Vakuumbereich des Massen-



Die Prüfung der Richtigkeit der Analysenergebnisse durch die Analytiker hat einen hohen Stellenwert.

spektrometers bei der Interpretation der Messergebnisse zu berücksichtigen. So ist für die Spurenbestimmung von Wasser das Massenspektrometer nicht die Methode der Wahl.

Für Quadrupolanalysatoren mit einer beschränkten Massenauflösung gelten für die quantitative Erfassung von Komponenten mit Massenüberlagerungen ebenfalls gewisse Grenzen. Zum Beispiel ist die genaue Bestimmung von Kohlenmonoxid (Massenzahl 28) in Stickstoff (ebenfalls Massenzahl 28) über eine Matrixrechnung der Fragmente nur im Prozentbereich möglich.

In der anspruchsvollen Gasanalytik muss also je nach Bedarf ein breites Spektrum von Messverfahren und Geräten genutzt werden. Gleichwohl kommt der Massenspektrometrie eine herausragende Stellung zu. Neben der hochauflösenden Sektorfeld-Massenspektrometrie und den vielen Spezialsystemen für die Bio- und Elementanalytik sind Quadrupol-Massenspektrometer in Bezug auf Flexibilität und Preis/Leistungs-Verhältnis für die Gasanalytik von besonderer Bedeutung. Der volle Nutzen dieser Gerätetechnik erschließt sich jedoch erst durch eine individuelle Gerätekonzeption und eine anwendungsbezogene Beratung und Betreuung vor und vor allem nach dem Gerätekauf.

Fazit

Die Qualitätssicherung von Reinst- und Sondergasen wird immer aufwändiger und erfordert neue, komplexe Lösungen. Die Ergänzung des analytischen Geräteparks mit einem Mas-

senspektrometer-System erweitert nicht nur das verfügbare Instrumentarium, vielmehr liefert sie auch neue Möglichkeiten für die Gasanalytik und die Qualitätskontrolle.

Im Sondergasezentrum der Westfalen AG kommt mit dem GAM 400 von InProcess Instruments ein Gerät für vielfältige Messaufgaben zum Einsatz, wie etwa die Isotopenreinheitskontrolle, die quantitative Erfassung nicht infrarotaktiver Substanzen und die Konzentrationsbestimmung in Gemischen. Das speziell für die Aufgabenstellungen bei Westfalen konzipierte Quadrupol-Massenspektrometer ist für die schnelle und exakte Gasanalyse niedriger Massezahlen (1 bis 300 amu (atomic mass unit)) geeignet. Verschiedene Gaseinlässe ermöglichen sowohl die Messung reaktiver Komponenten im Spurenbereich als auch präzise Messungen bei niedrigem Probenverbrauch. ■

Dieser Beitrag als PDF und weiterführende Informationen (ähnliche Beiträge, technische Daten, Direktlinks zum Hersteller etc.) sind online verfügbar auf www.pua24.net

more @ click PA065003 >