

# Bestimmung des Odorierungsgehaltes in Erdgas mittels Ionenbeweglichkeitspektrometrie

S. Sielemann, M. Teepe, W. Vautz und J. I. Baumbach

## Messen · Steuern · Regeln, Odorierung, schwefelfreies Odoriermittel, Detektionsverfahren

Für die Umstellung der Odorierung von Erdgas auf schwefelfreie Odorierungsmittel spielt ein schnelles und empfindliches Detektionsverfahren für die Vor-Ort-Kontrolle eine wichtige Rolle. Mittels handgehaltener Ionenbeweglichkeitsspektrometer lässt sich der Odorierungsgehalt an Methyl- und Ethylacrylat, den Hauptbestandteilen von Gasodor S-Free, im Bereich zwischen 0,2 und 23 mg/m<sup>3</sup> innerhalb von 90 s (Gesamtanalysenzeit) bestimmen. Außerdem kann mittels der gleichen Methode der Gehalt des heute meist verwendeten Odorierungsmittels Tetrahydrothiophen (THT) ermittelt werden. Das Messprinzip, Spektren der einzelnen Analyten und die Ergebnisse von Vor-Ort-Messungen werden vorgestellt.

## 1. Einleitung

Im Zuge der Bemühungen, schwefelfreie und damit nicht zur Schwefeldioxidbildung beitragende Odorierungsmittel für Erdgas einzusetzen, spielt auch die Verfügbarkeit geeigneter analytischer Verfahren zur stationären oder mobilen Vor-Ort-Überwachung des Odorierungsgehaltes eine wichtige Rolle. Mit Gasodor S-Free ist das erste vom DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e. V. zertifizierte schwefelfreie Odorierungsmittel mit den Hauptbestandteilen Methyl- und Ethylacrylat verfügbar. Es verbindet Umweltverträglichkeit mit höchsten Anforderungen an Sicherheit und Wirtschaftlichkeit und soll andere Odorierungsmittel wie beispielsweise Tetrahydrothiophen (THT) ersetzen. Für die Detektion des Odorierungsgrades in Erdgas werden gaschromatographische (Varian, Agilent u.a.) oder olfaktorische (Axel-Semrau) Verfahren eingesetzt. In letzter Zeit wurden von Dräger auf Farbumschlag basierende Röhrentechniken entwickelt. Wesentliche Unterschiede der einzelnen Verfahren liegen neben dem Preis in der Nachweisgrenze sowie der Analysenzeit. Letztere schwankt und kann mehrere Minuten betragen. Bei manchen Verfahren wird der Messfehler mit rund 30% angegeben.

S. Sielemann und M. Teepe, G.A.S. Gesellschaft für analytische Sensorsysteme mbH, Joseph-von-Fraunhofer-Str. 13, D-44227 Dortmund; W. Vautz und J. I. Baumbach, ISAS - Institute for Analytical Sciences, Bunsen-Kirchhoff-Str. 11, D-44139 Dortmund.

Hier soll ein neues analytisches Verfahren vorgestellt werden, welches auf der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie beruht. Nachdem zunächst im folgenden Abschnitt die Methode detailliert dargestellt wird, werden danach die Ergebnisse der Messungen der Einzelsubstanzen und des Odorierungsmittels Gasodor S-Free präsentiert. Auf der Basis einer entsprechenden Kalibration wird ein für Vor-Ort-Messungen geeignetes Spektrometer beschrieben. Zusätzlich werden Ergebnisse von Messungen für THT vorgestellt. Die Vor- und Nachteile der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie, die Methode und das Konzept einer regelkonformen mobilen Vor-Ort-Analytik werden diskutiert.

## 2. Ionenbeweglichkeitspektrometrie

Die Ionenbeweglichkeitsspektrometrie, gelegentlich auch als Ionen-Mobilitäts-Spektrometrie bezeichnet, wurde zu Beginn der siebziger Jahre in die Analytik eingeführt. Heute sind mehr als 70 000 Geräte weltweit im Einsatz. Traditionelle Einsatzgebiete sind die Detektion von Sprengstoffen, Narkotika und chemischen Kampfstoffen. Seit einigen Jahren sind die Anwendungen für die Prozesskontrolle (z.B. Überwachung der Biergärung, Inspektion gasisolierter Hochspannungsschaltanlagen), den Umweltschutz (z.B. Kontaminationskontrolle von Grund- und Oberflächenwässern) und medizinische Fragestellungen (z.B. Lungenkrebsfrüherkennung, Erkennung von Bronchialerkrankungen, Monitoring

von Emissionen von Bakterien und Pilzen) hinzugekommen. Für detaillierte Übersichten zur Funktion und zu modernen Entwicklungen siehe [1].

Die Ionenbeweglichkeitsspektrometrie beruht darauf, dass verschiedene Ionen aufgrund unterschiedlicher Masse und geometrischer Form in der Regel unterschiedliche Driftgeschwindigkeiten in einem Gas bei Umgebungsdruck haben. Im Gegensatz zur Massenspektrometrie, die im Vakuum arbeitet, stellt sich bei der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie durch zahlreiche Stöße der Ionen mit den Molekülen des Trägergases (meist Luft) äußerst schnell eine konstante Driftgeschwindigkeit in einem äußeren elektrischen Feld ein. Die hierfür benötigten Ionen des Analyten werden beispielsweise mittels niederenergetischer Elektronen, UV-Strahlung oder Entladungen bereitgestellt. Im Falle der hier vorgestellten Anwendung zur Detektion des Odorierungsmittels Gasodor S-Free (mit den Hauptbestandteilen Methyl- und Ethylacrylat) hat sich der Einsatz der Ionisierung des Trägergases Luft mittels niederenergetischer Elektronen ( $\beta$ -Strahlung einer  $^{63}\text{Ni}$ -Strahlungsquelle) in der Matrix Erdgas in Luft als vorteilhaft erwiesen.

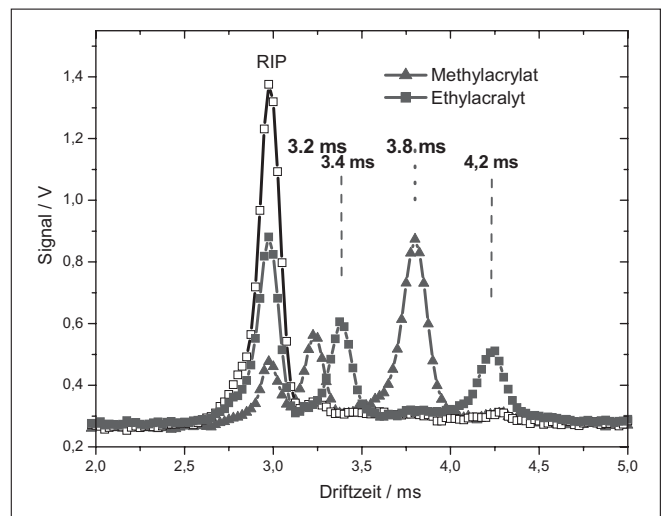
So werden in Luft sogenannte Reaktions-Ionen gebildet. Daher stammt auch die Bezeichnung RIP (Reaktions-Ionen-Peak) in den Spektren für das Signal in Luft, welches bei dieser Ionisierungsmethode stets vorhanden ist. Mittels Ionen-Molekül-Reaktionen werden die Acrylate des Odorierungsmittels Gasodor S-Free ionisiert und bilden Monomer- und Dimerionen. Diese Ionen gelangen während der Öffnungszeit eines elektronischen Schaltgitters (typischerweise zwischen  $10\ \mu\text{s}$  und  $300\ \mu\text{s}$ ) in einen Driftraum. Dort legen sie eine genau festgelegte Strecke zurück und werden an einem Detektor, üblicherweise einer Faradayplatte, entladen. Das so erhaltene Signal (in der Regel Ströme im pA- bis nA-Bereich) wird aufgezeichnet und ausgewertet. Die Flugzeit der Ionen zwischen dem Schaltgitter und der Faradayplatte hängt in erster Ordnung von der Masse der Ionen ab. Aber auch die geometrische Form der Ionen spielt eine wichtige Rolle. So können beispielsweise Analyten gleicher Masse, aber unterschiedlicher Form, beispielsweise die Isomere von Xylol, erfolgreich unterschieden werden. Daher auch der Name Ionenbeweglichkeitsspektrometrie, weil in die Beweglichkeit auch die Form der Analyten und nicht nur die Masse eingeht.

Die Fläche unter einem Signal korreliert mit der Konzentration des Analyten im Spektrometer. So kann nach analytischer Kalibration die Konzentration der Analyten in dem zu untersuchenden Gasraum ermittelt werden. Je nach geometrischen Abmessungen, elektrischen Feldstärken und anderen Parametern liegen die Zeiten für ein Spektrum im Bereich weniger Millisekunden. In der Regel wird eine ganze Folge Spektren nacheinander ermittelt. Aus einer solchen Folge von Spektren bei einer Messung kann die Konzentration der Analyten sehr zuverlässig bestimmt werden. Häufig erschweren Wechselwirkungen der verschiedenen Ionen untereinander in komplexen Umgebungen, wie sie auch in der Matrix Erdgas auftreten können, die Auswertung. Durch geschickte Wahl der Ionisierungsbedingungen lässt sich eine gaschromatographische Trennung der Analyten, die ver-

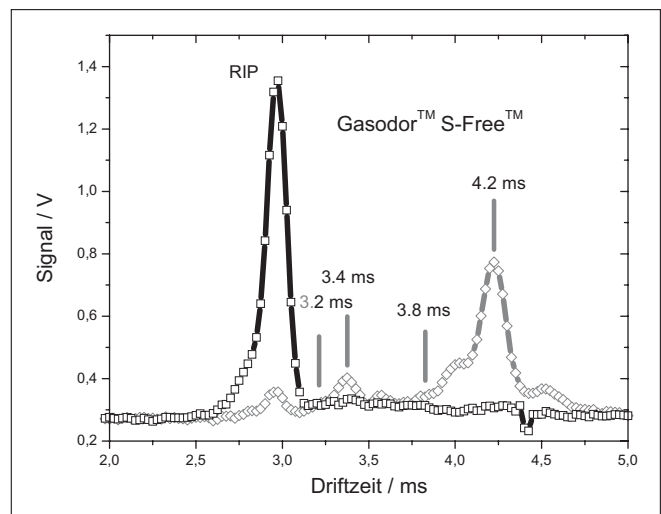
**Tabelle 1.** Betriebsparameter  $\mu\text{IMS}$ -ODOR.

Ionisationsquelle	$^{63}\text{Ni}$ (300 MBq)
Länge der Driftstrecke	4 cm
Elektrische Feldstärke	340 V/cm
Betriebstemperatur	Umgebungstemperatur
Betriebsdruck	Umgebungsdruck
Gitterpulsweite	100 ms
Gitteröffnungszeit	200 $\mu\text{s}$
Datenaufnahmefrequenz	130 kHz
Probeneinlass	Membraneinlasssystem
Gasversorgung	Interner Gaskreislauf

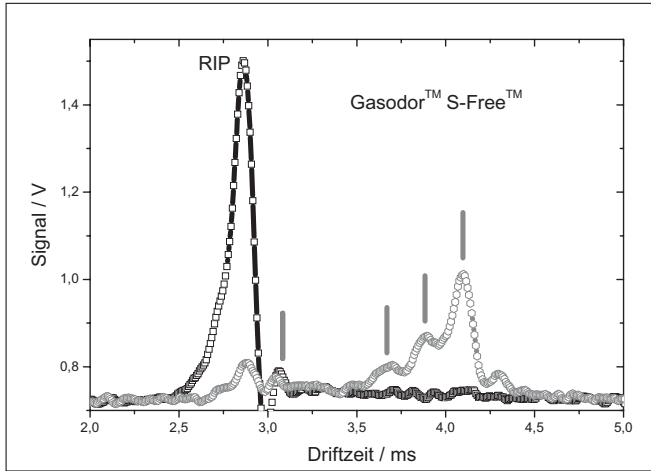
gleichsweise zeitaufwendig ist (im Bereich zwischen Minuten und Stunden), bei der Matrix Erdgas vermeiden. Bei bestimmten Ionisationsmethoden werden bei niedrigen Analytkonzentrationen zunächst Monomerionen gebildet, bei höheren Konzentrationen zusätzlich Dimerionen. Hier sollen im Folgenden die Ergebnisse der Messungen mittels einem Ionenbeweglichkeitsspektrometer (IMS) vorgestellt werden. Dieses IMS kommt völlig ohne gaschromatographi-



**Bild 1.** Ionenbeweglichkeitsspektren von Methyl- und Ethylacrylat.



**Bild 2.** Ionenbeweglichkeitsspektrum von Gasodor S-Free in Luft.

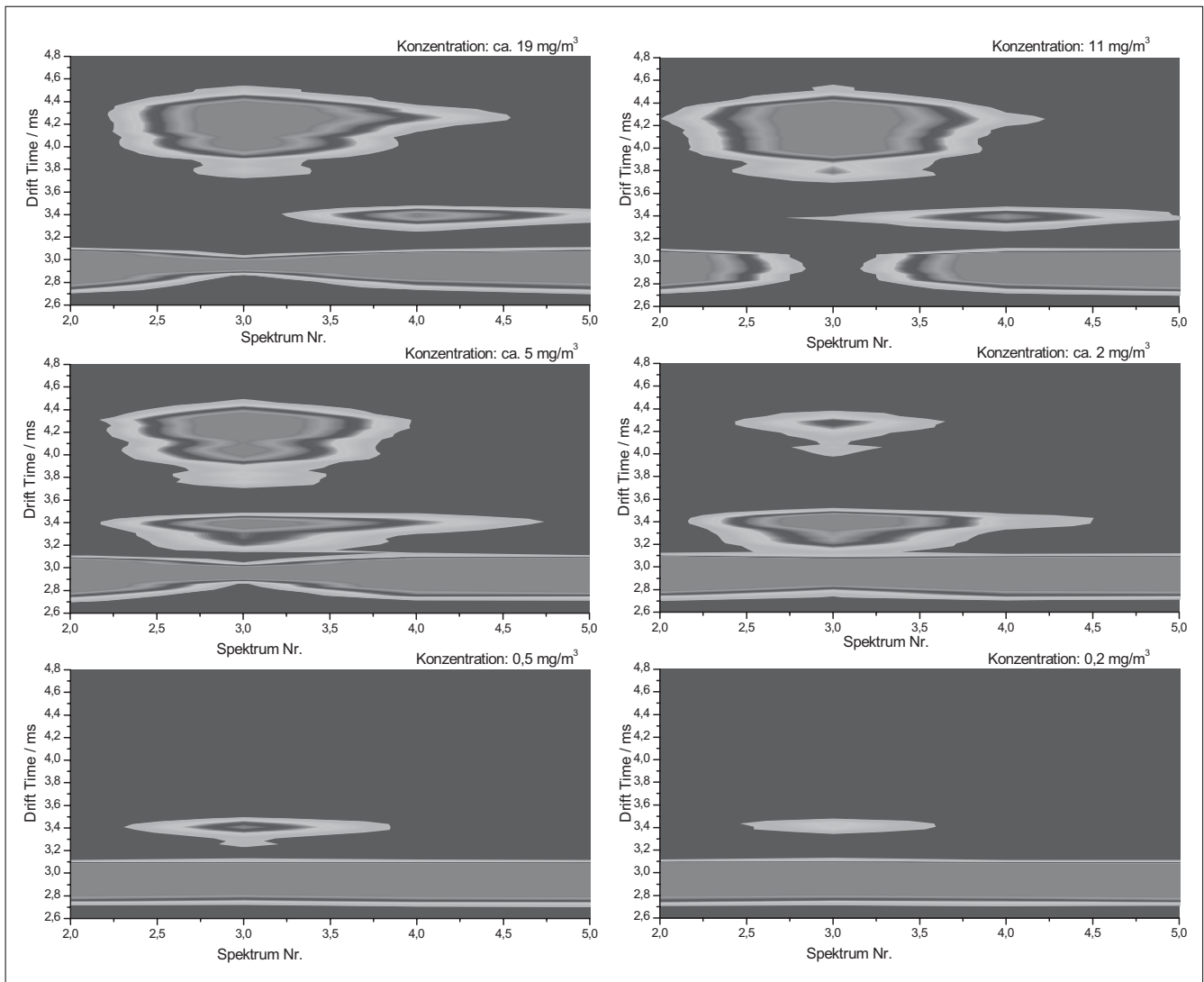


**Bild 3.** Ionenbeweglichkeitsspektrum von Gasodor S-Free in Erdgas.

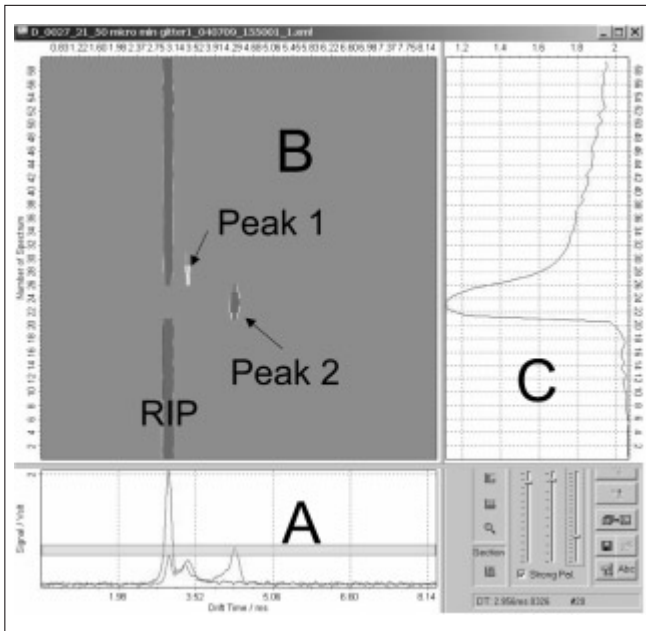
### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die Spektren von Methyl- und Ethylacrylat als einzelne Analyten sind in *Bild 1* dargestellt. Der Reaktions-Ionen-Peak (RIP), ein Peak, der in Luft stets entsteht, ist bei 2.98 ms sichtbar. Jeweils zwei weitere Peaks von Methyl- (3.2 ms und 3.8ms) und Ethylacrylat (3.4 ms und 4.2 ms) können gut unterschieden werden. Ausgehend von der Abwesenheit der Acrylate entstehen nur die Reaktions-Ionen in Luft, so dass in diesem Fall auch nur der Reaktions-Ionen-Peak zu sehen wäre. Bei niedrigen Konzentrationen der Analyten wird zuerst der jeweilige Monomerpeak gebildet. Bei höheren Konzentrationen reicht die Menge der Reaktions-Ionen nicht mehr aus und es werden zusätzlich zu den Monomer- auch Dimerionen gebildet. In den *Bildern 2* und *3* sind die zugehörigen Spektren des Odorierungsmittels Gasodor S-Free in Luft bzw. Erdgas dargestellt. Die zugehörigen Peaklagen sind mittels senkrechter Balken markiert, wobei die absoluten Peaklagen leicht variieren. Die unterschiedliche absolute Lage ist infolge unterschiedlicher Betriebsparameter meist nicht direkt vergleichbar, sondern nur über die zugehörigen Beweglichkeitswerte. Streng genommen

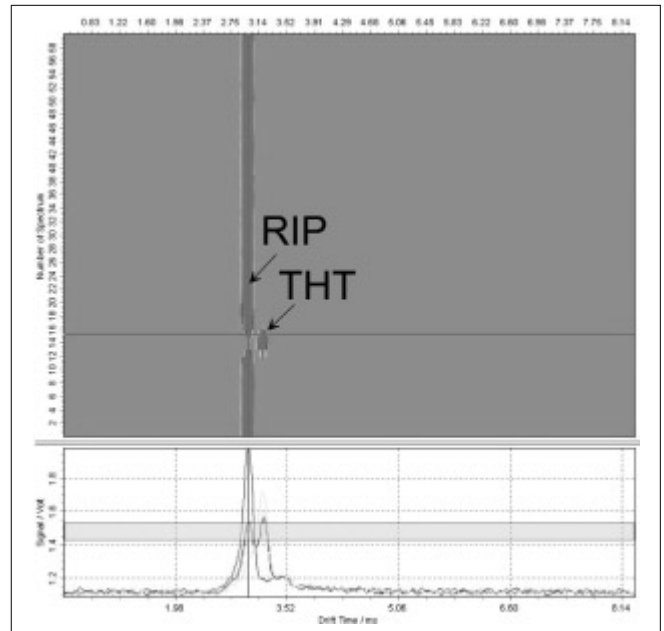
sche Trennung aus. Die wesentlichen Parameter des verwendeten IMS ( $\mu$ IMS-ODOR 2.0, G.A.S. Gesellschaft für analytische Sensorsysteme, Dortmund) sind in *Tabelle 1* zusammengestellt worden.



**Bild 4.** Peakhöhendigramm für unterschiedliche Konzentrationen des Odorierungsmittels Gasodor S-Free in Erdgas.



**Bild 5.** Spektrum des Odorierungsmittels Gasodor S-Free in Erdgas in Luft bei einer Sollkonzentration von 21 mg/m<sup>3</sup> (A: Einzelspektren, B: Peakhöhendigramm, C: Verlauf des Reaktions-Ionen-Peaks während der Messung).



**Bild 6.** Einzelspektrum (unten) und Peakhöhendigramm (oben) für Tetrahydrothiophen.

wären statt Driftzeiten die Beweglichkeiten anzugeben. Dies wird intern für entsprechende Auswertungen auch so realisiert.

Es fällt in *Bild 2* zunächst auf, dass bei der Messung in Luft die Konzentration des Odorierungsmittels so gewählt war, dass nur die Peaks bei 3,4 ms und 4,2 ms deutlich sichtbar sind, welche vom Ethylacrylat herrühren. Hingegen sind die zugehörigen Peaks bei 3,2 ms bzw. 3,8 ms für Methylacrylat in Luft deutlich kleiner. Außerdem ist ein zusätzlicher Peak zwischen 3,8 ms und 4,2 ms als Gemischpeak zu beobachten. Zum einen ist im Gasodor S-Free mehr Ethyl- als Methylacrylat enthalten, zum anderen ist die Ionisierung von Ethylacrylat effektiver gegenüber Methylacrylat. Somit ist ein höherer Ethylacrylatpeak auch zu erwarten. Da das Verhältnis der Acrylate im Odorierungsmittel konstant ist, reicht dieses Ergebnis für die erfolgreiche Bestimmung des Gehaltes jedoch aus.

Wie aus *Bild 3* ersichtlich, konnte auch in Erdgas selbst das Odorierungsmittel Gasodor S-Free erfolgreich detektiert werden. Die Matrix Erdgas stört offensichtlich nicht.

Durch die Wahl der Ionisierungsbedingungen kommt es zu keinen Querempfindlichkeiten bei der Detektion. Der kleine Peak bei 4,5 ms stammt von einem Stabilisator und beeinflusst das Messergebnis nicht.

In *Bild 4* sind die Peakhöhendigramme für verschiedene Konzentrationen des Odorierungsmittels Gasodor S-Free in Erdgas dargestellt. Die Spektrennummer gibt die zeitliche Folge der Messungen an. Bei Konzentrationen vom 200 µg/m<sup>3</sup> und 500 µg/m<sup>3</sup> bilden sich kleine Monomerpeaks. Bei 2 mg/m<sup>3</sup> und 5 mg/m<sup>3</sup> prägen sich daneben die Dimerpeaks voll aus. Bei noch höheren Konzentrationen von hier 11 mg/m<sup>3</sup> und 19 mg/m<sup>3</sup> ist darüber hinaus ersichtlich, dass sich beim Ausspülen der Analyten die Monomerpeaks bei Spektrennummern um 4 bilden, anstatt bereits bei 3. Der

Reaktionsionenpeak (RIP) ist bei Spektrennummern um 3 bei diesen hohen Konzentrationen nicht mehr vorhanden. Es können somit keine weiteren Analytionen gebildet werden. Dies ist jedoch auch nicht erforderlich, da durch die hier ausgewählten experimentellen Parameter der gesamte interessierende Konzentrationsbereich zwischen 0 und 23 mg/m<sup>3</sup> abgedeckt werden kann. Insgesamt ergeben sich klare Möglichkeiten, sowohl über die Lage der Peaks bezüglich der Driftzeit im Ionenbeweglichkeitsspektrum als auch bezüglich des Ein- und Ausspülverhaltens der Analyten im Peakhöhendigramm erfolgreich das Odorierungsmittel Gasodor S-Free zu charakterisieren. Es wird bereits optisch deutlich, dass geeignete Verfahren zur Mustererkennung hier erfolgreich Unterschiede zwischen den einzelnen Odorierungskonzentrationen ermöglichen. Das hier vorgestellte Verfahren ist unter DE 103 38 204 zum Patent angemeldet worden.

Als Beispiel für das Potential der Methode ist in *Bild 5* das Spektrum des Odorierungsmittels Gasodor S-Free in Erdgas in Luft bei einer Sollkonzentration von 21 mg/m<sup>3</sup> gezeigt, wobei mit A zwei Einzelspektren im Verlauf der Messungen, mit B das zugehörige Peakhöhendigramm und mit C der Verlauf des Reaktions-Ionen-Peaks (RIP) während der Messung bezeichnet wurde. Hier wird deutlich (Fenster C), dass es einen Transfer von Ladungen des RIP zu denen der Analyten kommt und sich der RIP durch das Ausspülen der Analyten auch wieder zurückbildet. Die Hauptpeaks des Odorierungsmittels Gasodor S-Free (mit Peak1 und Peak 2 bezeichnet) sind in den einzelnen Spektren (Fenster A) und im Peakhöhendigramm (Fenster B) eindeutig zuordenbar. In dem Fenster B ist mittels des Peakhöhendigramms die Dynamik der ablaufenden Prozesse ersichtlich, auf deren Details soll hier jedoch nicht näher eingegangen werden. Entscheidend ist es, dass durch die Wahl der Ionisationsbedingungen und der Betriebsparameter des IMS der Reaktions-Ionen-Peak (RIP) und die beiden Hauptpeaks unterscheid- und



**Bild 7.** Messung an einer Mess- und Regelstation vor Ort.

für quantitative Betrachtungen auswertbar sind. Es ist klar, dass somit auf jegliche Chromatographie verzichtet werden kann. Hierdurch entsteht neben einer wesentlichen apparativen auch eine softwaretechnische Vereinfachung.

Da es sinnvoll ist, dass ein solches Spektrometer auch das bisherige Odorierungsmittel Tetrahydrothiophen (THT) detektieren kann, ist in *Bild 6* ein Spektrum dieses Analyten gezeigt. Das Signal von THT liegt bei höheren Driftzeiten als der RIP, jedoch nicht bei so großen wie die Dimere von Methyl- und Ethylacrylat. Im unteren Bildteil sieht man im Einzelspektrum, dass die Peaks eindeutig getrennt sind, jedoch wegen der Nähe einer Gaußkurvenanalyse für die Quantifizierung bedürfen.

Inzwischen hat das  $\mu$ IMS ODOR 2.0 die Bauartzulassung erhalten und wurde bereits mehrfach vor Ort getestet. Der Anschluss eines solchen Ionenbeweglichkeitsspektrometers  $\mu$ IMS-ODOR 2.0 an einer Mess- und Regelstation bei der EVI Hildesheim ist in *Bild 7* gezeigt. Man sieht das tragbare schwarze Spektrometer im direkten Anschluss.

## 4. Zusammenfassung

Auf der Basis der Untersuchung der Driftzeit verschiedener Ionen der Analyten des Odorierungsmittels Gasodor S-Free in Erdgas ist es mittels Ionenbeweglichkeitsspektrometrie gelungen, ohne Voranreicherung, on-line und ohne gaschromatographische Vortrennung direkt vor Ort die Konzentration zu bestimmen.

Hierzu wird ein Ionenbeweglichkeitsspektrometer direkt an die Odorierstation bzw. eine andere Messstelle angeschlossen und aus der Driftzeit der charakteristischen Ionen über den Vergleich mit einer Datenbank und nach interner Kalibration auf die Konzentration des Odorierungsmittels geschlossen. Mittels der hier vorgestellten Ionenbeweglichkeitsspektrometer kann auch das bisher verwendete Odorierungsmittel Tetrahydrothiophen (THT) detektiert werden, wobei sich Unterschiede in der Auswertungsmethode andeuten. Somit ist eine für eine Übergangszeit und während der Umstellung auf schwefelfreie Odorierungsmittel die wesentliche Frage der prinzipiellen Einsetzbarkeit der Methode des Ionenbeweglichkeitsspektrometers für beide genannten Odorierungsmittel vorteilhaft. Mit einem Messbereich zwischen 0 und  $23 \text{ mg/m}^3$  wird der für eine sichere Abschätzung ausreichender Odorierung in Erdgas erforderliche Konzentrationsbereich voll abgedeckt.

## Danksagung

Den Herren Pütz und Eilers von der EVI Hildesheim sind wir für die Möglichkeit der Durchführung von Messungen an einer Messstation vor Ort sehr zu Dank verbunden.

## Literatur

- [1] *Baumbach & Eiceman*: „Ion Mobility Spectrometry: Arriving On Site and Moving Beyond a low Profile“, Applied Spectroscopy 53 (1999) 338A-355A.

(Manuskripteingang: 21. Oktober 2004)