

Quantitative Analytik an schwefelfreien Odoriermitteln in Erdgas

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von
M.Sc. Dipl.-Ing.(FH) Thomas Georg Arnold Nagel
geb. am 04. August 1976 in Krefeld

eingereicht beim Fachbereich Chemie-Biologie
der Universität Siegen
Siegen 2005

Gutachter: Herr Prof. Dr. Bernd W. Wenclawiak
Herr Prof. Dr. Andreas Seubert (Philipps-Universität Marburg)

Tag der Prüfung: 14.02.2006

Berichte aus der Chemie

Thomas G. Nagel

**Quantitative Analytik an schwefelfreien
Odoriermitteln in Erdgas**

Shaker Verlag
Aachen 2006

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Zugl.: Siegen, Univ., Diss., 2006

Copyright Shaker Verlag 2006

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN-10: 3-8322-5082-4

ISBN-13: 978-3-8322-5082-9

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Meiner Mutter Marlis und meinem Vater Manfred († 04.02.2005), der viel zu früh
von uns gegangen ist, sowie meiner großen Liebe Daniela

*Je mehr man weiß, um so mehr ist man beeindruckt,
aber nicht vom Umfang unseres Wissens,
sondern vom Ausmaß der noch unerforschten Bereiche.*

Friedrich Bergius¹

¹Friedrich Bergius dt. Chemiker, Nobelpreisträger 1884 - 1949

Danksagung



Danke sei an dieser Stelle alljenen recht herzlich gesagt, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben – insbesondere

- Herrn Prof. Dr. Wenclawiak für die Bereitstellung des Themas und die fachlichen Diskussionen
- Herrn Dipl.-Ing. Semrau, Herrn Dipl.-Ing. Sasse und der Fa. Axel Semrau GmbH & Co. KG, Sprockhövel, für die Bereitstellung der Testgasgemische und die freundliche Kooperation
- Herrn Dr. Eckhardt, Herrn Dr. Röhl und der Fa. SensoriC Gas Sensors - a division of MST Technology GmbH, Bonn, für die Fertigung der Sensoren und die freundliche Kooperation
- der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e. V., Berlin, die die Entwicklung des Sensors unter dem Förderkennzeichen KF 0474401KWM3 finanziell unterstützt hat
- Herrn Prof. Dr. Deiseroth, Herrn Dr. Reiner und der Arbeitsgruppe Anorganische Chemie I der Universität Siegen für die Durchführung der REM-Messungen
- Herrn Wortelmann, Frau Dr. Sielemann, Frau Dipl.-Ing. Ruzsanyi und der Fa. G. A. S. Gesellschaft für analytische Sensorsysteme mbH, Dortmund, für das wertvolle Informationsmaterial und die Möglichkeit zur Messung am μ LMS-Odor[®]
- Herrn Klaas und der Deutschen Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e. V., Bonn, für das hilfreiche Informationsmaterial
- Peni Handayani und Marian Blume für die Durchführung einiger projektvorbereitender Experimente
- meinen Eltern Manfred und Marlis Nagel, ohne deren Unterstützung mein Studium nicht möglich gewesen wäre
- meiner Freundin Daniela Krieb, deren große Liebe eine wichtige Stütze in dieser anstrengenden Zeit für mich war – sowie für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts
- meinen Freunden außerhalb der Hochschule, die mich in dieser stressigen Phase aufgebaut und unterstützt haben

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	IX
Abkürzungsverzeichnis	XV
1 Einleitung	1
1.1 Erdgas – chemisch gesehen	1
1.2 Odorierung	2
1.3 Methylacrylat	5
1.4 Ethylacrylat	5
1.5 Aufgabenstellung	6
2 Analytische und statistische Verfahren	7
2.1 Chromatographie	7
2.1.1 Gas-Chromatographie	9
2.2 Spektroskopie	9
2.2.1 UV/Vis-Spektroskopie	10
2.2.2 Atomemissions-Spektroskopie	11
2.2.3 Röntgenspektroskopie	12
2.2.4 Ionenmobilitäts-Spektroskopie	13
2.3 Elektrochemie	14
2.3.1 Zyklische Voltammetrie	14
2.3.2 Amperometrische Sensoren	15
2.4 Sonstige Methoden	16
2.4.1 Rasterelektronen-Mikroskopie	16
2.5 Statistische Verfahren	18
3 Chromatographische Bestimmung	23
3.1 Herstellung von Analytgemischen	23
3.2 Methodenentwicklung	23
3.2.1 Kapillarsäule-FID	23
3.2.2 Gepacktsäule-FID	31
3.2.3 Gepacktsäule-WLD	37
3.3 Verhältnis der Responsefaktoren	41
3.4 Kalibrierung und Validierung	42
3.4.1 Kapillarsäule-FID	42

Inhaltsverzeichnis

3.4.2	Gepacktsäule-FID	45
3.4.3	Gepacktsäule-WLD	48
3.5	Ergebnisse und Diskussion	51
4	Photometrische Bestimmung	53
4.1	Heteropolymolybdate	53
4.2	Untersuchung von Gasprüföhrchen	55
4.2.1	Aussehen	56
4.2.2	Füllmenge	56
4.2.3	pH-Wert	56
4.2.4	Löslichkeit	56
4.2.5	Kationen	56
4.2.6	Anionen	57
4.2.7	Zusammensetzung	59
4.3	Entwicklung der Reagenzlösung	59
4.4	Test an Realgasen	61
4.5	Ergebnisse und Diskussion	61
5	Elektrochemische Bestimmung	63
5.1	Entwicklung der Elektrolytlösung	63
5.2	Optimierung des Systems	67
5.2.1	Arbeitselektrode	67
5.2.2	Bezugselektrode	69
5.2.3	H-Zelle	71
5.2.4	Elektrolytlösung	72
5.2.5	Abscheidungen an den Elektroden	74
5.3	Kalibrierung	78
5.4	Untersuchung der Sensoren	80
5.5	Ergebnisse und Diskussion	85
6	Spektrometrische Bestimmung	87
6.1	Beschreibung des Systems	87
6.2	Messung	88
6.3	Ergebnisse und Diskussion	90
7	Zusammenfassung und Ausblick	91
A	Anhang	95
A.1	Chemikalien	95
A.2	Geräte	96
A.2.1	Gas-Chromatograph	96
A.2.2	Atomemissions-Spektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma	96
A.2.3	UV/Vis-Spektrometer	96
A.2.4	Potentiostat	97

A.2.5	Rasterelektronenmikroskop	97
A.2.6	Meßplatz Sensor	97
A.3	Chromatographische Bestimmung	98
A.3.1	Kapillarsäule-FID	98
A.3.2	Gepacktsäule-FID	99
A.3.3	Gepacktsäule-WLD	100
A.4	Photometrische Bestimmung	101
A.5	Elektrochemische Bestimmung	102
A.5.1	Kalibrierung	102
A.5.2	Untersuchung der Sensoren	102
A.5.3	Schaltbild	106

Literaturverzeichnis	107
-----------------------------	------------

B Zur Person	113
---------------------	------------